

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Instituto de Física Glew Wataghin – IFGW

Departamento de Eletrônica Quântica – DEQ

**Medidas de propriedades não lineares
resolvidas no tempo em vidros dopados
com pontos quânticos semicondutores**

Gastón Esteban Tudury

Orientador: Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar

Membros da Banca examinadora

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Prof. Dr. Gilmar Marques

Prof. Dr. Newton Frateschi

Prof. Dr. Luis Carlos Barbosa

Julho de 2001

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA

BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

T812m

Tudury, Gastón Esteban

**Medidas de propriedades não lineares resolvidas
no tempo em vidros dopados com pontos quânticos
semicondutores / Gastón Esteban Tudury. --
Campinas, SP : [s.n.], 2001.**

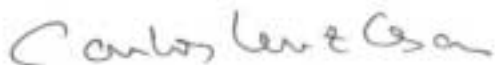
Orientador: Carlos Lenz Cesar.

**Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.**

**1. Vidros ópticos. 2. Análise espectral. 3. Espectroscopia
de alta resolução. I. Cesar, Carlos Lenz. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
III. Título.**

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR. **GASTÓN ESTEBAN TUDURY – RA 972581**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 23 DE AGOSTO DE 2001.

COMISSÃO JULGADORA:



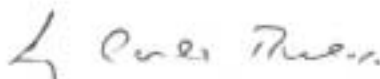
Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar (orientador)
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques
IF/UFSCar



Prof. Dr. Josué Mendes Filho
IF/UFCE



Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi
IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Ao Professor Carlos Lenz Cesar, meu orientador, que nestes anos que passaram me ajudou a fazer um trabalho de boa qualidade. Especialmente na redação desta tese, que foi a parte mais difícil para mim.

Ao todos os *Pos-Doc* que passaram pelo laboratório (mesmo eu tendo chegado depois deles em alguns casos), Ana Maria de Paula, Maria Valeria Marquezini e, ainda aí, Sanclayton Moreira, já que cada um aportou sua parte para me ajudar no trabalho de todos os dias.

A Antonio Álvaro Ranha Neves (que vai herdar o laboratório nas condições em que ele se encontra, depois de reformas, paredes derrubadas e outros desastres naturais) que me ajudou a fazer funcionar os computadores quando eles se negavam a trabalhar.

Aos funcionários e secretárias, entre eles Simone, a secretária dedicada do grupo; Raymundo que antes de chegar o Antonio era minha ajuda com os computadores; Claudemir, com quem consertamos infinitos equipamentos por *email* com os técnicos de fora; Jorge, da oficina mecânica central que sempre fez as minhas peças para os experimentos do laboratório a partir de meus esboços muito ruins e fazia com uma pressa que dá inveja em todas as outras pessoas que enviam coisas para fazer lá, e todos os outros funcionários que tiveram que lidar com minha pressa para fazer tudo.

Numa outra dimensão, gostaria agradecer o apoio dos amigos da pós-graduação, todos aqueles que conheci desde que cheguei neste país, mesmo os que não falam *cristiano*.

E por último (e nem por isso menos importante), a minha namorada-esposa, Heloisa, por tudo.





Resumo

Esta tese é dedicada ao estudo das propriedades ópticas lineares e não-lineares de vidros dopados com Pontos Quânticos (*PQ*) de PbTe. O interesse nesse tipo de vidro ocorre devido às altas e ultra-rápidas, não-linearidades obtidas com o confinamento quântico. O uso do PbTe é importante para que o pico de absorção ocorra na região de 1300nm a 1500nm utilizada em comunicações ópticas. As técnicas espectroscópicas lineares utilizadas nesse trabalho foram: absorção óptica, fotoluminescência (*PL*), fotoluminescência de excitação (*PLE*), estreitamento da linha de fluorescência (*FLN*) e absorção com pressão uniaxial. Também usamos uma técnica não linear, estudos de bombeio&prova, para obter a variação da absorção com resolução de femtossegundos.

Dos estudos lineares obtivemos o comportamento do confinamento quântico em função da temperatura e da pressão, uma estimativa dos alargamentos homogêneo e inhomogêneo e observamos uma quebra da linha de absorção do estado fundamental. Essa quebra foi atribuída à presença de “stress-strain” devido ao descasamento dos coeficientes de dilatação térmica *PQ*/matriz vítrea. Ao contrário dos semicondutores II-VI da família CdX que têm o “band gap” no ponto Γ da zona de Brillouin, a família PbX tem o “band gap” no ponto *L* e é 4 vezes degenerado, degenerescência conhecida como ‘estrela’. Efeitos de “stress-strain” podem levantar essa degenerescência estrela e quebrar as linhas de absorção. O máximo da absorção em função da temperatura segue uma reta com inclinação negativa. A inclinação dessa reta é bem menor do que a prevista pelos modelos de confinamento utilizados com a inclusão da dependência dos parâmetros do “gap” em função da temperatura.

O “Stokes Shift” observado entre o “band edge” nos experimentos de absorção e luminescência pode ser explicado pelos efeitos de renormalização do “band gap” (*BGR* – “Band Gap Renormalization”) devidos à alta concentração de portadores no *PQ* (representada por apenas um par elétron-buraco). Os experimentos de *PLE* e *FLN* mostraram uma estrutura separada do comprimento de onda de bombeio de 15meV, que pode ser atribuída a uma réplica do fônon LO.

No experimento de bombeio&prova conseguimos observar, além dos aspectos usuais de uma variação da absorção que se recupera em um tempo da ordem de 100ps, o aparecimento de uma modulação oscilatória. Essa modulação é devida à geração de fônons acústicos coletivos coerentes que oscilam em um modo denominado ‘modos de respiração’ ou “breathing modes”. Estes modos de oscilação já haviam sido observados por espectroscopia Raman, mas não em experimentos de bombeio&prova.

Os “breathing modes” são excitados pela ‘pressão de confinamento’ dos portadores fotocriados e só são observados em materiais que apresentam degenerescência dos níveis de energia, pois do contrário a transição estaria bloqueada pela presença dos portadores. A excitação destes modos faz oscilar o tamanho dos PQ mudando o confinamento. Essa variação da energia dos níveis faz com que o feixe de prova entre e saia de ressonância, modulando a transmissão.

A frequência dos “breathing modes” depende do tamanho dos PQ . Os dados experimentais mostram uma boa concordância com o modelo teórico de modos normais de oscilação de uma inclusão esférica em um meio elástico infinito. Nossa análise foi capaz de explicar a frequência, a fase, o amortecimento e a amplitude das oscilações assim como a forma de excitação e observação da oscilação em função do tamanho dos PQ .

Finalmente, desenvolvemos um cálculo teórico para descrever os níveis de energia de PQ de PbTe incorporando efeitos de anisotropia de banda. Para isto retiramos a aproximação esférica de um modelo de Kang&Wise para os níveis de energia e resolvemos o problema diretamente. Nossos resultados mostraram o papel da anisotropia nos níveis confinados e como ela mistura os estados excitados. As correções obtidas são pequenas para PQ de PbS e PbSe, que têm um fator de anisotropia de 3:1, mas apreciáveis para PbTe, cujo fator é de 10:1. Com esse cálculo, o mais completo que pode ser feito dentro de um formalismo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, podemos também resolver o problema de pontos quânticos elipsoidais. Os resultados do modelo foram utilizados em nossas interpretações dos resultados experimentais.

Abstract

This thesis is dedicated to the study of linear and non-linear properties of PbTe quantum dot (*QD*) doped glasses. These glasses attract interest because of the high, ultra fast non-linearity obtained with quantum confinement. The choice of PbTe is because of its absorption peak occurs in the 1300nm to 1500nm region used in optic communications. The linear spectroscopic techniques used in this work were optical absorption, photoluminescence (*PL*), photoluminescence of excitation (*PLe*), fluorescence line narrowing (*FLN*) and absorption under uniaxial pressure. We have also used pump&probe, a non-linear technique, in order to obtain the absorption change with femtoseconds resolution.

From the linear studies we have obtained the quantum confinement behavior dependence on the temperature and pressure, an estimative of the homogeneous and inhomogeneous widths and observed a line shape break in the ground state. This break was attributed to the presence of stress-strain due to the mismatch of the thermal dilatation coefficient between the *QD* and glass.

Differently from the CdX family II-VI semiconductors, which have the band gap on the Γ point of the Brillouin zone, the PbX family has the band gap located in the L point with four-folded degeneracy, also known as star degeneracy. Stress-strain effects can break this star degeneracy and break up the absorption line. The absorption maximum in function of the temperature follows a negative sloped straight line. This slope is much smaller than predicted by the confinement models used with the inclusion of the temperature dependency of the gap parameters.

The observed Stokes shift between the band edge of the absorption and luminescence experiments can be explained by band gap renormalization (*BGR*) effects, due to the high carrier concentration on the *QD* (represented by one electron-hole pair). The *PLe* and *FLN* experiments have showed a structure separated from the pump wavelength by 15meV which can be attributed to a LO phonon replica.

In the pump and probe experiment we could observe, besides of the common aspects of an absorption change recovering in about 100ps, the occurrence of an oscillatory modulation. This modulation is due to the generation of coherent acoustical collective

phonons that oscillate in the so called ‘breathing modes’. These modes had been observed by Raman spectroscopy before, but never by pump&probe experiments.

The breathing modes are excited by the confinement pressure of the photo created carriers and are only observed in materials with degenerate energy levels, because otherwise the transition would be blocked by the presence of the carriers. The excitation of these modes makes the probe beam go in and out of resonance, modulating the transition.

The breathing modes frequency depends on the *QD* size. Experimental data show a good agreement with the theoretical model of normal modes of oscillation of a spherical inclusion in an infinite media.

Our analysis could explain the frequency, phase, damp and amplitude of oscillations as well as the excitation and observation mechanisms in function of the *QD* sizes.

Finally, we have developed a theoretical calculus to describe the energy levels of the PbTe *QD* including band anisotropy effects. To this we have taken the spherical approximation of Kang&Wise model and solved the problem directly. Our results showed the role of anisotropy on the confined levels and how it mixes the excited states. The obtained corrections are small for PbS and PbSe *QD*, which have an anisotropy factor of 3:1, but are considerable for PbTe, whose factor is 10:1. With this calculus, the most complete that can be performed under $\vec{k} \cdot \vec{p}$ formalism, we can also solve the problem of ellipsoidal *QD*. The model results were used in the interpretation of our experimental data.

Índice

Capítulo 1. Introdução.	1
Capítulo 2. Pontos quânticos: introdução.	11
Capítulo 3. Sistemas experimentais.	33
Capítulo 4. Experimentos de absorção, <i>PL</i> , <i>FLN</i> e <i>PLE</i> .	61
Capítulo 5. Bombeio&Prova, Fônons Coerentes.	87
Capítulo 6. Cálculo dos níveis de energia.	117
Capítulo 7. Conclusões e perspectivas.	145
Apêndice 1. Regressão não-linear.	149
Apêndice 2. Caracterização da resposta do sistema de detecção.	155
Apêndice 3. Relação entre o raio do <i>PQ</i> e a energia de confinamento.	157
Apêndice 4. Regras de seleção.	159
Apêndice 5. Cálculo do tempo de amortecimento.	161
Apêndice 6. Dispersão usando um modelo de oscilador harmônico	163
Apêndice 7. Integrais radiais e multiplicação de esféricos harmônicos	167
Apêndice 8. Artigos publicados	171
Apêndice 9. “Slides” da defesa de tese	183
Bibliografia.	191

Capítulo 1. Introdução

Importância dos Pontos quânticos. Cenário Econômico:

Nestes últimos anos a demanda por sistemas de comunicação e processamento de informação aumentou enormemente requerendo um sistema de “Information Superhighway” capaz de suportar redes como a “Internet”, TV interativa e sistemas multimídia integrados. As “information superhighways” são verdadeiras auto-estradas de fibras ópticas pelas quais a informação transita a taxas de centenas de Gbit/s (gigabits por segundo), interligando cidades, estados, países e continentes. Calcula-se que para 2002 as super-redes internacionais como a “Internet” estarão ligando mais de um bilhão de usuários em todo mundo com interfaces gráficas de alta resolução e interativas. As grandes companhias de telecomunicações estão realizando no momento “testbeds” de sistemas de altas taxas “fiber to the desktop” e “fiber to the home” interligando escritórios nos centros de alta densidade de transações comerciais, casas de famílias em cidades inteiras, e universidades com centros de pesquisa & desenvolvimento.

Cenário Tecnológico

A fronteira tecnológica nessa área está se desenvolvendo em duas grandes vertentes. Uma relacionada a possibilidade de transmissão de altas taxas utilizando sistemas WDM (“wavelength division multiplexing” - múltiplos canais com diferentes comprimentos de

onda) com a taxa de transmissão de cada canal de 40Gbit/s e outra em sistemas de altas taxas, com horizontes acima de 200Gbit/s baseados em fibras ópticas especiais e/ou sistemas solitônicos. Esses sistemas têm colocado desafios relativos tanto à tecnologia de fabricação de fibras ópticas quanto a novos materiais ópticos. Dentre esses podemos destacar os desafios relativos a novos materiais para o desenvolvimento de chaves fotônicas. A idéia desses dispositivos é substituir os dispositivos eletrônicos por ópticos para, com isto, aumentar a taxa de transmissão por ordens de grandeza em relação às que hoje existem. Em geral, um dado material será um bom candidato para a fabricação de dispositivos fotônicos se ele apresentar uma alta não linearidade óptica e um tempo de resposta ultra-rápido. Para se ter uma idéia de ordens de grandeza, suponha uma fibra óptica transportando informações na taxa de 100Gbit/segundo. Nesse sistema o intervalo de tempo entre dois pulsos ópticos é de apenas 10ps (10×10^{-12} s). Para o chaveamento óptico, um material deve sofrer uma alteração em suas propriedades devido à incidência de um pulso de luz, e para operar na taxa de 100Gbit/s, ele deve se recuperar em um tempo menor do que os 10ps de intervalo entre um pulso e outro. Além dessas propriedades é necessário que se obtenha o novo material na forma de fibra óptica ou guias de ondas planares, pois a luz confinada em longas distâncias aumenta enormemente a interação luz/matéria responsável pelo chaveamento óptico.

A grande importância tecnológica dos pontos quânticos advém do fato de apresentarem altíssimas não linearidades com tempos de resposta ultra-rápido, o que os tornam fortes candidatos para aplicações em dispositivos ópticos. Pontos quânticos são microcristais de semicondutores menores do que o raio de Bohr a_B do semicondutor “bulk”, geralmente na escala de 10Å a 100Å. Por ser tão pequeno, elétrons e buracos, sofrem um forte confinamento quântico o qual muda completamente o “gap” óptico desses materiais. As não linearidades ópticas aumentam na razão $(a_B/R)^3$ [Bányai *et al* (1988)], onde R = raio do ponto quântico. Por isto esses vidros apresentam imensas não linearidades ressonantes. Apesar de ressonante, o tempo de recuperação ocorre na escala de femto-picossegundos. Esta recuperação tão rápida para uma transição real só é possível porque o confinamento quântico mantém elétrons e buracos juntos, aumentando enormemente a taxa de recombinação. Tesunetomo [Tesunetomo *et al* (1995)], utilizando vidros com pontos quânticos de CdTe, demonstrou um dispositivo totalmente óptico operando em 250Gbit/segundo.

Histórico do trabalho com Pontos quânticos

Uma retrospectiva histórica na área de Pontos quânticos mostra que os primeiros trabalhos com vidros dopados com pontos quânticos datam de 1982, utilizando CdSe e CdS [Efros e Efros (1982)]. Houve uma controvérsia inicial sobre a existência do confinamento quântico que só foi resolvida em 1987 [Borrelli *et al* (1987)]. Em 1989 inicia-se o trabalho com pontos quânticos na UNICAMP, fabricando vidros dopados com pontos quânticos de CdTe, em lugar de CdSe e CdS comuns na época. Apontou-se para o fato de que o raio de Bohr do CdTe é bem maior do que o do CdSe, o que implicaria em maiores não linearidades [Medeiros Neto *et al* (1991)]. Logo a seguir se modificaram as condições de fabricação e tratamento térmico dos pontos quânticos para controlar melhor os tamanhos, diminuir sua dispersão, a quantidade de defeitos na superfície e produzir pontos quânticos de PbTe com picos de absorção na região do infravermelho próximo.

Fabricação dos vidros com pontos quânticos de CdTe

Para fabricar esses vidros, fundem-se os compostos formadores da matriz vítrea junto com os precursores semicondutores (Cd e Te). Os pontos quânticos não são formados na fusão, mas em um tratamento térmico posterior em temperaturas bem mais baixas, por um processo de nucleação e crescimento de uma solução sólida supersaturada. A cinética de crescimento determina o tamanho e a dispersão de tamanhos dos pontos quânticos, os quais, por sua vez, definem os valores do “gap” óptico e das não linearidades, o que torna o entendimento da cinética de crescimento tão importante.

O grupo estudou essa cinética por várias técnicas, incluindo medidas de espalhamento de luz síncrotron. Os primeiros estudos foram realizados utilizando apenas os resultados de absorção óptica [Medeiros Neto *et al* (1992)]. Neste primeiro trabalho reconheceu-se que o processo de crescimento é o de crescimento homogêneo em uma solução sólida supersaturada que passa por várias fases, da nucleação, quando núcleos de semicondutores se formam a partir dos elementos dissolvidos na matriz vítrea, até a coalescência, quando pontos quânticos pequenos se redissolvem na matriz alimentando, com seus elementos, os pontos quânticos maiores.

A continuação desse estudo foi feita por espalhamento de luz síncrotron, realizadas no síncrotron de Lure, na França. Nesse estudo acompanhou-se o espalhamento de raio X de baixo ângulo *in situ* (SAXS – medida que fornece informações sobre o tamanho médio e a dispersão de tamanhos) numa amostra colocada em um forno em função do tempo de tratamento térmico. Com esses resultados percebeu-se que, no processo utilizado, a nucleação e a coalescência estavam ocorrendo ao mesmo tempo [Craievich *et al* (1993, 1995)]. A radiação síncrotron também permite estudar o ambiente químico em torno dos átomos de cádmio, telúrio e enxofre através da técnica de EXAFS. Isso permitiu afirmar que a estrutura de nossos pontos quânticos é cúbica e não “wurtzite”, uma dúvida que apareceu desde o início e permaneceu não resolvida por muito tempo [Alves *et al* (1997)]. Além de observar a estrutura, percebeu-se que, nas ligas ternárias CdTeS, a nucleação se iniciava com pontos quânticos do tipo CdS evoluindo, com o tempo, para uma estequiometria $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$. A maior difusividade do S, comparada com a do Te, na matriz vítrea pode explicar esse fato. Isso levou ao desenvolvimento de um método para fabricar estruturas contendo casca e núcleo com diferentes composições [Liu *et al* (1996a)], através de um tratamento térmico duplo. Em baixas temperaturas obtêm-se pontos quânticos com maior concentração de CdS, que forma o núcleo do ponto quântico, seguido por um tratamento a temperatura mais elevada, aumentando a concentração de Te. Esse método permitiu fabricar pontos quânticos com núcleo de $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ e casca de $\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$, com $y > x$.

Uma consequência desses estudos nas ligas binárias foi o desenvolvimento do método de tratamento térmico duplo, um a baixa temperatura por tempos longos, quando só a nucleação acontece, seguido de um tratamento a temperatura mais elevada, para crescer os pontos quânticos até o tamanho desejado [Liu *et al* (1996b)]. Além disso, o método também permite aumentar a concentração de pontos quânticos na matriz vítrea. A continuação desses estudos levou ao desenvolvimento de métodos de fabricação para eliminar armadilhas profundas na superfície dos pontos quânticos [Liu *et al* (1995) Reynoso *et al* (1996a)] variando a concentração dos elementos e o tempo e temperatura no tratamento térmico duplo.

Foi demonstrado também que é possível incorporar íons terras-raras, tanto Er^{3+} [Reynoso *et al* (1996b)], quanto Pr^{3+} [Liu *et al* (1996c)] nos vidros dopados com pontos quânticos. Isso pode permitir a fabricação de um dispositivo não linear e amplificador ao mesmo tempo.

Finalmente, um estudo teórico da cinética de crescimento dos pontos quânticos mostrou a importância de parâmetros como a concentração inicial dos elementos na matriz vítrea, grau de supersaturação e temperaturas dos vários tratamentos térmicos [Barbosa *et al* (1997)].

Fabricação de vidros dopados com pontos quânticos de PbTe

Apesar dos estudos com os pontos quânticos de CdTe mostrarem, em princípio, um excelente material para dispositivos ópticos, o “gap” óptico dos mesmos, a região de 600nm está fora da região utilizada nas comunicações ópticas, entre 1300nm e 1500nm. Por isso decidiu-se trabalhar com PbTe, já que com este material é possível obter pontos quânticos com “gap” óptico nas regiões de 1300nm a 1500nm [Reynoso *et al* (1995)]. Partindo do princípio de que o “gap” do PbTe “bulk” ocorre na região de 4000nm, o confinamento quântico poderia trazer o “gap” óptico para a região desejada. Esse trabalho demonstrou que é possível controlar o “gap” óptico desses pontos quânticos em qualquer ponto entre 1000nm e 2500nm.

Estudos de espalhamento de luz síncrotron mostraram que os pontos quânticos de PbTe seguem, ao contrário do CdTe, uma lei de crescimento clássica, iniciando por nucleação com posterior coalescência, com dispersão de tamanhos muito estreita, menor do que 10%, sem a necessidade de tratamentos térmicos duplos [Craievch *et al* (1997)]. As medidas de SAXS forneceram o raio médio dos pontos quânticos e mostraram a necessidade de modelos mais sofisticados para o cálculo do confinamento quântico nos mesmos. Vale lembrar que o confinamento quântico no PbTe é gigantesco, raio de Bohr da ordem de 300Å comparado com 70Å do CdTe, o “gap” óptico, apesar de direto, não ocorre no ponto Γ , e sim no ponto L , que as não parabolicidades são muito grandes (devido ao valor baixo do “gap” e da energia de confinamento) e que existe uma diferença por um fator de 10 entre as massas efetivas longitudinais e transversais.

Propriedades ópticas de pontos quânticos de CdTe e PbTe

Em relação ao confinamento quântico de elétrons e buracos em pontos quânticos de CdTe, foi mostrado que a física envolvida era bem mais complicada do que o modelo simples

de partícula em uma caixa, sendo preciso recalcular os níveis de energia e regras de seleção usando um modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ esférico [Oliveira *et al* (1995)].

O papel das armadilhas de superfície nos pontos quânticos foi primeiro estudado por fotoluminescência a baixa temperatura [Liu *et al* (1996d)]. Estudando uma amostra na qual não havia a luminescência característica das armadilhas de superfície e que, ainda assim, apresentava uma mudança na luminescência após exposição à luz de um laser (efeito denominado “Photodarkening”, em analogia ao mesmo efeito em semicondutores “bulk”), se concluiu que esse efeito é devido à presença de impurezas móveis, provavelmente Te^{2-} , em torno dos pontos quânticos.

Foi estudada também a evolução dos espectros de absorção e luminescência desses pontos quânticos em função da temperatura, obtendo assim as larguras de linha homogêneas e inhomogêneas. Com a largura inhomogênea foi calculado, usando o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ descrito acima, a dispersão de tamanhos dos pontos quânticos [Redígolo *et al* (1999) e Espinosa (1996)]. Uma outra informação obtida desse trabalho foi a diferença de energia entre os picos de absorção e de emissão em função do tamanho dos pontos quânticos em amostras com ausência/presença de armadilhas de superfície. Notou-se que essa diferença não podia ser explicada simplesmente pelas armadilhas, mas que era necessário considerar a renormalização do “band gap” na presença dos portadores. A excitação de apenas um par elétron-buraco em um ponto quântico de 4nm significa uma concentração da ordem de 10^{18} portadores/cm³, alta o suficiente para o efeito de renormalização [Espinosa *et al* (1997)].

O confinamento quântico de fônons foi bem descrito por um modelo de dielétrico contínuo de Ruppín e Englman [Ruppín e Englman (1970)], que explicou a existência dos fônons de superfície observada experimentalmente. Esse tipo de estudo permite inferir a forma pela qual qualquer excesso de energia no ponto quântico será dissipado para a matriz vítrea. Isso só pode ser feito através do acoplamento de seus fônons, acústicos e ópticos, com os fônons da matriz vítrea. Para isso é importante entender como se dá o acoplamento dos elétrons com os fônons e entre os fônons acústicos e ópticos tanto do ponto quântico entre si quanto entre os fônons do ponto quântico e da matriz [de Paula *et al* (1996)].

Motivação e resultados do estudo de pontos quânticos de PbTe

Como foi mencionado anteriormente, os pontos quânticos de PbTe poderiam ser utilizados para construir componentes ópticos já que apresenta o “gap” óptico na região de interesse de telecomunicações. Como todo dispositivo óptico se baseia na variação de dois parâmetros – absorção e índice de refração – o conhecimento dessas propriedades é fundamental para que um material seja candidato para um dispositivo. Existem muitas idéias de dispositivos baseados nessas mudanças, de grade de difração e interferômetros de fibra óptica. Aqui exemplificamos dois deles:

Dispositivo 1: Utilizou-se uma cavidade Fabry Perot com pontos quânticos de CdTe no seu interior (ver figura 1), para demonstrar [Tsunetomo *et al* (1995)] uma chave óptica funcionando a 250Gbit/seg. O dispositivo funciona por absorção, isto é, o feixe atravessa o dispositivo ou não em função da potência do próprio feixe. Sinais de alta potência saturam a absorção óptica dos pontos quânticos e são transmitidos. Já sinais de baixa potência são completamente absorvidos.

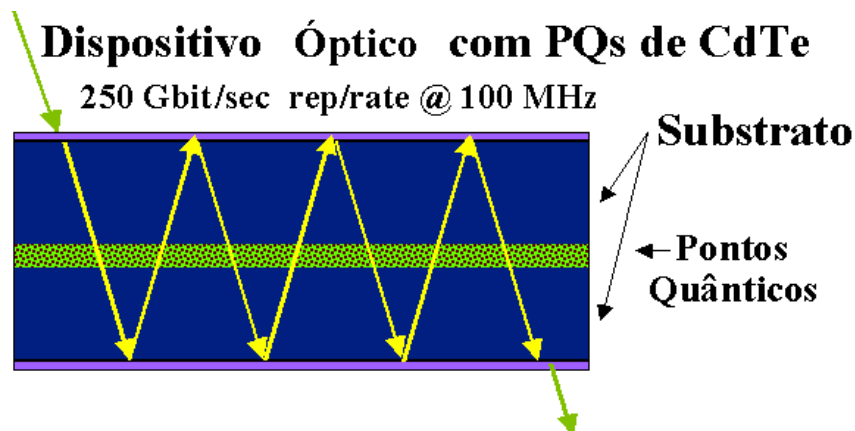


Figura 1: Dispositivo para construir uma chave óptica usando pontos quânticos de CdTe.

Dispositivo 2: A figura 2 mostra um esquema do segundo dispositivo, que consiste em dois guias de onda (tipo canal) acoplados, fabricados com um material de alta não linearidade óptica. O comprimento dos canais é tal que, para baixas potências, um pulso de luz injetado na porta 1 (devido ao acoplamento entre canais) sai pela porta 4. Por outro lado, um pulso de luz de alta potência injetado na porta 1 sai pela porta 3 (a alta potência do pulso modifica o índice de refração, aumentando o valor do mesmo e, em consequência, o confinamento no canal superior, impedindo o acoplamento com o canal inferior).

Outra opção para este dispositivo é usar um pulso de controle na porta 2, geralmente com polarização cruzada com o pulso do sinal, para evitar a mistura do sinal do canal inferior com o superior. Na presença do controle o sinal que entra na porta 1 sai pela 3 já que o controle aumenta o índice de refração do canal inferior impedindo o acoplamento com o superior. Na ausência do controle, o sinal sai pela porta 4, como no modo de operação explicado no parágrafo acima.

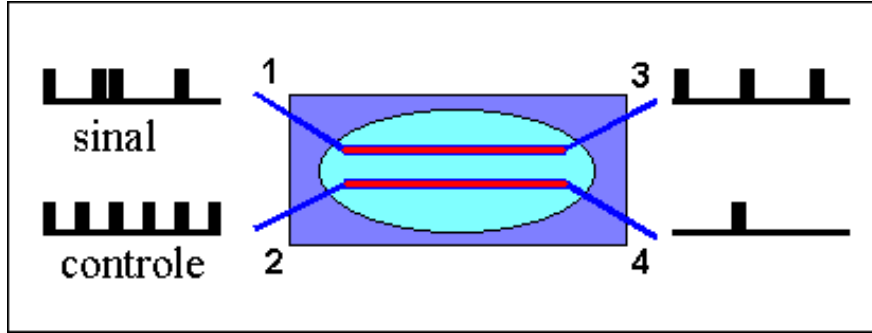


Figura 2: Dispositivo para construir uma chave óptica usando acoplamento entre dois guias de onda canal (em vermelho).

Este comportamento pode ser entendido se comparado com um sistema de dois poços quânticos acoplados. A figura 3 mostra os modos normais desse sistema, com um modo simétrico e outro anti-simétrico, com diferentes níveis de energias (o anti-simétrico tem energia mais alta). Excita-se o sistema de forma que, em $t = 0$, a função de onda é localizada apenas no poço 1. Isso corresponde a uma soma dos dois modos normais, na qual a função de onda no lado direito (poço 2) é cancelada. Como as energias são diferentes, decorrido um tempo Δt múltiplo ímpar de $\pi/\Delta\omega$, ($E = \hbar\omega$) os dois modos estarão 180° fora de fase e são subtraídos em lugar de adicionados. A subtração dos dois modos significa que a função de onda está localizada, no poço 2. Dessa forma, a luz inicialmente injetada na porta 1 do canal superior acopla totalmente para o canal inferior (saindo pela porta 4) sempre que o comprimento do guia de onda deixe os dois modos defasados por 180° . O dispositivo é fabricado para que isso ocorra em baixas potências.

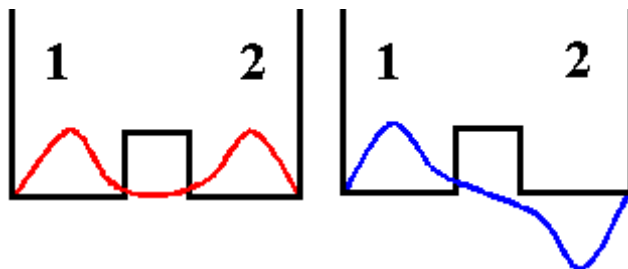


Figura 3: Modo simétrico e anti-simétrico da função de onda num conjunto de dois poços acoplados.

Assim como o acoplamento entre poços quânticos só é total para dois poços idênticos, o acoplamento dos guias só é total para dois guias idênticos. No entanto, essa semelhança entre os dois guias é destruída na presença de um pulso de luz de alta potência, pois o índice de refração do canal onde a luz é injetada muda devido a não linearidade ($n = n_0 + n_2 I$). Para um dado comprimento, haverá uma intensidade que destrói completamente o acoplamento e toda a luz injetada na porta 1 sai pela porta 3.

Podemos concluir destes exemplos que, se encontramos um material com valores altos para a variação de absorção e/ou índice de refração e, além disso, com resposta ultrarápida, a fabricação dos dispositivos não seria problema, já existindo um sem número de propostas aguardando apenas o material ideal para sua implementação. Isso torna importante o entendimento e estudo das propriedades ópticas lineares/não lineares resolvidas no tempo dos materiais.

Uma introdução geral sobre a história do grupo e os estudos realizados até hoje em pontos quânticos foi apresentada neste primeiro capítulo da tese.

No capítulo 2, apresentamos uma introdução aos pontos quânticos, que inclui: o processo de crescimento das amostras estudadas, o modelo mais simples para calcular os níveis de energia para pontos quânticos, e uma descrição da estrutura cristalina do material estudado.

A caracterização básica dos pontos quânticos de PbTe foi feita com os seguintes experimentos: absorção linear (α), absorção diferencial térmica ($\Delta\alpha(T)$), fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE) e “Fluorescence Line Narrowing” (FLN). A descrição do sistema experimental corresponde ao capítulo 3 (onde mostramos as montagens usadas para realizar cada um dos experimentos). Os resultados dos experimentos serão mostrados no capítulo 4.

Um estudo usando a técnica de bombeio e prova com resolução de femtossegundos na região de 1500nm mostrou a geração de fônons acústicos coerentes em pontos quânticos de PbTe [Thoen *et al* (1998)]. Nesse estudo excitamos um modo coletivo de fônons acústicos, chamado de “breathing modes”, no qual o ponto quântico como um todo aumenta e diminui de tamanho. Ao mudar de tamanho, mudam as energias de confinamento quântico, fazendo com que o feixe de prova entre e saia de ressonância com os pontos quânticos excitados. Esse

estudo nos permitiu observar tanto a frequência de vibração desses modos como o tempo de amortecimento dos mesmos, da ordem de 2 picossegundos, em função do comprimento de onda do feixe de bombeio. Uma descrição mais completa pode ser vista no capítulo 5.

Para tentar explicar os espectros obtidos nos experimentos realizados, fizemos um cálculo dos níveis de energia, levando em conta duas bandas (valência e condução) degeneradas por spin. Como resultado do cálculo, podemos mencionar que os modelos de massa efetiva, utilizados amplamente para descrever estruturas quânticas, não são uma boa descrição para os nossos pontos quânticos, pelo efeito do alto confinamento e grande anisotropia do material. No capítulo 6 se encontra o desenvolvimento completo do cálculo.

No capítulo 7 apresentamos as conclusões gerais e perspectivas dessa tese. Nos apêndices apresentamos alguns detalhes de cálculos não explicitados no texto e anexamos os artigos publicados, um no *Appl. Phys. Lett.* com os resultados obtidos do estudo dos fônons coerentes e o outro no *Phys. Rev. B* onde apresentamos os resultado do cálculo dos níveis de energia para a família dos pontos quânticos de PbX (X = S, Se, Te) [Tudury *et al* (2000)]. Em relação aos trabalhos gostaria de mencionar que os mesmos foram bem acolhidos pela comunidade científica (utilizando como parâmetro o numero de citações). O *APL* já foi citado 14 vezes num período de 3 anos, um número expressivo. O *PRB* ainda é recente para tanto, mas foi selecionado pela revista virtual '*Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*', Vol. 2, (13) (<http://www.ojps.org> ou <http://www.vjnano.org>) para aparecer no seu "site".

Capítulo 2. Pontos quânticos: introdução

Neste capítulo apresentamos uma introdução geral sobre pontos quânticos. Apresentaremos a estrutura cristalina dos materiais PbX e a estrutura de bandas do material “bulk”, um modelo simples de confinamento quântico e a conexão do confinamento com a estrutura de bandas e tamanho. Por último, apresentamos a cinética de crescimento dos pontos quânticos em matrizes vítreas, que descreve como são crescidas as nossas amostras.

Estrutura cristalina do PbX

O PbX apresenta uma estrutura do tipo NaCl [Landolt e Börstein (1982)], ou seja, uma rede do tipo *fcc*, “face center cubic”, com base de dois elementos [Ashcroft e Mermin (1976), Kittel (1996)]. A fig. 1 mostra a estrutura, onde os círculos escuros e claros representam distintos tipos de átomos. A seta mostra a direção $\langle 111 \rangle$.

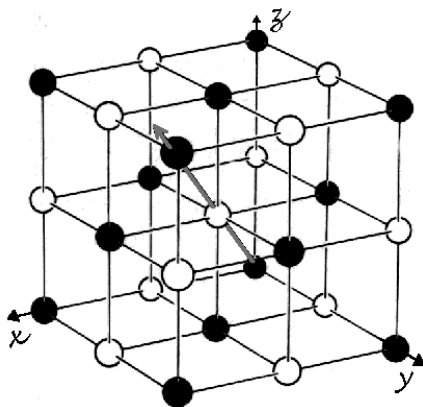


Figura 1: Estrutura do tipo cloreto de sódio. Os pontos brancos e pretos formam redes do tipo *fcc* interpenetradas. A seta aponta na direção $\langle 111 \rangle$.

O “gap” do PbTe está no extremo da zona de Brillouin na direção $\langle 111 \rangle$, ou seja o ponto L , o que torna necessário saber as propriedades de simetrias desse ponto. O gráfico da rede recíproca junto com as superfícies de Fermi está mostrado na fig. 2.

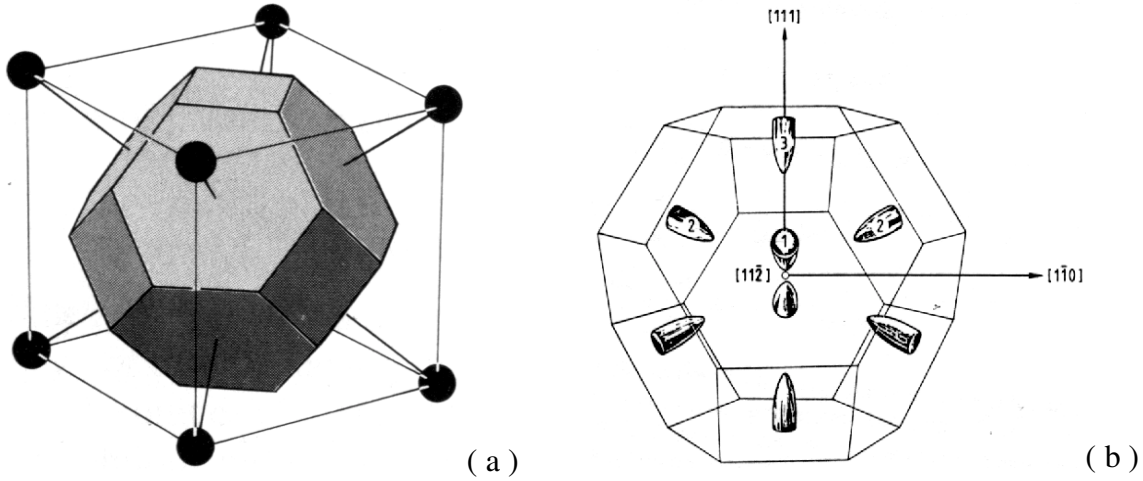


Figura 2: a. Rede bcc (recíproca da fcc) e célula de Wigner-Seitz. b. Célula de Wigner-Seitz junto com a superfície de Fermi. Notar as oito metades nos pontos L [Singleton *et al* (1986)].

O ponto L apresenta simetria do tipo D_3 , ou seja, é invariante [Hammermesh (1964)] ante as operações C_3 e C_2 . A figura polar correspondente está mostrada na fig. 3. O círculo pequeno mostra a simetria do tipo C_3 , sendo os pontos marcados com eles equivalentes. Os losangos representam os eixos de simetria do tipo C_2 e as cruces, os pontos equivalentes dos círculos ao aplicar a operação C_2 .

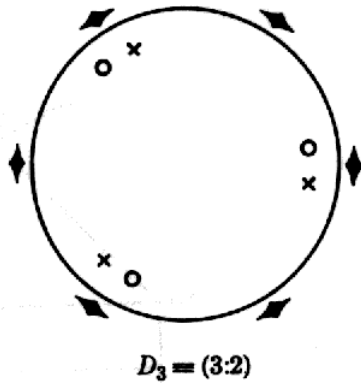


Figura 3: Figura polar do grupo D_3 . O significado dos símbolos está no texto

O “band gap” se encontra no extremo da zona de Brillouin na direção $\langle 111 \rangle$, que corresponde à representação L_6 . Por último, os resultados das massas efetivas obtidas pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ indicam que o estado de simetria L_6^+ tem que ser o estado do topo da banda de valência e L_6^- o estado do fundo da banda de condução [Conklin *et al* (1965)].

Um gráfico da estrutura de bandas está apresentado na fig. 4. Cálculos de estruturas de bandas como o apresentado são feitos desde a década de 70 [Martinez *et al* (1975)]. O valor do “gap” dos compostos PbX a 300K é 0.41eV, 0.28eV e 0.31eV e a 5K é 0.28eV, 0.15eV e 0.19eV para X = S, Se e Te respectivamente. Também notar que os outros mínimos do material têm um “gap” de ≈ 2 eV, e no mesmo ponto L, o “gap” entre L_{45}^+ e L_{45}^- é quase 4eV.

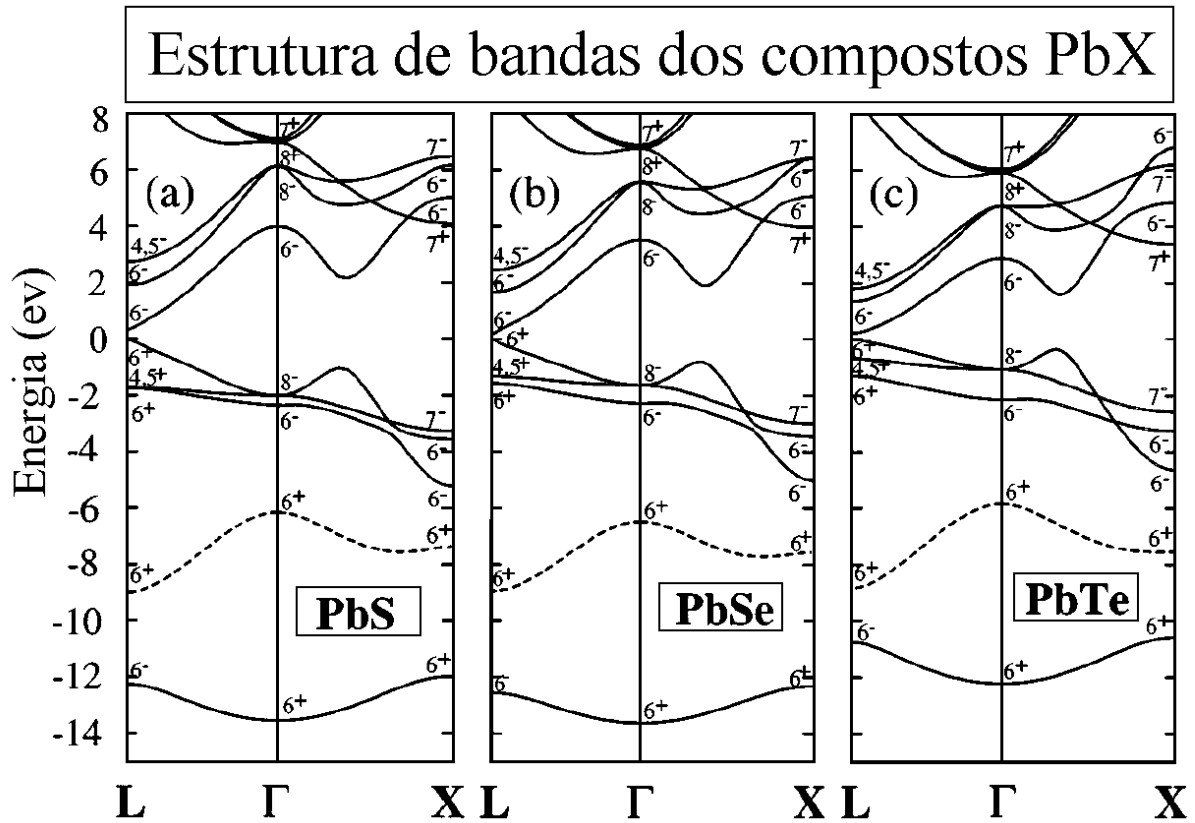


Figura 4: Estrutura de bandas calculada para PbX “bulk”. O ponto Γ corresponde à direção $(0, 0, 0) \pi / a$ e o ponto L a $(1, 1, 1) \pi / a$, sendo a o parâmetro de rede [Wei e Zunger (1997)].

Confinamento quântico em 3 dimensões: Primeiro modelo

O primeiro modelo de confinamento quântico para estruturas semicondutoras com confinamento tridimensional (pontos quânticos, PQ) foi apresentado em 1982 [Efros e Efros (1982)]. Esse modelo supõe bandas parabólicas com massas m_i ($i = e, b$ correspondendo a elétron ou buraco) e simetria esférica, i.e., assumindo que o PQ tem uma forma esférica de raio R e usa a aproximação de função envelope. Ele inicia diferenciando três casos de confinamento, segundo a comparação entre o raio de Bohr do material semiconductor “bulk” e o tamanho do ponto quântico, sendo

1. confinamento fraco, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o R_B do elétron e do buraco ($R \gg R_{Be}, R \gg R_{Bb}$);
2. médio, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o R_B do elétron e bem menor que R_B do buraco ($R_{Bb} \ll R \ll R_{Be}$);
3. forte, quando o tamanho do ponto quântico é bem menor que o R_B do elétron e o buraco ($R \ll R_{Be}, R \ll R_{Bb}$);

Cálculo dos Raios de Bohr

O raio de Bohr, a_B , do elétron, buraco ou éxciton para um semiconductor é calculado supondo um átomo tipo hidrogênio num meio dielétrico que blindar a carga e do elétron

através da constante dielétrica de forma que $e_{blind}^2 = \frac{e^2}{\epsilon_{sem}}$ e considerando a massa da partícula

como a massa efetiva m_e , m_b ou μ_{ef} , a massa reduzida para o par elétron-buraco

$\mu_{ef} = \frac{m_{ef}^{cond} m_{ef}^{val}}{m_{ef}^{cond} + m_{ef}^{val}}$. Substituindo as grandezas correspondentes no raio de Bohr a_B do átomo

de hidrogênio obtemos

$$a_B = \frac{\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)}{\left(\frac{\mu_{ef}}{m_0} \right)} \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2} \quad (1)$$

Onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, m_0 a massa do elétron livre. Pode-se usar a fórmula $a_B = 0,53 \frac{\epsilon}{\mu_{ef}} \text{ \AA}$, se ϵ é dado em unidades de ϵ_0 e μ_{ef} em unidades de m_0 .

A dúvida no uso dessa fórmula se refere a qual constante dielétrica e massa efetiva se deve usar; a constante dielétrica de infinito ou zero? Se o material é anisotrópico, qual das massas efetivas se usa? Para o caso do PbTe, as massas efetivas das bandas de condução e valência são praticamente iguais, nesse caso a massa reduzida é simplesmente metade da massa de cada banda. Como a anisotropia é muito grande, temos que $m_{cond//} = 0,24m_0$ na direção [111] e $m_{cond\perp} = 0,031m_0$ na direção perpendicular. Já a constante dielétrica vale $\epsilon(0) = 414\epsilon_0$ e $\epsilon(\infty) = 33\epsilon_0$. O menor raio de Bohr calculado com esses parâmetros, correspondendo ao uso da maior massa efetiva e da menor constante dielétrica, é $a_B = 73 \text{ \AA}$. O raio de Bohr das outras combinações é $560 \text{ \AA}$, $910 \text{ \AA}$ e $7100 \text{ \AA}$. Como os raios das nossas amostras estão na faixa de $10 \text{ \AA}$ a $50 \text{ \AA}$, todos os nossos cálculos se basearão num modelo de confinamento forte.

As aproximações de bandas parabólicas independentes serão relaxadas no decorrer dessa tese, mantendo a aproximação de função envelope. Vale a pena, portanto, conhecer com mais detalhes sua justificativa, já que as equações acopladas que utilizaremos no capítulo 6 saem naturalmente desse formalismo.

Aproximação de banda parabólica

Supõe-se conhecida a solução da equação de Schröendinger [Kane (1956), Bastard (1992)] para o “bulk”, i.e., sabe-se a solução da equação:

$$\left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_{per} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\hat{\sigma} \times \vec{\nabla} V_{per}) \cdot \hat{p} \right\} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética, o segundo o potencial periódico ou cristalino e o terceiro termo é a interação spin-órbita, proveniente da interação do spin com o campo magnético sentido pelo elétron ao mover-se com velocidades relativísticas

[Jackson (1999)]; Ψ é dada pelo produto das funções de Bloch, $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$, que tem a periodicidade da rede (sendo $\vec{a}$ um vetor da rede, ou seja, as funções u são autofunções do operador translação $\mathcal{T}_d$, $d = \sum_i n_i \vec{a}_i$), e ondas planas, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$. A função $\Psi_{n\vec{k}}$ fica definida como

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3)$$

Aplicando o Hamiltoniano na função $\Psi_{n\vec{k}}$ obtemos

$$\left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\hat{\vec{\sigma}} \times \vec{\nabla} V) \cdot \hat{\vec{p}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \left(\hat{\vec{p}} + \frac{\hbar}{4mc^2} (\hat{\vec{\sigma}} \times \vec{\nabla} V) \right) \right\} u_{n\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}} u_{n\vec{k}} \quad (4)$$

A eq. 4 pode ser formalmente escrita como

$$[\hat{H}(\vec{k} = 0) + \hat{W}(\vec{k})] u_{n\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}} u_{n\vec{k}} \quad (5)$$

onde $\hat{H}(\vec{k} = 0)$ é o Hamiltoniano com autofunções Ψ_{n0} (ou u_{n0}):

$$\hat{H}(\vec{k} = 0) u_{n0} = \epsilon_{n0} u_{n0} \quad (6)$$

O operador $\hat{W}(\vec{k})$ é nulo para $k = 0$ e tem a periodicidade da rede, ou seja, comuta com o operador $\mathcal{T}_d$. As autofunções u_{n0} do operador Hermitiano $\hat{H}(\vec{k} = 0)$ formam uma base completa que pode ser utilizada para expandir as funções de Bloch $u_{n\vec{k}}$

$$u_{n\vec{k}} = \sum_m c_m(\vec{k}) u_{n0} \quad (7)$$

Capítulo 2. Pontos quânticos: introdução

Inserindo a eq. 7 na eq. 5, e multiplicando por u_{m0}^* e integrando sobre uma célula unitária, Ω_0 , obtemos

$$\sum_m \left\{ \left(\epsilon_{n0} - \epsilon_{n\vec{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \delta_{nm} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \langle n0 \left| \left(\hat{\vec{p}} + \frac{\hbar}{4mc^2} (\hat{\vec{\sigma}} \times \vec{\nabla} V) \cdot \right) m0 \right\rangle \right\} c_m(\vec{k}) = 0 \quad (8)$$

onde $\langle n0 | A | m0 \rangle = A_{nm} = \int_{\Omega_0} u_{n0}^* A u_{m0} d^3r$, e $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$ é o operador momento usual.

A eq. 8, equivalente à eq. 5, pode ser expandida por teoria de perturbações. Podemos assumir para k pequeno $c_n(k) \approx 1$, $c_m(k) = \alpha k$, já que $c_m(0) = \delta_{nm}$. Pela teoria de perturbações

$$c_m(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \pi_{nm} \frac{1}{\epsilon_{n0} - \epsilon_{m0}} \quad (9)$$

onde o operador $\hat{\vec{\pi}}$ é definido como

$$\hat{\vec{\pi}} = \hat{\vec{p}} + \frac{\hbar}{4mc^2} (\hat{\vec{\sigma}} \times \vec{\nabla} V) \quad (10)$$

Inserindo a eq. 9 na eq. 8, obtemos a correção de segunda ordem para ϵ_{n0}

$$\epsilon_{n\vec{k}} = \epsilon_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k}{m^2} \cdot \sum_{m \neq n} \frac{|\pi_{nm} \cdot k|^2}{\epsilon_{n0} - \epsilon_{m0}} \quad (11)$$

Para k pequenos (ou $\epsilon_{nk} - \epsilon_{n0} \ll \epsilon_{m0} - \epsilon_{n0}$) a expansão até segunda ordem nos fornece as relações de dispersão para as bandas não-degeneradas

$$\epsilon_{n\vec{k}} = \epsilon_{n0} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} k_\alpha \frac{1}{\mu_{n\alpha\beta}} k_\beta, \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (12)$$

$$\text{onde } \frac{1}{\mu_{n\alpha\beta}} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{\pi_{nm}^\alpha \pi_{nm}^\beta}{\epsilon_{n0} - \epsilon_{m0}}.$$

Desta forma, as curvas $E(k)$ perto de um extremo de banda são parábolas com curvaturas dadas pelos tensores μ 's.

Formalismo da função envelope

Para uma estrutura semicondutora de tamanho nanoscópico, usamos como base para descrever o problema uma combinação linear das funções u_{n0}

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_l c_l(\vec{k}) u_{l0}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_l c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{r}) \quad (13)$$

Chamamos as novas funções f_l de funções envelope, pois variam pouco dentro de um parâmetro de rede, a oscilação mínima das funções de Bloch. Essa aproximação (chamada “Slowly Varying Approximation”) é válida desde que as transformadas de Fourier das funções envelope não contenham componentes com k perto do limite da zona de Brillouin, ou, em outras palavras, que as energias de confinamento sejam pequenas comparadas às energias $E(k_{ZB})$. Essa aproximação da função envelope nos permite separar o problema em dois subespaços, r e R , com r variando dentro da célula unitária e R variando entre as células unitárias

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f(\vec{k}, \vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{k}, \vec{R}) \quad (14)$$

ou

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r &= \sum_{\text{células}} \int_{\Omega_0} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r \cong \sum_{\Omega_0} f(\vec{R}) \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r = \left\{ \sum f(\vec{R}) \right\} \left\{ \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r \right\} \\ \int_{\Omega} f(r) u(r) d^3 r &\cong \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} f(R) d^3 R \int_{\Omega_0} u(r) d^3 r \end{aligned} \quad (15)$$

A função f é definida segundo $f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k$. O operador $\hat{p}$ aplicado sobre f dá como resultado

$$\begin{aligned} \hat{p} f(\vec{r}) &= \int f(\vec{k}) \hbar \vec{k} \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k, \\ \hat{p}^2 f(\vec{r}) &= \int f(\vec{k}) \hbar^2 k^2 \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k, \end{aligned} \quad (16)$$

Agora queremos estudar o espectro de energia do Hamiltoniano, $\hat{H}_0$, da eq. 2 quando somado a um potencial $\phi(\vec{R})$ de variação lenta na escala das funções u

$$[H_0 + \phi(\vec{r})]\Psi(\vec{r}) = \epsilon \Psi(\vec{r}) \quad (17)$$

Como resultado temos que o Hamiltoniano equivalente à equação 2 pode ser escrito como

$$f(\vec{r}) \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V) \cdot \hat{\vec{p}} \right] u_n + u_n \left[\frac{\hbar^2 \hat{p}^2}{2m} + \Phi \right] f(\vec{r}) + \frac{\hbar}{m} \hat{\vec{p}} f(\vec{r}) \cdot \hat{\vec{p}} u_n = \epsilon f(\vec{r}) u_n \quad (18)$$

onde desprezamos o termo de acoplamento de spin-órbita sobre a função f . Usando a definição da função envelope de acima, a eq. (18) se transforma em

$$\int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \left\{ \left[\frac{p^2}{2m} + V + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \nabla V) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right] u_n + \Phi u_n \right\} d^3 k = \epsilon \int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) u_n d^3 k \quad (19)$$

Esta equação pode ser escrita em função do resultado obtido para o “bulk”. Substituindo o conjunto dentro dos colchetes pelo resultado do “bulk”, ϵ_n , obtemos

$$\int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) [\epsilon_n(\vec{k}) + \Phi] u_n d^3 k = \epsilon \int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) u_n d^3 k \quad (20)$$

Aqui cortamos a função u_n , e fazemos uma expansão de Taylor para $\epsilon_n(k)$

$$\int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \left[\epsilon_g + \vec{\nabla} \epsilon \cdot \vec{k} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} k_i k_j + \dots + \Phi \right] d^3 k = \epsilon \int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k \quad (21)$$

e paramos na segunda ordem. Como esta expansão é feita num ponto de mínimo ou de máximo, a primeira derivada da energia é nula.

No caso onde as derivadas de todas as direções $k_i k_j$ sejam iguais (material isotrópico) podemos definir $\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m_{eff}}$, que é a definição da massa efetiva m_{eff} . Voltando para $f(r)$ temos

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}} + \Phi \right] f(\vec{r}) = (\epsilon - \epsilon_g) f(\vec{r}) \quad (22)$$

que é a equação de Schrödinger para a função f .

Aplicação em estruturas semicondutoras nanoscópicas

Partindo da eq. 22, levando em conta duas bandas (separando elétrons, e^- , e buracos, h^+ , e definindo $\epsilon = 0$ no topo da banda de valência), e considerando uma barreira de potencial de confinamento infinita para o elétron e o buraco

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & |r| < R \\ \infty & |r| \geq R \end{cases} \quad (23)$$

obtemos

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff\ e^-}} + \Phi \right] f_e &= (\epsilon - E_g) f_e, \quad e^- \\ \left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff\ h^+}} + \Phi \right] f_h &= -\epsilon f_h, \quad h^+ \end{aligned} \quad (24)$$

que é a equação de Schrödinger [Cohen *et al* (1977)] para uma partícula confinada dentro de uma esfera de raio R . O Laplaciano Δ em coordenadas esféricas é dado por

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \cdot) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (25)$$

Ele pode ser colocado em uma forma mais conveniente utilizando o operador momento angular $\hat{L}^2$. Usando as componentes x , y e z do operador momento angular $\hat{L}$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (26)$$

Podemos reescrever a eq. 26 em função das variáveis esféricas como

$$L_x = i\hbar \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right), \quad L_y = i\hbar \left(-\cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\theta}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (27)$$

que dá como resultado para o momento angular $\hat{L}^2$

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right\} \quad (28)$$

A equação de Schrödinger eq. 24, se transforma em

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (29)$$

Como temos simetria esférica, $[H, L] = 0$. Então, $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ são bons números quânticos

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \phi(\vec{r}) &= l(l+1)\hbar^2 \phi(\vec{r}) \\ \hat{L}_z \phi(\vec{r}) &= m\hbar \phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (30)$$

Supondo uma função de onda $\phi(\vec{r})$ do tipo $\phi(\vec{r}) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi)$, sendo os $Y_l^m(\theta, \phi)$ harmônicos esféricos, conseguimos separar a parte radial da equação de Schrödinger, eq. 29.

Assim obtemos uma nova equação, separando para raios maiores que o ponto quântico e para raios menores que o mesmo, obtendo

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] R(r) = ER(r) & |r| < R \\ \phi(\vec{r}) = 0 & |r| \geq R \end{cases} \quad (31)$$

Fazendo a substituição $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, obtemos

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (32)$$

Substituindo $kr = \rho$, obtemos

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \right\} R(\rho) = 0 \quad (33)$$

Essa é a equação diferencial das funções esféricas de Bessel de ordem l , com soluções $J_l(\rho)$ e $N_l(\rho)$. Descarta-se $N_l(\rho)$ porque ela diverge para $\rho = 0$, sobrando apenas $J_l(\rho)$

$$J_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (34)$$

As energias são obtidas através da condição de contorno $J_l(kR) = 0$. Se $\chi_{n,l}$ é a n -ésima raiz da função $j_l(x)$ os níveis de energia são dados por $E_{n,l} = \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2mR^2}$. A fig. 5 mostra a localização das raízes das 3 primeiras funções de Bessel esféricas. A função j_0 tem raízes sempre que $x = n\pi$ e fornece o estado fundamental para $E_{1,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{ef} R^2} = \frac{h^2}{8m_{ef} R^2}$. O próximo estado excitado vem da primeira raiz de j_1 , $\chi_{1,1} = 4.4934$, com energia $(4.4934/\pi)^2 = 2.05$ vezes maior do que a do estado fundamental.

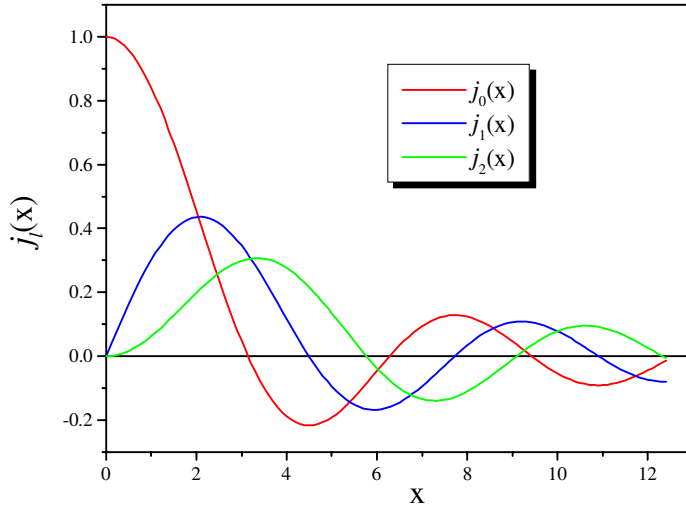


Figura 5: Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1, 2$. Notar que os primeiros três zeros correspondem a funções diferentes.

Considerando $m_{eff\ e} = m_{eff\ b}$, definimos a massa reduzida μ como $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$. As regras de seleção para as transições entre bandas exigem que o n e l das funções envelope sejam idênticos. As transições interbanda estão definidas pelo produto

$$\langle u_v \phi_{n,l} | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_c \phi_{n,l} \rangle = \langle \phi_{n,l} | \phi_{n,l} \rangle \langle u_v | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_c \rangle + \langle u_v | u_c \rangle \langle \phi_{n,l} | \vec{e} \cdot \hat{p} | \phi_{n,l} \rangle \quad (35)$$

onde $\vec{e}$ é a polarização da luz incidente e $\hat{p}$ o vetor momento (ver no apêndice 4 o equivalente à eq. 35 para o cálculo de níveis de energia mais completo). Como o termo $\langle u_v | u_c \rangle$ é nulo (já que a paridade das funções u de banda de valência e condução são opostas), só sobra o primeiro termo na eq. 35. Por ortogonalidade das funções ϕ , só temos transições para $\Delta l = 0$.

Dessa forma, as energias dos picos de absorção observadas experimentalmente são dadas por

$$E_{n,l} = E_g + E_e + E_b, \text{ ou } E_{n,l} = E_g + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad (36)$$

Nesse modelo a energia de transição é inversamente proporcional ao quadrado do raio do ponto quântico.

O modelo apresentado tem vários pontos fracos, como a condição de contorno, a isotropia das massas, a aproximação de banda parabólica e o desacoplamento das bandas.

Em relação à condição de contorno, a primeira questão é relativa ao tamanho que os elétrons ‘percebem’. Numa rede unidimensional podemos considerar o tamanho do ponto quântico como a distância entre o primeiro e o último núcleo (esse é o tamanho obtido por microscopia eletrônica ou qualquer técnica sensível aos núcleos). Mas o elétron não está realmente preso nessa caixa (ver fig. 6). Seria mais realista considerar pelo menos meio parâmetro de rede a mais. Esse erro é pequeno para pontos quânticos grandes, mas $\approx 3\text{\AA}$ em $30\text{\AA}$ (raio típico dos pontos quânticos estudados) é um erro não desprezível e pode dar uma diferença da ordem de 100meV na energia calculada.



Figura 6: Esquema para os átomos de uma rede unidimensional. Pontos marrons, material semiconductor, pontos verdes, vidro

O segundo problema associado à condição de contorno é que ela não permite vazamento da função de onda para ‘fora’ do material semiconductor que forma o ponto quântico. Nos poços quânticos esse vazamento é permitido e levado em conta.

Acreditamos que nos pontos quânticos em vidro, a aproximação de barreira infinita é uma melhor aproximação por duas razões:

1. as barreiras são mais altas do que entre dois materiais semicondutores típicos (a barreira semiconductor-vidro é $\approx 4\text{eV}$);
2. como o vidro é um material amorfo, mesmo que não houvesse barreira de potencial, a penetração no vidro seria muito reduzida porque a função de onda perde rapidamente a fase na região amorfa. O vazamento da função de onda pode ser considerável em materiais semicondutores como CdX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), já que o “gap” destes materiais é maior que 1.5eV . No caso de pontos quânticos de semicondutores de “gap” estreito, como a família PbX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), onde o “gap”

não ultrapassa os 400meV em nenhum deles, o vazamento é, conseqüentemente, menor.

Estes dois problemas indicam que o elétron deve estar confinado em uma caixa maior do que a correspondente à distância entre o primeiro e o último núcleo do material semiconductor, ou qualquer tamanho medido por uma técnica que seja sensível apenas aos núcleos. Para levar em conta esses efeitos, o cálculo dos níveis de energia poderia usar um raio efetivo um pouco maior do que o raio medido para os núcleos.

O terceiro problema associado à condição de contorno é que não é possível estudar efeitos de superfície, já que usamos um potencial infinito fora do ponto quântico.

O modelo descrito acima para o cálculo dos níveis de energia usa a aproximação de massa esférica para as bandas de valência e condução (isto é, as massas não têm diferença nos eixos principais, $m_l / m_t = 1$). Para os materiais CdX (X = S, Se, Te), esta pode ser uma aproximação boa, mas para a família PbX (X = S, Se, Te) não é, já que as massas são altamente anisotrópicas, principalmente no caso de PbTe ($m_l^- / m_t^- \cong 10$, $m_l^+ / m_t^+ \cong 10$).

Quanto à aproximação de banda parabólica, é claro que será uma boa aproximação enquanto o confinamento for muito menor do que a energia do “gap” do material semiconductor, isto é, os níveis confinados não se afastam muito do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução. Mas para os pontos quânticos da família PbX (X = S, Se, Te), onde a energia de confinamento pode até ser maior que a energia do “gap”, o modelo de Efros e Efros não fornece uma descrição acurada dos níveis de energia.

Finalmente, o acoplamento entre bandas não é desprezível para as energias de confinamento típicas dos PQ de PbX (X = S, Se, Te) e o problema de n equações acopladas deve ser considerado para bandas próximas. Para materiais com o mínimo no ponto Γ se considera um sistema de 4 bandas degenerado por spin (banda de condução, buracos pesados, buracos leves e “split-off”). Se o “split-off” é muito maior que a energia do “gap”, o sistema pode ser reduzido a 3 bandas degeneradas. No caso do mínimo estar no ponto L , teremos a resolver um sistema de 2 bandas degeneradas (valência e condução) acopladas.

Cinética de crescimento dos PQ

Nesta seção apresentamos um resumo do estudo da cinética de crescimento dos pontos quânticos na matriz vítrea [de Faria (2000)]. Depois, fazemos uma interpretação da teoria comparando com resultados de *SAXS* (*Small Angle X ray Scattering*) em amostras de CdTe.

As amostras crescidas têm uma distribuição de tamanhos que depende da cinética de crescimento. Qualquer aplicação do material que requeira um controle preciso das suas propriedades eletrônicas e ópticas será fortemente influenciada pela distribuição de tamanhos dos *PQ*. Por isso entender a cinética de crescimento é importante tanto para crescer amostras melhores como para interpretar corretamente os resultados obtidos.

Quando duas fases coexistem em regiões homogêneas distintas pode acontecer uma transição de fase ou formação de uma fase dentro de outra. Nucleação é o processo de formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente, separada desta por uma superfície bem definida.

Em uma solução sólida supersaturada existe um excesso de soluto no solvente (a concentração do soluto excede o valor de saturação a uma dada temperatura e pressão), e aquele excesso pode se transformar em um precipitado se acontecer o processo de nucleação. Um exemplo de materiais criados por nucleação em uma solução sólida supersaturada são os vidros dopados com pontos quânticos, onde coexiste a fase solvente (matriz vítrea), com o soluto (elementos precursores) e o precipitado (pontos quânticos).

Suponha que num determinado volume (matriz, solvente) ocorre a coexistência de átomos dispersos (solvente) com átomos formando partículas (precipitado). Definimos g_d como a energia livre por átomo dos átomos dispersos, g_c , a energia livre por átomo do cristal, σ a tensão superficial e v_c o volume do cristal por átomo do cristal, $\Delta g_v = (g_c - g_d) / v_c$, a diferença na energia livre entre as fases por unidade de volume e Δg_s por unidade de área, igual à energia macroscópica σ . A transformação de um líquido supersaturado para uma fase precipitada muda a energia livre por

$$\Delta G = 4/3 \pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s \quad (37)$$

Para que aconteça o processo de nucleação a solução deve ser supersaturada, então g_c deve ser menor que g_d . Reescrevendo a eq. 37, obtemos

$$\Delta G = -4\pi r^3 (g_v - g_c) / 3 + 4\pi r^2 \sigma \quad (38)$$

A curva de ΔG versus r aumenta até um máximo e então decresce. A posição desse máximo nos dá o raio crítico, r_c , para uma partícula esférica

$$\left. \frac{d(\Delta G)}{dr} \right|_{r=r_c} = 0, \quad r_c = \frac{2\sigma v_c}{(g_d - g_c)} = \frac{2\sigma v_c}{\Delta g} \quad (39)$$

Uma partícula com raio r_c está em equilíbrio instável, ver fig. 7. Se tiver o raio menor que r_c ela tende a redissolver, já que um aumento no raio leva a um aumento de ΔG . Se o raio for maior que r_c ela tende a crescer, já que um aumento no raio leva a um decréscimo de ΔG . As partículas com $r < r_c$ são chamadas de embriões e as com $r > r_c$ são chamadas de núcleos.

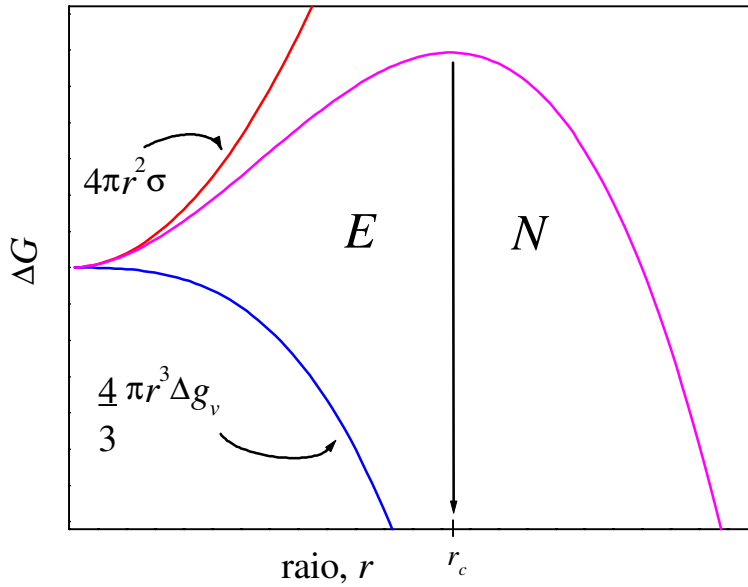


Figura 7: Esquema do valor da Energia livre em função do raio. O máximo define r_c . Do lado esquerdo do r_c temos a região de embriões (E), e do lado direito, dos núcleos (N).

O raio crítico estaria completamente definido se o valor de Δg fosse constante. Mas, como a variação da energia livre dos átomos dispersos na matriz depende da concentração, por causa da entropia de arranjo, Δg é dada, na realidade, por

$$\Delta g = kT \ln \left(\frac{N(R)}{N(\infty)} \right) \quad (40)$$

onde $N(R)$ é a concentração na superfície de um ponto quântico com raio R , $N(\infty)$ é a concentração de equilíbrio de um ponto quântico de raio infinito, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Substituindo na eq. 39 obtemos

$$r_c = \frac{2\sigma v_c}{\left(kT \ln \left(\frac{N(R)}{N(\infty)} \right) \right)} \quad (41)$$

e fazendo $r_c \equiv R$ obtemos

$$N(R) = N(\infty) \exp \left[\frac{2\sigma v_c}{kTR} \right] \quad (42)$$

Pode-se entender essa concentração da seguinte forma intuitiva: a taxa com que o PQ emite átomos depende do seu raio enquanto a taxa com que ele absorve átomos depende da concentração na sua interface. O equilíbrio se estabelece quando a taxa de emissão é igual a de absorção. Nesse equilíbrio vale a relação da equação 42. Para se atingir essa concentração de equilíbrio é necessário que os átomos emitidos não sejam transportados rapidamente para fora da interface nem que os átomos da interface absorvidos sejam repostos imediatamente. Sem possibilidade de transporte, as trocas na interface estabelecem a concentração de equilíbrio via variações no raio do PQ . Como o transporte de átomos nos vidros só ocorre através do mecanismo muito lento de difusão a eq. 42 se verifica para todo momento.

O PQ vai crescer ou redissolver dependendo da comparação entre essa concentração na superfície e a concentração média no vidro devido à difusão (as figuras 8 e 9 ilustram esse processo). Se a concentração de equilíbrio na interface é maior do que a concentração média, representada pela linha horizontal da fig. 8, a difusão retira átomos da interface do PQ . O equilíbrio se restabelece com uma emissão líquida de átomos e diminuição de tamanho do

PQ , ou seja, redissolução do PQ . Esse é o caso em que $R < R_{crítico}$ da fig. 8 e fig. 9.a.. Se, por outro lado, essa concentração é menor, a difusão alimenta a interface com átomos, agora ocorrerá absorção líquida e o PQ cresce, caso $R > R_{crítico}$ da fig. 8 e fig. 9.b. Quando a concentração de equilíbrio na interface for idêntica à concentração média não há difusão e o PQ mantém-se estável. Note-se portanto, que a definição de raio crítico agora, é a de um raio para o qual a concentração da eq. 42 é idêntica à concentração dos elementos na matriz e não o raio crítico definido pela eq. 39.

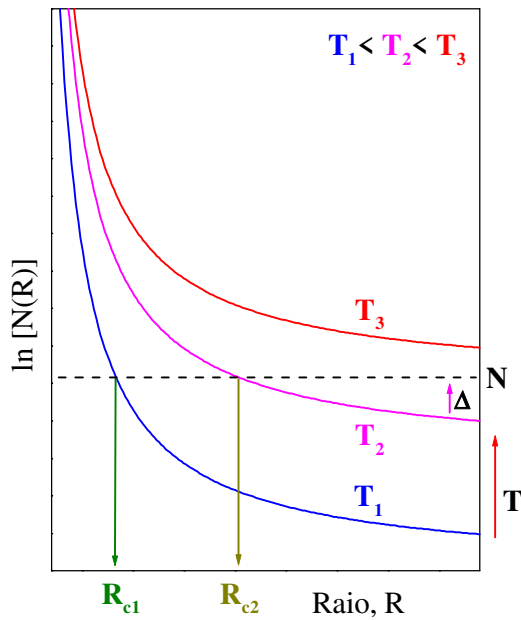


Figura 8: Curvas de $N(R)$ para diferentes temperaturas.

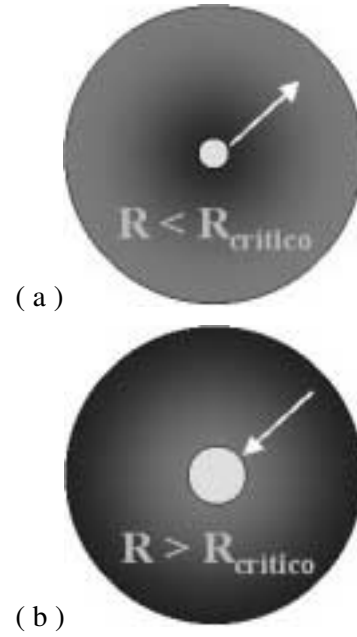


Figura 9: Esquema do crescimento dos pontos quânticos. Em **a.** apresentamos a dissolução dos pontos quânticos, em **b.**, o crescimento

A dinâmica do crescimento do PQ , portanto, é definido pelo processo lento de difusão dos átomos na matriz, garantindo que $N(R)$ será sempre o $N_{eq}(R)$. Enquanto os campos de difusão em volta de núcleos vizinhos não se superpõem cada núcleo se comporta independente dos outros. As teorias de crescimento simples limitado por difusão mostram que, nesse caso, o raio varia com o tempo segundo a fórmula $R^2 = k.t + R_0^2$ [Liu e Risbud (1990)]. Se a superposição ocorrer, a matriz deixa de atuar como uma fonte infinita de átomos dispersos e a concentração destes começa a diminuir. O mesmo acontece com o grau de supersaturação da matriz. Nesse estágio se inicia uma competição entre os PQ vizinhos

pelos átomos dispersos, com vantagem para os maiores, com menor concentração na interface. A fórmula de crescimento com o tempo muda para $R^3 = k.t + R_0^3$ [Lifschitz e Slezov (1961)]. À medida que o número de átomos dispersos cai, o raio crítico aumenta fazendo com que partículas que estavam crescendo passem a se redissolver. Nesta etapa se dá o início do processo de coalescência, “coarsening”. As partículas com raios menores que ficaram abaixo do novo raio crítico passam a se redissolver na matriz, alimentando as maiores com seus átomos e alargando a distribuição de tamanhos. Para obter uma distribuição de tamanhos pequena deve-se, portanto, evitar atingir o estágio de coalescência. A distribuição de tamanhos para o processo de nucleação e crescimento simples é do tipo gaussiana [Medeiros Neto (1992)]. Já a função de distribuição obtida no crescimento mediante coalescência é a função de Lifshitz-Slezov [Bányai e Koch (1993)]. Na fig. 10 mostramos um exemplo dessas duas distribuições obtidas pelos processos de nucleação e coalescência.

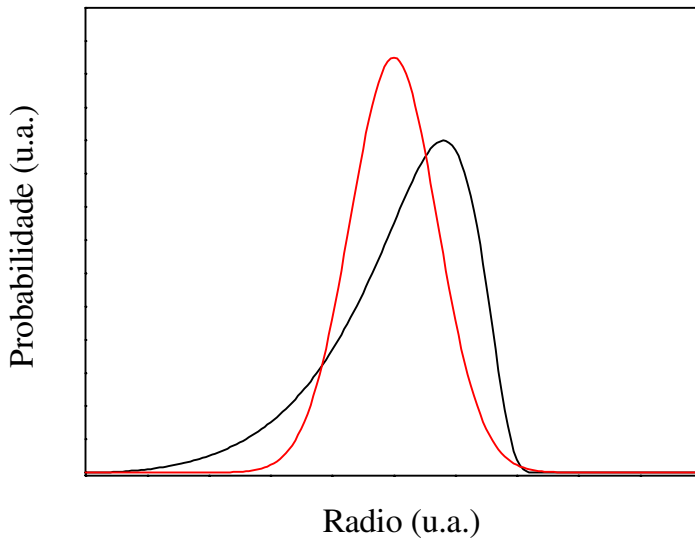


Figura 10: Curvas de distribuição de tamanhos para o crescimento de amostras mediante o processo de nucleação (linha vermelha) e coalescência (linha preta).

Observação da Cinética de crescimento dos PQ através de medidas de SAXS

O raio médio e a dispersão de tamanhos são obtidos através de um ajuste não-linear da intensidade de luz difratada no experimento de SAXS. A expressão da intensidade difratada, para qualquer razão λ/r , por uma esfera de raio R é dada por [Jackson (1999)]

$$I_s(q) = K \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)^2 [\varphi(qR)]^2 \quad (43)$$

onde K é uma constante e φ é dado por

$$\varphi(qR) = 3 \frac{[\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \quad (44)$$

Assumindo uma distribuição gaussiana $g(R)$ de nanocristais dentro da matriz vítrea, a função não-linear para fazer o ajuste da intensidade obtida no experimento de SAXS é

$$I(q) = A \int g(R) R^6 [\varphi(qR)]^2 dR + B \quad (45)$$

onde $g(R)$ é dado por

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(R - R_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (46)$$

sendo R_m o raio médio da distribuição, σ o desvio padrão da distribuição de tamanhos, A um fator de escala e B uma constante que leva em consideração o espalhamento do resto da matriz vítrea. Do ajuste obtemos o raio médio R_m e o desvio padrão σ .

Na fig. 11 apresentamos a intensidade experimental difratada em vidros com PQ de PbTe [Craievich *et al* (1997)] em função do tempo de tratamento térmico e o ajuste não-linear efetuado para obter o raio médio e a distribuição de tamanhos.

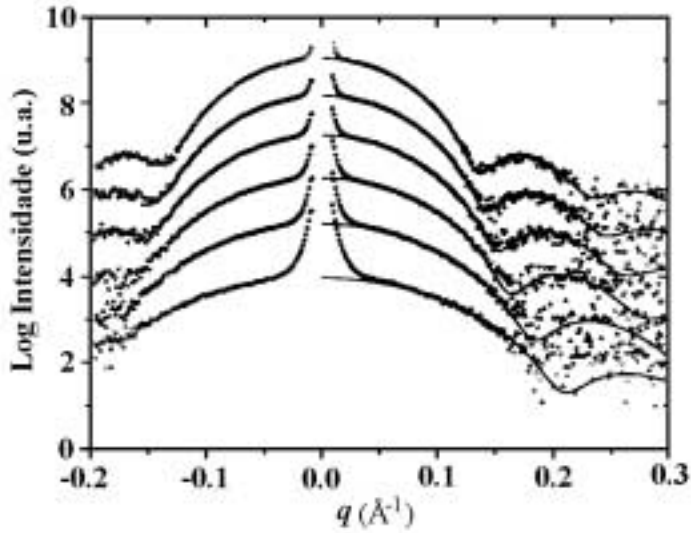


Figura 11: Intensidade de raios X dispersados de amostras de PQ de PbTe em vidro para diferentes tempos de tratamento térmico. De baixo para cima, os tempos de tratamento são: 19min (21Å), 38min (24Å), 56min (27Å), 78min (29Å), 98min (31Å), 119min (32.5Å).

Esses experimentos de SAXS para pontos quânticos de PbTe confirmaram que o raio cresce segundo a formula $R^2 = k.t + R_0^2$ [Liu e Risbud (1990)], típica de crescimento simples limitado por difusão. A fig. 12 mostra o quadrado do raio em função do tempo, de onde se observa que esse comportamento é válido até aproximadamente 70min, após o que se inicia o processo de coalescência.

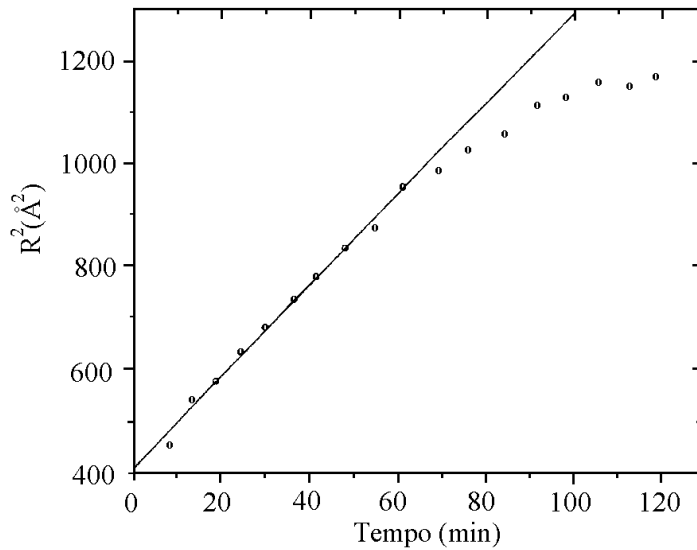


Figura 12: Dispersão de tamanho dos pontos quânticos de PbTe em função do tempo de tratamento térmico [Craievich *et al* (1997)].

Capítulo 3. Sistemas experimentais

Neste capítulo descrevemos os principais equipamentos utilizados ao longo desta tese, seus princípios de funcionamento, modelos e características. O equipamento principal utilizado é o sistema de geração de pulsos ultracurtos. Qualquer técnica para estudar fenômenos com tempos de resposta de femtossegundos vai necessitar de uma fonte de luz de pulsos ultracurtos bem caracterizada. Desta forma o trabalho inicial concentrou-se em obter e caracterizar os pulsos ultracurtos obtidos de um laser de Ti:safira na região de $0.8\mu\text{m}$ e de um oscilador paramétrico (“Optical Parametrical Oscillator”, *OPO*) na região de $1.5\mu\text{m}$. O sistema consiste de um laser de Argônio de até 30W CW “Continuous Wave”, multilinha, bombeando um laser de Ti:safira, “Tsunami”, capaz de produzir pulsos de largura total a meia altura $\leq 120\text{fs}$ (“Full Width at Half Maximum”, *FWHM*) entre $0.7\mu\text{m}$ e $1.1\mu\text{m}$, o qual, por sua vez, bombeia um oscilador paramétrico, “Opal” que gera pulsos ultracurtos ($FWHM \leq 160\text{fs}$) entre $1.1\mu\text{m}$ e $2.8\mu\text{m}$.

A seguir, apresentamos uma descrição de outros equipamentos usados no laboratório, como um espectrômetro de transformada de Fourier (*FTIR*), “Lockin”, modulador acusto-óptico (*AOM*) e o programa “Labview”, usado para controlar os equipamentos de medida e para adquirir os dados diretamente no computador.

Descrição do Sistema Experimental

A fig. 1 mostra um esquema da posição dos lasers na mesa óptica. O laser de argônio bombeia o laser “Tsunami”, que por sua vez bombeia o “Opal”. O “Opal” tem três saídas, sendo que uma delas é apenas uma sobra do bombeio, do mesmo lado da entrada, utilizada para monitorar as características do feixe do “Tsunami”. As outras duas saídas, marcadas com *S*, “Signal” e *I*, “Idler”, são os feixes principais de saída do “Opal”.

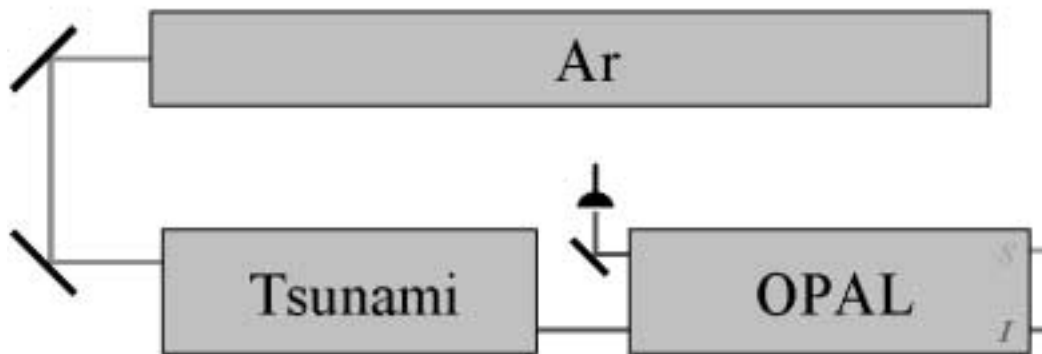


Figura 1: Esquema dos lasers na mesa óptica do laboratório.

Laser de Argônio

O laser de Argônio utilizado é da “Coherent”, modelo “Innova” 400. Ele fornece uma potência de saída de 27W ao ser alimentado com 60A no modo multilinha. As linhas mais intensas são as de 488nm e 514nm. Esse laser gera uma enorme quantidade de calor que deve ser dissipada pelo circuito de refrigeração de água gelada. Tanto a potência quanto o modo desse laser são fundamentais para um bom funcionamento do “Tsunami”, e esses dois parâmetros dependem principalmente da temperatura do laser, a qual depende da temperatura da água gelada. Isso torna a temperatura de refrigeração da água, bem como seu fluxo, parâmetros críticos do sistema como um todo.

Laser de Ti:safira (“Tsunami”)

O laser de argônio bombeia o “Tsunami”, laser de estado sólido da *Spectra Physics*, que gera pulsos ultracurtos ($\leq 120\text{fs}$) na região de infravermelho próximo (700nm até 1100nm), com uma taxa de repetição de $\approx 80\text{MHz}$, 2W de potência média (potência de pico de 400kW). O componente principal do laser “Tsunami” é o íon Ti^{3+} embebido em um cristal de safira (Al_2O_3), caracterizado por uma banda larga de luminescência, fig. 2.a., uma estrutura de níveis simples, fig. 2.b., e uma seção de choque de ganho relativamente alta. A estrutura eletrônica do Ti^{3+} envolve uma camada fechada mais um elétron 3d. Os níveis 3d têm sua degenerescência levantada pelo campo cristalino do cristal hospedeiro. Dessa forma o estado excitado 2E_g é duplamente degenerado com uma energia da ordem de 19000cm^{-1} , ($1000\text{cm}^{-1} = 124\text{meV}$) enquanto o nível fundamental é composto de três estados 2T_2 quase degenerados, sendo um o estado fundamental e os outros dois separados por energias de 38cm^{-1} e 107cm^{-1} . A transição laser ocorre entre o estado 2E_g e o estado 2T_2 de energia mais alta (107cm^{-1}), indicando que devemos resfriar o cristal para evitar popular termicamente o nível laser inferior (lembrando que para $T = 300\text{K}$, $K_B T = 208\text{cm}^{-1}$) e diminuir a eficiência do laser. A seção de choque de ganho é da ordem de 10^{-20}cm^2 . A curva de absorção se estende por aproximadamente 250nm com o máximo em torno de 500nm. Assim, o laser de argônio operando CW e em todas as linhas do visível é a escolha mais usada para bombear o laser de Ti:safira. Na fig. 2.a. mostramos os espectros de absorção e o de emissão, que tem uma largura à meia altura de quase 200nm, com um pico em torno de 780nm.

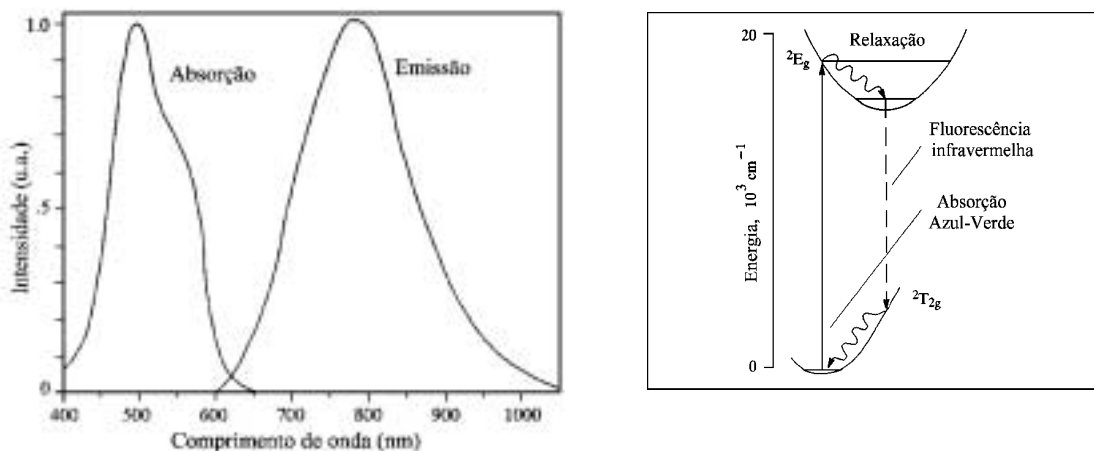


Figura 2: a. Espectro de absorção e emissão do $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$. b. Esquema da estrutura de níveis de energia do $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$.

A grande vantagem desse laser é que ele é capaz de gerar pulsos de femtossegundos em todo o intervalo de ganho. O mecanismo de geração dos pulsos ultracurtos é hoje conhecido como “Kerr Lens Modelocking”. Basicamente o bastão de Ti:safira tem uma não-linearidade alta o suficiente para, nas potências intracavidade do laser, funcionar como uma lente não-linear. Na região central de um pulso de perfil gaussiano a intensidade é maior. O índice de refração de um material com n_2 positivo, segundo a forma $n(I) = n_0 + n_2 I$, será maior no centro, o que é equivalente a uma lente. Se as perdas na cavidade forem menores para o laser operando com essa lente extra do que sem ela o laser tende a operar na forma de travamento de modos, “mode-locked”.

Um laser opera na forma pulsada sempre que a janela de tempo na qual o ganho supera as perdas se repetir no tempo com o mesmo “round trip time” do feixe na cavidade, como mostra a fig. 3. O travamento de modos, “mode-locking” é ativo quando existe um meio externo modulando as perdas da cavidade e passivo quando essa modulação ocorre naturalmente. No bombeamento ativo é necessário sincronizar o modulador com a frequência de repetição própria da cavidade.

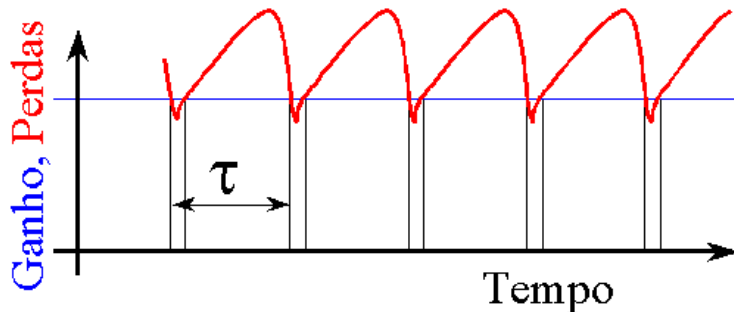


Figura 3: Esquema do ganho e as perdas na cavidade do laser. Nas janelas onde o ganho é maior que as perdas o laser pode pulsar.

Como as diferenças de perdas entre as operações CW e pulsada do laser de Ti:safira são muito pequenas, esse laser não é “self-starting”, e comumente opera em ambas as formas simultaneamente. Para forçar apenas a operação pulsada, alguns fabricantes aumentam as perdas para a operação CW colocando uma fenda no foco da lente Kerr não-linear. No caso do “Tsunami” a opção foi iniciar a operação pulsada com “mode-locking” ativo através de um modulador acusto-óptico. A operação pulsada é mantida a seguir através de uma realimentação do modulador, uma forma de operação que mistura “mode-locking” ativo e passivo.

A fig. 4 mostra um esquema completo do laser. As partes principais do laser são o meio ativo, o sintonizador e o modulador.

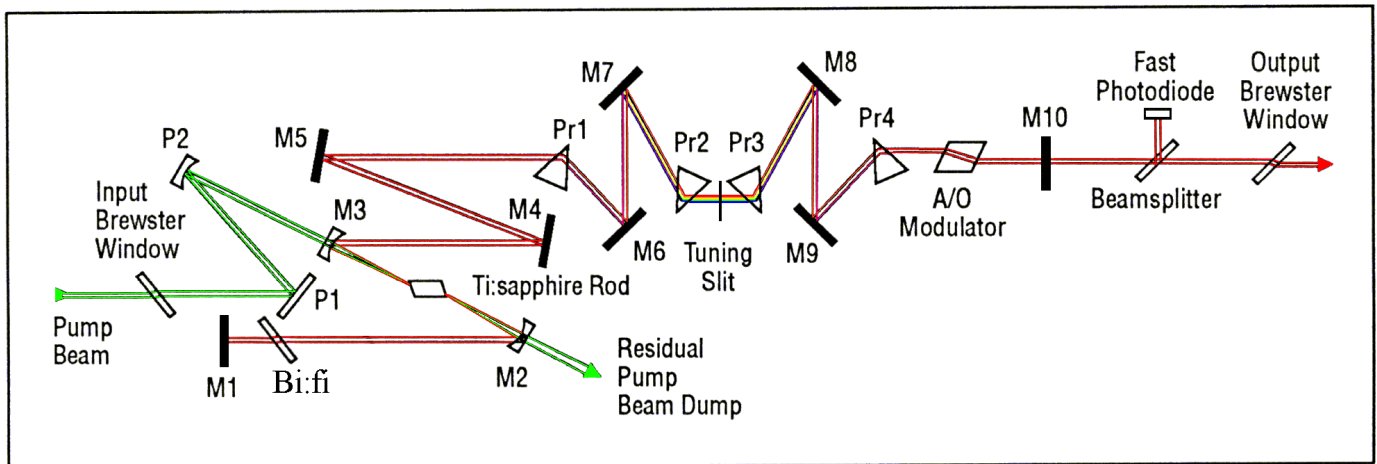


Figura 4: Esquema da cavidade do “Tsunami”. Note que os espelhos M4 a M9 não seriam estritamente necessários. Sua utilidade é diminuir o tamanho da cavidade.

O “Tsunami” é vedado nas duas extremidades com duas janelas de Brewster, na incidência do bombeio e na saída do infravermelho, para permitir um fluxo contínuo de nitrogênio superseco retirando vapor de água da cavidade. O feixe verde do esquema da fig. 4 corresponde ao laser de bombeio (Argônio), que é direcionado pelo espelho plano P1 e focalizado no bastão de safira através do espelho côncavo P2. O meio ativo consiste de um bastão de Ti:safira refrigerado com água a 18C°. Os espelhos M2 e M3, que são dicróicos para permitir a passagem do bombeio, formam o telescópio da cavidade ressonante para o feixe infravermelho (ver detalhe na fig. 5). A cavidade do feixe infravermelho está fechada pelos espelhos planos M1, totalmente refletor, e M10, acoplador de saída, “output coupler”. O modulador acusto-óptico, que obriga o laser a operar na forma pulsada (ver figuras 4 e 6), está posicionado próximo ao “output coupler” M10. Além desses elementos principais a cavidade ainda inclui uma placa birrefringente (Bi-Fi) sintonizadora e um conjunto de espelhos e prismas (do prisma Pr1 ao Pr4 e espelhos M6 a M9) para compensar a forte dispersão da cavidade (ver figuras 4 e 7). Para cobrir todo o intervalo de comprimentos de onda entre 0.7 e 1.1 μm , o conjunto de espelhos do “Tsunami” deve ser trocado de acordo com o intervalo desejado (ver fig. 9).

A fig. 5 mostra um detalhe do ressonador. A placa birrefringente faz o papel do elemento de sintonia da cavidade, modulando as perdas por reflexão. Existem 14 superfícies na cavidade colocadas em ângulo de Brewster para a polarização p (2 superfícies para cada elemento: placa birrefringente, bastão de Ti:safira, 4 prismas e o modulador acusto-óptico), significando que as perdas para a polarização s serão apreciáveis. Dependendo do ângulo de rotação da placa birrefringente e do comprimento de onda da luz incidente, a luz transmitida muda de linearmente polarizada, p , para elíptica, circular e até polarizada perpendicularmente, s . Não há qualquer perda extra para o comprimento de onda que não muda a polarização linear de incidência, obrigando o laser a operar em torno do mesmo. A largura de banda desse filtro é determinada pela espessura da placa.

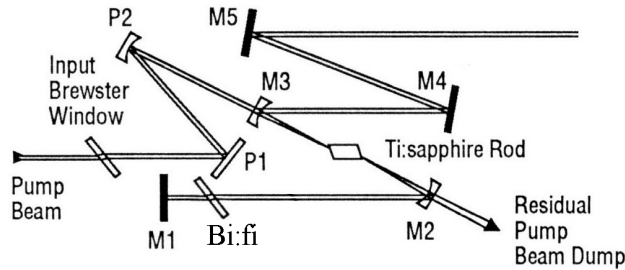


Figura 5: Esquema do ressonador do “Tsunami”. Note que os espelhos M4 e M5 não seriam estritamente necessários sendo usados para diminuir o tamanho da cavidade.

A fig. 6 mostra detalhes do modulador acusto-óptico. O modulador desvia o feixe para um ângulo qualquer, ocasionando altas perdas na cavidade, exceto para a pequena janela de tempo em que o feixe está na direção correta. Logo que é ligado esse modulador é alimentado por um sinal externo com frequência bem próxima da frequência natural da cavidade. Isso dá início ao “mode-locking” ativo. Nesse momento pode-se até desligar o modulador acusto-óptico que o laser opera na forma pulsada por tempos muito longos, da ordem de horas. Entretanto, para evitar que o laser, por qualquer motivo, volte a operar CW bem no meio de alguma medida, o modulador pode continuar operando só que agora retroalimentado pelo sinal do detector rápido (“fast photodiode” depois do “beam splitter”) na cavidade. Isso garante que o período do modulador seja sempre igual ao tempo de ida e volta, “round trip time”, do pulso na cavidade (τ). Note-se que τ é diferente nas formas de operação CW e “mode-locked”, uma vez que o índice de refração do bastão de Ti:safira muda entre uma forma e outra.

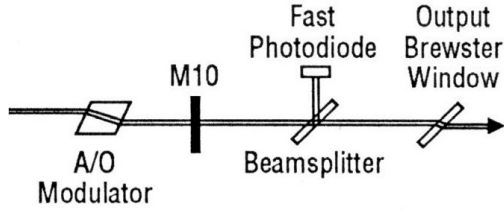


Figura 6: Esquema do extremo do laser do acoplador de saída (OC). O modulador acusto-óptico encontra-se na frente do espelho M10 (OC).

A fig. 7 mostra o esquema de prismas que faz a compensação de dispersão, D . A dispersão é o efeito físico em que a velocidade de grupo varia conforme a frequência do pulso. Um pulso de luz é formado pela superposição de várias ondas harmônicas com frequências diferentes. Sua largura espectral e duração temporal são relacionados por uma transformada de Fourier para a qual vale a relação de incerteza $\Delta\omega \Delta t > 1/2$. A duração do pulso mais curta possível, dada uma certa largura de banda $\Delta\omega$, é $\Delta t = 1/(2 \Delta\omega)$, logo, diz-se que o pulso está ‘limitado por transformada’.

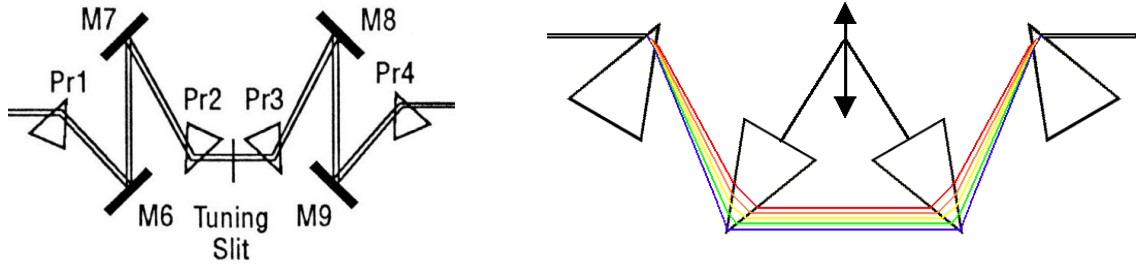


Figura 7: Esquema do sintonizador. O esquema de 4 prismas é o responsável pela compensação da dispersão. Só com eles é possível ter pulsos de femtossegundos de largura.

Entretanto não basta ter largura de banda para obter um pulso curto, é necessário também que as várias componentes do pulso estejam em fase. Intuitivamente é fácil reconhecer que se todas as componentes têm a mesma fase em $t = 0$ todos os cossenos têm amplitude máxima e somam-se, tornando o pulso mais curto do que no caso em que cada componente tem uma fase diferente. A fig. 8 demonstra essas idéias. Considere agora um pulso curto inicialmente limitado por transformada se propagando em um meio dispersivo (cada componente viajando com uma velocidade de grupo v_g diferente). Após percorrer uma distância L , duas componentes com λ_1 e λ_2 se atrasam relativamente pelo tempo $\Delta\tau = L (1/v_{g1} - 1/v_{g2}) = L \Delta(1/v_g)$. O atraso relativo por comprimento de onda, então, é dado por $d\tau/d\lambda = DL$, onde D é a dispersão definida como $D = d(v_g)^{-1}/d\lambda$. Esse atraso relativo alarga o pulso,

distribuindo sua energia e diminuindo sua potência, prejudicando a operação normal do laser. Por isso é necessário corrigir a dispersão.

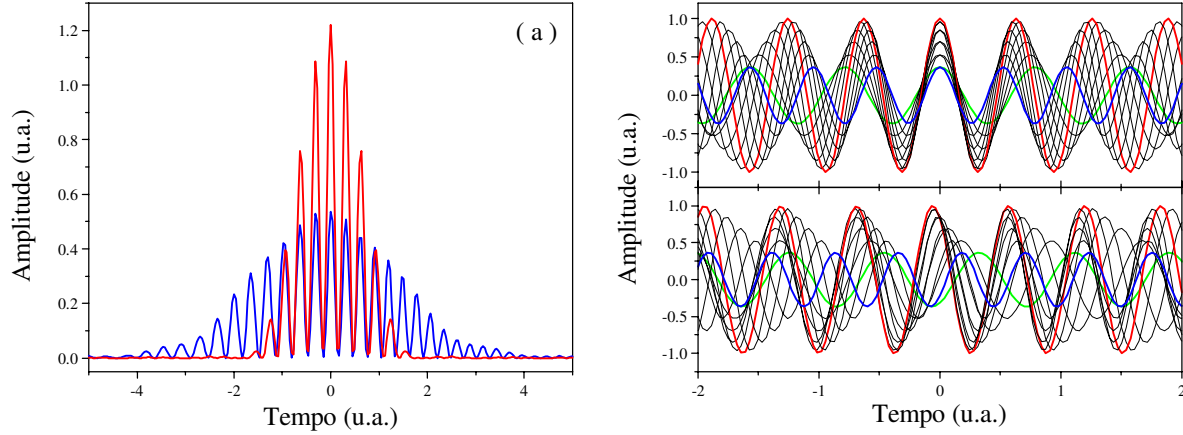


Figura 8: Esquema de dois pulsos de laser. **a.** pulso limitado por transformada de fourier (em vermelho) e o mesmo pulso adicionando uma fase para cada componente, em azul. **b.** apresentamos os cossenos que formam parte do pulso.

As grandes fontes de dispersão na cavidade aparecem quando a luz atravessa materiais transparentes. Nesse caso a dispersão é positiva (conforme mostrado no apêndice 6) o que significa que o azul viaja mais rápido do que o vermelho. Uma forma conveniente de incluir dispersão negativa na cavidade é obrigar o azul a percorrer um caminho maior do que o vermelho, o que pode ser obtido com um par de grades de difração ou com o conjunto de prismas mostrado na fig. 7 [Fork *et al* (1984) e Martinez *et al* (1984)]. Essa diferença de caminho entre o vermelho e o azul está mostrada na fig. 7.**b.** e depende apenas da distância entre os dois primeiros prismas. Assim é possível projetar o conjunto de forma a cancelar a dispersão positiva e obter os pulsos mais curtos permitidos pela largura de banda da cavidade. Uma grande vantagem do sistema de prismas em relação ao uso de um par de grades é o fato de que se pode controlar ainda a quantidade de dispersão positiva através de uma maior ou menor inserção dos prismas movendo o controle da fig. 7.**b.**. Isso não modifica a dispersão negativa mas aumenta o caminho percorrido dentro dos prismas.

Os espelhos M6 a M9 não são estritamente necessários, mas são usados para comprimir o tamanho do laser. O “Tsunami” também pode ser usado no modo de operação

de picossegundos. Naquele esquema os prismas Pr1 até Pr4 são removidos e o laser opera com pulsos de largura maior. No caso de precisar cortar certos comprimentos de onda, isto pode ser feito com a fenda de sintonia localizada entre Pr2 e Pr3, já que, entre eles, o espectro do pulso está aberto espacialmente. Outra possibilidade para controlar o espectro é ajustar a abertura da fenda, “tuning slit” para diminuir a largura de banda na cavidade obtendo pulsos mais longos limitados por transformada.

Para obter a frequência de repetição perto de 80MHz, é necessário uma cavidade de comprimento da ordem de 2m (o laser CW utiliza uma cavidade de comprimento $\approx 50\text{cm}$, por exemplo). Para evitar que esse laser tivesse um comprimento excessivo, se ‘dobrou’ sua cavidade, o que minimiza o tamanho do laser mas complica o alinhamento (ver fig. 4). Qualquer mau funcionamento do “Tsunami” pode ser rapidamente diagnosticado pelo comportamento dessa frequência.

Na fig. 9, apresentamos a potência média de saída do laser em função do conjunto de óptica utilizado. Nós operamos o laser na primeira curva, que se estende de $\approx 715\text{nm}$ até 870nm , com uma potência média de saída em torno de 1.7W , necessária para fazer funcionar o laser “Opal”.

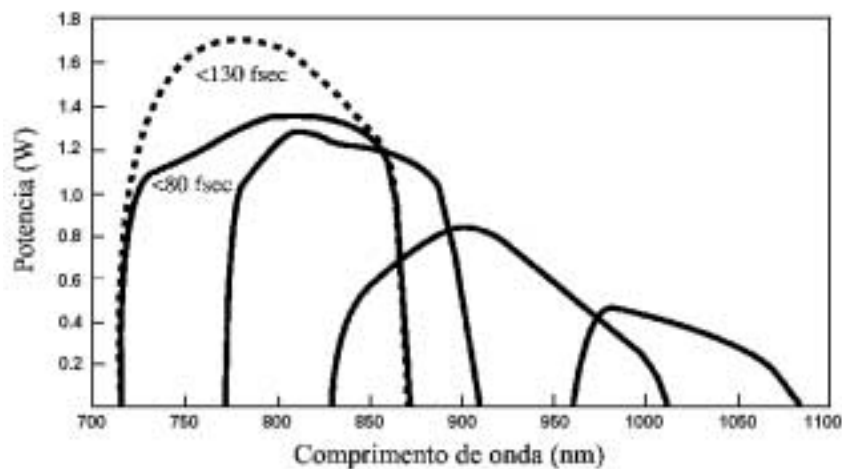


Figura 9: Curva de ganho do “Tsunami”. Trocando as lentes e espelhos pode-se cobrir todo o espectro desde $\approx 0.7\mu\text{m}$ até quase $1.1\mu\text{m}$.

Oscilador Paramétrico, “OPAL”

O princípio de funcionamento do “Opal” é distinto dos outros lasers e está baseado na mistura de ondas em um cristal não-linear “Lithium Triborate” (LBO) como o oscilador paramétrico (“Optical Parametrical Oscillator”, *OPO*). A conversão do comprimento de onda é alcançada mediante uma conversão paramétrica descendente no cristal não-linear (ver fig. 10). Na cavidade, o fóton de bombeio (ω_p) é dividido em dois fótons de menor energia, o “signal” (ω_s) de maior frequência entre os dois e o “idler” (ω_i), com a menor frequência, tal que a energia se conserve

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (\text{com } \omega_s > \omega_i) \quad (1)$$

essa condição também pode ser escrita em função do comprimento de onda como

$$1 / \lambda_p = 1 / \lambda_s + 1 / \lambda_i \quad (2)$$

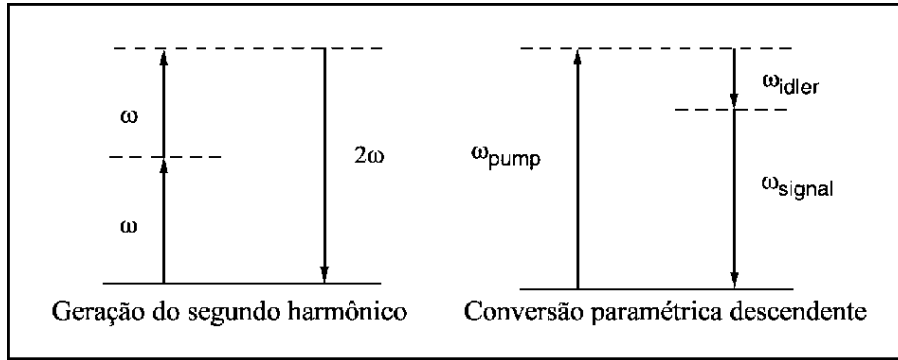


Figura 10: Frequências ópticas no processo de conversão de três ondas

Além da energia, o momento também precisa ser conservado, o que é conhecido como a condição de casamento de fase. Em termos do vetor de onda k essa condição é escrita como

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i \quad (3)$$

onde p , s e i se referem a bombeio, “pump”, sinal, “signal” e “idler” respectivamente.

Essa condição se obtém usando um cristal birrefringente não-linear satisfazendo as condições

$$\vec{\eta}_p \omega_p = \vec{\eta}_s \omega_s + \vec{\eta}_i \omega_i \quad (4)$$

onde $\tilde{n}$ é o índice de refração. Os subíndices se referem ao índice de refração correspondente no comprimento de onda de cada feixe e ao estado de polarização dos mesmos. Esta condição é cumprida para uma orientação determinada do cristal. O “Opal” sintoniza o comprimento de onda da saída mudando a temperatura do cristal, que faz mudar o índice de refração do mesmo. Dessa forma, a eq. 4 é satisfeita para diferentes comprimentos de onda. A fig. 11 mostra a curva de ganho do laser.

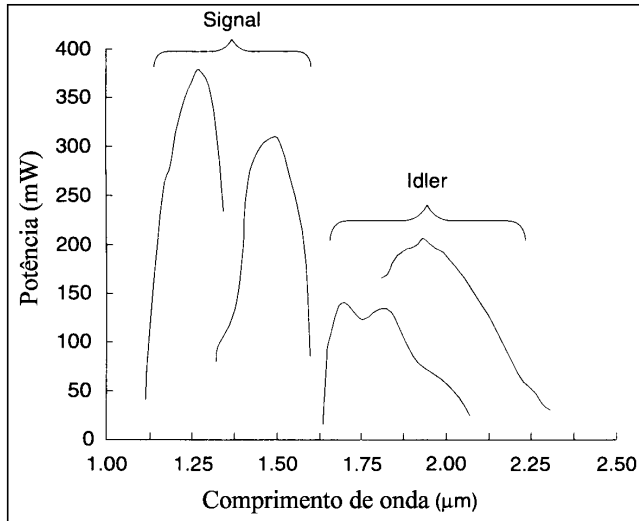


Figura 11: Curvas de ganho do “Opal”.

O “Opal” é um laser bombeado sincronamente por um laser pulsado externo. Isso significa que o “round trip time” na cavidade do “Opal” tem que ter a mesma taxa de repetição do “Tsunami”. A única forma de sincronizar os dois lasers é, então, ajustar o comprimento da cavidade do “Opal”. Como diferentes comprimentos de onda têm velocidades de grupo diferentes (efeito da dispersão), o comprimento da cavidade tem que variar à medida que se modifica o comprimento de onda para ter o mesmo “round trip time” do “Tsunami”.

Em geral, um laser obtém seu ganho através da emissão estimulada em transições entre níveis atômicos ou moleculares diferentes. Essas transições têm larguras de banda inerentes que governam o comprimento máximo de sintonia do laser (lasers de corantes têm um intervalo de sintonia em torno de $\approx 30\text{nm}$ enquanto o Ti:safira tem da ordem de $\approx 300\text{nm}$ de intervalo de sintonia). Como os *OPO* obtêm seu ganho do processo não-linear de conversão de frequência, esse intervalo de sintonia pode ser bem maior, da ordem de 1000nm , limitado mais pela eficiência de conversão e pela qualidade dos espelhos do que pelo mecanismo de conversão em si. Desta forma, este sistema é uma fonte de luz ideal para

fazer espectroscopia, já que além da grande largura de banda, tem uma potência alta comparada com outras fontes (lâmpadas) e permite fazer experimentos com resolução temporal na escala de femtossegundos. Um esquema do laser completo é apresentado na fig. 12 (na fig. 13 apresentamos um esquema básico de um *OPO*). O parâmetro variado para sintonizar o comprimento de onda desejado é a temperatura do cristal que se encontra sobre um aquecedor controlado pelo computador do laser.

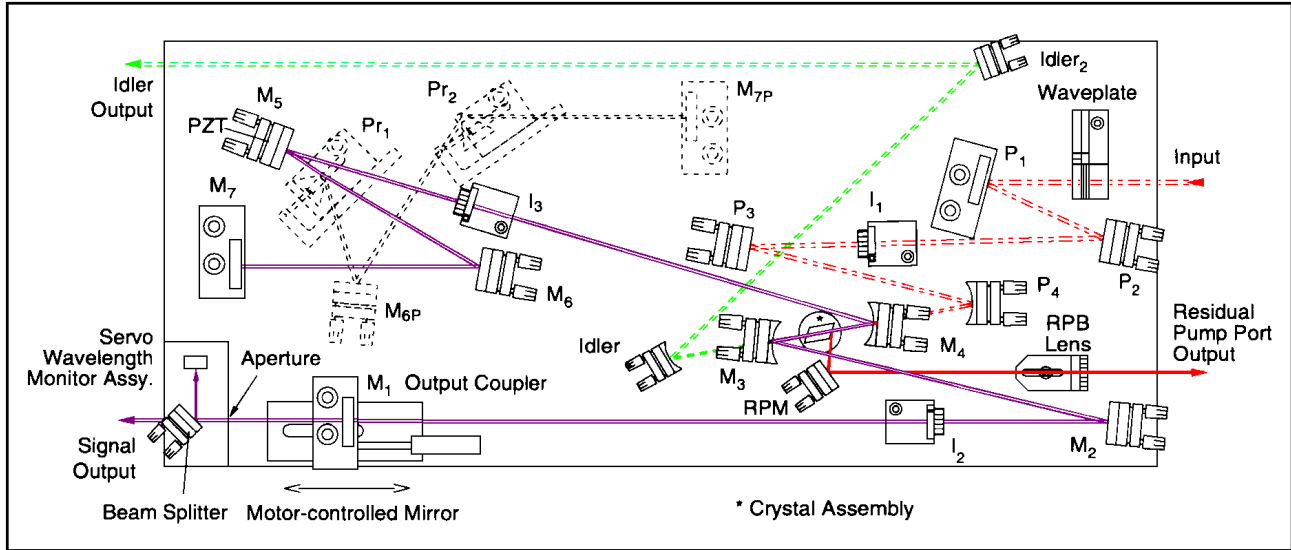


Figura 12: Cavity do “Opal”.

Fazendo uma descrição por partes, o coração do laser é o oscilador, onde se encontra o cristal não-linear. A fig. 13 mostra um esquema do oscilador junto ao esquema de um *OPO*. Os espelhos P1 a P4 servem para direcionar o feixe de bombeio até o oscilador (cristal) que se encontra entre os espelhos M3 e M4.

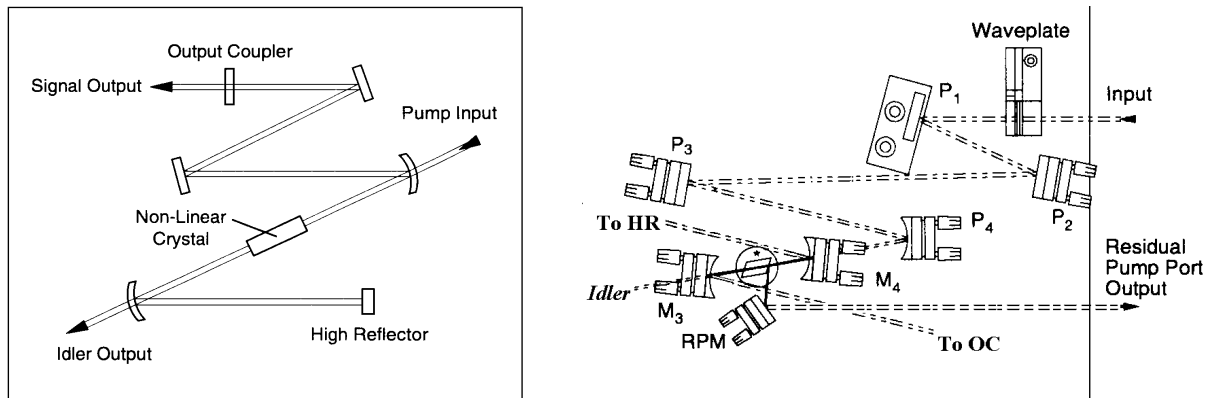


Figura 13: Configuração de um oscilador paramétrico óptico típico e detalhe do oscilador do “Opal”. Os espelhos P1 ao P4 dirigem o feixe até o cristal.

O “Opal” tem duas peças que aumentam ou diminuem o tamanho da cavidade para sincronização com o tamanho da cavidade do “Tsunami”. Uma delas é um motor micrométrico, de movimentos lentos mas com grande amplitude de translação. A outra peça é um piezoelétrico (PZT), de movimentos rápidos, mas com amplitude de translação muito pequena. Ambos componentes são retroalimentados por um fotodetector após uma grade de difração (PD). O sinal de erro para a retroalimentação é a própria potência do feixe do “Opal” que cai drasticamente se a cavidade não está sincronizada. O esquema dessa parte da cavidade se encontra na fig. 14.

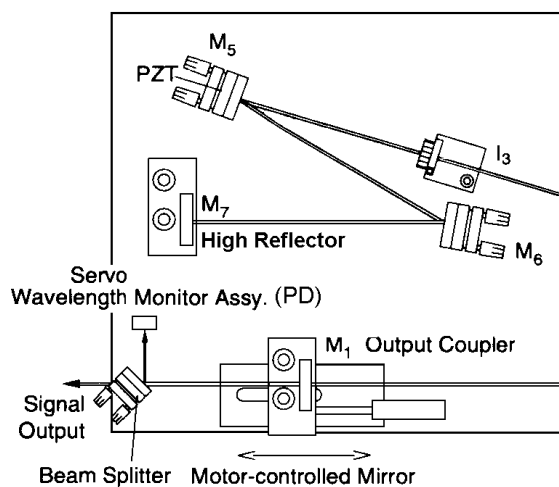


Figura 14: Controle do tamanho da cavidade do “Opal” para estabilizar o comprimento de onda do laser. O motor faz os ajustes grossos e o piezoelétrico os ajustes finos do tamanho da cavidade.

O laser é iniciado fazendo uma varredura com o motor. Depois que o motor encontra uma posição de máximo de potência, o PZT entra em ação e envia um sinal de estabilização, significando que o laser encontrou sua posição de operação estável. Para fazer uma varredura no comprimento de onda, o motor e o PZT são acionados, pois as mudanças de comprimento da cavidade são grandes demais para serem compensados usando só o PZT.

A cavidade do “Opal”, mostrada no esquema da fig. 12, é uma cavidade complexa devido ao fato de incluir a possibilidade de trabalhar tanto na região de comprimentos de onda de $1.3\mu\text{m}$ quanto de $1.5\mu\text{m}$. Para operar em $1.3\mu\text{m}$ é necessário incorporar o par de prismas Pr1 e Pr2 na cavidade para compensar a dispersão de velocidade de grupo que é muito forte nessa região. Na fig.11, a curva mais à esquerda é obtida com o conjunto de $1.3\mu\text{m}$ e o “idler” correspondente é a curva mais à direita. As duas do centro correspondem ao conjunto de $1.5\mu\text{m}$.

Medição de pulsos ultracurtos

A medição de pulsos luminosos com duração menor do que 1ps não é um problema trivial. Não há detectores capazes de acompanhar em tempo real este tipo de sinal, nem tampouco osciloscópios com a largura de banda adequada. Por isso as medições de pulsos de subpicossegundo são feitas de forma indireta, através da técnica de autocorrelação [Bradley e New (1974)]. A técnica mais amplamente utilizada é a de autocorrelação por geração de segundo harmônico [Ippen e Shank (1978), Armstrong (1967) e Sala *et al* (1980)]. Neste tipo de medida é determinada a função de autocorrelação de segunda ordem do pulso luminoso. Esta função de autocorrelação contém toda a informação sobre a duração do pulso (uma vez dada uma forma do pulso), que pode ser deduzida através da análise do sinal medido. O esquema básico é mostrado na fig. 15.

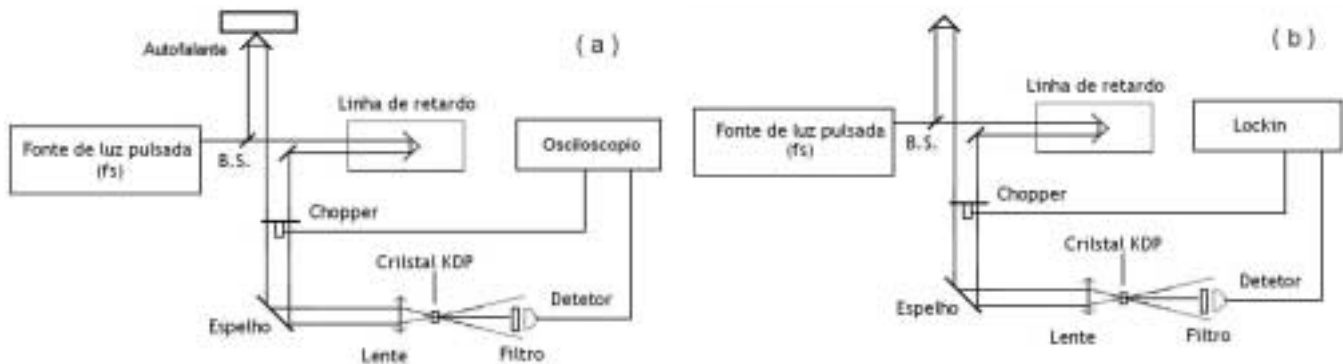


Figura 15: Esquema de dois autocorreladores para ver o pulso no osciloscópio (a) ou capturá-lo no computador usando um “lockin” (b).

A fig. 15 mostra dois esquemas de autocorreladores que são, basicamente, um interferômetro de Michelson, com um dos braços com comprimento variável. Nessas montagens o pulso a ser medido é dividido em dois, e cada uma das metades percorre um braço diferente do autocorrelador. A seguir os pulsos são sobrepostos novamente (os feixes, se forem paralelos, serão recombinados pela lente sobre um cristal gerador de segundo harmônico) e incidem sobre um cristal gerador de segundo harmônico, o qual emite uma quantidade de luz proporcional ao produto das intensidades dos dois pulsos incidentes. O segundo harmônico gerado é coletado no detector e só ocorre quando os dois feixes se

superpõem no tempo e no espaço. Deslocando-se o espelho de um dos braços do autocorrelador varia-se o atraso relativo entre os dois pulsos, mudando assim a quantidade de luz gerada no cristal de segundo harmônico. Mede-se essa intensidade em função do atraso relativo entre os dois pulsos, o que nos fornece a convolução do pulso consigo mesmo. O sinal registrado é, assim, proporcional à função de autocorrelação de segunda ordem

$$G^{(2)}(\tau_d) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t+\tau_d)dt \quad (5)$$

A largura deste sinal é proporcional à duração do pulso, sendo a constante de proporcionalidade dependente da forma exata do pulso. No caso de uma função f tipo gaussiana

$$f(t) = A + B e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2} \quad (6)$$

o fator é 0.707 (isto é porque a convolução de uma função gaussiana, como a apresentada na eq. 6 segundo a eq. 5, é uma nova gaussiana de largura $\sigma / 0.707$). Depois, o valor de σ obtido é transformado para largura $FWHM$ multiplicando σ por 1.6651, e dá como resultado o valor da largura do pulso já corrigido pelo fator 0.707.

O papel do alto-falante é o de variar o comprimento de um dos braços rapidamente, permitindo observar a autocorrelação em tempo real em um osciloscópio, fig. 15.a.. O monitoramento usual do pulso do laser é feito usando esse alto-falante. Já quando se deseja registrar e medir com precisão a duração do pulso, utiliza-se o “chopper” e o estágio de translação controlado pelo motor de passo e um “lockin”, fig. 15.b.. O que se observa no osciloscópio é a curva de autocorrelação em tempo real (usando o sinal que alimenta o alto-falante como “trigger”). Para calibrar a escala do osciloscópio, e medir rapidamente o valor da largura do pulso, desloca-se a linha de retardo com um parafuso micrométrico observando o deslocamento da autocorrelação na tela do osciloscópio. Usando a relação $t = \Delta x/c$, pode-se associar cada divisão da tela a um determinado tempo em femtossegundos (já considerando o fator 1.6651). Para uma medida mais precisa substitui-se o osciloscópio pelo “lockin” e o parafuso micrométrico pelo estágio de translação (motor de passo, onde o passo mínimo corresponde a $1\mu m$) e captura-se a amplitude do sinal de autocorrelação via computador em função da posição do motor (que é transformada em tempo relativo, usando a relação $x = ct$).

O sinal de segundo harmônico também requer que se cumpra a condição de “phase-matching”, como no caso do “Opal”, isto é $n^{2\omega} = n^{\omega}$. Isso é feito em um cristal birrefringente onde o índice de refração muda com a polarização. Basicamente deve-se achar um ângulo de incidência no cristal (θ) em relação aos eixos principais tal que uma combinação dos índices ordinário e extraordinário respeite essa igualdade. Esse ângulo satisfaz a seguinte equação [Yariv (1989)]:

$$\frac{1}{(n_o^{\omega})^2} = \frac{\cos^2 \theta}{(n_o^{2\omega})^2} + \frac{\sin^2 \theta}{(n_e^{2\omega})^2} \quad (7)$$

Note-se que uma direção em 3 dimensões é definida por dois ângulos que chamaremos de vertical e horizontal. Os ângulos são determinados através do máximo do segundo harmônico gerado com uma incidência direta do “Tsunami” no cristal. Como o segundo harmônico é visível, na cor azul-violeta, e intenso, é fácil achá-lo.

O alinhamento do autocorrelador para o feixe do “Tsunami” consistiu do seguinte procedimento. Primeiro, deve-se garantir que os feixes dos dois braços estejam paralelos, e que esse paralelismo não mude à medida que o estágio de translação se move. Isso é feito mantendo os feixes igualmente separados mesmo a distâncias bem longas. Com a experiência percebemos que a melhor forma de garantir o paralelismo dos feixes ao deslocar o motor é acoplando o feixe de bombeio em uma fibra óptica (pois o acoplamento é altamente sensível ao alinhamento) e depois fazer que o feixe de prova seja paralelo ao de bombeio a longas distâncias. O segundo procedimento é para garantir que os dois feixes se cruzem no espaço usando uma lente, até que ambos passem através de um “pin-hole”. Colocamos então o cristal gerador de segundo harmônico na posição do “pin-hole” no interferômetro mantendo o ângulo obtido anteriormente (ângulo do “Phase-Matching”). Variamos o ângulo de incidência até obter o sinal de segundo harmônico de cada um dos feixes. Posicionamos, então, o cristal no ângulo médio entre esses dois e ligamos o alto-falante. Se o alinhamento estiver bem feito basta ir variando o comprimento de um dos braços para que algum sinal apareça nos osciloscópio. Quando esse sinal aparece é facilmente otimizado.

No caso do “Opal” não é possível enxergar o segundo harmônico pois, além da potência de pico ser muito menor do que a do “Tsunami”, o comprimento de onda fundamental é $1.5\mu\text{m}$ e o segundo harmônico cai em $\lambda = 0.75\mu\text{m}$, praticamente não percebido

pelo olho humano. Neste caso repetimos o procedimento anterior só que usando um “chopper” e um “lockin” para capturar os sinais (o que é um procedimento bem mas lento). Depois de otimizar o sinal é possível visualizar as figuras de autocorrelação na tela do osciloscópio ou do computador. As fig. 16 e 17 mostram os resultados obtidos para a autocorrelação nos comprimentos de onda indicados, junto com um ajuste utilizando uma gaussiana para descrever os pulsos. Essas autocorrelações foram obtidas com o uso do “chopper”, “lockin” e estágio de translação.

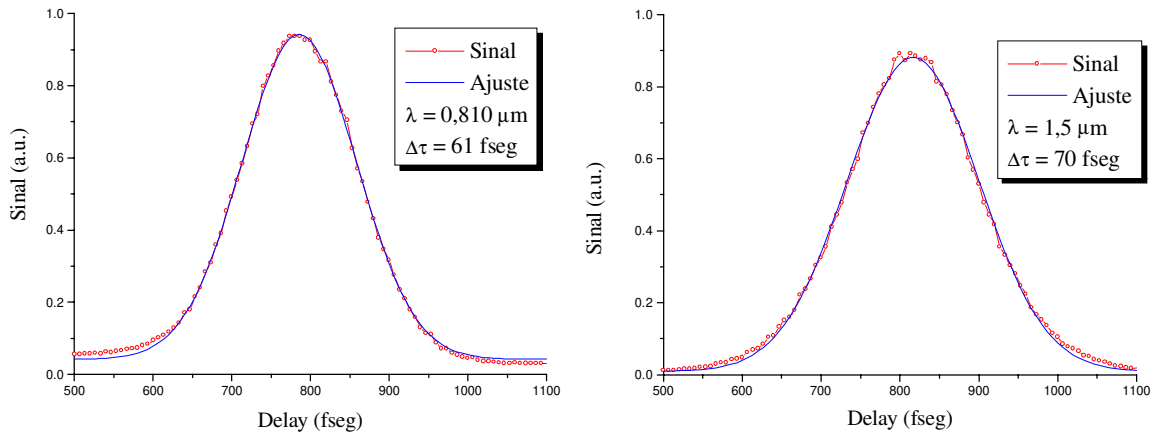


Figura 16: a. Autocorrelação do pulso do “Tsunami” no comprimento de onda de $0.81\mu\text{m}$.
b. Autocorrelação do pulso do “Opal” no comprimento de onda de $1.5\mu\text{m}$.

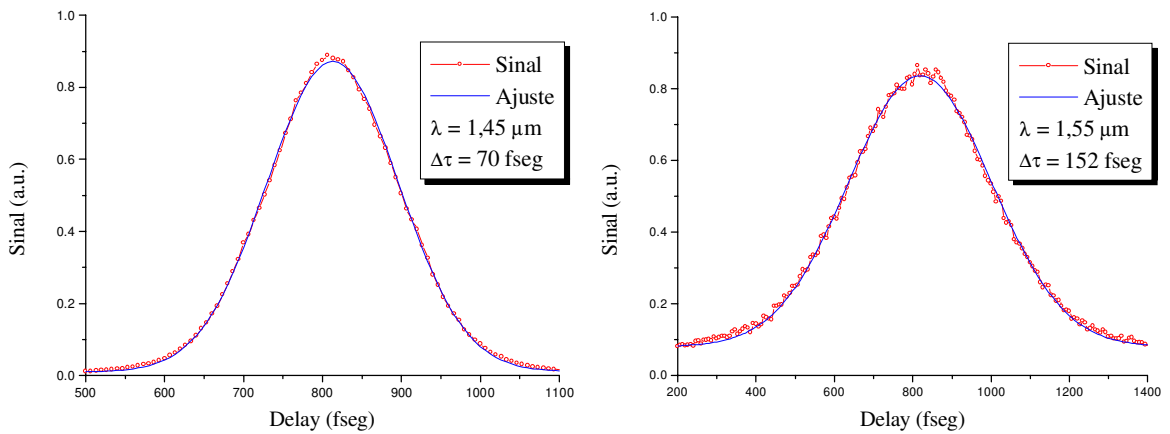


Figura 17: a. Autocorrelação do pulso do “Opal” no comprimento de onda de $1.45\mu\text{m}$.
b. Autocorrelação do pulso do “Opal” no comprimento de onda de $1.55\mu\text{m}$.

Espectrômetro infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)

Para realizar as medidas de absorção óptica utilizou-se um *FTIR* Magna 550, da “Nicolet” (Espectrômetro Infravermelho de Transformada de Fourier) e um criostato de ‘dedo frio’ da “Janis”. Foi preciso modificar a janela de operação do espectrômetro para instalar o criostato sem perder a possibilidade de purgar a câmara com N_2 (que é imprescindível para eliminar as fortes linhas de absorção da água e CO_2 presentes na atmosfera nos comprimentos de onda estudados), assim como fazer um suporte robusto para manter o criostato firme no processo de evacuação e de transferência de Hélio líquido. As janelas de vidro do criostato foram trocadas por janelas de quartzo para obter transparência até o infravermelho longínquo.

O princípio de funcionamento do *FTIR* é baseado no interferômetro Michelson. No interferômetro o feixe de luz atinge o divisor de feixe (B), dividindo a luz em duas direções, sendo aproximadamente a metade da luz refletida no divisor de feixe e dirigida ao espelho fixo (C), e a outra metade, transmitida, é dirigida ao espelho móvel (D). Ao se recombinarem, os feixes interferem construtiva ou destrutivamente, dependendo da posição relativa dos espelhos. Um esquema está mostrado na fig. 18.

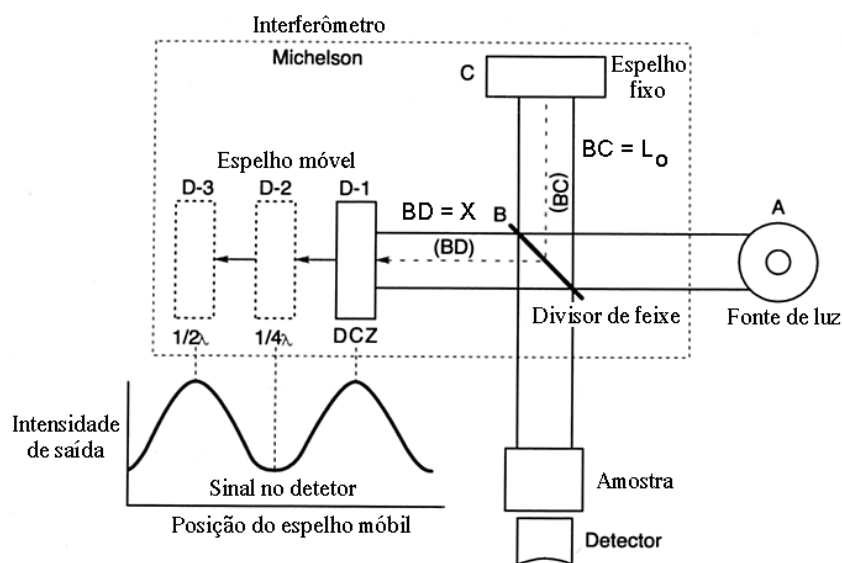


Figura 18: Esquema de funcionamento do *FTIR*. A descrição se encontra no texto.

Para um λ , a diferença de caminho óptico é dada por $2(x-L_0) = 2vt$. Os campos elétricos das duas ondas (dos braços do interferômetro) com intensidade $I(\lambda)$ são escritos como

$$E_1(\lambda) = \sqrt{\frac{I(\lambda)}{2}} e^{i(2kL_0 - \omega t)}, \quad E_2(\lambda) = \sqrt{\frac{I(\lambda)}{2}} e^{i(2kvt + 2kL_0 - \omega t)} \quad (8)$$

Quando os espelhos estão à mesma distância do divisor, os dois feixes percorrem o mesmo comprimento, e em consequência, estão totalmente em fase (distância $BC = BD$). A intensidade do sinal resultante é máxima, ponto chamado de diferença de caminho zero (DCZ). Em forma de equação, para uma posição x do braço móvel

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &= 2\sqrt{\frac{I(\lambda)}{2}} e^{i(2kL_0 - \omega t)} e^{ikvt} \left[e^{ikvt} + e^{-ikvt} \right] / 2 \\ &= 2\sqrt{\frac{I(\lambda)}{2}} e^{i(2kL_0 - \omega t + kvt)} \cos(kvt) \end{aligned} \quad (9)$$
$$I(\lambda, t) = |E_1 + E_2|^2 = 4 \frac{I(\lambda)}{2} \cos^2(kvt) = I(\lambda)[1 + \cos(2kvt)]$$

As ondas cosenoidais produzidas pela fonte e moduladas pelo interferômetro aparecem no detector como um interferograma, a assinatura da intensidade versus a posição do espelho. O interferograma é composto pela soma de todos os comprimentos de onda. A partir da eq. 9, filtrando a componente DC, e integrando para um contínuo de $\lambda = 2\pi / k$, o sinal em função do tempo é dado por

$$S(t) = \int_0^\infty I(k) \cos(2kvt) dk \quad (10)$$

ou seja, $S(t)$ é a transformada de Fourier de $I(k)$. O sinal do detector é enviado ao computador e convertido num espectro através da Transformada de Fourier (FT). A fórmula calcula a amplitude de cada componente do espectro. A amplitude dá a intensidade para cada comprimento de onda da luz incidente.

Vale a pena notar que aqui é válida a relação de incerteza para transformadas de Fourier, $\Delta k \Delta x > 1/2$. Para aumentar a resolução em k é preciso aumentar a varredura em x , ou seja, a excursão total do espelho móvel.

Na fig. 19 mostramos uma foto do sistema funcionando.

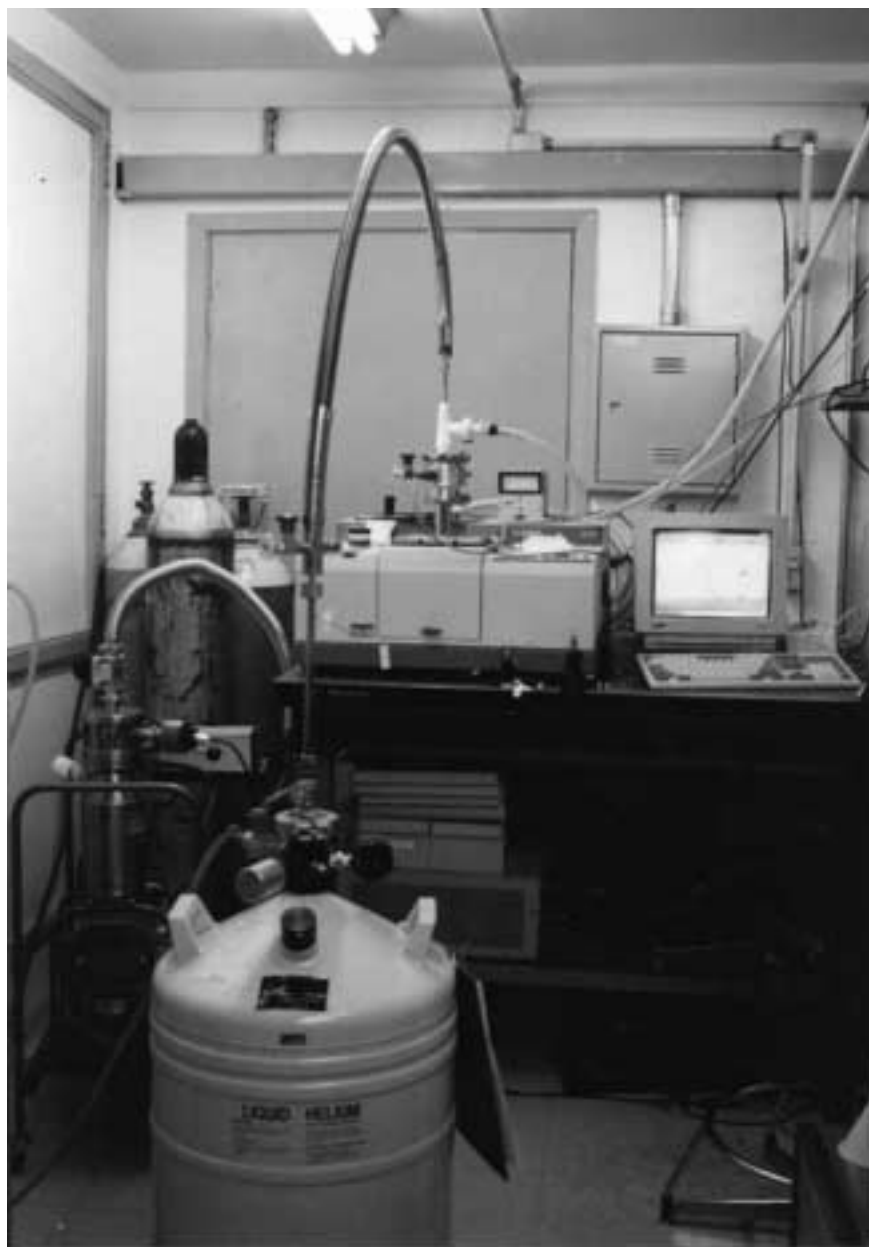


Figura 19: Foto do *FTIR* em funcionamento trabalhando a baixas temperaturas. Notar o “dewar”, a linha de transferência e gelo no topo do criostato.

Técnica de medida usando “lockin”

A técnica de medida usando “lockin” é usada principalmente para detectar sinais *ac* muito pequenos. Um amplificador “lockin” pode fazer medidas muito precisas de sinais pequenos ainda quando estejam junto a sinais de ruído até 100 vezes maior. Um “lockin” é um filtro com uma largura de banda super estreita que é sintonizada à frequência do sinal a medir. Tal filtro rejeita quase todo o ruído tal que o sinal possa ser medido. Uma medida típica de “lockin” pode ser de um sinal de 10KHz com largura de linha de 0.01Hz. Este ‘filtro’ tem um valor Q (fator de mérito) = 10^6 . Além das propriedades de filtro, o “lockin” proporciona ganho. Por exemplo, sinais de 10nV podem ser amplificadas para produzir uma saída de 0-10V.

Para descrever melhor o funcionamento, usamos um exemplo. Suponhamos que se queira medir a resistência de um material, que dissipa pouquíssima potência. Se a resistência do material é 0.1Ω e a corrente é restrita a $1\mu A$, teremos um sinal de 100nV no resistor. Existem muitas fontes de ruído que podem ser muito maiores que este sinal (o ruído entre 50Hz e 60Hz pode ser até 1000 vezes maior).

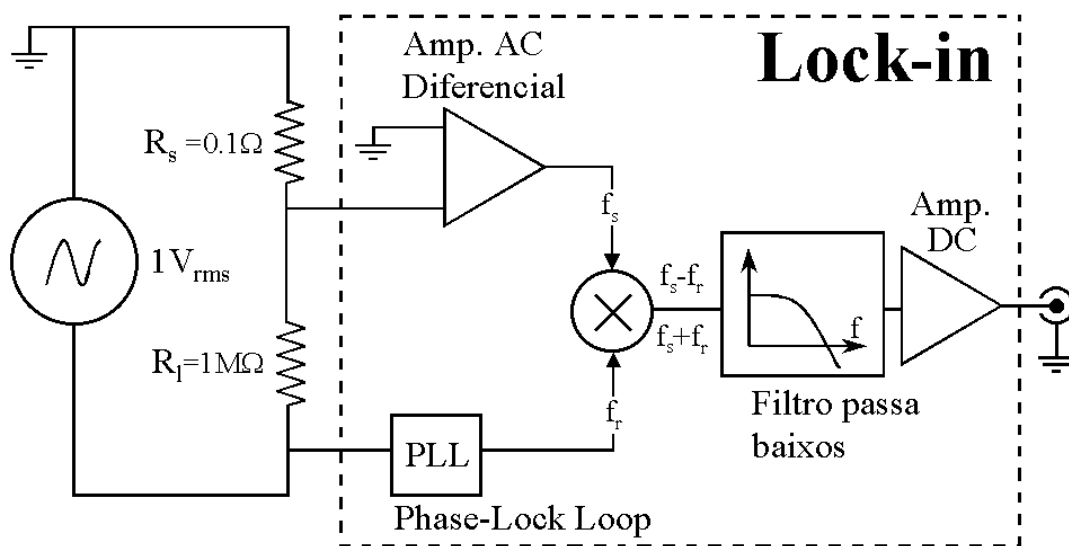


Figura 20: Esquema do funcionamento do “lockin” para o exemplo explicado no texto.

Dois sinais são inseridos no “lockin”. O sinal de 1Vrms é usado como referencia para dizer ao “lockin” a freqüência exata do sinal de interesse. O “Phase-Lock Loop” (*PLL*) do “lockin” seguirá esta freqüência automaticamente. O *PLL* tem duas saídas, $\cos(\omega_r t)$ e $\sin(\omega_r t)$.

O sinal da amostra, $V_s \sin(\omega_s t + \phi)$, é amplificado por um amplificador diferencial AC. A saída do amplificador é multiplicada pelas saídas do *PLL*. Esta multiplicação produz um deslocamento de freqüência da freqüência de entrada ω_s , pelo valor da freqüência de referencia, ω_r , obtendo na saída

$$V_1 = V_s \cos(\omega_r t) \cdot \sin(\omega_s t + \phi) = \frac{1}{2} V_s \sin[(\omega_r + \omega_s)t + \phi] + \frac{1}{2} V_s \sin[(\omega_r - \omega_s)t + \phi]$$

$$V_2 = V_s \sin(\omega_r t) \cdot \sin(\omega_s t + \phi) = \frac{1}{2} V_s \cos[(\omega_r - \omega_s)t + \phi] - \frac{1}{2} V_s \cos[(\omega_r + \omega_s)t + \phi]$$

Os sinais V_1 e V_2 passam pelo filtro passa-baixo, eliminando a componente de freqüência soma. A componente de freqüência diferença é amplificada no amplificador DC.

Para sinais que estão em fase com o sinal de referência, o sinal V_1 será máximo e V_2 será zero. Se a fase não for nula, $V_1 \approx \cos(\phi)$ e $V_2 \approx \sin(\phi)$. A amplitude é dada por $R = [(V_1)^2 + (V_2)^2]^{1/2} \approx V_s$ independente do valor da fase ϕ . A fase da saída é definida como $\phi = -\tan^{-1}(V_2/V_1)$. Assim, o “lockin” pode medir a amplitude e a fase do sinal, mesmo que o sinal de entrada tenha ruído muitas vezes maior que o sinal de interesse.

Como um filtro passa baixo tem a propriedade de integrar o sinal, este processo pode também ser explicado como

$$\begin{aligned} \int_0^\tau V_s \sin(\omega_s t + \phi) \sin(\omega_r t) dt &= \frac{1}{2} \int_0^\tau V_s \cos[(\omega_s - \omega_r)t + \phi] dt - \frac{1}{2} \int_0^\tau V_s \cos[(\omega_s + \omega_r)t + \phi] dt \\ &= \frac{1}{2} \frac{\sin[(\omega_s - \omega_r)\tau + \phi]}{(\omega_s - \omega_r)} - \frac{1}{2} \frac{\sin[(\omega_s + \omega_r)\tau + \phi]}{(\omega_s + \omega_r)} \end{aligned} \quad (11)$$

A componente de sinal de freqüência de soma é negligível pela soma do denominador. O tempo de integração, τ , pode ser escrito em função da quantidade de ciclos da freqüência de referência, $\tau = n \cdot 2\pi / \omega_0$, então $\Delta\omega = 2\pi / \tau = \omega_0 / n$ é largura de banda que o “lockin” deixa passar. Desta forma, quanto maior o tempo de integração utilizado, mais se filtram as freqüências indesejadas que se encontram ao lado da freqüência do sinal que

queremos capturar. Por outro lado, esse tempo de integração define o tempo mínimo sem variações no sinal necessário para a filtragem do ruído, definindo o tempo total de uma varredura. A regra prática é que cada passo de variação do sinal (ao deslocar o motor de passo micrométrico nos experimentos de autocorrelação ou bombeio&prova ou a grade de difração nos experimentos de *PL*) seja igual ao tempo de integração. Isso significa que para obter 200 pontos (uma boa resolução para um gráfico) se requer 200s para um tempo de integração de 1s.

Quanto ao ruído, a densidade de potência de um ruído não térmico depende da frequência, geralmente caindo com $1/f$ (“flicker” ou “excess noise”, [Millman e Halkias (1972)]). Isso significa que pode-se usar largura de banda maior em frequências mais altas. Essa é a grande vantagem do “Lockin” RF, que opera na faixa de MHz. Aumentar a frequência por um fator 1000 significa que a amplitude do ruído $1/f$ cai por um fator 30, permitindo integrar em tempos 30 vezes menores para obter a mesma quantidade de ruído, ou melhorar a razão sinal ruído por um fator de 30 para o mesmo tempo de integração. Essas possibilidades são muito importantes nas situações em que é necessário diminuir o tempo de integração para aumentar a velocidade de aquisição de dados. A aquisição dos 200 pontos do exemplo acima pode ser feita em apenas 7s usando um tempo de integração 30 vezes menor.

Modulador acusto óptico (MAO)

O princípio de funcionamento do modulador pode ser entendido da seguinte forma: um sinal elétrico gera uma onda acústica no cristal que modifica localmente seu índice de refração. A variação do índice de refração depende da intensidade da onda acústica. Essa modulação cria uma grade de difração que deflete o feixe incidente. Existem dois tipos de moduladores acusto-ópticos, os de onda estacionária e os de onda viajante. No caso de onda acústica estacionária a grade de difração gerada fica fixa no espaço e o feixe defletido tem a mesma frequência do incidente. Já no caso de onda viajante, o feixe é defletido com a frequência aumentada ou diminuída pela frequência da modulação. O processo pode ser também entendido qualitativamente considerando que as ondas viajantes transportam energia e momento e interagem com os fótons. Ao interagir, o fóton troca momento e energia com a

onda viajante tendo como resultado um feixe defletido em um ângulo θ (relacionado a Δk) com uma diferença de energia ($\hbar\Delta\omega$). A onda estacionária não transporta energia atuando apenas como uma grade de difração estática. Para entender esse fato considere uma onda plana da forma

$$\exp\left(i\left(\frac{2\pi x}{\lambda_o}n(k_{mod}x - \omega_{mod}t) - \omega_o t\right)\right) \quad (12)$$

onde o índice de refração n depende da amplitude local da onda acústica da forma

$$n(k_{mod}x - \omega_{mod}t) = n_o + \Delta n \cos(k_{mod}x - \omega_{mod}t) \quad (13)$$

O espectro de frequência da luz difratada é obtido através da transformada de Fourier da mesma.

$$I(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\left[\frac{2\pi x}{\lambda_o}n_o + \frac{2\pi x}{\lambda_o}\Delta n \cos(k_{mod}x - \omega_{mod}t) - \omega_o t\right]} e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (14)$$

O resultado da simulação é apresentado na fig. 21, onde utilizamos os seguintes valores: $\omega_o = 1\text{GHz}$, $\omega_{mod} = 10\text{MHz}$. O efeito é um feixe defletido com uma frequência $\omega_o \pm \omega_{mod}$ na direção $k \pm k_{mod}$ respectivamente.

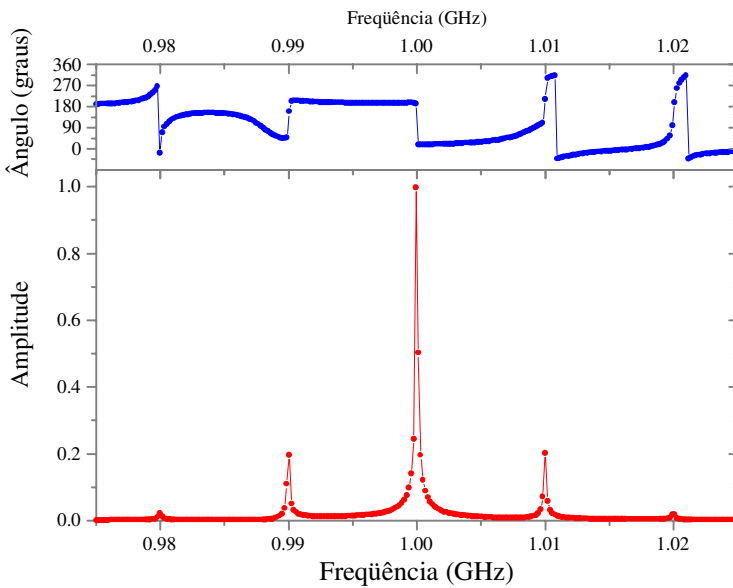


Figura 21: Simulação do efeito do modulador. Os parâmetros são $\omega_o = 1\text{GHz}$, $\omega_{mod} = 0.01\text{GHz}$.

O modulador é fabricado pela “Brimrose”, com as seguintes características: deslocamento de frequência de 210MHz, correspondendo a 7.5mrad de deflexão do feixe difratado. O modulador não precisa ser refrigerado, e tem camada anti-reflexo para $\lambda = 1.5\mu\text{m}$.

Programas em Labview

Quase todos os nossos equipamentos foram controlados através do software *Labview*. Na fig. 22 mostramos parte da programação básica e na fig. 23 o painel frontal do aparelho, simulando um “lockin” SR530, onde se pode acionar qualquer comando como se fosse através do painel frontal. O “lockin” SR530 foi usado em quase todos os experimentos, p.e.: capturar o sinal de fotoluminescência, bombeio&prova, etc.

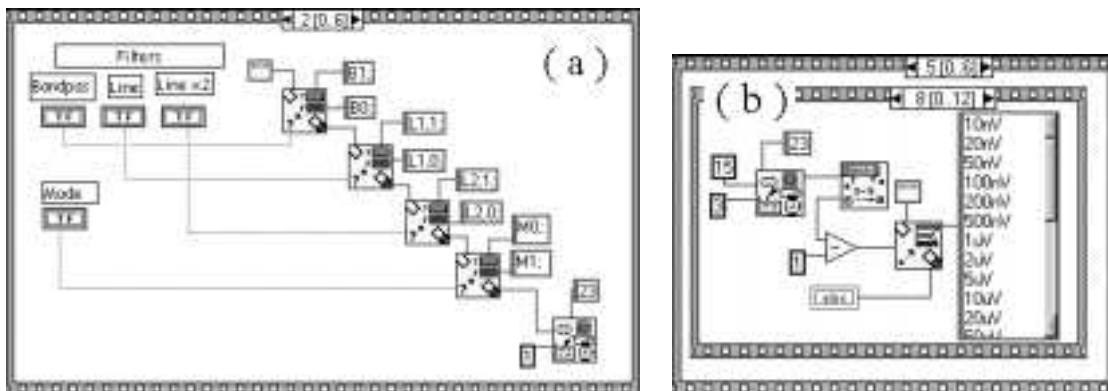


Figura 22: Programa em Labview. Notar que a programação é visual. **a.** programação para o envio de comandos para o “lockin”; **b.** processo de verificação da configuração escolhida.



Figura 23: aparência do painel frontal do programa para controlar o “lockin” SR530.

A fig. 22.a. mostra o envio dos comandos para selecionar os filtros usados no “lockin”. A parte b. mostra o processo de análise da resposta da escala sendo usada no “lockin”, e a resposta sendo convertida para a escala correspondente em voltagem.

Outros equipamentos usados

Criostatos: “Janis”, modelo STVP – 100 (jato de Helio), e modelo ST- 300 (dedo frio);

Controladores de temperatura: “LakeShore” modelo 320;

Detectores: “Judson” modelo J16 (germanio refrigerado com N_2 :liq), modelo J12D ($InAs$ refrigerado com N_2 :liq) com preamplificador PA-9. “Thorlabs” DET3-GE (Ge). “Thorlabs” PDA400 ($InGaAs$, com cinco pontos de amplificação). “Thorlabs” D400FC ($InGaAs$, acoplamento a fibra óptica).

Osciloscópio: “Tecktronic” 2221A (100MHz);

“Lockins”: SR530, SR830 (Digital “lockin”) e SR844 (Digital RF “lockin”) da “Stanford Research Systems”;

“Choppers”: SR540, da “Stanford Research Systems”.

Capítulo 3. Sistemas experimentais

Medidor de frequência: “Minipa” MF-7150 (para controlar a frequência do oscilador do “Tsunami”).

Controlador de motor de passo: ITL09, da “Microcontrole”, e motores de passo modelo UE31PP (passo de 1 μ m, deslocamento total de 5cm).

Assim encerramos a descrição dos principais equipamentos utilizados, com suas características e princípios de funcionamento.

Capítulo 4. Experimentos de absorção, PL, FLN e PLE.

A largura exibida dos espectros de absorção dos PQ é, nas melhores amostras de PbTe, aproximadamente 80meV (ou $\Delta E / E \approx 10\%$). Essa largura de linha depende de dois fatores: alargamento homogêneo e inhomogêneo. O alargamento homogêneo corresponde à largura de linha observada em uma transição para um único PQ . Esta largura depende inversamente do tempo de vida da transição, e é bem descrito com uma linha Lorentziana, para um sistema isolado [Yu e Cardona (1996)]. Esse tempo de vida depende das colisões, principalmente com fônons, cuja população depende da temperatura. Dessa forma, essa largura pode ser tão estreita para um único PQ como $\approx 50\mu\text{eV}$ a 6K [Bonadeo *et al* (1998)] até 80meV em PQ de CdTe a 300K [Redigolo *et al* (1999)]. No cálculo apresentado no capítulo 2 mostramos que os níveis de energia para um tamanho determinado deveriam ser um conjunto de funções delta de Dirac. Mas como na amostra temos uma distribuição de tamanhos, cada PQ da distribuição contribui com um conjunto de deltas, tendo como resultado, para uma distribuição gaussiana de PQ , uma distribuição quase gaussiana em energias (uma dispersão de tamanhos de $\Delta r/r = 8\%$ corresponde a $\Delta E/E = 8,2\%$ para o estado de menor energia de PQ de PbTe). O efeito de alargamento do espectro devido a tamanhos diferentes de PQ é chamado de alargamento inhomogêneo.

A caracterização inicial dos PQ numa matriz vítrea é a espectroscopia de absorção e foi desta forma que se descobriram os pontos quânticos [Ekimov e Onushchenko (1982)].

Mas esta técnica dá como resultado o espectro alargado inhomogeneamente, já que excita todos os pontos quânticos ao mesmo tempo. Sendo impossível reduzir esse alargamento, estudamos o comportamento dos vidros a baixas temperaturas (temperatura de hélio líquido, que por conveniência chamaremos de 5K) esperando observar uma redução da largura da linha de absorção por redução do alargamento homogêneo. Nestes experimentos observamos que os espectros obtidos a 5K mostraram um pequeno aumento da largura (ou aparição de uma assimetria) no espectro de absorção e que o deslocamento ao aumentar a temperatura é marcadamente diferente para amostras de diferentes distribuições de tamanhos [Olkhovets *et al* (1998)]. Comprovamos que tal assimetria é real fazendo experimentos de absorção diferencial térmica. Tendo suspeitas de que o aumento da largura poderia estar relacionado com efeitos de “stress-strain” na amostra pela diferença de dilatação térmica do vidro e do *PQ*, fizemos experimentos de absorção com pressão. Também fizemos experimentos de fotoluminescência (*PL*) para observar alguma anomalia na emissão. No experimento de *PL* iluminamos a amostra com uma energia bem maior que a energia da primeira transição óptica e fazemos uma varredura (coletando a luz emitida pela amostra) perto daquela transição. Neste experimento pudemos observar que o deslocamento entre a absorção e *PL* a 5K depende também do raio médio da distribuição de tamanho. Esse efeito é sinônimo de renormalização do “band gap” (*BGR*), e foi observado em amostras de CdTe [Espinoza (1996) e Andrade (1997)]. Quanto à assimetria observada no espectro de absorção, como o experimento prova todos os *PQ* ao mesmo tempo, não ganhamos muito mais resolução que a obtida nos espectros de absorção. Ficou claro, então, que se desejamos obter maior resolução para entender a assimetria presente no espectro de absorção a 5K, teríamos que realizar outro tipo de experimentos onde possamos selecionar uma parte da distribuição dos pontos quânticos presentes na amostra, diminuindo o alargamento inhomogêneo. Assim decidimos fazer experimentos de “Fluorescence Line Narrowing”, (*FLN*, estreitamento da linha de fluorescência) e “Photoluminescence Excitation Spectroscopy” (*PLE*, fotoluminescência de excitação).

Apresentamos os experimentos realizados em duas categorias: primeiro os experimentos onde é possível diminuir só o alargamento homogêneo (absorção, absorção diferencial térmica, absorção em função da pressão e *PL*). Depois apresentamos os experimentos onde também é possível eliminar parte do alargamento inhomogêneo (*FLN* e *PLE*).

1. Medidas de absorção, absorção diferencial, absorção em função da pressão e PL.

Os experimentos de absorção e luminescência dão como resultado o espectro alargado inhomogeneamente já que estamos provando todos os PQ ao mesmo tempo. No experimento de PL isto se deve a que excitamos a amostra usando um laser contínuo com uma energia muito acima da primeira transição. Mesmo que a largura do laser seja nula comparada com a distribuição dos PQ , todos eles acabam sendo excitados, já que o laser é absorvido nos níveis mais altos de energia onde a separação entre os mesmos diminui consideravelmente. Do comportamento da largura da absorção em função da temperatura extraímos uma estimativa da largura homogênea e inhomogênea presente nas amostras.

1.1.1. Medidas de absorção. Modelo matemático e espectros obtidos.

Modelamos a absorção, α , como uma soma de três funções gaussianas e uma linha de base

$$\alpha = Af_1 + Bf_2 + Cf_3 + D + Gx + Hx^2 + Jx^3 \quad (1)$$

Sendo A, B, C, D, G, H, J parâmetros lineares e as funções f_1, f_2, f_3 descritas por:

$$f_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp - \frac{1}{2}[(x - x_{oi})/\sigma_i]^2 \quad (2)$$

Os parâmetros não-lineares são $x_{o1}, x_{o2}, x_{o3}, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, que serão encontrados pelo método dos mínimos quadrados. Também é incluído um “background” cúbico, que é um procedimento habitual [Norris *et al* (1996a, 1996b)].

A fig. 1 mostra um espectro de absorção típico (para a amostra tratada por 300min a 535°C) obtido a 5K. Observou-se que o “shift” com a temperatura aumenta ao diminuir o tamanho do ponto quântico. Note-se a assimetria da linha do espectro de absorção. O apêndice 1 mostra como se calcula o erro no ajuste não-linear.

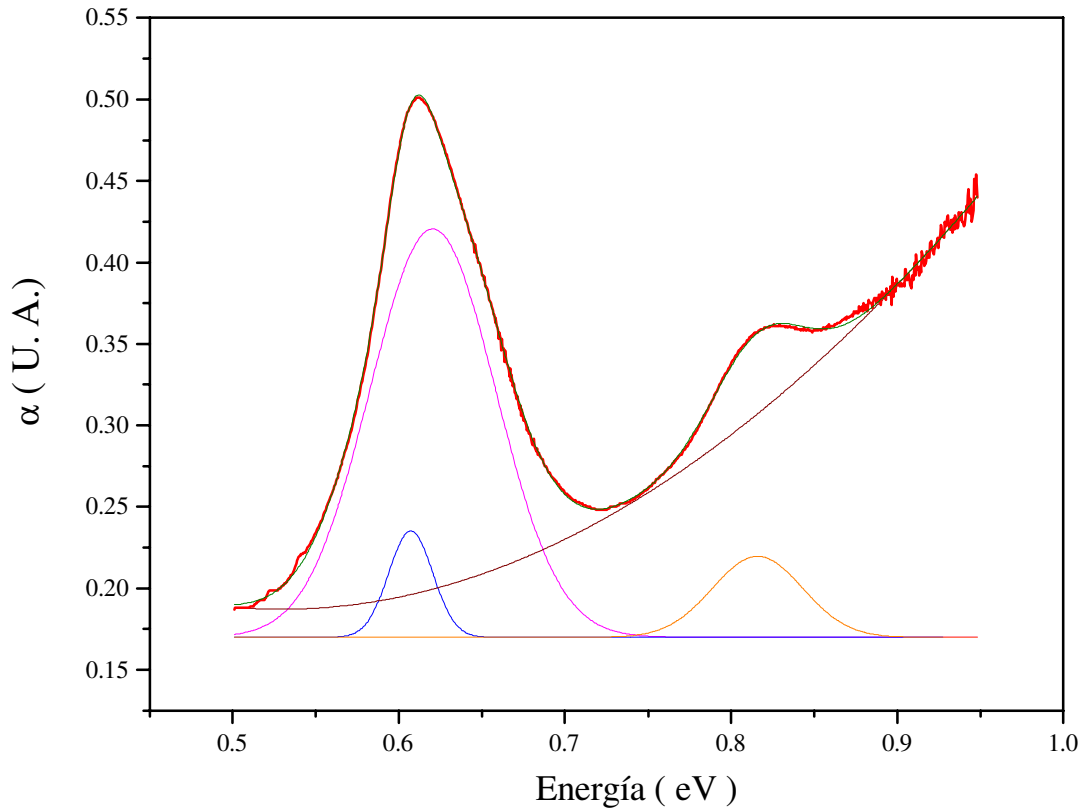


Figura 1: Espectro de absorção a 5K e ajuste com linhas gaussianas: α em vermelho, termos cúbicos em marrom e três linhas gaussianas (rosa, azul e laranja). Ajuste em verde. Amostra 535°C, 300min.

As figuras 2.a., 2.b. e 3 mostram um quadro geral do comportamento da primeira transição óptica. Na fig. 2.a. apresentamos o gráfico da posição das duas linhas que formam o estado fundamental em função da temperatura, e na parte b., a largura das linhas *FWHM* (largura total a metade de altura) correspondente. Nota-se que a posição das duas linhas variam da mesma forma, o que não acontece com a suas larguras. Enquanto a linha mais larga fica quase constante em torno de 90meV, a linha mais estreita aumenta quase 50% do valor inicial. Já as amplitudes mostram um comportamento inverso (fig. 3), a linha mais larga decresce a amplitude e a mais estreita permanece quase constante.

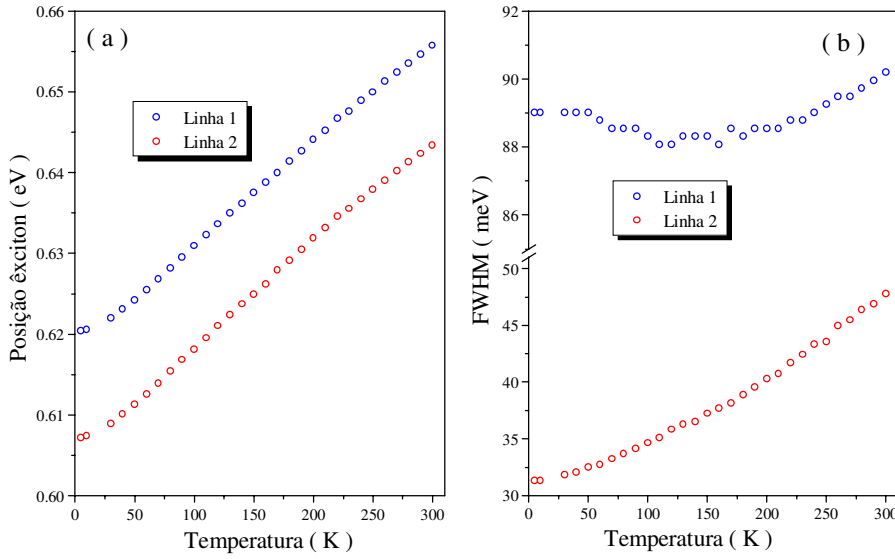


Figura 2: a.

Posição das linhas em função da temperatura. **b.** largura *FWHM* das mesmas em função da temperatura.

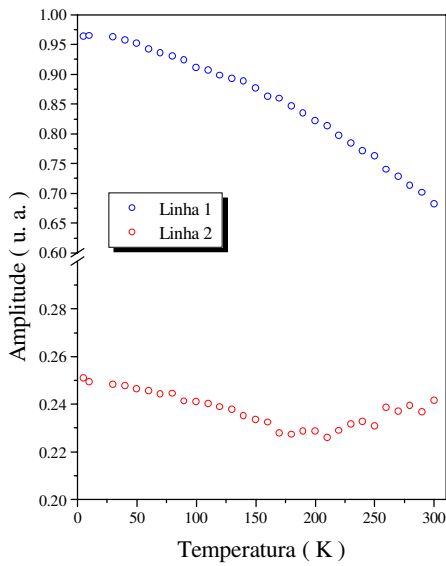


Figura 3: Variação da amplitude das

duas linhas (normalizada) em função da temperatura. Notar que a linha 2 quase não tem variação.

Esse estudo foi repetido para amostras de 150min e 105min de tratamento térmico a mesma temperatura. A fig. 4.a. mostra a variação da posição do pico de absorção em função da temperatura para as três amostras da mesma série (a temperatura de preparação é 535°C). A fig. 4.b. mostra a variação da energia de confinamento em função da temperatura. Nesse contexto definimos energia de confinamento como a posição do máximo de absorção E_p subtraída da energia do “gap” E_g ($E_c = E_p - E_g$). A variação da energia do “gap” com a temperatura é $dE_g / dT = 420 \mu\text{eV/K}$. A variação observada experimentalmente em *PQ* é muito menor que a do “gap” (ver fig. 4.a.)

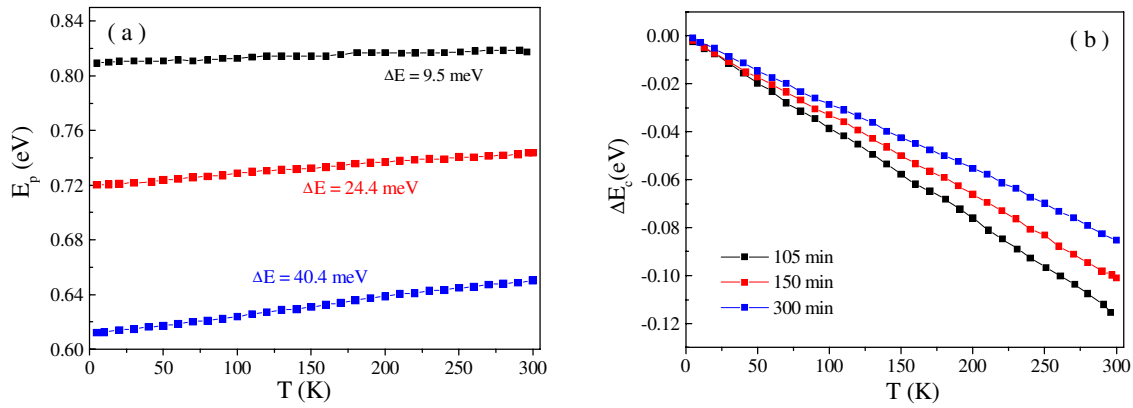


Figura 4: **a.** Variação da posição do pico de absorção em função da temperatura para as amostras de 300min (azul), 150min (vermelho) e 105min (preto); **b.** Variação da energia de confinamento com a temperatura para as mesmas amostras.

Uma interpretação possível para a essa disparidade viria do efeito de “stress-strain” do PQ com a matriz vítrea. A dependência da energia do “gap” pode ser descrita em função do parâmetro de rede a como $E_g(a(T))$, onde a varia com a temperatura devido à dilatação térmica. Para um PQ em uma matriz vítrea, o tamanho do mesmo estará determinado pelo equilíbrio entre a força de contração (dilatação) térmica e a constante elástica dos materiais (ver esquema na fig. 5).

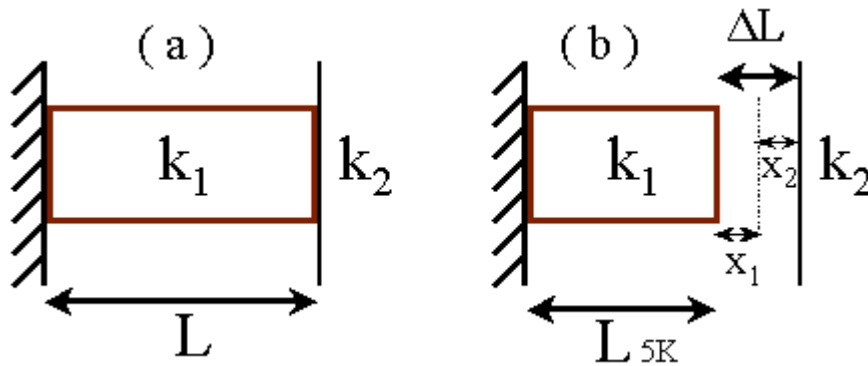


Figura 5: Esquema unidimensional para representar o equilíbrio entre forças atuantes no PQ ao ser resfriado até 5K; **a.** situação de equilíbrio a temperatura de cristalização, **b.** variação de tamanho devido à contração (dilatação) térmica.

Ao ser resfriado o material, o tamanho do PQ com o extremo direito livre seria L_{5K} , pelo efeito de contração (dilatação) térmica. Como a dilatação térmica do vidro é muito

menor que a do PQ , a posição de equilíbrio depende das constantes elásticas do material do PQ e do vidro, marcado com a linha de pontos na fig. 5.a. Em forma de equação temos

$$k_1 x_1 = k_2 x_2, \Rightarrow x_2 = k_1 / k_2 x_1 \quad (3)$$

Desta forma o deslocamento ΔL pode ser escrito em função de x_1 como

$$\Delta L = x_1 + k_1 / k_2 x_1 \Rightarrow x_1 = k_2 / (k_1 + k_2) \Delta L \quad (4)$$

Podemos observar dois limites, sendo o primeiro

$$k_2 \gg k_1, \Rightarrow x_1 = \Delta L \Rightarrow \Delta a = 0 \quad (5)$$

onde temos como resultado que $\Delta E_g(a(T)) = 0$, porque não temos variação no parâmetro de rede. Neste limite os níveis de energia não variam com a temperatura, resultado coerente com o observado para PQ pequenos. O outro limite possível é

$$k_1 \gg k_2, \Rightarrow x_1 = 0 \quad (6)$$

e temos como resultado que $\Delta E_g(a(T)) = \Delta E_g(a(T))_{bulk}$, ou seja, a variação com a temperatura do E_g igual ao material “bulk”. A fig. 6 mostra dE_p / dT para as amostras estudadas junto com o valor “bulk” do PbTe. Esta figura mostra como o confinamento vai anulando a variação esperada do material com a temperatura.

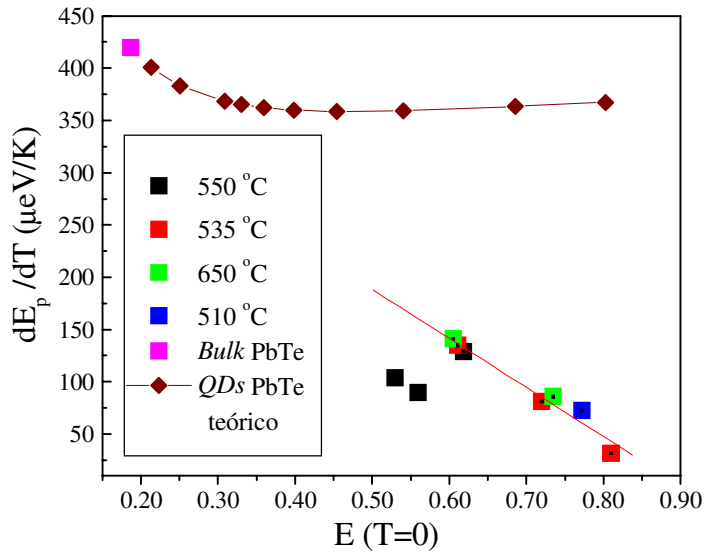


Figura 6: Variação da posição do pico de absorção em função do confinamento quântico e cálculo da variação esperada (ver cálculo dos níveis de energia, capítulo 6).

Outra informação importante que pode ser extraída do comportamento da absorção com a temperatura é a variação da largura de linha do espectro de absorção dos *PQ* e uma estimativa do alargamento homogêneo. Como os dados obtidos da fig. 2.b. apresentam um comportamento irregular, fizemos um novo ajuste para o lado de menor energia do espectro de absorção usando uma função gaussiana e uma constante como linha de base. Apresentamos dois desses ajustes, um a baixa temperatura e outro para 300K (fig. 7).

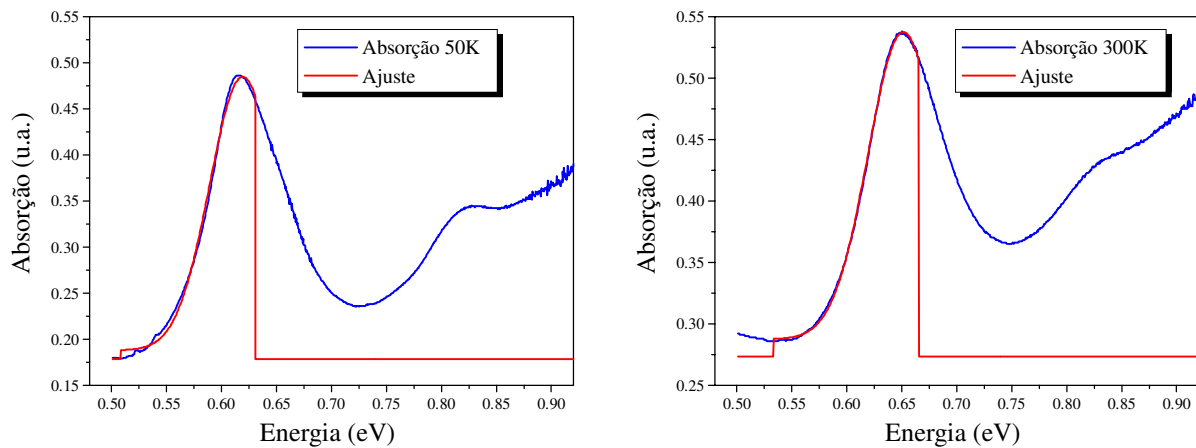


Figura 7: Espectros de absorção para uma amostra de *PQ* de PbTe e ajuste usando uma função gaussiana e uma constante para os experimentos realizados a 50K e 300K.

A largura de linha é composta pela convolução entre o alargamento homogêneo e inhomogêneo, obtendo como resultado para a largura total

$$\Gamma_{Tot}(T) = \sqrt{\Gamma_{Inhom}^2 + \Gamma_{Hom}^2(T)} = \sqrt{\Gamma_{Inhom}^2 + \frac{\Gamma_H^2}{[\exp(T_0/T) - 1]^2}} \quad (7)$$

Forçando a T_0 ser a temperatura correspondente ao fônon LO ($15\text{meV} \approx 170\text{K}$), obtemos $\Gamma_{Inhom} = 70.8\text{meV}$ e $\Gamma_{Hom} = 20.3\text{meV}$. Os resultados são apresentados na figura 8, junto com um ajuste para a função da largura total, eq. 7.

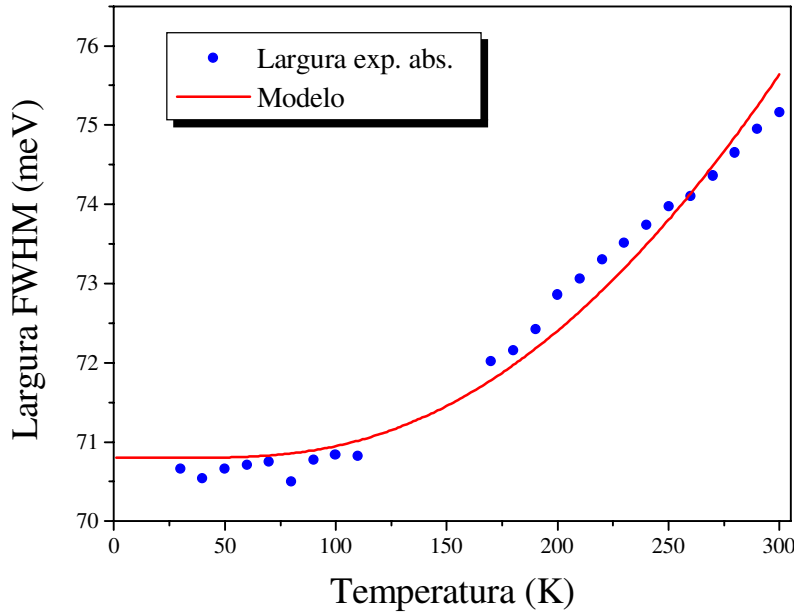


Figura 8: Largura FWHM dos espectros de absorção e modelo para descrever a largura total da linha de absorção.

As estimativas do alargamento homogêneo e inhomogêneo serão usadas neste e no próximo capítulo, quando estudaremos as amostras de *PQ* em função da temperatura usando técnicas que permitem diminuir o alargamento inhomogêneo (experimentos de *FLN*, *PLE* e bombeio&prova). Uma vez que o alargamento inhomogêneo é reduzido a um valor da ordem de grandeza do alargamento homogêneo a 300K, descendo a temperatura da amostra podemos observar efeitos antes mascarados pela largura inhomogênea.

1.1.2. Espectroscopia diferencial térmica. Modelo matemático e espectros obtidos.

Para confirmar a assimetria da linha de absorção fizemos uma espectroscopia diferencial térmica com os dados obtidos com o *FTIR*. Nesta técnica, os dados experimentais são obtidos fazendo a diferença entre a absorção a uma temperatura T e a uma temperatura $T + \Delta T$, sendo $\Delta T \approx 5-10\text{K}$ segundo o caso. Foi observado que não é possível explicar a forma da linha de absorção com só um estado.

Para a análise térmica, ajustamos os resultados experimentais com uma expansão em primeira ordem nos parâmetros das gaussianas, da forma

$$\frac{d\alpha}{dT}\Delta T = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial T} + \frac{\partial\alpha}{\partial E_o} \frac{\partial E_o}{\partial T} + \frac{\partial\alpha}{\partial\sigma} \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right) \Delta T \quad (8)$$

as derivadas de α com respeito aos parâmetros foram feitas analiticamente e foi observado o comportamento das derivadas dos parâmetros com respeito à temperatura. Para funções gaussianas (f) como a apresentada na eq. 2, a componente da variação da amplitude com a temperatura é proporcional a f . O termo da variação da posição da linha com a temperatura é proporcional a $(E_o - E) f$, e o termo da variação da largura é proporcional a $(E_o - E)^2 f$.

Um gráfico típico obtido está representado na fig. 9. Novamente a amostra estudada é a tratada por 300min a 535°C , e os espectros utilizados para obter o diferencial correspondem a 90K e 100K respectivamente.

Os espectros apresentam uma quantidade considerável de ruído porque o detector usado para essas experiências está no seu limite de operabilidade, e além disso, a variação da absorção com a temperatura é muito pequena. A escala da fig. 9 e da fig. 1 é a mesma, sendo possível fazer a comparação de valores absolutos. Os valores dos parâmetros obtidos são próximos aos mostrados nas figuras 2 e 3, só que com mais dispersão nos valores obtidos.

Nesta figura, apresentamos a soma das componentes da variação da absorção somadas para cada f . A componente da variação da largura σ com a temperatura é mais de três ordens de grandeza menor que as outras dos componentes para cada f , ou seja, é desprezível.

É importante destacar que é clara a existência de duas linhas no estado fundamental devido à assimetria que aparece na curva de absorção diferencial. É impossível fazer um ajuste da absorção diferencial usando só uma função de tipo gaussiana.

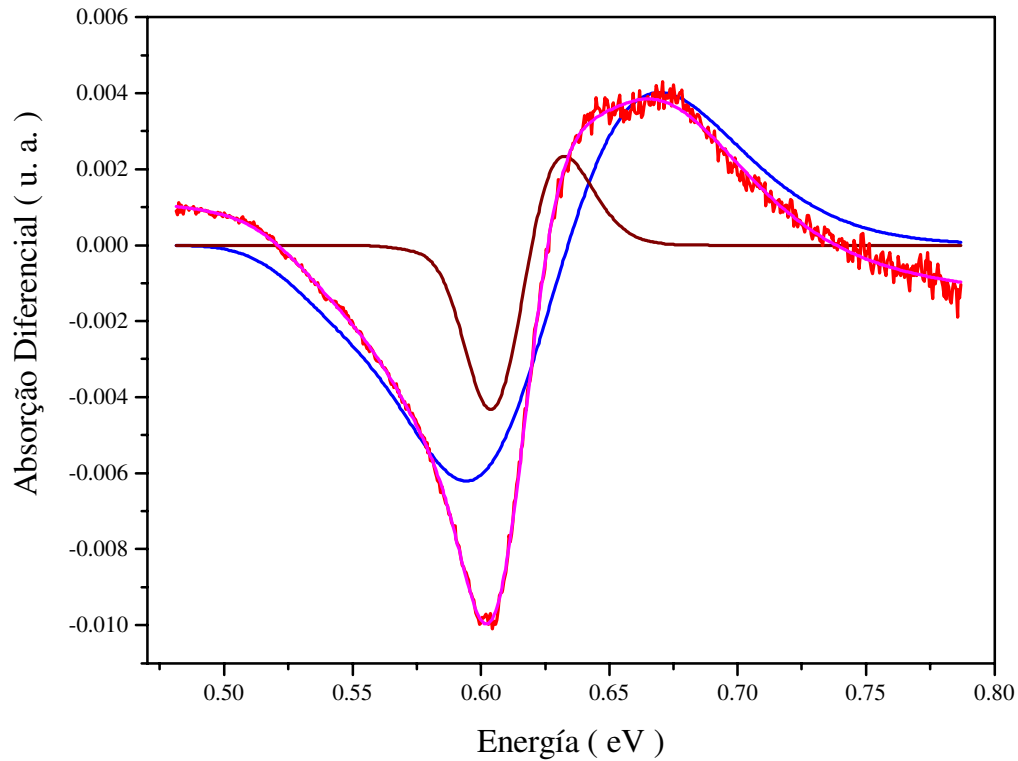


Figura 9: Espectroscopia diferencial térmica. Em vermelho, sinal. Azul e marrom, a soma das componentes de cada uma das linhas gaussianas. Em rosa, soma das duas componentes gaussianas. Amostra 535°C, 300min.

Esta experiência confirma a existência de duas linhas que conformam o estado fundamental nos pontos quânticos de PbTe em vidro.

1.2.1. Medidas de fotoluminescência. Montagem experimental

A informação obtida nas medidas de *PL* é necessária para realizar os espectros de FLN e PLE. Outra vantagem de se fazerem primeiro as medidas de *PL* é começar a fazer a montagem experimental, já que a dificuldade no alinhamento do sistema de medida vai aumentando conforme a medida tem maior complexidade. A captura é efetuada com um programa feito na linguagem de “Labview”.

A montagem experimental é mostrada na fig. 10.

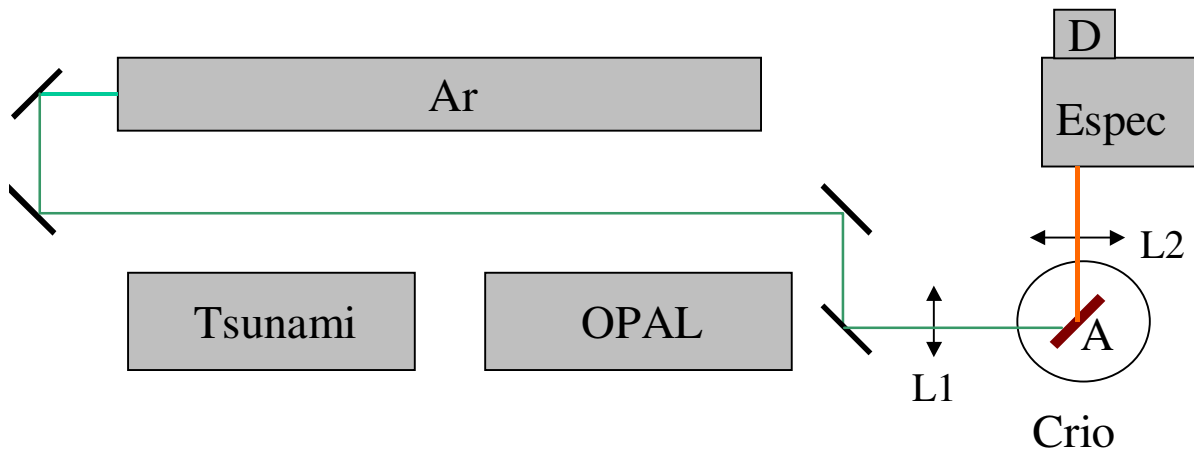


Figura 10: Esquema experimental para fazer as medidas de *PL*. A excitação é o laser de argônio. L1 é a lente para focalizar o feixe na amostra, L2 para fazer o casamento de abertura numérica do espectrômetro com a janela de coleta. D representa o detector e A, a amostra.

A fonte de excitação é o laser de argônio, modulado usando um “chopper” e focalizado na amostra operando no modo “light regulation” (de modo a manter a potência de saída constante) e se faz uma varredura no comprimento de onda de detecção. Utilizamos um detector de *InAs* resfriado à temperatura de N_{2liq} e o criostato de fluxo contínuo de He (“Janis”). Os dados são capturados no computador usando um “lockin”.

1.2.2. Fotoluminescência. Espectros obtidos.

A fig. 11 mostra os espectros obtidos de PL e o de absorção correspondente.

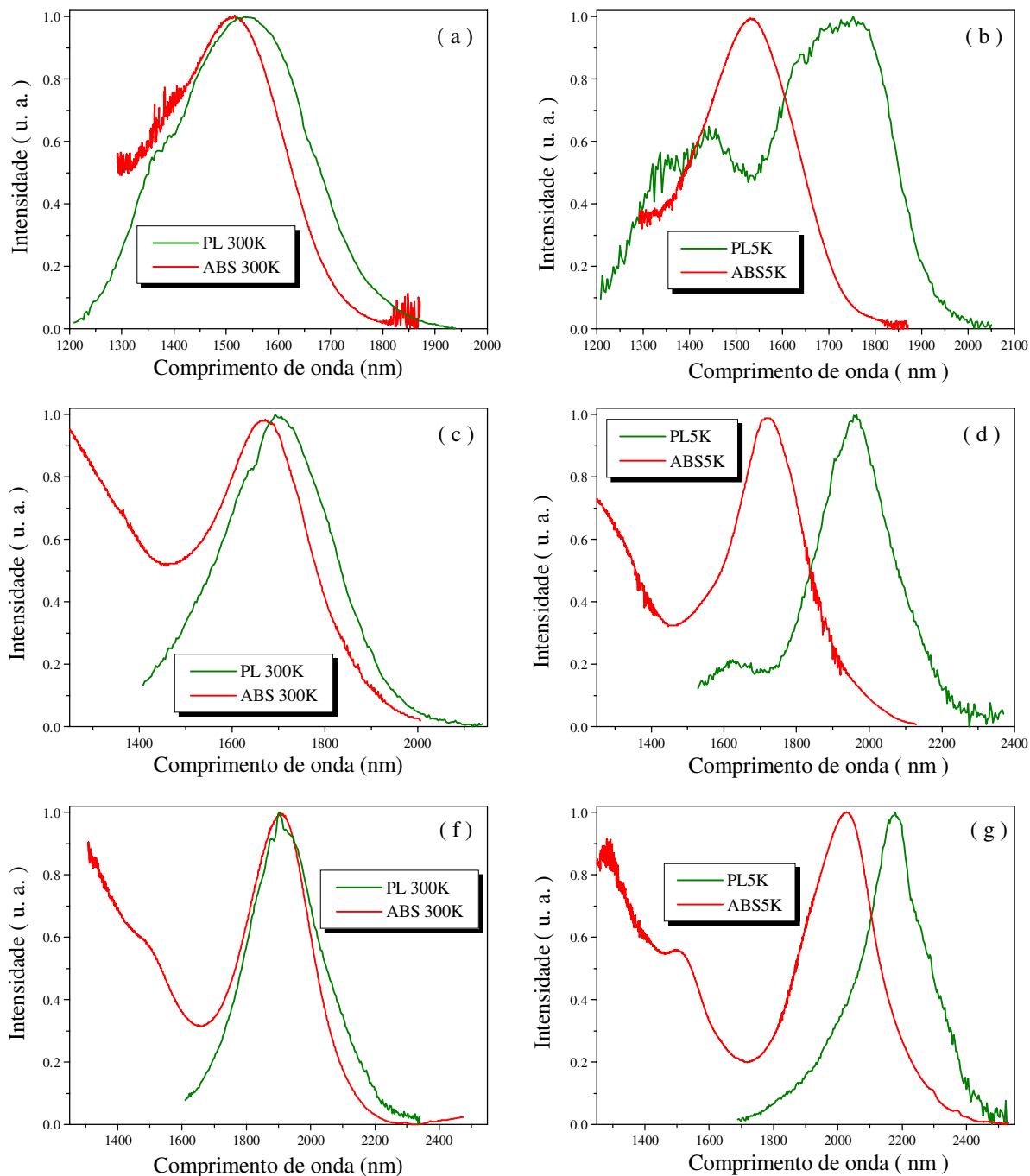


Figura 11: Amostra 535°C, **a.** e **b.** amostra de 105min, **c.** e **d.** amostra de 150min, **f.** e **g.** amostra de 300min, Notar a variação do “Stokes Shift” com a temperatura e a forma assimétrica da linha de PL.

Os espectros obtidos mostram uma clara assimetria. A linha está corrigida pela resposta do detector e monocromador. Como o sinal é capturado fazendo uma varredura no comprimento de onda de coleta é necessário saber a resposta do sistema óptico (detector + monocromador + sistema de lentes). A resposta do sistema óptico é estudada e caracterizada com uma fonte conhecida e está descrito no apêndice 2. A linha de *PL* a 5K não tem uma forma ‘gaussiana’ como a que apresenta a 300K. Uma explicação do efeito observado pode ser simplesmente que os estados disponíveis para fazer recombinações radiativas são os estados de armadilha (defeitos na superfície do ponto quântico).

Observou-se que o “Stokes shift” aumenta ao diminuir o tamanho do ponto quântico. Para tentar explicar este fenômeno usaremos a teoria de renormalização de “band gap” (*BGR*, “Band Gap Renormalization”) de Vashista e Kalia [Vashista e Kalia (1982)]. O efeito de *BGR* ocorre quando um material “bulk” é excitado com uma energia próxima a energia do “gap” óptico, criando portadores livres. Se a quantidade de portadores criados é densa suficiente podem ocorrer modificações na estrutura eletrônica das bandas de energia. O efeito de “screening” (resposta coletiva do sistema as interações resultantes dos efeitos de Coulomb e troca) no sistema de elétrons e buracos leva a renormalização da energia de uma partícula. Levando em conta um elétron, a distribuição de cargas é espalhada pela repulsão de cargas de mesmo sinal. Um efeito similar é resultado do princípio de exclusão de Pauli para elétrons com mesmo spin, aumentando a separação entre os portadores comparados ao caso clássico. Esta nova distribuição de cargas do material altamente excitado reduz a energia dos portadores, resultando no estreitamento da energia do “gap” comparado ao material não excitado, resultando em um deslocamento para o vermelho do ganho ou luminescência do mesmo [Kalt e Rinker (1992)].

Quando um *PQ* absorve um fóton, cria um par elétron-buraco. Como o volume do *PQ* é muito pequeno, a densidade de portadores é muito alta $n \approx 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. Esta densidade de portadores é da ordem de grandeza para a qual aparecem os efeitos de *BGR* em materiais “bulk”. Sendo assim, procuramos obter o deslocamento em energia devido a efeitos de *BGR*. Vashista e Kalia chegaram a uma expressão universal para descrever os efeitos de *BGR* em função da densidade de portadores ou da distância entre as partículas r_s em função do raio de

Bohr do material, $r_s = \left(\frac{1}{4\pi n} \right)^{1/3} \frac{1}{a_B}$ ou $r_s = R / a_B$.

Na tabela 1 apresentamos os dados correspondentes das amostras de *PQ* da figura 10 em função do raio estimado pelo máximo do espectro de absorção usando o cálculo de níveis de energia apresentado no capítulo 6. O deslocamento de energia é dado pela expressão

$$\Delta E = \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} \quad (9)$$

onde $a = -4.8316$, $b = -5.0879$, $c = 0.0152$, $d = 3.0426$; e ΔE está em unidades de Ry .

Para converter a energia em eV, usamos a definição do $Ry_{exc} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2} = \frac{\mu}{\epsilon_0^2} 13,6 \text{ eV}$. Na tabela

1 usamos $\epsilon_0 = 33$ e $\mu = 0.022$.

Amostra	Raio (nm)	r_s	$\Delta E_{BGR}(\text{meV})$	$\Delta E_{Exp}(\text{meV})$
105min.	3.9	0.28	60	83
150min.	4.5	0.32	54	78
300min.	5.4	0.38	46	40

Tabela 1: Valor esperado pela renormalização de “band gap”. O raio é estimado usando o cálculo anisotrópico de níveis de energia do capítulo 6.

Desta forma podemos concluir que, de forma análoga aos *PQ* de CdTe [Espinosa (1996)], o deslocamento da luminescência pode ser explicado por efeitos de *BGR*.

1.3.3 Estudos de Pressão uniaxial

Há mais de trinta anos que são feitos estudos dos efeitos do “strain” nas propriedades eletrônicas de materiais como PbTe. Efeitos importantes foram observados, como a redistribuição de portadores nos vales no ponto L da zona de Brillouin, quando a degenerescência de estrela é quebrada. Na ausência de fatores externos os níveis de energia nos 4 vales L são degenerados. Isto é chamado efeito de degenerescência estrela [Tomm *et al* (1995)]. Uma pressão anisotrópica no PbTe quebrará a degenerescência estrela e como resultado teremos dois valores diferentes para o “gap” de energia. No caso de pontos quânticos, a fonte de “strain” anisotrópico pode vir de uma pressão isotrópica aplicada em um ponto quântico não esférico ou de uma fonte de pressão uniaxial.

Para tentar confirmar se o efeito que produz a quebra da linha de absorção é de “stress-strain” (devido a diferente dilatação térmica do vidro e do PbTe) usamos uma máquina de pressão uniaxial e capturamos os espectros de absorção no *FTIR*. Nosso objetivo é tentar provocar uma quebra da linha de absorção em função da pressão aplicada.

Experimentalmente obtivemos uma variação de $-4.6 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$. Na fig. 12 apresentamos esses dados. A variação tabelada do material (“bulk”) PbTe é $-7.6 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$ [Landolt e Börnstein (1982)].

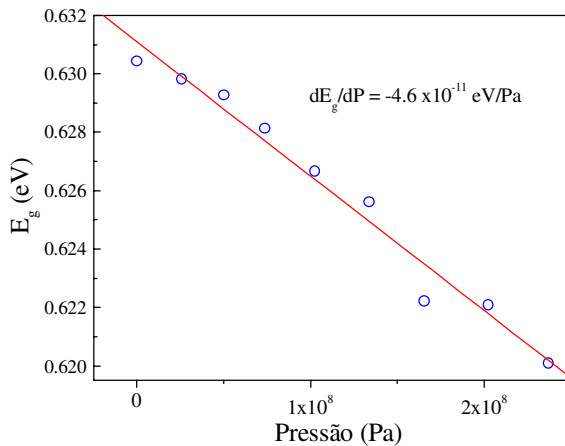


Figura 12: Variação da posição do pico de absorção em função da pressão uniaxial aplicada.

Quanto a uma quebra da linha de absorção, não conseguimos observar tal efeito. Uma estimativa usando o valor de tabela acima permite afirmar que para observar uma variação de 100meV (o equivalente a descer a temperatura até 5K) deveríamos aplicar uma pressão de $\approx 2 \times 10^9 \text{ Pa}$. As amostras não suportam tal pressão nos experimentos de pressão uniaxial.

Para estimar o “stress” que sofre um *PQ* vamos a calcular o “stress” adicional que sofre um filme fino (com coeficiente de dilatação térmica α_f) quando depositado sobre um substrato de BaF₂ com coeficiente de dilatação térmica α_s sendo esfriado desde uma temperatura T_1 até T_2 [Singleton *et al* (1986)]. Definindo os eixos cartesianos nas direções $[110]$, $[11\bar{2}]$ e $[111]$ cristalinas do filme (i.e. x e y no plano do filme e z na direção perpendicular do mesmo) e assumindo que o substrato não é deformado pelo filme de PbTe, o “strain” ($\Delta\epsilon_{11}$) devido à dilatação térmica α é dado por

$$\Delta\epsilon_{11} = \Delta\epsilon_{22} = \int_{T_2}^{T_1} [\alpha_f(T) - \alpha_s(T)] dT \quad (10)$$

A variação da energia do “gap” se relaciona com o “strain” através da relação

$$\Delta E = \mathbf{n} \cdot \{ \mathcal{E}_1(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \mathcal{E}_2[\epsilon - (1/3)(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})\mathbf{I}] \} \cdot \mathbf{n} \quad (11)$$

onde $\mathbf{n}$ é o vetor unitário apontando na direção do extremo da banda no espaço k , $\mathbf{I}$ é a unidade diádica, $\mathcal{E}_1$ e $\mathcal{E}_2$ são os potenciais de deformação hidrostático e cisalhamento [Pollak (1990)]. A eq. 11 também pode ser escrita como

$$\delta E^{(lk)} = \sum_{ij} D_{ij}^{(lk)} \epsilon_{ij}^c, \quad D_{ij}^{(lk)} = D_d^{(k)} \delta_{ij} + D_u^{(k)} U_i^{(l)} U_j^{(l)} \quad (12)$$

onde $D_u^{(k)}$ e $D_d^{(k)}$ são os potenciais de deformação *uniaxial* e *dilational* para a banda k -ésima definida por Herring e Vogt [Herring e Vogt (1956)] e os $U_i^{(l)}$ são os cossenos dos ângulos entre os eixos cristalinos x_i e o l -ésimo eixo maior das elipsóides.

O “strain” definido quanto aos eixos cúbicos do filme de PbTe (ϵ_{ij}^c) em função do “strain” nos eixos definidos acima (ϵ_{xx}) é dado por

$$\epsilon_{ij}^c = \begin{cases} \frac{1}{3}(2\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) & i = j \\ \frac{1}{3}(\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) & i \neq j \end{cases} \quad (13)$$

Com esta relação, o deslocamento resultante da energia para a k -ésima banda no vale $\langle 111 \rangle$ é dado por

$$\delta E^{(k)} = \left(D_d^{(k)} + \frac{1}{3} D_u^{(k)} \right) (2\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) + \frac{2}{3} D_u^{(k)} (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) \quad (14)$$

e para a k -ésima banda no vale $\langle \bar{1}11 \rangle$ o deslocamento é dado por

$$\delta E^{(k)} = \left(D_d^{(k)} + \frac{1}{3} D_u^{(k)} \right) (2\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) - \frac{2}{3} D_u^{(k)} (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) \quad (15)$$

usando $\alpha_f \approx 20 \times 10^{-6}$ no intervalo de 50K até 700K, e supondo que o “strain” é acumulado desde a temperatura de crescimento (≈ 800 K) do PQ , obtemos que $\epsilon_{11} = 0.016$. Usando que $D_u^v = 5.4\text{eV}$, $D_u^c = 4.9\text{eV}$, $D_d^c - D_d^v = 1.9\text{eV}$ [Singleton *et al* (1986)], a diferença da energia do “gap” entre as direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle \bar{1}11 \rangle$ é dada pela diferença entre as eq. 14 e 15 é

$$\Delta E_g^{\langle 111 \rangle} - \Delta E_g^{\langle \bar{1}11 \rangle} = (\delta E^c - \delta E^v)^{\langle 111 \rangle} - (\delta E^c - \delta E^v)^{\langle \bar{1}11 \rangle} \approx 0.933\epsilon_{11} = 14.9\text{meV} \quad (16)$$

Desta forma, o “strain” sofrido pelo filme pela diferença da dilatação térmica é responsável por um deslocamento de $\approx 15\text{meV}$, como observado experimentalmente nos experimentos de PLE e FLN . Mas, considerando que o fônon LO do PbTe “bulk” tem 15meV [Landolt e Börnstein (1982)] a estrutura dos espectros de FLN e PLE pode ser explicada pela emissão de fônons seguida de recombinação, ou seja, uma réplica de fônon. Entretanto a força do oscilador de processos envolvendo um fóton mais um fônon é muito fraco para aparecer no espectro de absorção. Dessa forma nossos resultados parecem indicar que a estrutura observada nos espectros de FLN e PLE , da ordem de 15meV , são réplicas de fônons. A estrutura do espectro de absorção não pode corresponder a um processo de emissão de fônons. Outro ponto a ser considerado é que para obter uma variação de energia de 120meV (diferença experimental entre a $E_g(0\text{K})$ e $E_g(300\text{K})$ para material “bulk”) teríamos que aplicar uma pressão de 1.6GPa . No Landolt [Landolt e Börnstein (1982)] achamos que existe uma transição de fase da rede para estrutura ortorrômbica a 4.2GPa , o que poderia explicar a quebra da degenerescência entre os quatro vales L e dar conta de uma estrutura assimétrica no espectro de absorção a baixas temperaturas. A experiência pode ser considerada inconclusiva pois só conseguimos atingir pressões de 0.2GPa .

2. Medidas de FLN e PLE.

No experimento de *FLN* iluminamos a amostra com uma energia dentro da linha de absorção, excitando só os *PQ* com tamanhos maiores (ou energia de transição menores) que a energia do laser e coletamos a luminescência da amostra fazendo uma varredura no comprimento de onda de coleta. Na fig. 13 mostramos o sinal de *FLN* em magenta. A linha preta corresponde ao comprimento de onda de excitação. No experimento de *PLE* fazemos uma varredura no comprimento de onda do laser, iluminando a amostra com uma energia dentro da linha de absorção e coletando a luminescência em uma energia fixa (representado pela linha preta na figura 13), menor que a menor energia de excitação do laser. Como resultado são excitados só os *PQ* com tamanhos maiores (ou energia de transição menores) que a energia de excitação. Desta forma, estas duas técnicas (*FLN* e *PLE*) permitem reduzir o alargamento inhomogêneo presente na amostra.

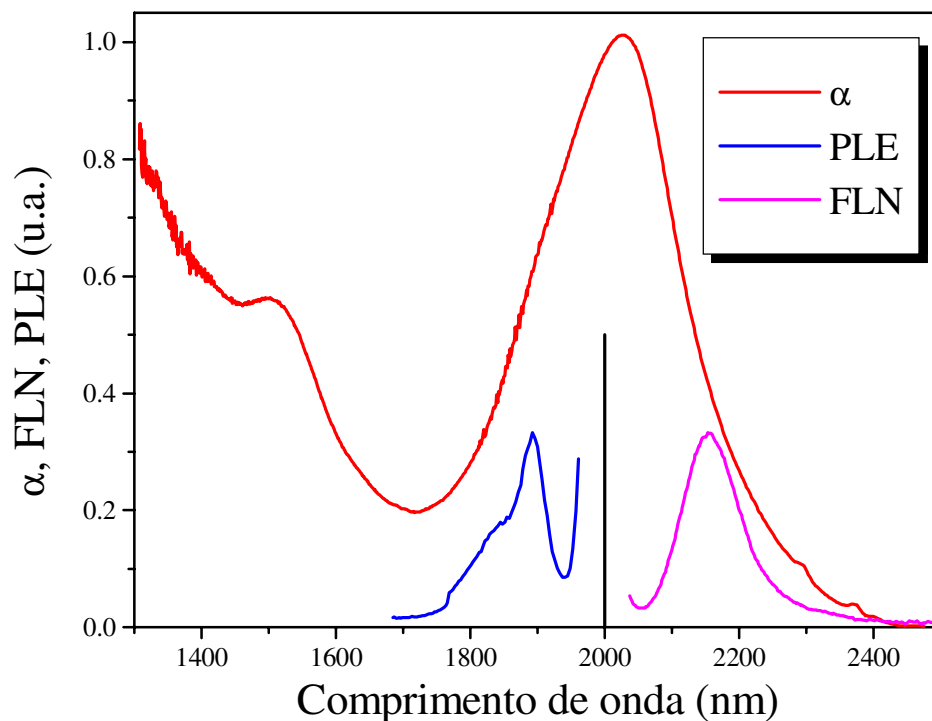


Figura 13: Experimentos de absorção (α), *FLN* e *PLE*. A linha preta vertical representa o comprimento de onda de detecção no experimento de *PLE* e de excitação no experimento de *FLN*.

Em *PQ* de CdX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), onde a primeira transição óptica se encontra na parte visível do espectro, os experimentos de *FLN* e *PLE* usam como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio passando através de um monocromador, usando larguras de excitação tão estreitas como décimos ou centésimos de nanômetro, reduzindo o alargamento inhomogêneo ao mínimo. No caso de fazer os experimentos a baixas temperaturas, o alargamento homogêneo também é reduzido, obtendo como resultado condições experimentais ótimas para a caracterização dos níveis de energia dos *PQ* [Oliveira *et al* (1995)]. Como a intensidade de excitação usada é proporcional à largura de excitação, é preciso usar detectores potentes, como fotomultiplicadoras. Mas no caso de *PQ* de PbX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), onde a primeira transição óptica se encontra na região infravermelha, não existem fotomultiplicadoras para esses comprimentos de onda, pelo que é necessário usar fontes mais intensas. O laser “Opal” é uma fonte intensa e que permite sintonizar o comprimento de onda de excitação, o que faz dele uma fonte ideal para fazer experimentos de *FLN* e *PLE* em *PQ* de PbTe . Na fig. 14 mostramos um espectro característico de uma amostra de *PQ*, assim como o espectro do laser “Opal”, que dá uma idéia da ordem de grandeza do alargamento inhomogêneo que estará presente nos experimentos de *FLN* e *PLE*.

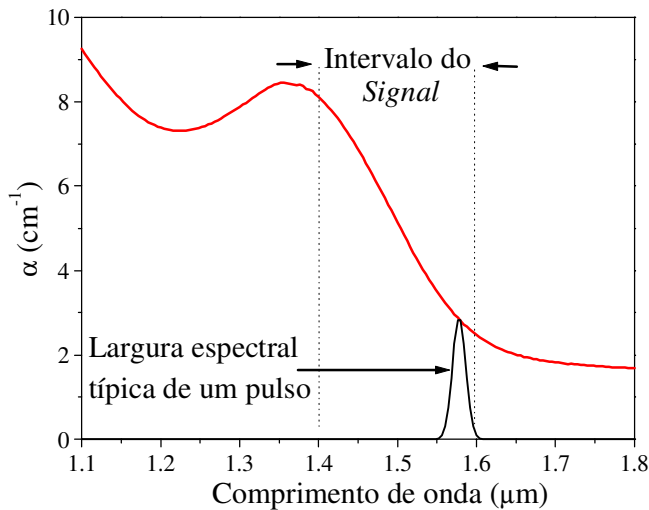


Figura 14: Comparação da largura do pulso do “Opal” com a distribuição dos pontos quânticos observada no espectro de absorção de uma amostra típica de PbTe .

2.1.1. Estudos de “Fluorescence Line Narrowing” (FLN). Montagem experimental e espectros obtidos.

A informação obtida nas medidas de *PL* é necessária para realizar os espectros de *FLN*, já que temos que excitar os pontos quânticos sobre a linha de luminescência (*PL*). O esquema experimental é apresentado na fig. 15. A captura é efetuada com um programa feito na linguagem de “Labview”.

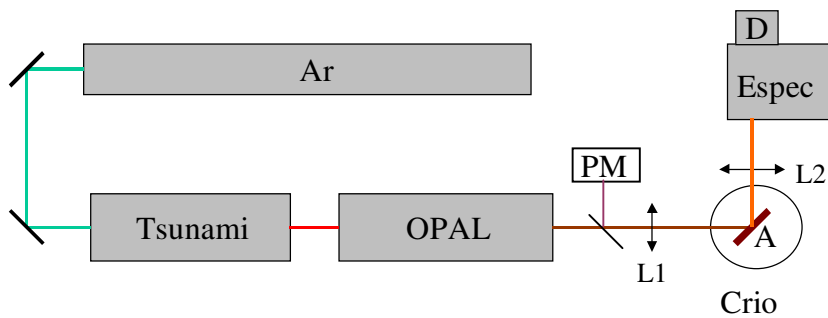


Figura 15: Esquema da montagem para obter os espectros de *FLN*. Basicamente é a mesma montagem que para o *PL*, só que nesta experiência a fonte de excitação é o “Opal”. PM é o medidor de potência.

A assimetria observada no espectro de absorção foi procurada nos espectros de *FLN*. Para confirmar a presença da dita estrutura e tentar esclarecer que efeito físico que ela representa montamos a experiência de *FLN*. Os espectros mostrados na fig. 16 correspondem à amostra tratada por 150min numa temperatura de 535°C. Estes espectros são os melhores obtidos da série de amostras.

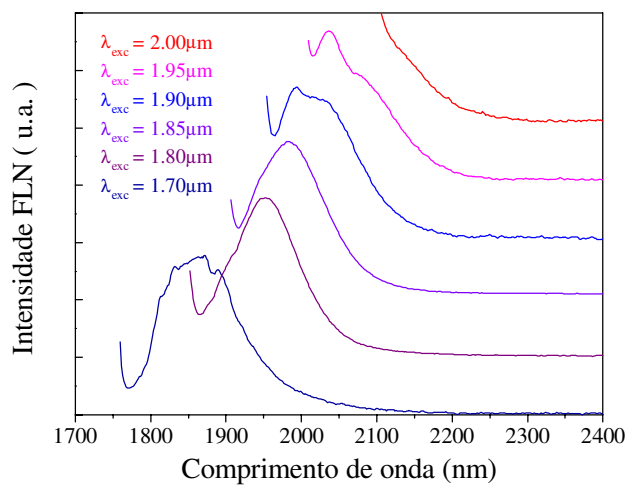


Figura 16: Espectros de *FLN* a 5K. Nas curvas azul e rosa pode-se ver a dupla estrutura que também aparece no *PLE*.

Claramente vemos neles o mesmo efeito que aparece nos espectros de *PLE*. Fazendo um ajuste não-linear, obtemos uma dupla estrutura, deslocada por volta de 15meV.

3.1. Medidas de fotoluminescência de excitação. Montagem experimental

Com a informação obtida nos espectros de *PL*, foi possível continuar com os experimentos de *PLe*. A montagem é basicamente a mesma, mas tem dificuldades maiores.

As novas dificuldades são:

1. deve ser feita uma varredura no comprimento de onda do laser “Opal”, o que significa que o laser tem que funcionar muito estável. É simples alinhar o laser e que trabalhe estável num comprimento de onda fixo, mas é muito mais difícil o alinhamento para ter estabilidade durante toda a varredura. O funcionamento dos lasers de bombeio (“Tsunami” e Argônio) deve ser ótimo;
2. não existe um filtro que corte a excitação e não a luminescência;
3. programa de “Labview” deve sincronizar a varredura programada na eletrônica do laser com os tempos de captura;
4. deve ser capturado um sinal proporcional à potência utilizada para que o sinal de *PLe* possa ser normalizado pela potência incidente. Para isso foi construído um receptor fotoacústico;

A captura é feita com um programa feito na linguagem de “Labview” e o sistema de medida está esquematizado na fig. 17.

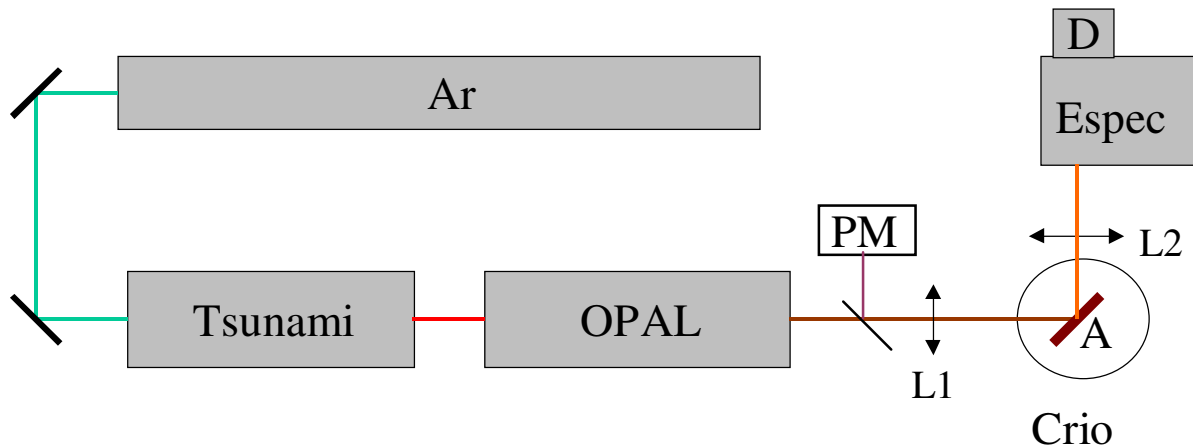


Figura 17: Esquema da montagem para obter os espectros de *PLe*. Basicamente é a mesma montagem que para o *PL*, só que nesta experiência a fonte de excitação é o “Opal”. PM é o medidor de potência.

3.2. Fotoluminescência de excitação. Espectros obtidos

A diferença fundamental ao fazer o *PLE* é que podemos fazer uma maior seleção de tamanhos. Isto acontece porque os pontos quânticos excitados são só os atingidos pelo laser, cuja largura é $\approx 10\text{meV}$ ou $\approx 20\text{nm}$ (em $1.5\mu\text{m}$). Desta forma, o alargamento inhomogêneo é reduzido de $\approx 70\text{meV}$ até $\approx 10\text{meV}$ (largura do laser). Um espectro típico de *PLE* à temperatura ambiente está apresentado na fig. 18. Este é um dos espectros que apresentam a estrutura no estado fundamental. Aqui podemos notar claramente que a largura da linha do *PLE* é muito menor que a 5K (fig. 19). Além disso, não apresenta nenhum tipo de estrutura. Assim, conseguem-se seleccionar os tamanhos dos pontos quânticos e obter estruturas finas com $FWHM \approx 20\text{meV}$ ou 40nm (no espectro de absorção o $FWHM$ é $\approx 100\text{meV}$ ou 300nm)

Para estudar o comportamento da linha de *PLE*, fizemos uma análise em função do comprimento de onda de detecção e da temperatura. No estudo em função do comprimento de onda de detecção que se apresenta na fig. 20, vê-se claramente como ela vai tornando-se uma linha simples sem estrutura, onde a largura mínima exibida é apenas $\approx 30\text{nm}$ ou $\approx 10\text{meV}$, correspondente à largura do laser. Todas essas medidas foram feitas a 5K.

Também foi estudado o efeito da temperatura. Como o pico de absorção tem um *shift* com a temperatura de $\approx -40\text{nm} / 100\text{K}$ ou $\approx 13\text{meV} / 100\text{K}$, perseguimos a linha de absorção com o comprimento de onda de detecção, de forma a ter uma referência fixa.

Os resultados estão apresentados na fig. 21, na qual variamos o comprimento de onda de coleta em $\approx 40\text{nm} / 100\text{K}$ seguindo o pico de absorção. A linha do *PLE* vai perdendo a estrutura e se tornando uma gaussiana única.

Podemos observar nos experimentos de *PLE* que também aparece a assinatura da assimetria do espectro de absorção, como uma estrutura dupla, como a que aparece no espectro de *FLN*. Isto só acontece quando é excitado no comprimento de onda certo, sobre a região onde o espectro de absorção apresenta a assimetria, isto é, em aproximadamente 1950nm quando a amostra se encontra a 5K.

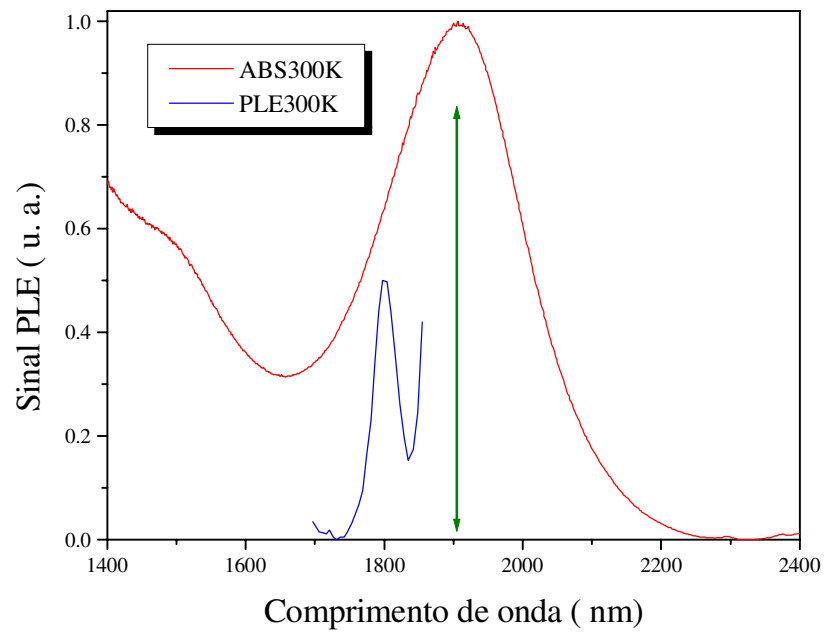


Figura 18: Espectro típico de *PLE*. A linha verde representa o comprimento de onda de coleta. Observar que a largura da linha é aproximadamente 5 vezes menor que a largura obtida no espectro de *PL*. Espectros obtidos a 300K, da amostra 535°C, 300min.

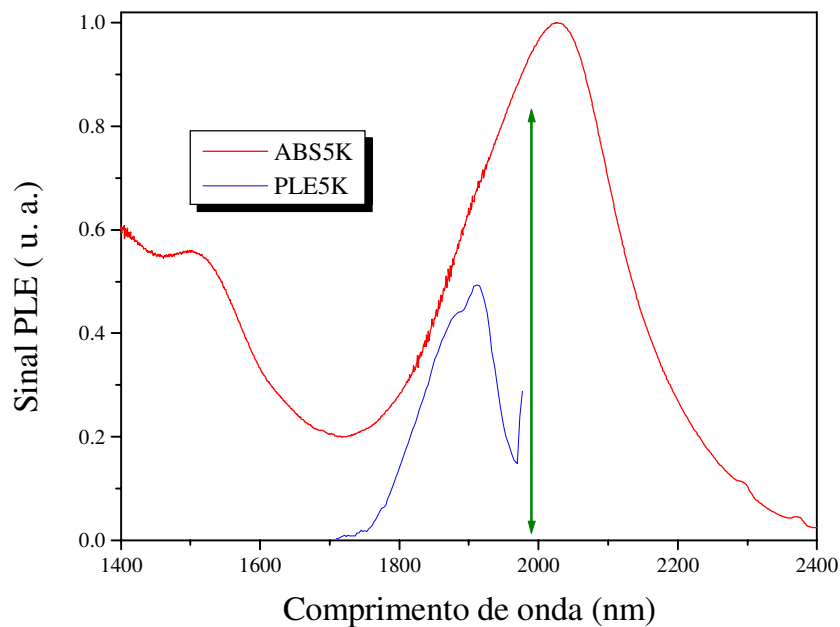


Figura 19: Espectro típico de *PLE*. A linha verde representa o comprimento de onda de coleta. Observar que a largura da linha é aproximadamente 3 vezes menor que a largura obtida no espectro de *PL*. Espectros obtidos a 5K, da amostra 535°C, 300min.

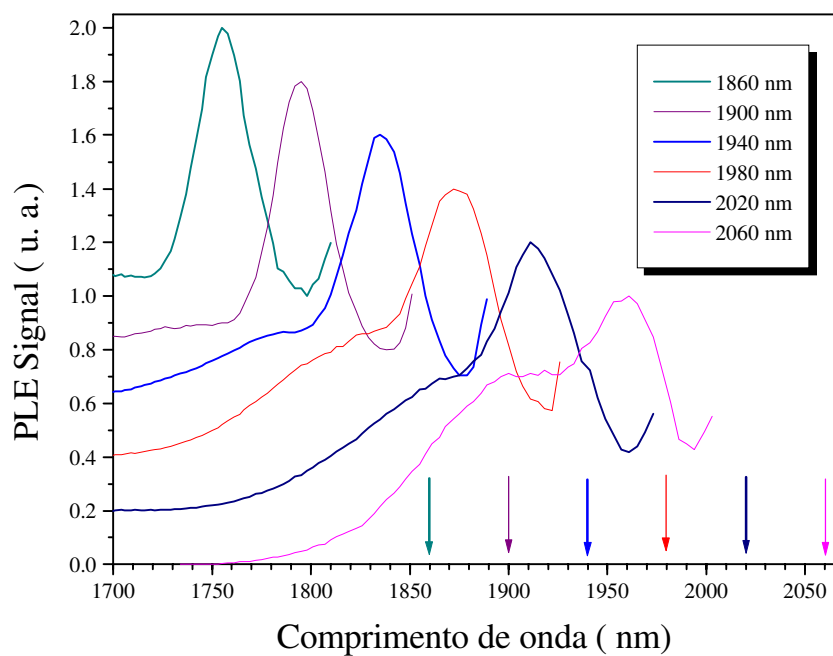


Figura 20: Espectros de *PLE*. As linhas com as setas representam o comprimento de onda de coleta. Espectros obtidos a 300K, da amostra 535°C, 300min.

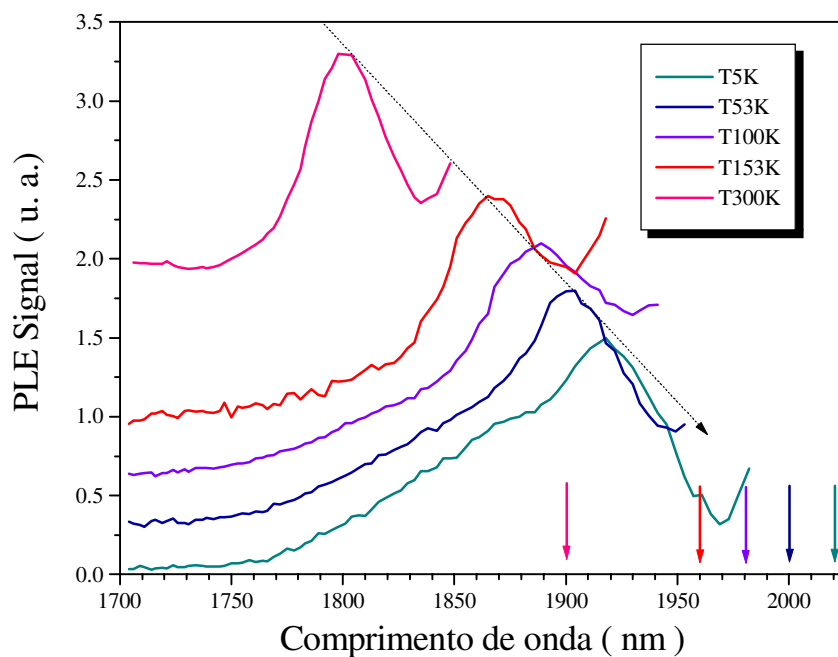


Figura 21: Espectros de *PLE*. As linhas com as setas representam o comprimento de onda de coleta. A linha preta é para guia do olho, marcando como foi perseguida a absorção. Amostra 535°C, 300min.

Para concluir este capítulo faremos um resumo dos resultados obtidos:

Fazendo experimentos de absorção em função da temperatura conseguimos obter uma estimativa do alargamento homogêneo e inhomogêneo presente nas amostras estudadas. Concluimos que o alargamento inhomogêneo é $\approx 70\text{meV} - 90\text{meV}$, segundo os ajustes feitos nos experimentos de absorção. Quanto ao alargamento homogêneo, os ajustes da largura em função da temperatura fornecem um valor de $\approx 20\text{meV}$, usando o modelo de alargamento por fônons LO (eq.7). Nos experimentos de absorção com a temperatura observamos que a variação do máximo de absorção depende fortemente do tamanho do *PQ*. Apresentamos um modelo simples que inclui efeitos de “strain” para explicar o fenômeno observado (ver fig. 5).

Fazendo experimentos de *PL* observamos um deslocamento entre absorção e luminescência que depende do tamanho dos *PQ* estudados. Um modelo de *BGR* foi proposto e obtivemos um resultado compatível com os resultados experimentais.

Também observamos a aparição de uma estrutura no espectro de absorção quando abaixamos a temperatura da amostra até 5K. Como suspeitávamos que o efeito observado poderia estar associado a uma quebra da degenerescência do estado fundamental por efeitos de pressão, utilizamos uma máquina de pressão uniaxial para aplicar pressão na amostra e tentar observar uma quebra da degenerescência do estado fundamental. Os espectros em função da pressão mostraram resultados compatíveis com a dependência do “band gap” do PbTe em função da pressão, mas foram insuficientes para atingir a região de GPa necessária para observar o aparecimento da estrutura nos espectros de absorção.

Continuando a tentar explicar o fenômeno que aparece nos espectros de absorção, usamos duas técnicas que diminuem o alargamento inhomogêneo presente na amostra (*FLN* e *PLE*), com esperanças de poder resolver essa estrutura. Observamos o aparecimento de uma estrutura com o mesmo deslocamento em energia em ambas experiências. Entretanto esses espectros podem ser interpretados pela réplica de fônons *LO* que tem a mesma energia ($\approx 15\text{meV}$), de forma que a estrutura observada nos experimentos de *FLN* e *PLE* pode se dever à replica de fônons. É importante destacar que a emissão de fônons *LO* não pode ser a responsável pelo efeito observado nos experimentos de absorção em função da temperatura, já que a probabilidade de emissão de fônons é proporcional a intensidade da excitação.

Capítulo 5. Bombeio&Prova, Fônons Coerentes

No primeiro capítulo descrevemos dispositivos ópticos baseados em variações ultrarápidas das propriedades ópticas não lineares (absorção ou índice de refração) de materiais não convencionais, como vidros dopados com pontos quânticos (*PQ*). Nos capítulos seguintes descrevemos o processo de crescimento e um cálculo simples dos níveis de energia dos *PQ*, assim como a caracterização básica a ser feita para detectar a presença dos mesmos no vidro. Neste capítulo descrevemos as medidas de bombeio e prova que nos fornecem informação sobre a variação da absorção com resolução temporal de femtossegundos. Essas medidas são necessárias para caracterizar os vidros crescidos como candidatos a dispositivos ultra-rápidos.

Nas medidas de bombeio&prova detectamos uma modulação que interpretamos como uma oscilação induzida por fônons acústicos coerentes. As várias medidas e caracterizações realizadas nos permitiram explicar o comportamento da frequência, da fase e amplitude, o tempo de amortecimento das oscilações, a forma como os fônons são excitados e como são observados. O capítulo se inicia com a descrição dos experimentos e continua através dos distintos modelos – de mais simples a mais complexos – para o comportamento da cada um dos parâmetros citados acima.

Experimentos de bombeio&prova

No estudo de bombeio&prova, medimos mudanças relativas na transmissão do feixe de prova como função do atraso entre os feixes, usando pulsos de laser de femtossegundos de duração. Usamos o laser “Opal”, que fornece pulsos de $\approx 150\text{fs}$ a 200fs de largura na região de $1.4\mu\text{m}$ a $1.6\mu\text{m}$. A fig. 1 mostra o espectro de absorção de uma amostra de PbTe junto com o espectro do laser. Percebe-se que apenas os *PQ* com certo tamanho serão excitados pelo feixe de bombeio. A técnica experimental de bombeio&prova, assim como os experimentos de *PLE* e *FLN*, tem seletividade de tamanho. A largura, em energia, dos *PQ* excitados é dada pela convolução da largura do pulso do laser com a largura homogênea dos *PQ*.

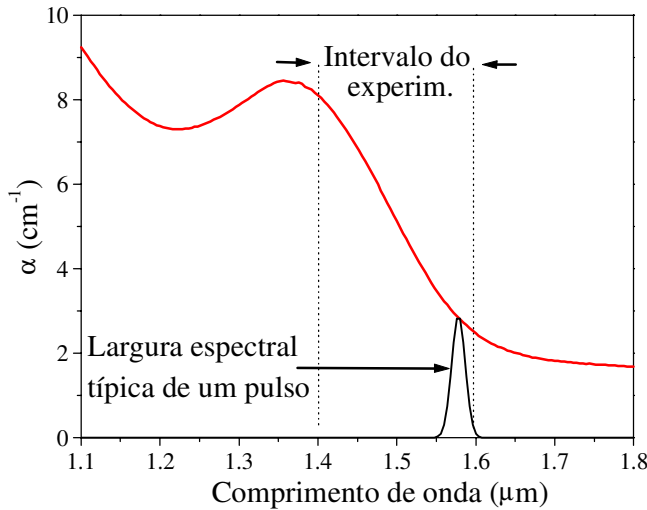


Figura 1: Comparação da largura do pulso do “Opal” com a distribuição dos *PQ* observada no espectro de absorção.

A fig. 2 mostra o esquema da montagem dos experimentos de bombeio&prova a qual é, basicamente, um interferômetro de Michelson, com um dos braços de comprimento variável. Nessa montagem os pulsos do “Opal” são divididos em dois, e cada uma das metades percorre um braço diferente do interferômetro. A seguir os pulsos são sobrepostos novamente sobre a amostra (ver fig. 2). O feixe de bombeio, mais intenso, satura parcialmente a absorção óptica da amostra. Em consequência, a intensidade transmitida do feixe de prova, que é coletada no detector, aumenta. Deslocando-se o espelho do braço do feixe do bombeio varia-se o atraso relativo entre os dois pulsos, e a medida da intensidade do feixe de prova em função desse atraso nos fornece a variação da absorção resolvida no tempo.

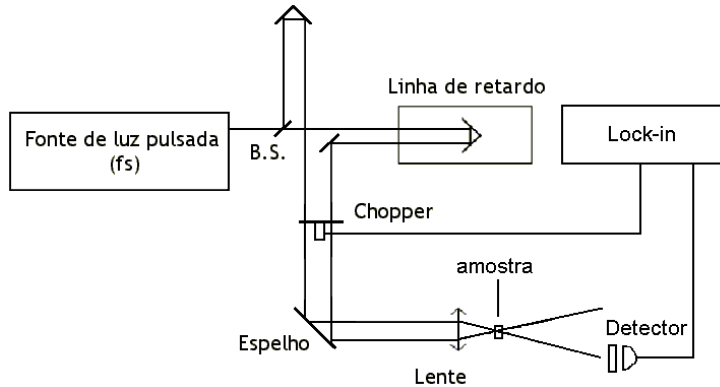


Figura 2: Esquema do experimento de bombeio e prova básico.

Para evitar o artefato conhecido como artefato coerente a polarização do feixe de prova é girada de 90° em relação ao feixe de bombeio. Existem duas possibilidades para a criação do artefato coerente. Uma vem da interferência entre a luz do bombeio espalhada pela amostra e a luz do feixe de prova no detector. Para evitar esse artefato procura-se impedir, ao máximo, que a luz do bombeio chegue ao detector. Outra possibilidade vem da própria interferência entre bombeio e prova na amostra. Essa interferência cria uma grade de difração, tanto por variações na absorção quanto no índice de refração. A luz do bombeio é espalhada na primeira ordem dessa grade na direção do feixe de prova e vice-versa. Em qualquer dos dois casos o artefato mostra uma figura de interferência entre os dois feixes e existe apenas quando os dois pulsos se superpõem no tempo (fig. 3). As polarizações cruzadas evitam a interferência, ao mesmo tempo em que permitem atenuar o feixe de bombeio na frente do detector.

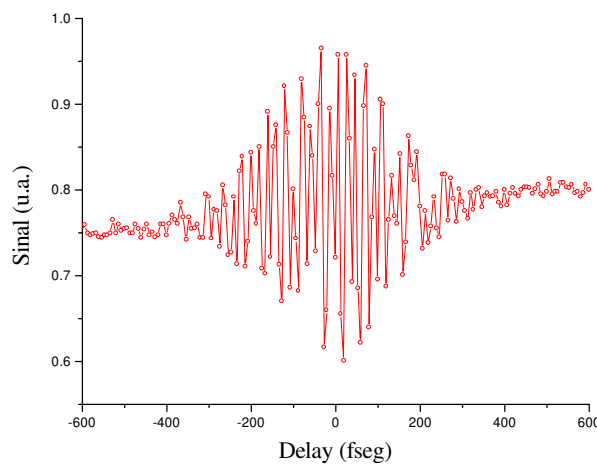


Figura 3: Artefato coerente observado na experiência de bombeio e prova ao utilizar a polarização dos feixes no mesmo plano.

A aquisição de dados pode ser feita de duas formas. A forma mais simples consiste em mover o estágio de translação um passo e registrar o sinal no detector no

“lockin” (enquanto o estágio está parado), e repetir a sequência. Desta forma, a captura do sinal demora cinco minutos para uma varredura de duzentos pontos. Outra forma consiste em movimentar o estágio continuamente e usar um sinal de sincronismo para capturar os dados em determinados momentos. Desta forma a transmissão de dados do “lockin” até o computador é mais rápida. O estágio de translação emite um sinal TTL a cada $4\mu\text{m}$ de deslocamento. O movimento do estágio é feito a alta velocidade (aproximadamente $660\mu\text{m/s}$ ou $2\mu\text{m}/3\text{ms}$) obrigando o tempo de integração do “lockin” a não ultrapassar 6ms, se capturamos um ponto a cada $4\mu\text{m}$. Para um tempo de integração da ordem de 5ms, a frequência de referência tem que ser maior que 10kHz para integrar o sinal por vários ciclos. Assim, a diminuição da relação sinal/ruído a altas frequências do “chopper” se deve a relação entre o tempo de integração no “lockin” e o tempo em que cada medida é feita, além do ruído eletrônico que decai com $1/f$. Para um tempo de integração de 10ms, a frequência de 1kHz corresponde a apenas 10 ciclos, porém, mais de 1000 ciclos para a medida de alta frequência (100kHz). Usando o sinal TTL para sincronizar a captura de dados, uma varredura demora aproximadamente 12s.

O experimento de bombeio&prova de baixa frequência mostrou (ver fig. 4) uma variação da absorção, mas a relação sinal/ruído não permitiu observar qualquer detalhe fino.

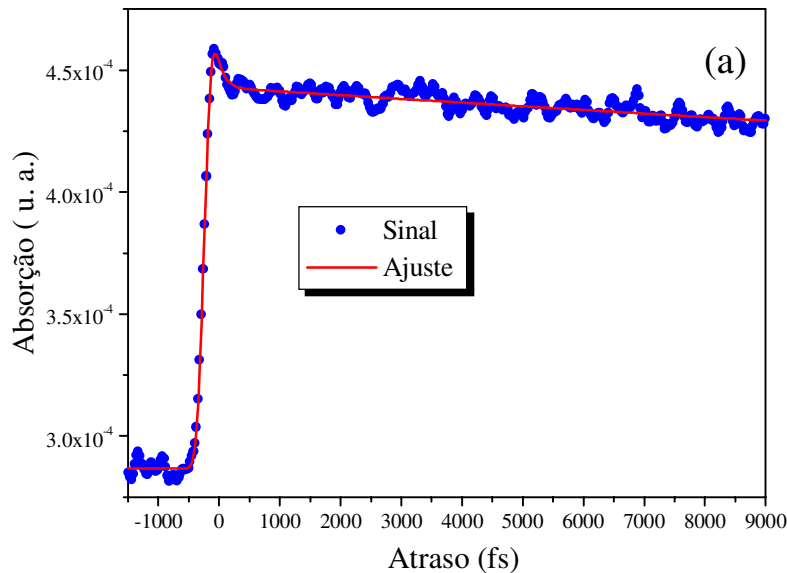


Figura 4: Sinal de variação da absorção em função do tempo para a medida de bombeio&prova de baixa frequência.

Nesta figura aparecem dois tempos característicos diferentes, um rápido, de 110fs e um lento, de 99ps. A relação sinal/ruído baixa se deve ao fato de usarmos um “chopper”

mecânico, para o qual a frequência máxima de modulação é 3KHz. Para elevar a frequência de modulação do feixe de bombeio, trocamos o “chopper” mecânico por um modulador acusto-óptico (MOA).

Experimentos de bombeio e prova em alta frequência

A fig. 5 mostra o esquema do sistema de bombeio&prova usando o modulador acusto-óptico. A inclusão do “flip mirror” (*FM*) nos permitiu ter duas medições alinhadas o tempo todo, alternando entre autocorrelação e bombeio&prova apenas girando o *FM*.

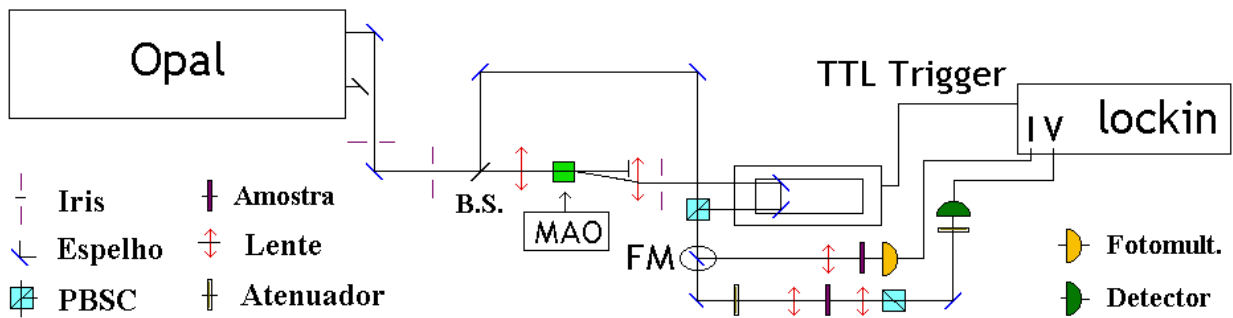


Figura 5: Esquema da experiência de bombeio&prova de alta frequência. No esquema, temos o modulador acústo-óptico (*MAO*), *flip mirror* (*FM*), as entradas de corrente (I) e voltagem (V) no “lockin” e a saída do sinal TTL do motor que atua como *trigger*. B.S. é o divisor de feixe ou “Beam Splitter”. *PBSC* é o “Polarizing Beam Splitter Cube”, ou divisor de feixe por polarização.

As figuras 6 e 7 mostram fotos do sistema de medida de bombeio&prova montado no laboratório. Na fig. 6 mostramos a primeira parte, que inclui a linha de retardo e na fig. 7, o criostato onde se introduz a amostra e o sistema de detecção. As linhas vermelha e laranja indicam os caminhos percorridos pelos feixes de bombeio&prova do “Opal”.

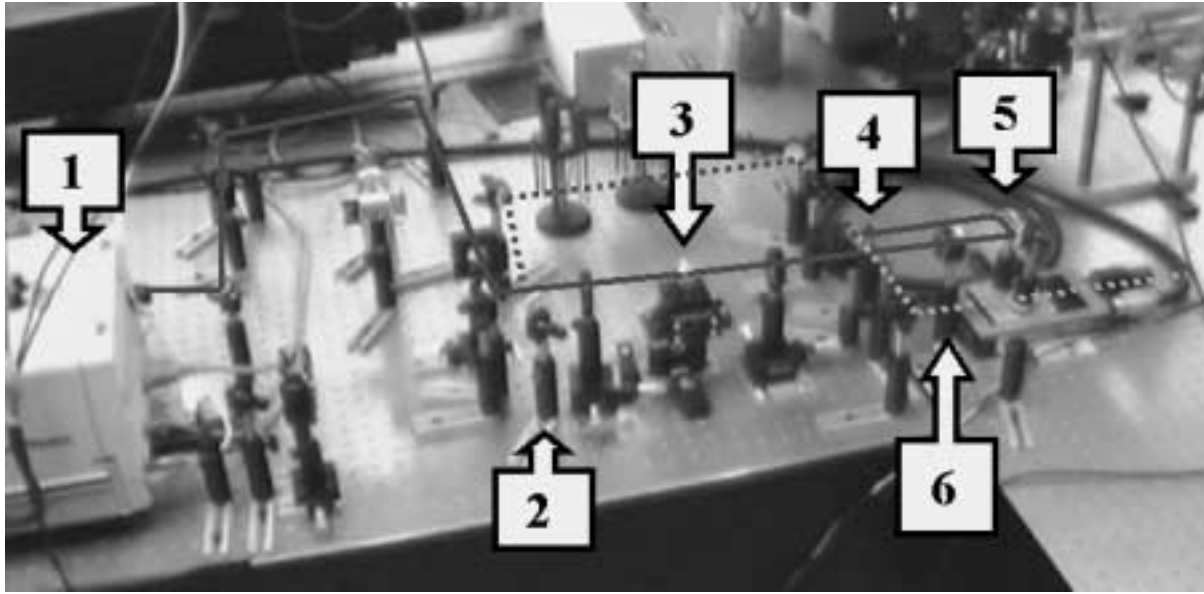


Figura 6: A esquerda da foto vemos a saída do laser “Opal” (1), o divisor de feixe (2), o modulador acusto-óptico (3), o *PBSC* (4), a linha de retardo (5) e o rotador de polarização (6).

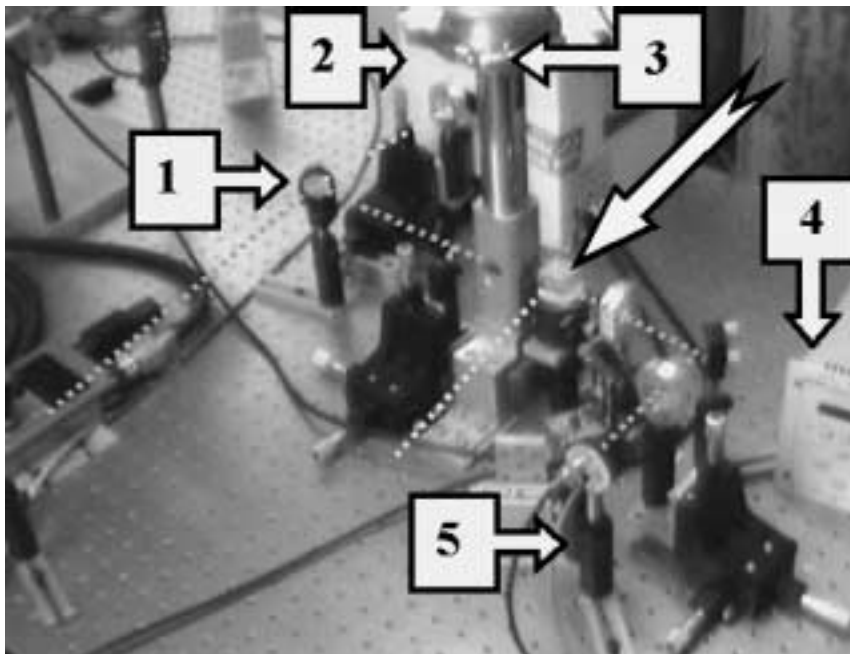


Figura 7: A esquerda da foto vemos o motor de passo. Na parte superior central, aparece o “flip mirror” (1), a caixa com a fotomultiplicadora para o autocorrelador (2), o criostato (3), o controlador de temperatura do criostato (4) e o sistema de detecção (5). A seta amarela aponta o *PBSC*.

O experimento de bombeio&prova é feito da seguinte forma: A saída do “Opal” (de aproximadamente 200mW de potência média ou 40kW de potência de pico, correspondendo a 2.5nJ de energia por pulso) é direcionada até o divisor de feixe (seguir a linha vermelha cheia), onde se separam o feixe de bombeio e o de prova, dirigindo aproximadamente 70%

do feixe para o bombeio e o restante para o prova (linha vermelha tracejada). O feixe de bombeio passa através de uma lente e é focalizado no modulador acusto-óptico. Apenas a parte do feixe defletida é usada como bombeio, enquanto a parte não defletida é bloqueada. A seguir, o bombeio passa por uma lente idêntica à anterior para colimar o feixe e continua até o rotador de polarização, que gira a polarização do feixe de bombeio em 90° , passa pela linha de retardo e se recombina com o feixe de prova no *PBSC*. Após o *PBSC* os dois feixes estão na mesma direção mas separados verticalmente. Se o FM está em pé, o feixe é desviado para uma lente que focaliza no criostato onde se encontra amostra. Se estiver deitado, os feixes se dirigem até uma lente que focaliza os feixes no cristal gerador de segundo harmônico, parte do autocorrelador, para medir a largura do pulso. Depois do criostato, outro *PBSC* desvia o feixe de bombeio e deixa passar apenas o feixe de prova até o detector.

Para usar o modulador de alta frequência construímos um circuito eletrônico que modificou a saída 0 - 5V do “lockin” para 0 - 1V do controle do MOA. Em princípio, seriam circuitos simples se não fosse a necessidade de obter uma onda quadrada com tempos de subida e descida τ menores que $\tau < 1/10f$ sendo f a frequência de modulação. Nosso circuito funcionou bem até 1MHz. Para realizar essas medidas foi necessário desenvolver um novo programa em “Labview”, adaptando o programa trazido durante meu estágio no MIT.

A figura fig. 8 mostra a autocorrelação de um pulso com uma largura de 160fs, realizada com o sistema de alta frequência.

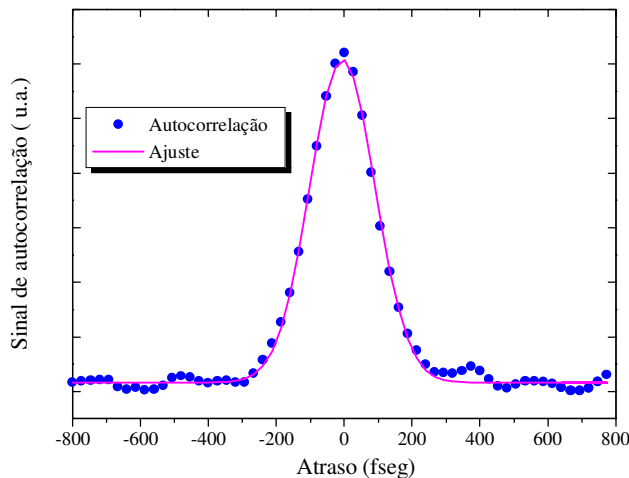


Figura 8: Sinal de autocorrelação para um feixe de comprimento de onda de 1500nm. A largura do pulso é 160fs *FWHM*.

A fig. 9 mostra uma varredura de 10ps do experimento de bombeio&prova usando modulação de alta frequência. Podemos observar claramente, além dos dois tempos característicos de $\tau_1 \approx 100\text{fs}$ e de $\tau_2 \approx 100\text{ps}$, uma modulação, na frequência de oscilação $\nu_{\text{osc}} \approx 0,56\text{THz}$, e tempo de amortecimento $\tau_{\text{amort}} \approx 2,5\text{ps}$.

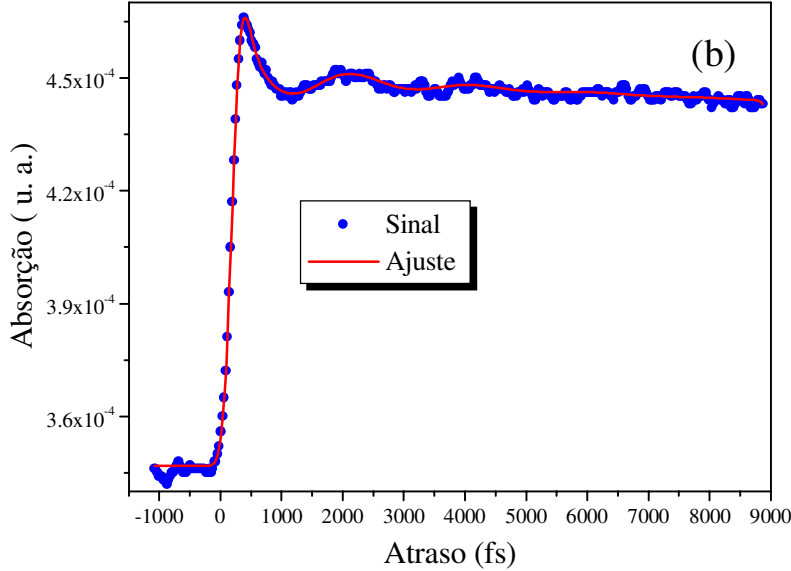


Figura 9: Sinal de variação da absorção em função do tempo para a medida de bombeio e prova de alta frequência. Comparar com a fig. 3.

O efeito observado pode ser explicado da seguinte forma: perto do atraso zero o feixe de bombeio produz um rápido aumento da densidade de portadores fotoexcitados. Esses portadores se recombinam através de processos radiativos e não radiativos com tempos característicos de decaimento variando entre $\tau_2 \approx 80\text{ps}$ em $1.42\mu\text{m}$ a $\tau_2 \approx 140\text{ps}$ para $1.58\mu\text{m}$.

O tempo característico $\tau_1 \approx 100\text{fs}$, é compatível com o artefato coerente mostrado em figuras anteriores, já que não é possível resolver nenhuma dinâmica em tempos menores que a largura do pulso ($\approx 160\text{fs}$). O pedestal adicional presente na fig. 9 (note-se que o salto na transmissão não se inicia de zero, mas de 3.5×10^{-4}) significa que a absorção não recupera totalmente entre a excitação de dois pulsos consecutivos (aproximadamente 12ns). Isso pode ocorrer por efeitos térmicos, a amostra aquece e demora mais que o tempo característico de repetição do laser para recuperar a sua absorção normal, ou por efeitos de armadilhas lentas.

A fig. 10 mostra o comportamento do tempo de decaimento de $\tau_2 \approx 100\text{ps}$, em função do comprimento de onda de excitação.

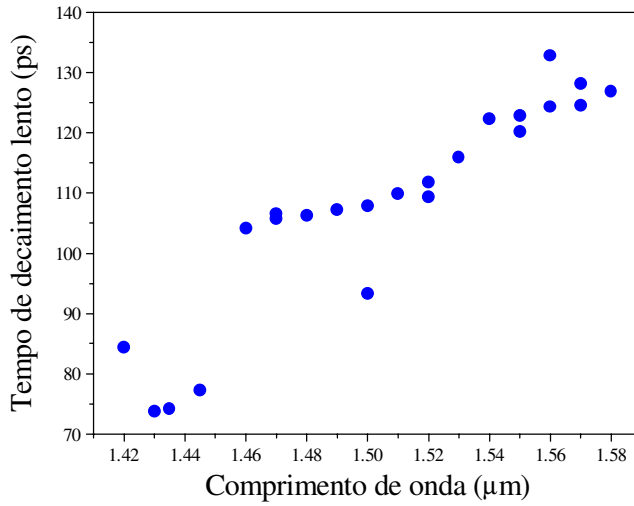


Figura 10: Comportamento do tempo de decaimento lento em função do comprimento de onda.

Num semiconductor “bulk” o tempo típico de recombinação é ≈ 10 ns. Como o elétron e o buraco estão livres para se movimentar, a superposição das funções de onda é pequena. Nos *PQ* eles estão confinados com uma grande superposição das funções de onda. Portanto, espera-se que o tempo de recombinação nos *PQ* menores seja mais rápido, devido a maior superposição das funções de onda do que a dos *PQ* maiores, conforme observado na fig. 10.

Entretanto, o efeito mais interessante e inesperado vem da modulação da absorção. É inesperado porque não havia sido observado em *PQ* de CdX. Os fônons acústicos coerentes em *PQ* já haviam sido observados em experimentos de Raman [Champagnon *et al* (1991)], mas não por bombeio&prova. Foi observado, entretanto, em materiais “bulk” desde 1990 [Cho *et al* (1990), Cheng *et al* (1991) e Zeiger *et al* (1992)]. Em *PQ* esse efeito foi observado simultaneamente, durante a minha estadia no MIT e publicado na *CLEO IQEC* e depois no *Appl. Phys. Lett.* [Steinmeyer *et al* (1998), Thoen *et al* (1998)] com o trabalho de Krauss e Wise em *PQ* de PbS [Krauss e Wise (1997)]. Aqui apresentamos a figura do nosso artigo publicado no *Appl. Phys. Lett.* onde se observa mais claramente a modulação atribuída à oscilação dos fônons coerentes, também conhecidos como *breathing modes* (modos de respiração) dos *PQ*.

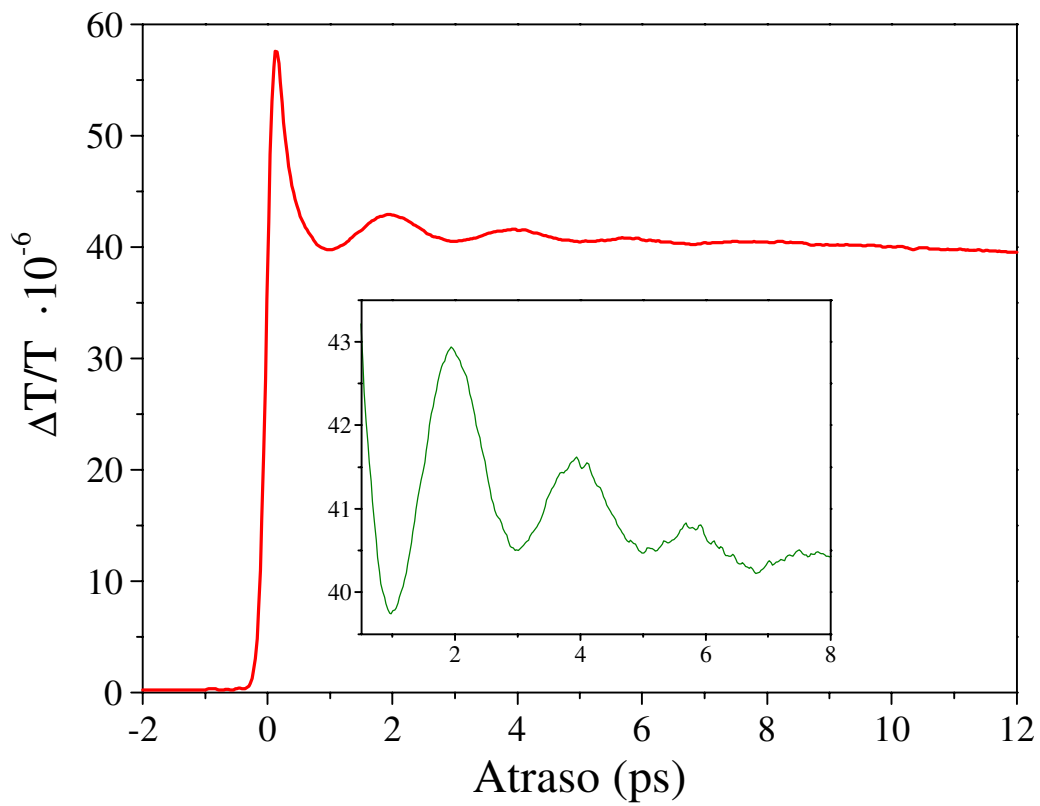


Figura 11: Sinal de variação da absorção em função do tempo para a medida de bombeio e prova.

Fônons coerentes

O esquema da fig. 12 permite entender intuitivamente a modulação dos fônons coerentes. No momento inicial, o *PQ* tem um tamanho determinado e níveis de energia associados a esse tamanho (o que determina também o espectro de absorção). Ao ser excitado pelo pulso de bombeio o *PQ* sai da posição de equilíbrio, aumenta de tamanho, e começa a oscilar. Os níveis de energia do *PQ* variam seguindo adiabaticamente as mudanças do tamanho, fazendo oscilar o valor do “gap” óptico. Com isso, o feixe de prova entra e sai da ressonância, tendo como resultado uma modulação na absorção.

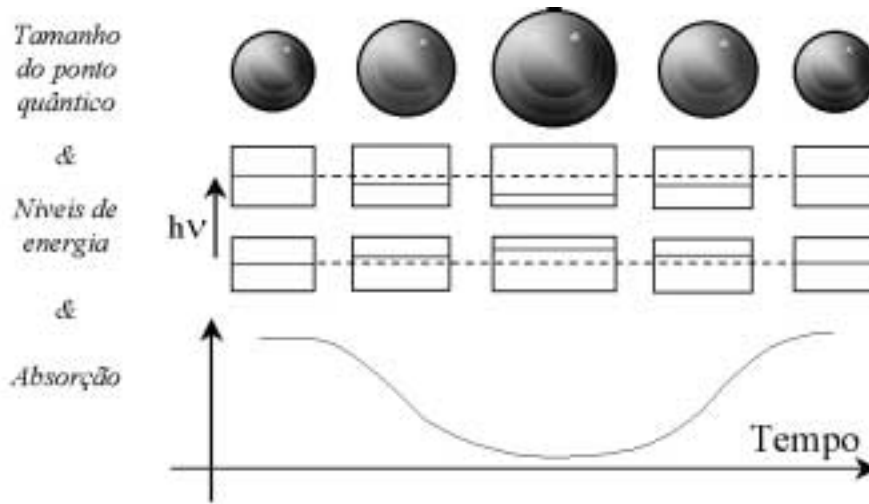


Figura 12: Esquema do processo de excitação e observação dos fônons coerentes. Ao aumentar o tamanho, o confinamento quântico diminui. Como resultado, o ponto quântico entra e sai da ressonância com o tempo, variando a absorção.

Duas perguntas importantes devem ser respondidas segundo essa interpretação:

1. como o pulso de bombeio excita esses modos de oscilação;
2. como essa oscilação é observada, uma vez que o elétron promovido está bloqueando a absorção óptica em ressonância.

Uma primeira explicação para a excitação dos fônons é apresentado na fig. 13, fazendo uma analogia do ponto quântico com um oscilador harmônico unidimensional (constante de mola k e massa M , onde $\omega = \sqrt{k/M}$ é a frequência natural de oscilação). Dois possíveis mecanismos de excitação são: caso **a.**, a massa M recebe a excitação como um impulso, começando a oscilar desde o ponto de equilíbrio (oscilação tipo $\sin(\omega t)$). No

caso **b.**, a excitação consiste em uma mudança da constante elástica da mola, resultando numa oscilação do tipo $\cos(\omega t)$. Nos dois casos, a mola fica fora de equilíbrio e começa a oscilar.

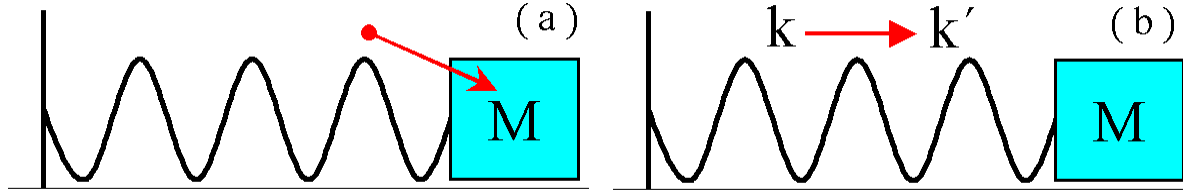


Figura 13: Modelo unidimensional para explicar o fenômeno de excitação dos *PQ*, para a geração de fônons coerentes. Na parte **a.**, a massa *M* recebe um impulso e começa a oscilar, no caso **b.**, a constante da mola muda repentinamente, de modo que a massa não está mais na posição de equilíbrio.

Como a fase pode ser extraída facilmente através de uma regressão não linear do sinal de variação de absorção, comprovamos que a excitação é do tipo $\cos(\omega t)$, apresentado na fig. 13.**b.**. Este tipo de excitação é chamado de excitação de fônons coerentes por deslocamento (“displacive excitation of coherent phonons”, *DECP*) [Cheng *et al* (1991) e Zeiger *et al* (1992)]. Depois de absorver o pulso de bombeio, o estado eletrônico do material chega ao equilíbrio num tempo curto comparado com o tempo de resposta dos núcleos, deixando-os numa posição fora de equilíbrio. O tamanho do *PQ* no estado fundamental de raio *R*, é menor que o raio de equilíbrio correspondente à configuração eletrônica do estado excitado ($R < R_{eq}$), dando origem à oscilação.

A segunda questão a responder é como é possível observar a oscilação se os estados excitados ainda estão ocupados. Para poder observar a modulação é preciso que o *PQ* já esteja oscilando e tenha a possibilidade de absorver um outro fóton. Apresentamos na fig. 14 três casos possíveis para a observação da modulação da absorção em função do tempo de decaimento do elétron excitado.

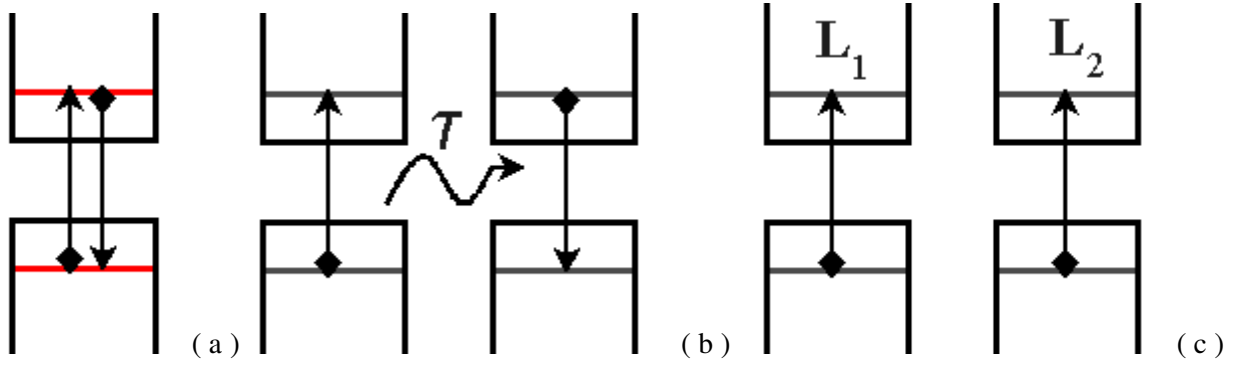


Figura 14: Modelo para explicar o fenômeno de observação dos fônons coerentes. Depois da excitação do elétron ao nível superior, em **a.**, temos uma transição de descida em um tempo característico menor que a duração do pulso de excitação, no caso **b.**, o decaimento acontece por emissão espontânea em um tempo τ aleatório, no caso **c.**, excitamos outro vale diferente.

A primeira explicação consiste em uma transição muito rápida, $\tau \ll \tau_{osc}$ para o estado excitado e de volta para o estado fundamental que é suficiente para dar um certo impulso aos núcleos e sair do equilíbrio e os *PQ* começar a oscilar (fig. 14.a.). Este tipo de oscilação apareceria na modulação da absorção como uma oscilação do tipo $\sin(\omega t)$, e nossos resultados experimentais mostram uma oscilação tipo $\cos(\omega t)$. Além disso, por ser uma transição muito rápida, o impulso transferido aos núcleos seria muito pequeno, e dificilmente observado.

No segundo caso (fig. 14.b.), o tempo para desocupar o estado excitado é $\tau \sim \tau_{osc}$. Nesse caso as oscilações de diferentes pontos quânticos ficam fora de fase, somando de forma incoerente, e o fenômeno acabaria não sendo observável.

No terceiro caso (fig. 14.c.), $\tau > \tau_{osc}$, a absorção do segundo fóton ocorre em outro vale L , enquanto o vale excitado permanece bloqueado até a recombinação ou decaimento do elétron. No limite de baixa potência de excitação, usamos a hipótese que só um elétron é excitado por vale L do material. Como o PbTe tem os níveis de energia degenerados (degenerescência de estrela) mesmo com absorção de um fóton ainda sobram três vales L não ocupados. É a absorção dos outros vales que permite observar a variação de absorção produzida pelos fônons coerentes. Neste caso a oscilação é do tipo $\cos(\omega t)$, compatível com os resultados experimentais obtidos. Isso explica também, porque os fônons coerentes não foram observados em *PQ* com “band gap” no vale Γ não degenerado em experimentos de

bombeio&prova, a pesar de observados através de experimentos Raman [Champagnon *et al* (1991)].

Estabelecido o mecanismo de excitação e observação dos fônons coerentes, resta entender as outras variáveis que descrevem o comportamento das oscilações, como a frequência, a fase e o tempo de amortecimento das oscilações em função do comprimento de onda utilizado no experimento de bombeio&prova. Na fig. 15, a parte **a.** mostra como a frequência de ressonância depende do comprimento de onda de excitação, o que significa que diferentes tamanhos de pontos quânticos estão sendo excitados. A parte **b.** mostra que a fase é aproximadamente zero em todo o intervalo estudado, o que significa que a oscilação é tipo $\cos(\omega t)$.

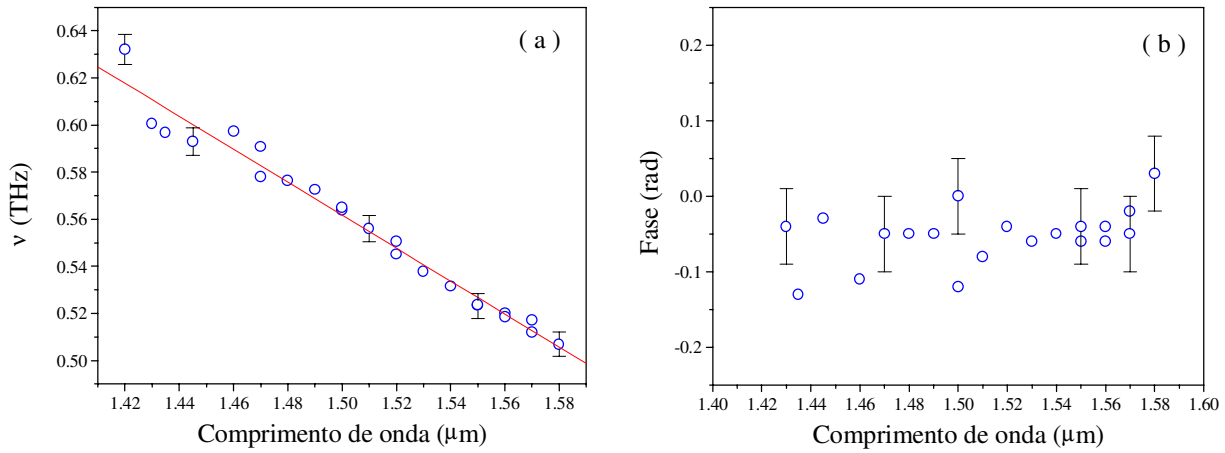


Figura 15: Na parte **a.** frequência de ressonância em função do comprimento de onda de excitação. A frequência tem uma inclinação de $-0.7\text{THz}/\mu\text{m}$. Na parte **b.** valor da fase, que permanece quase constante no intervalo estudado.

A variação da frequência de oscilação em função do comprimento de onda está relacionada a seletividade de excitação de tamanhos pelo bombeio. Isto significa que nem todos os *PQ* presentes na distribuição estão sendo excitados. Só aqueles em ressonância com a energia dos fótons do bombeio são excitados. Para completar a descrição do comportamento dos fônons coerentes, apresentamos na fig. 16 o tempo de amortecimento em função do comprimento de onda. Notar que o valor do tempo de amortecimento permanece quase constante dentro do erro experimental, devido ao pequeno número de oscilações observadas.

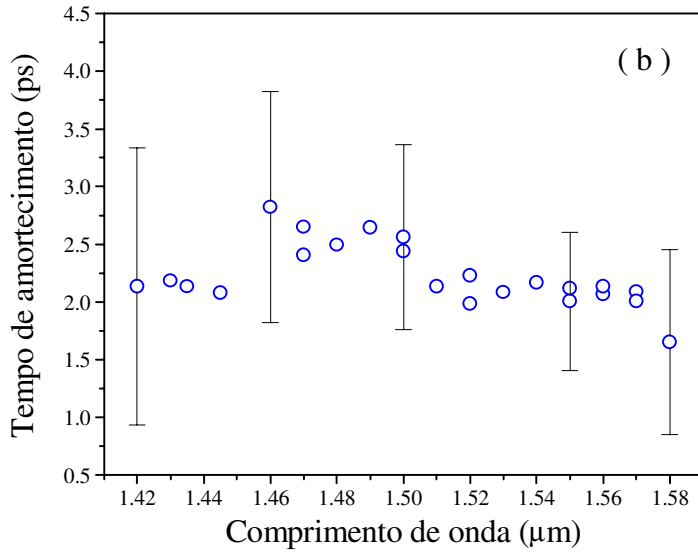


Figura 16: Tempo de amortecimento em função do comprimento de onda de excitação.

O comportamento da frequência de oscilação e o tempo de amortecimento em função do comprimento de onda pode ser explicado fazendo uma comparação com uma corda vibrante com os dois extremos livres. A velocidade do som numa corda vibrante com tensão T_0 e densidade linear ρ_0 é dada por $v_{som}^2 = T_0 / \rho_0$. A corda pode ser descrita como uma cadeia linear de n partículas de massa m ligadas por molas com constante elástica k , afastadas por uma distância l . Nesse caso a velocidade do som é $v_{som}^2 = kl^2 / m$ facilmente obtida fazendo a analogia $kl = T_0$ e $m / l = \rho_0$. Para facilitar a descrição, reduzimos o problema de n massas e molas ao problema de 3 massas e duas molas com constante elástica K' , de comprimento total L , levando em consideração que a nova constante elástica é obtida usando a formula de molas em série (o inverso da constante elástica equivalente é igual a soma dos inversos das constantes das molas). Cada vez que usamos essa regra para substituir duas molas por uma a constante K_{eff} da mesma é reduzida por um fator 2. Da mesma forma, ao trocar duas partículas por uma só a mesma duplica sua massa ($m' = 2m$). A velocidade do som no novo sistema é a mesma, já que $v_{som}^2 = k'l'^2 / m' = kl^2 / m = v_{som}^2$. Se fizermos essa transformação h vezes, teremos como resultado $k' = k / 2^h$ e $m' = 2^h m$. O comprimento total da corda L , é substituído pelo produto entre as n partículas (sendo $n = 2j+1 = 2 \cdot 2^h + 1$), e a distância entre elas l , tendo $L = (2 \cdot 2^h + 1) l$. Na fig. 17 mostramos o processo para reduzir a cadeia de n massas até o sistema de 3 massas.

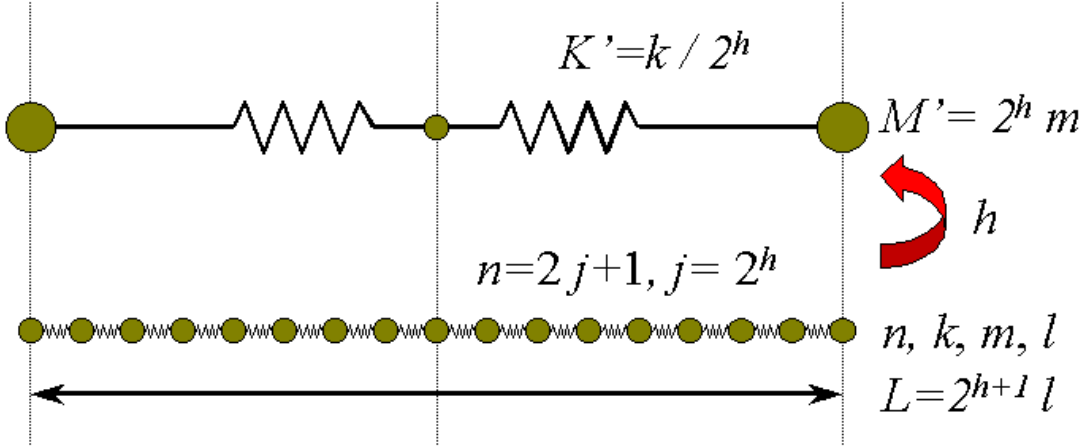


Figura 17: Esquema da redução da cadeia de n massas com constante de mola k , massa m e distancia l entre as mesmas para um sistema de resolução simples.

A oscilação dos fônons coerentes corresponde ao modo normal de oscilação mais baixo do sistema da fig. 17, onde o centro de massa permanece fixo. A frequência de oscilação é dada por $\omega^2 = k' / M'$. Expressando o valor de ω em função dos parâmetros da cadeia de n molas e o comprimento da mesma, temos $\omega = 2v_{som} / L$ ou $v = v_{som} / \pi L$. Este resultado é equivalente ao apresentado na fig. 15.a., onde o aumento do comprimento de onda de excitação (PQ maiores) diminui a frequência de oscilação.

Para descrever o tempo de amortecimento, usamos o resultado apresentado no apêndice 5, onde definimos o tempo de amortecimento da oscilação como τ , $\tau = Q / v_0$. O fator Q é definido como o quociente entre a energia armazenada E_{arm} , $E_{arm} = K' \delta x^2$, nas duas molas (ou n molas, dá na mesma) dividido pela energia dissipada num ciclo E_{diss} . A perda de energia é descrita como uma força dissipativa proporcional a velocidade da última massa da cadeia, sendo a constante de proporcionalidade b . Assim, a energia dissipada num ciclo é $E_{diss} = \pi b \delta x^2 \omega$. O tempo de amortecimento é $\tau = k (n b \omega^2)^{-1}$, e usando a definição da velocidade do som em função dos parâmetros da cadeia de n massas, obtemos $\tau = \rho L / 4b$, ou seja que o tempo de amortecimento deve aumentar ao aumentar o tamanho do PQ . O resultado é esperado desde que a energia armazenada aumente com o volume do PQ e a dissipação seja proporcional à superfície, obtendo uma dependência linear com o tamanho do PQ . Na fig. 16 mostramos o comportamento experimental do tempo de amortecimento, mas não podemos afirmar que o modelo unidimensional está errado devido ao tamanho das barras do erro.

Modelo completo para a descrição dos fônons coerentes

Uma descrição mais detalhada do efeito observado (o comportamento mecânico do PQ ao ser excitado com o feixe de bombeio e testado com o de prova) pode ser obtida usando um modelo que descreve o comportamento de uma inclusão esférica em um meio elástico infinito [Dubrosky e Morozhnik (1981)]. Este trabalho permite calcular os modos normais de oscilação e os tempos de amortecimento de uma inclusão esférica. A equação linear diferencial de movimento para o deslocamento $\vec{u}_0$ de um meio ideal (sem efeitos dissipativos), uniforme, elástico, isotrópico tem a forma de

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}_0}{\partial t^2} + \mu \mathbf{rot} \mathbf{rot} \vec{u}_0 - (\lambda + 2\mu) \mathbf{grad} \mathbf{div} \vec{u}_0 = 0 \quad (1)$$

onde ρ é a densidade e λ e μ são os parâmetros elásticos de Lamé, definidos como $\lambda = \rho (c_l^2 - 2c_t^2) = \frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}$, $\mu = \rho c_t^2 = \frac{E}{2(1+\sigma)}$ [Schreiber *et al*, (1973), Nadeu (1964)], sendo c_l a velocidade longitudinal e c_t a velocidade transversal do meio, E o módulo de Young e σ a razão de Poisson e ρ a densidade do meio. Invertendo essas equações, temos que $c_l^2 = (\lambda + 2\mu)/\rho$, $c_t^2 = \mu/\rho$. Usando estas substituições e usando a igualdade $\mathbf{grad} \mathbf{div} \vec{u} = \Delta \vec{u} + \mathbf{rot} \mathbf{rot} \vec{u}$, esta equação se transforma em [Landau e Lifshitz, (1986)]

$$\frac{\partial^2 \vec{u}_0}{\partial t^2} = c_t^2 \Delta \vec{u}_0 + (c_l^2 - c_t^2) \mathbf{grad} \mathbf{div} \vec{u}_0 \quad (2)$$

Para a função $\vec{u}_0$, propomos a forma temporal do tipo $\vec{u}_0(\vec{x}, t) = \vec{u}(\mathbf{x}, y, z) \exp(i\omega t)$. A parte espacial, $\vec{u}(\mathbf{x}, y, z)$, pode ser representada como a soma de uma parte solenoidal, $\vec{u}_l$, mais uma parte irrotacional, $\vec{u}_t$, ou seja, $\vec{u} = \vec{u}_t + \vec{u}_l$, que satisfazem as condições $\mathbf{div} \vec{u}_t = 0$, $\mathbf{rot} \vec{u}_l = 0$.

Escrevendo explicitamente $\vec{u} = \vec{u}_l + \vec{u}_t$, a eq. (2) se transforma em (e usando os pontos sobre os vetores para indicar o número de vezes derivado temporalmente)

$$\ddot{\vec{u}}_l + \ddot{\vec{u}}_t = c_t^2 \Delta (\vec{u}_l + \vec{u}_t) + (c_l^2 - c_t^2) \mathbf{grad} \operatorname{div} (\vec{u}_l + \vec{u}_t) \quad (3)$$

Se aplicamos a divergência na eq. 3, como $\operatorname{div} \vec{u}_t = 0$, o resultado é

$$\operatorname{div} \ddot{\vec{u}}_l = c_t^2 \Delta \operatorname{div} \vec{u}_l + (c_l^2 - c_t^2) \Delta \operatorname{div} \vec{u}_l \quad (4)$$

ou simplesmente, $\operatorname{div} (\ddot{\vec{u}}_l - c_l^2 \Delta \vec{u}_l) = 0$. O rotacional da expressão entre parêntesis é também zero, porque $\mathbf{rot} \vec{u}_l = 0$. Se o rotacional e a divergência de um vetor são nulos em todo o espaço, o vetor tem que ser identicamente zero. Aplicando a derivada temporal em $\vec{u}_0$ (e lembrando que $\vec{u}_0(\mathbf{x}, t) = \vec{u}(\mathbf{x}) \exp(i\omega t)$), obtemos

$$(\Delta + k_l^2) \vec{u}_l = 0 \quad (5)$$

onde $k_l^2 = \omega^2 / c_l^2$. Da mesma forma podemos chegar a uma equação mais simples para $\vec{u}_t$, aplicando o rotacional na eq. 3. Como $\mathbf{rot} \vec{u}_l = 0$ e o rotacional de um gradiente também é zero, obtemos

$$(\Delta + k_t^2) \vec{u}_t = 0 \quad (6)$$

onde $k_t^2 = \omega^2 / c_t^2$. As eq. 5 e 6 são equações de onda em três dimensões. Cada uma delas representa a propagação de uma onda elástica com velocidades c_l e c_t respectivamente.

Sabendo que o campo vetorial de deslocamento $\vec{u}$ pode ser expandido em coordenadas esféricas em três campos vectoriais, cada um deles definido só por uma função escalar

$$u_l = \frac{1}{k_l} \mathbf{grad} \psi_0, \quad u_{t1} = \mathbf{rot}(\vec{r} \psi_1), \quad u_{t2} = \frac{1}{k_t} \mathbf{rot} \mathbf{rot}(\vec{r} \psi_2) \quad (7)$$

da forma que $\vec{u} = \vec{u}_l + \vec{u}_{t1} + \vec{u}_{t2}$, onde $\vec{u}_l$ é a parte longitudinal e $\vec{u}_{t1}$ e $\vec{u}_{t2}$ as partes transversais da solução. Desta forma, cada uma das funções escalares φ satisfaz

$$(\Delta + k_i^2)\psi_i = 0, \quad k_i = \begin{cases} k_l, & i = 0 \\ k_t, & i = 1, 2 \end{cases} \quad (8)$$

onde o operador Δ tem que ser escrito em coordenadas esféricas.

A solução para a eq. 8, equação de Helmholtz, tem a forma

$$(\psi_0, \psi_1, \psi_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{-n} (A_{mn}, B_{mn}, C_{mn}) b_n(kr) P_n^m(\cos \theta) \exp(im\varphi) \quad (9)$$

onde $b_n(z)$ são funções esféricas de Bessel, $P_n^m(\cos \theta)$ são as funções associadas de Legendre. Para descrever corretamente o problema, na parte interna só usaremos as funções de Bessel do primeiro tipo, que não divergem na origem

$$b_n(z) = \sqrt{\pi/2z} J_{n+1/2}(z) = j_n(z) \quad (10)$$

e para a parte externa, usamos as funções de Hankel de segunda ordem

$$b_n(z) = \sqrt{\pi/2z} H_{n+1/2}^{(2)}(z) = h_n(z) \quad (11)$$

por ser mais convenientes. Desta forma, obtemos

$$\begin{aligned} u_l &= \frac{1}{k_l} \vec{\nabla} \psi_0 = \frac{1}{k_l} \left(\partial_r \psi_0 \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \partial_\theta \psi_0 \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \partial_\varphi \psi_0 \mathbf{e}_\varphi \right) \\ u_t &= \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_1) = \vec{\nabla} \psi_1 \times \vec{r} = \left(\frac{1}{\sin \theta} \partial_\varphi \psi_1 \mathbf{e}_\theta - \partial_\theta \psi_1 \mathbf{e}_\varphi \right) \\ u_{t'} &= \frac{1}{k_t} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_2) = \frac{1}{k_t} \vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\sin \theta} \partial_\varphi \psi_2 \mathbf{e}_\theta - \partial_\theta \psi_2 \mathbf{e}_\varphi \right) = \\ &= \frac{1}{k_t} \left[\frac{-1}{r \sin \theta} \left(\cos \theta \partial_\theta \psi_2 + \sin \theta \partial_\theta^2 \psi_2 + \frac{1}{\sin \theta} \partial_\varphi^2 \psi_2 \right) \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} (\partial_\theta \psi_2 + r \partial_r \partial_\theta \psi_2) \mathbf{e}_\theta \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r \sin \theta} (\partial_\varphi \psi_2 + r \partial_r \partial_\varphi \psi_2) \mathbf{e}_\varphi \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Uma vez que achamos a expressão para $\vec{u}_l$, $\vec{u}_{t1}$ e $\vec{u}_{t2}$, escrevemos as componentes r , θ e φ do deslocamento, obtendo

$$\begin{aligned} u_r &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=n}^{-n} \left[\frac{A_{mn}}{k_l r} d_1(k_l r) + \frac{C_{mn}}{k_t r} n(n+1) b_n(k_t r) \right] \phi_n^m \\ u_\theta &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=n}^{-n} \left\{ \left[\frac{A_{mn}}{k_l r} b_n(k_l r) + \frac{C_{mn}}{k_t r} n(n+1) d_2(k_t r) \right] \frac{\partial \phi_n^m}{\partial \theta} + B_{mn} \frac{b_n(k_t r)}{\sin \theta} \frac{\partial \phi_n^m}{\partial \varphi} \right\} \\ u_\varphi &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=n}^{-n} \left\{ \left[\frac{A_{mn}}{k_l r} b_n(k_l r) + \frac{C_{mn}}{k_t r} n(n+1) d_2(k_t r) \right] \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \phi_n^m}{\partial \varphi} - B_{mn} b_n(k_t r) \frac{\partial \phi_n^m}{\partial \theta} \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

onde

$$\begin{aligned} \phi_n^m &= P_n^m(\cos \theta) \exp(im\varphi) \\ d_1(z) &= n b_n(z) - z b_{n+1}(z) = z \frac{db_n(z)}{dz} \\ d_2(z) &= (n+1) b_n(z) - z b_{n+1}(z) = d_1(z) + b_n \end{aligned} \quad (14)$$

Para obter estas duas últimas equações (e algumas das próximas) usamos as quatro relações de recorrência das funções de Bessel esféricas

$$\begin{aligned} b_{n-1}(z) + b_{n+1}(z) &= \frac{(2n+1)}{z} b_n(z) \\ \frac{db_n(z)}{dz} &= \frac{n b_{n-1}(z) - (n+1) b_{n+1}(z)}{(2n+1)} \\ \frac{db_n(z)}{dz} &= b_{n-1}(z) - \frac{(n+1)}{z} b_n(z) \\ \frac{db_n(z)}{dz} &= \frac{n}{z} b_n(z) - b_{n+1}(z) \end{aligned} \quad (15)$$

As constantes A_{mn} , B_{mn} , C_{mn} podem ser determinadas pela condição de contorno, continuidade do deslocamento u_r , u_θ , u_φ , assim como continuidade do “stress” radial σ_{rr} e “shearing stress” $\tau_{r\theta}$ e $\tau_{r\varphi}$ na interfase entre o PQ e o vidro.

Os “stresses” σ_{rr} , $\tau_{r\theta}$ e $\tau_{r\varphi}$ são escritos em função do vetor deslocamento em coordenadas esféricas como

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= \lambda \operatorname{div} \vec{u} + 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \\ \tau_{r\theta} &= \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \\ \tau_{r\varphi} &= \mu \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} + \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} - \frac{u_\varphi}{r} \right)\end{aligned}\quad (16)$$

Usando o resultado para o deslocamento radial, obtemos o “stress” radial σ_{rr}

$$\sigma_{rr} = \frac{2\mu}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=n}^{-n} \left[\frac{A_{mn}}{k_l r} d_3(k_l r) + \frac{C_{mn}}{k_l r} n(n+1) d_4(k_l r) \right] \Phi_n^m \quad (17)$$

onde

$$\begin{aligned}d_3(z) &= (n^2 - 2 - \frac{1}{2} k_l^2 r^2) b_n(z) + 2z b_{n+1}(z) \\ d_4(z) &= (n-1) b_n(z) - z b_{n+1}(z) = d_1(z) - b_n\end{aligned}\quad (18)$$

A solução do problema é obtida inserindo a eq. 11 na eq. 13 para o meio interno e externo,

$$\begin{aligned}u_r^{(i)} &= u_r^{(e)}, & \sigma_r^{(i)} &= \sigma_r^{(e)} \\ u_\theta^{(i)} &= u_\theta^{(e)}, & \tau_{r\theta}^{(i)} &= \tau_{r\theta}^{(e)} \\ u_\varphi^{(i)} &= u_\varphi^{(e)}, & \tau_{r\varphi}^{(i)} &= \tau_{r\varphi}^{(e)}\end{aligned}\quad (19)$$

onde o superíndice (i) se refere à solução dentro da esfera e (e) na parte externa. Usando a ortogonalidade das funções Φ_n^m , obtemos equações homogêneas para determinar os coeficientes $A_{mn}^{(i)}$, $A_{mn}^{(e)}$, $B_{mn}^{(i)}$, $B_{mn}^{(e)}$, $C_{mn}^{(i)}$, $C_{mn}^{(e)}$. As soluções podem ser separadas em duas grandes classes de vibração, torsionais e esferoidais. As vibrações torsionais se caracterizam pela anulação da componente u_r do vetor deslocamento e do vetor $\operatorname{div} \vec{u}$. As vibrações esferoidais se caracterizam pela anulação da componente radial do **rot** $\vec{u}$.

Um caso importante das vibrações esferoidais são as vibrações radiais. Pode se ver da eq. 13 que para $n = 0$, só a componente radial do deslocamento é diferente de zero, e o movimento ocorre na direção radial, “breathing mode”

$$\begin{aligned} u_{rr} &= -A_{00} b_1(k_l r), \\ \sigma_{rr} &= \frac{\mu}{r} A_{00} \left[4b_1(k_l r) - \left(\frac{k_t}{k_l} \right) (k_t r) b_0(k_l r) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Antes de resolver este sistema de equações, podemos resolver o caso mais simples, onde o stress radial é nulo, o que corresponde a uma esfera vibrando sem atrito (e em consequência, as oscilações não são amortecidas). Esse problema aparece resolvido no livro de Landau e Lifshitz [Landau e Lifshitz (1995)] ou, de uma forma de mais fácil leitura no de Nadeu [Nadeu (1964)]. Impondo que o *stress* seja nulo, chegamos a equação

$$\frac{\tan(\chi)}{\chi} = \frac{1}{1 - \kappa^2 \chi^2} \quad (21)$$

onde $\chi = k_l R$ e $\kappa^2 = \left(\frac{k_t}{2k_l} \right)^2$. Os zeros da equação acima, χ , determinam a frequência

de ressonância, já que $k_l R = \omega R / c_l = \chi$. Então $v = \chi c_l / \pi d$, sendo d o diâmetro do PQ . Usando que para PbTe $c_l = 3,45\text{km/s}$, $c_t = 1,12\text{km/s}$, obtemos $\chi \approx 3$, ou seja que o $v \approx c_l / d$.

Usando a condição de contorno eq. 14 para $r = R$, chegamos a equação transcendental para a frequência natural de oscilação e o tempo de amortecimento

$$\alpha \gamma \Omega \operatorname{ctg}(\alpha \gamma \Omega) = 1 - \frac{\Omega^2}{\eta} \frac{1 + i \gamma \Omega}{\Omega^2 + 4 \left(\frac{1}{p} - 1 \right) (1 + i \gamma \Omega)} \quad (22)$$

que define uma frequência natural de oscilação ($\operatorname{Re} \Omega$) e o coeficiente de amortecimento ($\operatorname{Im} \Omega$) como frequência adimensional

$$\operatorname{Re} \Omega = \omega R / c_l^{(i)}, \text{ então } v = \operatorname{Re} \Omega c_l^{(i)} / \pi d \quad (23)$$

e um valor para o tempo de amortecimento da oscilação (ver no apêndice 5), dado por

$$\tau = \text{Re } \Omega / 2\pi \text{Im } \Omega / \nu \quad (24)$$

onde R é o raio do PQ , d o diâmetro e $c_l^{(i)}$ a velocidade de propagação longitudinal do ponto quântico, $\alpha = c_l^{(e)} / c_l^{(i)}$, $\beta = c_t^{(e)} / c_t^{(i)}$, $\eta = \rho_e / \rho_i$, $p = \beta^2 \eta$, $\gamma = c_t^{(e)} / c_l^{(e)}$.

Os valores dos parâmetros mencionados para os materiais dos vidros estudados e PbTe são

PbTe: $c_l = 3.45 \text{ km/seg.}$, $c_t = 1.12 \text{ km/seg.}$, $\rho = 8.22 \text{ g/cm}^3$;

Vidro: “pirex”: $c_l = 5.64 \text{ km/seg.}$, $c_t = 3.28 \text{ km/seg.}$, $\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$;

“flint” pesado: $c_l = 3.98 \text{ km/seg.}$, $c_t = 2.38 \text{ km/seg.}$, $\rho = 3.88 \text{ g/cm}^3$;

“crown” leve: $c_l = 5.1 \text{ km/seg.}$, $c_t = 2.84 \text{ km/seg.}$, $\rho = 2.24 \text{ g/cm}^3$;

Com estes valores que caracterizam o vidro (obtidos do ‘*CRC Handbook of Chemistry and Physics*’), obtemos os parâmetros α , β , ν , p , γ (ver na tabela 1).

	“Pirex”	“Flint” pesado	“Crown” leve
α	1.635	1.154	1.478
β	2.93	2.125	2.536
η	0.282	0.472	0.272
p	2.421	2.131	1.749
γ	0.582	0.598	0.557

Tabela 1: Parâmetros intervenientes na eq. 2 para distintos vidros.

Então as raízes da equação transcendental são

	“Pirex”	“Flint” pesado	“Crown” leve
Ω	$3.1652 + 0.3683i$	$3.1765 + 0.514i$	$3.1047 + 0.35i$

que define uma frequência natural de oscilação e o coeficiente de amortecimento segundo as eq. 16 e 17.

Para descrever este comportamento em função de uma variável que não seja o tamanho do PQ , podemos converter a uma variável mais adequada, i.e. o comprimento de onda de excitação (ver apêndice 3) e comparar os resultados com os apresentados na fig. 9 e 11. Usando os níveis de energia obtidos no cálculo de massa efetiva, obtemos a fig. 18.

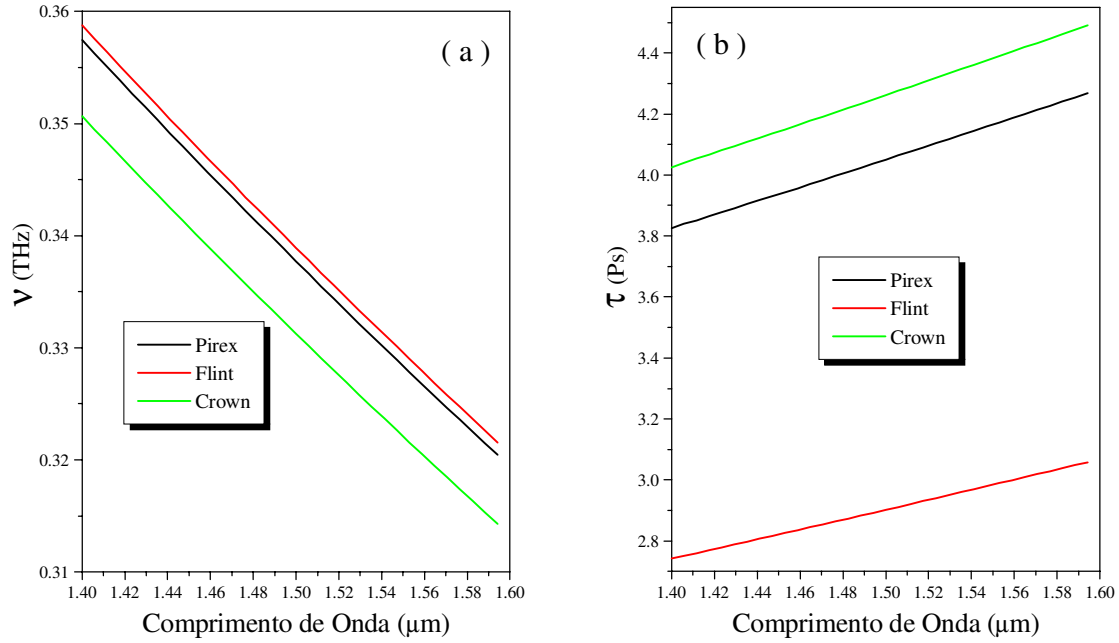


Figura 18: **a.** Frequência natural de oscilação do PQ em função do comprimento de onda. **b.** Coeficiente de amortecimento da oscilação, usando a teoria da massa efetiva.

No capítulo seguinte apresentaremos outro cálculo para os níveis de energia dos PQ . Utilizando os resultados lá obtidos e fazendo a mesma transformação mencionada para a fig. 18 obtemos uma nova relação da frequência de oscilação e tempo de amortecimento em função do comprimento de onda (fig. 19).

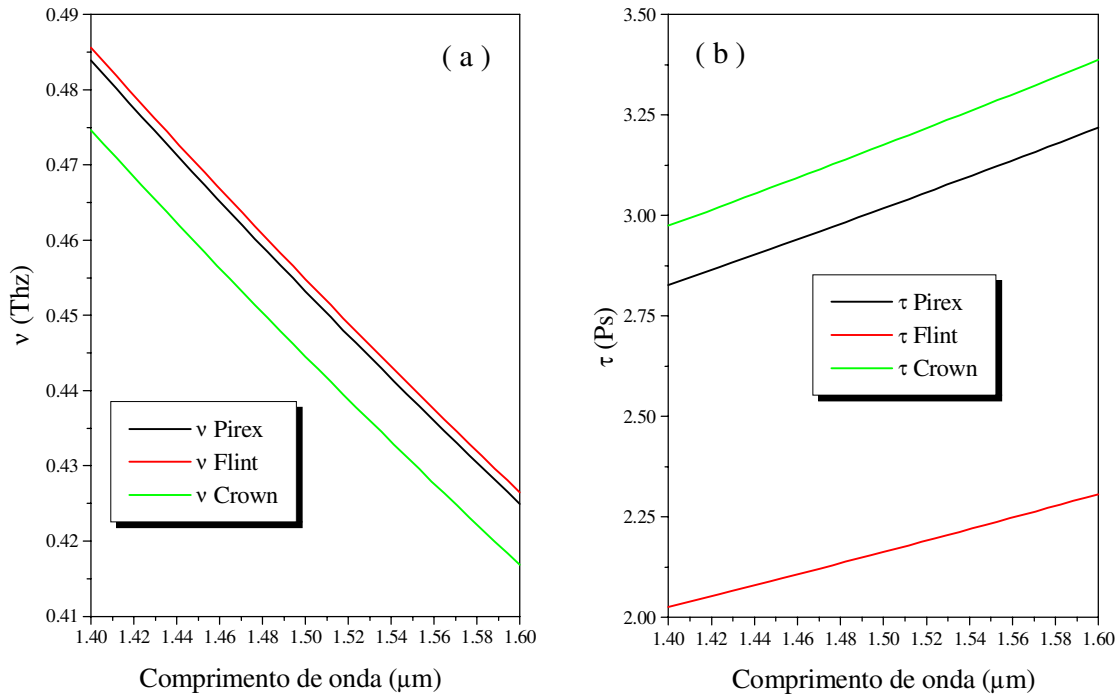


Figura 19: a. Frequência natural de oscilação do PQ em função do comprimento de onda, b. coeficiente de amortecimento da oscilação, usando o cálculo anisotrópico.

Estas simulações mostram que é necessária mais informação sobre a matriz vítrea que suporta aos pontos quânticos, pela grande dispersão de valores obtidos para a frequência de oscilação e para o tempo de amortecimento.

Estudos de SAXS (“Small Angle X Ray Scattering”) feitos em amostras de PbTe *in situ* fornecem resultados que relacionam o tamanho do PQ e o comprimento de onda associada do pico de absorção óptica dos mesmos [Craievich *et al* (1997)]. Usando o modelo descrito acima, podemos mapear o tamanho do ponto quântico em uma frequência de oscilação e assim apresentar todos os experimentos na mesma figura (fig. 20). As barras de erro no calculo anisotrópico, no calculo de massa efetiva e nos dados de SAXS são por conta da incerteza nas velocidades de propagação da matriz vítrea e a incerteza na velocidade de propagação nos pontos quânticos ao oscilar no “breathing mode”.

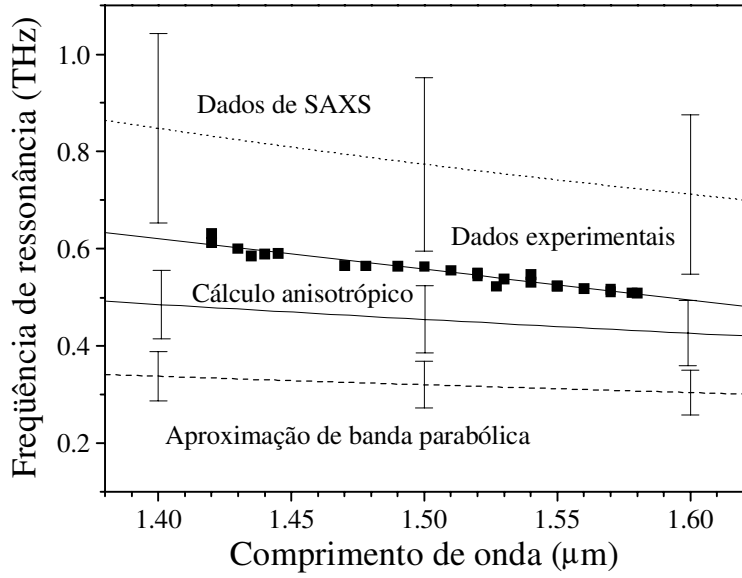


Figura 20: Comparação dos resultados dos fônons coerentes (as barras de erro neste gráfico são desprezíveis), com SAXS e cálculo de massa parabólica e cálculo anisotrópico.

Na figura podemos ver que o cálculo anisotrópico dá como resultado um valor de frequência de oscilação e tempo de amortecimento próximo ao observado experimentalmente. Fazendo a comparação com os resultados do cálculo anisotrópico, vemos que o cálculo da como resultado PQ de tamanho maior que o observado experimentalmente. Este resultado pode se dever ao fato que por usar uma condição de contorno onde a parede é infinita, a energia de confinamento é maior do que a observada experimentalmente. Para corrigir este efeito deveríamos usar um raio efetivo menor que o usado no cálculo ou relaxar a aproximação de potencial infinito.

Quanto ao comportamento da amplitude da oscilação, ao fazer experimentos de bombeio&prova usando o laser como fonte de excitação, diminuimos o Γ_{in} de $\approx 70\text{meV}$ para $\approx 10\text{meV}$. Mas o alargamento total (Γ_{Tot}) é dado pela fórmula da eq. 7 do capítulo 4. Levando em consideração Γ_h , a 300K temos que $\Gamma_{Tot} \approx 22\text{meV}$. Descendo a temperatura da amostra, Γ_h se reduz a praticamente zero, resultando em $\Gamma_{Tot} \approx 10\text{meV}$.

Para modelar a absorção de um conjunto de PQ de raio R , considerando o alargamento total (homogêneo + inhomogêneo) usamos uma função gaussiana do tipo

$$A = A_0 \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\sigma_{Tot}} \right)^2 \right) \quad (25)$$

A variação relativa da transmissão $\delta T / T$ observada no experimento de bombeio e prova e pode ser comparado com a variação da amplitude da absorção, já que

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\delta A}{A} \quad (26)$$

Fazendo uma expansão em série de Taylor até primeira ordem para a função da eq. 25,

$$\frac{\delta A}{A} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta E}{\sigma_{Tot}} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta E / E_0}{\sigma_{Tot} / E_0} \right)^2 \quad (27)$$

Para estimar $\delta E / E_0$, usamos a expressão $E(r) = \alpha r^{-2}$, obtendo

$$\frac{\delta E}{E_0} = -2 \frac{\delta r}{r_0} \quad (28)$$

Estimamos o valor de $\delta r / r$ usando a seguinte hipótese, o par elétron-buraco atua como um gás exercendo uma pressão nas paredes do PQ . Essa pressão pode ser calculada usando o princípio de trabalho virtual, pois conhecemos a energia de confinamento dos portadores. Assim a força aplicada nas paredes do PQ é proporcional a variação dos níveis de energia com o raio. Em forma de equação

$$PdV = Fdr = 4\pi r^2 Pdr = dE_{conf} \Rightarrow P = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dE}{dr} \quad (29)$$

onde P é a pressão. Para obter um resultado mais acurado em um intervalo grande de raios, usamos a expressão da energia obtida no apêndice 3, $E_p(r) = a + br^{-1} + cr^{-2}$, onde $a = 0.3512$, $b = 0.4786$, $c = 5.1367$. A pressão aplicada pelos portadores no PQ é equilibrada através da constante elástica dos núcleos. Desta forma é que aumenta o tamanho dos PQ (em acordo com o modelo simples da fig. 13).

Utilizando o módulo de “bulk” (K), que em PbTe tem o valor $3.9 \times 10^6 \text{ N/cm}^2$, a variação do raio devido a pressão P pode ser obtida através da fórmula [Feynmann *et al* (1989)]

$$P = -K \frac{\Delta V}{V_0} = -K \frac{(r^3 - r_0^3)}{r_0^3} = -K \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^3 - 1 \right] \quad (30)$$

Invertendo esta relação para r/r_0 e fazendo uma expansão em série de Taylor obtemos $\frac{\delta r}{r_0} = \frac{1}{3K} P$. Substituindo o valor de P pela expressão da eq. 29 obtemos

$$\frac{\delta r}{r_0} = \frac{1}{3K} \left[\frac{1}{4\pi r^2} \left(\frac{dE}{dr} \right) \right] = \frac{1}{3K} \left[\frac{1}{4\pi r^2} \left(-\frac{b}{r^2} - \frac{2c}{r^3} \right) \right] \quad (31)$$

transformando tudo para as mesmas unidades e expressando r em nm obtemos

$$\frac{\delta r}{r_0} = \frac{1}{918} \left(-\frac{0.4786}{r^4} - \frac{10.2734}{r^5} \right) \quad (32)$$

Para PQ com o máximo em 0.82 meV ($\approx 1.5 \mu\text{m}$) temos $R=3.87 \text{ nm}$ (usando os resultados do capítulo 6 do cálculo anisotrópico). Obtemos assim $\delta r/r_0 = 1.5 \times 10^{-5}$. Substituindo este valor na eq. 28 e depois na eq. 27 obtemos

$$\frac{\delta A}{A} = \begin{cases} 4.4 \times 10^{-6}, & T = 300K \\ 16 \times 10^{-6}, & T = 0K \end{cases} \quad (33)$$

A amplitude da oscilação observada a $300K$ (ver fig. 11) coincide com o valor esperado. Reduzindo a temperatura até que o alargamento inhomogêneo seja desprezível a amplitude das oscilações deveria aumentar por um fator ≈ 3.7 .

Como conclusão do capítulo apontamos ao fato que analisamos o comportamento da frequência de oscilação e o tempo de amortecimento em função do tamanho dos PQ , assim como a fase e a amplitude da oscilação, e o mecanismo de geração e de observação dos fônons coerentes. Também descrevemos porque este tipo de modulação não tinha sido

observado ainda em experimentos de bombeio&prova em PQ de outros materiais que apresentam o “band gap” no ponto Γ (como a família de materiais CdX) que não tem degenerescência dos níveis de energia.

Capítulo 6. Cálculo dos níveis de energia

A primeira aproximação ao estudo teórico da estrutura eletrônica de *PQ* esféricos foi apresentada no capítulo 2, onde se fez a aproximação de massa efetiva (banda parabólica). Este cálculo é o primeiro passo para começar um estudo dos níveis de energia dos *PQ* de qualquer tipo, seja CdX , PbX ($\text{X}=\text{S}$, Se , Te) ou outro material. Outros enfoques já apresentados na literatura para tentar uma melhor descrição dos níveis de energia de *PQ* de PbS são: um modelo de banda hiperbólico [Wang *et al* (1987)] e um cálculo tipo “tight-binding” [Kane *et al* (1996)]. A principal limitação do modelo hiperbólico é que ele só permite obter a primeira transição óptica onde aparece mais de uma transição óptica. O cálculo do tipo “tight-binding” não dá conta de *PQ* maiores que 2nm.

Em 1997 foi apresentado um novo tipo de cálculo, de resolução analítica [Kang e Wise (1997)] que permite obter todos os níveis de energia para qualquer tamanho de *PQ* de PbX ($\text{X}=\text{S}$, Se , Te), além de obter a força do oscilador das transições ópticas. Reproduzimos os resultados desse trabalho e apresentamos as limitações que apresenta para descrever a estrutura eletrônica (e os experimentos de absorção, *PLE*, *FLN*) de *PQ* de PbTe .

Finalmente, apresentamos um cálculo de níveis de energia para *PQ* de PbX ($\text{X} = \text{S}$, Se , Te) que pode explicar os efeitos observados nos experimentos apresentados nos capítulos anteriores [Tudury *et al* (2000)].

Formalismo da função envelope

Para uma estrutura semicondutora de tamanho nanoscópico, usamos como base para descrever o problema uma combinação linear das funções u_{n0} [Bastard (1992)]

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_l c_l(\vec{k}) u_{l0}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_l c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{r}) \quad (1)$$

Chamamos as novas funções f_l de funções envelope, pois variam pouco dentro de um parâmetro de rede, a oscilação mínima das funções de Bloch. Essa aproximação (chamada “Slowly Varying Approximation”) é válida desde que as transformadas de Fourier das funções envelope não contenham componentes com k perto do limite da zona de Brillouin, ou, em outras palavras, que as energias de confinamento sejam pequenas comparadas as energias $E(k_{ZB})$.

Essa aproximação da função envelope nos permite separar o problema em dois sub espaços, r e R , com r variando dentro da célula unitária e R variando entre as células unitárias

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f(\vec{k}, \vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{k}, \vec{R}) \quad (2)$$

ou

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r &= \sum_{\text{células}} \int_{\Omega_0} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r \cong \sum f(\vec{R}) \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r = \left\{ \sum f(\vec{R}) \right\} \left\{ \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r \right\} \\ \int_{\Omega} f(r) u(r) d^3 r &\cong \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} f(R) d^3 R \int_{\Omega_0} u(r) d^3 r \end{aligned} \quad (3)$$

Queremos estudar o espectro de energia do Hamiltoniano H_0 da eq. 2 do capítulo 2 quando somado a um potencial $\phi(\vec{r})$ de variação lenta na escala das funções u

$$[H_0 + \phi(\vec{r})]\Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}) \quad (4)$$

Usando a função de onda da eq. 2, $\Psi(\vec{r})$, multiplicando por $u_{m0}^* f_m^*$ e integrando em todo o espaço (Ω), obtemos

$$0 = \sum_{l=1}^N c_l \left\{ (\epsilon_l - \epsilon) \int_{\Omega} f_m^* f_l u_{l0} u_{m0}^* d^3 r + \int_{\Omega} u_{m0}^* u_{l0} f_m^* \frac{p^2}{2m} f_l d^3 r + \right. \\ \left. \frac{1}{m} \int_{\Omega} u_{m0}^* p u_{l0} f_m^* p f_l d^3 r + \int_{\Omega} f_m^* \phi(r) f_l u_{m0}^* u_{l0} d^3 r \right\} \quad (5)$$

onde

$$\epsilon_l = \int_{\Omega} u_{m0}^* \frac{p^2}{2m} u_{l0} f_m^* f_l d^3 r + \int_{\Omega} f_m^* f_l u_{l0} V_{per} u_{m0}^* d^3 r + \\ \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \int_{\Omega} f_m^* f_l u_{l0} [(\hat{\sigma} \times \vec{\nabla} V_{per}) \cdot \vec{p}] u_{m0}^* d^3 r \quad (6)$$

Aqui fizemos a aproximação de que o termo spin-órbita aplicado à função envelope f é desprezível comparado com mesmo termo aplicado na função u .

Usando a ortogonalidade das funções de Bloch, obtemos

$$0 = \int_{\Omega} f_m^*(\vec{r}) \sum_{l=1}^N c_l \left\{ \delta_{lm} \left[(\epsilon_l - \epsilon) + \frac{\hat{p}^2}{2m} + \phi(r) \right] + \hat{p}_{ml} \cdot \hat{p} \right\} f_l(\vec{r}) d^3 r \quad (7)$$

onde

$$p_{ml} = \frac{1}{m} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u_{m0}^* \hat{p} u_{l0} d^3 r = \frac{1}{m} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} u_{m0}^* \hat{p} u_{l0} d^3 r \quad (8)$$

sendo Ω_0 uma célula unitária. Note-se, na eq. 7, que as funções de Bloch só aparecem implicitamente através do p_{lm} .

A eq. 7 pode ser escrita formalmente como

$$\langle \vec{f} | \mathbf{D} + (\phi(\vec{r}) - \epsilon) \mathbf{1} | \vec{f} \rangle \quad (9)$$

onde $|\vec{f}\rangle$ é um vetor coluna de dimensão $(N \times 1)$, $\mathbf{D}$ é uma matriz de dimensão $(N \times N)$, e $\vec{1}$ é a identidade de dimensão $(N \times N)$. As soluções não nulas da eq. 9 existem se $\vec{f}$ é o autovetor que satisfaz

$$[\mathbf{D} + \phi(\vec{r})] \vec{f} = \epsilon \vec{1} \vec{f} \quad (10)$$

Usando a eq. 10 obtemos a solução de N bandas acopladas através dos elementos de matriz p_{lm} .

Efeito das bandas remotas

No caso da família PbX, é necessário incluir o efeito das outras bandas no Hamiltoniano efetivo de 4×4 (considerando as bandas L_6^+ e L_6^- degeneradas por spin). O mesmo pode ser feito para materiais do tipo III-V, incluindo a contribuição das outras bandas no sistema de 8×8 de Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 . O problema para as funções u_{nk} pode ser formalmente escrito como

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle \quad (11)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano do “bulk” e W o operador definido como

$$\hat{W} = \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \hat{\vec{p}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (12)$$

O espectro de energia para H_0 consiste em um conjunto de níveis de energia próximos espaçados $|l\rangle$ ($1 \leq l \leq 4$ para descrever a base de PbX e $1 \leq l \leq 8$ para materiais III-V) mas bem afastados dos outros autoestados $|v\rangle$ do H_0 . Neste problema temos interesse nos autovalores ϵ que são da ordem de $\bar{\epsilon}$, onde $\bar{\epsilon}$ é a energia média dos estados $|l\rangle$, muito menores que ϵ_v para todo $|v\rangle$. Assim fazemos uma expansão para $|\Psi\rangle$ da forma

$$|\Psi\rangle = \sum_l c_l |l\rangle + \sum_v c_v |v\rangle \quad (13)$$

Inserindo a eq. 13 na eq. 11 e multiplicando por $\langle l|$ ou $\langle v|$ obtemos

$$\sum_l c_l [(\epsilon_l - \epsilon)\delta_{lm} + \langle m | \hat{W} | l \rangle] + \sum_v c_v \langle m | \hat{W} | v \rangle = 0 \quad (14.a)$$

$$\sum_v c_v [(\epsilon_v - \epsilon)\delta_{\mu v} + \langle \mu | \hat{W} | v \rangle] + \sum_l c_l \langle \mu | \hat{W} | l \rangle = 0 \quad (14.b)$$

Da eq. 14.a e 14.b sabemos que todos os $c_l \approx 1$ e $c_v \approx 1/\epsilon_v$. Da eq. 14.b podemos escrever

$$c_v \approx \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_v)} \sum_l c_l \langle v | \hat{W} | l \rangle = 0 \quad (15)$$

Inserindo c_v na eq. 14.a obtemos

$$\sum_l c_l \left[(\epsilon_l - \epsilon)\delta_{lm} + \langle m | \hat{W} | l \rangle + \langle m | \hat{W} \sum_v \frac{|v\rangle\langle v|}{(\epsilon - \epsilon_v)} \hat{W} | l \rangle \right] = 0 \quad (16)$$

As transições virtuais dos estados $|l\rangle$ para as bandas remotas $|v\rangle$ modificam o valor do operador W dentro da base $|l\rangle$ como

$$\hat{W} \Rightarrow \hat{\tilde{W}} = \hat{W} + \hat{W} \sum_v \frac{|v\rangle\langle v|}{(\epsilon - \epsilon_v)} \hat{W} \quad (17)$$

Em princípio W é dependente da energia. Mas esta dependência com a energia é muito pequena, já que assumimos que $(\epsilon - \epsilon_v)$ é sempre grande. De fato fazemos a substituição de ϵ por $\bar{\epsilon}$ na eq. 17. Desta forma incluímos o efeito das bandas remotas no sistema de 4x4 ou 8x8 a resolver.

Para PbX resolveremos o sistema de 4x4 da eq. 10, considerando a contribuição das bandas remotas nas massas efetivas.

Calculo isotrópico

Os compostos do tipo PbX (X = S, Se, Te) apresentam estrutura cristalina do tipo cloreto de sódio e um “gap” direto em quatro pontos equivalentes nos pontos L da zona de Brillouin. O fundo da banda de condução apresenta a simetria do tipo L_6^- na notação de grupo dobrado e o topo da banda de valência tem simetria do tipo L_6^+ . O sinal +/- dá conta da paridade da banda. Espacialmente, o topo da banda das funções de Bloch da banda de valência é do tipo s , e o fundo da banda das funções de Bloch da banda de condução é do tipo p [Conklin *et al* (1965)].

Este modelo inclui o acoplamento entre a mais alta banda de valência e a banda de condução e também o acoplamento da banda mais baixa de condução e a banda de valência em perturbações até segunda ordem, tratando o problema resultante de quatro bandas de forma exata. A interação spin-órbita é também considerada no modelo. O Hamiltoniano resultante é apresentado na eq. 18.

$$\begin{bmatrix}
 |L_6^- \uparrow\rangle & |L_6^- \downarrow\rangle & |L_6^+ \uparrow\rangle & |L_6^+ \downarrow\rangle \\
 \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_t (k_x - ik_y) \\
 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & \frac{\hbar}{m} P_t (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z \\
 \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_t (k_x - ik_y) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} & 0 \\
 \frac{\hbar}{m} P_t (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+}
 \end{bmatrix} \quad (18)$$

Na eq. 18, E_g corresponde ao “band gap” do material “bulk”, m é a massa do elétron livre, z é a coordenada na direção $\langle 111 \rangle$, $k_t^2 = k_x^2 + k_y^2$, P_t e P_l representam os elementos da matriz do momentos, calculados entre os extremos das bandas de valência e condução, $m_t^\pm$ e $m_l^\pm$ são as contribuições das bandas remotas às massas efetivas. Os parâmetros são obtidos experimentalmente [Landolt e Börnstein (1982)] e são apresentados na tabela 1. Notar a alta anisotropia presente no PbTe (definimos anisotropia como o quociente entre as massas e os momentos de dipolo longitudinal e transversal com valor muito maior ou menor que 1).

Parâmetro	PbS	PbSe	PbTe
E_g (eV) (T = 300K)	0.41	0.28	0.31
m_o/m_t^-	1.9	4.3	11.6
m_o/m_l^-	3.7	3.1	1.2
m_o/m_t^+	2.7	8.7	10
m_o/m_l^+	3.7	3.3	0.7
$2P_t^2/m_o$ (eV)	3.0	3.0	5.6
$2P_l^2/m_o$ (eV)	1.6	1.7	0.52

Tabela 1: Parâmetros no ponto L da família PbX (X = S, Se, Te) [Landolt e Börstein (1982)].

Continuando com o Hamiltoniano da eq. 18, notamos que tem paridade definida, ou seja, a paridade é um bom número quântico. Olhando o Hamiltoniano em blocos de 2x2,

$$\begin{array}{c} |-\rangle \quad |+\rangle \\ |-\rangle \begin{bmatrix} A & B \\ D & C \end{bmatrix} \\ |+\rangle \end{array} \quad (19)$$

Os blocos A e C têm paridade +1, e os elementos B e D paridade -1 , (k é proporcional a p , que tem paridade ímpar. Os blocos A e C são proporcionais a k^2 , de paridade par, e os blocos B e D , proporcionais a k , têm paridade ímpar). O resultado da paridade total do Hamiltoniano se obtém multiplicando pela paridade da função $|L_6^\pm \uparrow\downarrow\rangle$ correspondente. Vemos assim que o resultado é o mesmo em todo o Hamiltoniano, ou seja, a paridade é um bom número quântico.

Diagonalizando o Hamiltoniano, obtemos a relação de dispersão

$$\left[\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} - E_{(k)} \right] \left[-\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} - E_{(k)} \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} (P_t^2 k_t^2 + P_l^2 k_z^2) \quad (20)$$

Esta relação de dispersão é altamente não parabólica e anisotrópica. Para poder obter uma solução analítica, Kang e Wise fizeram uma aproximação esférica ao Hamiltoniano da eq. 18, e desta forma, separaram a parte esfericamente simétrica. A diferença entre o Hamiltoniano completo e o esférico foi estudada por perturbações. O Hamiltoniano (esférico) a estudar é do tipo

$$\hat{H}_0(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} & 0 & \frac{\hbar}{m} P k_z & \frac{\hbar}{m} P (k_x - i k_y) \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} & \frac{\hbar}{m} P (k_x + i k_y) & -\frac{\hbar}{m} P k_z \\ \frac{\hbar}{m} P k_z & \frac{\hbar}{m} P (k_x - i k_y) & -\left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) & 0 \\ \frac{\hbar}{m} P (k_x + i k_y) & -\frac{\hbar}{m} P k_z & 0 & -\left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) \end{bmatrix} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \hat{H}_0(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) \cdot \vec{I} & \frac{\hbar P}{m} \vec{k} \cdot \hat{\sigma} \\ \frac{\hbar P}{m} \vec{k} \cdot \hat{\sigma} & -\left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) \cdot \vec{I} \end{bmatrix} \quad (21)$$

onde $\vec{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ e $\hat{\sigma}$ representa as matrizes de Pauli, $\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\hat{\sigma}_y = i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$,

$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Os parâmetros $m^\pm$ e P são definidos como

$$3P^2 = 2P_t^2 + P_l^2, \quad 3/m^\pm = 2/m_t^\pm + 1/m_l^\pm \quad (22)$$

de forma que a superfície elipsoidal de energia constante seja mais bem aproximada por uma esfera, minimizando os tamanho relativo dos termos anisotrópicos a estudar perturbativamente. Na aproximação esférica, os níveis de energia podem ser obtidos

resolvendo as equações para as funções envelope, fazendo com que cumpram a condição de contorno de se anular na superfície do ponto quântico

$$\begin{aligned}\hat{H}_o(-i\vec{\nabla})\vec{F}_{(r)} &= E\vec{F}_{(r)} \\ \vec{F}_{(|r|=a)} &= 0\end{aligned}\quad (23)$$

Na eq. 23, a é o raio do PQ , e $\vec{F}_{(r)}$ é o autovetor cujas quatro componentes são as funções envelope da função de onda total $|\Psi_{(r)}\rangle$

$$|\Psi_{(r)}\rangle = F_1(r)|L_6^+\uparrow\rangle + F_2(r)|L_6^-\downarrow\rangle + F_3(r)|L_6^+\uparrow\rangle + F_4(r)|L_6^-\downarrow\rangle \quad (24)$$

A solução do problema é obtida explorando as propriedades de simetria do Hamiltoniano $\hat{H}_o$, que comuta com o momento angular total $\hat{J}$, e a paridade $\hat{I}$, definidos como

$$\begin{aligned}\hat{J} &= \hat{L} + \frac{\hbar}{2}\hat{\Sigma}, \quad \hat{\Sigma} = \begin{bmatrix} \hat{\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \end{bmatrix} \\ \hat{I} &= \begin{bmatrix} -\hat{P} \otimes \vec{I} & 0 \\ 0 & \hat{P} \otimes \vec{I} \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (25)$$

Aqui $\hat{P}$ é o operador inversão espacial ($\hat{P}f(x) = f(-x) = f(x)$ se f é par e $\hat{P}f(x) = f(-x) = -f(x)$ se f é ímpar). A demonstração que $\hat{H}$ ou $\hat{H}_o$ comuta com $\hat{I}$ foi feita com ajuda da eq. 19. O operador paridade está assim construído para levar em consideração as paridades opostas do “band-edge” das funções de Bloch das bandas de valência e condução, sendo a paridade das F a mesma da função de onda total $|\Psi_{(\vec{r})}\rangle$. Portanto, procuraremos auto-estados comuns dos operadores momento angular total $\hat{J}$ e paridade $\hat{I}$.

Para provar que $\hat{J}$ comuta com o Hamiltoniano, verificaremos que $\hat{J}$ comuta com os blocos do $\hat{H}_o$, com $\hat{H}_o = \hat{H}_d + \hat{H}_{nd}$, onde o subíndice d indica a parte diagonal e nd a parte não diagonal de $\hat{H}_o$. $\hat{H}_d$ comuta com $\hat{J}$ já que $\hat{H}_d \propto \nabla^2$ e o Laplaciano comuta com $\hat{J}$.

Para $\hat{H}_{nd}$ usamos a relação

$$\hat{\sigma} \cdot \hat{p} = \frac{1}{r^2} (\hat{\sigma} \cdot \vec{r})(\hat{\sigma} \cdot \vec{r})(\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) = (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{e}_r) \left(\mathbf{e}_r \cdot \hat{p} + \frac{i\hat{\sigma} \cdot \vec{L}}{r} \right) \quad (26)$$

onde $\mathbf{e}_r = \vec{r}/r$. A eq. 26 é uma generalização da propriedade $(\hat{\sigma} \cdot \vec{A})(\hat{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} \vec{I} + i\hat{\sigma}(\vec{A} \times \vec{B})$. Os auto-estados de $\hat{J}$ podem ser escritos em forma de “spinor” $\mathcal{Y}_l^{j,m}$ para $j = l \pm 1/2$ como [Merzbacher (1970)]

$$\mathcal{Y}_{j \mp 1/2}^{j,m}(\varphi, \theta) = \mathcal{Y}_l^{l \pm 1/2, m}(\varphi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \pm \sqrt{l \pm m + 1/2} Y_l^{m-1/2} \\ \sqrt{l \mp m + 1/2} Y_l^{m+1/2} \end{pmatrix} \quad (27)$$

sendo os Y_l^m os harmônicos esféricos e o “spinor” significa o spin é $\begin{pmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{pmatrix}$. Usando aqui o fato que $(\hat{\sigma} \cdot \vec{L})\mathcal{Y} = (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)\mathcal{Y}$ obtemos que

$$\begin{aligned} (\hat{\sigma} \cdot \vec{L})\mathcal{Y}_{j-1/2}^{j,m} &= (j-1/2)\mathcal{Y}_{j-1/2}^{j,m} \\ (\hat{\sigma} \cdot \vec{L})\mathcal{Y}_{j+1/2}^{j,m} &= -(j+3/2)\mathcal{Y}_{j+1/2}^{j,m} \end{aligned} \quad (28)$$

Também usamos que

$$(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{e}_r)\mathcal{Y}_{j \pm 1/2}^{j,m} = -\mathcal{Y}_{j \mp 1/2}^{j,m} \quad (29)$$

Desta forma, quando aplicamos a parte não diagonal do H (H_{nd}) sobre a função de onda F do tipo

$$F_{\pi, j, m}(r) = \begin{bmatrix} f(r)\mathcal{Y}_{j-1/2}^{j,m} \\ F(r)\mathcal{Y}_{j+1/2}^{j,m} \end{bmatrix} \quad (30)$$

em função dos blocos, usando que $\hat{p} = \hbar \hat{k} = -i\hbar \vec{\nabla}$ e que $x = \mathcal{Y}_{j+\frac{1}{2}}^{j,m}$ e $y = \mathcal{Y}_{j-\frac{1}{2}}^{j,m}$

$$\hat{H}_{nd} = \begin{bmatrix} 0 & \hat{\sigma} \cdot \hat{p} \\ \hat{\sigma} \cdot \hat{p} & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow$$

$$\hat{H}_{nd} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) y \\ (\hat{\sigma} \cdot \hat{p}) x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{e}_r) \left(\hat{p} \cdot \mathbf{e}_r + i\hat{\sigma} \cdot \hat{L} \right) y \\ (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{e}_r) \left(\hat{p} \cdot \mathbf{e}_r + i\hat{\sigma} \cdot \hat{L} \right) x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{e}_r) y \\ k_2 (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{e}_r) x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_1 x \\ -k_2 y \end{bmatrix} \quad (31)$$

e como $\hat{J} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_3 x \\ k_4 y \end{bmatrix}$, temos que

$$\left[\hat{H}_{nd}, \hat{J} \right] \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \hat{H}_{nd} \hat{J} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} - \hat{J} \hat{H}_{nd} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \hat{H}_{nd} \begin{bmatrix} k_3 x \\ k_4 y \end{bmatrix} - \hat{J} \begin{bmatrix} -k_1 x \\ -k_2 y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_1 \cdot k_3 x \\ -k_2 \cdot k_4 y \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} k_3 \cdot (-k_1) x \\ k_4 \cdot (-k_2) y \end{bmatrix} = 0$$

Então, $\left[\hat{H}_{nd}, \hat{J} \right] \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = 0$. Desta forma mostramos que j é um bom número quântico.

Nomeando os auto-vetores pelos números quânticos do momento angular geral j , m e a paridade π , para um j e m existem duas formas de construir a $\vec{F}(\vec{r})$, já que podemos construí-la com paridades distintas

$$F_{\pi, j, m}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} if_l(\mathbf{r}) \mathcal{Y}_{j-1/2}^{j,m} \\ f_{l+1}(\mathbf{r}) \mathcal{Y}_{j+1/2}^{j,m} \end{bmatrix} \quad (32.a)$$

no caso de $\pi = (-1)^{l+1}$

$$F_{\pi, j, m}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} ig_{l+1}(\mathbf{r}) \mathcal{Y}_{j+1/2}^{j,m} \\ g_l(\mathbf{r}) \mathcal{Y}_{j-1/2}^{j,m} \end{bmatrix} \quad (32.b)$$

no caso de $\pi = (-1)^l$, com $\mathcal{Y}$ definido como a eq. 27. acima.

Através das equações 18, 23, 32.a e 32.b, podemos obter as equações diferenciais para o problema. Ao fazer a substituição, obtemos equações acopladas para f_l e f_{l+1} ,

$$\left\{ \frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2}{2m^-} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \right\} f_{l(r)} - \frac{\hbar P}{m} \left[\frac{d}{dr} + \frac{(l+2)}{r} \right] f_{l+1(r)} = 0 \quad (33.a)$$

$$\frac{\hbar P}{m} \left[\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} \right] f_{l(r)} - \left\{ \frac{E_g}{2} + E - \frac{\hbar^2}{2m^+} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{(l+1)(l+2)}{r^2} \right] \right\} f_{l+1(r)} = 0 \quad (33.b)$$

e basicamente o mesmo para g_l e g_{l+1} .

Propondo uma solução para as f_l como uma combinação linear de funções de Bessel esféricas e esféricas modificadas (temos que usar funções bem comportadas na origem),

$$f_l(r) = a_l j_l(kr) + b_l i_l(kr) \quad (34)$$

Usando a equação das funções de Bessel esféricas e a equação das funções esféricas de Bessel modificadas [Abrammowitz e Stegun (1972)]

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} f_{l(kr)} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} f_{l(kr)} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f_{l(kr)} &= 0 \\ \frac{d^2}{dr^2} f_{l(\lambda r)} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} f_{l(\lambda r)} - \left[\lambda^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f_{l(\lambda r)} &= 0 \end{aligned} \quad (35)$$

e as relações de recorrência para as funções de Bessel esféricas e funções esféricas de Bessel modificadas

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} j_{l(kr)} &= \frac{l}{r} j_{l(kr)} - k j_{l+1(kr)} \\ \frac{d}{dr} j_{l(kr)} &= k j_{l-1(kr)} - \frac{(l+1)}{r} j_{l(kr)} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} i_{l(\lambda r)} &= \lambda i_{l+1(\lambda r)} + \frac{l}{r} i_{l(\lambda r)} \\ \frac{d}{dr} i_{l(\lambda r)} &= \lambda i_{l-1(\lambda r)} - \frac{(l+1)}{r} i_{l(\lambda r)} \end{aligned} \quad (37)$$

Capítulo 6. Cálculo dos níveis de energia

Inserindo a eq. 34 na eq. 33.a e 33.b, e usando as eq. 35 e as relações de recorrência eq. 36 e 37, chegamos a

$$\left[\left(\frac{E_g}{2} - E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) a_l - \frac{\hbar P k}{m} a_{l+1} \right] j_{l(kr)} + \left[\left(\frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^-} \right) b_l - \frac{\hbar P \lambda}{m} b_{l+1} \right] i_{l(\lambda r)} = 0 \quad (38.a)$$

para as funções de paridade $\pi = (-1)^{l+1}$, e,

$$\left[\left(\frac{E_g}{2} + E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) a_{l+1} + \frac{\hbar P k}{m} a_l \right] j_{l+1(kr)} + \left[\left(\frac{E_g}{2} + E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^+} \right) b_{l+1} - \frac{\hbar P \lambda}{m} b_l \right] i_{l+1(\lambda r)} = 0 \quad (38.b)$$

para as funções de paridade $\pi = (-1)^{l+1}$.

Como as funções j_l e i_l são linearmente independentes, cada um dos coeficientes que multiplicam as funções deve ser zero

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{E_g}{2} - E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) a_l - \frac{\hbar P k}{m} a_{l+1} \right] &= 0 \\ \left[\left(\frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^-} \right) b_l - \frac{\hbar P \lambda}{m} b_{l+1} \right] &= 0 \end{aligned} \quad (39.a)$$

para as funções da eq. 38.a, e

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{E_g}{2} + E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) a_{l+1} + \frac{\hbar P k}{m} a_l \right] &= 0 \\ \left[\left(\frac{E_g}{2} + E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^+} \right) b_{l+1} - \frac{\hbar P \lambda}{m} b_l \right] &= 0 \end{aligned} \quad (39.b)$$

para as funções da eq. 38.b.

Substituindo os c_{l+1} em função dos c_l , chegamos às equações de dispersão

$$\begin{aligned} \left(\frac{E_g}{2} - E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) \left(\frac{E_g}{2} + E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) + \frac{\hbar^2 P^2 k^2}{m^2} &= 0 \\ \left(\frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^-} \right) \left(\frac{E_g}{2} + E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^+} \right) - \frac{\hbar^2 P^2 \lambda^2}{m^2} &= 0 \end{aligned} \quad (40)$$

Daí obtemos facilmente $E(k)$ para a banda de valência (-) e condução (+),

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left[\gamma k^2 \pm \sqrt{(E_g + \alpha k^2)^2 + \beta^2 k^2} \right] \quad (41)$$

sendo os parâmetros α , β e γ definidos como $\alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^+} + \frac{1}{m^-} \right)$, $\beta = \frac{2\hbar P}{m}$,

e $\gamma = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^-} - \frac{1}{m^+} \right)$. Forçando a condição $E(k) = E(\lambda)$ para um estado dado, obtemos a relação entre k e λ

$$\lambda_{\pm}(k) = \sqrt{\frac{2\alpha E_g + \beta^2 + (\alpha^2 - \gamma^2)k^2 + 4\gamma E_{\pm}(k)}{\alpha^2 - \gamma^2}} \quad (42)$$

Finalmente, impondo a condição de contorno, eq. 23, e usando os coeficientes das eq. 39.a, ou seja, resolvendo o sistema quatro por quatro

$$\begin{aligned} a_l j_l(ka) + b_l i_l(ka) &= 0 \\ \left[\left(\frac{E_g}{2} - E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) a_l - \frac{\hbar P k}{m} a_{l+1} \right] &= 0 \\ \left[\left(\frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^-} \right) b_l - \frac{\hbar P \lambda}{m} b_{l+1} \right] &= 0 \\ a_{l+1} j_{l+1}(ka) + b_{l+1} i_{l+1}(ka) &= 0 \end{aligned} \quad (43)$$

para as funções de paridade $\pi = (-1)^{l+1}$ chegamos a

$$\rho_{\pm}(k) j_{l+1}(ka) i_l(\lambda_{\pm}a) - \mu_{\pm}(k) j_l(ka) i_{l+1}(\lambda_{\pm}a) = 0 \quad (44.a)$$

Similarmente para as funções de paridade $\pi = (-1)^l$ (agora usando eq. 23 e eq. 39.b) obtemos

$$\rho_{\pm}(k) j_l(ka) i_{l+1}(\lambda_{\pm}a) + \mu_{\pm}(k) j_{l+1}(ka) i_l(\lambda_{\pm}a) = 0 \quad (44.b)$$

sendo as funções ρ e μ definidas como

$$\begin{aligned}\rho_{\pm(k)} &= [E_g + (\alpha + \gamma)k^2 - 2E_{\pm(k)}] / \beta k \\ \mu_{\pm(k)} &= [E_g - (\alpha + \gamma)\lambda_{\pm(k)}^2 - 2E_{\pm(k)}] / \beta \lambda_{\pm(k)}\end{aligned}\quad (45)$$

Daqui, o problema se resolve numericamente. Para isto fizemos um programa no Excel, que, utilizando as funções auxiliares $j_1(ka), i_1(\lambda_{\pm a}), \lambda_{\pm(ka)}, \rho_{\pm(k)}, \mu_{\pm(k)}$, força as eq. 44.a e 44.b a serem igual a zero em função do parâmetro k , obtendo assim as energias eq. 41 dos níveis dos PQ .

O programa começa com um valor de k , e com ele calculam-se E , λ , ρ , μ , as j_l e as i_l e o valor da eq. 44.a ou 44.b. Em forma esquemática, o processo é realizado da seguinte forma

$$\left. \begin{array}{ccccccc} k & \rightarrow & E_{\pm(k)} & \rightarrow & \lambda_{\pm(k, E_{\pm(k)})} & \rightarrow & i_l(\lambda_{\pm a}) \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\ j_l(ka) & & \rho_{\pm(k, E_{\pm(k)})} & & \mu_{\pm(k, E_{\pm(k)}, \lambda_{\pm(k)})} & & \end{array} \right\} \text{eq. 44.a ou 44.b}$$

Com uma rotina de minimização (*macro*), o Excel varia k até a equação desejada se anule.

As regras de seleção (transições ópticas permitidas) são determinadas pelo elemento de matriz

$$M_{c,v} = \left| \langle \Psi_c(\vec{r}) | \vec{e} \cdot \hat{p} | \Psi_v(\vec{r}) \rangle \right|^2 \quad (46)$$

onde e representa a polarização da luz, $|\Psi_c(\vec{r})\rangle$ e $|\Psi_v(\vec{r})\rangle$ as funções de onda totais para a banda de valência e condução. As transições permitidas são (ver apêndice 4) as que satisfazem

$$\Delta j = 0, +/-1, \quad \pi_c \pi_v = -1 \quad (47)$$

A fig. 1 mostra os níveis de energia obtidos para PQ de PbS, resultados iguais aos dos autores Kang e Wise [Kang e Wise (1997)]. Na fig. 2, apresentamos os níveis de energia obtidos para PQ de PbTe.

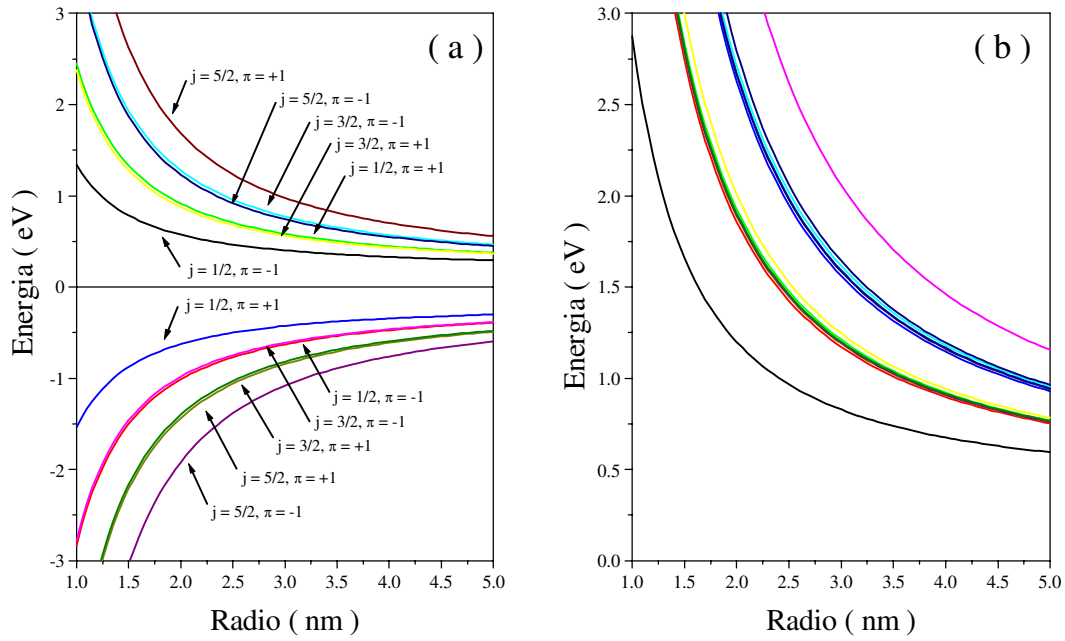


Figura 1: Cálculo das energias dos pontos quânticos de PbS. **a.** cálculo dos níveis em função do raio; **b.** transições permitidas segundo as regras de transição. Notar o grande conjunto de linhas para os estados excitados.

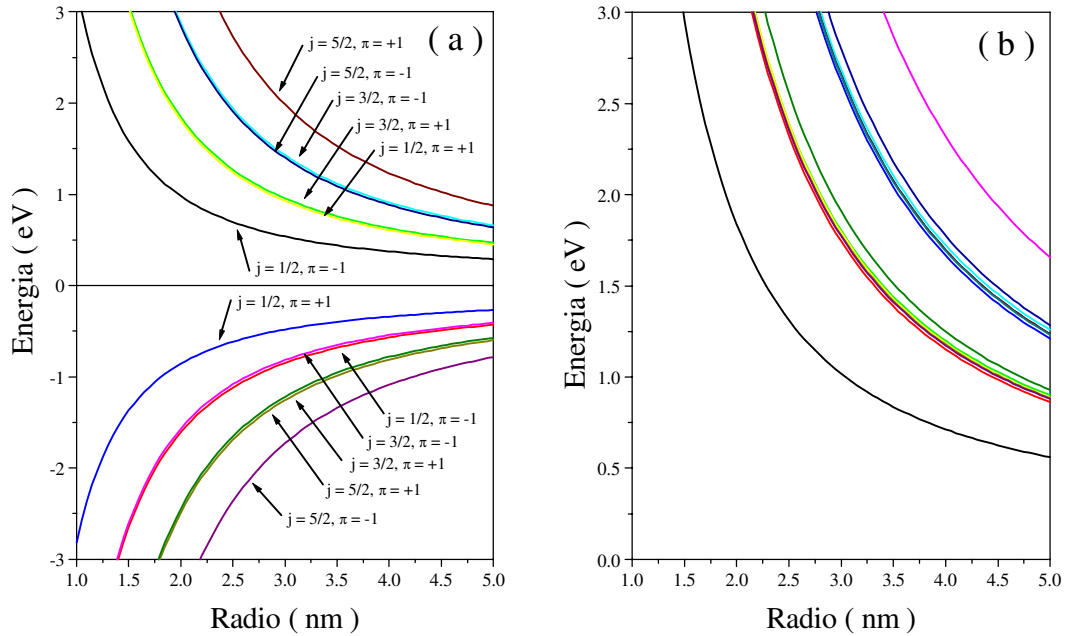


Figura 2: Cálculo das energias dos pontos quânticos de PbTe. **a.** cálculo dos níveis em função do raio; **b.** transições permitidas segundo as regras de transição. Notar que temos um conjunto grande de linhas para os estados excitados.

Os pontos que merecem destaque são:

- Existe uma grande diferença entre os materiais PbS, PbSe e PbTe, já que a anisotropia é muito maior no último. O quociente entre as massas longitudinal e transversal para o PbTe é ≈ 10 . Para PbS e PbSe não é maior que 3. O efeito da anisotropia nos estados excitados não é desprezível, obtendo correções da ordem de 10meV para PbS ou PbSe;
- Os resultados obtidos para o estado fundamental não coincidem para os pontos quânticos estudados de PbTe. Os valores obtidos pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ são maiores que os valores observados. Já era sabido que a aproximação esférica não forneceria os valores corretos no caso de PbTe, onde a anisotropia das massas chega até 10 vezes;

Para tentar explicar o espectro de energia dos pontos quânticos à temperatura ambiente, realizamos um novo cálculo que leva em conta a anisotropia do material. O cálculo começa com o mesmo Hamiltoniano da eq. 18, mas não faremos aproximação alguma no mesmo.

Calculo anisotrópico

Na seção anterior apresentamos um cálculo dos níveis de energia para PQ de PbX ($X = S, Se, Te$) partindo da aproximação esférica (aproximação para os valores das massas ($m^\pm$) e os momentos ($P_{l,t}$) que permite a resolução analítica do Hamiltoniano). Nas conclusões do cálculo apontamos para o fato de que, devido à grande anisotropia do $PbTe$, os erros poderiam ser consideráveis. Lembrando que a teoria de perturbações apresenta resultados de validade limitada, decidimos realizar o cálculo completo do Hamiltoniano sem aproximações, numericamente [Tudury *et al* (2000)].

Como foi apresentado anteriormente, o Hamiltoniano completo (sem aproximações) é escrito como

$$\begin{bmatrix} |L_6^- \uparrow\rangle & |L_6^- \downarrow\rangle & |L_6^+ \uparrow\rangle & |L_6^+ \downarrow\rangle \\ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_t (k_x - i k_y) \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & \frac{\hbar}{m} P_t (k_x + i k_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z \\ \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_t (k_x - i k_y) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} & 0 \\ \frac{\hbar}{m} P_t (k_x + i k_y) & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} \end{bmatrix} \quad (48)$$

Os valores dos parâmetros estão apresentados na tabela 1. A base escolhida para realizar o cálculo completo é uma combinação de funções com a simetria do topo da banda de valência L_6^+ e do fundo da banda de condução L_6^- , degeneradas em spin.

$$\Psi(r, \sigma) = F_1(r) |L_6^+ \uparrow(r, \sigma)\rangle + F_2(r) |L_6^+ \downarrow(r, \sigma)\rangle + F_3(r) |L_6^- \uparrow(r, \sigma)\rangle + F_4(r) |L_6^- \downarrow(r, \sigma)\rangle \quad (49)$$

onde $\vec{F} = (F_1, F_2, F_3, F_4)$ pode ser escrita como

$$\vec{F} = \begin{pmatrix} F_1(\vec{r}) \\ F_2(\vec{r}) \\ F_3(\vec{r}) \\ F_4(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{n,l} c_{1,n,l} Y_l^m(\hat{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \\ \sum_{n,l} c_{2,n,l} Y_l^{m+1}(\hat{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \\ \sum_{n,\lambda} c_{3,n,\lambda} Y_\lambda^m(\hat{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \\ \sum_{n,\lambda} c_{4,n,\lambda} Y_\lambda^{m+1}(\hat{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \end{pmatrix} \quad (50)$$

As diferenças principais da $\vec{F}$ utilizada neste cálculo (comparada com a do cálculo esférico), são que para descrever um material com alta anisotropia de massas como o PbTe é melhor utilizar não só um esférico harmônico, mas uma série deles. O mesmo se aplica para a parte radial da função de onda, onde utilizamos a base completa dos n zeros da função j_o de Bessel. Usando esta base de funções radiais cumprimos automaticamente a condição de contorno, porque em $r = R$, $j_o(n\pi) = \sin(n\pi)/(n\pi) = 0$.

Aqui temos que $(-1)^l = -(-1)^\lambda$ ou seja, l é somado nos números pares (ímpares) enquanto λ é somado nos ímpares (pares) garantindo a diferença de paridade entre os dois blocos. O auto-vetor tipo Dirac $\vec{F}$, não é auto-estado do operador paridade $\hat{P}$, mas é do operador $\hat{\Pi}$

$$\hat{\Pi} = \begin{bmatrix} \hat{P} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{P} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hat{P} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hat{P} \end{bmatrix} \quad (51)$$

tendo autovalores $+1$ e -1 . O auto-vetor tipo Dirac $\vec{F}$ não é autovalor do $\hat{L}_z$, mas é do $\hat{J}_z$

$$\hat{J}_z = \begin{bmatrix} \hat{L}_z + 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{L}_z - 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{L}_z + 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hat{L}_z - 1/2 \end{bmatrix} \quad (52)$$

tendo autovalores $m + 1/2$. Devido à reversão temporal, os auto-estados de energia são degenerados por Kramers. Obtemos o *Kramers partner* do estado da eq. 52 aplicando o operador $\hat{K}$

$$\hat{K} = \begin{bmatrix} 0 & -K & 0 & 0 \\ K & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K \\ 0 & 0 & K & 0 \end{bmatrix} \quad (53)$$

onde $\hat{K}$ é o operador complexo conjugado, $\hat{K} Y_l^m = Y_l^{*m} = (-1)^m Y_l^m$. Podemos verificar que $\hat{J}_z F = (m + 1/2) F$, então $\hat{J}_z \hat{K} F = (m + 1/2) K F$.

Escrevendo os operadores momento do Hamiltoniano em coordenadas esféricas

$$\frac{\partial}{\partial z} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \frac{\partial}{\partial r} - \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{1}{r} (Y_1^1 L_- + Y_1^{-1} L_+) \quad (54)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \pm \frac{\partial}{\partial y} = \mp \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \left[Y_1^{\pm 1} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} (Y_1^{\pm 1} L_z \pm \frac{1}{\sqrt{2}} Y_1^0 L_{\pm}) \right] \quad (55)$$

onde L_z , $L_{\pm}$ são os operadores momento angular usuais dados nos livros texto de mecânica quântica. Aplicando o Hamiltoniano na base da eq. 50 leva a um conjunto de equações lineares homogêneas para os coeficientes $c_{i,n,l}$ cujos autovalores estamos procurando. A dimensão da matriz d é dada pelo número de coeficientes $c_{i,n,l}$, que dependem dos números quânticos n , l , e m sendo l maior do que m . Para uma dada paridade, $d = n (3 + 2[l/2] + 2[(l-1)/2] - 2m)$, usando a notação: $[l/2] = \text{int } [l/2]$. A matriz secular é simétrica e a diagonalização foi feita usando o método de redução Householder para formas tridiagonais. As seis integrais radiais necessárias para calcular os elementos de matriz estão no apêndice 7. Os produtos dos esféricos harmônicos podem ser obtidos utilizando os coeficientes de Clebsch-Gordon, reproduzidos no apêndice 7.

A força do oscilador é obtida para as transições diretas interbanda utilizando

$$\begin{aligned} f_i &= \frac{2 \left| \langle \Psi_c(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \hat{p} | \Psi_v(\vec{r}) \rangle \right|^2}{m_o E_i} \\ &= \frac{2}{m_o E_i} \left| \int d\vec{r} \left\{ \sum_{i=1}^4 [F_i^c(\vec{r})]^* (\hat{e} \cdot \hat{p}) F_i^v(\vec{r}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (\hat{e} \cdot \hat{p}) P_l \left([F_1^c(\vec{r})]^* F_3^v(\vec{r}) + [F_3^c(\vec{r})]^* F_1^v(\vec{r}) - [F_2^c(\vec{r})]^* F_4^v(\vec{r}) - [F_4^c(\vec{r})]^* F_2^v(\vec{r}) \right) \right\} \right|^2 \end{aligned} \quad (56)$$

onde $\hat{e}$ representa a polarização da luz, E_i é a energia de transição, $\hat{p} = \hbar \hat{k}$, P_l é o elemento de matriz momento longitudinal, definido na tabela 1 e $\Psi_{c,v}$ é a função de onda total do elétron, eq. 49. Os índices c , v significam banda de condução e valência respectivamente. Só as transições entre estados de paridade distinta são permitidos em transições ópticas.

Resultados

Comparamos o novo cálculo com o apresentado nas páginas anteriores (Hamiltoniano isotrópico) e apresentamos o resultado das bandas de energia na fig. 3. Todos os cálculos foram feitos usando os parâmetros correspondentes à temperatura de 300K. Os resultados mostram que os efeitos de confinamento quântico aumentam quando se vai de PbS a PbSe a PbTe. Isto é esperado, já que o raio de Bohr do éxciton cresce da mesma forma ($a_B(\text{PbS}) < a_B(\text{PbSe}) < a_B(\text{PbTe})$). Não percebemos diferença nos resultados de PbS, mas para PbSe já se percebem diferenças dos resultados nos estados excitados. Para PbTe a discrepância é visível até no estado fundamental.

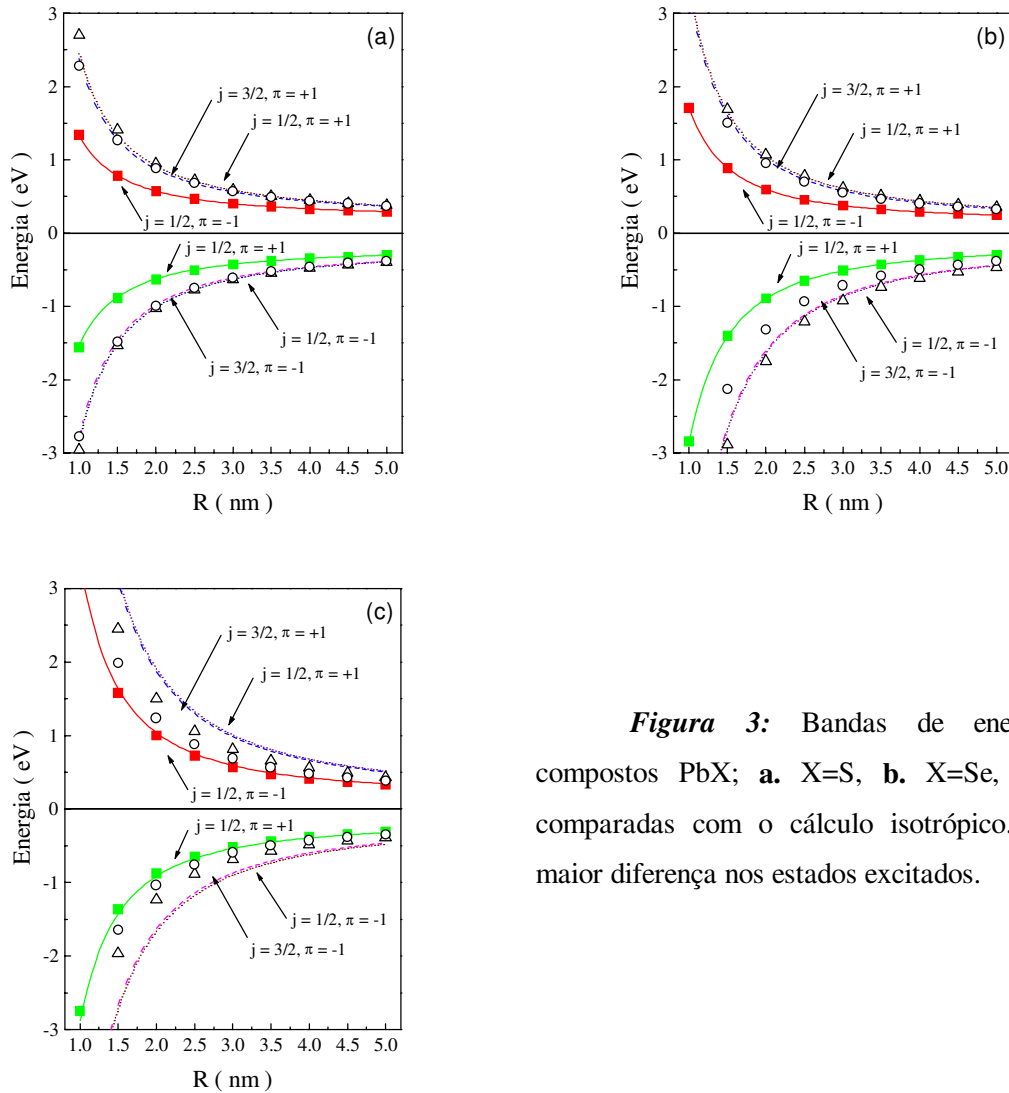


Figura 3: Bandas de energia dos compostos PbX; **a.** X=S, **b.** X=Se, **c.** X=Te comparadas com o cálculo isotrópico. Notar a maior diferença nos estados excitados.

A convergência da função de onda é mais lenta para alta anisotropia, estados excitados e maior confinamento, mas o método é convergente mesmo nos casos extremos. Como exemplo, considerando o raio menor e a anisotropia maior (*PQ* PbTe, $R = 1\text{nm}$), a convergência é alcançada nas três primeiras bandas de valência e condução usando $d = 210$ ($n = l = 10$). Na fig. 4 apresentamos um gráfico que mostra a convergência dos níveis de energia em função da dimensão total da matriz d .

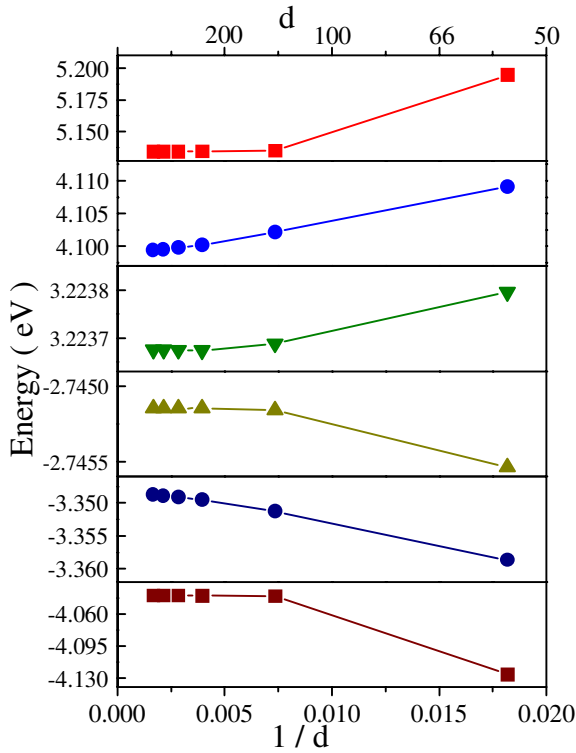


Figura 4: Níveis de energia de um ponto quântico de PbTe de 1nm de raio em função da dimensão da matriz usada para fazer o cálculo. Notar que para $d = 150$ os níveis quase não mudam de valor aumentando a dimensão da matriz.

Na fig. 5.a. mostramos o valor da transição fundamental em função do raio do *PQ*. O efeito da anisotropia na posição das bandas de energia é mostrado na fig. 5.b., onde mostramos a diferença entre o cálculo isotrópico e anisotrópico. Ainda que a contribuição para PbS e PbSe seja pequena, é significativa no caso de PbTe ($\Delta E = 250\text{meV}$ para $R = 1\text{nm}$).

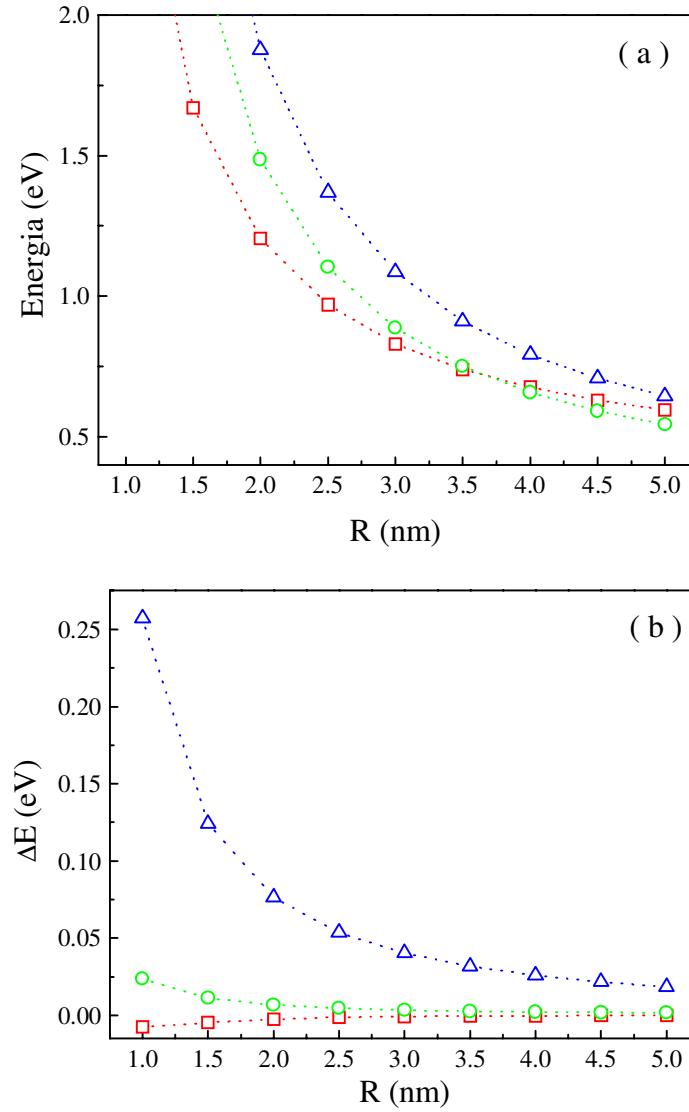


Figura 5: **a.** Transição fundamental para PQ de PbS (quadrado), PbSe (círculo) e PbTe (triângulo); **b.** Diferença da primeira transição entre o cálculo anisotrópico e isotrópico (mesmos símbolos).

A fig. 6 mostra mais claramente o efeito da anisotropia, salientando como varia o espectro de energia para PbTe indo do caso completamente isotrópico ao anisotrópico em 6 passos. O gráfico superior mostra o espectro obtido utilizando os parâmetros isotrópicos e o inferior o espectro anisotrópico. No meio, utilizamos a forma de interpolação $p = p_{esf} + \lambda(p_{real} - p_{esf})$ onde p representa qualquer um dos parâmetros usados. Claramente a anisotropia transforma os valores de energia e força de oscilador.

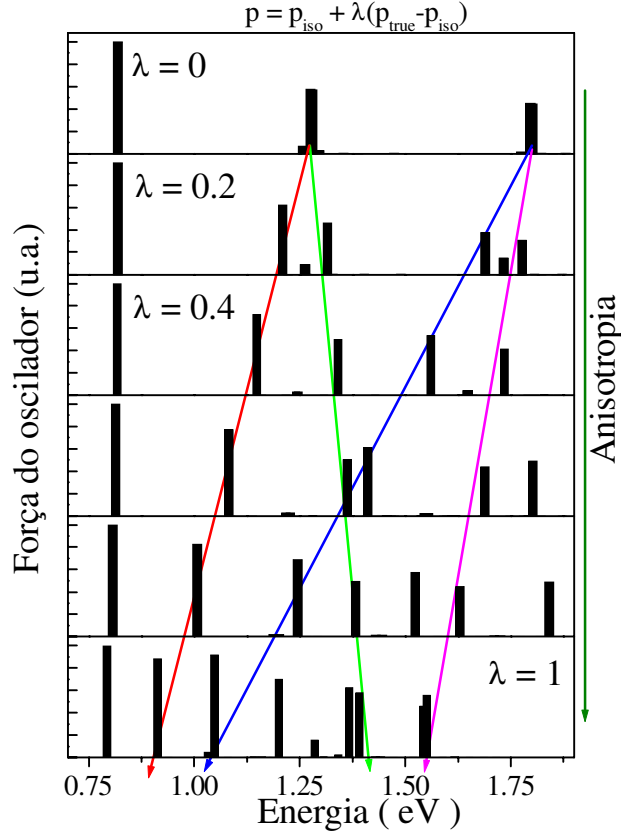


Figura 6: Força de oscilador de um PQ de 4nm de raio. De cima para baixo, a anisotropia aumenta. Os valores de λ são $\lambda = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$.

Pode-se perceber que aumentando a anisotropia (λ) as transições se abrem no espectro de energia e a força de oscilador é redistribuída nas transições.

Na fig. 7 mostramos as transições e força do oscilador com $\Delta m = 0$ para PQ de 4nm de PbX no caso isotrópico e anisotrópico. As partes **a.**, **b.**, **c.** referem-se a PbS , $PbSe$, $PbTe$ respectivamente. Aqui observamos que no caso de PQ de PbS o cálculo isotrópico é uma boa aproximação. Para $PbSe$ as diferenças são maiores desde a segunda transição e para $PbTe$ desde a primeira.

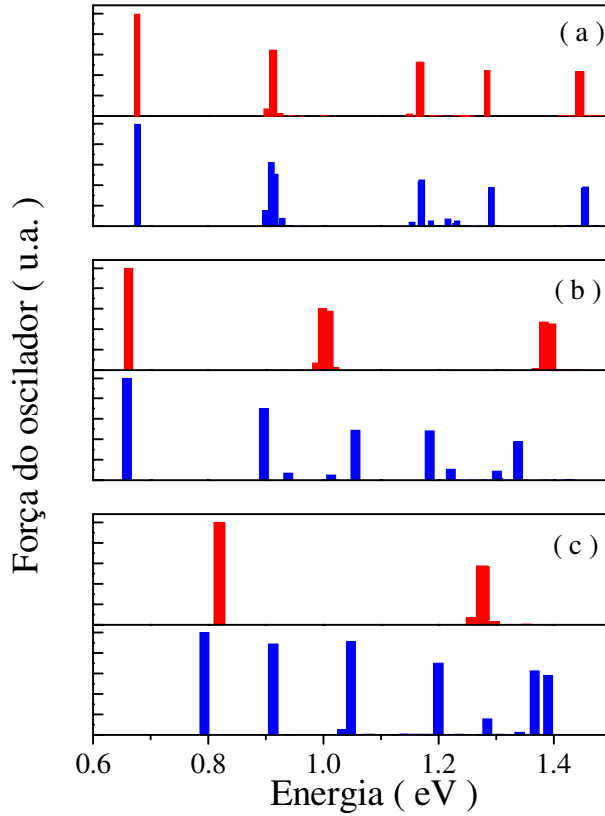


Figura 7: Comparação da força de oscilador de um PQ de 4nm de raio no modelo isotrópico (parte superior, em vermelho) e anisotrópico (parte inferior, em azul) para um PQ de **a.** PbS, **b.** PbSe, **c.** PbTe.

Esta técnica pode ser aplicada para PQ não esféricos. A dificuldade matemática da condição de contorno de uma superfície elíptica pode ser contornada fazendo uma mudança de escala nos eixos de coordenadas. No caso mais simples, um elipsóide de revolução (com o eixo z sendo o eixo de revolução) oblato ou prolato, esticamos ou encurtamos o eixo z (o novo eixo $z' = z / a$, a = fator de escala), transformando o PQ elipsoidal em esférico no novo sistema de coordenadas x - y - z' . Isto significa que o operador $k_z = -i\hbar \partial_z$ tem que ser substituído por $k_z = k_z' / a$ na eq. 48. Definindo os parâmetros longitudinais como $m_l^{\pm'} = a^2 m_l^{\pm}$ e $V_l' = V_l / a$, o Hamiltoniano continua sendo o mesmo e o problema do PQ elíptico se transforma no do PQ esférico com parâmetros renormalizados. Para exemplificar este ponto, se começamos com um material isotrópico no espaço recíproco (espaço k), $m_l^{\pm} = m_t^{\pm}$ e $V_l = V_t$, com uma excentricidade de 10% (o eixo z é 10% mais comprido que os eixos x - y), isto é matematicamente equivalente ao problema de um PQ esférico com parâmetros $m_l' = 1.21 m_t$ e $V_l' = 0.91 V_t$. Assim, a anisotropia no espaço real foi transferida para o espaço k . Analogamente, uma anisotropia no espaço real de 20% corresponderia a um PQ esférico com parâmetros $m_l' = 1.44 m_t$ e $V_l' = 0.83 V_t$. Queremos ressaltar aqui que a

anisotropia de forma é menor que a apresentada pelos compostos PbX (ver na tabela 1), já que $(m_l' / m_l)^- = 1.96$, $(m_l' / m_l)^+ = 1.36$ e $(V_l' / V_l) = 0.73$ em PbS e $(m_l / m_l)^- = 9.7$, $(m_l' / m_l)^+ = 14.3$ e $(V_l' / V_l) = 0.3$ em PbTe.

Quanto à validade do cálculo para descrever o comportamento dos PQ em função da temperatura [Olkhovets *et al* (1998)], podemos dizer que nosso cálculo só inclui a variação da energia do “gap” ($E_g(T)$) e nenhum outro efeito tal como “stress-strain” devido à diferença de coeficiente de dilatação térmica do PbTe e o vidro (fator independente do tamanho do PQ) ou outros efeitos incluídos nesse artigo. Na fig. 8 mostramos os resultados do cálculo dos níveis de energia, onde fica claro que devemos incluir outros efeitos que dependem do tamanho para uma correta explicação do fenômeno observado.

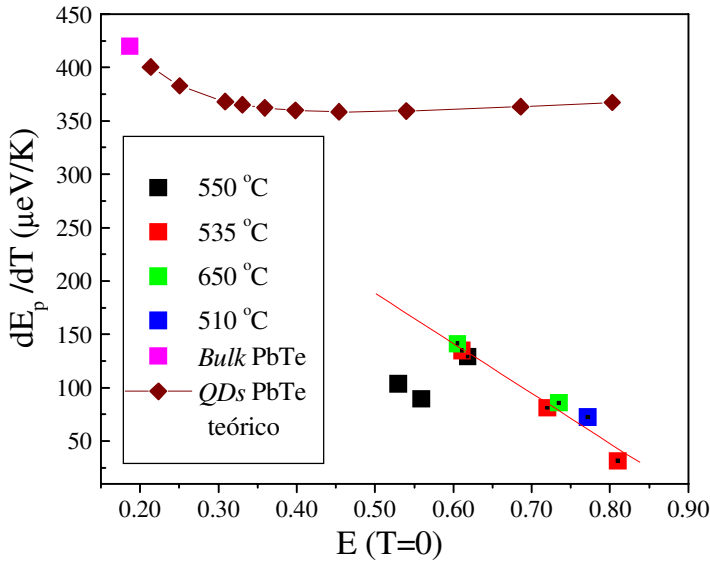


Figura 8: Variação da posição do pico de absorção em função do confinamento quântico e cálculo da variação esperada.

É importante notar que a parte anisotrópica do Hamiltoniano é incapaz de levantar a degenerescência do estado fundamental (para cada vale L), já que a degenerescência que apresenta é a de Krammers (reversão temporal) que só pode ser quebrada por um campo magnético. O termo anisotrópico produz um deslocamento rígido dos estados com $j = 1/2$.

A única resposta que nós encontramos para tentar explicar o fenômeno observado e apresentado no capítulo 4 é que os *PQ* sofrem um efeito de pressão que faz perder a simetria entre os quatro vales *L* (chamada de degenerescência de estrela). O resultado é uma variação do “gap” do PbTe em um dos vales e a conseqüente aparição de uma linha extra no espectro de absorção e *PLE*. Uma pressão hidrostática aplicada em *PQ* esféricos mudaria os vales *L* por igual, e em conseqüência, não haveria quebra de degenerescência. Mas se aplicamos pressão uniaxial, os vales *L* sofreriam efeitos de pressão diferentes por estarem em direções diferentes, tendo como resultado uma quebra da degenerescência de estrela. O mesmo efeito é observado se aplicamos uma pressão hidrostática em *PQ* que não sejam esféricos. Uma quebra da degenerescência entre os 4 vales *L* poderia explicar os fenômenos observados experimentalmente. Um ponto levantado pelo “referee” do artigo submetido ao *Phys. Rev. B* foi o fato que o próprio *PQ* mistura os 4 vales *L* quebrando a degenerescência, e que esse efeito poderia ser grande. Com o auxílio do Prof. L.G. Ferreira se realizou uma estimativa de primeiros princípios a respeito dessa mistura dos vales. A conclusão foi que os 4 vales realmente se misturam, quebrando a degenerescência, e se agrupam num estado tripleto e um singleto, com uma diferença de energia de $\approx 30\text{meV}$ para *PQ* com raio de 1nm, caindo rapidamente, por um fator de 100, quando o raio é duplicado. Como resultado disso, este efeito é desprezível para os tamanhos de *PQ* que estudamos.

Ficam como problemas abertos por essa tese a explicação do comportamento dos *PQ* em função da temperatura e da quebra da linha de absorção do estado fundamental em baixa temperatura. Como sabemos da importância do “stress-strain” em relação a ambos aspectos, decidiu-se que a melhor forma de atacar o problema seria se livrar dos efeitos do *stress*. Isso pode ser feito com *PQ* crescidos em soluções coloidais, uma linha de pesquisa que já começa a dar resultados no grupo.

Capítulo 7. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos os estudos dos efeitos de confinamento quântico em amostras de *PQ* de PbTe em vidro crescidos no laboratório de materiais vítreos do grupo. A caracterização básica incluiu experimentos de absorção, *PL*, *FLN* e *PLe* em função da temperatura. No experimento de absorção em função da temperatura observamos que a variação dos níveis de energia com a temperatura (de 5 até 300K) depende fortemente do tamanho dos *PQ*, variando de 10meV, para os *PQ* menores, a 40meV para os maiores, sendo que o “band gap” do material “bulk” varia 130meV no mesmo intervalo de variação da temperatura. Nestes experimentos conseguimos quantificar o alargamento homogêneo e inhomogêneo. Em baixas temperaturas a largura do espectro de absorção, em lugar de diminuir, aumentou, com o aparecimento de uma segunda linha separada por $\approx 15\text{meV}$. Confirmamos essa segunda linha com experimentos de absorção diferencial térmica. Interpretamos esse efeito como uma quebra da degenerescência do estado fundamental por efeitos de “stress-strain”. Usando um modelo simples calculamos um valor esperado da separação entre as linhas da mesma ordem de grandeza do efeito observado.

Os experimentos de *PL* mostraram uma dependência do deslocamento entre o espectro de absorção e luminescência, que atribuímos a efeitos de renormalização de “band gap” (*BGR*). Nossos resultados do “Stokes Shift” concordam com o modelo universal de *BGR*. Utilizamos as técnicas de *FLN* e *PLe* para resolver o espectro dos *PQ* dentro da largura

inomogênea. Observamos uma estrutura deslocada por 15meV que coincide com a energia do fônon LO do PbTe, o que levou a interpretação de que essa linha é uma réplica de fônons, já que a intensidade de excitação na amostra é alta. Entretanto o efeito observado no espectro de absorção não pode ser atribuído à réplica de fônons cuja probabilidade de emissão para absorção é muito baixa.

Os experimentos de bombeio&prova mostraram oscilações na absorção dos *PQ* devido à emissão de fônons coerentes. Usando um modelo de ondas acústicas em uma inclusão esférica foi possível apresentar uma descrição completa de todas as variáveis que descrevem o fenômeno observado, tais como frequência, tempo de amortecimento, fase e amplitude da oscilação em função do tamanho dos *PQ* excitados. Também descrevemos o mecanismo de criação e observação dos fônons, que podem ser observados em experimentos de bombeio&prova em materiais com níveis degenerados de energia.

Finalmente, desenvolvemos o cálculo dos níveis de energia para *PQ* de PbTe sem aproximação esférica para incluir os efeitos da grande anisotropia de banda. Nossos resultados mostraram o papel da anisotropia nos níveis confinados e como ela mistura os estados excitados, abrindo o espectro de energia. Com esse cálculo, o mais completo que pode ser feito dentro de um formalismo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, podemos também resolver o problema de *PQ* elipsoidais. Os resultados do modelo foram utilizados em nossas interpretações dos resultados experimentais.

Perspectivas. Ao mesmo tempo em que observamos e interpretamos vários efeitos nos *PQ* de PbTe, esse trabalho abriu questões que merecem uma continuidade da pesquisa. A quebra da linha de absorção em baixas temperaturas merece um estudo experimental e teórico mais aprofundado, assim como o papel do “stress-strain” em *PQ*. Em particular porque a literatura está repleta de trabalhos teóricos em *PQ* estudando efeitos pequenos de correção de energia, que podem ser muito menores dos que os efeitos do *stress*, inevitável quando os *PQ* estão embebidos em uma matriz vítrea. A sugestão do nosso trabalho seria a de comparar *PQ* em vidros com *PQ* coloidais, que não sofrem os efeitos de “stress”.

Acreditamos que o modelo teórico tipo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ deveria ser revisto se repetisse o comportamento da absorção para *PQ* coloidais.

Também acreditamos que vale a pena dar continuidade ao trabalho com os fônons coerentes. Junto com medidas de espectroscopia de absorção, *PL*, *PLE* e *FLN*, microscopia eletrônica de transmissão e *SAXS*, os fônons coerentes complementam um conjunto de técnicas que dependem do tamanho da amostra, permitindo a percepção de discordâncias entre os resultados experimentais e os modelos teóricos de cada uma delas. Os experimentos de fônons coerentes poderiam ser repetidos a baixas temperatura para tentar observar uma maior amplitude da oscilação como previsto no modelo apresentado no final do capítulo 5.

Apêndice 1. Regressão não linear

Tentando obter o erro dos parâmetros não lineares nos ajustes das curvas dos espectros de absorção, verificamos que o programa comercial que costumávamos usar, o Origin5.0, apresentava erros ao fazer o cálculo do desvio dos parâmetros. Mais de dois parâmetros apresentavam o mesmo erro. Então, decidimos fazer uma rotina de cálculo por nossa conta, que apresentamos neste apêndice.

A regressão não-linear de uma função F (faremos todo o cálculo com três funções, mas pode ser expandido a N)

$$F = A f_1(x) + B f_2(x) + C f_3(x) + \dots \quad (\text{A1.1})$$

para uma tabela de pontos

X	F
x_1	y_1
x_2	y_2
...	...
x_n	y_n

corresponde a obter os parâmetros lineares A , B , C , etc. que minimizam a função χ definida como

$$\chi^2 = \sum_i [(y_i - A f_1(x_i) - B f_2(x_i) - C f_3(x_i) - \dots) / \sigma_i^2] \quad (\text{A1.2})$$

Isso nos leva ao sistema de equações

$$\partial \chi^2 / \partial A = 0 ; \partial \chi^2 / \partial B = 0 ; \partial \chi^2 / \partial C = 0 ; \dots \quad (A1.3)$$

Então,

$$\Sigma_i (-2) [(y_i - Af_1(x_i) - Bf_2(x_i) - Cf_3(x_i) - \dots) / \sigma_i^2] f_j = 0 \quad (A1.4)$$

para cada f_j . Desta forma construímos um sistema de equações

$$\begin{aligned} A \Sigma_{if_1(x_i)} f_1(x_i) / \sigma_i^2 + B \Sigma_{if_1(x_i)} f_2(x_i) / \sigma_i^2 + C \Sigma_{if_1(x_i)} f_3(x_i) / \sigma_i^2 + \dots &= \Sigma_i y_{if_1(x_i)} / \sigma_i^2 \\ A \Sigma_{if_2(x_i)} f_1(x_i) / \sigma_i^2 + B \Sigma_{if_2(x_i)} f_2(x_i) / \sigma_i^2 + C \Sigma_{if_2(x_i)} f_3(x_i) / \sigma_i^2 + \dots &= \Sigma_i y_{if_2(x_i)} / \sigma_i^2 \\ A \Sigma_{if_3(x_i)} f_1(x_i) / \sigma_i^2 + B \Sigma_{if_3(x_i)} f_2(x_i) / \sigma_i^2 + C \Sigma_{if_3(x_i)} f_3(x_i) / \sigma_i^2 + \dots &= \Sigma_i y_{if_3(x_i)} / \sigma_i^2 \end{aligned} \quad (A1.5)$$

Isto pode ser representado como o produto de uma matriz das Σ vezes o vector $A = (A, B, C \dots)$.

$$M = \begin{pmatrix} \Sigma_{if_1(x_i)} f_1(x_i) / \sigma_i^2 & \Sigma_{if_1(x_i)} f_2(x_i) / \sigma_i^2 & \Sigma_{if_1(x_i)} f_3(x_i) / \sigma_i^2 \\ \Sigma_{if_2(x_i)} f_1(x_i) / \sigma_i^2 & \Sigma_{if_2(x_i)} f_2(x_i) / \sigma_i^2 & \Sigma_{if_2(x_i)} f_3(x_i) / \sigma_i^2 \\ \Sigma_{if_3(x_i)} f_1(x_i) / \sigma_i^2 & \Sigma_{if_3(x_i)} f_2(x_i) / \sigma_i^2 & \Sigma_{if_3(x_i)} f_3(x_i) / \sigma_i^2 \end{pmatrix} \quad (A1.5)$$

$$F = \begin{pmatrix} \Sigma_i y_{if_1(x_i)} / \sigma_i^2 \\ \Sigma_i y_{if_2(x_i)} / \sigma_i^2 \\ \Sigma_i y_{if_3(x_i)} / \sigma_i^2 \end{pmatrix} \quad (A1.6)$$

Então, $M \times A = F$ significa o mesmo sistema de equações. Agora, simplesmente resolvemos fazendo $A = F \times M^{-1}$.

O erro é dado por [Bevington e Robinson (1992)]

$$\epsilon_a = (M_{11}^{-1})^{1/2}, \epsilon_b = (M_{22}^{-1})^{1/2}, \epsilon_c = (M_{33}^{-1})^{1/2} \dots \quad (A1.7)$$

Para os parâmetros não-lineares, usamos um exemplo do livro citado, mas o desenvolvimento que deve ser feito para obter o erro é confuso. Alguns equívocos podem ser evitados consultando o livro '*Numerical recipes in C*' [Press et al (1989)].

Apêndice 1. Regressão não linear

O procedimento é bem parecido ao da função linear, mas têm que ser incluídos os parâmetros não-lineares e suas derivadas, já que queremos minimizar o erro em relação a todos os parâmetros. Então, devemos procurar:

$$\partial \chi^2 / \partial a_k \partial a_l = 2 \sum_i 1/\sigma_i^2 \{ \partial y(x_i;a)/\partial a_k \cdot \partial y(x_i;a)/\partial a_l - [y_i - y(x_i;a)] \cdot \partial^2 y(x_i;a)/\partial a_k \partial a_l \} \quad (A1.8)$$

que coincide com o método descrito anteriormente se todos os parâmetros são lineares.

Com esta descrição devemos construir uma matriz das derivadas segundas de χ , e inverter a matriz. Depois disso, o erro é calculado na mesma forma que para os parâmetros lineares

$$\epsilon_a = (M_{11}^{-1})^{1/2}, \epsilon_b = (M_{22}^{-1})^{1/2}, \epsilon_c = (M_{33}^{-1})^{1/2} \dots \quad (A1.9)$$

Como um exemplo, estudamos o exemplo de emissão de raios gamma do livro ‘*Data reduction...*’ [Bevington e Robinson (1992)] e conferimos que nossa rotina é correta. O cálculo foi feito com o programa Excel. O método para obter o erro no “Origin” foi escolhido para ter os valores mais próximos aos apresentados no livro, sendo usado o critério de peso estatístico (“statistical weighting method”) e não usar χ^2 para obter o erro.

Para calcular o erro no programa Excel foi preciso fazer todas as derivadas analiticamente. A função utilizada para fazer o ajuste é

$$F = A + B.x + C.x^2 + D.L(x) \quad (A1.10)$$

sendo $L(x)$ uma Lorentziana. Os resultados estão apresentados na figura A1.1.

O cálculo do Excel deu como resultado 0.89178, 2.64291, 0.97728, 2.18016, 0.03584, 0.01102 para a, b, c, d, Γ , μ respectivamente. Notar que ao arredondar os valores obtidos pelo Excel obtivemos os mesmos resultados do livro.

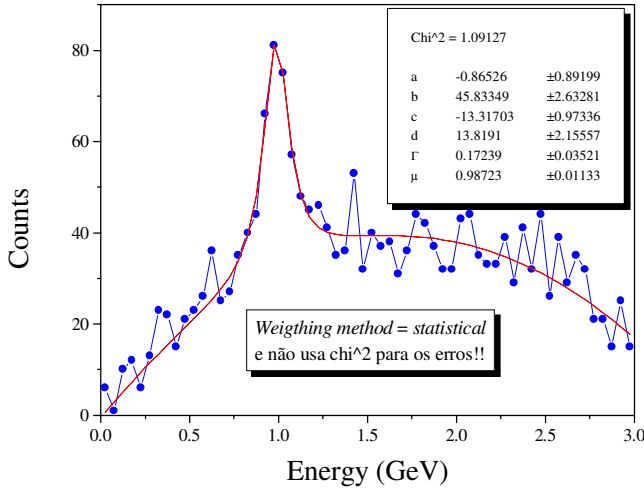


Figura A1.1: Cálculo do erro segundo o exemplo do livro citado. O erro dos parâmetros segundo o livro são: 0.89, 2.6, 1.0, 2.2, 0.035, 0.011 para a, b, c, d, Γ, μ respectivamente. Azul, pontos experimentais, vermelho, ajustes do “Excel” e “Origin” (indistinguíveis).

Um outro exemplo de regressão não linear usado muito nesta tese corresponde ao ajuste do sinal obtido nos experimentos de bombeio&prova. Neste caso, o sinal medido nos experimentos se escreve como [Hall *et al* (1990)]

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\tau - t) G^2(t) dt \quad (A1.11)$$

onde $G^2(t)$ é a intensidade da função de autocorrelação do pulso do laser, $h(t)$ é a função resposta, τ o atraso relativo entre o pulso de bombeio e prova. Utilizando o sinal de autocorrelação obtido experimentalmente, $G^2(t)$, mostramos que o sinal capturado de bombeio&prova pode ser ajustado usando

$$h(t) = \Theta(t) \left[a_0 + a_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + a_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} + a_3 e^{-\left(\frac{t}{\tau_3}\right)} \cos(\omega t + \phi) \right] \quad (A1.12)$$

Para exemplificar o efeito do produto de convolução do sinal de autocorrelação com o sinal de variação de absorção resolvida no tempo, apresentamos as diferentes componentes (diferentes tempos de decaimento ou oscilação) antes e após a convolução. Na figura A1.2 mostramos tempos típicos apresentados nas amostras de pontos quânticos estudados. Em azul, mostramos o efeito da convolução na componente oscilatória. Em vermelho, para um

tempo de decaimento comparável com o tempo da largura do pulso e em verde, um tempo muito maior que a largura do pulso. Nos três casos, podemos perceber que a maior modificação é introduzida perto de $t = 0$, arredondando o sinal obtido. Também é importante destacar que o processo de subida é descrito corretamente só após de fazer o produto de convolução do sinal. E por último, o peso relativo das distintas componentes é modificado, já que ao fazer o produto de convolução de uma função com um tempo de decaimento menor que a largura do pulso, a amplitude da mesma é reduzida substancialmente. Os tempos utilizados são: pulso de 160fs (*FWHM*), tempos de decaimento: rápido, de 70fs, é lento, de 110ps.

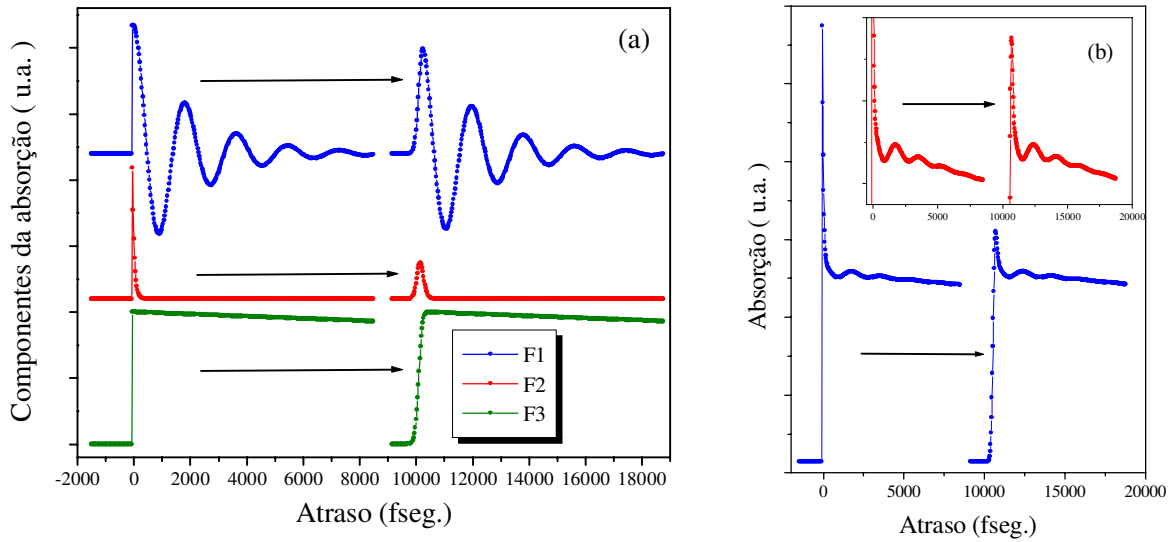


Figura A1.2: Processo de convolução das distintas componentes do sinal de absorção resolvida no tempo. **a.** distintas componentes do sinal, **b.**, resultado final (soma de todas as componentes).

Apêndice 2. Caracterização da resposta do sistema de detecção

Para caracterizar a resposta dos detectores usados, utilizamos uma lâmpada de tungstênio, que é, basicamente, um corpo negro. O mesmo é muito usado na prática, já que a largura do espectro é suficientemente larga para o propósito. Obtendo a temperatura da mesma é possível fazer o cálculo do espectro esperado e, assim, obter a resposta do sistema de detecção. O cálculo é simples e baseado na variação da resistividade do tungstênio com a temperatura e a dependência da resistência do material com a largura e comprimento do material

$$R(T) = \rho(T) \cdot L / B \quad (\text{A2.1})$$

onde R é resistência do material, ρ a resistividade, L o comprimento do fio de tungstênio e B a seção reta. Isto também pode ser expresso como

$$R(T) = R(T_0) \cdot \rho(T) / \rho(T_0) \quad (\text{A2.2})$$

Para $R(T)$ fazemos a medida da voltagem e da corrente que circula na lâmpada quando está em funcionamento ($R = V / I$) obtendo

$$V(T) / I(T) = R(T_0) \cdot \rho(T) / \rho(T_0) \quad (\text{A2.3})$$

Fazendo uma regressão polinomial para $\rho(T)$, invertemos a equação para obter a temperatura da lâmpada. Com a temperatura obtemos a curva de emissão do corpo negro. O primeiro passo é fazer um ajuste do sinal capturado no detector quando é eliminado pelo corpo negro. Isto é necessário porque o sinal capturado é uma tabela de pontos (x, y) que não necessariamente coincide com as medições feitas.

Com a informação da temperatura e o ajuste, temos completamente caracterizado o sistema de medida (lente coletora 1 + filtro de entrada + monocromador + lente coletora 2 + detector). Na fig. A2.1 mostramos o procedimento para normalizar o sinal no caso em que o sinal a normalizar é o mesmo sinal de calibração para o detector de *InAs* resfriado utilizado nas medidas de *PL*.

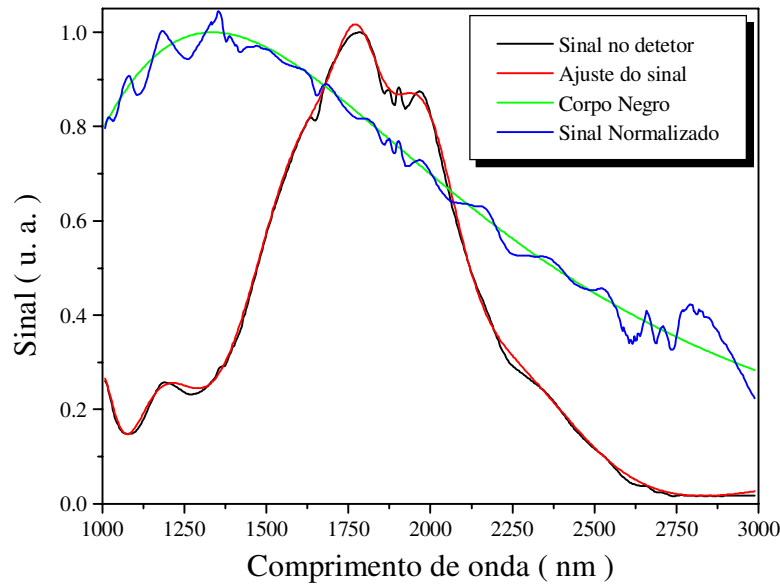


Figura A2.1: Exemplo para normalizar o sinal obtido. O sinal capturado no detector sendo iluminado pelo corpo negro é a curva preta. O ajuste está em vermelho. A curva do corpo negro em verde é o sinal normalizado (o mesmo sinal do detector) em azul. A normalização consiste em dividir o sinal capturado no detector pelo ajuste e multiplicar pela curva de corpo negro.

Para normalizar os sinais obtidos de *PL*, dividimos o sinal obtido pelo ajuste (linha vermelha) e multiplicamos pela curva de corpo negro. O sinal resultante é o sinal que tem descontada a resposta do sistema de detecção.

Apêndice 3. Relação entre o raio do QD e a energia de confinamento

Calculando os níveis de energia de uma partícula no poço infinito [Efros e Efros, (1982)] com simetria esférica, temos que

$$E_{n,l=0} = n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2 m R^2 \quad (A3.1)$$

A energia da excitação é dada por

$$E = E_{ne} + E_{nh} + E_g \quad (A3.2)$$

onde E_{ne} e E_{nh} é a energia do confinamento do elétron e do buraco respectivamente, e E_g é a energia do “gap”. Se a massa do elétron é igual à do buraco, temos

$$E = E_g + n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2 \mu R^2 \quad (A3.3)$$

onde μ = massa reduzida. Usando $m_{eff} = 0,058m_0$ [Ishida *et al* (1987)], obtemos

$$\lambda \text{ (}\mu\text{m)} = 1,24 / (1297 / R^2(\text{\AA}) + E_g(\text{eV})) \quad (A3.4)$$

e

$$R(\lambda) = [(1,24 / \lambda - E_g) / 1297]^{-1/2} \quad (A3.5)$$

que é usado para fazer os gráficos 18.a. e 18.b. do capítulo 5.

Usando a teoria $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (anisotrópico) para obter a energia de confinamento em função do tamanho do PQ , e fazendo um ajuste não linear do estado fundamental em função do raio obtemos a equação A3.6

$$E_p(r) [\text{eV}] = 0.35122 + 0,4786 / r + 5.13671 / r^2 \quad (\text{A3.6})$$

Também podemos expressar o resultado em função do comprimento de onda correspondente λ_p

$$\lambda_p(r) [\mu\text{m}] = -0.20262 + 0,36143 r + 0.05168 r^2 - 0.00785 r^3 \quad (\text{A3.7})$$

Para fazer o cálculo utilizaremos $R(\lambda)$, o que é obtido facilmente invertendo a equação anterior, obtendo como resultado

$$R(\lambda) [\text{nm}] = 0.49228 + 2.59919 \lambda - 0.66811 \lambda^2 + 0.28061 \lambda^3 \quad (\text{A3.8})$$

que é usado para fazer os gráficos 19.a. e 19.b. do capítulo 5.

Apêndice 4. Regras de seleção

A função de onda total, eq. 24 do capítulo 6, (utilizando os índices c, v para especificar a banda de condução e valência) é dada por

$$\begin{aligned} |\Psi_{c,v}(r)\rangle &= F_1^{c,v}(r) |L_6^- \uparrow\rangle + F_2^{c,v}(r) |L_6^- \downarrow\rangle + F_3^{c,v}(r) |L_6^+ \uparrow\rangle + F_4^{c,v}(r) |L_6^+ \downarrow\rangle \\ &\equiv \sum_{i=1}^4 F_i^{c,v}(r) u_i(r) \end{aligned} \quad (\text{A4.1})$$

Substituindo-a na eq. 46 do capítulo 6 obtemos os elementos de matriz da transição dipolar

$$M_{c,v} = \left| \langle \Psi_c(r) | \vec{e} \cdot \hat{p} | \Psi_v(r) \rangle \right|^2 \quad (\text{A4.2})$$

onde $\vec{e}$ é a polarização da luz incidente e $\hat{p}$ o vetor momento. Assim obtemos (usando a propriedade das funções envelope de variar lentamente nas células unitárias)

$$\begin{aligned} M_{c,v} &= \left| \int dr \left(\sum_{i=1}^4 F_i^c u_i \right)^* (\vec{e} \cdot \hat{p}) \left(\sum_{j=1}^4 F_j^v u_j \right) \right|^2 = \\ &= \left| \sum_{i,j=1}^4 \left\{ \Omega \sum_{k \text{ cell}} [F_i^c(r_k)]^* (\vec{e} \cdot \hat{p}) F_j^v(r_k) \times \frac{1}{\Omega} \int_{\text{unit cell}} dr u_i^*(r) u_j(r) \right\} + \right. \\ &\quad \left. \Omega \sum_{k \text{ cell}} [F_i^c(r_k)]^* F_j^v(r_k) \times \frac{1}{\Omega} \int_{\text{unit cell}} dr u_i^*(r) (\vec{e} \cdot \hat{p}) u_j(r) \right\} \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{A4.3})$$

onde Ω é o elemento de volume da célula unitária.

Fazendo uso das propriedades

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int_{\text{unit cell}} dr u_i^*(r) u_j(r) &= \delta_{i,j} , \\ \frac{1}{\Omega} \int_{\text{unit cell}} dr u_{1,3}^*(r) \hat{p} u_{3,1}(r) &= P_l \hat{z} \\ \frac{1}{\Omega} \int_{\text{unit cell}} dr u_{2,4}^*(r) \hat{p} u_{4,2}(r) &= -P_l \hat{z} \end{aligned} \quad (\text{A4.4})$$

a eq. A4.3 é simplificada como

$$\begin{aligned} M_{c,v} = \left| \int dr \left(\sum_{i=1}^4 [F_i^c(r)]^* (\vec{e} \cdot \hat{p}) F_i^v(r) + (\vec{e} \cdot \hat{z}) P_l \left\{ [F_1^c(r)]^* F_3^v(r) + [F_3^c(r)]^* F_1^v(r) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. - [F_2^c(r)]^* F_4^v(r) - [F_4^c(r)]^* F_2^v(r) \right\} \right) \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{A4.5})$$

ou, reescrevendo,

$$M_{c,v} = \left| \int dr \mathcal{F}_{\pi_c, j_c}^*(r) (\vec{e} \cdot \hat{p}) \mathcal{F}_{\pi_v, j_v}(r) + (\vec{e} \cdot \hat{z}) P_l \times \int dr \mathcal{F}_{\pi_c, j_c}^*(r) (\sigma_x \otimes \sigma_z) \mathcal{F}_{\pi_v, j_v}(r) \right|^2 \quad (\text{A4.6})$$

A expressão da eq. A4.6 é válida tanto para o cálculo isotrópico como para o anisotrópico. No caso anisotrópico, esta expressão pode ser aberta, obtendo como resultado a eq. 56 do capítulo 6. No modelo isotrópico, podemos ainda afirmar que como P e $\sigma_x \otimes \sigma_z$ são operadores vetoriais, as regras de seleção para as transições diretas podem ser expressas como

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad \pi_c \pi_v = -1 \quad (\text{A4.7})$$

A paridade da função de onda da banda de valência e condução tem que ser oposta devido à paridade ímpar do operador $\hat{p}$, da eq. A4.3. No caso das paridades das funções de onda da banda de valência e condução não serem opostas, o elemento M se anula. Como a paridade das bandas de condução e valência P , $P = (-1)^l$, as transições permitidas são aquelas com $\Delta l = \pm 1$. Como $j = l + s$, e s só admite os valores $\pm 1/2$, $\Delta j = 0, \pm 1$.

Apêndice 5. Cálculo do tempo de amortecimento

Para obter o tempo de amortecimento a partir do “energy factor” Q , usamos a definição do mesmo: o quociente da energia armazenada U_{alm} sobre a energia dissipada $U_{diss.}$ em um ciclo que é igual à potência dissipada ($P_{diss.}$) em um ciclo τ_o :

$$Q = U_{arm} / U_{diss \text{ 1 ciclo}} = U_{arm} / (P_{diss.} \cdot \tau_o) = v_o U_{arm} / P_{diss.} \quad (A5.1)$$

Escrevendo a potência dissipada como menos a derivada temporal da energia

$$P_{diss.} = - dU_{diss.} / dt \quad (A5.2)$$

e integrando, obtemos que

$$U = U_o \exp - (v_o t / Q) = U_o \exp - (t / \tau) \quad (A5.3)$$

obtendo que o tempo de amortecimento é $\tau = Q / v_o$.

No artigo de Dubrosky [Dubrosky e Morochnik (1981)], Q foi definido com

$$Q = I \operatorname{Re} \chi / 2 I \operatorname{Im} \chi \quad (A5.4)$$

ou o número de ciclos correspondentes a um decrescimento na amplitude por um fator $e^{-\pi}$, que nos leva ao fator de correção $\tau = \tau' / \pi$.

Apêndice 6. Dispersão usando um modelo de oscilador harmônico

Para caracterizar a resposta de um elétron num campo externo, podemos fazer uma descrição usando uma equação do tipo oscilador forçado amortecido

$$m[\ddot{\vec{x}} + \gamma\dot{\vec{x}} + \omega_0\vec{x}] = -e\vec{E}(\vec{x}, t) \quad (\text{A6.1})$$

onde m é a massa do elétron, γ é a força fenomenológica de amortecimento e ω_0 a frequência de ressonância do sistema. Para um campo elétrico harmônico que varia no tempo com uma frequência ω , o momento dipolar do elétron é dado por

$$\vec{p} = -e\vec{x} = \frac{e^2}{m} (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^{-1} \vec{E} \quad (\text{A6.2})$$

Supondo que temos N moléculas por unidade de volume com Z elétrons por molécula, e no caso de ter mais de uma frequência de ressonância ω_j e constante γ_j , [Jackson (1999)]

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_j f_j (\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)^{-1} \quad (\text{A6.3})$$

onde f_j é a força do oscilador e satisfaz a regra de soma $\sum_j f_j = Z$.

Considerandos apenas uma ressonância, e para simplificar, eliminando todas as constantes, $4\pi N e^2 f_j / m = 1$, separamos a parte real e imaginária do $\epsilon(\omega)$, obtendo

$$\mathcal{Re}(\epsilon(\omega)) = 1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_p^2}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2\right]}, \quad \mathcal{Im}(\epsilon(\omega)) = \frac{\omega\gamma}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2\right]} \quad (\text{A6.4})$$

Longe da ressonância, o material é chamado transparente, já que a parte imaginária de ϵ (absorção) é desprezível em comparação à parte real de ϵ (índice de refração). Neste caso, como $n^2(\omega) = \epsilon(\omega)$, podemos fazer a aproximação que $n^2(\omega) = \epsilon(\omega) \approx \mathcal{Re}(\epsilon(\omega))$.

Fazendo um estudo da função, temos que

$$\mathcal{Re}(\epsilon(\omega)) = 1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_p^2}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2\right]} = 1 + \frac{\omega_0^2 \left(1 - \omega^2/\omega_0^2\right) \omega_p^2}{\omega_0^4 \left[\left(1 - \omega^2/\omega_0^2\right)^2 + \gamma\omega^2/\omega_0^4\right]} \quad (\text{A6.5})$$

Para $\omega \ll \omega_0$, o termo proporcional a γ é desprezível e podemos fazer a aproximação

$$\approx 1 + \frac{\left(1 - \omega^2/\omega_0^2\right) \omega_p^2}{\omega_0^2 \left[\left(1 - \omega^2/\omega_0^2\right)^2\right]} \approx 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2} \left(1 + \omega^2/\omega_0^2\right) = \left(1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}\right) + \frac{\omega^2 \omega_p^2}{\omega_0^4} \quad (\text{A6.6})$$

Para $\omega \gg \omega_0$,

$$\mathcal{Re}(\epsilon(\omega)) = 1 + \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_p^2}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2\right]} = 1 + \frac{-\omega^2 \left(1 - \omega_0^2/\omega^2\right) \omega_p^2}{\omega^4 \left[\left(1 - \omega_0^2/\omega^2\right)^2 + \gamma/\omega^2\right]} \quad (\text{A6.7})$$

Apêndice 6. Dispersão usando um modelo de oscilador harmônico

o termo proporcional a γ é desprezível e podemos fazer a aproximação

$$\approx 1 + \frac{-\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right)\omega_p^2}{\omega^2 \left[\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right)^2\right]} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left(1 + \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{A6.8})$$

A dispersão é definida como $D = \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{1}{v_g} \right)$, onde a velocidade de grupo v_g vale $v_g = \frac{d\omega}{dk}$. Como $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, então $k = \frac{2\pi n(\omega)}{\lambda} = \frac{n(\omega)\omega}{c}$. Usando a regra da cadeia, temos finalmente que $D = \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{1}{v_g} \right) = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \frac{d^2 k}{d\omega^2}$

Para $\omega \ll \omega_0$ (eq. A7.6), $k = \omega(a + b\omega^2)^{1/2}$, então, $D < 0$. Para $\omega \gg \omega_0$ (eq. A6.8), $k = \omega(a - b\omega^{-2})^{1/2}$, então $D > 0$. Na fig. 1 apresentamos uma simulação onde usamos $\omega_0 = 1$, $\omega_p^2 = 0.1$ e $\gamma = 0.01$.

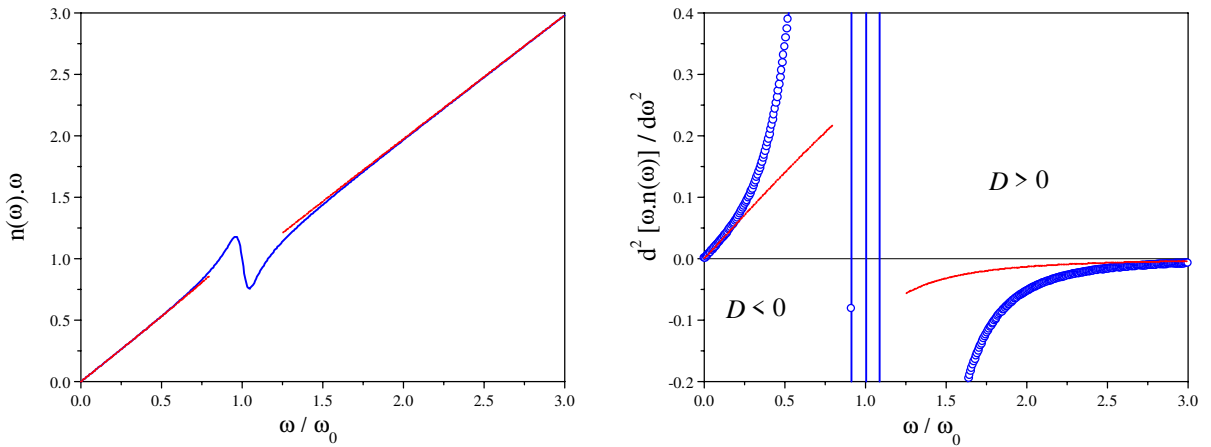


Figura 1: Em azul, função sem aproximação e em vermelho, a aproximação de baixa e alta frequência.

Desta forma, para $\omega > \omega_0$, a dispersão é positiva.

Apêndice 7. Integrais radiais e multiplicação de esféricos harmônicos

A seguir apresentamos as soluções das integrais radiais que aparecem no cálculo do capítulo 6.

$$\int_0^1 t^2 f(n,t) f(p,t) dt = \frac{n \operatorname{sen} \pi(p-n)}{\pi(p^2-n^2)} - \frac{\operatorname{sen} n\pi \cos p\pi}{\pi(p+n)} = \frac{1}{2} \delta_{m,n} \quad (\text{A7.1})$$

onde

$$f(n,t) = \frac{\operatorname{sen}(n\pi t)}{t} \quad (\text{A7.2})$$

n e p são inteiros e $t = r / R$.

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n,t) \frac{d^2 f(p,t)}{dt^2} dt &= \cos \pi(n+p) - \cos \pi(p-n) + n\pi \operatorname{Si}[\pi(n+p)] + n\pi \operatorname{Si}[\pi(p-n)] \\ &- \frac{\pi p^2 \operatorname{sen} \pi(p-n)}{2(p-n)} - \frac{\pi p^2 \operatorname{sen} \pi(n+p)}{2(n+p)} \\ &= n\pi \operatorname{Si}[\pi(n+p)] + n\pi \operatorname{Si}[\pi(p-n)] - \frac{1}{2} \pi^2 p^2 \delta_{n,p} \end{aligned} \quad (\text{A7.3})$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{1}{t} \frac{df(p, t)}{dt} dt &= \frac{1}{2} \cos \pi(p-n) - \frac{1}{2} \cos \pi(n+p) - \frac{1}{2} n\pi \operatorname{Si}[\pi(p-n)] - \frac{1}{2} n\pi \operatorname{Si}[\pi(n+p)] \\ &= -\frac{1}{2} n\pi \operatorname{Si}[\pi(n+p)] - \frac{1}{2} n\pi \operatorname{Si}[\pi(p-n)] \end{aligned} \quad (\text{A7.4})$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{1}{t^2} f(p, t) dt &= \\ \frac{1}{2} \cos \pi(n+p) - \frac{1}{2} \cos \pi(n-p) + \frac{\pi}{2} (n+p) \operatorname{Si}[\pi(n+p)] - \frac{\pi}{2} (n-p) \operatorname{Si}[\pi(n-p)] & \quad (\text{A7.5}) \\ = \frac{\pi}{2} (n+p) \operatorname{Si}[\pi(n+p)] - \frac{\pi}{2} (n-p) \operatorname{Si}[\pi(n-p)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{df(p, t)}{dt} dt &= -\frac{1}{2} \operatorname{Ci}(n\pi - p\pi) + \frac{1}{2} \operatorname{Ci}(n\pi + p\pi) - \frac{1}{2} \ln(n+p) + \frac{1}{2} \ln(n-p) \\ &\quad - \frac{np - np \cos n\pi \cos p\pi - p^2 \operatorname{sen} n\pi \operatorname{sen} p\pi}{(p^2 - n^2)} \\ &= -\frac{1}{2} \operatorname{Ci}(n\pi - p\pi) + \frac{1}{2} \operatorname{Ci}(n\pi + p\pi) - \frac{1}{2} \ln(n+p) + \frac{1}{2} \ln(n-p) \\ &\quad + \begin{cases} \frac{2np}{n^2 - p^2} & \text{si } n+p = \text{impar} \\ 0 & \text{si } n+p = \text{par} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A7.6})$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{1}{t} f(p, t) dt &= \\ = \frac{1}{2} \operatorname{Ci}(n\pi - p\pi) - \frac{1}{2} \operatorname{Ci}(n\pi + p\pi) + \frac{1}{2} \ln(n+p) - \frac{1}{2} \ln(n-p) \end{aligned} \quad (\text{A7.7})$$

Tem-se o produto

$$Y_1^m Y_L^M = \sum_{\lambda} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\frac{2L+1}{2\lambda+1} \right)^{1/2} C(1L\lambda; mM) C(1L\lambda; 00) Y_{\lambda}^{m+M} \quad (\text{A7.8})$$

as constantes $C(1L\lambda; mM)$ estão dadas pela tabela 1

$C(1L\lambda; mM)$	$m = 1$	$m = 0$	$m = -1$
$\lambda=L+1$	$\left[\frac{(L+M+1)(L+M+2)}{(2L+1)(2L+2)} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(L-M+1)(L+M+1)}{(2L+1)(L+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(L-M+1)(L-M+2)}{(2L+1)(2L+2)} \right]^{\frac{1}{2}}$
$\lambda=L$	$-\left[\frac{(L+M+1)(L-M)}{2L(L+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{M}{[L(L+1)]^{\frac{1}{2}}}$	$\left[\frac{(L-M+1)(L+M)}{2L(L+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$
$\lambda=L-1$	$\left[\frac{(L-M-1)(L-M)}{2L(L+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$	$-\left[\frac{(L-M)(L+M)}{L(2L+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(L+M-1)(L+M)}{2L(2L+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$

Tabela A7.1: Coeficientes de Clebsch-Gordon.

Apêndice 8. Artigos publicados

Durante o doutorado, publicamos dois artigos que anexamos à tese para que a mesma fique mais completa. Os artigos estão discutidos com acréscimos na tese. Mesmo assim achamos que eles deveriam ser anexados na versão original.

Coherent acoustic phonons in PbTe quantum dots

E. R. Thoen,^{a)} G. Steinmeyer,^{b)} P. Langlois, and E. P. Ippen^{c)}

Department of Electrical Engineering and Computer Science, Research Laboratory of Electronics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139

G. E. Tudury, C. H. Brito Cruz, L. C. Barbosa, and C. L. Cesar

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

(Received 9 June 1998; accepted for publication 10 August 1998)

Femtosecond pump-probe studies at 1.5 μm of PbTe quantum dots in a glass matrix have revealed oscillations due to a spheroidal acoustic mode. The wavelength dependence of the observed frequencies indicates size selectivity. The frequency and damping of the mode as a function of wavelength agree with the predictions of an acoustic continuum model that suggests that the dominant damping mechanism is radiative loss from the dots to the surrounding glass. © 1998 American Institute of Physics. [S0003-6951(98)03241-0]

Nanometer-scale semiconductor quantum dots are being studied both for an understanding of quantum confinement and potential applications.^{1,2} Applications to light-emitting diodes^{3,4} and laser modelocking,⁵ and the fabrication of novel superlattice structures,⁶ have already been demonstrated. IV–VI lead salt quantum dots are interesting for fundamental studies because their large Bohr radius allows for strong confinement with relatively large dots,⁷ and for applications because, with confinement, they can produce absorption at optical communication wavelengths.⁸

With femtosecond pulses coherent optical phonons have been observed in quantum dots of the II–VI CdSe (Ref. 9) and the III–V InP.¹⁰ Raman scattering measurements in the PbS system have also shown a Raman peak due to the quantum dot spheroidal acoustic mode.¹¹ Krauss and Wise reported the first observation of coherent excitation of this acoustic mode in PbS quantum dots in a polymer host.¹² Here we present a new observation of coherent acoustic phonons in a different system, PbTe quantum dots embedded in a glass host, and the first characterization and selection of the acoustic phonon frequency as a function of the excitation wavelength.¹³ We describe an acoustic continuum model that accurately predicts the phonon frequency dependence on wavelength and suggests that the damping of the coherent acoustic phonons is primarily due to radiation mechanisms.

PbTe annealed in a glass matrix has been used to create quantum dots with quantum confinement resonances in the 1–2 μm wavelength range.⁸ Small angle x-ray scattering (SAXS) indicates that the quantum dot radii vary from 1.5 to 3 nm with a size distribution standard deviation of approximately $\pm 8\%$.¹⁴ For our experiments a PbTe sample, annealed for 90 min to produce an excitonic absorption peak near 1350 nm, was cut and polished to a 1 mm thickness. The linear absorption of the sample was measured with a spectrophotometer and is shown in Fig. 1(a), with indications of the range of wavelengths where pump-probe experiments

were performed. The spectrum of a typical 1.58 μm pulse is also illustrated.

Transform-limited pulses tunable in the range of 1.42–1.58 μm with a duration of 150 fs were generated by an 82 MHz synchronously pumped femtosecond optical parametric oscillator system. The optically induced transmission changes in the quantum dots were measured using a noncollinear cross-polarized double-chopping femtosecond pump-probe technique.¹⁵ The system provided shot-noise-limited detection and, with averaging, could resolve changes on the order of 10^{-7} in transmission. An experimental trace of dynamic differential transmission is shown in Fig. 1(b). It was obtained at 1.58 μm by averaging over 300 scans at perturbational intensities, with both pump and probe beams at the same wavelength and focused to approximately 50 μm diameter spots. Pump and probe pulse energies were 60 and 25 pJ, respectively.

Phenomenological least-square fits of the data were performed by convolving the autocorrelation with an impulse response function to determine τ_1 , the principal time constant for absorption recovery, τ_2 the damping time of the acoustic oscillation, ν the frequency of the oscillation, and ϕ the phase of the oscillation relative to a cosine. For the data shown in Fig. 1(b), $\tau_1 \sim 175$ ps, $\tau_2 \sim 2.1$ ps, $\nu \sim 0.51$ THz, and $\phi \sim 0$. A step-like, very long recovery time was also present.

Differential transmission traces over time delays of up to 300 ps were recorded to clarify the carrier dynamics. Near

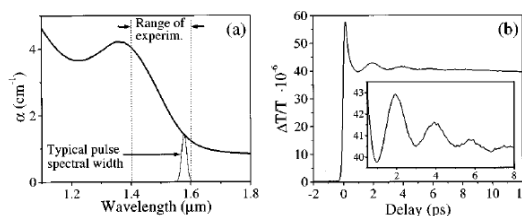


FIG. 1. (a) Linear absorption of the PbTe quantum dot sample. Dashed lines indicate the range of wavelengths where measurements were performed. A typical pulse spectrum at 1.58 μm is also shown. (b) Optically induced transmission changes for pump and probe pulses at 1.58 μm . The inset shows the coherent acoustic phonon oscillations at 0.51 THz with a 2.1 ps damping time.

^{a)}Electronic mail: thoen@mit.edu

^{b)}Present address: Institute of Quantum Electronics, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), ETH-Hönggerberg HPT, CH-8093 Zürich, Switzerland.

^{c)}Also with the Department of Physics.

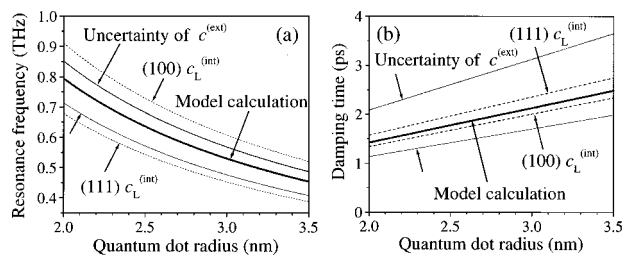


FIG. 2. Resonance frequency (a) and damping time (b) of the lowest order purely longitudinal acoustic mode as a function of quantum dot radius, calculated from the acoustic continuum model using the average internal longitudinal sound velocity. The dashed lines show calculations with the two extreme internal longitudinal sound velocities. The gray regions show the error due to the uncertainty in the external sound velocity.

zero time delay the pump pulse produces a rapid rise in the density of electronic excitations. These excitations recover through either radiative or nonradiative recombination with exponential time constants from 105 ps at $1.42 \mu\text{m}$ to 175 ps at $1.58 \mu\text{m}$. The additional step component is most likely due to long-lived thermal effects, with time constants significantly longer than the 300 ps delay available. Recombination due to impurity and trap states at the interface between the PbTe quantum dots and the surrounding glass should be more rapid for smaller dots where the ratio of surface area to volume is higher. Smaller dots, which are selectively excited with shorter wavelengths, should exhibit a faster recombination time than the larger dots excited with longer wavelengths. Thus, the wavelength dependence of the population recovery indicates size-dependent recombination consistent with previous observations of recovery via trap states.¹⁶

In Fig. 1(b), and in data for all other wavelengths, the phase component of the argument of the cosine is always close to zero, suggesting that the excitation of the oscillations is dispersive.¹⁷ The frequency of the oscillations suggests that they are due to quantum dot acoustic phonon modes. We did not observe oscillations near the optical phonon frequencies of 0.96 and 3.4 THz expected in bulk PbTe.¹⁸ The experimental time resolution, on the order of 200 fs, should enable the detection of the transverse optical (TO) phonon but may be insufficient for the LO phonon. For either phonon, less efficient excitation or strong damping would prevent their detection. In PbS, a similar lead salt, the coupling of electronic excitation to the acoustic mode was found experimentally and theoretically to be much larger than the coupling to the optical phonon.¹² When acoustic modes are excited, the radius of the quantum dot oscillates at the sphere's eigenfrequencies altering the quantum confinement and shifting the exciton peak of the absorption. For a probe pulse at a wavelength on the slope of the excitonic peak, this shifting changes the probe transmission.

Because the oscillations are caused by the expansion and compression of the dot, an acoustic continuum model of a sphere of uniform, elastic, isotropic, and nondissipative material embedded in a medium of another material was employed.^{19,20} The model was used to calculate the resonant frequencies and damping times of the quantum dot acoustic modes as a function of radius. Figure 2 presents the solutions for the lowest order purely longitudinal mode along with error margins. Because PbTe is acoustically anisotropic and the model assumes isotropy, the average of the two extreme

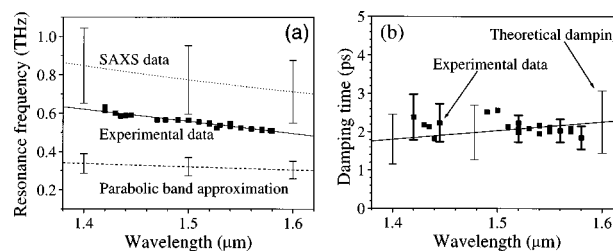


FIG. 3. (a) Resonance frequency as a function of wavelength. The squares are the experimentally determined oscillation frequencies. The other comparisons are radii estimates mapped to a resonance frequency using the acoustic continuum model. (b) Damping time as a function of wavelength. The experimental values (squares) are compared to the acoustic model with error bars due to the uncertainty in the external sound velocity.

longitudinal sound velocities was used. Additionally, because the fabrication process required an unusual glass matrix, the uncertainty in the sound velocity in the surrounding material, $c^{(ext)}$, produces the additional error around the model calculation. Finally, neither the model nor our estimate of the errors accounts for deviation of these dots from ideal spheres or for strain in the dots.

For Fig. 3(a) the measured oscillation frequencies between 0.51 and 0.63 THz for wavelengths from 1.42 to $1.58 \mu\text{m}$ are plotted as squares. On this scale, the error in the measured frequencies is negligible. These data are compared to SAXS measurements on a similar sample which provide an alternative estimate of the mean dot radii as a function of the excitonic absorption peak wavelength,¹⁴ and finally to calculations of the dot radius based upon an estimate of the exciton energy in a parabolic band approximation.²¹ Both the SAXS and parabolic band radii were mapped to a resonance frequency using the acoustic continuum model calculation shown in Fig. 2(a). The error bars of Fig. 3(a) shown in the SAXS data are due to uncertainty in the PbTe sound velocity and dot radius used in the continuum model, whereas in the parabolic band approximation, errors only arise from the uncertainty in the PbTe sound velocity. Our measurements nearly fall within the error of the SAXS measurements. The parabolic band approximation is appreciably different, probably due to the highly nonparabolic band structure of the lead salts.^{7,14}

All of the pump-probe measurements shown in Fig. 3(a) were from the same sample with only the wavelength of the pump and probe varied. Because the acoustic oscillation frequency varies with wavelength, the experiment is selectively exciting and observing dots of a specific size within the inhomogeneous distribution. Using the $\pm 8\%$ Gaussian size distribution estimated from the SAXS measurements and the experimental relation between exciton peak wavelength and quantum dot radius, we estimate that the excitonic absorption peaks of the entire dot distribution range from 1.2 to $1.6 \mu\text{m}$. The spectral width of the pulses used in the experiment is near 20 nm, which is narrow compared to the absorption spectrum of this distribution [see Fig. 1(a)]. Nevertheless, because the spectrum of a single dot may extend to wavelengths shorter than that of its lowest energy exciton peak, the pump pulse may excite a wide range of radii. However, the experiment only records changes over the spectral width of the probe, which is small in comparison to the inhomogeneous distribution. Similar size selective excitation and ob-

servation has been carried out both in resonant Raman scattering²² and in photoluminescence excitation spectroscopy.²³

The damping of the oscillation as a function of wavelength was measured and compared to the result of the acoustic continuum model in Fig. 3(b). The model accounts for the radiative loss at the interface of the dots and yields values for the damping time near 2 ps. Because the change in transmission due to the oscillations is near the limit of detection and the oscillations decay in only a few cycles, a sizable error in the fit for the damping time is shown. Although all of the experimental points fall within the uncertainty of the model predictions, the experimental data show a slight decrease in damping times with wavelength while the simple model of radiative damping predicts increasing damping times with wavelength. The reason for this is not clear. One possible explanation is the dynamic evolution of the absorption spectrum which changes the slope of the absorption edge during the oscillations. These results suggest that the dominant damping mechanism of spheroidal acoustic phonons is radiative loss from the quantum dots to the surrounding glass matrix. Other possible damping mechanisms for the acoustic phonons are dephasing of the observed excited dot distribution and bulk acoustic attenuation in the PbTe itself. Since the distribution of dots observed in the experiment is limited by the spectral width of the pulse, dephasing of only that portion of the excited dot ensemble can be observed. The excited distribution was estimated and, from the experimental measurements for dot frequency as a function of wavelength, the dephasing time of the portion overlapping the pulse spectral bandwidth was calculated to be greater than 15 ps. Although the acoustic attenuation coefficient of bulk PbTe at these terahertz frequencies has not been measured, we estimate a damping time of ~ 18 ps by extrapolating from values for PbTe calculated at low frequencies.²⁴ Hence, neither dephasing nor internal attenuation is needed to explain the observed damping times. The 2 ps radiative damping time is sufficiently short, by itself, to explain our experimental results. The lack of variation in the Raman linewidth with temperature observed in PbS suggested the same conclusion.¹²

In conclusion, we have observed coherent acoustic phonons of semiconductor quantum dots in a glass matrix for the first time. Additionally, we have measured the frequency and damping time of these oscillations as a function of the pump-probe wavelength, which determines size selection. We have developed an acoustic continuum model that accurately models the oscillation frequency and suggests that the

dominant damping mechanism is radiative transfer of energy out of the dots to the surrounding glass matrix.

The authors thank D. J. Ripin for experimental assistance. Three of the authors, E. R. T., P. L., and G. S., gratefully acknowledge the support of JSEP, FCAR (Gouvernement du Québec), and Deutsche Forschungsgemeinschaft fellowships, respectively. The study was supported in part by the AFOSR, the Fundacao de Amparo a Pesquisa do Estado de Sao Paulo (FAPESP), Programa Nacional de Nucleos de Excelencia (PRONEX) do Ministerio de Ciencia e Tecnologia, Programa de Apoio ao Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico (PADCT), and Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico (CNPq).

¹A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996).

²L. E. Brus, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **53**, 465 (1991).

³V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature (London)* **370**, 354 (1995).

⁴B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, and M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1316 (1995).

⁵P. T. Guerreiro, S. Ten, N. F. Borrelli, J. Butty, G. E. Jabbour, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1595 (1997).

⁶C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Science* **270**, 1335 (1995).

⁷I. Kang and F. W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1632 (1997).

⁸V. C. S. Reynoso, A. M. de Paula, R. F. Cuevas, J. A. Medeiros Neto, O. L. Alves, C. L. Cesar, and L. C. Barbosa, *Electron. Lett.* **31**, 1013 (1995).

⁹D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank, *Phys. Rev. B* **49**, 14435 (1994).

¹⁰U. Banin, G. Cerullo, A. A. Guzelian, C. J. Bardeen, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank, *Phys. Rev. B* **55**, 7059 (1997).

¹¹T. D. Krauss, F. W. Wise, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1376 (1996).

¹²T. D. Krauss and F. W. Wise, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5102 (1997).

¹³G. Steinmeyer, G. E. Tudury, C. L. Cesar, C. H. Brito Cruz, L. C. Barbosa, and E. P. Ippen, *IQEC '98*, San Francisco, CA, May 7, 1998, Paper QWC5.

¹⁴A. F. Craievich, O. L. Alves, and L. C. Barbosa, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 623 (1997).

¹⁵S. B. Fleischer, Ph.D. thesis, Department of Electrical Engineering and Computer Science, Massachusetts Institute of Technology, February 1997.

¹⁶C. H. Brito Cruz, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, A. M. de Paula, and S. Tsuda, *Appl. Surf. Sci.* **109**, 30 (1997).

¹⁷T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1923 (1991).

¹⁸W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling, and M. M. Elcombe, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **293**, 433 (1966).

¹⁹V. A. Dubrovskiy and V. S. Morozhnik, *Izv. Earth Phys.* **17**, 494 (1981).

²⁰H. Lamb, *Proc. London Math. Soc.* **13**, 187 (1882).

²¹A. L. Éfros and A. L. Éfros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982).

²²L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, and A. I. Ekimov, *Phys. Rev. B* **57**, 341 (1998).

²³C. R. M. de Oliveira, A. M. de Paula, F. O. Plentz Filho, J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, O. L. Alves, E. A. Menezes, J. M. M. Rios, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, and C. L. Cesar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 439 (1995).

²⁴Kailash and K. Shanker, *J. Acoust. Soc. India* **17**, 134 (1989).

Effect of band anisotropy on electronic structure of PbS, PbSe, and PbTe quantum dots

G. E. Tudury, M. V. Marquezini, L. G. Ferreira, L. C. Barbosa, and C. L. Cesar

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

(Received 29 November 1999; revised manuscript received 30 May 2000)

We have calculated the electronic structure of spherical PbS, PbSe, and PbTe quantum dots using a four-band envelope-function formalism that accounts for band anisotropy. By comparing our results with an analytical calculation that assumes a spherical approximation of the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Hamiltonian, we show that the effects of band anisotropy are more pronounced for the excited states and increase with the confinement. We also show how the same technique can be applied to ellipsoidal quantum dots.

I. INTRODUCTION

The quantum problem of a zero-dimensional semiconductor system, the so-called quantum dot (QD), has been the subject of both theoretical and experimental studies.¹ Besides the general interest in the physics of reduced dimensionality systems, the electronic confinement can be exploited to tailor nonlinear optical properties that opens up practical applications, such as in optical devices for communications.² In the case of the lead-salt semiconductors (PbS, PbSe, and PbTe), recent works have shown that the blueshift that resulted from the confinement has made possible engineering materials with resonances around the spectral windows used in optical telecommunication (1.3- and 1.5- μm wavelengths).³⁻⁸

The standard theory to model the quantum confinement in semiconductor nanometer-sized QD's is the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ envelope-function approach. In this method, the bulk Bloch wave function is modulated by an envelope function that satisfies certain boundary conditions, usually set to null at the QD surface (infinite barrier).^{6,9,10} The infinite barrier approximation, of course, prevents one from studying surface effects. The use of the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ formalism for describing the electronic structure of QD's faces some degree of arbitrariness in the definition of both the quantum dot size and the boundary condition, which can be circumvented by using an effective dot radius. Also, it is known that the breakdown of the translational symmetry can mix up the energy bands and can even break the degenerescence of different valleys away from the Brillouin-zone center. The $\vec{k} \cdot \vec{p}$ method performance is thus better for large quantum dots and for energies near the bottom of the band.

Alternative and more sophisticated approaches¹¹⁻¹⁶ to investigate the electronic structure of semiconductor QD's based on first-principles calculations have been proposed. In the case of the Pb salts, which have direct band gaps at four equivalent L points in the Brillouin zone, these methods have the asset of allowing the mixing of the L valleys, but they require a much higher computational effort, which makes them prohibitive for large dots. Like the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ methods, they also present some degree of arbitrariness in the definition of the boundary condition, which is especially important for small dots. Further, the sophisticated approaches give energy levels but no insight about where they come from, which can only be obtained comparing their result with those of a simpler model.

Nonetheless, an estimate based on a linear combination of atomic orbitals method of this L valleys mixing was done, presented in Appendix A, with the following conclusions: (1) the mixing breaks the degeneracy of the 4 L points, into a triplet and a singlet states; (2) the energy difference between them falls off exponentially with the quantum dot size becoming increasingly negligible, and (3) for a quantum dot with a 1-nm radius, a very small one, this splitting is approximately 30 meV only, falling to 0.3 meV for a more typical 2-nm radius quantum dot.

Therefore, the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ method, within the range of the approximation validity, is thus the most convenient approach to start with. It allows one to calculate the ground and the excited states, with a low-computational effort. It has been widely and successfully applied to explain experimental data in quantum dots structures¹⁷⁻²¹ and quantum well/superalices heterostructures.²² Even for very small dots, or very high-confinement energies, where the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ method performance is not good, it is still worth using it to follow the confinement energies as the dot size decreases and then compare the results with those obtained with a more sophisticated calculation.

So far, envelope-function calculations of the electronic structure of lead-salt QD's have assumed spherical symmetry in both real and reciprocal space, and treated the residual anisotropy in the reciprocal space as a perturbation. The resulting relatively simple isotropic four-band envelope-function (IFBEF) problem has been solved by Kang and Wise.⁶ The starting point of this calculation is the 4×4 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ bulk Hamiltonian proposed by Mitchell and Wallis²³ and Dimmock,²⁴ which accounts for nonparabolicity, anisotropy, and spin-orbit interaction. This approach has been successfully applied to explain the absorption spectra of PbS and PbSe QD's.^{6,7} For PbTe, however, the stronger asymmetry between the $\langle 111 \rangle$ and the transverse directions requires a nonspherical approach.

In this paper we present an envelope-function model able to calculate the electronic structure of spherical quantum dots, accounting for band anisotropy. We call it anisotropic four-band envelope function (AFBEF). The envelope functions are expanded using a set of basis functions that already satisfy the proper boundary condition (the wave function is null at the dot border). This method can handle exactly the anisotropy and is simple enough to be solved using standard numerical algorithms and a personal computer. Furthermore it can easily be extended to deal with quantum dots with nonspherical geometries. Within the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ framework, we

have performed a systematic study of the effects of the anisotropy in the electronic structure of the lead-salt quantum dots (PbS, PbSe, and PbTe), which has not been done in previous work. The degree of anisotropy is a parameter that was systematically changed to understand its effects on the energy states and on the transition oscillator strengths. The dependence of these effects with the confinement was also studied. Each L point is treated separately, disregarding any coupling between them.

The paper is organized as follows. In the next section we present the formalism of the AFBEF model. Following, in Sec. III we show the results of energy-level calculations of PbS, PbSe, and PbTe spherical QD's as functions of the dot size and we compare the obtained results with the isotropic case (IFBEF).⁶ We show and discuss the transition oscillator strengths for these three materials, still using the isotropic case as a reference for comparison. Also, we show that the problem of a QD with the shape of an ellipsoid of revolution is mathematically equivalent to a spherical one with a set of renormalized band parameters. Finally, in Sec. IV we present the conclusions of this paper.

II. THE ANISOTROPIC FOUR-BAND ENVELOPE-FUNCTION MODEL

The Pb salts have conduction-band minima and valence-band maxima at the points L , at the center of the hexagonal faces of the Brillouin zone. The valence-band edge is s-like, doubly degenerate, due to spin, with the Bloch spin-orbital pair $L_6^+ \uparrow(\vec{r}, \sigma)$ and $L_6^+ \downarrow(\vec{r}, \sigma)$. The conduction band edge is p -like, which, due to the crystal field and spin-orbit interaction, is doubly degenerate having the pair $L_6^- \uparrow(\vec{r}, \sigma)$ and $L_6^- \downarrow(\vec{r}, \sigma)$.²⁵ Valence and conduction bands have opposite parities at L . Away from this point, the eigen spin orbitals are combinations of these four spin orbitals modulated by envelope functions $F_i(\vec{r})$ such that

$$\Psi(\vec{r}, \sigma) = F_1(\vec{r})L_6^+ \uparrow(\vec{r}, \sigma) + F_2(\vec{r})L_6^+ \downarrow(\vec{r}, \sigma) + F_3(\vec{r})L_6^- \uparrow(\vec{r}, \sigma) + F_4(\vec{r})L_6^- \downarrow(\vec{r}, \sigma). \quad (1)$$

The envelope functions obey the equation

$$\begin{pmatrix} H_- & 0 & V_l k_z & V_t k_- \\ 0 & H_- & V_t k_+ & -V_l k_z \\ V_l k_z & V_t k_- & -H_+ & 0 \\ V_t k_+ & -V_l k_z & 0 & -H_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

where

$$H_{\pm} = \frac{E_g}{2} + \frac{1}{2m_i^{\pm}} k_i^2 + \frac{1}{2m_l^{\pm}} k_z^2, \quad (3)$$

$$k_i^2 = k_x^2 + k_y^2, \quad \vec{k} = -i\nabla, \quad k_z = -i \frac{\partial}{\partial z},$$

$$k_{\pm} = k_x \pm i k_y = -i \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

where we use the atomic unit system with the electron mass $m_o = 1$, $\hbar = 1$, and the electronic charge $e = 1$. In this case,

the unit of distance is the Bohr radius $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ and the unit of energy is the hartree $1 \text{ hartree} = 27.21 \text{ eV}$. E_g is the bulk band gap, z is the longitudinal axis parallel to the $\langle 111 \rangle$ direction, and x and y are the transverse axes, perpendicular to this direction, $m_l^{\pm} (m_i^{\pm})$ are the far band contributions to the longitudinal (transverse) band-edge effective masses, and V_l and V_t are the direct longitudinal and transverse momentum matrix elements taken between the extreme valence and conduction-band states.

Equation (2) embodies the traditional effective-mass theory as applied to the Pb salts.^{6,23,24} For free Bloch electrons the envelope functions are plane waves $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$, where $\vec{k}$ is the displacement from the point L in the reciprocal space. The eigenvalues E are the energy-band dispersion functions $E(\vec{k})$, which reproduce the true band functions, experimental or well calculated from first principles, up to energies of 1 eV approximately. In this case it turns out that the band functions deviate much from the simpler parabolic model.⁶ For the case of spherical quantum dots with radius R we assume a boundary condition

$$F_i(\vec{r}) = 0 \quad \text{at} \quad |\vec{r}| = R \quad (4)$$

and the envelopes are no longer plane waves but the solution of four coupled second-order differential equations. In Ref. 6 the authors show a special solution for the isotropic case, that is when $m_l^{\pm} = m_i^{\pm}$ and $V_l = V_t$. They also calculate the anisotropy perturbation to check the extent to which their isotropic model is valid for the salts PbS and PbSe. In this case the envelope functions $F_i(\vec{r})$ are proportional to a single spherical harmonics $Y_l^m(\hat{r})$, while when the anisotropy is large we need a whole series of them.

A. The choice of the basis

An inspection of the Hamiltonian in Eq. (2) shows that it does not commute with the parity operator P itself but it does commute with

$$P = \begin{pmatrix} P & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -P \end{pmatrix}$$

having eigenvalues $+1$ and -1 . Also it does not commute with the z angular momenta L_z , but it does commute with

$$J_z = \begin{pmatrix} L_z + \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & L_z - \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & L_z + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L_z - \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

having eigenvalues $m + \frac{1}{2}$.

Therefore the following set of functions shows the desirable behavior for our basis:

$$\mathbb{F} = \begin{pmatrix} F_1(\vec{r}) \\ F_2(\vec{r}) \\ F_3(\vec{r}) \\ F_4(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{l,n} c_{1,l,n} Y_l^m(\hat{r}) j_0\left(n\pi \frac{r}{R}\right) \\ \sum_{l,n} c_{2,l,n} Y_l^{m+1}(\hat{r}) j_0\left(n\pi \frac{r}{R}\right) \\ \sum_{\lambda,n} c_{3,\lambda,n} Y_\lambda^m(\hat{r}) j_0\left(n\pi \frac{r}{R}\right) \\ \sum_{\lambda,n} c_{4,\lambda,n} Y_\lambda^{m+1}(\hat{r}) j_0\left(n\pi \frac{r}{R}\right) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

where

$$(-1)^l = -(-1)^\lambda, \quad (6)$$

that is, l is summed over the even (or odd) integers while λ is summed over the odd (or even) integers. The Dirac-like eigenvector $\mathbb{F} = [F_1(\vec{r}), F_2(\vec{r}), F_3(\vec{r}), F_4(\vec{r})]$ is simultaneously an eigenstate of the operators $\mathbb{P}$ and $\mathbb{J}_z$ above. The requirement that l and λ have different parity is necessary in order to make it an eigenfunction of $\mathbb{P}$ while the use of m and $m+1$ values makes it an eigenfunction of $\mathbb{J}_z$. The functions $F_i(\vec{r})$ already contain the boundary condition at $r=R$ once $j_0(n\pi) = \sin(n\pi)/n\pi = 0$. The infinite set of roots of $j_0(n\pi r/R)$ form a complete set satisfying this boundary condition.²⁶ Moreover, the eigenvector shows the Kramers degeneracy required by the time-reversal symmetry. One obtains the Kramers partner of the state (5) by applying the operator

$$\mathbb{K} = \begin{pmatrix} 0 & -K & 0 & 0 \\ K & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K \\ 0 & 0 & K & 0 \end{pmatrix},$$

where K is the complex conjugation operator, $\mathbb{K}Y_l^m = Y_l^{m*} = (-1)^m Y_l^{-m}$. One readily verifies that if $\mathbb{J}_z \mathbb{F} = (m + \frac{1}{2})\mathbb{F}$ then $\mathbb{J}_z \mathbb{K}\mathbb{F} = -(m + \frac{1}{2})\mathbb{K}\mathbb{F}$.

We write the momentum operators of the Hamiltonian [Eq. (2)] in the following spherical polar form:

$$\frac{\partial}{\partial z} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \frac{\partial}{\partial r} - \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{1}{r} (Y_1^1 L_- + Y_1^{-1} L_+), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} = \mp \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_1^{\pm 1} \frac{\partial}{\partial r} \\ + \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \frac{1}{r} \left(Y_1^{\pm 1} L_z \pm \frac{1}{\sqrt{2}} Y_1^0 L_{\pm} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

where $L_z, L_{\pm}$ are the usual angular momenta operators given in quantum mechanics textbooks. The Hamiltonian applied to our basis Eq. (5) leads to a set of homogeneous linear equations for the coefficients $c_{i,l,n}$ whose eigenvalues are the energy eigenvalues being looked for. The matrix dimension d is given by the number of coefficients $c_{i,l,n}$, which depends on the quantum numbers l, n , and m , l being equal or larger than m . For a given parity $d = n(3 + 2[\frac{1}{2}] + 2[\frac{l-1}{2}] - 2m)$. The secular matrix is symmetric and the diagonalization was made by the Householder reduction to tridiagonal

TABLE I. L point band parameters of the lead salts.

Parameters	PbS	PbSe	PbTe
Reference	29	29	30
E_g (eV) ($T=300$ K)	0.41	0.28	0.31
m_o/m_t^-	1.9	4.3	11.6
m_o/m_l^-	3.7	3.1	1.2
m_o/m_t^+	2.7	8.7	10
m_o/m_l^+	3.7	3.3	0.7
$2V_t^2 H = 2P_t^2/m_o$ (eV)	3.0	3.0	5.6
$2V_l^2 H = 2P_l^2/m_o$ (eV)	1.6	1.7	0.52

form.²⁷ The six radial integrals necessary to calculate the matrix elements are listed in Appendix B. The product of the spherical harmonics can be evaluated using the Clebsch-Gordon coefficients.²⁸ It is worth noticing that the product of Y_l^m and Y_L^M always ends up with Y^{m+M} spherical harmonics and, therefore, that the k_z operator does not change the m number while the $k_{x,y}$ raises or lowers this number by 1.

The oscillator strengths for the direct interband transitions are obtained straightforwardly from the eigenvectors through:⁶

$$\begin{aligned} f_i &= \frac{2|\langle \Psi_c(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{p} | \Psi_v(\vec{r}) \rangle|^2}{m_o E_i} \\ &= \frac{2}{m_o E_i} \left| \int d\vec{r} \left\{ (\hat{e} \cdot \vec{p}) P_l [F_1^{c*}(\vec{r}) F_3^v(\vec{r}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + F_3^{c*}(\vec{r}) F_1^v(\vec{r}) - F_2^{c*}(\vec{r}) F_4^v(\vec{r}) - F_4^{c*}(\vec{r}) F_2^v(\vec{r}) \right] \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{i=1}^4 F_i^{c*}(\vec{r}) (\hat{e} \cdot \vec{p}) F_i^v(\vec{r}) \right\} \right|^2, \end{aligned} \quad (9)$$

where $\hat{e}$ represents the polarization of light, E_i is the transition energy, $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, P_l is the longitudinal momentum matrix element as defined in Table I, and $\Psi_{c,v}$ are the total electron wave functions, as given in Eq. (1). The indices c, v refer to the conduction and the valence bands, respectively. Only transitions between even and odd states are allowed. The oscillator strength calculation uses only three of the six radial integrals given in Appendix B and the product of spherical harmonics.²⁸

We verified that the first term in the integral is usually much smaller than the second one and can be neglected in the calculation. This is due to the fact that although both Ψ_c and Ψ_v are expanded in the same set of Bloch functions, which includes valence ($F_{1,2}$) and conduction ($F_{3,4}$) functions, this coupling of the conduction and valence-band-edge states is small for quantum dot radius up to 1 nm. Only for very high confinement the first term in the integral becomes important, but this would go beyond the confinement energy range for which the four-band envelope-function approximation is still valid.

If we can neglect the first integral, only transitions between states with the same quantum number m are allowed and only the dipole moment of the Bloch functions P_l polarized along the z direction for a given L valley remains. Al-

though there is a selection rule for the light polarization for one L valley, it must be remembered that each QD has 4 different L valleys located at $Z_1 = 1/\sqrt{3}(1,1,1)$, $Z_2 = 1/\sqrt{3}(\bar{1},1,1)$, $Z_3 = 1/\sqrt{3}(1,\bar{1},1)$, and $Z_4 = 1/\sqrt{3}(1,1,\bar{1})$. Assuming a generic light polarization $\hat{e} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$, the transition strength will be proportional to the sum $(\hat{e} \cdot \vec{Z}_1)^2 + (\hat{e} \cdot \vec{Z}_2)^2 + (\hat{e} \cdot \vec{Z}_3)^2 + (\hat{e} \cdot \vec{Z}_4)^2 = \frac{4}{3}$, therefore being totally independent of the polarization angles θ and ϕ . The oscillator strength is thus simply $4/3$ times the overlap integrals in Eq. (9) and the selection rules that apply for the direct transitions are different parities ($\pi_c \pi_v = -1$) and the same m quantum number ($\Delta m = 0$).

III. RESULTS AND DISCUSSION

The bulk parameters used in both isotropic and anisotropic calculations are presented in Table I for PbS, PbSe, and PbTe quantum dots. The anisotropy increases in going from PbS to PbSe to PbTe. For the isotropic calculations we used average band parameters ($V, m^\pm$) defined by⁶

$$V^2 = \frac{1}{3}(2V_r^2 + V_l^2), \quad \frac{1}{m^\pm} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_r^\pm} + \frac{1}{m_l^\pm} \right). \quad (10)$$

Figure 1 shows the first three conduction and valence-band energy states with $m=0$ obtained for spherical QD's ($T=300$ K) as a function of the radius. The solid lines correspond to the results of the spherical calculation (IFBEF) and the symbols correspond to the anisotropic calculation (AFBEF). The eigenvalues resulting from the spherical calculation are labeled by the corresponding angular momentum quantum number j and by the parity π . The results show that quantum confinement effects becomes stronger in going from PbS to PbSe to PbTe. This is expected since the exciton Bohr radius increases in the same way [$a_0(\text{PbS}) < a_0(\text{PbSe}) < a_0(\text{PbTe})$]. There is almost no discrepancy between the spherical and the anisotropic calculation for the PbS QD's states. For PbSe, there are appreciable differences only for the excited levels, while for PbTe QD's this discrepancy is very important even for the ground states.

We verified that the convergence of the $Y_l^m j_0 [n\pi(r/R)]$ expansions becomes slower for higher anisotropies, higher states and stronger confinement but, yet, the method does converge even for the extreme cases. As an example, considering the lowest radius (1-nm radius) and the highest anisotropy (PbTe QD) studied, the convergence for the first three conduction and valence-band states was achieved for $d=200$. All the calculation results presented in this paper were done for $n=l=15$ ($d=465$).

The fundamental transition energies of PbS, PbSe, and PbTe QD's, calculated by the AFBEF model, are presented in Fig. 2, as functions of the dots radii. The effect of the anisotropy in the energy position of these transitions is shown in Fig. 3, where the difference between the results of the IFBEF and the AFBEF calculation is plotted. For PbS, PbSe, and PbTe, this energy difference is, respectively, about 0.3%, 0.5%, and 4% of the transition energy, for QD radius ranging from 1 to 5 nm. Although for PbS and PbSe the anisotropic contribution to the ground transition is almost

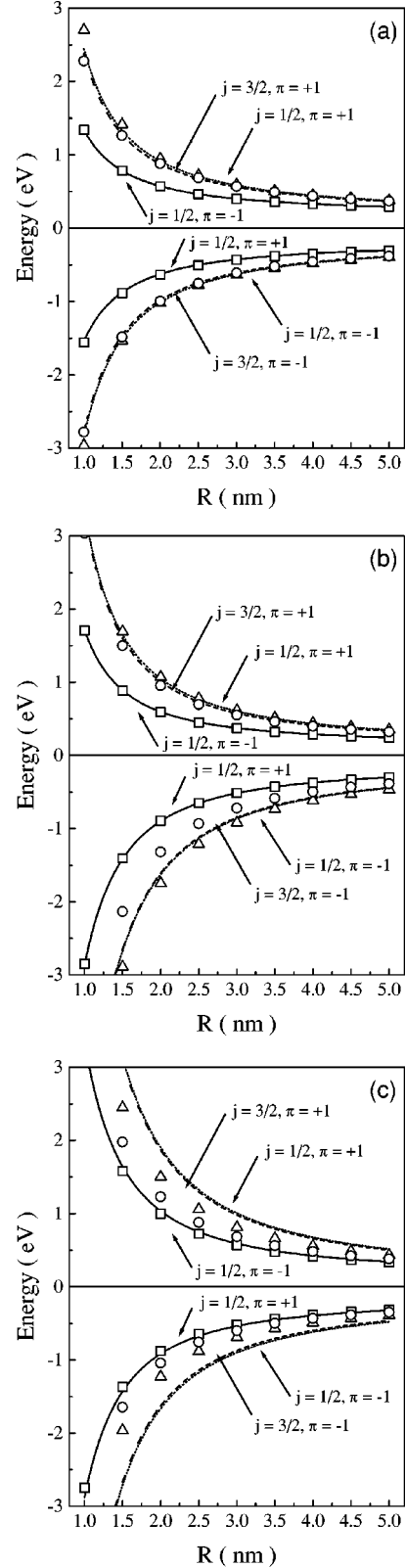


FIG. 1. Energy levels obtained by the IFBEF (lines) and the AFBEF (symbols) calculations as functions of the QD radius. Parts (a), (b), and (c) show the results for PbS, PbSe, and PbTe, respectively.

negligible, it is a significant contribution for PbTe ($\Delta E = 250$ meV for 1 nm PbTe QD).

In order to better understand the role of the anisotropy in the energy spectrum, we play with the PbTe band parameters

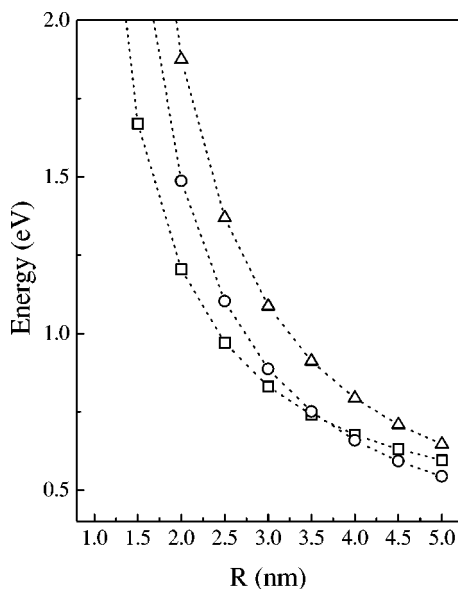


FIG. 2. Calculated fundamental transitions of PbS (square), PbSe (circle), and PbTe (triangle) QD's. The dotted lines are guide for the eyes.

starting from the isotropic case [as defined in Eq. (10)] and going to the true material parameters shown in Table I. Figure 4 shows the transition energies and oscillator strengths for a 4-nm PbTe QD using a different set of parameters. The top graph shows the isotropic result and the bottom one the result using the true parameters. In between, the used parameters correspond to a linear interpolation between the spherical and true parameters, such as $[p = p_{\text{sph}} + \lambda(p_{\text{true}} - p_{\text{sph}})]$ where p stands for all band parameters. λ is a measure of the amount of anisotropy. From top to bottom it varies from 0 to 1 in steps of 0.25. One sees that by increasing the anisotropy (λ) the position of the transitions change significantly and so does the oscillator strengths. The transitions spread out in the energy spectrum and the oscillator strengths are redistributed.

Figure 5 shows the AFBEF calculation of the energy spectra of the lead salt QD's ($R = 4$ nm) with all the al-

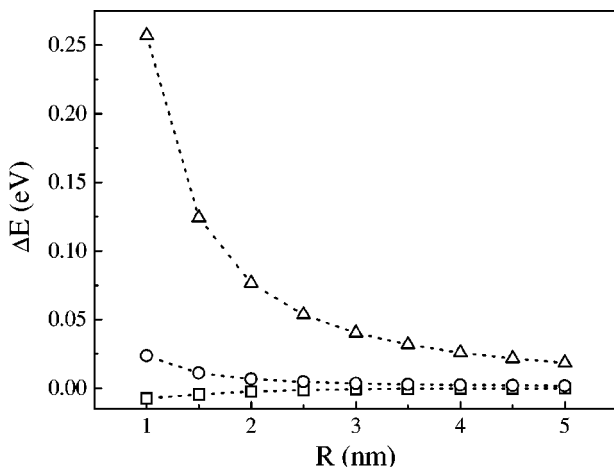


FIG. 3. Energy difference between the IFBEF and AFBEF calculations of the ground-state energy for PbS (square), PbSe (circle), and PbTe (triangle) as a function of the QD radius.

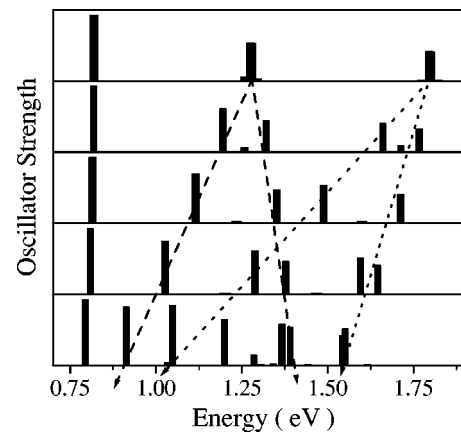


FIG. 4. Transition strengths of a 4-nm PbTe QD assuming different sets of band parameters. From top to bottom the degree of band anisotropy increases: $\lambda = 0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1. The dotted and dashed arrows show the energy levels evolve by adding the anisotropy.

lowed transitions ($\Delta m = 0$) and the corresponding oscillator strengths. Parts a, b, and c refer to PbS, PbSe, and PbTe, respectively. For comparison, also presented in the same figure are the analogous results using the IFBEF model (top graphs). As explained in the previous section, the transitions strengths between states with different quantum number m are negligible. The obtained results show that for PbS, the spherical approximation and the complete calculation give similar energy spectra up to 1.5 eV. For higher-energy levels however the two calculations show different results. For PbSe and PbTe, in which the band anisotropy is more important, strong differences between the two calculations appear for much lower-energy levels. They are already significant for the first excited state in PbSe while for PbTe the difference is already important for the ground state.

The technique presented here (AFBEF calculation) can

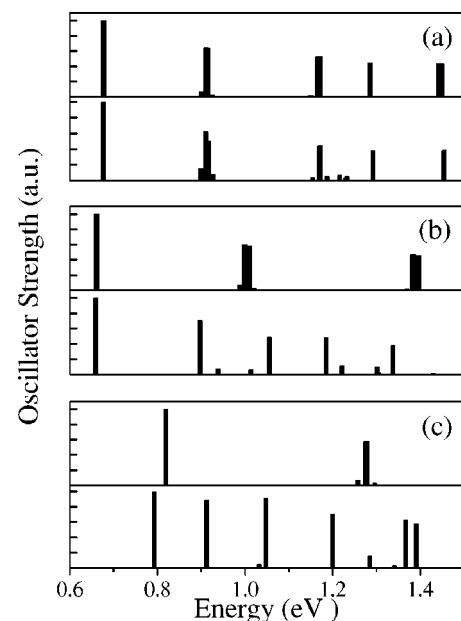


FIG. 5. Transition strengths of PbS (a), PbSe (b), and PbTe (c) QD's with 4-nm radius. The isotropic (anisotropic) results correspond to the top (bottom) graphs.

also be applied in the case of QD's with nonspherical shape. The mathematical difficulty of dealing with boundary condition in an ellipsoidal surface is overcome by rescaling the coordinate axes such that the ellipsoid is transformed in a sphere in the new coordinate system. The simplest case would be an ellipsoid of revolution. For example, starting from an oblate or prolate ellipsoidal z -oriented QD, we elongate or contract the z axis (the new axis $z' = z/a$, a is a scale factor), transforming the ellipsoidal QD in a spherical one in the new axes x, y, z' . This means that the $k_z = -i\hbar(\partial/\partial z)$ operator must be replaced by $k_z = k'_z/a$ in Eq. (2). By defining the longitudinal band parameters such as $m_l^{\pm'} = a^2 m_l^{\pm}$ and $V_l' = V_l/a$, the Hamiltonian remains the same and the mathematical problem of the ellipsoidal QD is reduced to the problem of a spherical QD with renormalized band parameters. For instance, if one starts with an isotropic material in $\vec{k}$ space, $m_l^{\pm} = m_t^{\pm}$ and $V_l = V_t$, with an ellipsoidal shape where the longitudinal axis (z axis) is 10% longer than the transverse ones, this would be mathematically equivalent to the problem of a spherical boundary condition with the parameters $m_l' = 1.21m_t$ and $V_l' = 0.91V_t$. In this case the anisotropy in real space was transformed into an anisotropy in the reciprocal space. Analogously, an elongation of 20% is equivalent to $m_l' = 1.44m_t$ and $V_l' = 0.83V_t$. We would like to point out that the resulting anisotropy showed by the renormalized parameters is weaker than the anisotropy of the true lead-salt material (Table I), that is, $(m_t/m_l)^- = 1.96$, $(m_t/m_l)^+ = 1.36$, $V_l/V_t = 0.73$ in PbS and $(m_l/m_t)^- = 9.7$, $(m_l/m_t)^+ = 14.3$, $V_l/V_t = 0.30$ in PbTe.

IV. CONCLUSIONS

We have calculated the energy spectrum of lead-salt spherical QD's using a $\vec{k} \cdot \vec{p}$ formalism. The anisotropic four-band envelope-function model presented here accounts fully for the bands anisotropy, which allowed us to calculate, the electronic structure of PbTe QD's. The effects of the anisotropy in the transition energies and strengths were systematically investigated, simply by changing the degree of anisotropy in the band parameters. Our results show that for PbS QD's, where the band parameters are almost isotropic, the complete calculation is only important if one is interested in high-excited states. For PbSe and PbTe QD's however the effects of the band anisotropy both in the transition positions and strengths are very pronounced, especially for the excited states, and they increase with the confinement. The complete (anisotropic) calculation is thus necessary to obtain the energy spectra of these materials. Furthermore, we have shown that the same technique can be applied to an ellipsoidal QD by rescaling the coordinate axes and transforming the QD in a spherical one, with renormalized band parameters.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq (PRONEX). G.E.T. and M.V.M. acknowledge support from FAPESP and CNPq (PRONEX), Brazilian agencies.

APPENDIX A: MIXING OF THE FOUR L POINTS

We assume that the dot eigenfunctions have the form

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{l}} \exp(-l^2/X^2) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{l}) \phi(\vec{r} - \vec{l}),$$

where the ϕ are Wannier functions that can be constructed with small enough width,³¹ and $\vec{k}$ means each of the wave vectors of the four points L . The parameter X controls how extensive in space is the function and is related to the radius of the dot. When X tends to infinity these wave functions tend to become Bloch waves.

With the four wave functions we construct a 4×4 secular matrix of $H - E$, where H is the one-electron Hamiltonian for the perfect crystal made out of the dot material. Among the eigenvalues, three are degenerate and the fourth is a singlet. The energy difference between the triplet and the singlet is

$$\Delta E = 4 \frac{S_1^{(110)} N_0 - S_0^{(110)} N_1}{(N_0 + 3N_1)(N_0 - N_1)} V_{110} + 4 \frac{S_1^{(200)} N_0 - S_0^{(200)} N_1}{(N_0 + 3N_1)(N_0 - N_1)} V_{200} + \dots \quad (\text{A1})$$

the sum extending over the many shells of neighbors (110), (200), (211), $\dots$. The many symbols are the following:

$$N_0 = \langle \psi(\vec{k}) | \psi(\vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{l}} \exp(-2l^2/X^2), \quad (\text{A2})$$

which is effectively the number of cells inside the dot,

$$N_1 = \langle \psi(\vec{k}) | \psi(\vec{k}') \rangle = \sum_{\vec{l}} \exp(-2l^2/X^2) \exp[i\vec{l} \cdot (\vec{k}' - \vec{k})]$$

for different L point vectors $\vec{k}$ and $\vec{k}'$. Further, letting $\vec{n}$ mean the vectors of a shell of neighbors such as the shell of vectors $a/2(110)$, $a/2(101)$, $\dots$, or the shell $a/2(200)$, $\dots$, we have

$$S_0^{\vec{n}} = \sum_{\vec{l}} \sum_{\vec{n}, \text{shell}} \exp(-l^2/X^2 - |\vec{l} + \vec{n}|^2/X^2) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{n}),$$

$$S_1^{\vec{n}} = \sum_{\vec{l}} \sum_{\vec{n}, \text{shell}} \exp(-l^2/X^2 - |\vec{l} + \vec{n}|^2/X^2) \times \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{n}) \exp[i\vec{l} \cdot (\vec{k}' - \vec{k})],$$

where the last definition refers to L points with different wave vectors $\vec{k}$.

The energy parameters $V_{\vec{n}}$ are the matrix elements of the Wannier functions

$$V_{\vec{n}} = \langle \phi(\vec{r}) | H | \phi(\vec{r} - \vec{n}) \rangle$$

and determine the energy-band functions of the periodic crystal

$$E(\vec{k}) = H_0 + \sum_{\vec{n}} V_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}.$$

TABLE II. Factors determining L point mixing.

$\frac{\sqrt{2}R}{a}$	$\frac{S_1^{(200)}N_0 - S_0^{(200)}N_1}{4(N_0 + 3N_1)(N_0 - N_1)}$	$\frac{S_1^{(220)}N_0 - S_0^{(220)}N_1}{4(N_0 + 3N_1)(N_0 - N_1)}$
10.317	6.031×10^{-8}	-2.676×10^{-8}
9.251	5.549×10^{-7}	-1.518×10^{-6}
8.261	1.375×10^{-6}	-5.313×10^{-6}
5.004	1.693×10^{-4}	-5.512×10^{-4}
4.353	4.797×10^{-4}	-1.530×10^{-3}
2.309	1.811×10^{-2}	-5.118×10^{-2}
1.290	1.525×10^{-1}	-3.607×10^{-1}
1.033	2.739×10^{-1}	-5.887×10^{-1}

Therefore, the energy parameters V_n^* are related to the bandwidth. Typically, for bandwidths in the order of 10 eV Ref. 32 the energy parameters V are in the order of 0.5 eV.

Therefore we can make a crude estimate of the splitting ΔE using this value for the V 's and calculating the multipliers (Table II) as functions of the effective radius R , given by $4\pi R^3/3 = a^3 N_0/4$. The first nonzero multiplier belongs to the shell (200). The lattice parameter of PbTe is $a = 6.462 \text{ \AA}$.³³ For a dot radius of $R = 1.0 \text{ nm}$ ($\sqrt{2}R/a = 2.2$), and $V_n^* \approx 0.5 \text{ eV}$ we obtain $\Delta E \approx 30 \text{ meV}$, and falls by a factor of 100 when the radius doubled to 2 nm. Further, with increasing R , ΔE falls off exponentially and becomes increasingly negligible.

APPENDIX B: RADIAL INTEGRALS

The solutions of the radial integrals that appear in the calculation are presented below:

$$\int_0^1 t^2 f(n, t) f(p, t) dt = \frac{1}{2} \delta_{m, n}, \quad (\text{B1})$$

where

$$f(n, t) = \frac{\sin(n\pi t)}{t};$$

n and p are integers and $t = r/R$.

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{d^2 f(p, t)}{dt^2} dt &= \pi n Si[\pi(n+p)] \\ &\quad + \pi n Si[\pi(p-n)] \\ &\quad - \frac{1}{2} \pi^2 p^2 \delta_{n, p}, \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{1}{t} \frac{df(p, t)}{dt} dt &= -\frac{1}{2} \pi n Si[\pi(n+p)] \\ &\quad - \frac{1}{2} \pi n Si[\pi(p-n)], \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{1}{t^2} f(p, t) dt &= +\frac{\pi}{2} (n+p) Si[\pi(n+p)] \\ &\quad - \frac{\pi}{2} (n-p) Si[\pi(n-p)], \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{df(p, t)}{dt} dt &= -\frac{1}{2} Ci(n\pi - p\pi) \\ &\quad + \frac{1}{2} Ci(n\pi + p\pi) - \frac{1}{2} \ln(n+p) \\ &\quad + \frac{1}{2} \ln(n-p) \\ &\quad + \begin{cases} \frac{2np}{n^2 - p^2} & \text{if } n+p = \text{odd} \\ 0 & \text{if } n+p = \text{even}, \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 t^2 f(n, t) \frac{1}{t} f(p, t) dt &= \frac{1}{2} Ci(n\pi - p\pi) - \frac{1}{2} Ci(n\pi + p\pi) \\ &\quad + \frac{1}{2} \ln(n+p) - \frac{1}{2} \ln(n-p) \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

¹For a review see, for instance, A.D. Yoffe, Adv. Phys. **42**, 173 (1993), and references therein.

²M.G. Burt, U.S. Patent No. 5881200, 1999.

³Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, and R. Kasowski, J. Chem. Phys. **87**, 7315 (1987).

⁴N.F. Borrelli and D.W. Smith, J. Non-Cryst. Solids **180**, 25 (1994).

⁵V.C.S. Reynoso, A.M. de Paula, R.F. Cuevas, J.A. Medeiros Neto, O.L. Alves, C.L. Cesar, and L.C. Barbosa, Electron. Lett. **31**, 1013 (1995).

⁶I. Kang and F.W. Wise, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 1632 (1997).

⁷A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, and S. Kycia, Appl. Phys. Lett. **71**, 3406 (1997).

⁸E.R. Thoen, G. Steinmeyer, P. Langlois, E.P. Ippen, G.E. Tudury,

C.H. Brito Cruz, L.C. Barbosa, and C.L. Cesar, Appl. Phys. Lett. **73**, 2149 (1998).

⁹P.C. Sercel and K.J. Vahala, Phys. Rev. B **42**, 3690 (1990).

¹⁰K.J. Vahala and P.C. Sercel, Phys. Rev. Lett. **65**, 239 (1990).

¹¹L.W. Wang and A. Zunger, J. Chem. Phys. **100**, 2394 (1994).

¹²H. Fu, L.W. Wang, and A. Zunger, Phys. Rev. B **57**, 9971 (1998).

¹³P.E. Lippens and M. Lannoo, Phys. Rev. B **39**, 10 935 (1989).

¹⁴P.E. Lippens and M. Lannoo, Phys. Rev. B **41**, 6079 (1990).

¹⁵B. Zorman, M.V. Ramakrishna, and R.A. Friesner, J. Phys. Chem. **99**, 7649 (1995).

¹⁶R.S. Kane, R.E. Cohen, and R. Silbey, J. Phys. Chem. **100**, 7928 (1996).

¹⁷A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, and A.L. Efros, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 100 (1993).

- ¹⁸D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. **72**, 2612 (1994).
- ¹⁹D.J. Norris and M.G. Bawendi, Phys. Rev. B **53**, 16 338 (1996).
- ²⁰L.E. Brus, A.L. Efros, and T. Itoh, J. Lumin. **70**, 1 (1996).
- ²¹C.R.M. de Oliveira, A.M. de Paula, F.O. Plentz Filho, J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, O.L. Alves, E.A. Menezes, J.M.M. Rios, H.L. Fragnito, C.H. Brito Cruz, and C.L. Cesar, Appl. Phys. Lett. **66**, 439 (1995).
- ²²G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Wiley, New York, 1991).
- ²³D.L. Mitchell and R.F. Wallis, Phys. Rev. **151**, 581 (1966).
- ²⁴J.O. Dimmock, in *The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors*, edited by D.L. Carter and R.T. Bates (Pergamon, Oxford, 1971).
- ²⁵R. Dalven, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1973), Vol. 28, p. 179.
- ²⁶The use of these radial functions over the set $j_l(k_n^l r)$ [with $j_l(k_n^l R)=0$] makes the calculation very convenient once they do not depend on l and lead to a fast converging sine Fourier series. Furthermore, the resulting radial integrals used in both, the energy levels and oscillator strengths calculation, are easily performed, as shown in Appendix B.
- ²⁷W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- ²⁸M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (Wiley, New York, 1957).
- ²⁹H. Preier, Appl. Phys. **20**, 189 (1979).
- ³⁰C.R. Hewes, M.S. Adler, and S.D. Senturia, Phys. Rev. B **7**, 5195 (1973).
- ³¹L.G. Ferreira and N.J. Parada, J. Phys. C **4**, 15 (1971).
- ³²S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **55**, 13 605 (1997).
- ³³R. Dalven, Infrared Phys. **9**, 141 (1969).

Apêndice 9. Slides da defesa de tese

Após a apresentação da defesa da tese de doutorado, achamos que os “slides” usados na apresentação poderiam se transformar em mais um apêndice, já que têm algumas novas figuras complementares às presentes no corpo da tese.



1



Medidas de propriedades não lineares
resolvidas no tempo em vidros
dopados com PQ semicondutores

Gastón E. Tudury, Carlos Lenz Cesar

UNICAMP IFGW DEQ
13083-970 CP 6165

Campinas - São Paulo - Brazil

2

Overview

- Desirable properties;
- Material choice;
- Basic characterization:
 - Absorption;
 - PL (*Photo Luminescence*);
- Size selection experiments:
 - FLN (*Fluorescence Line Narrowing*);
 - PLE (*Photo Luminescence of Excitation*);
- Time resolved experiments: Pump&probe;
 - **Coherent Phonons!**
- Calculation of energy levels (*Quantum confinement*);
- Conclusions and perspectives;

3

Optical Devices

$\Delta n, \Delta \alpha$

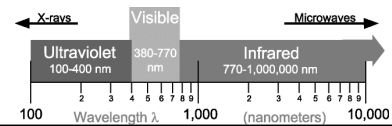
Materials

- Resonant;
- Non Resonant;

100Gbit/s
10ps, $\tau < 3$ ps

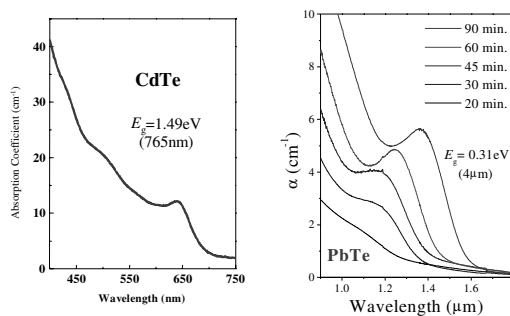
- Resonant: $\Delta n \uparrow, \Delta \tau \downarrow$
- Non Resonant: $\Delta n \downarrow, \Delta \tau \uparrow$

Quantum Dots: $\Delta n \uparrow, \Delta \tau \downarrow$



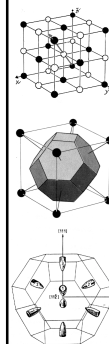
4

Devices

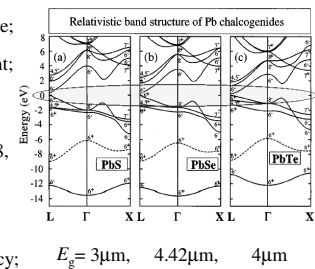


5

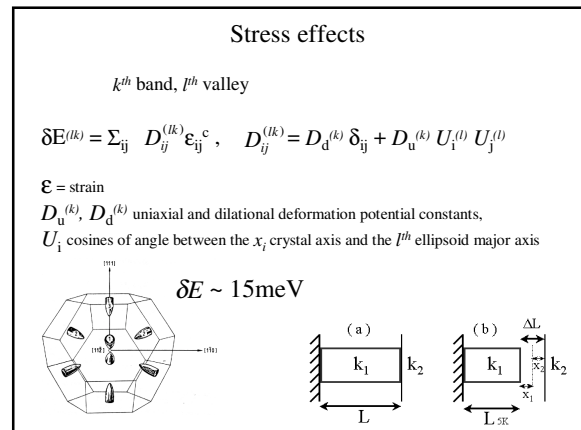
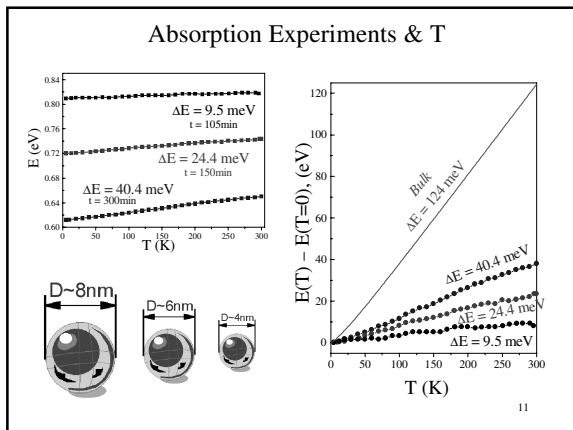
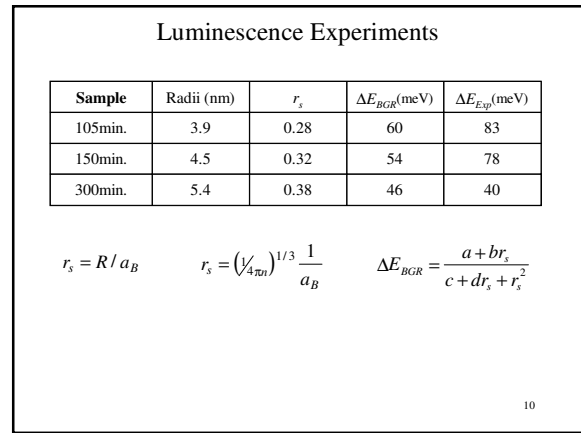
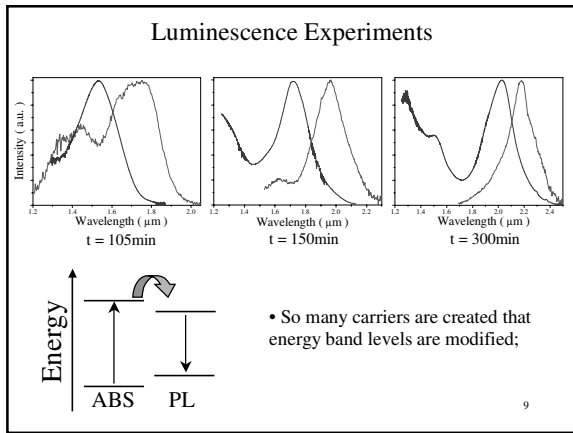
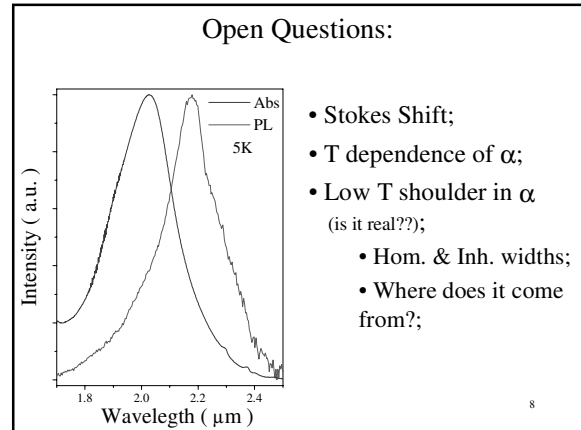
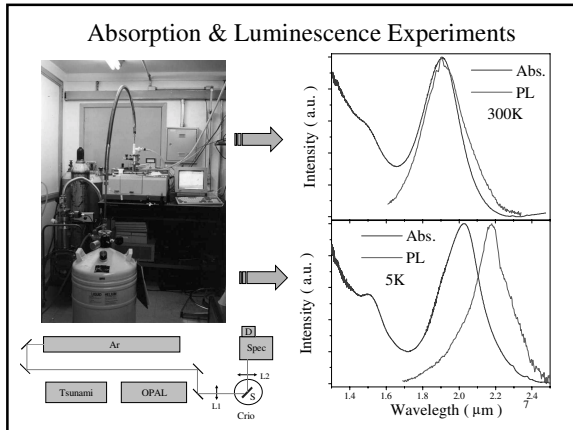
PbX Structure

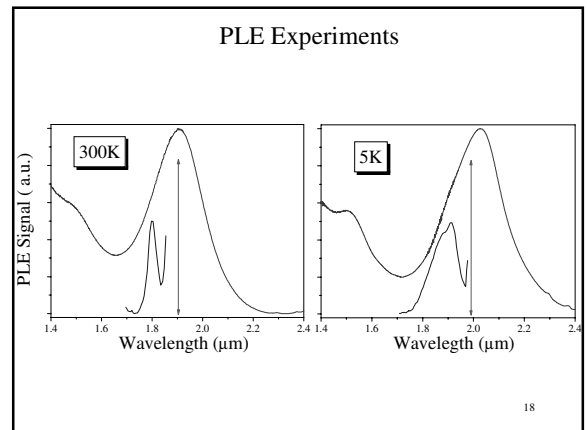
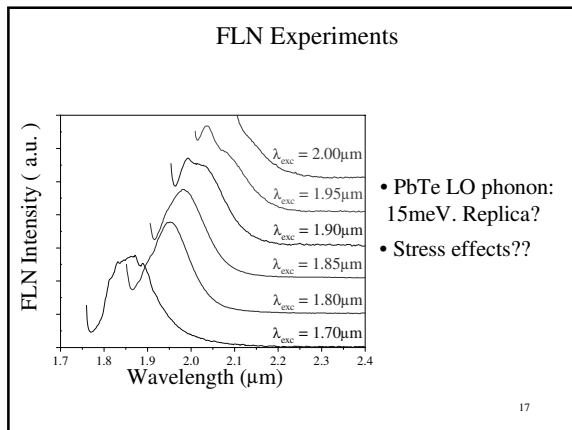
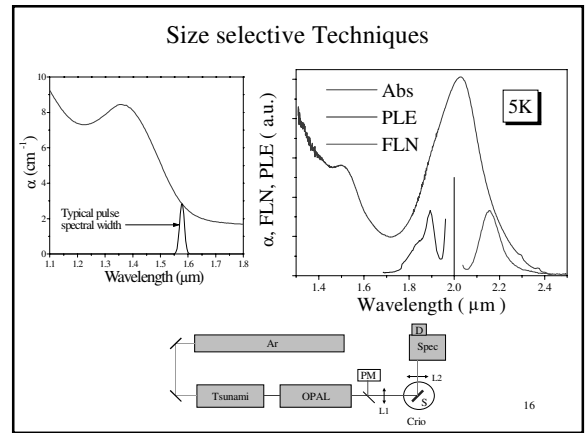
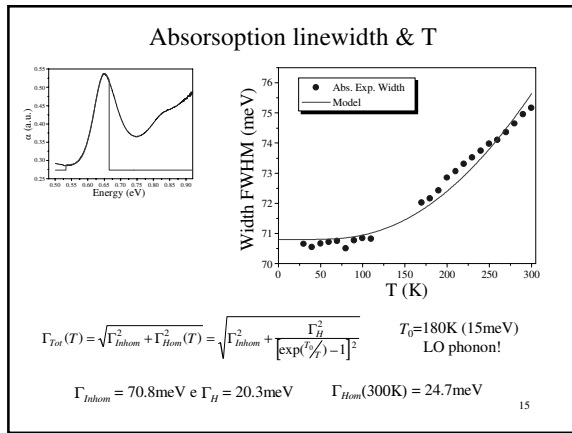
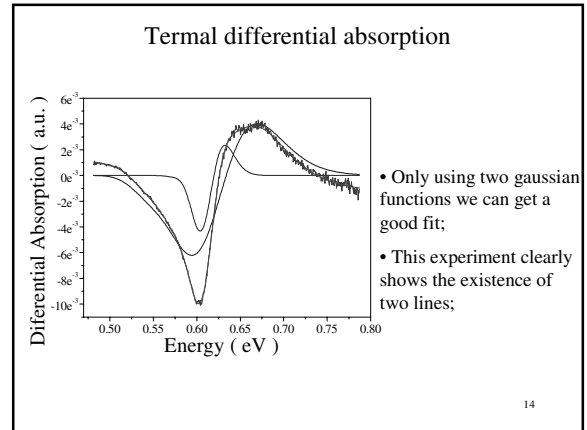
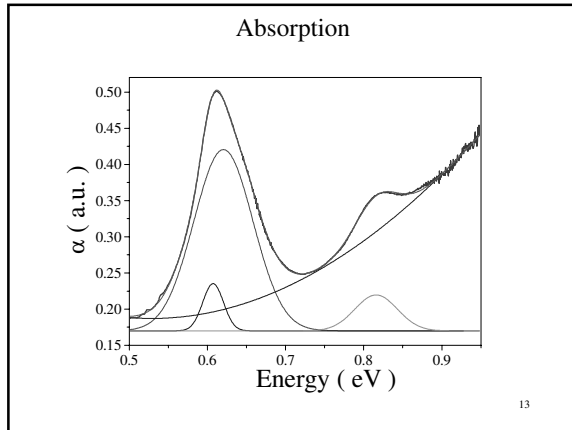


- NaCl structure;
- Min @ *L* point;
- Narrow gap material;
- $E_g = 0.41, 0.28, 0.31$ eV;
- 4 equivalent Fermi Surfaces;
- Star degeneracy;

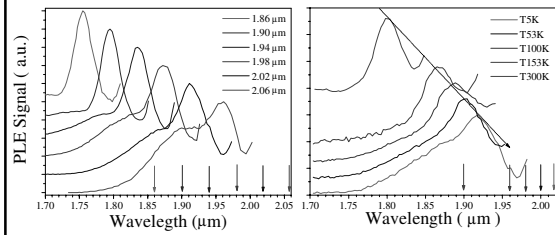


6





PLE Experiments



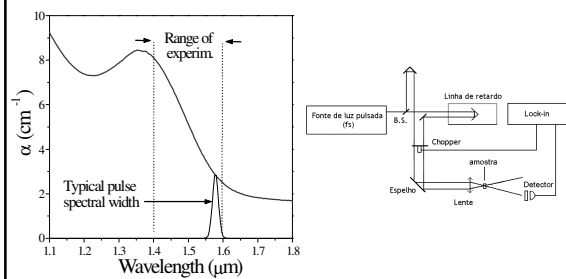
19

Conclusions and Perspectives

- *BGR* describes Stokes Shift between Abs&PL;
- We demonstrate the existence of a double line in ground state;
- Stress effects (mismatch of dilatation coeff. of glass and semiconductor):
Abs vs. T;
Double line of ground state;
- Phonon replica or stress effects in FLN and PLE experiments??;
- Colloidal *QD's*;

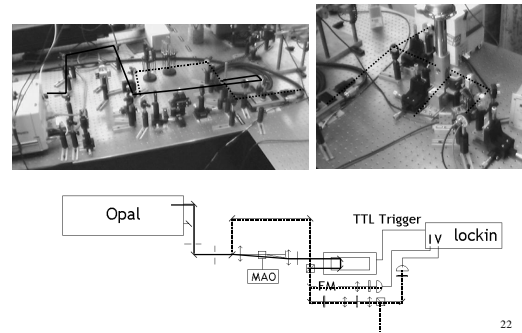
20

Pump & Probe experiments



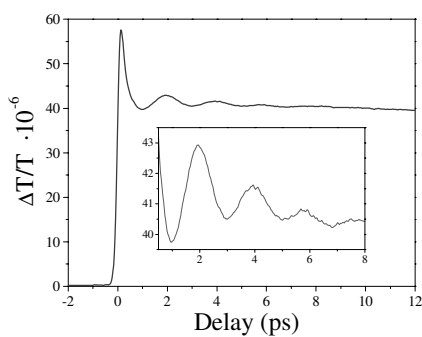
21

Pump & Probe experiments



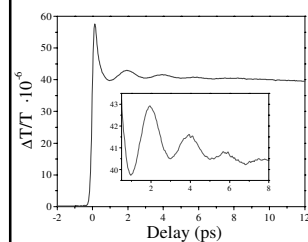
22

Pump & Probe experiments



23

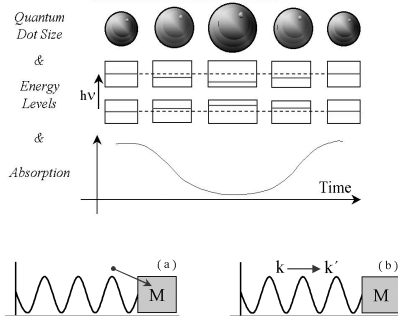
Pump & Probe experiments



- excitation and phase;
- detection;
- amplitude;
- frequency and damp;
- accurate model;
- comparison with other experiments;

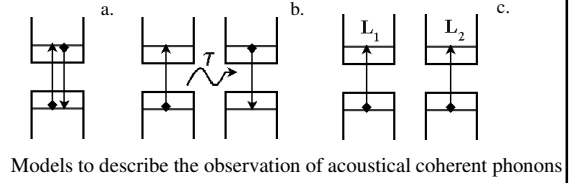
24

Coherent Phonons: excitation and phase



25

Coherent Phonons: detection



26

Coherent Phonons: amplitude

$$A = A_0 \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\sigma_{tot}} \right)^2 \right)$$

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\delta A}{A} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta E}{\sigma_{tot}} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta E / E_0}{\sigma_{tot} / E_0} \right)^2$$

$$P = -K \frac{\Delta V}{V_0} = -K \frac{(r^3 - r_0^3)}{r_0^3} = -K \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^3 - 1 \right] \Rightarrow \frac{\delta r}{r_0} = \frac{1}{3K} P$$

$$0.82 \text{ meV} (\approx 1.5 \mu\text{m}) \text{ correspond to } R = 3.87 \text{ nm}$$

$$\delta r / r_0 = 1.5 \times 10^{-5}$$

$$E_{conf}(r) = \frac{\alpha}{r^2}, \quad \frac{\delta E_{conf}}{E_0} = -2 \frac{\delta r}{r_0}$$

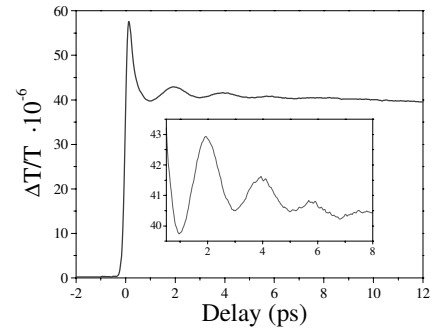
$$\frac{\delta A}{A} = \begin{cases} 4.4 \times 10^{-6}, & T = 300 \text{ K} \\ 16 \times 10^{-6}, & T = 0 \text{ K} \end{cases}$$

$$PdV = Fdr = 4\pi r^2 P dr = dE_{conf}$$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dE_{conf}}{dr}$$

27

Pump & Probe experiments



28

Coherent Phonons: frequency and damping

$$K' = k / 2^h$$

$$M' = 2^h m$$

$$n = 2j + 1, j = 2^h$$

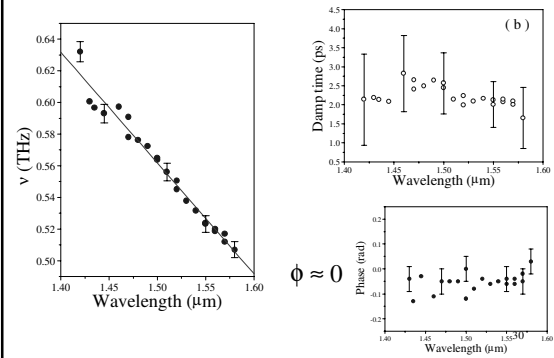
$$n, k, m, l$$

$$L = 2^{h+1} l$$

$$v_{som}^2 = k l^2 / m \quad \omega = (k/m)^{1/2} = 2v_{som} / L$$

29

Coherent Phonons: frequency, damping and phase



Coherent Phonons: accurate model

Linear diff. eq. for u_o in ideal, uniform, isotropic and elastic medium

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_o}{\partial t^2} + \mu \text{rot rot } \mathbf{u}_o - (\lambda + 2\mu) \text{grad div } \mathbf{u}_o = 0$$

ρ density
 λ, μ Lamé coefficients

For a spherical inclusion, the lowest energy radial modes have the dispersion relation

$$\alpha \gamma \Omega \text{ctg}(\alpha \gamma \Omega) = 1 - \frac{\Omega^2}{\eta} \frac{1 + i \gamma \Omega}{\Omega^2 + 4(\frac{\gamma}{\rho} - 1)(1 + i \gamma \Omega)}$$

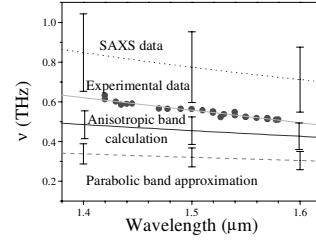
$$\nu = \text{Re}(\Omega) C_{\text{long.int.}} / 2r$$

$$\tau = \text{Re}(\Omega) / 2\pi \text{Im}(\Omega) / \nu$$

$$\begin{aligned} \alpha &= C_{l \text{ ext}} / C_{l \text{ int}} \\ \beta &= C_{t \text{ ext}} / C_{t \text{ int}} \\ \gamma &= C_{l \text{ ext}} / C_{l \text{ ext}} \\ \eta &= \rho_{\text{ext}} / \rho_{\text{int}} \\ \rho &= \beta^2 \eta \end{aligned}$$

Pump & Probe experiments

r + material properties $\xrightarrow{\text{Pump\&Probe}}$ $\nu(\lambda)$ or $\nu(r)$
 $\text{Abs}(\lambda) + \text{SAXS}(r) \xrightarrow{\text{SAXS}}$ $\lambda(r)$ or $r(\lambda)$
 Energy levels calculation $\xrightarrow{\text{Calculation}}$ $E(r)$ or $\lambda(r)$



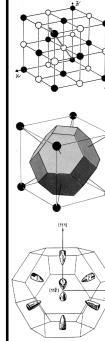
32

Conclusions

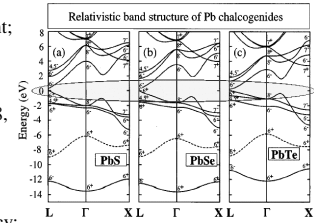
- First observation of coherent phonons in PbTe;
- Frequency and damping time as function of the pump&probe wavelength (*size selection!!*);
- Complete characterization of parameters that describe the oscillations;
- Acoustic continuum model that accurately describes the modes;
- “Coherent acoustic phonons in PbTe quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (15), 2149-51;

33

PbX Structure



- NaCl structure;
- Min @ L point;
- Narrow gap material;
- $E_g = 0.41, 0.28, 0.31 \text{ eV}$;
- 4 equivalent Fermi Surfaces;
- Star degeneracy;



34

Calculation

$$\Psi(r, \sigma) = F_1(r) |L_0^+ \uparrow(r, \sigma) + F_2(r) |L_0^+ \downarrow(r, \sigma) + F_3(r) |L_0^- \uparrow(r, \sigma) + F_4(r) |L_0^- \downarrow(r, \sigma) +$$

$$\begin{bmatrix} H & 0 & V_1 k_z & V_1 k_- \\ 0 & H & V_1 k_+ & -V_1 k_z \\ V_1 k_z & V_1 k_- & -H_+ & 0 \\ V_1 k_+ & -V_1 k_z & 0 & -H_+ \end{bmatrix} \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{pmatrix}$$

$H_{\pm} = \frac{\hbar^2 k_{\pm}^2}{2m_i} + \frac{\hbar^2 k_{\pm}^2}{2m_l}$
 $k_{\pm}^2 = k_x^2 + k_y^2$, $k_{\pm} = -i\nabla_{\pm}$, $k_{\pm} = -i\frac{\partial}{\partial z}$
 $k_{\pm} = k_x \pm ik_y = -i\left(\frac{\partial}{\partial x} \pm \frac{\partial}{\partial y}\right)$

First isotropic calculation: ‘Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots’, I. Kang, F. W. Wise. *JOSA B*, 14 (7), July 1997;

35

Band parameters

Parameter	PbS	PbSe	PbTe
E_g (eV) ($T=300\text{K}$)	0.41	0.28	0.31
m_v / m_i^-	1.9	4.3	11.6
m_0 / m_i^-	3.7	3.1	1.2
m_i^- / m_i^-	0.51	1.38	9.7
m_0 / m_i^+	2.7	8.7	10
m_0 / m_i^+	3.7	3.3	0.7
m_i^+ / m_i^+	0.73	2.64	14.3
$2P_1^2 / m_0$ (eV)	3.0	3.0	5.6
$2P_1^2 / m_0$ (eV)	1.6	1.7	0.52
P_1^2 / P_1^2	1.87	1.76	10.7

Table 1: L point parameters for PbX (X = S, Se, Te). Landolt-Börnstein Ed., Vol. 17f, cap. 9.10

36

Calculation

$[H, P] = 0$

$$\begin{bmatrix} P & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_i \\ Y_i \\ Y_{ni} \\ Y_{ni} \end{bmatrix} = (-1)^i \begin{bmatrix} Y_i \\ Y_i \\ Y_{ni} \\ Y_{ni} \end{bmatrix}$$

$[H, J_z] = 0$

$$\begin{bmatrix} L_z + \gamma'_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & L_z - \gamma'_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & L_z + \gamma'_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L_z - \gamma'_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y^m \\ Y^m \\ Y^{mi} \\ Y^{mi} \end{bmatrix} = (m + \gamma'_z) \begin{bmatrix} Y^m \\ Y^m \\ Y^{mi} \\ Y^{mi} \end{bmatrix}$$

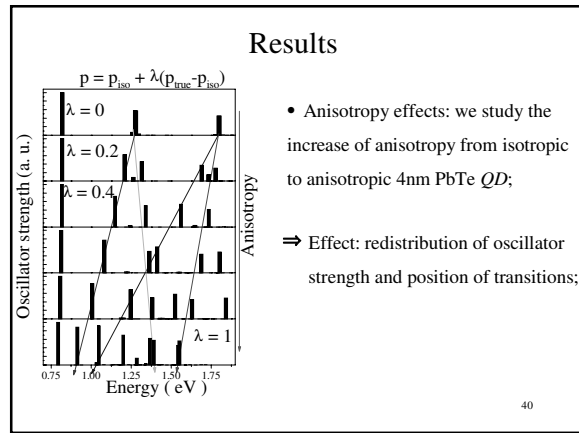
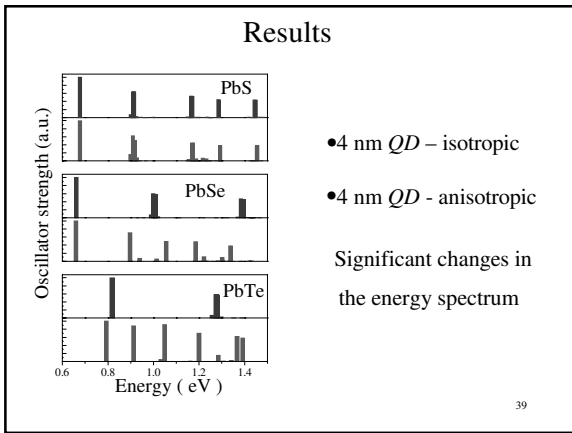
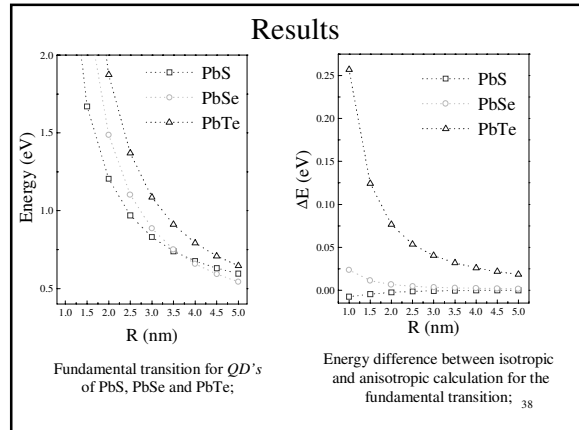
$\Psi(r, \sigma) = F_1(r)|L_0^+ \uparrow(r, \sigma) + F_2(r)|L_0^+ \downarrow(r, \sigma) + F_3(r)|L_0^- \uparrow(r, \sigma) + F_4(r)|L_0^- \downarrow(r, \sigma) >$

Where $\vec{F} = \begin{pmatrix} F_1(\vec{r}) \\ F_2(\vec{r}) \\ F_3(\vec{r}) \\ F_4(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{n,l} c_{1,n,l} Y_l^m(\vec{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \\ \sum_{n,l} c_{2,n,l} Y_l^m(\vec{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \\ \sum_{n,l} c_{3,n,l} Y_l^m(\vec{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \\ \sum_{n,l} c_{4,n,l} Y_l^m(\vec{r}) j_0(n\pi \frac{r}{R}) \end{pmatrix}$

The functions F already contain the boundary condition at $r = R$, once

$j_0(n\pi) = \frac{\sin(n\pi)}{n\pi} = 0$

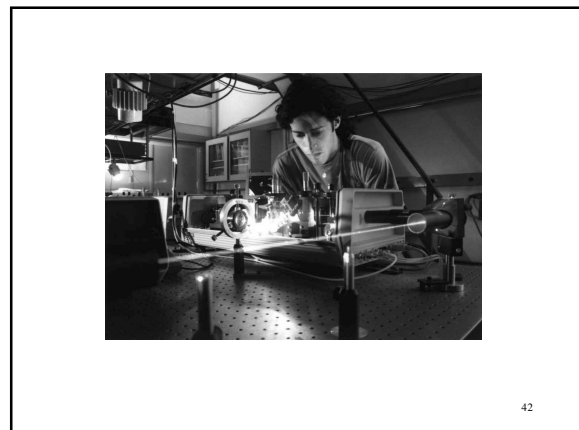
37



Conclusions

- First calculation of PbTe levels accounting for anisotropy;
- Systematic study of anisotropy effects on oscillator strength and levels positions;
- Big differences obtained for excited states;
- "Effect of band anisotropy on the electronic structure of PbS, PbSe, and PbTe quantum dots", *Phys. Rev. B*, **62** (11), 7357-64

G. E. Tudury acknowledges support from 41



Bibliografia

- Abramowitz M., Stegun I.A., '*Handbook of mathematical functions*', Dover Ed., 10^a ed. (1972);
- Alves M.C.M., Alves O.L., Barbosa L.C., Craievich A.F., Ramos A. e Traverse A., '*Xafs Study of CdTe_xS_{1-x} Semiconductor Glass Composites*', J. Phys. IV, **7** (C2), 1251-52 (1997);
- Andrade L.H.F., '*Dinâmica em femtosegundos de portadores fotoexcitados na liga AlGaAs próximo à transição Gap direto-Gap indireto*', Tese de Doutorado em Física – UNICAMP – 1997;
- Armstrong J.A., '*Measurement of picosecond light pulses*', Appl. Phys. Lett. **10** (1), 16-18 (1967);
- Ashcroft N.W. e Mermin N.D., '*Solid State Physics*', Saunders College Ed. (1976);
- Bányai L., Hu Y.Z., Lindberg M. e Koch S.W., '*Third order optical nonlinearities in semiconductor microstructures*', Phys. Rev. B **38** (12), 8142-53 (1988);
- Bányai L. e Koch S.W., '*Semiconductor quantum dots*', Ed. World Scientific, (1993);
- Barbosa L. C., Reynoso V. C. S., de Paula A. M., de Oliveira C. R. M., Alves O. L., Craievich A. F., Marotti R. E., Brito Cruz C. H. e Cesar C. L., '*CdTe Quantum Dots in Borosilicate Glasses*', J. Non Crystal. Solids **219**, 205-11 (1997);
- Bastard G., '*Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*', Les editions de Physique Ed., (1992);

- Bevington P.R., Robinson D.K., '*Data reduction and error analysis for the physical sciences*' Ed. McGraw-Hill, Inc., 2^a ed. (1992);
- Bonadeo N.H., Chen G., Gammon D., Katzer D.S., Park D., Steel D.G., '*Nonlinear Nano-Optics: Probing one exciton at a time*', Phys. Rev. Lett. **81** (13), 2759-62 (1998);
- Borrelli N.F., Hall D.W., Holland H.J. e Smith D.W., '*Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass*', J. Appl. Phys. **61** (12), 5399-409 (1987);
- Bradley D.J. e New G.H.C., '*Ultrashort pulse measurements*', Proc. IEEE **62**, 314-34 (1974);
- Cheng T.K., Vidal J., Zeiger H.J., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Ippen E.P., '*Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te and Ti₂O₃*', Appl. Phys. Lett. **59**, (16), 1923-25 (1991);
- Cho C.G., Kutt W., Kurz H., '*Subpicosecond time resolved coherent phonon oscillation in GaAs*', Phys. Rev. Lett. **65** (6), 764-66 (1990);
- Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., '*Quantum mechanics*', John Wiley & Sons Ed., 2^a ed. (1977);
- Conklin J.B., Johnson L.E., Pratt. G.W., '*Energy bands in PbTe*', Phys. Rev. **137**, (4A), A1282-94 (1965);
- Craievich A.F., Alves O.L. e Barbosa L.C., '*In Situ SAXS Study of Nucleation of CdTe_xS_{1-x} Semiconductor Nanocrystals in Borosilicate Glasses*', J. Physique IV, **3**, 373-76 (1993);
- Craievich A.F., Alves O.L. e Barbosa L.C., '*In situ synchrotron radiation small-angle x-ray scattering study of the kinetics of growth of CdTe nanocrystals in borosilicate glass*', Rev. Sci. Instrum. **66** (2), 1338-41 (1995);
- Craievich A. F., Alves O. L. e Barbosa L. C., '*Formation and Growth of Semiconductor PbTe Nanocrystals in a Silicate Glass Matrix*', J. Appl. Cryst. **30**, 623-627 (1997);
- Dubrosky V.A. e Morozhnik V.S., '*Natural vibrations of a spherical inhomogeneity in a elastic medium*', Earth Phys. (Izvestiya) **17** (7), 494-504 (1981);
- Efros A.L. e Efros A.L., '*Interband absorption of light in a semiconductor sphere*', Sov. Phys. Semicond. **16**, 772-75 (1982);
- Ekimov A.I., Onushchenko A.A., '*Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals*', Sov. Phys. Semicond. **16**, 775-78 (1982);
- Espinosa W.A., '*Absorção Óptica e Fotoluminescência em Pontos Quânticos de CdTe em Vidros Dopados*', Tese de Mestrado em Física – UNICAMP (1996);

- Espinosa W.A., Cesar C.L., Barbosa L.C. e de Paula A.M., '*Fotoluminescência e Absorção Óptica em Pontos Quânticos de CdTe*', no Resumos, Ed. SBF, XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu/MG, 10-14 julho, p. 275, 1997;
- de Faria C.O., '*Simulação da cinética de crescimento de pontos quânticos semicondutores em vidros*', Tese de Maestrado do em Física – UNICAMP (2000);
- Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M., '*The Feynman lectures on physics. Commemorative issue*', Addison Wesley P. Co., 9^a ed. (1995);
- Fork R.L., Martinez O.E., Gordon J.P., '*Negative group velocity dispersion using pairs of prisms*', Opt. Lett. **9**, 150-52 (1984);
- Hall K.L., Mark J., Ippen E.P., Eisenstein G., '*Femtosecond gain dynamics in InGaAsP optical amplifiers*', Appl. Phys. Lett., **56**, (18), 1740-42 (1990);
- Hammermesh, '*Group Theory*', Dover Ed., 2^a ed. (1964);
- Ippen E.P. e Shank C.V., '*Techniques of measurements*', no livro *Ultrashort light pulses*, pag. 83. Springer Verlag, Berlin (1978);
- Ishida A., Matsuura S., Mizuno M., Fujiyasu H., '*Observation of quantum size effects in optical transmission spectra of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe superlattices*', Appl. Phys. Lett., **51**, (7), 478-80 (1987);
- Jackson J.D., '*Classical electrodynamics*', Ed. J. Wiley, 3^a ed. (1999);
- Kalt H. e Rinker M., '*Band gap renormalization in semiconductors with multiple inequivalent valleys*', Phys. Rev. B **45** (3), 1139-54 (1992);
- Kane E.O., '*Energy band structure in p-type germanium and silicon*', J. Phys. Chem. Solids **1**, 82-99 (1956);
- Kane R.S., Cohen R.E., Silbey R., '*Theoretical study of the electronic structure of PbS nanoclusters*', J. Phys. Chem. **100**, 7928-32 (1996);
- Kang I., Wise F.W., '*Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots*', JOSA B, **14** (7), 1632-64 (1997);
- Kittel C., '*Introduction to solid state physics*', Ed. J. Wiley, 7^a ed. (1996);
- Krauss T.D., Wise F.W., '*Coherent acoustic phonons in semiconductor quantum dot*', Phys. Rev. Lett. **79** (25), 5102-05 (1997);
- Landau L.D. e Lifshitz E.M., '*Theory of elasticity*', Vol. 7, Butterworth-Heinemann Ed., 3^a ed. (1995);

- Landolt e Börnstein Ed., '*Numerical data and functional relationships in Science and Technology*', **17f**, (9.10), (1982);
- Lifshitz I.M., Slezov V.V., '*The kinetic of precipitation from supersaturated solid solutions*', J. Phys. Chem. Sol. **19** (1-2), 35-50 (1961);
- Liu L.C. e Risbud S.H., '*Quantum dot size distribution analisys and precipitation stages in semiconductor doped glasses*', J. Appl. Phys. **68** (1) 28-32 (1990);
- Liu Y., Reynoso V.C.S., Barbosa L.C., Rojas R.F.C., Fragnito H.L., Cesar C.L. e Alves O.L., '*Trap elimination in CdTe quantum dots in glasses*', J. Materials Science Lett. **14** (9), 635-639 (1995);
- Liu Y., Reynoso V.C.S., Rojas R.F.C., Brito Cruz C.H., Cesar C.L., Fragnito H.L., Barbosa L.C. e Alves O.L., '*Shell-Core CdTeS quantum dots in glass*', J. Mater. Sci. Lett. **15** (11), 980-983 (1996a);
- Liu Y., Reynoso V.C.S., Barbosa L.C., Brito Cruz C.H., Cesar C.L., Fragnito H.L. e Alves O.L., '*Improvement of size dispersion in CdTe quantum dots in glass by using double annealing process*', J. Mater. Sci. Lett. **15** (2), 142-44 (1996b);
- Liu Y., Reynoso V.C.S., Rojas R.F., Medeiros Neto J.A., Cesar C.L., Alves O.L. e Barbosa L.C., '*Optical Properties of CdTe Quantum Dots in Praseodymium Doped Borosilicate Glass*', J. Mat. Sci. Lett. **15** (21), 1875-78 (1996c);
- Liu Y., Reynoso V.C.S., Rojas R.F., Brito Cruz C.H., Cesar C.L., Fragnito H.L., Alves O.L. e Barbosa L.C., '*Laser Induced Darkening in CdTe Quantum Dots Without Traps*', J. Mater. Sci. Lett. **15** (10), 892-94 (1996d);
- Martinez G., Schlüter M., Cohen M.L., '*Electronic structure of PbSe and PbTe. I. Band Structure, density of states, and effective masses*', Phys. Rev. B **11** (2), 651-59 (1975);
- Martinez O.E., Gordon J.P. e Fork R.L., '*Negative group velocity dispersion using refraction*', JOSA **A1**, 1003-06 (1984);
- Medeiros Neto J.A., Barbosa L.C., Cesar C.L., Alves O.L. e Galembeck F., '*Quantum size effects on CdTe_xSi_{1-x} semiconductor doped glass*', Appl. Phys. Lett. **59** (21), 2715-17 (1991);
- Medeiros Neto J.A., Barbosa L.C., Cesar C.L., Alves O.L. e Galembeck F., '*Growth kinectics study of CdTe_xSi_{1-x} quantum dots in a borosilicate glass*', Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio **31** (3), 415 (1992);

- Merzbacher E., '*Quantum mechanics*', John Wiley & Sons Ed., 2^a ed. (1970);
- Millman J. e Halkias C.C., '*Integrated electronics*', Mc. Graw-Hill Ed. (1972);
- Nadeu G., '*Introduction to elasticity*', Holt, Rinehart and Winston Ed. (1964);
- Norris D.J., Bawendi M.G., '*Measurement and assignment of the size dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*', Phys. Rev. B **53** (24), 16338-46 (1996a);
- Norris D.J., Efros A.L., Rosen M., Bawendi M.G., '*Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots*', Phys. Rev. B **53** (24), 16347-54 (1996b);
- de Oliveira C.R.M., de Paula A.M., Plentz Filho F.O., Medeiros Neto J.A., Barbosa L.C., Alves O.L., Menezes E.A., Rios J.M.M., Fragnito H.L., Brito Cruz C.H. e Cesar C.L., '*Probing of the quantum dot size distribution in CdTe-doped-glasses by photoluminescence excitation spectroscopy*', Appl. Phys. Lett. **66** (4), 439-41 (1995);
- Okhlovets A., Hsu R.C., Lipovskii A., Wise F.W., '*Size dependent temperature variation of the energy gap in lead salts quantum dots*', Phys. Rev. Lett. **81** (16), 3539-42 (1998);
- de Paula A.M., Barbosa L.C., Brito Cruz C.H., Alves O.L., Sanjurjo J.A. e Cesar C.L., '*Size effects on the phonon spectra of quantum dots in CdTe-doped-glasses*', Appl. Phys. Lett. **69** (3), 357-59 (1996);
- Pollak, F.H., '*Effects of homogeneous strain on the electronic and vibrational levels in semiconductors*', Adv. in Electr. and Electr. Phys. **33**, (2), 17-31 (1990);
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., '*Numerical recipes in C*', Editora, 2^a ed. (1989);
- Redígolo M.L., Arellano W.A., Barbosa L.C., Brito Cruz C.H., Cesar C.L. e de Paula A.M., '*Temperature Dependence of the Absorption Spectra in CdTe-Doped-Glasses*', Semicond. Sci. Technol. **14** (1), 58-63 (1999);
- Reynoso V.C.S., de Paula A.M., Cuevas R.F., Medeiros Neto J.A., Alves O.L., Cesar C.L. e Barbosa L.C., '*PbTe quantum dot doped glasses with absorption edge in the 1.5 μm wavelength region*', Electronics Letters **31** (12), 1013-1015 (1995);
- Reynoso V.C.S., Liu Y., Rojas R.F.C., Aranha N., Cesar C.L., Barbosa L.C. e Alves O.L., '*On the Influence of Semiconductor Concentration to the Size Dispersion of Quantum Dots in Glass*', J. Mater. Sci. Lett. **15** (12), 1037-40 (1996a);

- Reynoso V.C. S., Liu Y., Rojas R. F. C., Medeiros Neto J. A., de Paula A. M., Alves O. L., Cesar C. L. e Barbosa L. C., '*CdTe Quantum Dots in Er^{3+} Doped Borosilicate Glass*', J. Mat. Sci. Lett. **15** (21), 1879-81 (1996b);
- Ruppin R. e Englman R., '*Optical phonons of small crystals*', Rep. Prog. Phys. **33** (2), 149 (1970);
- Sala K.L., Kenney - Wallace G.A., Hall G.E., '*CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses*', IEEE J. Quant. Electr. **16**, 990-96 (1980);
- Singleton J., Kress-Rogers E., Lewis A.V., Nicholas R.J., Fantner E.J., Bauer G., Otero A. '*Magneto optical studies of strained PbTe*', J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 77-92 (1986);
- Steinmeyer G., Tudury G.E., Cesar C.L., Brito Cruz C.H., Barbosa L.C., Ippen E.P., IQEC '98, San Francisco, CA, paper QWC5 (7 de maio de 1998);
- Thoen E.R., Langlois P., Steinmeyer G., Ippen E.P., Tudury G.E., Barbosa L.C., Brito Cruz C.H., and Cesar C.L., '*Coherent Acoustic Phonons in PbTe Quantum Dots*', Appl. Phys. Lett. **73** (15), 2149-51 (1998);
- Tudury G.E., Marquezini M.V., Ferreira L.G., Barbosa L.C., Cesar C.L., '*Effect of band anisotropy on electronic structure of PbS, PbSe and PbTe quantum dots*', Phys. Rev. B **62** (11), 7357-64 (2000);
- Tomm J.W., Mocker M., Kelz T., Elsaesser T., Klann R., Novikov B.V., Talalaev V.G., Tudorovskii V.E., Bottner H., '*Threshold of stimulated emission in multivalley lead salts*', J. Appl. Phys., **78** (12) 7247-54 (1995);
- Tsunetomo K., Ohtsuka S., Koyama T., Tanaka S., Sasaki F. e Kobayashi S., '*Ultrafast nonlinear response of CdTe microcrystallite doped glasses fabricated by laser evaporation*', Nonlinear Opt. **13**, 109-26 (1995);
- Vashista P., Kalia R.K., '*Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid*', Phys. Rev. B **25** (10), 6492-95 (1982);
- Wang Y., Suna A., Malher W., Kasowski R., '*PbS in polymers. From molecules to bulk solids*', J. Chem. Phys. **87** (12), 7315-22 (1987);
- Wei S.H., Zunger A., '*Electronic and structural anomalies in lead chalcogenides*', Phys. Rev. B **55** (20), 13605-10 (1997);
- Yariv A. '*Quantum electronics*', John Wiley & Sons, 3^a ed. (1989);

Bibliografia

- Yu P.Y., Cardona M., '*Fundamentals of semiconductors*', Springer Ed. (1996);
Zieger H.J., Vidal J., Cheng T.K., Ippen E.P., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., '*Theory of displasive excitation of coherent phonons*', Phys. Rev. B **45** (2), 7685-78 (1992);