Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

RELAXAÇÃO DE PORTADORES VIA INTERAÇÃO ELÉTRON-FÔNON EM PONTOS E POÇOS QUÂNTICOS

Augusto Miguel Alcalde Milla

Orientador: **Prof. Dr. Gerald Weber**

Co-Orientador: **Prof. Dr. Luiz E. Oliveira**

Banca Examinadora

Prof. Dr. Gerald Weber, FE, USF, Itatiba.

Profa. Dra. Maria Valeria Marquezini, DEQ, IFGW, Unicamp.

Prof. Dr. José Antonio Brum, DFESCM, IFGW, Unicamp.

Profa. Dra. Andrea Brito Latgé, IF, UFF, Niterói.

Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques, DF, UFSCar, São Carlos.

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz, DFESCM, IFGW, Unicamp.

Profa. Dra. Ana Maria de Paula, FFCL, USF, Bragança Paulista.

Dissertação apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Unicamp para a obtenção do título de Doutor em Física.

Campinas, Agosto 1999

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

AL16r

Alcalde Milla, Augusto Miguel
Relaxação de portadores via interação elétron-fônon em pontos e poços quânticos. - Campinas, SP : [s. n.], 1999.

Orientador: Gerald Weber.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Interação elétron-fônon. 2. Pontos quânticos. 3. Poços quânticos. I. Weber, Gerald. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

... venías
con todas las esencias del destino,
y antes de tí, la soledad fue tuya,
fué talvez tu dormida cabellera.
Hoy, copa de mi amor, te nombro,
apenas,
título de mis días, adorada,
y en el espacio ocupas como el día
toda la luz que tiene el universo.

Pablo Neruda (Canto General)

Agradecimentos

- Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Gerald Weber pela orientação e amizade. Agradeço também ao Dr. Thomas L. Reinecke pela colaboração e supervisão durante o estágio no Naval Research Laboratory (NRL).
- Ao pessoal da Electronic Science and Technology Division (NRL) pela hospitalidade e colaboração.
- Ao Prof. Dr. Luiz E. Oliveira pela co-orientação e colaboração.
- À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.
- À Fundação de Apoio á Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Resumo

A interação entre elétrons e fônons é um importante ingrediente para qualquer discussão realista das propriedades ópticas em sistemas de dimensão reduzida. É também relevante para determinar a dinâmica de portadores em dispositivos semicondutores e para o estudo das transições radiativas em dispositivos fotônicos. Adicionalmente, existe muito interesse nos possíveis mecanismos de termalização de portadores fora do equilibrio. Em pontos quânticos e outras nanoestruturas semicondutoras, os níveis eletrônicos e os modos vibracionais possuem um caráter discreto devido ao confinamento nas três dimensões. O espectro de fônons em pontos quânticos consiste de modos confinados e modos de superficie associados às interfaces. O modelo macroscópico contínuo é usado para determinar as hamiltonianas e os autovalores dos modos vibracionais. Os termos de acoplamento elétron-fônon são também determinados a partir de esta teoria. Medidas de espalhamento Raman corroboram a validade dos modelos contínuos e o caráter discreto dos modos vibracionais. Nesta tese revisamos alguns aspectos dos processos de relaxação em pontos e poços quânticos semicondutores. Discutimos os principais problemas associados ao cálculo de relaxação de portadores principalmente em pontos quânticos, tais como: (i) O comportamento quase-atômico dos níveis eletrônicos. (ii) As dificuldades na descrição da densidade de estados. (iii) O caráter discreto dos modos vibracionais. (iv) A possível aparição de oscilações de Rabi. (v) O efeito *phonon bottleneck*.Nossos cálculos incluem efeitos de alargamento homogêneo nos níveis de eletrônicos e não-homogêneo e estudamos processos de relaxação via modos ópticos e acústicos. Em particular, mostramos que a inclusão destes efeitos produzem significativas mudanças nas taxas de transição quando comparadas com taxas obtidas a partir da suposição de níveis absolutamente discretos.

Para poços quânticos, calculamos taxas de transição intra e intersub-banda com contribuições de modos confinados e de interface em sistemas com forte não-parabolicidade. Observamos que as taxas de transição intra e intersub-banda em geral aumentam, excepto em algumas situações de confinamento fraco. Os efeitos da não-parabolicidade são mais importantes para transições que envolvem níveis altos em energia. Nosso trabalho evidencia a importancia da análise da integral de *overlap*, já que esta quantidade é sensível às mudanças das funções de onda eletrônicas e dos potenciais associados com os modos de

oscilação presentes em sistemas de baixa dimensionalidade.

Abstract

The interaction between electrons and phonons is a very important ingredient for any realistic discussion of optical properties in quantum dots. It is also of relevance for determining the carrier dynamics in small, fast semiconductor devices and the study of radiative transitions is of importance for photonic devices. Additionally, there is much interest attached to possible mechanisms of nonequilibrium carrier termalization. In a semiconductor quantum dot and other nanostructures not only the electron levels but also the lattice vibrational modes become discrete due to the three dimensional confinement. It has been found that the LO-phonon spectrum consists of confined modes and surface modes, which are associated with the interfaces. The dielectric continuum approximation is used to derive expressions of the eigenfunctions corresponding to the confined-LO phonon modes and surface modes and obtained the coupling Hamiltonian for these modes. Recent resonant Raman scattering measurements confirmed the confined character of the phonon structure. In this work we revise the current issues on carrier relaxation in semiconductor quantum dots and quantum wells. We discuss the common theoretical problems addressed for the calculations of carrier relaxations in quantum dots, such as: the question of atomic-like discrete energy levels, the dificulty of describing density of states, the possible Rabi oscilation between discrete level, the so-called phonon bottleneck problem in quantum dots, the discreteness of phonon modes versus phonon bulk-like dispersion. In particular we will demonstrate that the "phonon bottleneck"is removed by considering level broadening, i. e., by not considering the levels as atomic-like. Particulary, we showed that effects of inhomogeneous broadening due to quantum dot size distribution are also considered, and are shown to modify considerably the relaxation rates.

For quantum wells, we have calculated the scattering rates for intrasubband and intersubband transitions due to electron-confined and interface-phonon interaction in quantum wells with strong subband nonparabolicity. We find that for intra and intersubband transitions the scattering rates are in general increased, except in some situations of low confinement. In particular for higher subbands and larger electron confinement the nonparabolicity effects becomes more important. We put into evidence that it is important to pay attention to the analysis of the overlap integral, since this parameter is not only

sensitive to the variations of the electronic wave functions, but also to the electrostatic potential generated by the several phonon modes present in low dimensional systems.

Conteúdo

1 Introdução **1**

2 Elétrons e buracos em pontos quânticos esféricos **5**

2.1 Introdução 5

2.2 Espectro de energia eletrônico em pontos quânticos de simetria esférica . . . 6

2.3 Espectro de energia de buracos em pontos quânticos esféricos 9

3 Elétrons em poços quânticos **15**

3.1 Introdução 15

3.2 Relação de dispersão e níveis de energia 16

4 Fônons ópticos em pontos quânticos esféricos **20**

4.1 Introdução 20

4.2 Modos ópticos 21

4.3 Fônons ópticos em pontos quânticos baseados em ligas ternárias 25

5 Fônons acústicos em pontos quânticos esféricos **30**

5.1 Introdução 30

5.2 Vibrações acústicas em pontos quânticos 31

6 Interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos **39**

6.1 Introdução 39

6.2 Acoplamento Fröhlich 40

6.2.1 Interação elétron-fônon-confinado em pontos quânticos esféricos . . . 40

6.2.2 Interação elétron-fônon-superficial em pontos quânticos esféricos . . 42

6.3 Acoplamento elétron-fônon por potencial de deformação acústico 43
6.4 Acoplamento por deformação acústica macroscópica (*ripple mechanism)* . . 44

7 Taxas de relaxação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos 47
7.1 Introdução 47
7.2 Regra de Ouro de Fermi 48
7.3 Aproximação de dois níveis 50
7.4 Taxas de transição com emissão de modos ópticos 53
7.5 Taxas de transição com emissão de modos acústicos 60

8 Fônons ópticos em poços quânticos semicondutores 68
8.1 Introdução 68
8.2 Modelo de Continuidade Dielétrica 69
8.2.1 Fônons confinados 70
8.2.2 Fônons de interface 72

9 Interação elétron-fônon óptico em poços quânticos 75
9.1 Introdução 75
9.2 Interação Fröhlich 76

10 Taxas de transição com emissão de fônons ópticos em poços quânticos 79
10.1 Introdução 79
10.2 Taxas de espalhamento elétron-fônon 80
10.3 Taxas de transição com emissão de modos confinados 83
10.4 Taxas de transição com emissão de modos de interface 85

11 Conclusões 95

A Apêndice matemático 98
A.1 Funções esféricas de Bessel 98
A.1.1 Valores limites 99
A.1.2 Relações de recorrência 99
A.1.3 Ortogonalidade 100

A.2 Harmônicos Esféricos 100
A.2.1 Ortogonalidade 100

B Expansão de autoestados de buraco **101**

B.1 sub-espaço F=3/2, F_z=-3/2 101
B.2 sub-espaço F= 3/2, F_z=-1/2 101
B.3 sub-espaço F=3/2, F_z=1/2 102
B.4 sub-espaço F=3/2, F_z=3/2 102

C Modelo de continuidade dielétrica **103**

C.1 Equações de movimento 103
C.2 Equivalências entre a polarização, deslocamento e o potencial elétrico 105

Lista de Figuras

2.1 Ponto quântico esférico. A figura da esquerda representa a estrutura e a figura da direita representa o potencial de confinamento como uma função da coordenada radial ρ. 7

2.2 Energias de confinamento para os estados de banda de condução em pontos quânticos esféricos de CdSe em termos do raio do ponto. As linhas sólidas correspondem à aproximação de Ekimov para estados de banda de condução e as linhas tracejadas correspondem à aproximação de bandas parabólicas. . 12

2.3 Energias de confinamento para os estados de banda de valência ($F = 3/2$) em pontos quânticos esféricos de CdSe em termos do raio do ponto. As linhas sólidas correspondem aos estados de simetria par e as linhas tracejadas a estados ímpares. 14

3.1 Energias de confinamento para os estados de banda de condução em poços quânticos de $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe em termos da largura de poço (a) e da concentração da liga (b). 18

4.1 Frequências dos modos ópticos de superfície para um ponto quântico de CdSe em termos do número quântico l. As linhas pontilhadas representam as frequências *bulk* LO e TO. 23

4.2 Espectro Raman a 10 K para diferentes energias de excitação. Os modos SO_1 correspondem a modos de superfície com $l = 1$. 24

4.3 Potenciais eletrostáticos correspondentes a modos confinados LO em pontos quânticos esféricos de CdSe 26

4.4 Potenciais eletrostáticos correspondentes a modos ópticos de superfície em pontos quânticos esféricos de CdSe 26
4.5 Frequências dos modos ópticos para uma liga de $CdS_{1-x}Se_x$ em termos da concentração x. As frequências SO representam os modos de superfície para pontos quânticos esféricos. Na parte inferior da figura se mostra com mais detalhe estes modos para diversos índices l. 29

5.1 Esquema de propagação das ondas acústicas longitudinais e transversais em sólidos. 32
5.2 Representação esquemática dos deslocamentos da rede para (a) o primeiro modo esferoidal e (b) modo transversal em um ponto quântico de simetria esférica. 34
5.3 Representação esquemática do primeiro modo acústico misto. 34
5.4 Espectro de energias dos modos esferoidais (a) e torsionais (b) para um ponto quântico esférico de CdSe em termos do momento angular l. 37
5.5 Espectro de energias da "família" de modos *breathing* para um ponto quântico esférico de CdSe em termos do raio R. 38

6.1 Representação esquemática do processo de acoplamento elétron-fônon acústico por potencial de deformação. 44
6.2 Representação esquemática do processo de acoplamento elétron-fônon acústico por deformação acústica macroscópica. 45

7.1 Probabilidade de transição para a condição de ressonância $\Delta = 0$ (esquerda) e o primeiro semiperíodo da oscilação de Rabi em termos do parâmetro de *detuning* Δ (direita) para um ponto quântico esférico de CdSe com emissão de modos confinados. 52
7.2 Probabilidade de transição para a condição de ressonância $\Delta = 0$ (esquerda) e o primeiro semiperíodo da oscilação de Rabi em termos do parâmetro de *detuning* Δ (direita) para um ponto quântico esférico com emissão de modos de superfície. 53

7.3 Esquema das distribuições de tamanhos de Lifhistz-Slezov (linhas sólidas) e de Gauss (linhas tracejadas) como uma função do raio do ponto quântico R. 54
7.4 Taxas de relaxação de elétrons a) e buracos b) devida a fônons confinados e de superfície em pontos quânticos esféricos de CdSe como uma função do raio. Os alargamentos usados são Γ=1.26 meV (linha sólida) e Γ=13 meV (linha tracejada). 55
7.5 Taxa média de relaxação de elétrons a) e de buracos b) por emissão de modos confinados e de superfície em termos do raio médio dos pontos quânticos. Se considera uma distribuição de tamanhos de Lifshitz-Slezov. 56
7.6 Taxa média de relaxação eletrônica para modos confinados (linhas sólidas) e superfície (linhas tracejadas) como uma função do raio médio dos pontos. Consideramos uma distribuição gaussiana com dispersão de tamanhos de 5% e 20%. 57
7.7 Taxas de relaxação para elétrons (esquerda) e buracos (direita) devida a modos confinados e de superfície em termos do raio do ponto. Se está aplicando o esquema de cálculo autoconsistente. 58
7.8 Taxas de relaxação média para elétrons (esquerda) e buracos (direita) devida a emissão de modos confinados e de superfície como uma função do raio médio. Se está considerando o procedimento autoconsistente e a distribuição de tamanhos de Lifshitz-Slezov. 59
7.9 Variação com a concentração x das energias dos fônons ópticos numa liga ternária de $CdS_{1-x}Se_x$. As linhas pontilhadas representam os três primeiros modos de superfície para pontos quânticos esféricos. 62
7.10 Taxas de relaxação eletrônica por emissão de modos confinados e de superfície em termos do raio do ponto para uma concentração fixa x. As linhas sólidas correspondem a modos tipo-CdS e as linhas tracejadas a modos tipo-CdSe. Estão sendo considerandas as duas primeiras transições eletrônicas. 63

7.11 Tempos de relaxação em termos da concentração x para diversos raios fixos de pontos quânticos. As linhas sólidas representam processos com emissão de fônons confinados e as linhas tracejadas representam processos com fônons de superfície. Se está considerando unicamente a primeira transição eletrônica. 64

7.12 Taxas de relaxação calculadas pelo esquema autoconsistente para emissão de modos confinados e de superfície em termos do raio do ponto para uma concentração fixa x. As linhas sólidas correspondem a modos tipo-CdS e as linhas tracejadas a modos tipo-CdSe. 65

7.13 Taxas de relaxação em termos do raio do ponto quântico por emissão de fônons acústicos *bulk* (a), e modos quantizados acústicos longitudinais (*breathing modes*) (b). As linhas sólidas correspondem ao acoplamento por potencial de deformação e as linhas tracejadas correspondem ao acoplamento acústico por deformação macroscópica (DM). 66

7.14 Taxas de transição eletrônicas em termos do raio do ponto quântico por emissão de modos acústicos longitudinais (*breathing modes*) em pontos quânticos esféricos de CdSe. A linha sólida corresponde ao acoplamento por potencial de deformação e a linha tracejada corresponde ao acoplamento acústico por deformação macroscópica (DM). 67

8.1 Componente z do potencial do fônon para o modelo da camada dielétrica reformulado. 72

8.2 Componente z do potencial escalar de fônon para modos de interface simétricos e anti-simétricos. 73

8.3 Frequências dos modos de interface simétricos e anti-simétricos como uma função da componente paralela do vetor de fônon emitido para um poço quântico de GaAs-AlAs. 74

10.1 Esquema de uma transição intersub-banda com emissão ou absorção de fônons ópticos. 81

10.2 Taxas de transição intrasub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da largura do poço. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas. 86

10.3 Taxas de transição intersub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da largura do poço. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas. 87

10.4 Razão entre as integrais de *overlap* não-parabólicas e parabólicas em poços de $In_{1-x}Ga_xAs$-InP, para a transição intersub-banda. Na figura incluída se mostra a variação do vetor de onda de fônon emitido em termos da largura do poço. 88

10.5 Taxas de transição intrasub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da concentração x. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas. 89

10.6 Taxas de transição intersub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da concentração x. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas. 90

10.7 Energia dos fônons de interface em termos da concentração x para poços quânticos de (a)$In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b)$Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. Os modos de interface foram calculados para L=100 Å. 92

10.8 Taxas de espalhamento elétron-fônon de interface para transições intra e intersub-banda para (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe como uma função da largura do poço. As linhas sólidas são transições com inclusão de bandas não-parabólicas e as linhas tracejadas representam transições com bandas parabólicas. 93

10.9 Taxas de espalhamento elétron-fônon de interface para transições intra e intersub-banda para $In_{1-x}Ga_xAs$-InP em termos da concentração x As linhas sólidas são transições com inclusão de bandas não-parabólicas e as linhas tracejadas representam transições com bandas parabólicas. Os cálculos foram realizados para L=100 Å. 94

Lista de Tabelas

2.1 Autovalores e autoestados $F = 3/2$ 11

3.1 Parâmetros associados à estrutura eletrônica para poços quânticos $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. 19

Capítulo 1

Introdução

A física de semicondutores está na atualidade concentrada no estudo dos chamados sistemas de dimensão reduzida. Estas estruturas são artificialmente crescidas e possuem propriedades físicas não observadas em materiais *bulk*. A última geração destas estruturas são os pontos quânticos, suas propriedades eletrônicas são influenciadas pela forma tipo função-δ da densidade de estados. Esta característica é devida ao confinamento nas três dimensões. Uma grande quantidade de estruturas recebem o nome geral de pontos quânticos; não obstante no presente trabalho nos concentraremos em pontos quânticos esféricos crescidos em substrato de material vítreo. Uma grande quantidade de cálculos teóricos tem se desenvolvido em torno desses materiais, por exemplo na determinação da estrutura eletrônica têm se formulado modelos multibanda que levam em consideração a mistura de bandas de valência e a não-parabolicidade da banda de condução [1–6]. Estes modelos tem sido aplicados com sucesso no estudo das transições ópticas em processos de absorção óptica e fotoluminescência [1, 7, 8].

De outro lado, o estudo de fônons ópticos e da interação elétron-fônon em poços, fios e pontos quânticos tem sido objeto de um grande número de trabalhos teóricos [9–15] e experimentais [16–19]nos últimos anos. Do ponto de vista de trabalhos teóricos, um dos aspectos mais enfatizados tem sido considerar os efeitos de baixas dimensionalidades nos fônons com a inclusão de fônons confinados e de interface [11, 13, 14] ao invés da utilização da aproximação por fônons *bulk* [20–22]. Particularmente em pontos quânticos, existe evidência experimental baseada em medidas de espectros Raman, que verificam o caráter

discreto das vibrações ópticas e acústicas [23, 24]

Devido à potencial aplicação para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos, os pontos quânticos semicondutores são objeto de intenso estudo, entretanto a realização destes dispositivos está relacionada em grande parte com um mecanismo eficiente de relaxação de portadores para o estado fundamental. Por conseguinte, o estudo dos mecanismos de relaxação de energia em nanoestruturas semicondutoras é de vital importância. Em pontos quânticos, devido à suposta natureza discreta dos níveis de energia e ao caráter não-dispersivo dos fônons LO, é possível concluir, baseados na conservação da energia, que a relaxação por espalhamento de fônons LO pode ser fortemente reduzida a menos que a diferença de energia entre os níveis eletrônicos seja igual à energia do fônon LO. Desta forma, o mecanismo de emissão de fônons LO, que é dominante nos processos de relaxação em sistemas unidimensionais e bidimensionais, é proibido para o caso dos pontos quânticos. Desta maneira os elétrons permanecem nos estados excitados, os buracos relaxam rapidamente devido à menor separação em energia e finalmente terminamos com elétrons em estados excitados e buracos no estado fundamental. As possíveis regras de seleção entre estados eletrônicos excitados e o estado fundamental do buraco previnem a recombinação radiativa e, como consequência, uma fraca eficiência de emissão poderia ser observada. Esta redução da taxa de relaxação devido a um mecanismo ineficiente de perda de energia é conhecida na literatura como *phonon bottleneck*. Este efeito é ainda controversial e está sob intensa discussão. Alguns experimentos mostram que a fraca fotoluminescência observada em pontos quânticos implica a presença do efeito *bottleneck*(para uma discussão ver Ref. [25] e referências citadas). Recentemente, foram apresentadas medidas de tempos de relaxação por espectroscopia de absorção diferencial [26] e os resultados mostram que os tempos de relaxação são independentes da diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição, e por conseguinte, não foi detectado o efeito *phonon bottleneck*. Portanto, alguns autores tem proposto vias alternativas para a relaxação eletrônica: emissão de modos acústicos [25, 27], processos de emissão de dois fônons [21, 28], processos Auger [29], relaxação assistida por fônons de superfície [30] e relaxação através de estados de defeitos [15].

O objetivo principal desta tese é estudar a interação elétron-fônon em pontos quânticos semicondutores e obter taxas de transições entre níveis de energia tanto para elétrons como

para buracos incorporando os efeitos do alargamento intrínseco dos níveis –característico de um sistema composto por muitos átomos– e o alargamento não-homogêneo gerado pela distribuição estatística de tamanhos dos pontos quânticos. Acreditamos que a inclusão destas duas contribuições podem explicar, de uma maneira simple e fisicamente intuitiva, a ausência do efeito *phonon bottleneck*. Esses resultados serão importantes para entender os vários resultados experimentais recentes sobre a dinâmica de portadores nesses pontos quânticos [31–33].

Esta tese abarca também alguns aspectos referentes à interação elétron-fônon em poços quânticos. O estudo de sistemas de dimensão reduzida que incluem ligas semicondutoras concentra na atualidade importantes esforços teóricos e experimentais [34]. Particularmente importante é a liga $In_{1-x}Ga_xAs$ desde que seu *gap* óptico é próximo ao comprimento de onda ótimo para comunicações ópticas. Adicionalmente, os poços quânticos baseados na liga $Hg_{1-x}Cd_xTe$ apresentam propriedades físicas com potenciais aplicações em detectores infravermelhos. Em ambos materiais, os parâmetros de rede, o *gap* de energia e outros parâmetros físicos podem ser ajustados com uma escolha apropriada da composição da liga. Em geral, o uso de modelos macroscópicos contínuos para a descrição de fônons LO em poços quânticos é bem aceito [35] e as taxas de relaxação calculadas nesta aproximação comparam bastante bem com os resultados experimentais [36, 37]. Ainda que o processo de cálculo do acoplamento elétron-fônon e das taxas de transição esteja bem estabelecido, existem alguns aspectos que não tem sido tratados adequadamente. Em trabalhos prévios [38, 39] mostramos que em materiais que não apresentam significativa não-parabolicidade, como o GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$, a inclusão de pequenos desvios não-parabólicos na dispersão produzia mudanças significativas nas taxas de transição elétron-fônon. Um objetivo do presente trabalho é estudar os efeitos de uma estrutura de bandas realista em poços quânticos de $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, onde o acoplamento entre bandas produz fortes desvios da parabolicidade.

Esta tese está organizada da seguinte forma: Cada capítulo apresentado inclui uma breve introdução que procura resumir os tópicos a serem discutidos. A descrição dos portadores para pontos e poços quânticos está resumida nos capítulos 2 e 3, respectivamente. Posteriormente, no capítulo 4 é apresentada uma descrição dos modos vibracionais ópticos em pontos quânticos esféricos baseada no modelo de dielétrico contínuo. Fônons

acústicos em sistemas de simetria esférica são discutidos dentro da teoria de Lamb no capítulo 5. Processos de acoplamento entre portadores e fônons ópticos e acústicos são apresentados no capítulo 6. Os cálculos das taxas de transição de portadores com emissão de fônons ópticos e acústicos em pontos quânticos esféricos são mostradas no capítulo 7. Nos capítulos 8 e 9 são detalhados os principais aspectos do modelo de dielétrico contínuo para modos ópticos e o processo de acoplamento Fröhlich para poços quânticos. As taxas de transição com emissão de fônons ópticos confinados e de interface são calculadas no capítulo 10. O capítulo 11 está dedicado às conclusões finais.

Finalmente, queremos salientar que parte deste trabalho foi publicado em "Electron–phonon relaxation rates in InGaAs-InP and HgCdTe-CdTe quantum wells"– A. M. Alcalde and G. Weber, J. Appl. Phys. **85**, 7276-7281 (1999). Nossos estudos em pontos quânticos serão apresentados em palestra convidada em "Carrier relaxation due to electron-phonon interaction in semiconductor quantum dots" G. Weber and A. M. Alcalde, International Materials Research Congress, Cancún, Mexico, August-September 1999. Ainda temos dois artigos em fase de preparação que serão submetidos, em breve, para publicação: "Relaxation times due to electron phonon scattering in $CdS_{1-x}Se_x$ quantum dots" A. M. Alcalde and G. Weber e "Carrier relaxation rates in semiconductor quantum dots: effects of phonon confinement and size distribution"–A. M. Alcalde and G. Weber. As seções correspondentes às taxas de relaxação em pontos quânticos esféricos com emissão de fônons acústicos foram desenvolvidas durante o estágio no Naval Research Laboratory, Washington DC, USA, (Março-Maio 1999) sob a supervisão do Dr. Thomas L. Reinecke.

Capítulo 2

Elétrons e buracos em pontos quânticos esféricos

2.1 Introdução

Recentes trabalhos teóricos [40] mostram que uma precisa descrição da estrutura de bandas em sistemas de baixa dimensionalidade é de extrema importância para cálculos de taxas de interação elétron-fônon. Em sistemas que apresentam confinamento nas três dimensões, (pontos quânticos) a estrutura de bandas sofre uma transição de um esquema de bandas contínuas para um conjunto de níveis discretos. Medidas experimentais de propriedades ópticas em pontos quânticos esféricos em matriz vítrea comprovam este comportamento [41–43]. Diversos modelos teóricos foram propostos para descrever a estrutura de banda em pontos quânticos com geometria esférica, os modelos baseados na aproximação de massa efetiva [44], não levam em consideração o acoplamento entre bandas, sendo este de especial importância na estrutura das bandas de valência. Outros modelos levam em consideração a interação de Coulomb nas excitações de pares elétron-buraco [45], e tratamentos mais realistas das bandas de valência, que incluem orbitais tipo p na hamiltoniana esférica de Luttinger, foram também desenvolvidos [46]. Estes modelos mostram que devido à mistura das autofunções com simetrias s e p e devido à influência do termo de Coulomb, as regras de seleção das transições óticas, deduzidas da aproximação de banda parabólica são modificadas. Estes modelos, em geral, mostram uma boa concordância

com os resultados experimentais, porém sua implementação teórica requer complexos procedimentos numéricos. Ekimov *et al.* [1] apresentam um modelo relativamente simples para a descrição dos estados da banda de condução. Este modelo incorpora os efeitos de não-parabolicidade e a contribuição das bandas superiores. De outro lado, Sercel e Vahala [3] apresentaram um formalismo para determinar os autoestados de energia de pontos quânticos esféricos e fios quânticos cilíndricos dentro da aproximação da função envelope. A técnica é baseada na reformulação da aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dentro de uma base de autoestados do momento angular total. Os estados estacionários são obtidos a partir de combinações lineares de autoestados *bulk* dentro e fora da estrutura. Aplicando condições de contorno apropriadas na interface é possível obter relações de dispersão simples que fornecem os estados energéticos permitidos. Este modelo em particular tem sido usado na interpretação de medidas experimentais de absorção óptica em pontos quânticos de CdTe [7]. Nestes casos, os cálculos teóricos reproduzem excepcionalmente bem os resultados experimentais.

Neste capítulo apresentamos uma breve descrição dos métodos de Sercel e Vahala [3] para estados de buraco e de Ekimov *et al.* [42] para elétrons em pontos quânticos de simetria esférica. Apresentaremos o cálculo de níveis de energia para estados de banda de condução em pontos quânticos esféricos de CdS e CdSe incluindo uma relação de dispersão não-parabólica e calcularemos as autoenergias para estados quantizados da banda de valência considerando mistura das bandas de buracos leves e pesados.

2.2 Espectro de energia eletrônico em pontos quânticos de simetria esférica

O tratamento mais simples para o problema de um elétron ou buraco em um ponto quântico em uma matriz vítrea é baseado na consideração que o material semicondutor que conforma o ponto quântico é uma esfera de raio R rodeada por um potencial de barreiras infinitas que representa a matriz de vidro em volta do ponto quântico tal como é mostrado na Fig. (2.1).

Dentro da aproximação da função envelope, pode-se supor que as funções de onda

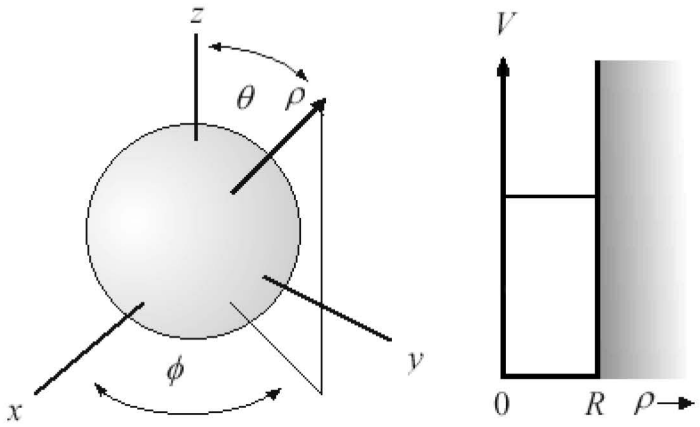

Figura 2.1: Ponto quântico esférico. A figura da esquerda representa a estrutura e a figura da direita representa o potencial de confinamento como uma função da coordenada radial ρ.

podem ser expandidas em termos das partes periódicas u_{k_0} das funções de Bloch

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i \psi(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}).$$

A hamiltoniana para a função envelope na aproximação de banda parabólica negligenciando os termos de acoplamento de Coulomb pode ser escrita

$$H = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar}{2m_h}\nabla_h^2 + V_e(\mathbf{r}) + V_h(\mathbf{r}), \tag{2.1}$$

com os potenciais de confinamento

$$V_{e,h} = \begin{cases} 0, & \text{se} \quad r_{e,h} < R \\ \infty, & \text{se} \quad r_{e,h} > R \end{cases}. \tag{2.2}$$

onde R é o raio do ponto quântico. As soluções da hamiltoniana (2.1) para a função envelope podem ser escritas em forma normalizada como

$$\psi_{l,m,k}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{1}{j_{l+1}(kR)} j_l(k\rho)\, Y_l^m(\theta,\phi), \tag{2.3}$$

onde $j_l(\rho)$ são funções esféricas de Bessel e Y_l^m os harmônicos esféricos *. Os autovalores de energia são determinados a partir dos zeros das funções esféricas de Bessel $\alpha_{n,l}$

$$j_l(kR) = 0, \tag{2.4}$$

*Ver Apêndice A para maiores detalhes.

de onde $k = \alpha_{n,l}/R$. Os números quânticos l, m, n estão restritos aos valores $-l \leq m \leq l; l = 0, 1, 2, 3, \ldots; n = 1, 2, 3, \ldots$. Os valores de $E_{n,l}$ medidos desde o fundo da banda de condução são

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\alpha_{n,l}}{R}\right)^2. \tag{2.5}$$

O modelo apresentado anteriormente é útil para uma discussão qualitativa do problema do ponto quântico, mas não é apropriado para uma descrição detalhada das transições ópticas observadas experimentalmente [7].

Seguidamente apresentaremos o modelo desenvolvido por Ekimov *et al.* [1] para materiais com confinamento forte tal como o CdSe onde a inclusão da interação de Coulomb não é significativa e sua contribuição produz mudanças desprezíveis nas regras de seleção para as transições ópticas.

O espectro de energia eletrônico de um ponto quântico de barreiras finitas com inclusão de não-parabolicidade e com acoplamento spin-órbita Δ finito pode ser obtido a partir das seguintes expressões analíticas avaliadas em $\rho = R$

$$\begin{aligned}\frac{E + (E_g^S/2) + (2\Delta/3)}{E + (E_g^S/2) + \Delta}\frac{\partial}{\partial\rho}\ln\left[j_l(k_S\rho)\right] &= \frac{E + E_g^S/2}{E + E_g^G/2}\frac{\partial}{\partial\rho}\ln\left[n_l(k_G\rho)\right] \\ &\quad \times\frac{E + (E_g^G/2) + (2\Delta/3)}{E + (E_g^G/2) + \Delta},\end{aligned} \tag{2.6}$$

onde $n(\rho)$ são funções esféricas de Newmann e E_g^S, E_g^G, são os gaps do semicondutor (S) e da matriz de vidro (G) respectivamente, E, a energia medida a partir da metade do *gap* E_g e os parâmetros k_S e k_G para o material semicondutor e para o vidro são definidos como

$$k_{S,G}^2 = \frac{1}{\hbar^2|P|^2}\left[\pm E^2 \mp (E_g^{S,G}/2)^2\right]\frac{E + (E_g^{S,G}/2) + \Delta}{E + (E_g^{S,G}/2) + (2\Delta/3)}, \tag{2.7}$$

onde P é o elemento da matriz de Kane. Podemos simplificar as expressões anteriores se consideramos que o *gap* do material que constitui a matriz vítrea é significativamente maior que o *gap* do material semicondutor, neste caso o limite $k_G R >> 1$ (confinamento infinito) é válido. Dentro desta aproximação a equação (2.6) se reduz a

$$j_l(k_S R) = 0, \tag{2.8}$$

esta equação implica que a componente eletrônica da função envelope anula-se na superfície do ponto quântico e fornece a condição de contorno que usaremos para determinar os níveis eletrônicos confinados. De outro lado, é importante acrescentar os efeitos das bandas remotas na massa efetiva dos elétrons, neste caso a equação de Schrödinger para a função envelope $\psi(\mathbf{r})$ pode ser escrita na seguinte forma

$$\left\{1+2f+\frac{Ep}{3}\left[\frac{2}{E+E_g/2}+\frac{1}{E+(E_g/2)+\Delta}\right]\right\}\frac{p^2}{2m_0}\psi(\mathbf{r})=\left(\frac{E-E_g}{2}\right)\psi(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

onde $E_p = 2P^2 m_0$ e $2f$ é um parâmetro que mede a contribuição das bandas remotas na massa efetiva. Da equação anterior é possível definir a massa efetiva no fundo da banda de condução como sendo

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{m_0}\left[1+2f+\frac{Ep}{3}\left(\frac{2}{E_g}+\frac{1}{E_g+\Delta}\right)\right]. \quad (2.10)$$

As soluções da equação de Schrödinger (2.9) possuem, funcionalmente, a mesma forma que as soluções obtidas na aproximação de banda parabólica

$$\psi_{l,m,k}(\mathbf{r}) = A_l(k) j_l(k\rho) Y_l^m(\theta,\phi), \quad (2.11)$$

aqui $A_l(k)$ é a constante de normalização. Finalmente, substituindo as soluções (2.11) em (2.9) obtemos uma equação que permite determinar os níveis eletrônicos de um ponto quântico em termos do raio R

$$E_{n,l}=\left[1+2f+\frac{E_p}{3}\left(\frac{2}{E_{n,l}+E_g}+\frac{1}{E_{n,l}+E_g+\Delta}\right)\right]\frac{\hbar^2\alpha_{n,l}^2}{2m_0R^2}. \quad (2.12)$$

2.3 Espectro de energia de buracos em pontos quânticos esféricos

Em geral, a banda de condução em pontos quânticos apresenta poucos problemas e pode ser descrita dentro de modelos relativamente simples. No entanto a banda de valência apresenta maiores dificuldades, por exemplo em materiais tipo zincblende os orbitais tipo p característicos do topo da banda de valência, induzem degenerescência dos níveis de buraco. As bandas de valência, são em geral, classificadas de acordo com seu momento angular total, ou seja com a soma dos momentos angulares orbital e do spin. Portanto é possível caracterizar os estados da banda de valência por momentos angulares totais

$J = 1/2$ e $J = 3/2$ (degenerescência=4). Dependendo dos materiais estudados, os estados do topo da banda de valência são formados por estados $J = 3/2$ (característico da maioria dos materiais semicondutores II-VI e III-V) ou $J = 1/2$ (particularmente característico do CuCl).

Sercel e Vahala [3] estabelecem uma equivalência entre a aproximação da função envelope e um sistema de duas partículas associadas às funções de Bloch e à função envelope; os estados de Bloch são caracterizados por um momento angular J e a função envelope por um momento angular L, o momento angular total é definido como $F = L + J$. Efeitos de acoplamento entre bandas de condução e de valência são incluídos através da energia cinética do sistema de duas partículas. Na aproximação esférica[‡] o momento angular total F comuta com a hamiltoniana e fornece bons números quânticos para problemas com simetria central. A hamiltoniana da estrutura de bandas é desenvolvida na base de autofunções de momento angular total mediante uma transformação unitária que permite expressar os elementos da matriz $k \cdot p$ usualmente descrita na base $\{|J, J_z\rangle\}$ numa base esférica $\{|F, F_z; J, L\rangle\}$. Assim, a hamiltoniana obtida é diagonal por blocos, produzindo autoestados correspondentes às bandas de condução, valência e split-off [3]. As autofunções são uma superposição de funções de onda *bulk* sobre as quais se aplicam as condições de contorno correspondentes, obtendo-se as relações de dispersão que fornecem os níveis de energia permitidos. Em geral, a base esférica pode ser escrita

$$|\mathbf{K}; F; F_z; J, L\rangle = \sum_{J_z=-J}^{J} \sum_{L_z=-L}^{L} \langle J, J_z; L, L_z | F, F_z\rangle |J, J_z\rangle |\mathbf{K}; L, L_z\rangle, \tag{2.13}$$

o primeiro termo representa os coeficientes de Clebsch-Gordan para o acoplamento entre os momentos angulares J e L, os estados $|J, J_z\rangle$ são as funções de Bloch para o extremo da banda (*band-edge*) e a função envelope pode ser representada no espaço real como ondas esféricas

$$\langle \rho, \theta, \phi | \mathbf{K}; L, L_z\rangle = h_L(\mathbf{K}\rho) Y_L^{L_z}(\theta, \phi), \tag{2.14}$$

onde $h(\rho)$ é uma função esférica de Hankel e K é o número de onda radial. Os estados de buraco aparecem no sub-espaço caracterizado pelo momento angular total $F = \frac{3}{2}$ e

[‡]A aproximação esférica usual consiste em substituir os termos anisotrópicos da hamiltoniana $k \cdot p$ por um "média" esférica, se considerarmos que para valores pequenos de k, a simetria das funções de onda é esférica e estas funções possuem as mesmas propriedades que as autofunções do momento angular.

são degenerados com respeito à projeção do momento $F_z = \pm 1/2, \pm 3/2$. Considerando a sub-matriz $H_{3/2,\pm 3/2,\pm 1/2}$

$$H_{F=3/2} = \begin{bmatrix} E_v - \gamma_1 \frac{K^2}{2} & 2\gamma_2 \frac{K^2}{2} & 0 & 0 \\ 2\gamma_2 \frac{K^2}{2} & E_v - \gamma_1 \frac{K^2}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_v - (\gamma_1 - \frac{8}{5}\gamma_2)\frac{K^2}{2} & \frac{6}{5}\gamma_2 \frac{K^2}{2} \\ 0 & 0 & \frac{6}{5}\gamma_2 \frac{K^2}{2} & E_v - (\gamma_1 + \frac{8}{5}\gamma_2)\frac{K^2}{2} \end{bmatrix} \tag{2.15}$$

esta matriz é diagonal por blocos, onde a matriz superior corresponde a estados de paridade par e a matriz inferior representa estados de paridade ímpar. Os autoestados e autovalores obtidos são mostrados na seguinte tabela

Nível	L	Autovalores	Autoestados
par	$L = 0, 2$	$E_{HH} = E_v - (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_{HH}^2/2$ $E_{LH} = E_v - (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_{LH}^2/2$	$\|HH\rangle_{even} = \sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\|\frac{3}{2}, 0\rangle + \|\frac{3}{2}, 2\rangle\right\}$ $\|LH\rangle_{even} = \sqrt{\frac{1}{2}}\left\{\|\frac{3}{2}, 0\rangle - \|\frac{3}{2}, 2\rangle\right\}$
ímpar	$L = 1, 3$	$E_{HH} = E_v - (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_{HH}^2/2$ $E_{LH} = E_v - (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_{LH}^2/2$	$\|HH\rangle_{odd} = \sqrt{\frac{1}{10}}\left\{3\|\frac{3}{2}, 1\rangle + \|\frac{3}{2}, 3\rangle\right\}$ $\|LH\rangle_{odd} = \sqrt{\frac{1}{10}}\left\{\|\frac{3}{2}, 1\rangle - 3\|\frac{3}{2}, 3\rangle\right\}$

Tabela 2.1: Autovalores e autoestados $F = 3/2$

Em geral, tanto os estados de simetria par como o ímpar podem ser expressas como uma combinação linear de estados de buraco leve e buraco pesado

$$|\Psi\rangle = A|LH\rangle + B|HH\rangle, \tag{2.16}$$

onde A e B são constantes de normalização, as quais determinam as amplitudes das componentes de buraco leve e buraco pesado na função de onda total. Este modelo não inclui alguns efeitos tais como o acoplamento entre a banda de *split-off* e buracos pesados, não obstante inclui de uma forma simples o efeito de maior interesse na estrutura de buracos em pontos quânticos: o caráter híbrido dos níveis de buraco.

Para simplificar futuros cálculos, podemos escrever as funções de onda par e ímpar da

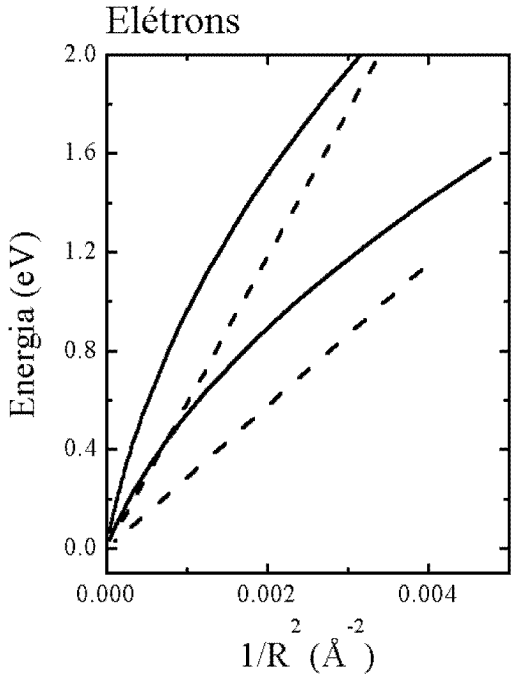

Figura 2.2: Energias de confinamento para os estados de banda de condução em pontos quânticos esféricos de CdSe em termos do raio do ponto. As linhas sólidas correspondem à aproximação de Ekimov para estados de banda de condução e as linhas tracejadas correspondem à aproximação de bandas parabólicas.

seguinte forma[†]

$$
\begin{aligned}
|\Psi\rangle_{even} &= \mathcal{A}_{even}|\frac{3}{2},0\rangle + \mathcal{B}_{even}|\frac{3}{2},2\rangle, \\
|\Psi\rangle_{odd} &= \mathcal{A}_{odd}|\frac{3}{2},1\rangle + \mathcal{B}_{odd}|\frac{3}{2},3\rangle,
\end{aligned}
$$

onde

$$
\begin{aligned}
\mathcal{A}_{even} &= \frac{A+B}{\sqrt{2}}, \\
\mathcal{B}_{even} &= \frac{-A+B}{\sqrt{2}}, \\
\mathcal{A}_{odd} &= \frac{A+3B}{\sqrt{10}},
\end{aligned}
$$

[†]Ver Apêndice B para detalhes das formas explícitas das funções base

$$\mathcal{B}_{odd} = \frac{-3A+B}{\sqrt{10}}.$$

Supondo que as autofunções anulam-se na superfície do ponto quântico $\langle \mathbf{r}|\Psi\rangle|_{\rho=R} = 0$, podemos deduzir as seguintes relações de dispersão para os estados pares e ímpares, respectivamente

$$\begin{aligned} j_0(k_{HH}R)j_2(k_{LH}R) + j_0(k_{LH}R)j_2(k_{HH}R) &= 0 \\ 9j_1(k_{HH}R)j_3(k_{LH}R) + j_1(k_{LH}R)j_3(k_{HH}R) &= 0 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Aplicaremos este formalismo a pontos quânticos esféricos de CdS e CdSe em matriz vítrea, onde é razoável supor que o potencial esférico de confinamento é infinito. Os parâmetros materiais foram extraídos da Ref. [47]. Na Fig. 2.2 mostramos os níveis confinados $l = 0$ e $l = 1$ calculados para estados de banda de condução como função do raio do ponto quântico. A Fig. 2.3 mostra as energias de confinamento para a banda de buracos ($F = 3/2$) com simetria par (linha sólida) ou ímpar (linha tracejada) em pontos quânticos esféricos em termos do raio do ponto quântico. É importante reafirmar que estes níveis não são correspondentes a estados puros do tipo buraco pesado (HH) ou buraco leve (LH) senão correspondem a estados híbridos gerados pelo confinamento quântico.

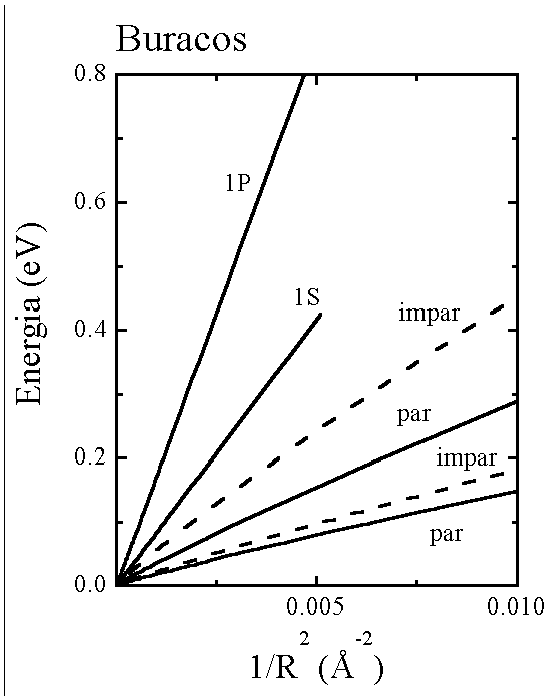

Figura 2.3: Energias de confinamento para os estados de banda de valência ($F = 3/2$) em pontos quânticos esféricos de CdSe em termos do raio do ponto. As linhas sólidas correspondem aos estados de simetria par e as linhas tracejadas a estados ímpares.

Capítulo 3

Elétrons em poços quânticos

3.1 Introdução

Resultados experimentais para determinar relaxações inter e intra-subbanda em poços quânticos mediante técnicas ópticas de resolução em tempo [48] mostram tempos de decaimento em transições inter-subbanda maiores que os calculados teoricamente. Discrepâncias mais importantes são observadas nas taxas devidas a fônons de interface do tipo AlAs [49]. As discrepâncias entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos podem ser atribuidas a efeitos não levados em conta nos trabalhos relatados, como por exemplo, os efeitos de não-parabolicidade na estrutura de bandas considerada. A determinação de taxas de transição elétron-fônon, dentro de um esquema de bandas razoavelmente realista, é totalmente justificada, particularmente em materiais onde a aproximação de banda parabólica torna-se inadequada tais como o InGaAs e o HgCdTe. Diversos esquemas tem sido propostos na literatura para levar em consideração efeitos não-parabólicos [50–52] em poços quânticos. Estes modelos são caracterizados, basicamente, pela relação de dispersão ($E - \mathbf{k}$) que descreve a não-parabolicidade das sub-bandas de energia e pela definição de condições de contorno apropriadas e massas efetivas. O formalismo para estes estudos teóricos está baseado no modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ proposto por Kane [53]. Existem diversas formulações deste método, que dependem do número de bandas que são incluídas e das condições de contorno usadas para descrever a continuidade das funções de onda ao longo das interfaces entre os diferentes materiais [54, 55]. Aplicaremos uma relação de

dispersão ($E - \mathbf{k}$), obtida a partir do modelo de Kane, que descreve razoavelmente bem a não-parabolicidade das bandas de condução particularmente em semicondutores II-VI. Aplicaremos esta relação de dispersão ao cálculo de níveis eletrônicos em poços quânticos de InGaAs-GaAs e HgCdTe-CdTe seguindo o método proposto por Nag e Mukhopadhyay [52].

3.2 Relação de dispersão e níveis de energia

Consideremos um poço quântico de largura L onde a direção de crescimento é escolhida na direção z. Os níveis de energia eletrônicos de um poço quântico podem ser determinados resolvendo a equação de Schrödinger para a função envelope $F_i(z)$

$$E(-i\nabla)F_i(z) + (E - V_i)F_i(z) = 0, \tag{3.1}$$

onde E é a energia total, V_i é a barreira de potencial característica dos sistemas tipo poço quântico. O operador $E(-i\nabla)$ é obtido a partir da relação de dispersão $E-k$ substituindo $-i\nabla$ por k. Em geral, a relação de dispersão pode sempre ser representada como uma série do tipo

$$E - V_i = \sum_n a_n k_i^{2n}, \tag{3.2}$$

por exemplo, a relação de dispersão de Kane que será usada ao longo do presente trabalho, dada por

$$k^2 = \frac{2m_i^*}{\hbar^2}(E - V_i)\left[1 + \alpha_i(E - V_i)\right] = \frac{2m^*}{\hbar^2}\gamma(E), \tag{3.3}$$

pode ser expressa como a série $E - V_i = a_1k^2 - \alpha a_1^2k^4 + 2\alpha^2a_1^3k^6 - \ldots$, onde α é o parâmetro de não-parabolicidade, $a_1 = \hbar^2/2m^*$, m_i^* é a massa efetiva e o índice i indica o poço ($i = W$) ou barreira ($i = B$). Escrevendo o operador $E(-i\nabla)$ para uma dispersão definida pela equação (3.2), substituindo na equação de Schrödinger (3.1) e supondo uma função envelope da forma $\exp(ikz)$, pode se mostrar que

$$\frac{1}{\hbar^2 k}\partial_k E\left[F_i(z)\partial_z F_i^*(z) - F_i^*(z)\partial_z F_i(z)\right] = \text{constante}. \tag{3.4}$$

Aqui podemos definir a magnitude

$$\frac{1}{m_v^*} = \frac{1}{\hbar^2 k}\partial_k E. \tag{3.5}$$

A equação (3.4) representa a condição para a continuidade da densidade de corrente de probabilidade. Esta condição quando combinada com a condição de continuidade da função envelope reproduz a condição de continuidade da derivada da função de onda ao longo da interface. Podemos resumir as condições de contorno

$$F_W(\pm L/2) = F_B(\pm L/2),$$

$$\frac{1}{m_{vW}}\frac{\partial F_W}{\partial z}_{z=\pm L/2} = \frac{1}{m_{vB}}\frac{\partial F_B}{\partial z}_{z=\pm L/2},$$

a primeira condição pode ser deduzida diretamente dos postulados da mecânica quântica e a segunda garante a continuidade da corrente de probabilidade. É importante mencionar que unicamente o uso da massa efetiva energética m_v definida em (3.5) garante a continuidade da corrente de probabilidade. A aplicação das condições de contorno produzem um conjunto de equações de autovalores para estados de simetria par e ímpar, respectivamente

$$\tan(k_W L/2) = r \tag{3.6}$$

$$\cot(k_W L/2) = -r \tag{3.7}$$

onde

$$r = \frac{m_{v,W} k_B}{m_{v,B} k_W}$$

e $k_W^2 = (2m_{e,W}/\hbar^2)E$, $k_B^2 = (2m_{e,B}/\hbar^2)(V - E)$. A massa efetiva m_e é definida de modo que a razão entre o momento $(\hbar k)^2$ e duas vezes esta massa representa a energia total do elétron

$$m_{e,i} = \frac{\hbar^2 k^2}{2(E - V_i)}, \tag{3.8}$$

a massa efetiva m_v pode ser definida tal que a razão entre o momento $\hbar k$ e m_v proporcione a velocidade do elétron. A partir das definições das massas efetivas depedentes da energia [Eqs. (3.5) e (3.8)] e a relação de dispersão de Kane (3.3), podemos expressar as massas efetivas como

$$m_{v,i} = \frac{\hbar^2 k}{\partial_k E} = m_i^* \left[1 + 2\alpha_i (E - V_i)\right],$$

$$m_{e,i} = \frac{\hbar^2 k^2}{2(E - V_i)} = m_i^* \left[1 + \alpha_i (E - V_i)\right],$$

onde $V_W = 0$ e $V_B = V$.

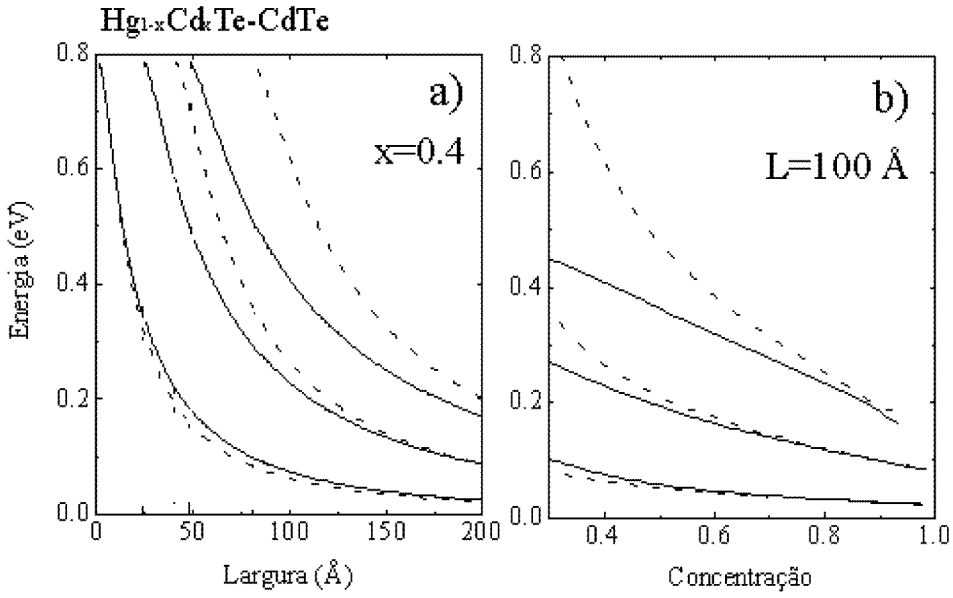

Figura 3.1: Energias de confinamento para os estados de banda de condução em poços quânticos de $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe em termos da largura de poço (a) e da concentração da liga (b).

Aplicaremos os resultados anteriores a poços quânticos do tipo $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. Os parâmetros materiais para o cálculo foram obtidos da Ref. [56] e da Ref. [57]. Informação complementar foi extraída da Ref. [47] e a Ref. [58]. Outros parâmetros tais como a dependência com a concentração das massas efetivas foram obtidas a partir de dados experimentais. A expressão para o parâmetro de não-parabolicidade foi obtida da Ref. [59]. Os parâmetros materiais mais relevantes apresentam-se na tabela (3.1)

A Fig. 3.1 mostra a dependência com a largura do poço (a) e com a concentração da liga (b) da energia do confinamento nas aproximações parabólica (linhas tracejadas) e não-parabólica (linhas sólidas). Pode-se observar que, em geral, os níveis são afetados de modo

Composto	Massa Efetiva (m_0)	Gap (eV)
$In_{1-x}Ga_xAs$	$0.025+0.045x$	$1.425\text{-}1.337(1\text{-}x)+0.270(1\text{-}x)^2$
InP	0.079	1.423
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	$-0.01305+0.1046x^{\times}$	$-0.25+1.59x+0.327x^3$
CdTe	0.091	1.667

$^{\times}$ válido para $x > 0.15$

Tabela 3.1: Parâmetros associados à estrutura eletrônica para poços quânticos $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe.

mais significativo quando estados mais altos em energia são envolvidos. Note que os efeitos da inclusão de bandas não-parabólicas é equivalente a um aumento do confinamento, este comportamento é importante para a interpretação das taxas de transição elétron-fônon.

Capítulo 4

Fônons ópticos em pontos quânticos esféricos

4.1 Introdução

Nos processos de decaimento radiativos, elétrons e buracos relaxam aos seus estados fundamentais emitindo fônons e finalmente recombinam emitindo fótons. Assim a eficiência da emissão de luz pode ser explicada em termos dos processos de relaxação de portadores. Em materiais semicondutores II-VI, o mecanismo de relaxação mais importante é via emissão de fônons ópticos através do acoplamento Fröhlich. No caso particular dos pontos quânticos, este canal de relaxação é significativamente afetado pelos efeitos de confinamento tri-dimensional. Outros processos importantes são a emissão de fônons longitudinais acústicos (LA), porém este processo é lento em comparação à emissão de fônons LO. Processos de segunda ordem, como emissão de um fônon LO acoplado a uma emissão ou absorção de fônon LA, podem também se tornar muito eficientes. Cálculos de taxas de transição para os processos anteriormente mencionados foram feitos sem levar em conta os efeitos do confinamento sobre os modos de fônon [20–22]. No caso particular dos fônons ópticos, a presença de interfaces gera novos canais de relaxação, como por exemplo via fônons de superfície (SO). Teoricamente o problema do espectro de fônons em sistemas semicondutores que apresentam confinamento tridimensional tem sido estudado dentro do modelo de continuidade dielétrica [11, 13–15, 60]. Modos transversais, longitudinais ópticos

e modos de superfície são previstos.

Por outro lado, modos polares ópticos em cristais mistos receberam muita atenção por parte de diversos autores, Scamarcio *et al.* [61] estudaram a dependência do acoplamento elétron–fônon-LO com o tamanho em microcristais de CdSSe, medidas com espetroscopia Raman foram feitas para estudar a interação Fröhlich com a concentração da liga [62]. No entanto, poucos trabalhos estudaram os processos de relaxação via acoplamento elétron-fônon em cristais mistos de dois-modos. Um dos nossos objetivos é tentar estender os cálculos de tempos de relaxação existentes para pontos quânticos formados em materiais ternários do tipo $A^1_{1-x}A^2_xB$, com dois modos tipo-A^1B (modo-1), e tipo-A^2B (modo-2). Portanto uma descrição dos modos ópticos em cristais mistos é necessária.

Mostraremos brevemente neste capítulo uma descrição dos modos vibracionais ópticos para pontos quânticos esféricos, dentro do modelo de continuidade dielétrica [13, 63, 10]. Este modelo tem sido aplicado extensamente no estudo da interação elétron-fônon em sistemas de baixa dimensão tipo poço quântico e super-redes. Aplicaremos nossos resultados a pontos quânticos de materiais binários como o CdS e CdSe e a compostos ternários como o CdSSe.

4.2 Modos ópticos

Consideremos um ponto quântico esférico de raio R caracterizado por uma função dielétrica ϵ_S numa matriz vítrea de função dielétrica ϵ_G. Dentro da aproximação de dielétrico contínuo para meios finitos, é possível deduzir um conjunto de modos ópticos tanto longitudinais como transversais caracterizados por frequências *bulk*. O caráter finito do meio semicondutor produz adicionalmente um conjunto de modos característicos dos sistemas com confinamento, estes modos são chamados de modos de interface ou de superfície e suas frequências são obtidas a partir da aplicação de condições de contorno sobre os deslocamentos iônicos. Nosso interesse está focalizado em materiais polares como o CdSe onde o mecanismo dominante de acoplamento com elétrons é a interação de Fröhlich, portanto os únicos modos relevantes são os modos longitudinal óptico (LO) e o modo óptico de superfície (SO).

Em semicondutores polares, os modos ópticos polarizam o material, gerando um campo

elétrico **E** e, associado a ele, um potencial eletrostático ϕ. Supondo que não existem cargas livres em ambos os materiais temos que a divergência do deslocamento elétrico **D** é sempre zero. Esta condição pode ser resumida na seguinte expressão

$$\epsilon_i(\omega)\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) = 0, \tag{4.1}$$

onde o índice $i = S, G$ pode representar o material semicondutor (S) ou a matriz vítrea (G). Esta equação possui duas soluções. A primeira para $\epsilon = 0$, descreve oscilações não-dispersivas com frequências ω_{LO} se assumirmos que a constante dielétrica pode ser escrita

$$\epsilon_i(\omega) = \epsilon_{\infty,i}\frac{\omega_{LO,i}^2 - \omega^2}{\omega_{TO,i}^2 - \omega^2}.$$

O potencial eletrostático associado a estes modos é essencialmente arbitrário e pode ser expresso em termos de uma base ortonormal de ondas esféricas

$$\phi(\mathbf{r}) = A_l j_l(qr) Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{4.2}$$

onde j_l é a função esférica de Bessel e Y_l^m os harmônicos esféricos, A_l é a constante de normalização e q é o número de onda do fônon. A aplicação de condicões de contorno eletrostáticas faz com que o potencial se anule tanto fora do ponto como na sua superfície. Portanto a condição $\phi(R) = 0$ permite encontrar os valores permitidos de q

$$j_l(qR) = 0. \tag{4.3}$$

Em príncipio, fônons podem escapar do nanocristal, dependendo do casamento das estruturas cristalinas dentro e fora do ponto quântico. Não obstante, no caso de pontos quânticos em matriz vítrea, devido às irregularidades da superfície e à estrutura amorfa do vidro, é razoável supor que não existe propagação coerente de fônons entre os dois meios, portanto a condição (4.3) é justificada.

A segunda solução, corresponde a $\nabla^2\phi = 0$ e descreve os modos de interface e as soluções podem ser escritas como

$$\phi(\mathbf{r}) = B_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \varphi) \qquad r < R, \tag{4.4}$$

$$\phi(\mathbf{r}) = C_{lm} r^{-l-1} Y_l^m(\theta, \varphi) \qquad r > R. \tag{4.5}$$

As condições de contorno eletrostáticas usuais* aplicadas a estes modos levam à seguinte relação para as frequências dos modos de superfície (SO)

$$\frac{\epsilon_S(\omega)}{\epsilon_G(\omega)} = -1 - \frac{1}{l} \qquad l = 1, 2, 3, \ldots . \tag{4.6}$$

É importante notar que $l = 0$ não é um modo de superfície permitido e que as autofrequências são independentes de m. Assumindo que a constante dielétrica do meio exterior ao ponto quântico é independente da frequência, podemos determinar uma expressão para as frequências dos modos de superfície

$$\omega_{SO} = \left[\frac{\epsilon_{\infty,S} l \omega_{LO,S}^2 + \epsilon_G (l+1) \omega_{TO,S}^2}{l \epsilon_{\infty,S} + \epsilon_G (l+1)} \right]^{1/2}, \tag{4.7}$$

onde $\epsilon_{\infty,S}$ é a constante dielétrica de alta frequência para o material semicondutor, $\omega_{LO,S}$ e $\omega_{TO,S}$ são as frequências *bulk* LO e TO do material semicondutor. A Fig. 4.1 mostra as frequências calculadas para modos de superfície para um ponto quântico de CdSe de R=40 Å para diversos valores do número quântico l.

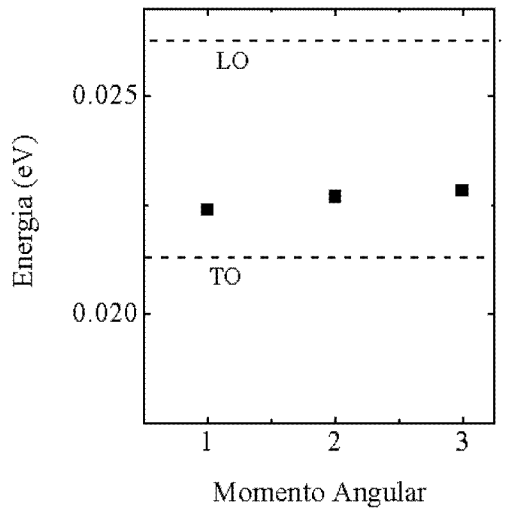

Figura 4.1: Frequências dos modos ópticos de superfície para um ponto quântico de CdSe em termos do número quântico l. As linhas pontilhadas representam as frequências *bulk* LO e TO.

*Continuidade da componente tangencial do campo elétrico e da componente normal do deslocamento elétrico

Os efeitos de confinamento no espectro de fônons de pontos quânticos esféricos de CdTe foram estudados experimentalmente por de Paula *et al.* [23]. Os resultados das medidas de espalhamento Raman ressonante (Fig. 4.2) mostram claramente modos longitudinais ópticos e modos de superfície. As frequências dos modos de superfície observados são bem descritas pela equação 4.7.

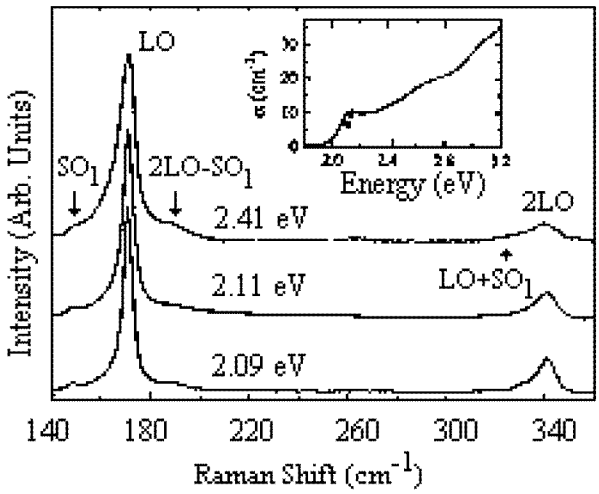

Figura 4.2: Espectro Raman a 10 K para diferentes energias de excitação. Os modos SO_1 correspondem a modos de superfície com $l = 1$.

Devemos salientar, que devido à natureza eletrostática dos modos ópticos, o uso de condições de contorno eletrostáticas apenas, como a continuidade da componente normal do deslocamento elétrico e a continuidade do potencial associado ao fônon, é plenamente justificado.

Usando as expressões anteriores e baseados nas equações dinâmicas para os deslocamentos da rede cristalina, podemos obter a hamiltoniana H_0 e os deslocamentos iônicos relativos $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ dos modos de fônon para uma nanoesfera semicondutora

$$H_0 = \sum_{j,k} \hbar\omega_k^j \left(a_k^{j\dagger} a_k^j + \frac{1}{2} \right), \tag{4.8}$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{j,k} u_k^j \left[\mathbf{N}_k^j(\mathbf{r}) a_k^j + \mathbf{N}_k^{j*}(\mathbf{r}) a_k^{j\dagger} \right], \tag{4.9}$$

onde a_k^j e $a_k^{j\dagger}$ são os correspondentes operadores de aniquilação e criação de fônon, j representa o tipo de modo (LO ou SO) e k em geral simboliza um conjunto de números quânticos

característicos do modo. Para o modo LO este índice inclui o número quântico principal n, o momento angular l e sua projeção m. Os modos de superfície são caracterizados unicamente por l e m. A determinação das constantes de normalização e as amplitudes dos deslocamentos é padrão e os detalhes deste procedimento podem ser vistos no trabalho de Klein *et al.* [13], Li e Chen [15] e Nomura e Kobayashi [11]. As constantes de normalização são

$$u_k^{LO} = \frac{1}{\alpha_{n,l} j_{l+1}(\alpha_{n,l})} \left(\frac{\hbar}{R\mu\omega_{LO}} \right)^{1/2},$$

para modos confinados LO, e

$$u_k^{SO} = \left(\frac{\hbar}{2lR\mu\omega_{SO}} \right)^{1/2},$$

para os modos de superfície. Nas equações anteriores, $\alpha_{n,l}$ são os zeros das funções esféricas de Bessel de ordem l e μ representa a massa iônica reduzida de uma célula unitária. Os vetores $\mathbf{N}_k^j$ são

$$\mathbf{N}_k^{LO}(\mathbf{r}) = \nabla \left[j_l \left(\alpha_{n,l} \frac{r}{R} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \right],$$

para modos ópticos confinados LO, e

$$\mathbf{N}_k^{SO}(\mathbf{r}) = \nabla \left[\left(\frac{r}{R} \right)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \right],$$

para os modos de superficie. Aqui ∇ é o operador gradiente em coordenadas esféricas. Exemplos de modos confinados LO e de superfície em pontos quânticos esféricos são mostrados nas Figs. 4.3 e 4.4. Note que o modo de superfície é fortemente localizado na interface, e paulatinamente, vai se tornando evanescente fora da superfície do ponto.

4.3 Fônons ópticos em pontos quânticos baseados em ligas ternárias

Estudaremos o caso da liga polar $CdS_{1-x}Se_x$ onde a interação de Fröhlich é o acoplamento dominante. É importante mencionar que os compostos ternários oferecem a possibilidade de ajustar certas propriedades físicas, particularmente os processos de relaxação através de uma apropriada escolha da composição.

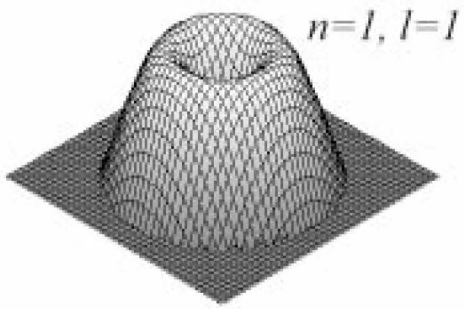

Figura 4.3: Potenciais eletrostáticos correspondentes a modos confinados LO em pontos quânticos esféricos de CdSe

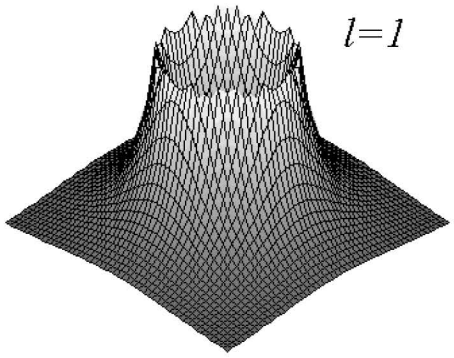

Figura 4.4: Potenciais eletrostáticos correspondentes a modos ópticos de superfície em pontos quânticos esféricos de CdSe

A função dielétrica para um composto binário pode ser escrita como

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{X}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \tag{4.10}$$

onde o fator de polarizabilidade é definido por

$$X = \epsilon_\infty \left(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2\right), \tag{4.11}$$

e se comprova facilmente que a função dielétrica é

$$\epsilon = \epsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} \tag{4.12}$$

Podemos generalizar os resultados anteriores para o caso de uma liga ternária com dois modos de oscilação. Supondo que na liga as polarizações induzidas pelas oscilações iônicas

preservam a linearidade ou, equivalentemente, supondo que não existem efeitos de mistura entre os modos tipo-A^1B e tipo-A^2B, é possível escrever a função dielétrica da liga como sendo

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{X_1}{\omega_{TO1,a}^2 - \omega^2} + \frac{X_2}{\omega_{TO2,a}^2 - \omega^2}. \tag{4.13}$$

Os parâmetros de polarizabilidade são

$$X_1 = (1-x)\epsilon_{\infty 1}\left(\omega_{LO1,b}^2 - \omega_{TO1,b}^2\right), \tag{4.14}$$

$$X_2 = x\epsilon_{\infty 2}\left(\omega_{LO2,b}^2 - \omega_{TO2,b}^2\right), \tag{4.15}$$

onde o índice a se refere à liga e o índice b representa os elementos binários. O índice 1 representa os modos tipo-A^1B e o índice 2 representa os modos tipo-A^2B. As frequências LO são as soluções da equação de segunda ordem em ω^2, obtida a partir de $\epsilon = 0$

$$\omega_{LO1,a}^2 = \frac{1}{2}\left[(E_1 + E_2) - 4X_1^{'}X_2^{'}\right], \tag{4.16}$$

$$\omega_{LO2,a}^2 = \frac{1}{2}\left[(E_1 + E_2) + 4X_1^{'}X_2^{'}\right], \tag{4.17}$$

onde $E_i = \omega_{TOi,a}^2 + \frac{X_i}{\epsilon_\infty} = \omega_{TOi,a}^2 + X_i^{'}$ and $X_i^{'} = \frac{X_i}{\epsilon_\infty}$. A permissividade de alta frequência da liga possue uma relação linear com as permissividades dos compostos binários

$$\epsilon_\infty = x\epsilon_{\infty 2} + (1-x)\epsilon_{\infty 1}. \tag{4.18}$$

Com auxílio das frequências (4.16) e (4.17), a função dielétrica para a liga [Eq.(4.13)]pode ser escrita

$$\epsilon = \epsilon_\infty \frac{\left(\omega^2 - \omega_{LO1,a}^2\right)\left(\omega^2 - \omega_{LO2,a}^2\right)}{\left(\omega^2 - \omega_{TO1,a}^2\right)\left(\omega^2 - \omega_{TO2,a}^2\right)}. \tag{4.19}$$

Aqui, os fatores de polarizabilidade podem ser expressos por

$$X_1 = \epsilon_\infty \frac{\left(\omega_{LO1,a}^2 - \omega_{TO1,a}^2\right)\left(\omega_{LO2,a}^2 - \omega_{TO1,a}^2\right)}{\left(\omega_{TO2,a}^2 - \omega_{TO1,a}^2\right)}, \tag{4.20}$$

$$X_2 = \epsilon_\infty \frac{\left(\omega_{TO2,a}^2 - \omega_{LO1,a}^2\right)\left(\omega_{LO2,a}^2 - \omega_{TO2,a}^2\right)}{\left(\omega_{TO2,a}^2 - \omega_{TO1,a}^2\right)}. \tag{4.21}$$

Em geral, as frequências dos modos de interface em pontos quânticos esféricos são dadas pela equação (4.6) [63]. Para o caso de ligas ternárias de dois modos, usamos a função dielétrica definida em (4.19)

$$\epsilon_\infty \frac{\left(\omega^2 - \omega_{LO1,a}^2\right)\left(\omega^2 - \omega_{LO2,a}^2\right)}{\left(\omega^2 - \omega_{TO1,a}^2\right)\left(\omega^2 - \omega_{TO2,a}^2\right)} = -\frac{(l+1)}{l}\epsilon_G \tag{4.22}$$

ou

$$\frac{\left(\omega^2 - \omega_{LO1,a}^2\right)\left(\omega^2 - \omega_{LO2,a}^2\right)}{\left(\omega^2 - \omega_{TO1,a}^2\right)\left(\omega^2 - \omega_{TO2,a}^2\right)} = F, \tag{4.23}$$

onde

$$F = -\frac{(l+1)}{l}\frac{\epsilon_G}{\epsilon_\infty}. \tag{4.24}$$

Resolvendo (4.23) para ω^2, obtemos as seguintes soluções

$$\omega_{S,i}^2 = \frac{-B \mp \left[B^2 - 4AC\right]^{1/2}}{2A}, \tag{4.25}$$

aqui, o índice S representa os modos de superficie e o sinal superior corresponde a $\omega_{S,1}^2$ e o sinal inferior corresponde a $\omega_{S,2}^2$. Também

$$A = (1 - F) \tag{4.26}$$

$$B = (\omega_{TO1,a}^2 + \omega_{TO2,a}^2)F - (\omega_{LO1,a}^2 + \omega_{LO2,a}^2) \tag{4.27}$$

$$C = \omega_{LO1,a}^2\omega_{LO2,a}^2 - \omega_{TO1,a}^2\omega_{TO2,a}^2 F. \tag{4.28}$$

Na Fig. 4.5 mostramos as frequências dos modos ópticos *bulk* em cristais mistos de $CdS_{1-x}Se_x$ em termos da concentração x. As frequências representadas por SO correspondem às frequências calculadas para os modos de superfície para $l = 1, 2, 3$.

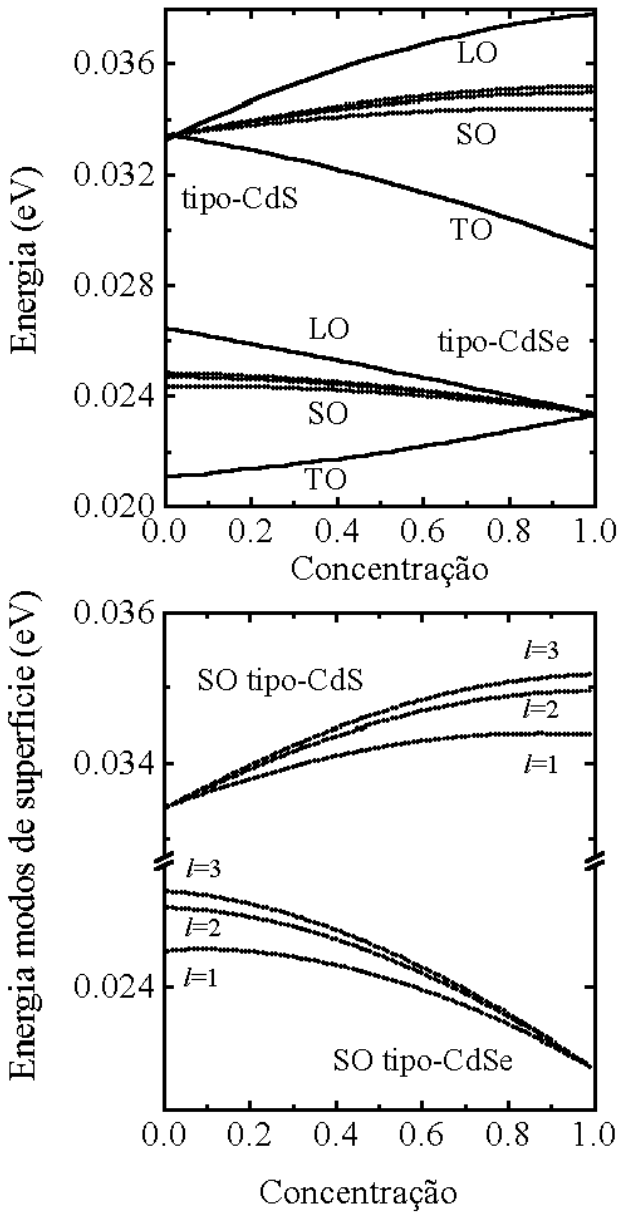

Figura 4.5: Frequências dos modos ópticos para uma liga de $CdS_{1-x}Se_x$ em termos da concentração x. As frequências SO representam os modos de superfície para pontos quânticos esféricos. Na parte inferior da figura se mostra com mais detalhe estes modos para diversos índices l.

Capítulo 5

Fônons acústicos em pontos quânticos esféricos

5.1 Introdução

A interação entre elétrons e vibrações acústicas tem uma especial importância no contexto da relaxação de portadores fotoexcitados em nanoestruturas semicondutoras. Fônons acústicos em pontos quânticos esféricos tem sido estudados teoricamente a partir do modelo de Lamb para uma esfera elástica e homogênea. Takagahara [64] deduz modos esferoidais e torsionais para um ponto semicondutor de CdSe e estuda os principais mecanismos de acoplamento com elétrons. A maior contribuição aos processos de acoplamento entre portadores e modos acústicos é devida a modos totalmente longitudinais ou totalmente transversais. Stroscio *et al.* [65] estudam este aspecto e deduzem expressões analíticas para os modos acústicos chamados *breathing mode*, os quais são modos de compressão ou dilatação, e para os modos totalmente transversais (*shear modes*). Os modos longitudinais puros dão uma contribuição dominante quando acoplados a portadores via potencial de deformação e os modos totalmente transversais são de interesse nos processos de acoplamento piezoelétrico. O caráter quantizado dos modos acústicos em pontos quânticos semicondutores tem sido estudado experimentalmente via espalhamento Raman por Duval *et al.*[24] e Saviot *et al.*[66]. Medidas de espalhamento Raman de baixa frequência mostram também os efeitos da quantização dos modos acústicos em pontos quânticos metálicos [67]. Estas

observações experimentais foram explicadas consistentemente com a teoria de Lamb.

Neste capítulo apresentaremos os aspectos formais da teoria de Lamb para vibrações acústicas de uma esfera homogênea e contínua. Mostraremos expressões analíticas para os modos acústicos quantizados longitudinais puros e calcularemos as correspondentes autoenergias.

5.2 Vibrações acústicas em pontos quânticos

As propriedades acústicas de um ponto quântico podem ser descritas em termos das vibrações elásticas de uma esfera homogênea; podemos supor que o nanocristal é esférico e totalmente isotrópico. Por razões de simplicidade, não levaremos em conta efeitos de anisotropia das constantes elásticas. Dentro das considerações anteriores, as vibrações de uma esfera isotrópica podem ser descritas partindo da seguinte equação de movimento

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u}, \tag{5.1}$$

onde $\mathbf{u}$ é o deslocamento da rede, ρ é a densidade do material e λ e μ são as chamadas constantes de Lamé. Podemos definir dois vetores $\mathbf{u}_L$ e $\mathbf{u}_T$ que possuam as seguintes propriedades

$$\nabla \times \mathbf{u}_L = 0, \tag{5.2}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_T = 0. \tag{5.3}$$

Em geral, o deslocamento pode ser escrito como sendo

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_L + \mathbf{u}_T. \tag{5.4}$$

Substituindo esta solução na Eq. 5.1 obtemos um conjunto de duas equações para as componentes longitudinal ($\mathbf{u}_L$) e transversal ($\mathbf{u}_T$) do deslocamento da rede.

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}_L}{\partial t^2} - c_L^2 \nabla^2 \mathbf{u}_L = 0, \tag{5.5}$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}_T}{\partial t^2} - c_T^2 \nabla^2 \mathbf{u}_T = 0. \tag{5.6}$$

Nestas expressões, $c_L^2 = (\lambda + 2\mu)/\rho$ e $c_T^2 = \mu/\rho$, são as velocidades de propagação das ondas longitudinais e transversais respectivamente. No caso longitudinal, o deslocamento

do meio e a direção de propagação coincidem. No caso transversal, o deslocamento das partículas e a direção de propagação são mutuamente ortogonais. A Fig. 5.1 representa esquematicamente a polarização e a propagação das ondas longitudinais e transversais.

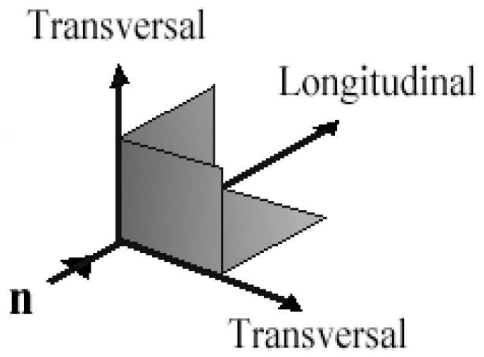

Figura 5.1: Esquema de propagação das ondas acústicas longitudinais e transversais em sólidos.

Para chegar a uma forma mais conveniente para as equações de propagação, expressamos os campos vetoriais em termos de um potencial escalar para o deslocamento longitudinal e um potencial vetorial para o deslocamento transversal

$$\mathbf{u}_L = \nabla\Pi \qquad \text{e} \qquad \mathbf{u}_T = \nabla \times \mathbf{F}. \tag{5.7}$$

Com isto temos

$$\frac{\partial^2\Pi}{\partial t^2} - c_L^2\nabla^2\Pi = 0, \tag{5.8}$$

$$\frac{\partial^2\mathbf{F}}{\partial t^2} - c_T^2\nabla^2\mathbf{F} = 0. \tag{5.9}$$

Para o caso de coordenadas curvilíneas, a equação de onda para o potencial vetorial $\mathbf{F}$ [Eq. (5.9)] é estritamente um conjunto de três equações acopladas. Para evitar as dificuldades que isto representa, podemos escrever o potencial vetorial $\mathbf{F}$ como uma soma de dois vetores mutuamente normais

$$\mathbf{F} = \mathbf{e}_r\psi + l\nabla \times (\mathbf{e}_r\chi)\,, \tag{5.10}$$

onde $\mathbf{e}_r$ é um vetor unitário na direção radial e l é um parâmetro com dimensões de longitude. As funções escalares ψ e χ dependem das coordenadas radiais, angulares e do

tempo. Das equações (5.9) e (5.10) obtemos duas equações funcionalmente equivalentes e desacopladas

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - c_T^2 \nabla^2 \psi = 0, \tag{5.11}$$

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} - c_T^2 \nabla^2 \chi = 0. \tag{5.12}$$

O deslocamento associado pode ser expresso da seguinte forma

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_L + \mathbf{u}_T = \mathbf{L} + \mathbf{M} + \mathbf{N}, \tag{5.13}$$

onde

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \mathbf{u}_L = \nabla \Pi, \\ \mathbf{M} &= \nabla \times (\mathbf{e}_r \psi)\,, \\ \mathbf{N} &= \nabla \times \nabla \times (\mathbf{e}_r \chi)\,., \end{aligned} \tag{5.14}$$

É importante notar que o vetor $\mathbf{M}$ representa um deslocamento estritamente transversal.

No caso de um ponto quântico de simetria esférica, existem duas classes de modos acústicos, chamados modos esferoidais (*spheroidal modes*) e torsionais (*torsional modes*). Os modos esferoidais possuem um caráter misto e podem ser representados como uma combinação linear de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{N}$. Os modos torsionais são puramente transversais e estão relacionados com a componente vetorial $\mathbf{M}$. Tanto os modos esferoidais como os modos transversais podem ser expandidos em termos de funções harmônicas vetoriais. As Figs. 5.2 e 5.3 representam esquematicamente os modos presentes em um ponto quântico esférico.

No que segue, prestaremos atenção aos modos esferoidais. Mais explicitamente, os deslocamentos associados aos modos esferoidais podem ser escritos da seguinte forma

$$\mathbf{u}_S = A \nabla \Pi + B \nabla \times \nabla \times (\mathbf{e}_r r \chi)\,, \tag{5.15}$$

onde A e B são constantes de normalização dependentes da frequência. É importante notar que tanto Π como χ tem a mesma forma algébrica, já que ambas obedecem funcionalmente à mesma equação de onda

$$\nabla^2 \mathcal{F} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial t^2}, \tag{5.16}$$

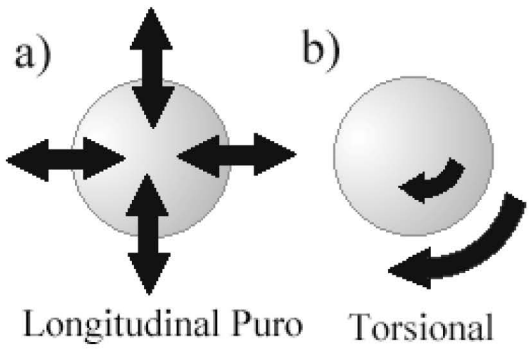

Figura 5.2: Representação esquemática dos deslocamentos da rede para (a) o primeiro modo esferoidal e (b) modo transversal em um ponto quântico de simetria esférica.

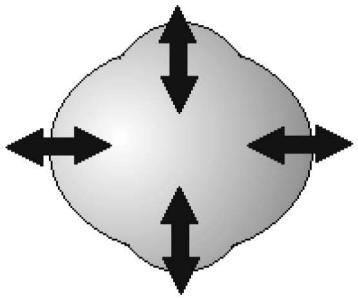

Figura 5.3: Representação esquemática do primeiro modo acústico misto.

onde para $\mathcal{F} = \Pi$ temos $c = c_L$ e para $\mathcal{F} = \chi$ temos $c = c_T$, onde L (T) representa a componente longitudinal (transversal) do modo esferoidal. $\mathcal{F}$ em geral pode ser representada como

$$\mathcal{F} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} b_l(kr) P_l^m(\cos\theta) e^{\pm im\phi} e^{-i\omega t}. \tag{5.17}$$

Aqui P_l^m são os polinômios associados de Legendre, ω é a frequência circular e o número de onda $k = \omega/c$. Por outro lado, $b_l(kr)$ é uma função esférica de Bessel, cuja escolha depende da natureza física do problema.

Em problemas acústicos, existem duas condições de contorno que devem ser satisfeitas quando existem interfaces entre dois meios sólidos. A primeira tem a ver com a continuidade da velocidade dos deslocamentos através da superfície da interface

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2. \tag{5.18}$$

Adicionalmente, é exigido que a componente normal do campo de tensões **T** seja contínua através da interface

$$\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{n} = \mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{n} \tag{5.19}$$

Para determinar o campo T (*stress*) é necessário conhecer o campo S (*strain*). Estas duas magnitudes são diretamente proporcionais e estão relacionadas pela lei de Hook, que pode ser escrita em forma matricial

$$T_I = c_{IJ} S_J, \qquad I, J = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \tag{5.20}$$

onde c_{IJ} é a matriz de estrutura do material. Explicitamente

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} \tag{5.21}$$

onde

$$\begin{aligned} T_1 &= T_{rr} \\ T_2 &= T_{\theta\theta} \\ T_3 &= T_{\phi\phi} \\ T_4 &= T_{\theta\phi} \\ T_5 &= T_{r\phi} \\ T_5 &= T_{r\theta} \end{aligned}$$

Os deslocamentos acústicos **u** estão relacionados com o *strain* S de acordo com a seguinte expressão

$$\mathbf{S} = \nabla_s \mathbf{u}, \tag{5.22}$$

onde ∇_s, para o caso particular das coordenadas esféricas, é escrito da seguinte forma

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{1}{r} & \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} & 0 \\ \frac{1}{r} & \frac{1}{r}\cot\theta & \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} \\ 0 & \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} & \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r}\cot\theta \\ \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} & 0 & \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \\ \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_r \\ \\ u_\theta \\ \\ u_\phi \end{bmatrix} \tag{5.23}$$

onde

$$\begin{aligned} S_1 &= S_{rr} \\ S_2 &= S_{\theta\theta} \\ S_3 &= S_{\phi\phi} \\ S_4 &= 2S_{\theta\phi} \\ S_5 &= 2S_{r\phi} \\ S_5 &= 2S_{r\theta} \end{aligned}$$

Usando as equações (5.14), e depois de alguma álgebra, é possível determinar as componentes do deslocamento acústico em coordenadas esféricas

$$u_r = \frac{\partial \Pi}{\partial r} + \left[\frac{\partial^2 (r\chi)}{\partial r^2} - r\nabla^2 \chi\right] \tag{5.24}$$

$$u_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial \Pi}{\partial \theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial (r\psi)}{\partial \phi} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2 (r\chi)}{\partial r \partial \theta} \tag{5.25}$$

$$u_\phi = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial \Pi}{\partial \theta} - \frac{1}{r}\frac{\partial (r\psi)}{\partial \theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial^2 (r\chi)}{\partial r \partial \phi} \tag{5.26}$$

Finalmente, com este conjunto de equações, podemos formular apropriadamente as condições de contorno (5.18) e (5.19), para as diversas situações de interesse. As equações que definem os autovalores para os modos esferoidais podem se expressar da forma seguinte

$$\begin{pmatrix} a_{l,m} & b_{l,m} \\ c_{l,m} & d_{l,m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0, \tag{5.27}$$

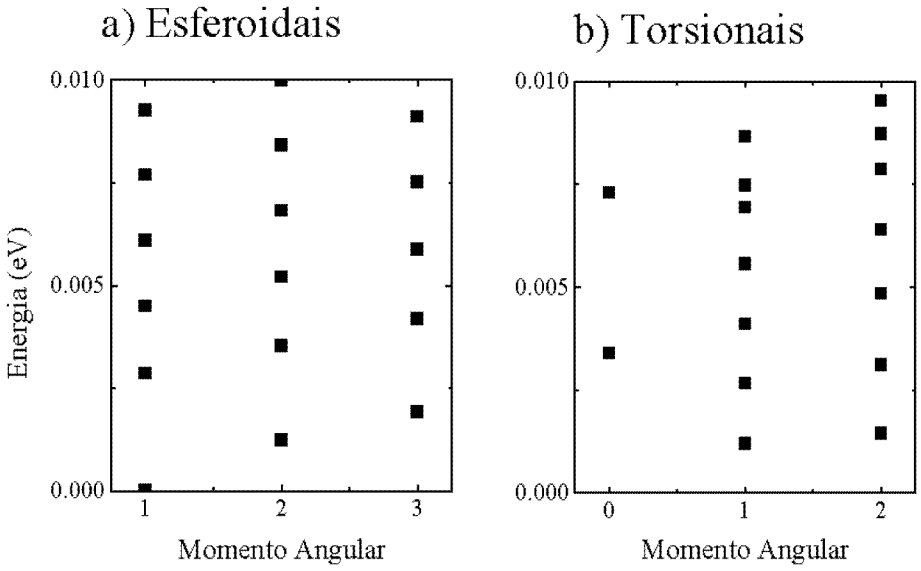

Figura 5.4: Espectro de energias dos modos esferoidais (a) e torsionais (b) para um ponto quântico esférico de CdSe em termos do momento angular l.

aqui A e B são as constantes de normalização definidas na equação 5.15, e

$$a = -\sigma^2 \frac{\omega}{c_L} R j_l\left(\frac{\omega}{c_L}R\right) + 2(l+2) j_{l+1}\left(\frac{\omega}{c_L}R\right), \tag{5.28}$$

$$b = l\frac{\omega}{c_T} R j_l\left(\frac{\omega}{c_T}R\right) + 2l j_{l+1}\left(\frac{\omega}{c_T}R\right), \tag{5.29}$$

$$c = -\sigma^2 \frac{\omega}{c_L} R j_l\left(\frac{\omega}{c_L}R\right) + 2(l-1) j_{l-1}\left(\frac{\omega}{c_L}R\right), \tag{5.30}$$

$$d = (l+1)\left[2(l-1) j_{l-1}\left(\frac{\omega}{c_T}R\right) - \frac{\omega}{c_T} R j_l\left(\frac{\omega}{c_L}R\right)\right], \tag{5.31}$$

onde $\sigma = c_L/c_T$. Para o caso dos modos totalmente longitudinais $l = m = 0$, a equação anterior deve ser substituída por

$$c_{11}\frac{\partial^2}{\partial r^2} j_0\left(\frac{\omega}{c_L}r\right) + \frac{2c_{12}}{r}\frac{\partial}{\partial r} j_0\left(\frac{\omega}{c_L}r\right) = 0, \tag{5.32}$$

e calculada em $r = R$.

Um espectro de energias para fônons acústicos esferoidais (a) e torsionais* (b) para um ponto quântico de CdSe de 40 Å é apresentado na Fig. 5.4.

*obtidos a partir da relação: $\omega/c_T r\partial_r j_l(\omega/r) - j_l(\omega/r)$, em $r = R$

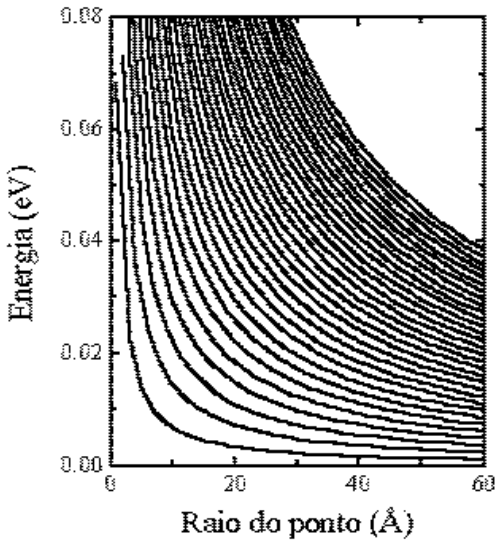

Figura 5.5: Espectro de energias da "família" de modos *breathing* para um ponto quântico esférico de CdSe em termos do raio R.

A variação do espectro de energia dos modos totalmente longitudinais (*breathing modes*) em termos do raio R do ponto quântico é mostrado na Fig. 5.5.

Capítulo 6

Interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos

6.1 Introdução

Em compostos semicondutores a interação de portadores com fônons longitudinais ópticos tipicamente produz altas taxas de espalhamento inelástico de portadores assim como intenso acoplamento entre elétrons e fônons. Esta interação controla fenômenos tais como esfriamento (cooling) de portadores fotoexcitados em escalas de tempo ultrarápidas e propriedades de transporte à temperatura ambiente. Para descrever as vibrações ópticas, o modelo dielétrico contínuo, discutido no capítulo 4, será usado nesta seção. Neste modelo não são levadas em conta as pequenas dispersões dos modos *bulk* e os modos obtidos finalmente podem ser classificados em confinados e superficiais. Uma vantagem deste modelo contínuo consiste em que é possível obter expressões analíticas para as interações elétron-fônon. De outro lado, o acoplamento entre portadores e fônons acústicos pode ser um elemento chave no processo de relaxação de portadores. Recentemente, foi sugerido que processos de relaxação por emissão de fônons acústicos devem ser considerados em pontos quânticos onde, como consequência da quantização de portadores e fônons, é possível esperar uma significativa redução das taxas de relaxação (*phonon bottleneck*). O mais importante mecanismo de espalhamento elétron-fônon é devido à interação por potencial de deformação. Em materiais isotrópicos, unicamente os modos longitudinais se acoplam

com elétrons via potencial de deformação. Recentemente, outros mecanismos de acoplamento com modos acústicos têm sido sugeridos, como por exemplo, o acoplamento por deformação macroscópica. Este mecanismo origina-se a partir das vibrações que os modos acústicos produzem nas heterointerfaces, gerando uma modulação adicional das energias de quantização. Neste capítulo serão discutidos os principais aspectos teóricos do acoplamento Fröhlich para modos ópticos e os principais processos de acoplamento com fônons acústicos em pontos quânticos.

6.2 Acoplamento Fröhlich

A interação elétron-fônon tem uma dependência linear com a deformação da rede cristalina. Em materiais polares, estas deformações geralmente destroem a neutralidade local de carga elétrica, e produzem polarizações elétricas e campos elétricos macroscópicos de longo-alcance, com os quais os elétrons interagem,

$$\mathbf{E}_{LO} = -F\mathbf{u}_{LO}.$$

Aqui F é um termo de proporcionalidade que, em geral, depende da frequência do modo óptico, $\mathbf{u}$ é a amplitude do modo e definido como o deslocamento relativo dos íons positivos e negativos. Os campos elétricos longitudinais $\mathbf{E}_{LO}$ podem ser expressos em termos de um potencial escalar $\phi_{LO} \propto u_{LO}$. A interação entre um portador de carga $|e|$ e este potencial macroscópico é usualmente conhecida como interação de Fröhlich. A hamiltoniana para esta interação é dada por $H_F = |e|\,\phi_{LO}$.

6.2.1 Interação elétron-fônon-confinado em pontos quânticos esféricos

De acordo com o modelo apresentado no capítulo 4, podemos escrever a hamiltoniana de Fröhlich para modos ópticos confinados como

$$H_F^C = \sum_{l,m}\sum_{q} C_l(q) j_l(q\rho) Y_l^m(\theta,\phi)\left[a_{l,m,q} + (-1)^m a_{l,m,-q}^{\dagger}\right], \tag{6.1}$$

onde C_l é

$$C_l(q) = \left(\frac{2\pi e^2 \hbar\omega_{LO} B_q^2}{q^2}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right)^{1/2}, \tag{6.2}$$

e

$$B_q^{-2} = \frac{R^3}{3}\, j_{l+1}^2(qR), \tag{6.3}$$

onde q é obtido a partir da condição (4.3); $l = 0, 1, \ldots, m = -l, \ldots, l$, são números quânticos que definem um modo de oscilação, ρ é a coordenada radial, θ e ϕ são coordenadas angulares, R é o raio do ponto quântico e ϵ_∞ e ϵ_0 são as constantes dielétricas de alta frequência e estática respectivamente.

Das equações (2.11) e (6.1) obtemos uma expressão para o elemento de matriz da transição eletrônica com emissão de fônon longitudinal óptico

$$\begin{aligned} M_{k\to k'} &= \langle \psi_{k'}(\mathbf{r}), N_q + 1 | H_F^C | \psi_k(\mathbf{r}), N_q \rangle = & (6.4)\\ & A_{L'}(k') A_L(k) \sum_{l,m} \sum_q C_l(q) \langle j_{L'}(k'\rho) | j_l(q\rho) | j_L(k\rho) \rangle \times & (6.5)\\ & \langle Y_{L'}^{L'_z}(\theta,\phi) | Y_l^m(\theta,\phi) | Y_L^{L_z}(\theta,\phi) \rangle \, (N_q+1)^{1/2} . \end{aligned}$$

Podemos usar a seguinte notação para as integrais de *overlap* radial

$$I_{k',k}(\rho) = \int_0^R \rho^2 d\rho j_{L'}(k'\rho) j_l(q\rho) j_L(k\rho), \tag{6.6}$$

e angular

$$I_\Omega = \int_\Omega d\Omega Y_{L'}^{L'_z *}(\theta,\phi) Y_l^m(\theta,\phi) Y_L^{L_z}(\theta,\phi). \tag{6.7}$$

O elemento de matriz pode então ser escrito em forma condensada

$$M_{k\to k'} = A_{L'}(k') A_L(k) \sum_{l,m} \sum_q C_l(q) I_{k',k}(\rho) I_\Omega \, (N_q+1)^{1/2} . \tag{6.8}$$

Na aproximação de Sercel e Vahala [3], o elemento de matriz é expresso mais facilmente, considerando que a função de onda para buraco pode ser escrita como sendo uma combinação das funções base $|\mathbf{k}; F; F_z; J, L\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_\alpha C_\alpha |\mathbf{k}; F; F_z; J, L\rangle_\alpha, \tag{6.9}$$

onde o índice α serve para designar as funções de onda e C_α são as constantes de proporcionalidade relacionadas com as constantes de normalização. Uma expressão geral para o elemento de matriz de uma transição $k \to k'$ é

$$M_{k\to k'} = \sum_i \sum_j C_i' C_j \mathcal{M}_{k\to k'} \tag{6.10}$$

onde $\mathcal{M}_{k\to k'}$ pode ser expresso como

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{k\to k'} &= \sum_{J'_z=-J'}^{J'}\sum_{L'_z=-L'}^{L'}\sum_{J_z=-J}^{J}\sum_{L_z=-L'}^{L'} C^{F,F'_z}_{J',J'_z,L',L'_z} C^{F,F_z}_{J,J_z,L,L_z} \times \\ &\langle \mathbf{k}'; L', L'_z| \sum_{l,m}\sum_{q} C_l(q) j_l(q\rho) Y_l^m(\theta,\phi) |\mathbf{k}; L, L_z\rangle \langle J' J'_z | J J_z\rangle \times \\ &(N_q+1)^{1/2}. \end{aligned} \tag{6.11}$$

Nesta expressão, os termos C^{F,F_z}_{J,J_z,L,L_z}representam os coeficientes de Clebsch-Gordan. Usando as definições das integrais de overlap podemos escrever a equação anterior de uma maneira mais compacta

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{k\to k'} &= \sum_{J'_z=-J'}^{J'}\sum_{L'_z=-L'}^{L'}\sum_{J_z=-J}^{J}\sum_{L_z=-L'}^{L'} C^{F,F'_z}_{J',J'_z,L',L'_z} C^{F,F_z}_{J,J_z,L,L_z} \times \\ &\sum_{q}\sum_{l,m} C_l(q) I_{k',k}(\rho) I_\Omega \, (N_q+1)^{1/2}. \end{aligned} \tag{6.12}$$

6.2.2 Interação elétron-fônon-superficial em pontos quânticos esféricos

Do mesmo modo, a hamiltoniana de interação de portadores com modos de superfície é derivada a partir dos modos ortonormais calculados dentro do modelo de dielétrico contínuo. Explicitamente a hamiltoniana pode ser escrita

$$H_F^S = \sum_{l,m} C_l^S \left(\frac{\rho}{R}\right)^l Y_l^m(\theta,\phi)\left[a^S_{l,m} + (-1)^m a^{S\dagger}_{l,m}\right], \tag{6.13}$$

onde

$$C_l^S = \frac{\sqrt{l}\epsilon_\infty}{l\epsilon_\infty + (l+1)\epsilon_D}\omega_{LO}\left[\frac{2\pi\hbar e^2}{\omega_{SO}R}\right]^{1/2}\left(\frac{1}{\epsilon_\infty}-\frac{1}{\epsilon_0}\right)^{1/2}. \tag{6.14}$$

As frequências dos modos ópticos de superficie ω_{SO} estão relacionadas com o momento angular l

$$\omega^2_{SO} = \frac{l\epsilon_0 + \epsilon_D(l+1)}{l\epsilon_\infty + \epsilon_D(l+1)}\omega^2_{LO},$$

aqui ϵ_D é a constante dielétrica da matriz vítrea.

A partir da expressão da hamiltoniana elétron-fônon para os modos de superfície (6.13) e dentro da aproximação de massa efetiva o elemento de matriz para o acoplamento elétron-fônon de superfície pode ser expresso, em forma condensada, como sendo

$$M^S_{k\to k'} = \langle \psi_{k'}(\mathbf{r}), N_q+1 | H_F^S | \psi_k(\mathbf{r}), N_q\rangle =$$

$$A_{L'}(k')A_L(k)\sum_{l,m} C_l^S I_{k',k}^S(\rho) I_\Omega \left(N_q+1\right)^{1/2}, \tag{6.15}$$

onde a integral de *overlap* radial para o modo de superfície é dada por

$$I_{k',k}^S(\rho) = \int_0^R \rho^2 d\rho j_{L'}(k'\rho)\left(\frac{\rho}{R}\right)^l j_L(k\rho). \tag{6.16}$$

Para buracos, obtém-se expressões análogas às equações (6.13).

Em geral, para o problema do ponto quântico, as regras de seleção das transições estão dadas pela conservação do momento angular total e pelas propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordan. A integral de overlap angular [Eq. (6.7)] que define as regras de seleção pode ser escrita analiticamente como um caso particular do teorema Wigner-Eckart [68].

$$I_\Omega = \int_\Omega d\Omega Y_{L'}^{L'_z *}(\theta,\phi) Y_l^m(\theta,\phi) Y_L^{L_z}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(2L+1)}{4\pi(2L'+1)}} C_{0,0,0}^{l,L,L'} C_{m,L_z,L'_z}^{l,L,L'}, \tag{6.17}$$

onde os temos C são os coeficientes de Clebsch-Gordan.

6.3 Acoplamento elétron-fônon por potencial de deformação acústico

Dentro da aproximação contínua para um semicondutor, as vibrações da rede podem ser descritas como sendo ondas elásticas. Em geral a aplicação de tensão mecânica altera a estrutura de bandas produzindo um deslocamento das energias e eventualmente induz quebras de simetria ao remover degenerescências. Usualmente se considera que o efeito não muda a curvatura da banda, e só induz um deslocamento nos níveis de energia. Em semicondutores, os estados de interesse são aqueles próximos ao extremo da banda e o deslocamento (*shift*) de energia do extremo da banda por unidade de tensão elástica é chamado de potencial de deformação D.

Se $\mathbf{u}$ é o campo de deslocamentos, o tensor de tensões é definido por

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\partial u_j}{\partial x_j}\right),$$

e as mudanças de tensão locais mudam a energia no extremo de uma banda não-degenerada em

$$\Delta E = \sum_{ij} D_{ij} S_{ij},$$

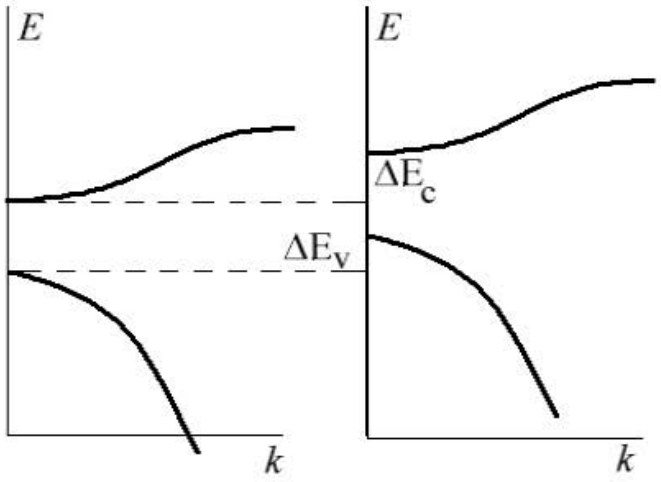

Figura 6.1: Representação esquemática do processo de acoplamento elétron-fônon acústico por potencial de deformação.

onde D_{ij} é o tensor potencial de deformação. O tensor de deformações apresenta seis componentes independentes devido a seu caráter simétrico e portanto existem seis componentes independentes para o potencial de deformação. Na aproximação cúbica,* o número se reduz para três componentes independentes e a simetria dos vales Γ, L e X reduzem ainda o potencial de deformação para apenas duas componentes, normalmente definidas D_d e D_u. A primeira componente leva em conta efeitos de dilatação e a segunda é associada com deformações transversais puras. O vale Γ não é afetado por deformações transversais. A Fig. 6.1 mostra, esquematicamente, o processo de acoplamento por potencial de deformação.

6.4 Acoplamento por deformação acústica macroscópica (*ripple mechanism*)

Em heteroestruturas semicondutoras, tanto os modos transversais quanto os longitudinais podem induzir vibrações nas interfaces. Estas vibrações, em pontos quânticos e outras estruturas semicondutoras podem originar variações temporais do raio do ponto e portanto

*No que segue aplicaremos a aproximação cúbica para os materiais estudados (CdS e CdSe) de acordo com o trabalho de T Takagahara. [64]

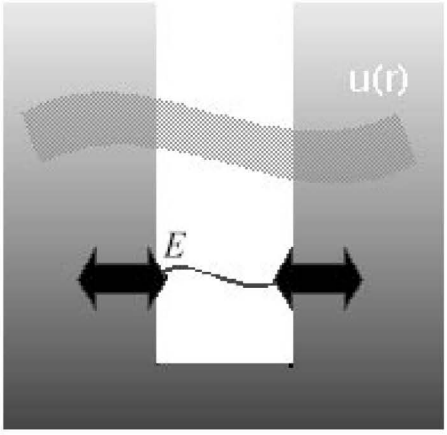

Figura 6.2: Representação esquemática do processo de acoplamento elétron-fônon acústico por deformação acústica macroscópica.

variações no espectro de energia eletrônico. Este mecanismo de interação entre elétrons e fônons acústicos, devido a deformações macroscópicas, não depende do parâmetro de deformação D. A Fig. 6.2 mostra, esquematicamente, o processo de deformação acústica macroscópica.

Existem duas contribuições no processo por deformação acústica macroscópica, o termo referido ao potencial $V(\mathbf{r})$

$$H_{pot}^{RM} = \mathbf{u}(\mathbf{r})\nabla V(\mathbf{r}), \tag{6.18}$$

e o termo associado à massa espacialmente variável do portador

$$H_{mass}^{RM} = \frac{-\hbar^2}{2}\nabla \cdot \left\{ \left[\mathbf{u}(\mathbf{r}) \cdot \nabla m^{-1}(\mathbf{r}) \right] \nabla \right\}. \tag{6.19}$$

Estas expressões para a hamiltoniana de interação foram obtidos a partir de uma expansão do potencial $V(\mathbf{r})$ e do termo $m^{-1}(\mathbf{r})$ em série de Taylor para pequenos deslocamentos acústicos. Para calcular os elementos de matriz devido ao acoplamento por deformação acústica macroscópica, seguiremos o formalismo desenvolvido por Knipp and Reinecke[27]. Este formalismo é válido para qualquer nanoestrutura semicondutora que apresente inter-

faces. Os elementos de matriz são definidos

$$M_{pot}^{RM} = \langle \psi_{k'}(\mathbf{r}) | H_{pot}^{RM} | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle = \int d^3r \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \mathbf{u}(\mathbf{r}) \nabla V(\mathbf{r}),$$

ou também

$$M_{mass}^{RM} = \langle \psi_{k'}(\mathbf{r}) | H_{pot}^{RM} | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle = \Delta V \int_S dA \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \mathbf{u}_A(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_A,$$

onde $\mathbf{n}_A$ é um vetor normal à superfície, e ΔV é a diferença de potencial dentro e fora do ponto quântico. As propriedades eletrônicas de uma grande variedade de nanoestruturas muitas vezes são calculadas levando em conta um potencial de confinamento infinito, neste caso ΔV diverge. É possível obter expressões para os elementos dentro desta situação

$$M^{RM} = M_{pot}^{RM} + M_{mass}^{RM} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \int_S dA \left(\frac{\partial \psi_k}{\partial n} \right) \left(\frac{\partial \psi_{k'}^*}{\partial n} \right) \mathbf{u}_A(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_A. \tag{6.20}$$

Devemos notar que esta expressão não depende do potencial fora do ponto quântico nem da massa efetiva do meio externo ao ponto. Os elementos de matriz para este acoplamento apresentam oscilações originadas pela presença alternada de nodos e antinodos na interface S do deslocamento $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Estas oscilações podem ser suavizadas escolhendo o momento do fônon quase paralelo à superfície normal à interface. Neste caso a maior contribuição ao acoplamento por deformação macroscópica é devido a modos longitudinais acústicos, os modos transversais não produzem significativas perturbações na superfície.

Capítulo 7

Taxas de relaxação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos

7.1 Introdução

A literatura apresenta diversos esquemas de cálculo de taxas de espalhamento para os diversos processos de relaxação envolvendo fônons. O método mais usado é a Regra de Ouro de Fermi. Diversos autores aplicaram este procedimento de cálculo para o estudo de processos de relaxação em pontos quânticos. Relaxação de portadores por processos Auger foram estudadas para diversas geometrias de pontos quânticos [69–71]. A relaxação assistida por defeitos em pontos quânticos [15, 72] também foi estudada dentro deste esquema perturbativo. No caso específico da relaxação de portadores com emissão de fônons, a regra de ouro de Fermi tem sido usada para processos que envolvem fônons ópticos [20–22, 30, 73] e fônons acústicos [21, 27]. A maioria destes trabalhos não levam em consideração os efeitos de quantização dos modos vibracionais. A regra de Ouro de Fermi também é rotineiramente usada em outras nanoestruturas semicondutoras. Knipp e Reinecke [74] estudaram o processo de relaxação de elétrons por emissão de fônons acústicos em fios quânticos. Efeitos de campos magnéticos nas taxas de relaxação com emissão de modos acústicos em fios quânticos [75] também foram estudados com o auxílio da Regra de Ouro de Fermi. Em poços quânticos existe abundante literatura acerca da aplicação dos métodos perturbativos para o cálculo de taxas de espalhamento com emissão de fônons

(ver por exemplo: Alcalde e Weber [39] e as referências citadas).

Outros esquemas de cálculo baseados na determinação da autoenergia de elétrons acoplados a modos ópticos tem sido propostos [76]. Os resultados desses cálculos não oferecem informação quantitativamente acessível, portanto não é possível fazer comparações com cálculos perturbativos nem com resultados experimentais. Inoshita e Sakaki [77, 78] apresentaram cálculos de tempos de relaxação de elétrons com emissão de fônons *bulk* ópticos e acústicos considerando a aproximação de dois níveis; um aspecto controversial desta aproximação é a definição pouco evidente dos tempos de relaxação que é estimado como sendo o semiperíodo das oscilações de Rabi. Neste capítulo * discutiremos brevemente os esquemas de cálculo e justificaremos o uso da Regra de Ouro de Fermi para a determinação das taxas de transição eletrônicas com emissão de fônons em sistemas de dimensão reduzida, particularmente em pontos quânticos esféricos.

7.2 Regra de Ouro de Fermi

O tempo de relaxação eletrônica τ para transições assistidas por fônons é calculado usualmente com a Regra de Ouro de Fermi

$$\tau_{k\to k'}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \psi_k \left| H_{e-ph} \right| \psi_{k'} \rangle\right|^2 \delta\left(E_k - E_{k'} \pm \hbar\omega\right), \tag{7.1}$$

esta expressão descreve a transição eletrônica mediada por acoplamento elétron-fônon H_{e-ph} entre um estado inicial k e um estado final k' com emissão (-) ou absorção (+) de um fônon de energia $\hbar\omega$. Formalmente, o princípio de exclusão de Pauli teria que ser incluído no tratamento do processo de relaxação. Não obstante, devido às pequenas dimensões dos pontos quânticos sob estudo é possível supor que só um elétron é excitado em um dos estados do ponto quântico. Com esta suposição os efeitos de *screening* podem ser negligenciados. Em pontos quânticos o canal de relaxação por espalhamento elétron-fônon é muito intenso em uma faixa estreita de energias eletrônicas definida pela conservação de energia. É de se esperar que os alargamentos dos níveis eletrônicos produzam significativas mudanças nas taxas de transição. Os alargamentos envolvidos podem ser classificados de homogêneos e não-homogêneos: os primeiros são devidos à interação elétron-fônon e os

*Parte deste capítulo será submetido a publicação [79, 80].

não-homogêneos são consequência da distribuição não uniforme de tamanhos dos pontos quânticos. Adaptaremos a expressão (7.1) para o caso de sistemas discretos com confinamento tri-dimensional que envolvam esses dois tipos de alargamento. Uma forma usada na literatura para incluir os efeitos de alargamento homogêneo consiste em aproximar a função delta da conservação de energia em termos de uma função de Gauss [81] ou de Lorentz [82, 83]

$$\delta(E_{k'} - E_k + \hbar\omega) \to \frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left[\frac{1}{(E_{k'} - E_k + \hbar\omega) - i\Gamma}\right], \tag{7.2}$$

onde a largura da Lorentziana é definida como $\Gamma = \hbar/\tau$. No presente trabalho, calcularemos as taxas de relaxação ou equivalentemente a largura de linha devida à interação elétron-fônon resolvendo autoconsistentemente as equações (7.1) e (7.2).

Para o caso particular dos pontos quânticos em matriz de vidro, onde os tamanhos dos nanocristais obedecem a uma distribuição estatística, usaremos a seguinte expressão para calcular a taxa média

$$\langle \tau^{-1}_{k\to k'} \rangle = \int \tau^{-1}_{k\to k'}(R) P(R) dR, \tag{7.3}$$

onde $P(R)$ representa uma função distribução de tamanhos. Existem dois regimes de crescimento representativos para pontos quânticos: tratamentos térmicos breves da ordem de minutos, em geral produzem distribuições de tamanhos simétricas, neste caso uma distribuição do tipo gaussiana ajusta bem os dados experimentais [7]

$$P(R) = (2\pi)^{-1/2}\Delta R^{-1} \exp\left(-\frac{(R - R_m)^2}{2(\Delta R)^2}\right), \tag{7.4}$$

aqui ΔR representa o desvio *standard* e R_m é o raio médio dos pontos quânticos. No processo de cálculo, R_m é obtido a partir da condição de conservação da energia. Adicionalmente, os processos de crescimento que envolvem longos tempos (horas) de tratamento térmico produzem distribuições de tamanhos assimétricas que geralmente seguem a distribução de Lifshitz-Slezov [†]

$$P(u) = \begin{cases} 2^{-5/3}3^4 u^2 e (u+3)^{7/3}(1.5-u)^{-11/3} \exp\left[\left(\frac{2}{3}u - 1\right)^{-1}\right] & \text{para } u < 1.5 \\ 0 & \text{para } u > 1.5 \end{cases}, \tag{7.5}$$

[†]Para maiores detalhes, ver por exemplo o capítulo 2 da Ref. [84] e o apêndice da Ref. [85]

onde $u = R/R_c$, R_c é chamado raio crítico do *cluster*, [‡] por simplicidade podemos supor que $R_c = R_m$.

Finalmente podemos incluir os efeitos de alargamento intrínseco dos níveis através de uma analogia com o cálculo de taxas de transição com emissão de fônons em sistemas semicondutores em presença de campos magnéticos. Nesta situação, o campo magnético produz um confinamento quase tri-dimensional onde os níveis de Landau apresentam um alargamento que pode ser "simulado" fazendo a substituição da função delta por uma função de Lorentz [§] [86, 87]. O alargamento intrínseco dos níveis está diretamente relacionado com o fato que ainda em pontos quânticos pequenos (~30 Å) existem no mínimo 1000 átomos, portanto se espera que os níveis eletrônicos não sejam perfeitamente discretos como no caso de um átomo isolado. Para incluir os efeitos do alargamento intrínseco dos níveis, calcularemos as taxas de relaxação com auxílio da equação (7.1), substituindo a função delta pela função de Lorentz (7.2). Os parâmetros de alargamento serão obtidos a partir de resultados experimentais de fotoluminescência em pontos quânticos individuais [88].

7.3 Aproximação de dois níveis

Esta aproximação é baseada na aplicação da equação de Schrödinger dependente do tempo e na suposição de que os estados inicial e final envolvidos na transição são perfeitamente discretos, quer dizer, não se consideram os efeitos de alargamento finito dos níveis.

Sejam $|k, 0\rangle$ e $|k', 1_n\rangle$ os estados inicial e final do elétron respectivamente. O estado 1_n representa um estado onde um fônon no n-ésimo modo é excitado, enquanto $\{0\}$ representa o estado com zero fônons excitados. O estado quântico total é representado por uma combinação linear desses estados

$$\Psi = C_{i,0}(t)|k\rangle|0\rangle + \sum_n C_{f,1_n}(t)|k'\rangle|1_n\rangle, \tag{7.6}$$

[‡] Esta definição provém da teoria cinética da difusão de uma solução sólida supersaturada de Lifshitz e Slezov. O raio crítico é definido de forma que se $R > R_c$ o *cluster* está em condições de crescer, se $R < R_c$, o *cluster* se dissolverá na matriz. Para $R = R_c$ o *cluster* está em equilíbrio com a matriz vítrea.

[§] O parâmetro que caracteriza a largura da função de Lorentz é normalmente relacionado com os tempos de relaxação deduzidos da mobilidade [86]

onde $C(t)$ são coeficientes que dependem do tempo. Substituindo a equação anterior na equação de Schrödinger podemos obter um conjunto de equações acopladas para os termos C

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_{k',1_n}(t) &= iG_n^* \exp\left(k\Delta t\right) C_{k,0}(t), \\ \frac{\partial}{\partial t} C_{k,0}(t) &= -\sum_n iG_n \exp\left(-i\Delta t\right) C_{k',1_n}(t), \end{aligned} \tag{7.7}$$

onde $G_n = \hbar\langle k, 0|H_{e-ph}|k', 1_n\rangle$ representa o elemento de matriz do acoplamento elétron-fônon, ω_n é a energia de um fônon no modo n, e o parâmetro de *detuning* Δ é definido como $E_k - E_{k'} = \hbar\left(\omega_n + \Delta\right)$, sendo $E_{k(k')}$ a energia eletrônica inicial (final). Seguindo procedimentos bem conhecidos, se pode determinar o coeficiente $C_{k'}(t)$ que define a probabilidade de encontrar o sistema no estado $\Psi_{k'}^{(0)}$ no tempo t

$$\left|C_{k'}(t)\right|^2 = \frac{\left|G_{k,k'}^*\right|^2}{2\hbar^2\Omega^2}\left(1 - \cos 2\Omega t\right), \tag{7.8}$$

onde Ω é a frequência de Rabi

$$\Omega = \sqrt{\frac{\left|G_{kk'}^*\right|^2}{\hbar^2} + 4\Delta E^2}. \tag{7.9}$$

O tempo de relaxação eletrônico é definido como sendo a metade do primeiro ciclo de uma oscilação de Rabi na ressonância ($\Delta = 0$) [77]. As Figs. 7.1 e 7.2 resumem os principais fatos da aproximação de dois níveis para um ponto quântico esférico de CdSe e mostram resultados numéricos para tempos de relaxação definidos dentro da aproximação de dois níveis. É importante salientar que na escala temporal, a ocupação eletrônica oscila coerentemente entre o estado k' e o estado k. Este comportamento oscilatorio, para a situação de ressonância $\Delta = 0$ é mostrada no lado esquerdo das Figs. 7.1 e 7.2. Em situações fora da ressonância, o elétron não oscila "totalmente" entre os estados inicial e final, apenas oscila "parcialmente" sem atingir o estado caracterizado por $\left|C_{k'}\right|^2 = 0$. Desta maneira a "relaxação" no sentido de Rabi, só opera nas proximidades da condição de ressonância.

Informação experimental direta sobre relaxação de portadores é geralmente obtida de experimentos de fotoluminescência resolvida em tempo. O processo de emissão de fônons é

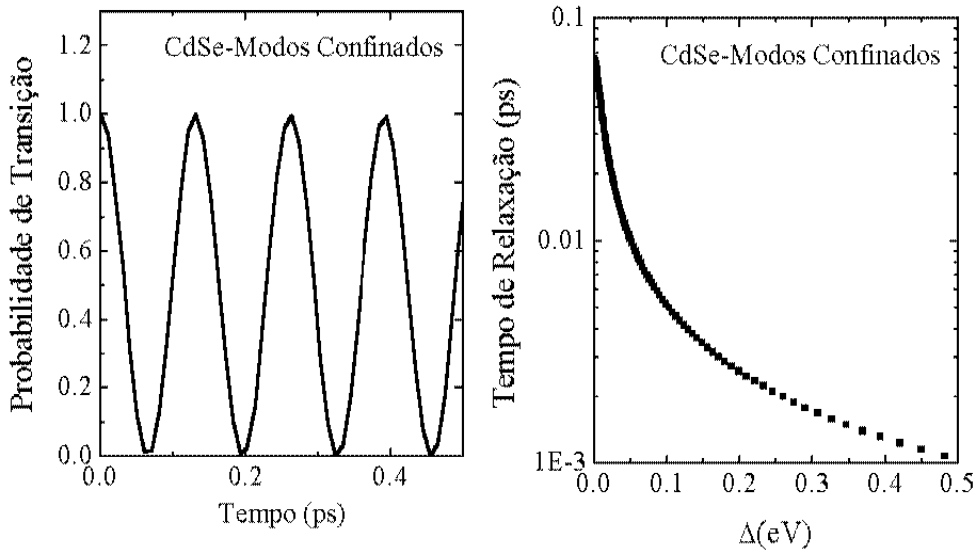

Figura 7.1: Probabilidade de transição para a condição de ressonância $\Delta = 0$ (esquerda) e o primeiro semiperíodo da oscilação de Rabi em termos do parâmetro de *detuning* Δ (direita) para um ponto quântico esférico de CdSe com emissão de modos confinados.

geralmente indicado como o dominante na relaxação de portadores [89–91]. Em vez da supressão drástica da relaxação devida ao efeito *phonon bottleneck* foram observados tempos de relaxação ultrarápidos da ordem dos sub-picosegundos [33, 89, 92]. Woggon *et al.* [26] aplicando técnicas de espectroscopia de absorção diferencial na escala dos femtosegundos observaram que os tempos de relaxação (500 fs) não dependem do *detuning* Δ e portanto não foi encontrada evidência de *phonon bottleneck*.

Levando em consideração, que do ponto de vista teórico, o *phonon bottleneck* é uma consequência de supor níveis eletrônicos absolutamente discretos é possível argumentar que um modelo teórico que incorpore os efeitos de alargamento dos níveis envolvidos na transição e alargamentos não-homogêneos pode revelar aspectos mais significativos dos processos de relaxação mediados por fônons.

A informação teórica e experimental é ainda controversial; por exemplo, medidas experimentais em pontos quânticos isolados [93] onde os efeitos de alargamento não-homogêneo são pouco importantes mostram que as fortes intensidades dos picos de fotoluminescência para transições que envolvem níveis de alta energia pode estar relacionada

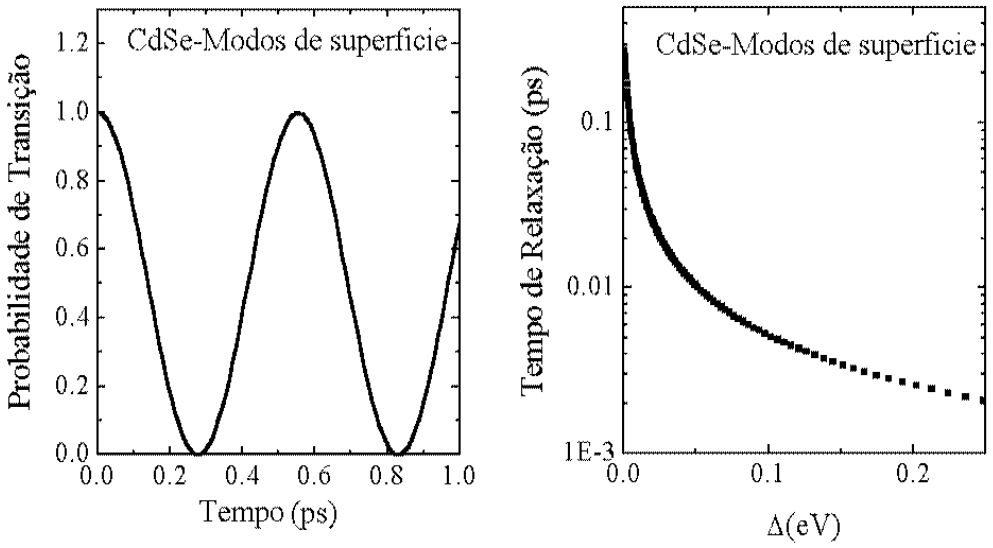

Figura 7.2: Probabilidade de transição para a condição de ressonância $\Delta = 0$ (esquerda) e o primeiro semiperíodo da oscilação de Rabi em termos do parâmetro de *detuning* Δ (direita) para um ponto quântico esférico com emissão de modos de superfície.

com o decréscimo das taxas de relaxação produzida pelo *phonon bottleneck*. Esses aspectos aparentemente contraditórios são de intensa discussão na atualidade; outros mecanismos, tais como a interação elétron-elétron ou mecanismos de relaxação Auger tem sido sugeridos para elaborar conclusões mais sofisticadas a respeito do problema da relaxação em pontos quânticos.

7.4 Taxas de transição com emissão de modos ópticos

Aplicaremos o esquema de cálculo discutido na seção 7.2 em pontos quânticos semicondutores baseados no composto binário CdSe e na liga ternária $CdS_{1-x}Se_x$, ainda que muitas das nossas conclusões podem ser válidas para vários materiais semicondutores. Para o CdSe, os parâmetros empregados em nossos cálculos são: a massa efetiva m^*=0.13m_0, as constantes dielétricas ϵ_0=9.56 e ϵ_∞=6.23, as energias do fônon *bulk* $\hbar\omega_{LO}$=26.0 meV e $\hbar\omega_{TO}$=21.07 meV e os parâmetros de Luttinger γ_1 =2.1 and γ_2 =0.55. Restringimos nossos cálculos para o caso de transições eletrônicas $1S_e \rightarrow 1P_e$ e para buracos estudaremos as transições que envolvem os dois primeiros estados pares $1S_{3/2} \rightarrow 2S_{3/2}$. Todos os

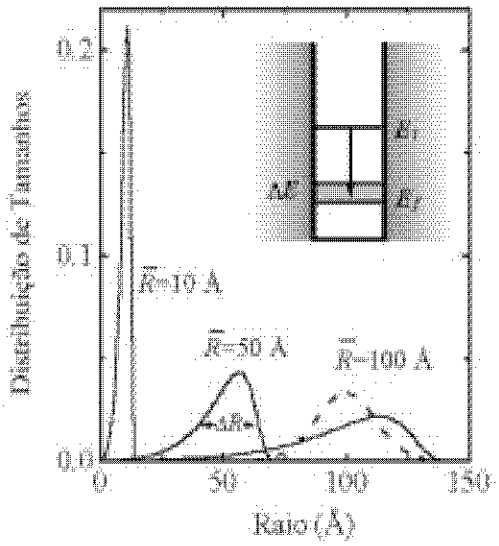

Figura 7.3: Esquema das distribuições de tamanhos de Lifhistz-Slezov (linhas sólidas) e de Gauss (linhas tracejadas) como uma função do raio do ponto quântico R.

cálculos foram realizados a T=10 K.

A Fig. 7.3 mostra as funções de Lifshitz-Slezov e de Gauss em termos do raio do pontos quântico para ilustrar o comportamento das distribuições em diferentes situações de confinamento; particularmente a função de Lifshitz-Slezov torna-se mais estreita em situações de forte confinamento.

As taxas de relaxação calculadas, considerando um alargamento intrínseco dos níveis (definido pelo parâmetro Γ) e considerando a emissão de modos ópticos confinados e de interface como uma função do raio do ponto quântico são mostradas na Fig. 7.4(a) e (b). Usamos um alargamento intrínseco Γ=1.26 meV (linhas sólidas) que corresponde ao menor valor experimental para a largura espectral de um ponto quântico isolado medido por Empedocles *et al.*[88]. Para comparação também mostramos cálculos para alargamentos maiores Γ=13 meV (linhas tracejadas), obtidos a partir de medidas de fluorescência [88]. Como era de se esperar, para raios onde a separação em energias é comparável com a energia do fônon ($\Delta E - \hbar\omega = 0$), observamos um máximo nas taxas de relaxação. Para modos confinados este pico corresponde a tempos de relaxação da ordem de 1 fs para o alargamen-

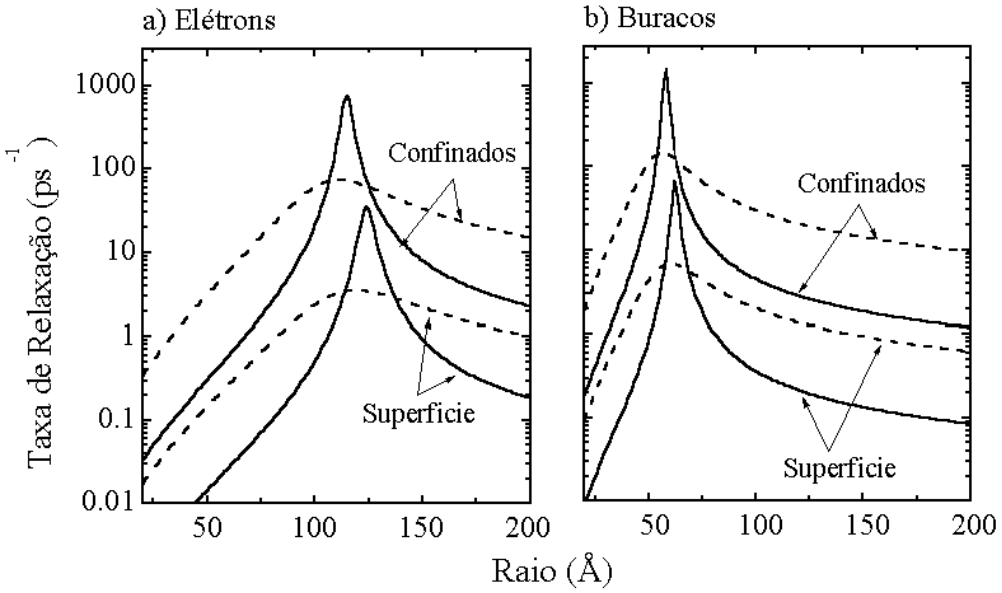

Figura 7.4: Taxas de relaxação de elétrons a) e buracos b) devida a fônons confinados e de superfície em pontos quânticos esféricos de CdSe como uma função do raio. Os alargamentos usados são Γ=1.26 meV (linha sólida) e Γ=13 meV (linha tracejada).

to estreito (1.26 meV) e de 10 fs para alargamentos maiores (13 meV). A relaxação devido a modos de superfície é geralmente uma ordem de magnitude mais lenta, exceptuando situações fora da ressonância, onde pode ser comparável às taxas de relaxação por modos confinados. Este comportamento se mantém para todos os casos posteriormente analizados e está em concordância com as medidas de espalhamento Raman desenvolvidas por de Paula *et al.*[23] em nanocristais de CdTe, seus resultados sugerem que o acoplamento elétron-fônon é muito mais fraco para modos de superfície do que para modos confinados. Observamos adicionalmente que a relaxação por buracos é uma ordem de magnitude mais rápida que para elétrons de acordo com os recentes resultados de Sosnowski *et al.*[94]. Note que os valores pico para nossas taxas de relaxação (100 a 1000 ps^{-1}), são em geral maiores que as obtidas por Li e Arakawa[15] (20 ps^{-1}) considerando relaxação através de estados de defeitos. Muitos experimentos são desenvolvidos com amostras que envolvem um grande número de pontos quânticos de diversos tamanhos, portanto é importante considerar os efeitos da distribuição de tamanhos nas taxas de relaxação. Nas Figs. 7.5 e 7.6 apresentamos os resultados para as taxas de relaxação médias para uma distribuição de

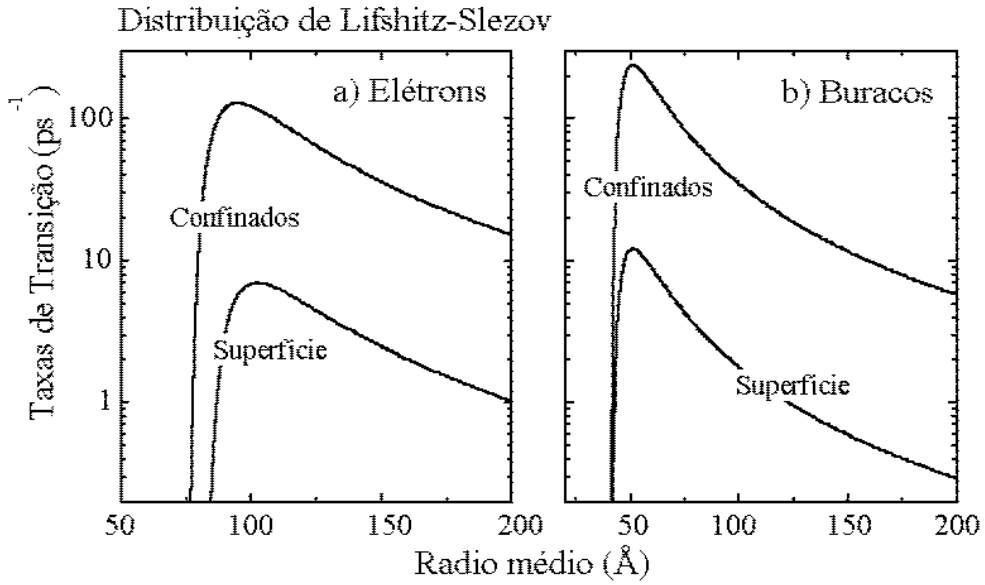

Figura 7.5: Taxa média de relaxação de elétrons a) e de buracos b) por emissão de modos confinados e de superfície em termos do raio médio dos pontos quânticos. Se considera uma distribuição de tamanhos de Lifshitz-Slezov.

Lifshitz-Slezov e Gaussiana respectivamente. Em geral, as taxas de transição não apresentam a forma estreita característica das taxas em pontos isolados (Fig. 7.4), e o efeito da distribuição de tamanhos é claramente visível na redução geral das taxas de relaxação. O alargamento adicional assim produzido cria uma margem mais ampla para relaxação ultrarápida. Adicionalmente, as taxas de relaxação são afetadas notoriamente pela forma da distribuição, o efeito do carácter assimétrico da distribuição de Lifshitz-Slezov é evidente na Fig. 7.5. Note a rápida redução das taxas para pontos quânticos pequenos; para tamanhos maiores a distribuição de Lifshitz-Slezov torna-se mais alargada o que explica porquê as taxas de transição não decrescem rapidamente como no caso das taxas médias gaussianas (Fig. 7.6). A distribuição gaussiana com uma dispersão de tamanhos da ordem do 5% é compatível com amostras de alta qualidade em matrizes vítreas de borosilicato obtidas experimentalmente [7] e com pontos quânticos crescidos em matrizes coloidales [8]. As Figs. 7.7 mostra as taxas de relaxação calculadas autoconsistentemente com ajuda das equações (7.1) e (7.2). As características qualitativas destas taxas de transição são essencialmente iguais que para o caso anteriormente discutido, com exceção das oscilações que

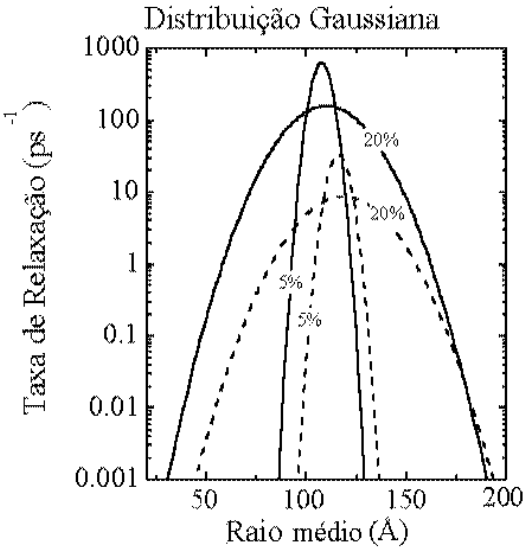

Figura 7.6: Taxa média de relaxação eletrônica para modos confinados (linhas sólidas) e superfície (linhas tracejadas) como uma função do raio médio dos pontos. Consideramos uma distribuição gaussiana com dispersão de tamanhos de 5% e 20%.

aparecem para pontos quânticos com raios maiores que o raio correspondente à condição de ressonância. Estas oscilações são características dos elementos de matriz do acoplamento elétron-fônon e são uma consequência da aparição de nodos e antinodos na superfície do ponto quântico. Portanto podemos esperar que uma modificação na condição de contorno, que determina os modos LO, ou uma mudança na geometría do ponto possa suavizar estas oscilações. Os tempos de relaxação para a condição de ressonância para elétrons apresentam uma variação entre 0.1 ps para modos confinados a 2 ps para modos superficiais. Para o caso dos buracos os tempos obtidos são aproximadamente um ordem de magnitude mais rápidos. Estes valores são totalmente consistentes com os resultados experimentais de Woggon *et al.* [26], que observou relaxação ultrarápida em pontos quânticos de CdSe da ordem de 500 fs. Quando é incluída uma distribuição de tamanhos para reproduzir os efeitos presentes numa amostra macroscópica, as oscilações nas taxas de relaxação são totalmente amortecidas. As taxas de relaxação não apresentam variações significativas, já que neste caso a distribuição de tamanhos não induz um alargamento adicional significativo na forma das taxas. Este efeito é ilustrado na Fig. 7.8. A distribuição de tamanhos

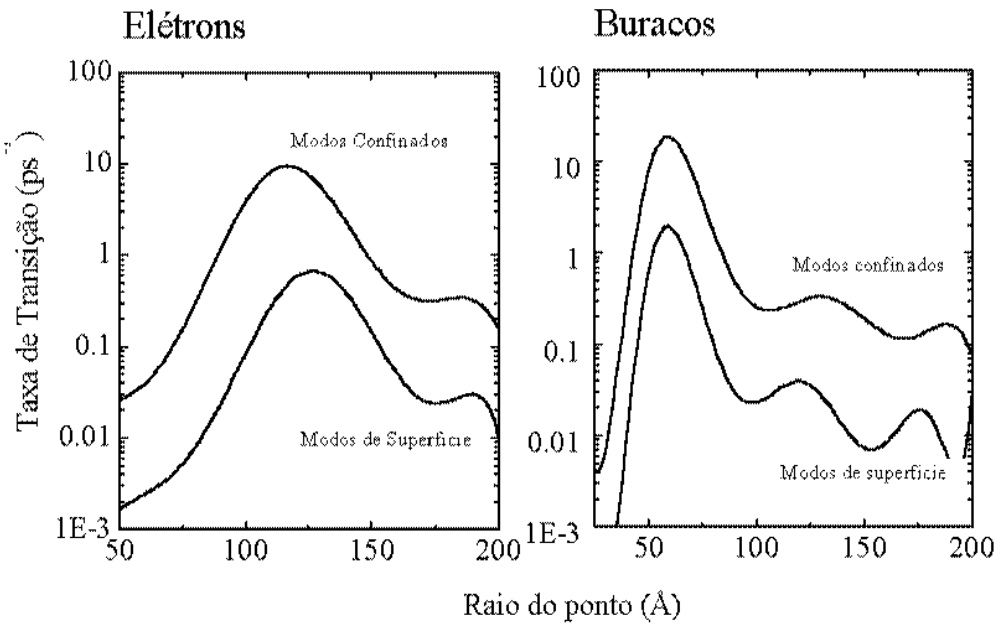

Figura 7.7: Taxas de relaxação para elétrons (esquerda) e buracos (direita) devida a modos confinados e de superfície em termos do raio do ponto. Se está aplicando o esquema de cálculo autoconsistente.

gaussiana (não mostrada) produz um alargamento não-homogêneo nas taxas da ordem de 5% e não se observam variações importantes nos valores dos tempos de relaxação.

Para o caso dos pontos quânticos de $CdS_{1-x}Se_x$, limitaremos nossos cálculos às transições eletrônicas entre o estado fundamental e o primeiro $(2 \rightarrow 1)$e o segundo $(3 \rightarrow 1)$ estados excitados. Os parâmetros materiais para os compostos binários CdS e CdSe foram tomados da Ref. [95]; adicionalmente, os parâmetros dependentes da composição, como frequências e massas efetivas foram obtidos a partir do ajuste de dados experimentais [96]. Usaremos um parâmetro de alargamento intrínseco de níveis restrito a 1.26 meV. Na Fig. 7.9 mostramos as frequências dos modos LO e TO para a liga ternária $CdS_{1-x}Se_x$, as linhas pontilhadas representam as frequências dos modos de superfície para $l = 1, 2, 3$, obtidas com o auxílio da teoria discutida no capítulo 4. As taxas de relaxação calculadas para modos confinados e de superfície como uma função do raio do ponto quântico e para uma concentração x fixa são mostradas na Fig. 7.10. As linhas sólidas correspondem a modos tipo-CdS e as linhas tracejadas a modos tipo-CdSe. Em geral, observamos

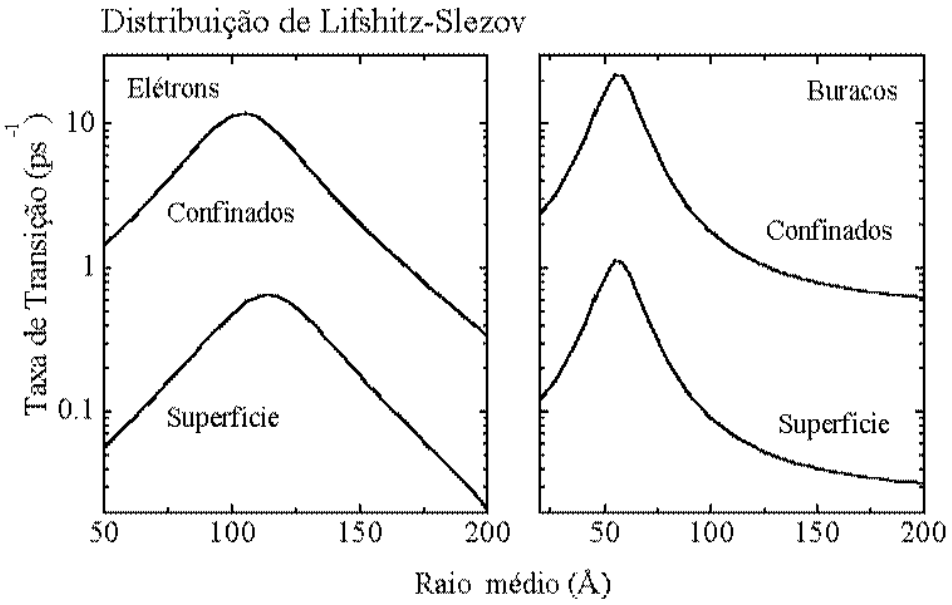

Figura 7.8: Taxas de relaxação média para elétrons (esquerda) e buracos (direita) devida a emissão de modos confinados e de superfície como uma função do raio médio. Se está considerando o procedimento autoconsistente e a distribuição de tamanhos de Lifshitz-Slezov.

tempos de relaxação ultrarápidos (1-30 fs.) para raios de pontos correspondentes à condição de ressonância, as taxas de transição progressivamente vão se alargando e os tempos de relaxação em consequência crescem. Para raios de pontos significativamente grandes (maiores que 200 Å), os tempos de relaxação eletrônicos se aproximam, para modos confinados, a 1ps e para modos de superfície a 5 ps. Tanto para modos confinados como para modos de superfície, a relaxação do primeiro estado excitado para o estado fundamental é mais rápida que a relaxação do segundo estado excitado para o estado base. Esta afirmação só é verdadeira para pontos quânticos pequenos. Da mesma maneira, no regime de pontos quânticos pequenos, as transições devidas a modos tipo-CdS (confinados e de superfície) são mais rápidas que as relaxações por emissão de modos tipo-CdSe. Outro ponto importante já citado, é o carácter dominante dos modos confinados no processo de relaxação, os tempos de relaxação por modos confinados são significativamente menores que para processos onde são envolvidos fônons de superfície. Isto é uma consequência direta do comportamento da integral de *overlap* radial; os modos de superfície possuem

potenciais eletrostáticos que são fortemente localizados nas interfaces, portanto acoplam de maneira fraca com as funções de onda eletrônicas localizadas dentro do ponto quântico. Na Fig. 7.11 mostramos tempos de relaxação em termos da concentração x para diversos raios de pontos quânticos. As linhas sólidas representam processos com emissão de fônons confinados e as linhas tracejadas representam processos mediados por fônons de superfície. Observamos que em alguns casos as variações dos tempos de relaxação pode ser de até uma ordem de magnitude. Esse comportamento é particularmente notório para raios próximos à condição de ressonância (80 Å e 90 Å para modos tipo-CdS e ~110 Å para modos tipo-CdSe). Finalmente, na Fig. 7.12 mostramos as taxas de transição equivalentes às apresentadas na Fig. 7.10 para o esquema de cálculo autoconsistente; se pode observar uma significativa redução das taxas de transição eletrônicas produzindo tempos da ordem dos picosegundos. Estes resultados são parcialmente consistentes com recentes medidas de absorção em pontos quânticos de CdSe por Klimov *et al.*[89] onde se verifica que para pontos quânticos de 56 Å os tempos de relaxação para a primeira transição são da ordem de 0.3 ps. Nossos cálculos para as mesmas condições reproduzem valores da ordem de 2ps.

7.5 Taxas de transição com emissão de modos acústicos

Espalhamento de portadores por modos acústicos em pontos quânticos esféricos atrai a atenção como mecanismo de relaxação eficiente [27] ou como mecanismo complementar no processo de relaxação [60]. A importância do acoplamento elétron-fônon acústico em sistemas de dimensão reduzida ainda é um tema em discussão. Novos mecanismos de acoplamento entre portadores e modos acústicos em materiais semicondutores com confinamento estrutural tem sido comunicados na literatura [27, 97, 98]. Nesta seção apresentaremos cálculos referentes a taxas de transição com emissão de modos acústicos longitudinais. Particularmente estudaremos as taxas de relaxação eletrônica com emissão do primeiro modo longitudinal (*breathing mode*) em pontos quânticos esféricos de CdSe. Apresentaremos cálculos para dois mecanismos de acoplamento: potencial de deformação e deformação acústica macroscópica (*ripple mechanism*). Estudaremos o problema em três aproximações: consideraremos modos acústicos *bulk* na aproximação de ondas planas,

para comparar com os resultados teóricos de Knipp e Reinecke [27], incluiremos posteriormente os efeitos de quantização devido ao confinamento dos modos acústicos e incluiremos o alargamento intrínseco dos níveis dado por Γ=1.26 meV, e finalmente apresentaremos taxas de relaxação para *breathing modes* dentro da aproximação autoconsistente. A Fig. 7.13 a) mostra os resultados para as taxas de relaxação por modos *bulk* em pontos quânticos esféricos de CdSe para uma transição entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Nossos resultados são consistentes com o trabalho de Knipp e Reinecke [27] que determinam que no regime de raios pequenos, as taxas de transição por *ripple mechanism* são dominantes em relação às taxas por potencial de deformação. Na medida que o raio do ponto quântico aumenta, o potencial de deformação torna-se o mecanismo de relaxação principal para a relaxação eletrônica. A Fig. 7.13 b) inclui modos do tipo *breathing modes* no cálculo das taxas. As variações qualitativas das taxas para os diversos mecanismos de acoplamento considerados são as mesmas que para o caso das taxas com emissão de modos acústicos *bulk*. Um aspecto importante deste cálculo é que a condição de ressonância para este processo impõe um raio aproximadamente igual a 300 Å onde o processo de relaxação é mais eficiente. Portanto, para os pontos quânticos de interesse experimental ($\leq$ 100 Å) , o *ripple mechanism* pode ser o mecanismo dominante no processo de relaxação por modos acústicos. A Fig. 7.14 mostra taxas de relaxação para modos acústicos quantizados, considerando o esquema de cálculo autoconsistente. Se observa uma mudança significativa no comportamento das taxas; para todos os raios considerados, o acoplamento por potencial de deformação é o processo que domina a relaxação. Os tempos de relaxação obtidos são comparativamente mais lentos do que para processos que envolvem fônons ópticos, este comportamento é devido ao fraco acoplamento entre modos acústicos e elétrons [81].

Consideramos que as taxas de transição calculadas aqui são um elemento inicial para a melhor compreensão dos processos de relaxação por modos acústicos em nanoestruturas semicondutoras. Um tratamento completo destas taxas de relaxação está fora dos alcances do presente capítulo, mas é claro que para estudos mais detalhados de relaxação em pontos quânticos é necessário incluir na discussão os mecanismos de acoplamento por deformação macroscópica aqui apresentados.

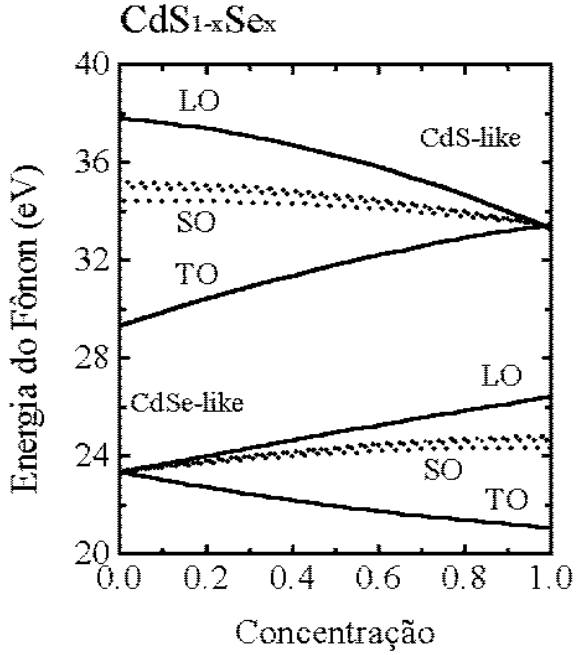

Figura 7.9: Variação com a concentração x das energias dos fônons ópticos numa liga ternária de $CdS_{1-x}Se_x$. As linhas pontilhadas representam os três primeiros modos de superfície para pontos quânticos esféricos.

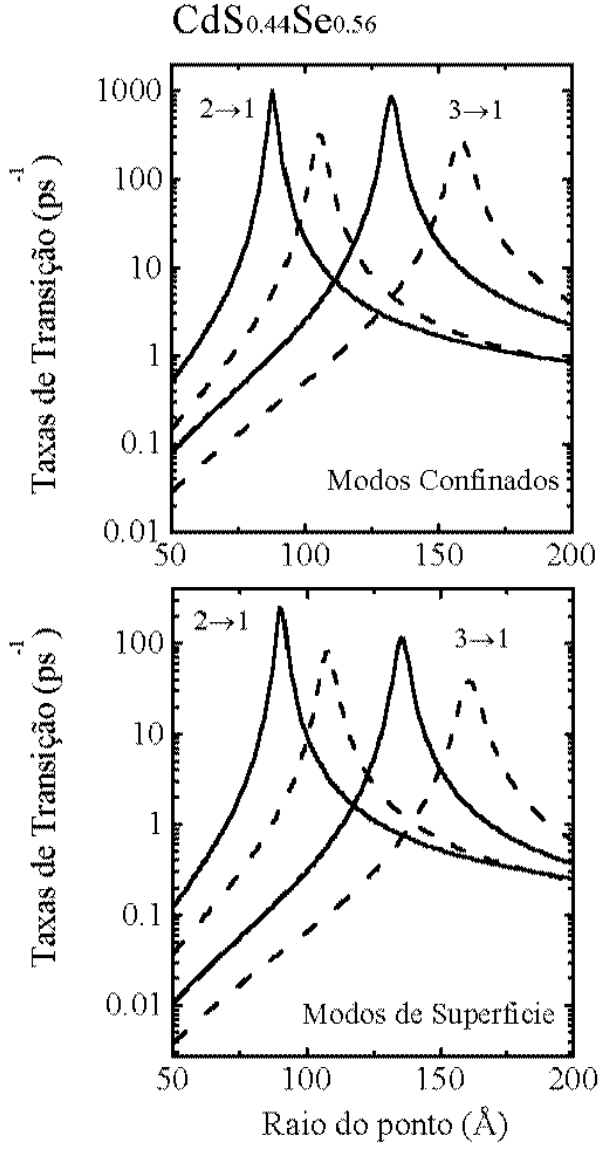

Figura 7.10: Taxas de relaxação eletrônica por emissão de modos confinados e de superfície em termos do raio do ponto para uma concentração fixa x. As linhas sólidas correspondem a modos tipo-CdS e as linhas tracejadas a modos tipo-CdSe. Estão sendo considerandas as duas primeiras transições eletrônicas.

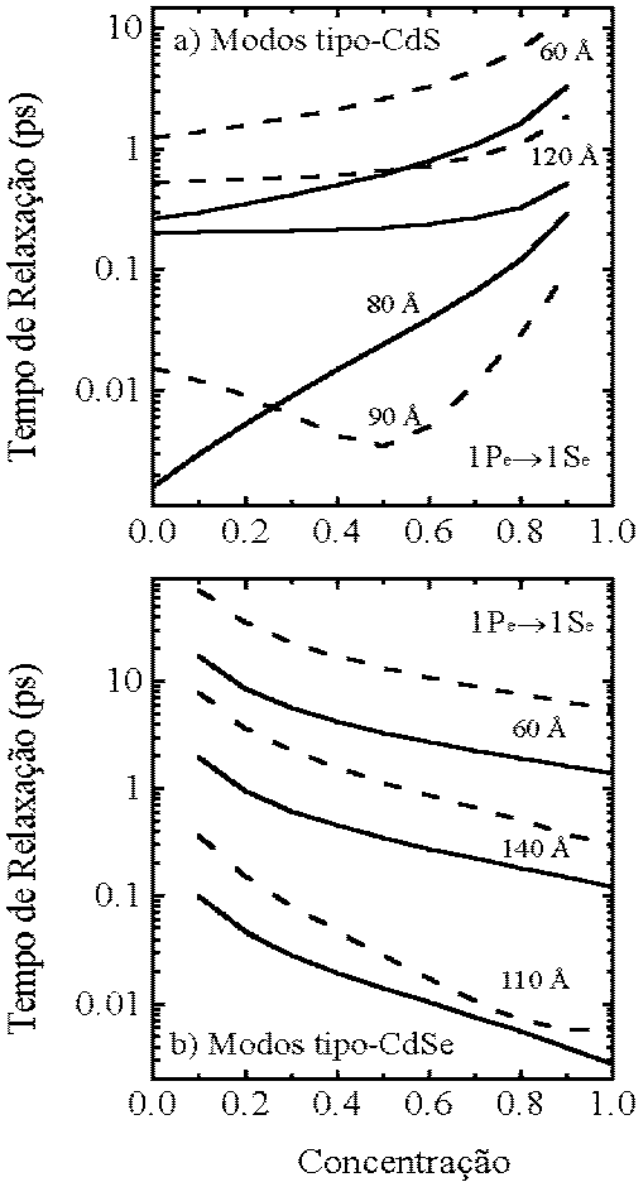

Figura 7.11: Tempos de relaxação em termos da concentração x para diversos raios fixos de pontos quânticos. As linhas sólidas representam processos com emissão de fônons confinados e as linhas tracejadas representam processos com fônons de superfície. Se está considerando unicamente a primeira transição eletrônica.

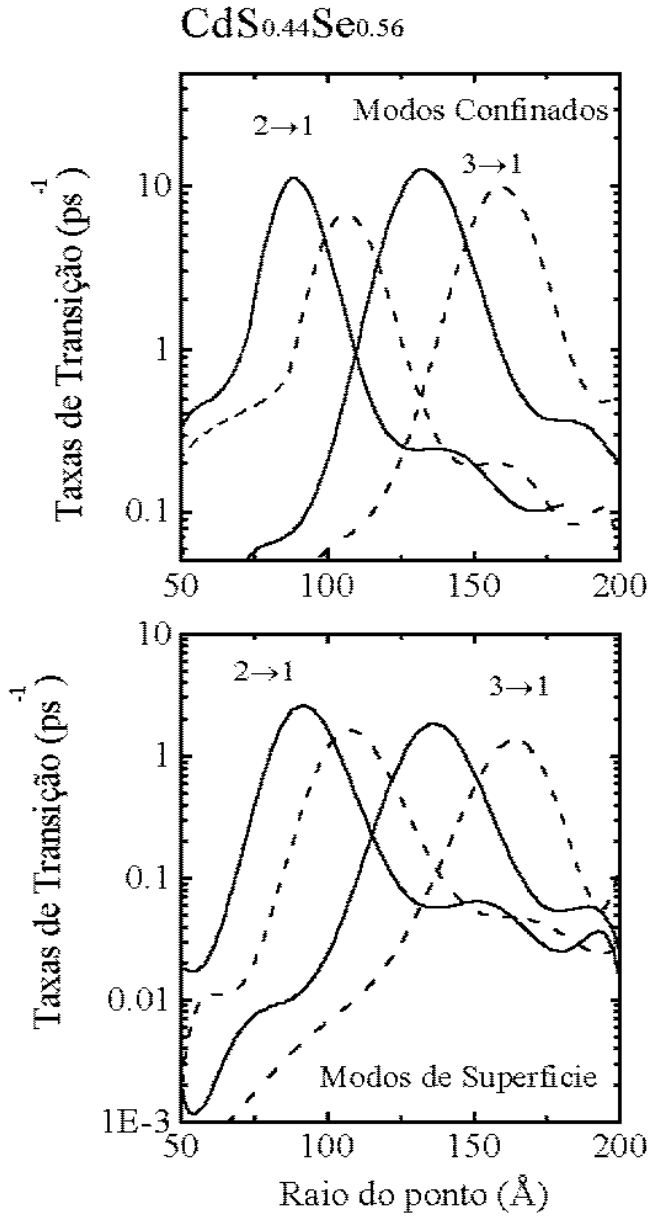

Figura 7.12: Taxas de relaxação calculadas pelo esquema autoconsistente para emissão de modos confinados e de superfície em termos do raio do ponto para uma concentração fixa x. As linhas sólidas correspondem a modos tipo-CdS e as linhas tracejadas a modos tipo-CdSe.

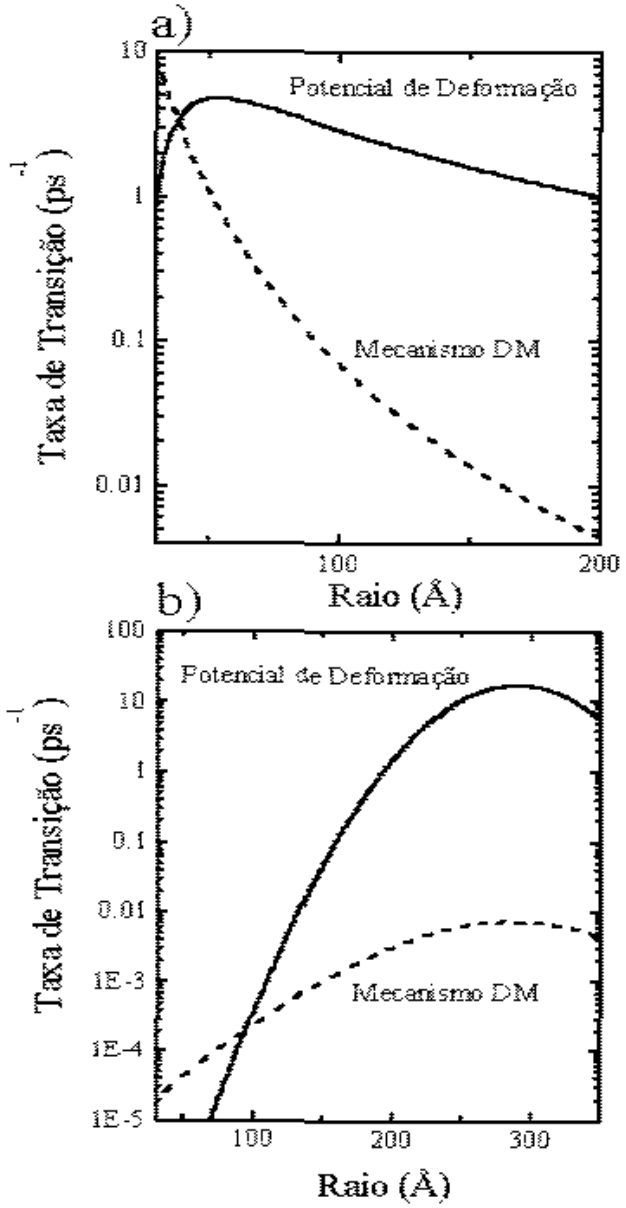

Figura 7.13: Taxas de relaxação em termos do raio do ponto quântico por emissão de fônons acústicos *bulk* (a), e modos quantizados acústicos longitudinais (*breathing modes*) (b). As linhas sólidas correspondem ao acoplamento por potencial de deformação e as linhas tracejadas correspondem ao acoplamento acústico por deformação macroscópica (DM).

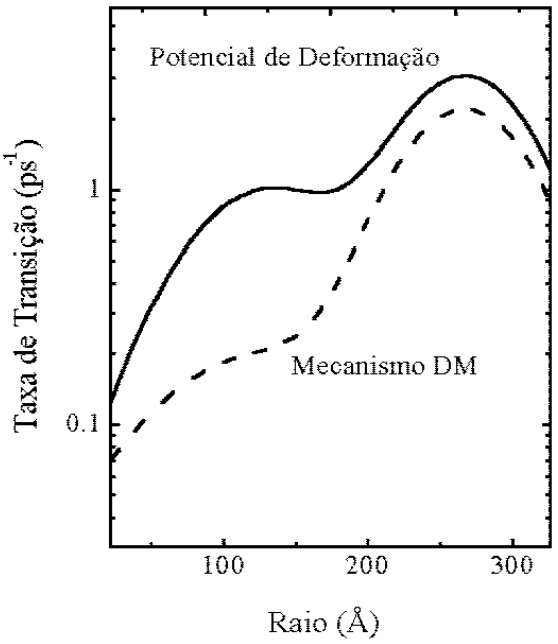

Figura 7.14: Taxas de transição eletrônicas em termos do raio do ponto quântico por emissão de modos acústicos longitudinais (*breathing modes*) em pontos quânticos esféricos de CdSe. A linha sólida corresponde ao acoplamento por potencial de deformação e a linha tracejada corresponde ao acoplamento acústico por deformação macroscópica (DM).

Capítulo 8

Fônons ópticos em poços quânticos semicondutores

8.1 Introdução

Existe na atualidade um grande interesse no estudo dos diversos modos vibracionais, presentes em heteroestruturas semicondutoras. O comportamento dos modos de vibração, os quais determinam algumas propriedades eletrônicas, é evidentemente diferente, nestes sistemas, que nos materiais *bulk*. A presença de interfaces altera os modos de oscilação [99, 100]. Um modelo relativamente simples que permite demostrar este fato, é o chamado *modelo de continuidade dielétrica*, onde cada camada da heteroestrutura é substituída por um meio dielétrico, caracterizado por uma função dielétrica dependente da frequência. Este modelo, aplicado inicialmente por Fuchs e Kliewer [101] a uma camada dielétrica, com condições de contorno puramente eletrostáticas (*slab model*), proporciona dois tipos de modos: *modos confinados* com amplitudes unicamente num tipo de camada e frequências longitudinais óticas (LO) ou transversais óticas (TO), e *modos de interface* com frequência dependente do vetor de onda do fônon e amplitudes que decaem exponencialmente fora das interfaces. Ambos tipos de fônons foram observados experimentalmente por espalhamento Raman [102, 103].

Neste capítulo, apresentaremos os fundamentos básicos do modelo de continuidade dielétrica. Dentro deste modelo, obteremos os modos vibracionais ópticos confinados e de

interface para poços quânticos de acordo com Licari e Evrard [104] e mostraremos uma reformulação deste modelo para modos confinados LO proposta por Weber [105], que será posteriormente usado nos cálculos das taxas de transição elétron-fônon.

8.2 Modelo de Continuidade Dielétrica

No limite de grandes comprimentos de onda, tanto os modos vibracionais acústicos como os ópticos podem ser tratados sobre uma base macroscópica [106], que é particularmente simples para cristais diatômicos isotrópicos. As vibrações óticas são adequadamente descritas por um campo vetorial de deslocamentos relativos, que representa o deslocamento relativo dos íons positivos e negativos

$$\mathbf{w} = \left(\frac{\mu}{V}\right)^{1/2} \mathbf{u}, \tag{8.1}$$

onde $\mathbf{u} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ é o deslocamento iônico relativo e $\mu = m_+ m_-/(m_+ + m_-)$ é a massa reduzida dos íons positivos e negativos. Outra grandeza importante é o potencial elétrico, ϕ, relacionado com o campo elétrico definido da maneira usual, $\mathbf{E} = -\nabla\phi$, para o limite não retardado ($c \to \infty$).

Para cristais diatômicos a teoria macroscópica está totalmente contida nas seguintes equações fenomenológicas de Born e Huang [106]

$$\ddot{\mathbf{w}} = b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, \tag{8.2}$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}, \tag{8.3}$$

onde $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ são a polarização dielétrica e o campo elétrico, respectivamente, e os coeficientes b estão relacionados com quantidades de acesso experimental.

De (8.2) e (8.3) e com ajuda das equações eletrostáticas,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0, \tag{8.4}$$

é possível obter em materiais *bulk* soluções longitudinais ($\nabla \times \mathbf{E} = 0$) e transversais ($\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$) caracterizadas pelas frequências de oscilação ω_{LO} e ω_{TO}, respectivamente, que estão relacionadas, mediante a formula de Lyddane-Sachs-Teller [107],

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}\omega_{TO}^2, \tag{8.5}$$

onde ϵ_s e ϵ_∞ são as constantes dielétricas estática e de alta frequência, respectivamente. Se consideramos soluções periódicas para $\mathbf{u}, \mathbf{E}$ e $\mathbf{P}$[proporcionais a $\exp(i\omega t)$], a constante dielétrica, para qualquer frequência ω, pode ser deduzida diretamente de (8.2) e (8.3), e expressa com ajuda de (8.5) como

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2}. \tag{8.6}$$

Com isto, é possível escrever a equação de Laplace, que permite determinar as oscilações da rede, como

$$\epsilon(\omega)\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 0, \tag{8.7}$$

onde o potencial ϕ, na aproximação sugerida, pode ser deduzido do campo elétrico $\mathbf{E}$. Se consideramos poços quânticos ou super-redes, como uma superposição de camadas de dois materiais iônicos diferentes, as equações de movimento devem ser resolvidas dentro de cada camada. Em geral, duas soluções diferentes devem ser obtidas, correspondendo às funções dielétricas dos dois meios, estas soluções devem coincidir nas interfaces, onde o potencial e a componente perpendicular do deslocamento elétrico devem ser contínuos.

8.2.1 Fônons confinados

Para fônons confinados longitudinais ópticos ($\omega = \omega_{LO\nu}$), temos que $\epsilon_\nu(\omega_{LO\nu}) = 0$ e $\epsilon_{\nu'}(\omega_{LO\nu}) \neq 0$ para $\nu \neq \nu'$. Desta forma, dentro da camada ν temos $\mathbf{D} = 0$ e $\mathbf{E} = -\mathbf{P}/\epsilon_0$. Da continuidade do deslocamento elétrico ao longo da interface, temos que $\mathbf{D} = 0$ na camada ν'. Já que $\epsilon_{\nu'}(\omega_{LO\nu}) \neq 0$, temos $\mathbf{E} = 0$ e $\mathbf{P} = 0$. Portanto as soluções para modos confinados LO com frequências $\omega_{LO\nu}$ são identicamente nulas para a camada ν'.

O campo elétrico macroscópico está relacionado com o potencial escalar elétrico da seguinte forma $\mathbf{E} = -\nabla\phi(\mathbf{r})$, logo $\mathbf{P} = \frac{1}{\epsilon_0}\nabla\phi(\mathbf{r})$. O potencial escalar, em geral pode-se escrever como

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(z)e^{i\mathbf{q}_\parallel \cdot \mathbf{r}_\parallel}, \tag{8.8}$$

se levamos em conta que o sistema tem invariância translacional ao longo das interfaces. Uma solução da Eq. (8.7) para a componente z do potencial tem a seguinte forma

$$\phi_n(z) = \begin{cases} \cos(n\pi z/L), & n = 1, 3, 5, ..., \\ \sin(n\pi z/L), & n = 2, 4, 6, ..., \end{cases} . \tag{8.9}$$

Uma descrição alternativa e simples do modelo da camada dielétrica é obtida se consideramos a camada dielétrica só do ponto de vista eletrostático. As equações de Maxwell, no limite não retardado, proporcionam a seguinte equação diferencial para a componente z de potencial escalar de fônon

$$\epsilon(\omega)\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q_{||}^2\right)\phi(z) = 0. \tag{8.10}$$

Para modos com frequência *bulk* ω_{LO} temos que a função dielétrica na camada é zero, $\epsilon(\omega_{LO}) = 0$. Portanto qualquer função arbitrária verifica a equação (8.10). A única restrição é a condição de contorno eletrostática a ser aplicada sobre o campo elétrico. Fora da camada dielétrica, onde $\epsilon(\omega_{LO}) \neq 0$, as soluções de (8.10) são funções exponenciais decrescentes. Aplicando as condições de fronteira sobre os campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{D}$, obtemos que o potencial escalar de fônon é nulo fora da camada dielétrica. Fônons de interface são obtidos quanto $\epsilon(\omega) \neq 0$ dentro da camada dielétrica onde $\phi(z)$ deve satisfazer a equação (8.10).

No caso de modos confinados, Licari e Evrard [104] supõem uma solução arbitrária incompleta para $\phi(z)$ da seguinte forma

$$\phi(z) = \sum_{q_z} A \sin q_z z + B \cos q_z z. \tag{8.11}$$

Weber [105] propôz como solução uma função arbitrária expandida sobre um conjunto completo de funções ortogonais. Uma série de Fourier é apropriada para este propósito. O potencial escalar para fônons confinados, assim obtido, é

$$\phi_n(z) = \begin{cases} \sin[(n+1)\pi z/L], & n = 1, 3, 5, ... \\ \cos(n\pi z/L) - (-1)^{n/2}, & n = 2, 4, 6, ... \end{cases} \tag{8.12}$$

Esta descrição dos modos confinados proporciona resultados consistentes quando comparada com outras descrições, particularmente com o modelo fenomenológico de Huang e Zhu [106]. Ambos os modelos predizem taxas de espalhamento elétron-fônon semelhantes e compatíveis com resultados obtidos por modelos microscópicos [108].

A figura (8.1) mostra uma comparação da componente z do potencial do fônon para o modelo da camada dielétrica reformulado com o modelo de Huang e Zhu (linhas tracejadas) para os primeiros modos ímpares e pares respectivamente. Se pode notar que os modos pares não são alterados. Na parte inferior da figura se mostram os primeiros modos ímpares

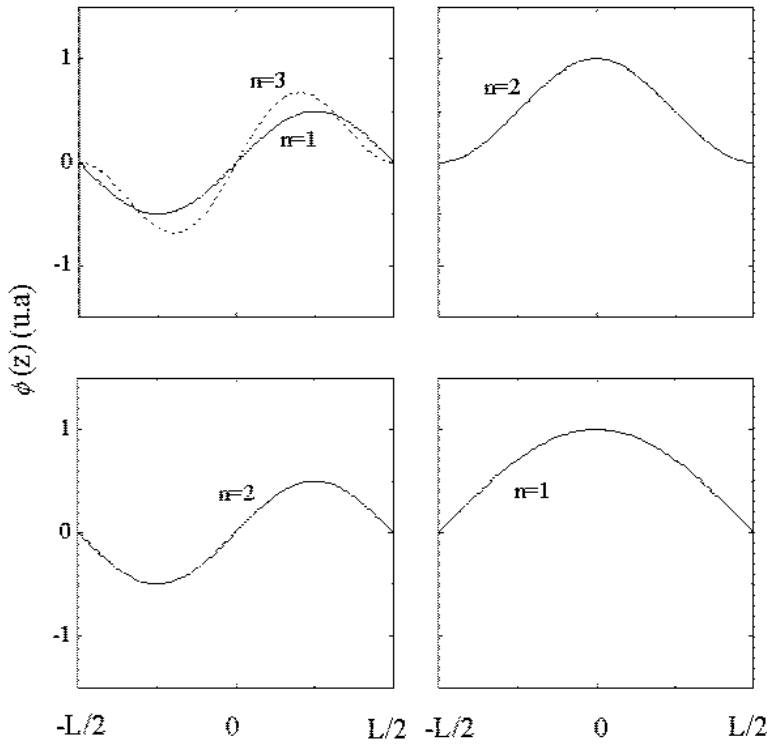

Figura 8.1: Componente z do potencial do fônon para o modelo da camada dielétrica reformulado. É mostrada na parte superior da figura uma comparação em linhas tracejadas com o modelo de Huang e Zhu para o primeiro modo ímpar, o primeiro modo par não é modificado. Na parte inferior da figura são mostrados os dois primeiros modos ímpar e par respectivamente no modelo da camada dielétrica (*slab model*).

e pares dentro do modelo da camada dielétrica (*slab model*), onde os modos ímpares são os mesmos que os obtidos pelo modelo da camada dielétrica reformulado.

8.2.2 Fônons de interface

Para fônons de interface, temos que $\epsilon_\nu(\omega) \neq 0$, é válido para frequências compreendidas entre $\omega_{LO\nu}$ e $\omega_{TO\nu}$. Da Eq. (8.7) obtemos como soluções para os modos de interface

simétricos e anti-simétricos

$$\phi_S(z) = C_S \begin{cases} \exp[q_{||}(z + L/2)], & z \leq -L/2 \\ \cosh(q_{||}z)/\cosh(q_{||}L/2), & |z| < L/2 \\ \exp[-q_{||}(z - L/2)], & z \geq L/2 \end{cases} \tag{8.13}$$

$$\phi_A(z) = C_A \begin{cases} -\exp[q_{||}(z + L/2)], & z \leq -L/2 \\ \sinh(q_{||}z)/\sinh(q_{||}L/2), & |z| < L/2 \\ \exp[-q_{||}(z - L/2)], & z \geq L/2 \end{cases} \tag{8.14}$$

onde C_S e C_A são constantes de normalização. A figura (8.2) mostra esquematicamente a componente z do potencial escalar de fônon para modos de interface simétricos e anti-simétricos.

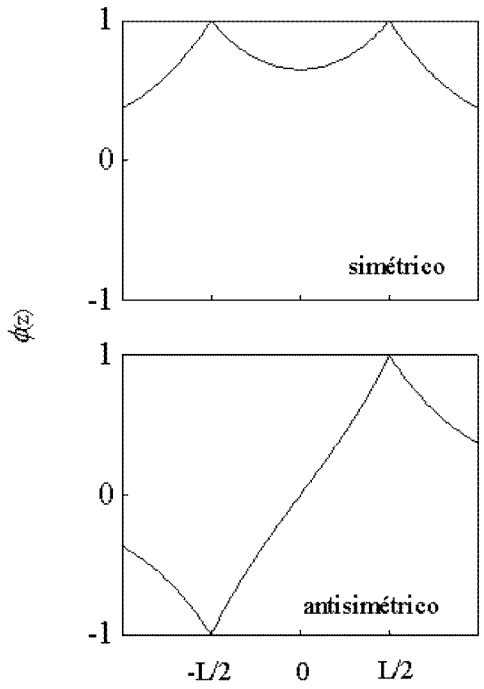

Figura 8.2: Componente z do potencial escalar de fônon para modos de interface simétricos e anti-simétricos.

Aplicando condições de contorno apropriadas, as frequências para os modos de interface simétricos são dadas pelas soluções de

$$\epsilon_1(\omega)\tanh(q_{\|}L/2) - \epsilon_2(\omega) - 0. \tag{8.15}$$

Para comprimentos de onda pequenos, as frequências dos modos simétricos são aproximadamente iguais * a ω_+ e para comprimentos de onda grandes a $\omega_{LO,2}$ ou $\omega_{TO,1}$. As frequências para os modos de interface anti-simétricos são dadas pelas soluções de

$$\epsilon_1(\omega)\coth(q\ L/2) + \epsilon_2(\omega) = 0. \tag{8.16}$$

Para comprimentos de onda pequenos, as frequências dos modos anti-simétricos são aproximadamente iguais a ω_+ e para comprimentos de onda grandes a $\omega_{LO,1}$ ou $\omega_{TO,2}$. Para propósitos de ilustração, na figura (8.3) se mostra as frequências tanto para modos de interface simétricos como anti-simétricos em função de $q_{\|}$.

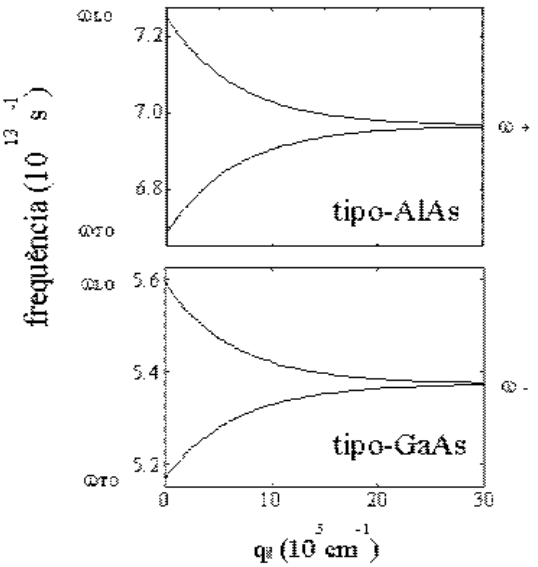

Figura 8.3: Frequências dos modos de interface simétricos e anti-simétricos como uma função da componente paralela do vetor de fônon emitido para um poço quântico de GaAs-AlAs.

*ω_- são as frequências dos modos de interface para uma heteroestrutura simples obtidas a partir da equação $\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) = 0$.

Capítulo 9

Interação elétron-fônon óptico em poços quânticos

9.1 Introdução

Os meios dielétricos (cristais iônicos ou semicondutores polares) estão constituidos por um par de íons positivo e negativo em uma célula de Wigner-Seitz. Um fônon óptico faz que os íons com diferentes cargas elétricas no cristal vibrem fora de fase. Quando os íons opostos oscilam em direção contrária, produzem um campo de polarizações P_q. Isto da origem a um campo elétrico E_q que espalha elétrons de condução. Esta é a fonte do acoplamento polar. Fônons transversais ópticos (TO) não acoplam significativamente com elétrons por acoplamento polar. Isto é devido ao fato que fônons TO não produzem um significativo campo elétrico quando vibram. Os fônons ópticos são caracterizados por um vetor de onda $\mathbf{q}$. Para comprimentos de onda grandes, os fônons longitudinais ópticos (LO) vibram ao longo da direção de $\mathbf{q}$ e os TO vibram perpendicularmente a $\mathbf{q}$. A polarização elétrica P_q tem a mesma direção da vibração, portanto é paralela para fônons LO e perpendicular para fônons TO.

Para modos LO, o campo elétrico associado é

$$E_q = -4\pi P_q, \tag{9.1}$$

e para fônons TO com $q \perp E_q$ e com frequência ω_q

$$E_q = \left(\frac{\omega_q}{cq}\right)^2 4\pi P_q. \tag{9.2}$$

A quantidade $(\omega_q/cq)^2$ é normalmente muito pequena para vetores de onda de interesse na maioria dos problemas de estado sólido. Isto faz com que o campo elétrico que acompanha um modo TO seja muito pequeno e usualmente de pouca importância, exceto para vetores de onda q muito pequenos, onde o acoplamento eletromagnético pode ser intenso.

Neste capítulo, mostraremos a forma da hamiltoniana que descreve a interação elétron-fônon LO (Fröhlich) para modos confinados e de interface em heteroestruturas tipo poço quântico, assim como expressões para as correspondentes taxas de transição elétron-fônon.

9.2 Interação Fröhlich

A energia de interação de um elétron e os modos de polarização no ponto $\mathbf{r}$ [106] é

$$H(\mathbf{r}) = -\int D(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot P(\mathbf{r}) d\mathbf{r}', \tag{9.3}$$

onde $D(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ é o campo produzido no ponto $\mathbf{r}$ por um elétron em $\mathbf{r}'$, $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ é o campo total de polarizações, já que o elétron interage com a polarização iônica e a polarização eletrônica resultante da polarização iônica.

A hamiltoniana de interação de elétrons com fônons confinados LO em heteroestruturas, derivada a partir da interação de Fröhlich (equação 9.3), é dada por [104, 109]

$$H_n = \frac{\lambda}{\sqrt{V}} \sum_{q_{||},n} \exp(i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{r}_{||}) t_n(q_{||}) u_{||n}(z) [a_n(\mathbf{q}_{||}) + a_n^\dagger(-\mathbf{q}_{||})], \tag{9.4}$$

onde a_n e $a_n^\dagger$ são os operadores de aniquilação e criação de fônons respectivamente. O termo de acoplamento é definido como

$$\lambda^2 = 4\pi e^2 \hbar \omega_{LO} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}), \tag{9.5}$$

onde ϵ_s e ϵ_∞ são as constantes dielétricas estática e de alta frequência respectivamente, ω_{LO} é a frequência do modo LO, e é a carga do elétron e $\mathbf{q}_{||}$ é a componente no plano (x, y) do vetor de onda do fônon. As componentes paralelas do deslocamento iônico relativo $u_{||n}$ são proporcionais à componente $\mathbf{q}_{||}$ do campo de polarizações e totalmente equivalentes

à componente z do potencial escalar de fônon, tal como é mostrado no Apêndice C. Finalmente o termo $t_n = (2I_n)^{-1/2}$ é definido a partir de

$$I_n = \frac{1}{L}\int_{-L/2}^{+L/2}\left[q_{\|}^2 u_n^2 + \left(\frac{du_n}{dz}\right)^2\right]dz. \tag{9.6}$$

Para o modelo da camada dielétrica reformulado (eq.8.12), t_n é explicitamente dado por

$$t_n(q_{||}) = \begin{cases} \left[q_{\|}^2 + (n+1)^2\pi^2/L^2\right]^{-1/2}, & n = 1,3,5,... \\ \left[3q_{\|}^2 + n^2\pi^2/L^2\right]^{-1/2}, & n = 2,4,6,... \end{cases} \tag{9.7}$$

Assim, podemos escrever $t_n(q_{||})$ de forma geral como

$$t_n(q_{||}) = \left(a_n q_{||}^2 + b_n/L^2\right), \tag{9.8}$$

onde os coeficientes a_n e b_n podem ser obtidos de (9.7).

Do mesmo modo a hamiltoniana para a interação de elétrons com fônons de interface é derivada a partir dos modos ortonormais calculados pela aproximação do continuidade dielétrica [104, 109]. Explicitamente

$$H_{\alpha\mu} = \sum_{q_{\|}}\left(\frac{\hbar\omega_{\alpha\mu}e^2}{2\epsilon_0 L^2}\right)^{1/2} f_{\alpha\mu}(q_{||})h_\alpha(q_{||},z)\frac{e^{i\mathbf{q}_{\|}\cdot\mathbf{r}_{\|}}}{\sqrt{2q_{||}}}[a_{\alpha\mu}(\mathbf{q}_{||}) + a^{\dagger}_{\alpha\mu}(-\mathbf{q}_{||})], \tag{9.9}$$

onde $\omega_{\alpha\mu}$ é a frequência do fônon de interface, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, $\mathbf{q}_{||}$ é a componente no plano (x,y) do vetor de onda do fônon e $a_{\alpha\mu}$ e $a^{\dagger}_{\alpha\mu}$ são os conhecidos operadores de aniquilação e criação de fônons. O índice α se refere à paridade (S ou A, simétrico ou anti-simétrico, respectivamente) e μ indica as possíveis soluções das equações de dispersão (8.15) e (8.16) do fônon de interface.

Definimos também as seguintes funções auxiliares

$$f_{S\mu} = [\beta_W^{-1}(\omega_{S\mu})\tanh(q_{||}L/2) + \beta_B^{-1}(\omega_{S\mu})]^{-1/2}, \tag{9.10}$$

$$f_{A\mu} = [\beta_W^{-1}(\omega_{A\mu})\coth(q_{||}L/2) + \beta_B^{-1}(\omega_{A\mu})]^{-1/2}, \tag{9.11}$$

e

$$\beta_i(\omega) = \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty i}} - \frac{1}{\epsilon_{si}}\right)\frac{\omega_{LOi}^2}{\omega^2}\left(\frac{\omega^2 - \omega_{TOi}^2}{\omega_{LOi}^2 - \omega_{TOi}^2}\right)^2, \tag{9.12}$$

onde i pode ser B (barreira) ou W (poço).

A função h_α da hamiltoniana (9.9) é dada por [109]

$$h_S(q_{||}, z) = \begin{cases} \exp[q_{||}(z + L/2)], & z \leq -L/2 \\ \cosh(q_{||}z)/\cosh(q_{||}L/2), & |z| < L/2 \\ \exp[-q_{||}(z - L/2)], & z \geq L/2 \end{cases} \tag{9.13}$$

para modos de interface simétricos, e

$$h_A(q_{||}, z) = \begin{cases} -\exp[q_{||}(z + L/2)], & z \leq -L/2 \\ \sinh(q_{||}z)/\sinh(q_{||}L/2), & |z| < L/2 \\ \exp[-q_{||}(z - L/2)], & z \geq L/2 \end{cases} \tag{9.14}$$

para modos de interface anti-simétricos.

Capítulo 10

Taxas de transição com emissão de fônons ópticos em poços quânticos

10.1 Introdução

Nesta seção * apresentamos cálculos numéricos e expressões analíticas para taxas de transição intra e intersubbanda com emissão de fônons confinados LO e de superfície. Uma estrutura eletrônica realista foi introduzida para simular o forte caráter não–parabólico das sub-bandas de condução dos materiais estudados. A relação de dispersão, obtida a partir do modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ é

$$k^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2}E(1+\alpha E) = \frac{2m^*}{\hbar^2}\gamma(E), \tag{10.1}$$

onde E é a energia total do elétron, m^* é a massa efetiva e α é um parâmetro de não-parabolicidade. De $k^2 = k_{||}^2 + k_z^2$ podemos definir a dispersão para o fundo da sub-banda ($k_{||}^2 = 0$) como sendo

$$\gamma(E_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} = E_z\left(1+\alpha_i E_z\right) \tag{10.2}$$

O sub-índice i refere-se ao poço (i=W) ou barreira (i=B).

10.2 Taxas de espalhamento elétron-fônon

*Parte deste capítulo está publicado na Ref.[110]

Consideremos a taxa de transição eletrônicas devido às perturbações induzidas por vibrações (fônons) polares da rede. Estas perturbações podem ser tratadas pela teoria de perturbações dependentes do tempo.

A taxa de transição eletrônica, com emissão ou absorção de fônon, provocadas por uma perturbação representada pela hamiltoniana H_{e-ph}, de um estado inicial $|\mathbf{K}_i\rangle$ com energia $\mathcal{E}_i$ a um estado final $|\mathbf{K}_f\rangle$ com energia $\mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i - \hbar\omega$ (emissão) ou, $\mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i + \hbar\omega$ (absorção) pode ser calculada pela Regra de Ouro de Fermi [111, 112]

$$W^{(i\to f)} = \frac{2\pi}{\hbar}\int \delta(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f \pm \hbar\omega)|\langle \mathbf{K}_f|H_{e-ph}|\mathbf{K}_i\rangle|^2 dN_f, \tag{10.3}$$

onde a integração é feita sobre os estados finais N_f.

Os elementos da matriz $|\langle \mathbf{K}_f|H_{e-ph}|\mathbf{K}_i\rangle|^2$, para transições eletrônicas acompanhadas de emissão ou absorção de fônons confinados LO, são dados por

$$|\langle \mathbf{K}_f|H_n|\mathbf{K}_i\rangle|^2 = \frac{\lambda^2}{V}\sum_n t_n^2(q_{||})|G_n|^2\delta_{\mathbf{k}_{i||},\mathbf{k}_{f||}\pm q_{||}}\left(N_{LO} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right), \tag{10.4}$$

onde H_n é a hamiltoniana (9.4), N_{LO} é a função de distribução de Bose-Einstein para fônons LO, e G_n representa a integral de *overlap* entre a componente z da hamiltoniana (9.4) e as funções de onda eletrônicas $\psi(z)$ inicial e final,

$$G_n = \int_{-L/2}^{+L/2} \psi_f^*(z)u_{||n}(z)\psi_i(z)dz. \tag{10.5}$$

O momento no plano (x, y) é conservado, ou seja,

$$\mathbf{k}_{i||} = \mathbf{k}_{f||} \pm \mathbf{q}_{||}. \tag{10.6}$$

A Fig. 10.1 mostra esquematicamente algumas possíveis transições compatíveis com a conservação do momento no plano (x, y) e a conservação da energia.

Para transições com emissão ou absorção de fônons de interface, os elementos de matriz de transição podem ser escritos como

$$|\langle \mathbf{K}_f|H_{\alpha\mu}|\mathbf{K}_i\rangle|^2 = \frac{\hbar\omega_{\alpha\mu}e^2}{4\epsilon_0 L^2}\left(N_{\alpha\mu} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right)\sum_{\mathbf{q}_{||}}\delta_{\mathbf{k}_{i||},\mathbf{k}_{f||}\mp\mathbf{q}_{||}}\frac{f_{\alpha\mu}^2(q_{||})|G_{\alpha\mu}(q_{||})|^2}{q_{||}}, \tag{10.7}$$

onde $N_{\alpha\mu}$ é a função de distribuição de Bose-Einstein para fônons de interface e o *overlap* entre a componente z da hamiltoniana (9.9) e as funções de onda eletrônicas é

$$G_{\alpha\mu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^*(z)h_\alpha(q_{||}, z)\psi_i(z)dz. \tag{10.8}$$

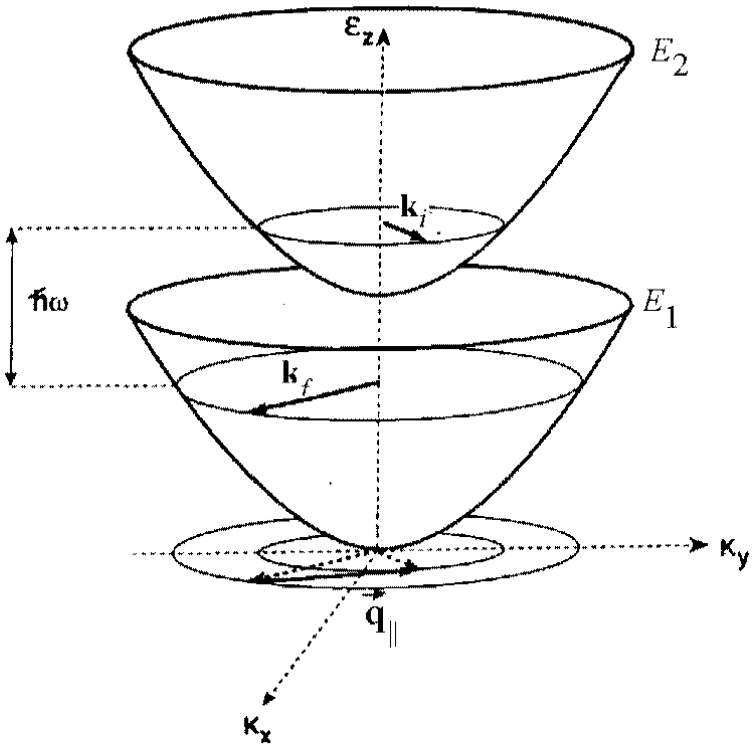

Figura 10.1: Esquema de uma transição intersub-banda com emissão ou absorção de fônons ópticos.

Notar que, nas expressões (10.4), (10.6) e (10.7) o sinal superior corresponde a uma emissão de fônon e o sinal inferior corresponde a uma absorção de fônon. Em cálculos posteriores, trataremos unicamente processos mediados por emissão de fônons já que consideraremos baixas temperaturas onde o número de ocupação $N_{LO} \simeq 0$.

Uma característica importante, obtida das equações (10.4) e (10.7), é que o momento no plano (x, y) é conservado. Esta condição é obtida diretamente do cálculo do elemento de matriz, esta característica não aparece em sistemas de dimensão zero. Uma condição equivalente em pontos quânticos é a conservação do momento angular total do sistema. De outro lado, grande parte da influência da estrutura eletrônica está contida na função delta de conservação de energia [Eq. (10.3)]. O nosso próximo objetivo consiste em obter uma expressão analítica para esta condição. Temos

$$\delta(E_{k'} - E_k + \hbar\omega_{LO}) = \delta(f), \tag{10.9}$$

onde

$$f = \frac{\left[1 + 4\alpha\frac{\hbar^2}{2m^*}k_{||f}^2 + 4\alpha\gamma(E_{zf})\right]^{1/2}}{2\alpha} - \frac{\left[1 + 4\alpha\frac{\hbar^2}{2m^*}k_{||i}^2 + 4\alpha\gamma(E_{zi})\right]^{1/2}}{2\alpha} + \hbar\omega_{LO}.$$

Se usamos a conservação do momento, para o caso de emissão, encontramos

$$\begin{aligned} f &= \frac{\left[1 + 4\alpha\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_{||i}^2 + q_{||}^2 - 2k_{||i}q_{||}\cos\theta\right) + 4\alpha\gamma(E_{zf})\right]^{1/2}}{2\alpha} - \\ &\quad \frac{\left[1 + 4\alpha\frac{\hbar^2}{2m^*}k_{||i}^2 + 4\alpha\gamma(E_{zi})\right]^{1/2}}{2\alpha} + \hbar\omega_{LO}. \end{aligned} \tag{10.10}$$

Examinemos o caso das transições intrasub-banda. Nesta situação temos $k_{||f} = 0$ ou $k_{||i}^2 = q_{||}$. Assim, a relação (10.10) pode ser escrita da seguinte forma

$$f(q_{||}) = \frac{[1 + 4\alpha\gamma(E_{zf})]^{1/2}}{2\alpha} - \frac{\left[1 + 4\alpha\frac{\hbar^2}{2m^*}q_{||}^2 + 4\alpha\gamma(E_{zi})\right]^{1/2}}{2\alpha} + \hbar\omega_{LO}. \tag{10.11}$$

Se fazemos $q_{||}^2 = x$ podemos obter as raízes R da equação $f(x) = 0$, as quais representam valores de $q_{||}$ consistentes com a conservação da energia e momento. Temos então

$$R_{intra} = \frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\gamma(E_{zf}) - \gamma(E_{zi}) + \hbar\omega_F^*\right),$$

onde

$$\hbar\omega_F^* = \hbar\omega_{LO}\left(\alpha\hbar\omega_{LO}\left[1 + 4\alpha\gamma(E_{zf})\right]^{1/2}\right).$$

Finalmente, usando propriedades da função delta, podemos escrever

$$\begin{aligned} \delta\left[f(x)\right] &= \delta\left[x - \frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\gamma(E_{zf}) - \gamma(E_{zi}) + \hbar\omega_F^*\right)\right] \\ &\quad \left|\frac{2m^*}{\hbar^2}\left[1 + 4\alpha\left(\gamma(E_{zf}) + \hbar\omega_F^*\right)\right]^{1/2}\right|. \end{aligned} \tag{10.12}$$

Podemos tratar analogamente o caso das transições intersub-banda, onde $k_{||i} = 0$ ou $k_{||f}^2 = q_{||}^2$. Encontramos as raizes

$$R_{inter} = \frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\gamma(E_{zi}) - \gamma(E_{zf}) + \hbar\omega_I^*\right),$$

sendo

$$\hbar\omega_I^* = \hbar\omega_{LO}\left(\alpha\hbar\omega_{LO}\left[1 + 4\alpha\gamma(E_{zi})\right]^{1/2}\right),$$

e a função delta de conservação de energia pode ser finalmente expressa

$$\begin{aligned}\delta\left[f(x)\right] &= \delta\left[x - \frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\gamma(E_{zi}) - \gamma(E_{zf}) + \hbar\omega_I^*\right)\right] \\ &\left|\frac{2m^*}{\hbar^2}\left[1 + 4\alpha\left(\gamma(E_{zi}) + \hbar\omega_I^*\right)\right]^{1/2}\right|. \end{aligned} \tag{10.13}$$

10.3 Taxas de transição com emissão de modos confinados

As taxas de transição com emissão de fônons são dadas pela seguinte versão da Regra de Ouro de Fermi

$$W_{k\to k'} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{L^2}{(2\pi)^2}\int d\mathbf{q}_{||}\left|M_{k\to k'}\right|^2\delta(E_{k'} - E_k + \hbar\omega_{LO}). \tag{10.14}$$

Substituindo na expressão anterior os elementos de matriz do acoplamento elétron-fônon [Eq. (10.4)], obtemos

$$W_{k\to k'} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{L^2}{(2\pi)^2}\frac{\lambda^2}{V}\sum_n |G_n|^2\int d\mathbf{q}'_{||}t_n^2(q_{||})\delta(E_{k'} - E_k + \hbar\omega_{LO}),$$

onde já foi suposto que $N_n \sim 0$. A taxa de transição intrasub-banda pode ser finalmente escrita

$$\begin{aligned}W_{k\to k'} &= \frac{\lambda^2}{4\pi\hbar L}\frac{2m^*}{\hbar^2}\sum_n |G_n|^2\frac{L^2}{a_n\left\{\frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\gamma(E_{zf}) - \gamma(E_{zi}) + \hbar\omega_F^*\right)\right\}L^2 + b_n} \\ &\left|\left[1 + 4\alpha\left(\gamma(E_{zf}) + \hbar\omega_F^*\right)\right]^{1/2}\right|. \end{aligned} \tag{10.15}$$

Analogamente, as transições intersub-banda são dadas pela seguinte relação

$$\begin{aligned}W_{k\to k'} &= \frac{\lambda^2}{4\pi\hbar L}\frac{2m^*}{\hbar^2}\sum_n |G_n|^2\frac{L^2}{a_n\left\{\frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\gamma(E_{zi}) - \gamma(E_{zf}) + \hbar\omega_I^*\right)\right\}L^2 + b_n} \\ &\left|\left[1 + 4\alpha\left(\gamma(E_{zi}) + \hbar\omega_I^*\right)\right]^{1/2}\right|. \end{aligned} \tag{10.16}$$

É importante salientar que estas expressões são consequência direta da relação de dispersão não-parabólica e da conservação do momento na direção paralela às interfaces. Não foi feita nenhuma suposição adicional a respeito do modelo empregado para o cálculo dos níveis confinados nem do modelo que descreve os fônons longitudinais ópticos. Finalmente, se pode verificar facilmente que no limite $\alpha \to 0$ as expressões (10.15) e (10.16)

convergem para a bem conhecida relação para as taxas de espalhamento elétron-fônon confinado, dentro da aproximação parabólica,

$$W_p^{(i)} = \frac{m_i^* \lambda^2 L}{\hbar^3} \sum_n |G_n|^2 \left(b_n - a_n L^2 Q_1^2\right)^{-1},$$

onde

$$Q_1^2 = \pm \frac{2m_i^*}{\hbar^2} \left(E_{zi} - E_{zf} - \hbar\omega_{LO}\right).$$

Nestas expressões, o sinal superior corresponde a transições intrasub-banda, enquanto o sinal inferior corresponde a transições intersub-banda.

As taxas foram calculadas para dois tipos de poços quânticos: $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. Os parâmetros materiais foram obtidos dos trabalhos de Kruse [57] e Nash *et al.* [56] respectivamente.

Nossos cálculos para taxas de transição intrasub-banda devido a emissão de fônons confinados em função da largura do poço são mostrados na Fig. 10.2(a) para o poço $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) para o poço $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. As linhas tracejadas representam as taxas na aproximação de banda parabólica e as linhas sólidas são as taxas não-parabólicas. Em geral, se pode observar que a inclusão de uma estrutura de bandas complexa produz um aumento nas taxas de transição; sendo mais importante para o caso do $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. O comportamento observado nas taxas intrasub-banda, pode ser explicado se considerarmos que o maior vetor de onda de fônon envolvido na transição devido à não-parabolicidade produz uma redução nas taxas, mas este efeito é compensado pelo maior confinamento induzido pela não-parabolicidade e o consequente aumento das integrais de *overlap*. Portanto estas taxas são geralmente maiores que as taxas parabólicas. O efeito nas taxas de transição intersub-banda é mostrado na Fig. 10.3(a) e (b). Se pode observar um comportamento semelhante ao caso das transições intrasub-banda, mas o efeito se torna menos pronunciado na medida em que a largura do poço é aumentada. Este efeito é particularmente claro no caso do poço $In_{1-x}Ga_xAs$-InP onde inclusive as taxas parabólicas depois de certa largura do poço são maiores do que as não-parabólicas. Este efeito é explicado se levamos em conta as contribuições da integral de *overlap* e a componente paralela do vetor de onda do fônon. Na Fig.10.4 mostramos que o aumento relativo do overlap produzido pela não-parabolicidade é quase constante para larguras

maiores que 75 Å. No entanto o termo $q_{||}^{-2}$ (proporcional à taxa) para bandas parabólicas, aumenta rapidamente na medida que a largura do poço aumenta. Nas Figs. 10.5 e 10.6 apresentamos as taxas de transição intrasub-banda e intersub-banda respectivamente para os poços considerados em termos da concentração x. Em geral podemos afirmar que as contribuições da não–parabolicidade às taxas são reduzidas na medida que a concentração aumenta, este resultado era esperado, já que o confinamento quântico é reduzido ao aumentar a concentração e portanto os efeitos não–parabólicos são severamente reduzidos.

10.4 Taxas de transição com emissão de modos de interface

As frequências dos modos de interface simétricos são dadas pelas soluções da seguinte equação de dispersão

$$\epsilon_W(\omega)\tanh(q_{||}L/2)+\epsilon_B(\omega)=0, \tag{10.17}$$

e para os modos anti-simétricos

$$\epsilon_W(\omega)\coth(q_{||}L/2)+\epsilon_B(\omega)=0, \tag{10.18}$$

onde L é a largura do poço quântico e $q_{||}$ é a magnitude do vetor de fônon emitido. O índice W representa o poço e o índice B representa a barreira. As equações (10.17) e (10.18) devem ser resolvidas usando a seguinte função diéletrica para o poço

$$\epsilon=\epsilon_\infty\frac{\left(\omega^2-\omega_{LO1,a}^2\right)\left(\omega^2-\omega_{LO2,a}^2\right)}{\left(\omega^2-\omega_{TO1,a}^2\right)\left(\omega^2-\omega_{TO2,a}^2\right)}, \tag{10.19}$$

que representa uma liga do tipo $A^1_{1-x}A^2_xB$ com dos modos tipo-A^1B (índice 1), e tipo-A^2B (índice 2).

A taxa de transição elétron–fônon é obtida a partir da Regra de Ouro de Fermi com a hamiltoniana de interação de Fröhlich [104, 109] e os elementos de matriz dados pela equação (10.7). A forma final da expressão para taxas de transição intrasub-banda de um elétron inicialmente num estado k_i para um estado final k_f, acompanhado por emissão de fônon óptico de interface, é dado por

$$W_{k_i\to k_f}=\frac{\hbar\omega_{\alpha\mu}e^2}{4\varepsilon_0\hbar}f_{\alpha\mu}^2(Q_{np})\left|G_\alpha(Q_{np})\right|^2\left|\frac{2m}{\hbar^2}\left[1+4\alpha\gamma(E_{zf})+4\alpha\hbar\omega_{\alpha\mu}^*\right]^{1/2}\right|, \tag{10.20}$$

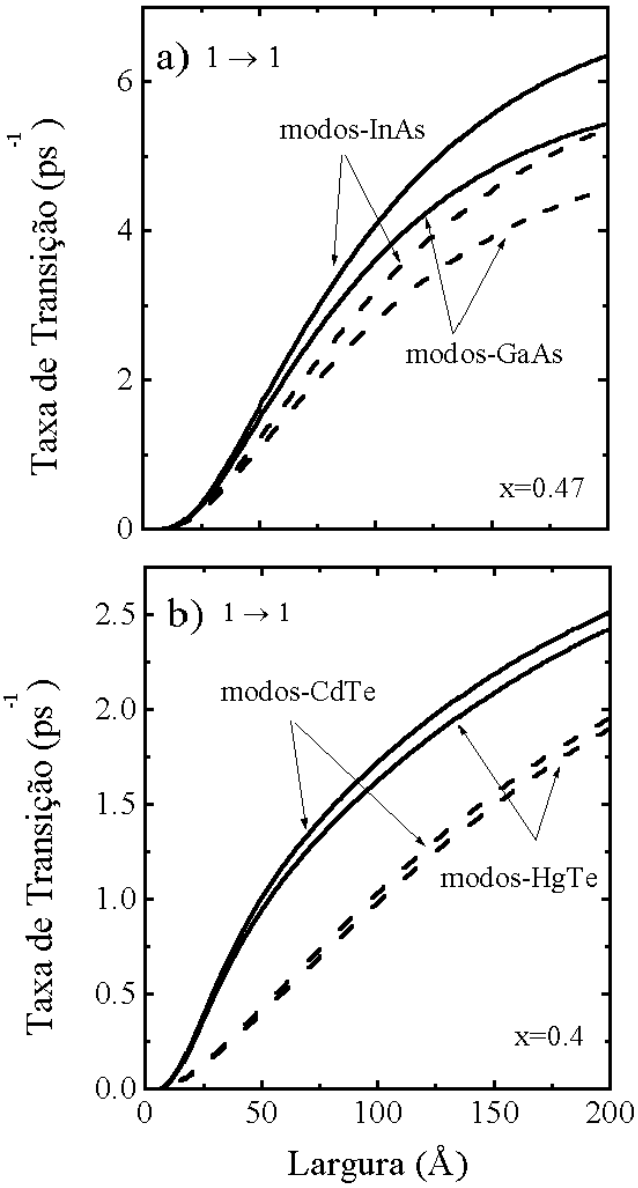

Figura 10.2: Taxas de transição intrasub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da largura do poço. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas.

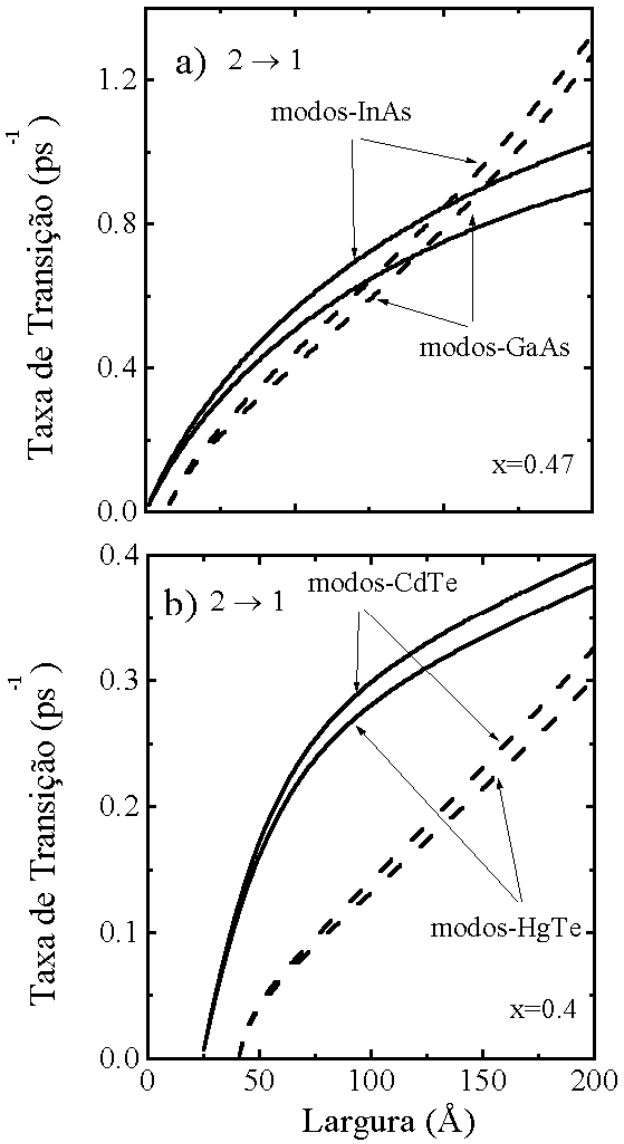

Figura 10.3: Taxas de transição intersub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da largura do poço. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas.

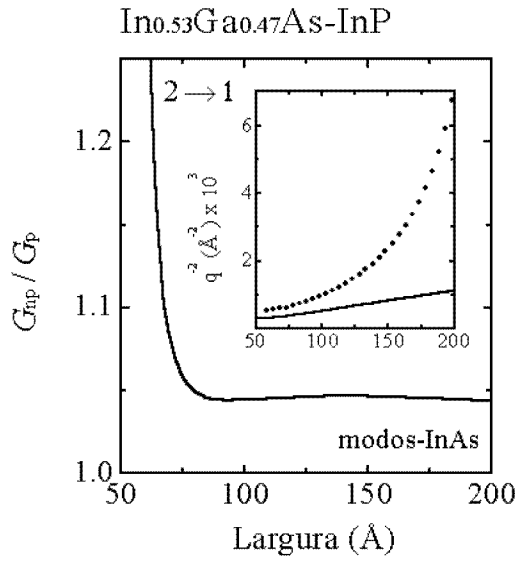

Figura 10.4: Razão entre as integrais de *overlap* não-parabólicas e parabólicas em poços de $In_{1-x}Ga_xAs$-InP, para a transição intersub-banda. Na figura incluída se mostra a variação do vetor de onda de fônon emitido em termos da largura do poço.

onde Q_{np} é definido da seguinte forma

$$Q_{np}^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\gamma(E_{zf}) - \gamma(E_{zi}) + \hbar\omega_{\alpha\mu}^*\right\}, \tag{10.21}$$

e

$$\hbar\omega_{\alpha\mu}^* = \hbar\omega_{\alpha\mu}\left\{\alpha\hbar\omega_{\alpha\mu} + [1 + 4\alpha\gamma(E_{zf})]^{1/2}\right\}. \tag{10.22}$$

Para transições intersub-banda as expressões finais das taxas de transição são as seguintes

$$W_{k_i\to k_f} = \frac{\hbar\omega_{\alpha\mu}e^2}{4\varepsilon_0\hbar} f_{\alpha\mu}^2(Q_{np})\,|G_\alpha(Q_{np})|^2 \left|\frac{2m}{\hbar^2}\left[1 + 4\alpha\gamma(E_{zi}) + 4\alpha\hbar\omega_{\alpha\mu}^*\right]^{1/2}\right|, \tag{10.23}$$

onde

$$Q_{np}^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\gamma(E_{zi}) - \gamma(E_{zf}) + \hbar\omega_{\alpha\mu}^*\right\}, \tag{10.24}$$

e

$$\hbar\omega_{\alpha\mu}^* = \hbar\omega_{\alpha\mu}\left\{\alpha\hbar\omega_{\alpha\mu} + [1 + 4\alpha\gamma(E_{zi})]^{1/2}\right\}, \tag{10.25}$$

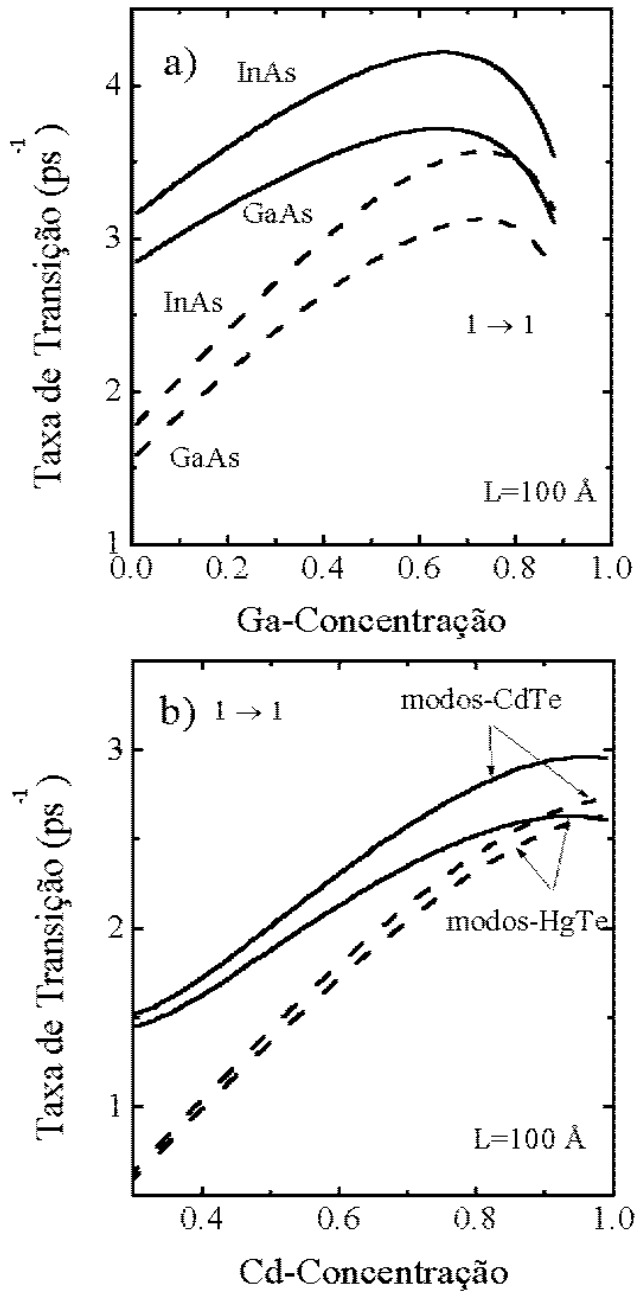

Figura 10.5: Taxas de transição intrasub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da concentração x. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas.

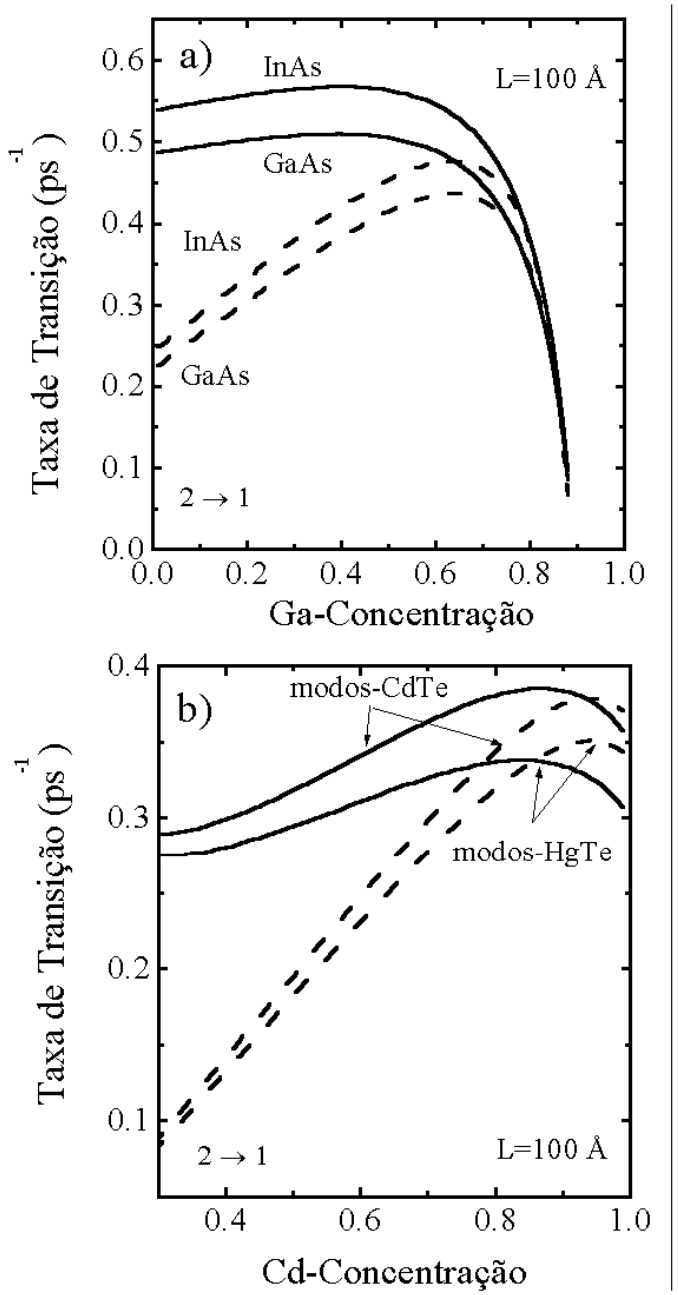

Figura 10.6: Taxas de transição intersub-banda em poços quânticos de (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe, em termos da concentração x. Linhas sólidas representam transições com inclusão de estrutura de bandas tipo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ e as linhas tracejadas são bandas parabólicas.

aqui $\gamma(E_z)$ está relacionado à componente z da vetor de onda eletrônico final (inicial) e G_α a integral de *overlap*, o índice α se refere à paridade (simétrico ou anti-simétrico) e μ indica as possíveis soluções das equações de dispersão do fônon de interface. Para definições mais detalhadas consultar a Ref. [109].

Os cálculos foram feitos para poços quânticos do tipo: $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. Na Fig. 10.7 se mostram as frequências calculadas dos modos de interface obtidas a partir da equações (10.17) e (10.18).

As Figs. 10.8(a) e 10.8(b) mostram taxas de transição, calculadas para transições intra e intersub-banda com emissão de fônons de interface, em termos da largura L para poços quânticos de $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdT, respectivamente. A linha contínua representa as taxas com inclusão de não-parabolicidade e as linhas tracejadas correspondem à taxas parabólicas. Mostramos separadamente as contribuições individuais dos três modos de interface. Em geral, podemos observar que não existem significativas mudanças das taxas de relaxação devido à presença de banda não-parabólicas. A pouca sensibilidade destas taxas é uma consequência direta do fraco acoplamento entre portadores e modos de interface; uma vez que estos modos estão fortemente localizados nas interfaces. No entanto a não-parabolicidade produz uma localização adicional da função de onda eletrônica na região do poço onde o potencial devido a fônons de interface é mínimo. Tanto para transições intra e intersub-banda, se observa um aumento nas correspondentes taxas, mas o comportamento é qualitativamente semelhante para ambas aproximações. Este aumento resulta como consequência de um aumento da densidade final de estados. Para poços $In_{1-x}Ga_xAs$-InP estimamos numericamente que a não-parabolicidade pode gerar variações da densidade de estados da ordem de 7% para transições intrasub-banda e de 35% para transições intersub-banda, isto explica porquê as transições intersub-banda são mais afectadas que as transições intrasub-banda.

Transições intra e intersub-banda para um poço quântico de $In_{1-x}Ga_xAs$-InP em termos da concentração x são mostradas na Fig. 10.9. Observamos que os efeitos da não-parabolicidade desaparecem quando a concentração aumenta. Comportamento análogo é esperado para poços de $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe.

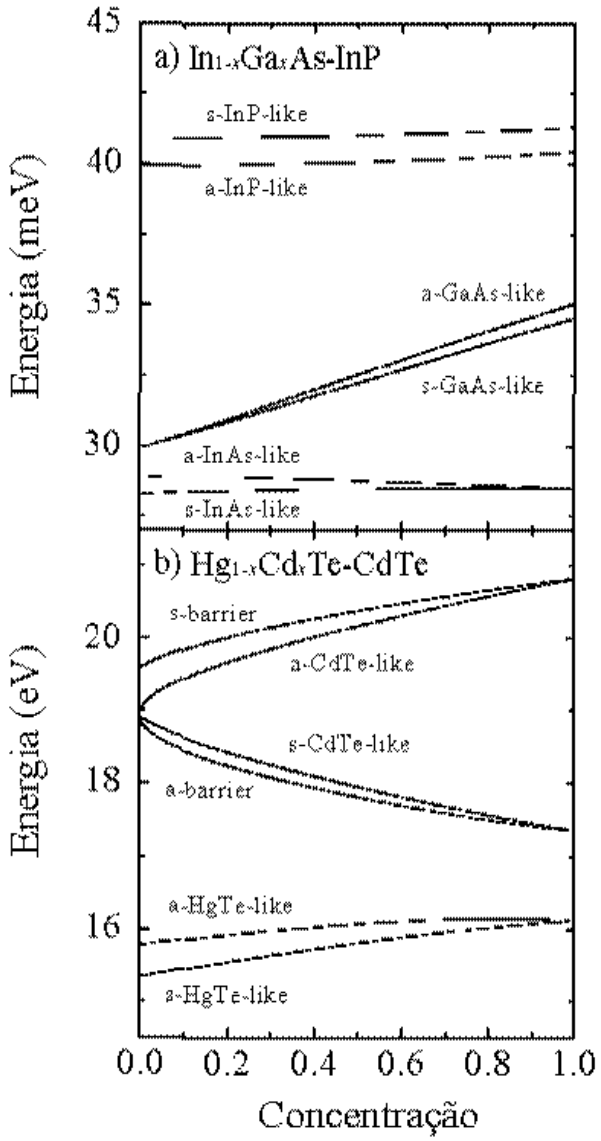

Figura 10.7: Energia dos fônons de interface em termos da concentração x para poços quânticos de (a)$In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b)$Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe. Os modos de interface foram calculados para L=100 Å.

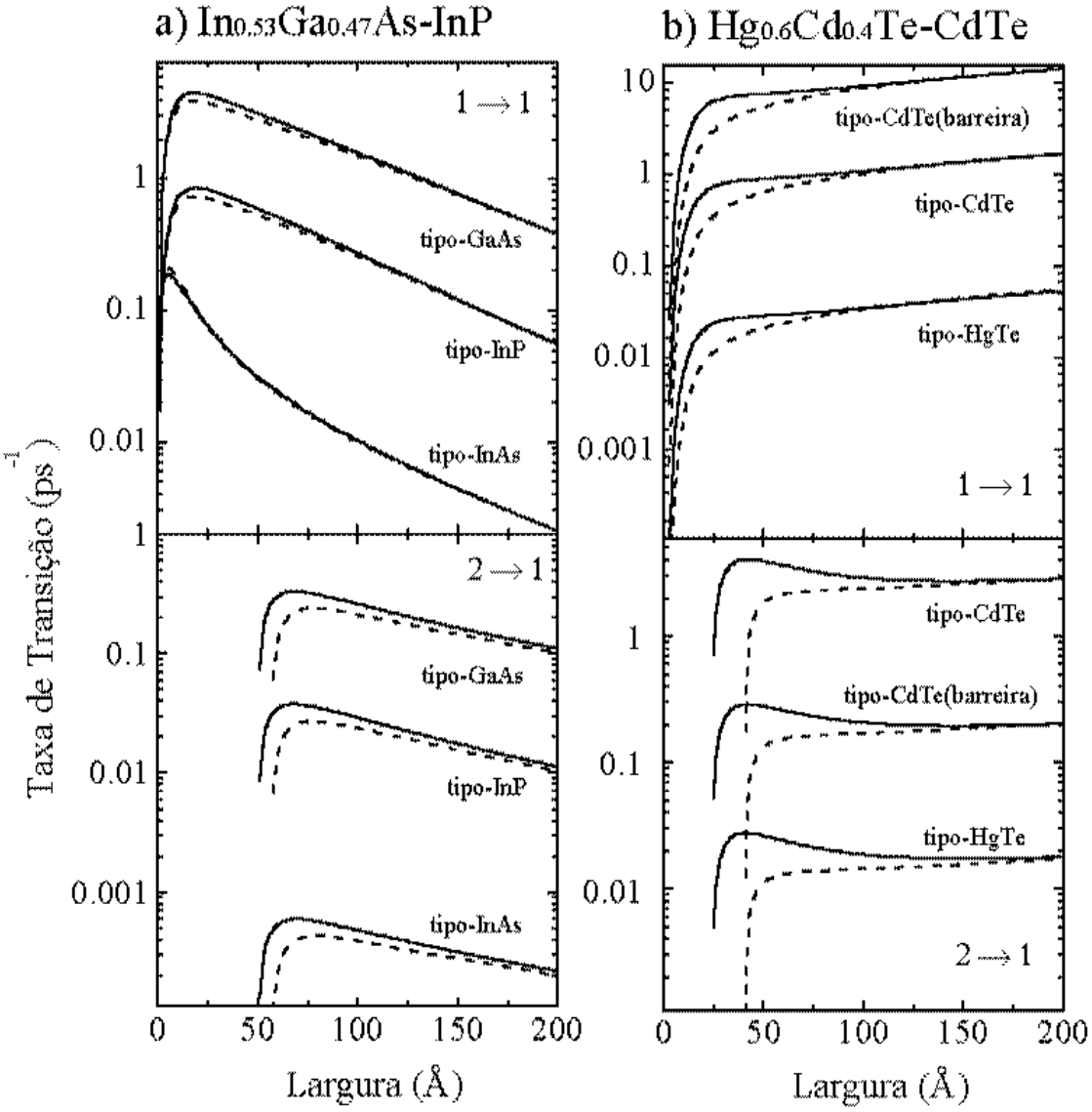

Figura 10.8: Taxas de espalhamento elétron-fônon de interface para transições intra e intersub-banda para (a) $In_{1-x}Ga_xAs$-InP e (b) $Hg_{1-x}Cd_xTe$-CdTe como uma função da largura do poço. As linhas sólidas são transições com inclusão de bandas não-parabólicas e as linhas tracejadas representam transições com bandas parabólicas.

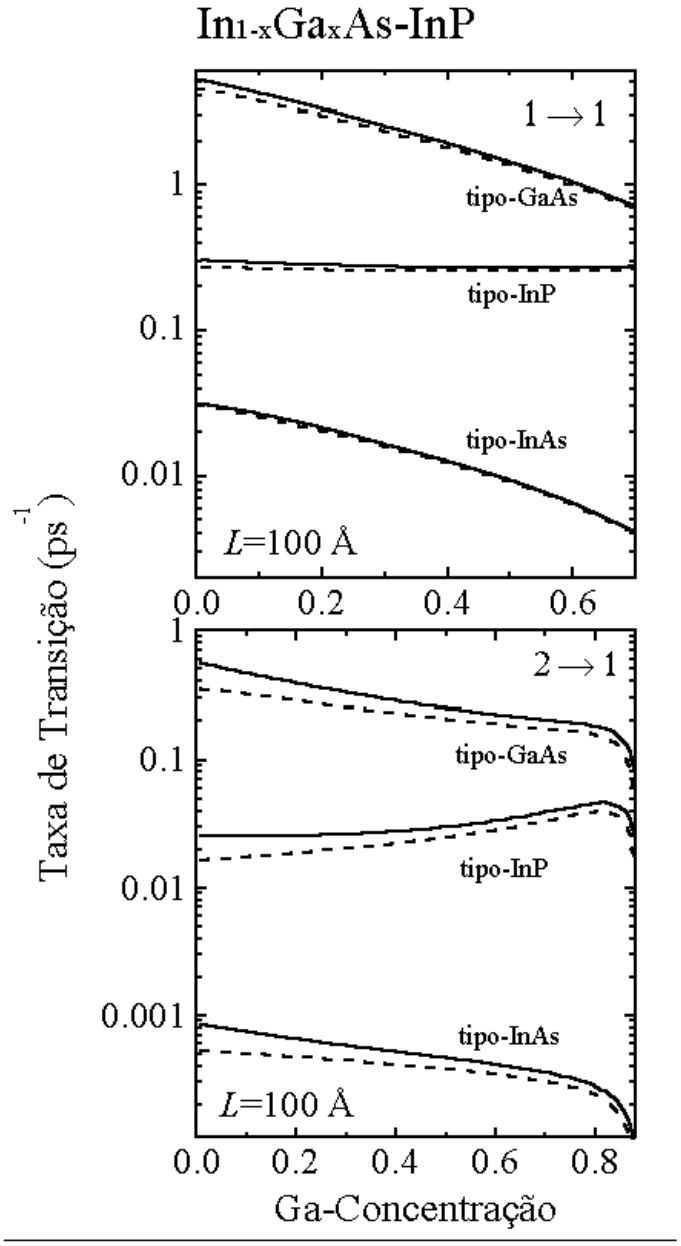

Figura 10.9: Taxas de espalhamento elétron-fônon de interface para transições intra e intersub-banda para $In_{1-x}Ga_xAs$-InP em termos da concentração x. As linhas sólidas são transições com inclusão de bandas não parabólicas e as linhas tracejadas representam transições com bandas parabólicas. Os cálculos foram realizados para L_z=100 Å.

Capítulo 11

Conclusões

Neste trabalho foram calculadas taxas de relaxação de portadores com emissão de fônons em sistemas semicondutores de baixa dimensionalidade. Estudamos os principais processos de relaxação em pontos quânticos esféricos em matriz vítrea e em poços quânticos onde a estrutura eletrônica apresenta um forte desvio da dispersão parabólica.

Para as geometrias e materiais escolhidos não existem estudos teóricos sistemáticos e bem definidos dos processos de relaxação mediados por fônons. Cálculos prévios apresentados na literatura, em geral ignoram os efeitos da quantização dos modos vibracionais ou não levam em consideração uma estrutura electrônica de portadores aproximadamente realista. Esses dois elementos são de significativa importância para uma discussão mais crítica do acoplamento elétron-fônon e suas consequências nas propriedades ópticas dos sistemas semicontudores de baixa dimensionalidade. O objetivo do presente trabalho foi apresentar um estudo quantitativo do processo de relaxação por acoplamento elétron-fônon que incorporem os efeitos anteriormente citados. Para incluir os efeitos da baixa dimensionalidade sobre as oscilações da rede, usamos modelos macroscópicos contínuos que oferecem uma descrição compatível com conhecidos resultados experimentais. Portadores em geral são descritos dentro da aproximação de massa efetiva, incluíndo efeitos de não-parabolicidade e mistura de bandas de valência.

Calculamos as taxas de transição a partir da teoria de perturbações, adaptando apropriadamente a Regra de Ouro de Fermi para os diversos casos estudados, e em algumas situações, obtivemos expressões analíticas para as taxas de relaxação.

Nossos resultados em pontos quânticos esféricos revelam alguns fatos de interesse: (i) Tempos de relaxação ultrarápida da ordem dos femptosegundos e picosegundos são obtidos para processos que envolvem emissão de fônons ópticos. (ii) Os efeitos de alargamento não-homogêneo, devido à distribuição estatística de tamanhos, induzem amplos canais para a relaxação de portadores e consequentemente o efeito *phonon bottleneck* pode ser negligenciado. (iii) Outro ponto importante, é o carácter dominante dos modos confinados ópticos no processo de relaxação, os tempos de relaxação por modos confinados são menores que para os processos onde são envolvidos fônons de superfície. Um análise da integral de *overlap* radial permite interpretar este efeito.

Para processos com emissão de modos acústicos verificamos a importância de outros mecanismos de acoplamento na relaxação eletrônica. Determinamos que, no regime de raios pequenos, as taxas de transição por *ripple mechanism* são dominantes com respeito às taxas por potencial de deformação. Quando os efeitos de quantização dos modos acústicos são introduzidos, se observa uma mudança significativa no comportamento das taxas. Para todos os raios considerados, o acoplamento por potencial de deformação é o processo que domina na relaxação. Adicionalmente, os tempos de relaxação obtidos são comparativamente mais lentos que para os processos que envolvem fônons ópticos.

Para poços quânticos, determinamos que a inclusão de uma estrutura de bandas complexa produz um aumento nas taxas de transição com emissão de fônons confinados. O comportamento observado nas taxas pode ser explicado se considerarmos que o maior vetor de onda de fônon envolvido na transição devido à não-parabolicidade produz uma redução nas taxas. Entretanto, este efeito é compensado pelo maior confinamento induzido pela não-parabolicidade e o consequente aumento das integrais de *overlap* e portanto estas taxas são geralmente maiores que as taxas parabólicas. Adicionalmente, observamos que não existem significativas mudanças das taxas de relaxação devido à presença de banda não-parabólicas em processos que envolvem emissão de modos de interface. Esta pouca sensibilidade das taxas é uma consequência direta do fraco acoplamento entre portadores e os modos de interface. Os modos de interface estão fortemente localizados nas interfaces, no entanto a não-parabolicidade produze uma localização adicional da função de onda eletrônica na região do poço onde o potencial devido a fônons de interface é mínimo.

Finalmente, consideramos que as taxas de transição calculadas são um elemento ini-

cial para uma melhor análise e compreensão e discussão dos processos de relaxação por fônons em nanoestruturas semicondutoras, particularmente em pontos e poços quânticos de materiais II-VI. Não obstante, nosso trabalho evidencia que, para estudos mais detalhados e complexos do processo de relaxação de portadores em pontos e poços quânticos, é necessário incluir na discussão os diversos efeitos aqui apresentados.

Apêndice A

Apêndice matemático

A.1 Funções esféricas de Bessel

As funções esféricas de Bessel de ordem L (inteiro) de primeira (Bessel) e segunda classe (Hankel) são, respectivamente

$$j_L(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{1/2} J_{L+1/2}(\rho),$$

$$n_L(\rho) = (-1)^{L+1} \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{1/2} J_{-L-1/2}(\rho),$$

estas funções são definidas a partir das funções de Bessel que podem ser expressas em termos de séries como

$$J_{\pm L\pm 1/2}(\rho) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!(s \pm L \pm 1/2)!} \left(\frac{\rho}{2}\right)^{2s\pm L\pm 1/2}$$

Na continuação mostramos explicitamente algumas funções esféricas de Bessel

$$\begin{aligned}
j_0(\rho) &= \frac{\sin\rho}{\rho}, \\
j_1(\rho) &= \frac{\sin\rho}{\rho^2} - \frac{\cos\rho}{\rho}, \\
j_2(\rho) &= \left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right)\sin\rho - 3\frac{\cos\rho}{\rho^2}, \\
j_3(\rho) &= \left(\frac{15}{\rho^4} - \frac{6}{\rho^2}\right)\sin\rho - \left(\frac{15}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right)\cos\rho,
\end{aligned}$$

e de Hankel

$$
\begin{aligned}
n_0(\rho) &= -\frac{\cos\rho}{\rho}, \\
n_1(\rho) &= -\frac{\sin\rho}{\rho^2} - \frac{\cos\rho}{\rho}, \\
n_2(\rho) &= -\frac{3}{\rho^2}\sin\rho - \left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right)\cos\rho.
\end{aligned}
$$

A.1.1 Valores limites

Para $\rho \ll 1$, as funções de Bessel podem ser expressas como

$$
\begin{aligned}
j_L(\rho) &\approx \frac{\rho^L}{(2L+1)!!}, \\
n_L(\rho) &\approx -(2L-1)!!\rho^{-L-1}.
\end{aligned}
$$

Também, as formas assintóticas podem ser escritas como

$$
\begin{aligned}
j_L(\rho) &\sim \frac{1}{\rho}\sin\left(x - \frac{L\pi}{2}\right), \\
n_L(\rho) &\sim -\frac{1}{\rho}\cos\left(x - \frac{L\pi}{2}\right).
\end{aligned}
$$

estas formas assintóticas correspondem ao caso $\rho \gg L(L+1)/2$.

A.1.2 Relações de recorrência

As relações de recorrência fornecem uma forma conveniente para deduzir funções esféricas de Bessel de ordem superior e determinar formas diferenciais

$$
\begin{aligned}
f_{L-1}(\rho) + f_{L+1}(\rho) &= \frac{2L+1}{\rho} f_L(\rho), \\
L f_{L-1}(\rho) - (L+1) f_{L+1}(\rho) &= (2L+1) f'_L(\rho).
\end{aligned}
$$

Adicionalmente

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\rho}\left[\rho^{L+1} f_L(\rho)\right] &= \rho^{L+1} f_{L-1}(\rho), \\
\frac{d}{d\rho}\left[\rho^{-L} f_L(\rho)\right] &= -\rho^{-L} f_{L+1}(\rho),
\end{aligned}
$$

onde f corresponde a alguma função esférica de Bessel, Hankel ou combinação linear destas funções.

A.1.3 Ortogonalidade

$$\int_0^R j_L(\alpha_{Lp}\rho/R) j_L(\alpha_{Lq}\rho/R)\rho^2 d\rho = \frac{R^3}{2}\left[j_{L+1}(\alpha_{Lp})\right]\delta_{pq}.$$

A.2 Harmônicos Esféricos

$$\begin{aligned}
Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\
Y_1^{\pm 1} &= \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}, \\
Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \\
Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin\theta e^{\pm 2i\varphi}, \\
Y_2^{\pm 1} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}, \\
Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right).
\end{aligned}$$

Uma propriedade adicional dos harmônicos esféricos

$$\left(Y_L^M\right)^* = (-1)^M Y_L^{-M},$$

A.2.1 Ortogonalidade

$$\int_\Omega d\Omega \left(Y_{L'}^{M'}\right)^* Y_L^M = \delta_{LL'}\delta_{MM'}$$

Apêndice B

Expansão de autoestados de buraco

As funções $|k;F;F_z;J,L\rangle$ se podem escrever explicitamente

B.1 sub-espaço F=3/2, F_z=-3/2

$$
\begin{aligned}
|\frac{3}{2},0\rangle &= |\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},0,0\rangle \\
|\frac{3}{2},1\rangle &= -\sqrt{\frac{3}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},1,0\rangle+\sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},1,-1\rangle \\
|\frac{3}{2},2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},2,0\rangle-\sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},2,-0\rangle+\sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},2,-2\rangle \\
|\frac{3}{2},3\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{35}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,0\rangle+\frac{2}{\sqrt{35}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,-1\rangle-\sqrt{\frac{2}{7}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,-2\rangle+ \\
&\quad \frac{2}{\sqrt{7}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,-3\rangle
\end{aligned}
$$

B.2 sub-espaço F= 3/2, F_z=-1/2

$$
\begin{aligned}
|\frac{3}{2},0\rangle &= |\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},0,0\rangle \\
|\frac{3}{2},1\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},1,1\rangle-\sqrt{\frac{1}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},1,0\rangle+2\sqrt{\frac{2}{15}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},1,-1\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
|\frac{3}{2},2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},2,1\rangle - \sqrt{\frac{1}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},2,0\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},2,-2\rangle \\
|\frac{3}{2},3\rangle &= -\frac{2}{\sqrt{35}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,1\rangle + \frac{3}{\sqrt{35}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,0\rangle - 2\sqrt{\frac{3}{35}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,-1\rangle + \\
&\quad \sqrt{\frac{2}{7}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,-2\rangle
\end{aligned}
$$

B.3 sub-espaço F=3/2, F$_z$=1/2

$$
\begin{aligned}
|\frac{3}{2},0\rangle &= |\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},0,0\rangle \\
|\frac{3}{2},1\rangle &= -2\sqrt{\frac{2}{15}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},1,1\rangle + \sqrt{\frac{1}{15}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},1,0\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},1,-1\rangle \\
|\frac{3}{2},2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},2,2\rangle - \sqrt{\frac{1}{5}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},2,0\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},2,-1\rangle \\
|\frac{3}{2},3\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{7}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,2\rangle + 2\sqrt{\frac{3}{35}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,1\rangle - \frac{3}{\sqrt{35}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,0\rangle + \\
&\quad \frac{2}{\sqrt{35}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,-1\rangle
\end{aligned}
$$

B.4 sub-espaço F=3/2, F$_z$=3/2

$$
\begin{aligned}
|\frac{3}{2},0\rangle &= |\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},0,0\rangle \\
|\frac{3}{2},1\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},1,1\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},1,0\rangle \\
|\frac{3}{2},2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},2,2\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},2,1\rangle + \sqrt{\frac{1}{5}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},2,0\rangle \\
|\frac{3}{2},3\rangle &= -\frac{2}{\sqrt{7}}|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,3\rangle + \sqrt{\frac{2}{7}}|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,2\rangle - \frac{2}{\sqrt{35}}|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\rangle|\mathbf{k},3,1\rangle + \\
&\quad \sqrt{\frac{1}{35}}|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle|\mathbf{k},3,0\rangle
\end{aligned}
$$

Apêndice C

Modelo de continuidade dielétrica

C.1 Equações de movimento

Sejan as equações fenomenológicas de Born e Huang [113]:

$$\ddot{\mathbf{w}} = b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, \tag{C.1}$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}, \tag{C.2}$$

onde

$$\mathbf{w} = \left(\frac{\mu}{V}\right)^{1/2}\mathbf{u}, \tag{C.3}$$

aqui $\mathbf{u} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ é o deslocamento relativo dos íons positivos e negativos, a massa reduzida dos ions

$$\mu = \{M_+M_-/(M_+ + M_-)\}, \tag{C.4}$$

e V é o volume da célula primitiva.

Pode ser demostrado que (Born e Huang, Apêndice V [113]):

$$b_{12} = b_{21}. \tag{C.5}$$

Se considerarmos soluções periódicas

$$\left.\begin{array}{rcl} \mathbf{E} &=& \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{w} &=& \mathbf{w}_0 \\ \mathbf{P} &=& \mathbf{P}_0 \end{array}\right\} \times e^{-i\omega t}, \tag{C.6}$$

obtemos das equações (C.1) e (C.2):

$$-\omega^2 \mathbf{w} = b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, \tag{C.7}$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}, \tag{C.8}$$

eliminando $\mathbf{w}$ das equações anteriores, obtemos:

$$\mathbf{P} = \left\{ b_{22} + \frac{b_{12}b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} \right\} \mathbf{E}. \tag{C.9}$$

Comparando com a definição de deslocamento elétrico, $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E}$, obtemos uma expressão para a constante dielétrica

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11} - \omega^2}, \tag{C.10}$$

ou também

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2}. \tag{C.11}$$

Usando (C.5) com (C.10) e (C.11) obtemos

$$b_{22} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi}, \tag{C.12}$$

$$b_{11} = -\omega_{\mathrm{TO}}^2, \tag{C.13}$$

$$b_{12} = b_{21} = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_{\mathrm{TO}}. \tag{C.14}$$

Finalmente, substituindo estes coeficientes nas equações (C.1) e (C.2) e usando a relação Lyddane-Sachs-Teller

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}\omega_{TO}^2, \tag{C.15}$$

obtemos as equações de movimento para o deslocamento relativo $\mathbf{u}$ dos íons

$$\begin{aligned} \mu\ddot{\mathbf{u}} &= -\mu\omega_{\mathrm{TO}}^2 \mathbf{u} + \left[\frac{\mu V \epsilon_\infty (\omega_{\mathrm{LO}}^2 - \omega_{\mathrm{TO}}^2)}{4\pi} \right]^{1/2} \mathbf{E}, \\ &= -\mu\omega_{\mathrm{TO}}^2 \mathbf{u} + e^* \mathbf{E}, \end{aligned} \tag{C.16}$$

onde e^* é a carga efetiva e definida como

$$e^* = \left[\frac{\mu V \epsilon_\infty (\omega_{\mathrm{LO}}^2 - \omega_{\mathrm{TO}}^2)}{4\pi} \right]^{1/2}. \tag{C.17}$$

C.2 Equivalências entre a polarização, deslocamento e o potencial elétrico

Se substituimos a solução periódica para o deslocamento relativo $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{-i\omega t}$, na equação (C.16) obtemos

$$e^*\mathbf{E} = -\mu(\omega^2 - \omega_{\mathrm{TO}}^2)\mathbf{u}, \tag{C.18}$$

considerando a definição de carga efetiva (C.17) e fônons longitudinais ópticos $\omega = \omega_{\mathbf{q}}$, obtemos uma relação que mostra a proporcionalidade do campo elétrico $\mathbf{E}$ e o deslocamento iônico relativo $\mathbf{u}$

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi e^*}{V\epsilon_s}\mathbf{u}, \tag{C.19}$$

além disto, e da definição do vetor polarização

$$\mathbf{P} = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi}\mathbf{E}, \tag{C.20}$$

se demostra claramente a proporcionalidade entre $\mathbf{P}$, $\mathbf{E}$ e $\mathbf{u}$.

Da definição de potencial elétrico $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ e levando em conta que o sistema é translacionalmente invariante, que implica um potencial escalar da forma

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(z)e^{i\mathbf{q}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel}, \tag{C.21}$$

podemos escrever a polarização elétrica $\mathbf{P}$ definida pela equação (C.20), para modos longitudinais ópticos como

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \frac{1}{4\pi}\nabla\phi(\mathbf{r}), \\ &= \frac{1}{4\pi}e^{i\mathbf{q}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel}\left(i\phi(z)\mathbf{q}_{||} + \frac{\partial\phi(z)}{\partial z}\hat{\mathbf{z}}\right);\end{aligned} \tag{C.22}$$

analogamente, para o campo elétrico $\mathbf{E}$ dado pela equação (C.19), temos

$$\nabla\phi = \frac{4\pi e^*}{V\epsilon_s}\mathbf{u}, \tag{C.23}$$

e da equação (C.21) que define o potencial elétrico, obtemos finalmente

$$\mathbf{u} = \frac{V\epsilon_s}{4\pi e^*}e^{i\mathbf{q}_\parallel\cdot\mathbf{r}_\parallel}\left(i\phi(z)\mathbf{q}_{||} + \frac{\partial\phi(z)}{\partial z}\hat{\mathbf{z}}\right), \tag{C.24}$$

onde $\mathbf{q} = q_x\hat{\mathbf{z}} + q_y\hat{\mathbf{y}}$.

As equações (C.22) e (C.24) mostram claramente a total equivalência entre a componente z do potencial escalar de fônon e as componentes na direção $\mathbf{q}_{\|}$ do campo de polarização $\mathbf{P}$ e do campo dos deslocamentos iônicos relativos $\mathbf{u}$.

Bibliografia

[1] A I Ekimov, F Hache, M C Schanne-Klein, D Ricard, C Flytzanis, I A Kudryavisev, T Y Yaseva, A V Rodina, and Al L Efros. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10:100–107, 1993.

[2] Al L Efros and M Rosen. Quantum size level structure of narrow–gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling. *Phys. Rev. B*, 58:7120–7135, 1998.

[3] P C Sercel and K J Vahala. Analitical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation. *Phys. Rev. B*, 42:3690–3710, 1990.

[4] J-B Xia. Electronic structure of quantum spheres and quantum wires. *J. Lumin.*, 70:120–128, 1996.

[5] Y Z Hu, S W Koch, and N Peyghambarian. Strongly confined semiconductor quantum dots: Pair excitations and optical properties. *J. Lumin.*, 70:185–202, 1996.

[6] A Mizel and M L Cohen. Electronic energy levels in semiconductor nanocrystals: A wannier function approach. *Phys. Rev. B*, 56:6737–6741, 1997.

[7] M L Redigolo, W A Arellano, L C Barbosa, C H Brito Cruz, C L Cesar, and A M de Paula. Temperature dependence of the absorption spectra in CdSte-doped glasses. *Semicond. Sci. Technol.*, 14:58–63, 1999.

[8] D J Norris and M G Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 53:16338–16345, 1996.

[9] E Roca, C Trallero-Giner, and M Cardona. Polar optical vibrational modes in quantum dots. *Phys. Rev. B*, 49:13704 13711, 1994.

[10] M P Chamberlain, C Trallero-Giner, and M Cardona. Theory of one-phonon raman scattering in semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. B*, 51:1680 1693, 1995.

[11] S Nomura and T Kobayashi. Exciton-lo-phonon cuplings in spherical semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. B*, 45:1305–1316, 1992.

[12] T Takagahara. Electron-phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3577–3580, 1993.

[13] M C Klein, F Hache, D Ricard, and C Flytzanis. Size dependence of electron-phonon coupling in semiconductor nanospheres: The case of CdSe. *Phys. Rev. B*, 42:11123 11132, 1990.

[14] A V Fedorov, A V Baranov, and K Inoue. Exciton-phonon coupling in semiconductor quantum dots: Resonant raman scattering. *Phys. Rev. B*, 56:7491–7502, 1997.

[15] W-S Li and C-Y Chen. Electron-phonon interaction in a cylindrical quantum dot. *Physica B*, 229:375–382, 1997.

[16] D M Mittleman, R W Schoenlein, J J Shiang, V L Colvin, A P Alivisatos, and C V Shank. Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 49:14435–14447, 1994.

[17] U Banin, G Cerullo, A A Guzelian, C J Bardeen, A P Alivisatos, and C V Shank. Quantum confinement and ultrafast dephasing in inp nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 55:7059 7067, 1997.

[18] T D Krauss, F W Wiese, and D B Tanner. Observation of coupled vibrational modes of a semiconductor nanocrystal. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1376 1379, 1996.

[19] A V Baranov, S Yamanchi, and Y Masumoto. Exciton–LO-phonon interaction in cucl spherical quantum dots studied by resonant hyper-raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 56:10332 10337, 1997.

[20] H Benisty. Reduced electron-phonon relaxation time in quantum-box systems: Theoretical analysis. *Phys. Rev. B*, 51:13281 13293, 1995.

[21] T Inoshita and H Sakaki. Electron relaxation in a quantum dot: Significance of multiphonon processes. *Phys. Rev. B*, 46:7620 7623, 1992.

[22] U Bockelmann and G Bastard. Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, 42:8947–8951, 1990.

[23] A M de Paula, L C Barbosa, C H B Cruz, O L Alves, J A Sanjurjo, and C L Cesar. Size effects on the phonon spectra of quantum dots in CdTe-doped glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 69:357–359, 1996.

[24] E Duval, A Boukenter, and A Champagnon. Vibration eingenmodes and size of microcrystallites in glass: Observation by very-low-frequency raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2052 2055, 1986.

[25] C M Sotomayor Torres. Energy relaxation in quantum dots: recent developments on the phonon bottleneck. In K Hess, J-P Leburton, and U Ravaioli, editors, *Hot Carriers in Semiconductors*, pages 287–292, New York, 1996. Plenum Press.

[26] U Woggon, H Giessen, F Gindele, O Wind, B Fluegel, and N Peyghambarian. Ultrafast energy relaxation in quantum dots. *Phys. Rev. B*, 54:17681–17690, 1996.

[27] P A Knipp and T L Reinecke. Coupling between electrons and acoustic phonons in semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, 52:5923–5928, 1995.

[28] R Heitz, M Veit, N N Ledentsov, A Hoffmann, V M Ustinov D Bimberg, P S Kop'ev, and Zh I Alferov. Energy relaxation by multiphonon processes in InAs/GaAs quantum dots. *Phys. Rev. B*, 56:10435 10445, 1997.

[29] Al L Efros, V A Kharchenko, and M Rosen. Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of auger-like processes. *Solid State Commun.*, 93:281–284, 1995.

[30] R M de la Cruz. Electron relaxation by interface phonon modes in quantum dots. *Superlat. Microstruct.*, 16:427–431, 1994.

[31] N Nirmal, D J Norris, M Kuno, M G Bawendi, Al L Efros, and M Rosen. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3728 3731, 1995.

[32] U Woggon and S V Gaponenko. Excitons in quantum dots. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 189:285 343, 1995.

[33] V Klimov, P Haring Bolivar, and H Kurz. Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 53:1463 1467, 1996.

[34] C R M de Oliveira, A M de Paula, C L Cesar, L C West, C Roberts, R D Feldman, R F Austin, M N Islam, and G E Marques. Photoinduced intersubband transition in undoped HgCdTe multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 66:2998–3000, 1995.

[35] H Rücker, E Molinari, and P Lugli. Microscopic calculation of the electron–phonon interaction in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 45:6747–6756, 1992.

[36] G Weber and A M de Paula. Carrier capture processes in GaAs-AlGaAs quantum wells due to emission of confined phonons. *Appl. Phys. Lett.*, 63:3026–3028, 1993.

[37] A M de Paula and G Weber. Γ to X_z electron transfer times in type-II superlattices due to emission of confined phonons. *Appl. Phys. Lett.*, 65:1281–1283, 1994.

[38] A M Alcalde and G Weber. Nonparabolicity effects on transition rates due to confined phonons in GaAs-AlGaAs quantum wells. *Solid State Commun.*, 96:763 766, 1995.

[39] A. M. Alcalde and G. Weber. Nonparabolicity effects on electron optical-phonon scattering rates in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 56:9619–9624, 1997.

[40] A M Alcalde and G Weber. Nonparabolicity effects on transition rates due to confined phonons in GaAs-AlGaAs quantum wells. *Solid State Commun.*, 96:763–766, 1995.

[41] A I Ekimov and A A Onushchenko. Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals. *Sov. Phys. Semicond.*, 16:775–778, 1982.

[42] A I Ekimov. Optical properties of semiconductor quantum dots in glass matrix. *Phys. Sript.*, T39:217–222, 1991.

[43] C 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. Probing of the quantum dot size distribution in CdTe-doped glasses by photoluminescence excitation spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 66:439–441, 1995.

[44] Al L Éfros and A L Éfros. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Sov. Phys. Semicond.*, 16:772–775, 1982.

[45] Y Z Hu, M Lindberg, and W Koch. Theory of optically excited intrinsic semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 42:1713–1723, 1990.

[46] S W Koch, Y Z Hu, B Fluegel, and N Peyghambarian. Coulomb effects and optical properties of semiconductor quantum dots. *J. Cryst. Growth*, 117:592 597, 1992.

[47] O Madelung, M Schulz, and H Weiss, editors. *Semiconductors: Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, volume 17(b) of *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1982.

[48] M C Tatham and J F Ryan. Inter- and intra-subband relaxation of hot carriers in quantum wells probed by time-resolved Raman spectroscopy. *Semicond. Sci. Technol.*, 7:B102 B108, 1992.

[49] K T Tsen, R Joshi, and H Morkoç. Direct measurements of electron-optical photon scattering rates in ultrathin GaAs-AlAs multiple quantum well structures. *Appl. Phys. Lett.*, 62:2075–2077, 1993.

[50] D F Nelson, R C Miller, and D A Kleinman. Band nonparabolicity effects in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. B*, 35:7770–7773, 1987.

[51] U Ekenberg. Enhancement of nonparabolicity effects in a quantum well. *Phys. Rev. B*, 36:6152–6155, 1987.

[52] B R Nag and S Mukhopadhyay. Energy levels in quantum wells of nonparabolic semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 175:103–112, 1993.

[53] E O Kane. volume 1 of *Semiconductors and Semimetals*. Academic, 1966.

[54] U Rössler. Nonparabolicity and warping in the conduction band of GaAs. *Solid State Commun.*, 49:943 947, 1984.

[55] Paul von Allmen. Conduction subbands in a GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$ quantum well: Comparing different k.p models. *Phys. Rev. B*, 46:15382 15386, 1992.

[56] K J Nash, M S Skolnick, and S J Bass. Electron-phonon interaction in indium gallium arsenide. *Semicond. Sci. Technol.*, 2:329–336, 1987.

[57] P W Kruse. *The emergence of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ as a modern infrared sensitive material*, volume 18 of *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, Inc., London, 1981.

[58] O Madelung, M Schulz, and H Weiss, editors. *Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, volume 17(a) of *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1982.

[59] V A Altschul, A Fraenkel, and E Finkman. Effects of a band nonparabolicity on two dimensional electron gas. *J. Appl. Phys.*, 71:4382 4384, 1992.

[60] X Q Li and Y Arakawa. Confined optical phonons in semiconductor quantum dots. *Solid State Commun.*, 109:351 356, 1999.

[61] G Scamarcio, V Spagnolo, G Ventruti, M Lugará, and G C Righini. Size dependence of electron–lo-phonon coupling in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 53:R10489 R10492, 1996.

[62] K T Tsen, D K Ferry, A Salvador, and H Morkoc. Picosecond raman studies of the electron phonon interactions in $Al_xGa_{1-x}As$: Nonmonotonic dependence upon the alloy composition. *Phys. Rev. Lett.*, 21:4807 4810, 1998.

[63] R Ruppin and R Englman. Optical phonons of small crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 33:149 196, 1970.

[64] T Takagahara. Electron-phonon interactions in semiconductor nanocrystals. *J. Lumin.*, 70:129 143, 1996.

[65] M A Stroscio, K W Kim, S Yu, and A Ballato. Quantized acoustic phonon modes in quantum wires and quantum dots. *J. Appl. Phys.*, 76:4670 4675, 1994.

[66] L Saviot, B Champagnon, E Duval, I A Kudriavtsev, and A I Ekimov. Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 197:238 246, 1996.

[67] M Fujii, T Nagareda, S Hayashi, and K Yamamoto. Low-frequency raman scattering from small silver particles embedded in SiO_2 thin films. *Phys. Rev. B*, 44:6243 6248, 1991.

[68] J J Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1985.

[69] U Bockelmann and T Egeler. Electron relaxation in quantum dots by means of auger processes. *Phys. Rev. B*, 46:15574 15577, 1992.

[70] Al L Efros and A V Rodina. Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals. *Phys. Rev. B*, 47:10005 10007, 1993.

[71] V A Kharchenko and M Rosen. Auger relaxation processes in semiconductor nanocrystalls and quantum wells. *J. Lumin.*, 70:158 169, 1996.

[72] D Schroeter, D J Griffiths, and P C Sercel. Defect-assisted relaxation in quantum dots at low temperature. *Phys. Rev. B*, 54:1486–1489, 1996.

[73] R M de la Cruz. Interface phonons in GaAs/AlAs quantum dots. *Superlat. Microstruct.*, 17:307–314, 1995.

[74] P A Knipp and T L Reinecke. Electron-phonon scattering rates in quantum wires. *Phys. Rev. B*, 48:5700–5703, 1993.

[75] N Telang and S Bandyopadhyay. Effects of a magnetic field on electron-phonon scattering in quantum wires. *Phys. Rev. B*, 48:18002–18009, 1993.

[76] K Král and Z Khás. Electron self-energy in quantum dots. *Phys. Rev. B*, 57:R2061–R2064, 1998.

[77] T Inoshita and H Sakaki. Electronic structure of the ridge quantum wire based on an analytic confinement model. *J. Appl. Phys.*, 79:269 272, 1996.

[78] T Inoshita and H Sakaki. Density of states and phonon-induced relaxation of electrons in semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. B*, 56:R4355 R4358, 1997.

[79] A M Alcalde and G Weber. Relaxation times due to electron–phonon scattering in $CdS_{1-x}Se_x$ quantum dots. in preparation, 1999.

[80] A M Alcalde and G Weber. Carrier relaxation rates in semiconductor quantum dots: effects of phonon confinement and size distribution. in preparation, 1999.

[81] I Vurgaftman and J Singh. Effect of spectral broadening and electron-hole scattering on carrier relaxation in GaAs quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 64:232–234, 1994.

[82] V A Kharchenko and M Rosen. Auger relaxation processes in semiconductor nanocrystals and quantum wells. *J. Lumin.*, 70:158–169, 1996.

[83] J M Bergues, R Betancourt-Riera, J L Marin, and R Riera. Electron raman scattering in semiconductor quantum dots. *Phys. Low-Dim. Struct.*, 7:81–94, 1996.

[84] Ulrike Woggon, editor. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer, London, first edition, 1996.

[85] L Banyi and S W Koch, editors. *Semiconductor quantum dots*. World Scientific Series on Atomic, Molecular and Optical Physics: 2. World Scientific, London, first edition, 1993.

[86] S M Badalian. Electron relaxation in the quantum-hall-effect geometry: One- and two-phonon processes. *Phys. Rev. B*, 52:14781–14788, 1995.

[87] N Mori, H Momose, and C Hamaguchi. Magnetophonon resonance in quantum wires. *Phys. Rev. B*, 45:4536–4539, 1992.

[88] S A Empedocles, D J Norris, and M G Bawendi. Photoluminescence spectroscopy of single CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3873–3876, 1996.

[89] V I Klimov and D W McBranch. Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4028 4031, 1998.

[90] M Lowisch, M Rabe, K Kreller, and F Hennesberger. Electronic excitation and longitudinal optical phonon modes of self-assembled CdSe quantum dots revealed by microprobe studies. *Appl. Phys. Lett.*, 74:2489 2491, 1999.

[91] Y Toda, O Moriwaki, M Nishioka, and Y Arakawa. Efficient carrier relaxation mechanism in IngaAs/GaAs self- assembled quantum dots based on the existence of continuum states. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4114–4117, 1999.

[92] B Ohnesorge, M Albrecht, J Oshinowo, and A Forchel. Rapid relaxation in self-assembled $In_xGa_{1-x}As$/GaAs quatum dots. *Phys. Rev. B*, 54:11532 11538, 1996.

[93] K Brunner, U Bockelmann, G Abstreiter, M Walther, G Böhm, G Tränkle, and G Weimann. Photoluminescence from single GaAs/AlGaAs quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 69:3216–3219, 1992.

[94] T S Sosnowski, T B Norris, H Jiang, J Singh, K Kamath, and P Bhattacharya. Rapid carrier relaxation in $In_{0.4}Ga_{0.6}As$/GaAs quantum dots characterized by differential transmission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 57:R9423–R9426, 1998.

[95] O Madelung, editor. *Semiconductors - Basic Data*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, second edition, 1996.

[96] G P Srivastava. *The physics of phonons*. IOP Publishing Ltd, Bristol, England, 1990.

[97] F T Vasko and V V Mitin. Emission of transverse acoustic phonons by two-dimensional electrons due to heterointerface vibrations. *Phys. Rev. B*, 52:1500 1503, 1995.

[98] V I Pipa, V V Mitin, and M Stroscio. Substantial contribution of effective mass variation to electron-acoustic phonon interaction via deformation potential in semiconductor nanoestructures. *Appl. Phys. Lett.*, 74:1585–1587, 1999.

[99] M V Klein. Phonons in semiconductor superlattices. *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-22:1760 1770, 1986.

[100] J Menéndez. Phonons in GaAs–$Al_xGa_{1-x}As$ superlattices. *J. Lumin.*, 44:285–314, 1989.

[101] R Fuchs and K L Kliewer. Optical modes of vibration in an ionic crystal slab. *Phys. Rev.*, 140A:2076–2088, 1965.

[102] B Jusserand, D Paquet, and A Regreny. "Folded" optical phonons in GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ superlattices. *Phys. Rev. B*, 30:6245–6247, 1984.

[103] A K Sood, J Menéndez, M Cardona, and K Ploog. Resonance Raman scattering by confined LO and TO phonons in GaAs–AlAs superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 54:2111 2114, 1985.

[104] J J Licari and R Evrard. Electron–phonon interaction in a dielectric slab: Effect of the electronic polarizability. *Phys. Rev. B*, 15:2254–2264, 1977.

[105] G Weber. Electron–confined-phonon interaction in quantum wells: reformulation of the slab model. *Phys. Rev. B*, 46:16171–16173, 1992.

[106] K Huang and B Zhu. Dielectric continuum model and Fröhlich interaction in superlattices. *Phys. Rev. B*, 38:13377–13386, 1988.

[107] N W Ashcroft and N D Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.

[108] H Rücker, P Lugli, S M Goodnick, and J E Lary. Intersubband relaxation of photoexcited carriers in asymmetric coupled quantum wells. *Semicond. Sci. Technol.*, 7:B98–B101, 1992.

[109] N Mori and T Ando. Electron optical-phonon interaction in single and double heterostructures. *Phys. Rev. B*, 40:6175–6188, 1989.

[110] A M Alcalde and G Weber. Electron phonon relaxation rates in InGaAs-InP and HgCdTe-CdTe quantum wells. *J. Appl. Phys.*, 85:7276–7281, 1999.

[111] S Rudin and T L Reinecke. Electron–LO-phonon scattering rates in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. B*, 41:7713 7717, 1990.

[112] G Weber and J F Ryan. Electron–confined-optical-phonon scattering rates in single quantum wells in an applied electric field. *Phys. Rev. B*, 45:11202 11208, 1992.

[113] M Born and K Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, 1954.