

I. POLARITONES EXCITONES EN SEMICONDUCTORES CON GAP DIRECTO.

I.1 CONCEPTOS ELEMENTALES DE EXCITONES Y POLARITONES.

Como se mencionó anteriormente, Frenkel, Peierls y Wannier^(9,5) fueron los primeros en desarrollar la teoría de los excitones, detallando las cuestiones fundamentales sobre los mecanismos de absorción de radiación luminosa para una frecuencia dada y la disposición de la energía adquirida.

A los estados electrónicos excitados en un cristal Frenkel los llamó "excitones", visualizando la construcción de paquetes de onda representando partículas de excitación. Wannier mostró que un excitón puede ser visto alternativamente como un electrón de la banda de conducción y un hoyo de la banda de valencia, unidos pero con una considerable separación. El par viaja a través del cristal en un estado caracterizado por el vector de onda total q . Estas dos representaciones no son tan diferentes como al principio podrían parecer. Los excitones Frenkel y Wannier difieren físicamente en su radio, es decir, en la separación del electrón y del hoyo. El modelo de Wannier se aplica específicamente a excitones de radio grande, aunque excitones de tamaño intermedio pueden considerarse de este tipo. La existencia de estados ligados extendidos y la posibilidad de traslación de excitación hace del excitón único a sólidos y moléculas regulares grandes. La figura I.1 muestra un esquema de los excitones de Frenkel y de Wannier.

Una constante dieléctrica grande en un cristal produce un apantallamiento efectivo en la atracción coulumbiana del electrón y el hoyo que forman el excitón. Esto da lugar a que las energías de ligadura en semiconductores sea de apenas algunos meV, mucho menor que la energía de amarre de un electrón en un átomo de hidrógeno. Por esta razón un radio de Bohr excitónico es de varios nanómetros, mucho mayor que el radio de Bohr.

La energía de los excitones (bandas parabólicas) es dada por series de energía hidrogenoides con los primeros números cuánticos

$n_{(g)}$ (Knox, 1963):

$$E_n(q) = E_g - R \left(\frac{1}{n^2} \right) + \frac{h^2 q^2}{2M} \quad (I.1)$$

donde E_g es la energía de la banda gap (prohibida), R es la constante de Rydberg modificada o energía de amarre del excitón, q el vector de onda del excitón, M la suma de las masas del hoyo y del electrón, y h la constante de Planck dividida entre 2π . La ecuación (I.1) puede expresarse también como:

$$h \omega_T(q) = h \omega_T(q=0) + \frac{h^2 q^2}{2M} \quad (I.2)$$

siendo ω_T la frecuencia de la onda asociada al excitón. Un esquema de la relación de energía contra vector de onda para series excitónicas hidrogenoides es mostrada en la figura I.2.

La excitación de excitones es acompañada por fotones de energía $h\omega_T$. El campo de radiación electromagnética del cristal se acopla a los osciladores excitónicos. Por lo tanto, los excitones contribuyen a la polarización del cristal. Esta contribución es descrita en términos macroscópicos por la función dieléctrica compleja $\epsilon(\omega, q)$, la cual es, en general, función de la frecuencia ω y del vector de onda q .

En 1951 Huang⁽¹⁰⁾ demostró, trabajando con ondas de volumen, que la relación de dispersión para el estado acoplado excitón-fotón tiene la forma:

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega, q) \quad (I.3)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Los cuantos (paquetes de energía) de los eigenestados que obedecen esta ecuación fueron llamados "polaritones"⁽⁵⁾. Hopfield en 1958⁽²⁾ usó este nombre en conexión con excitones. Es común llamarlos polaritones-excitones, polaritones-fonones o polaritones-plasmones dependiendo si la función dieléctrica ϵ describe excitones, fonones o

plasmones, respectivamente.

Todo polaritón de volumen tiene su contraparte en la superficie del cristal. Esos polaritones de superficie son soluciones de las ecuaciones de Maxwell y están ligados a la superficie. Fué mostrado por Stern (1958) y por Ritchie y Eldridge (1962) ⁽¹¹⁾ que los polaritones de superficie siempre existen en el régimen de frecuencia donde la parte real de la función dieléctrica ϵ del cristal es negativa y su valor absoluto excede la constante dieléctrica del medio adjunto. Esta condición es aplicada entre una frecuencia resonante transversal de volumen ω_T y una frecuencia límite cercana a la frecuencia volumétrica longitudinal ω_L correspondiente.

Una excitación elemental que forma un polaritón es, por ejemplo un fonón óptico. Las ramas polaritón de volumen transversal son obtenidas usando la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ para fonones (Huang, 1961):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right]$$

siendo ϵ_{∞} la constante dieléctrica de fondo independiente de la frecuencia y del vector de onda. ω_T y ω_L son la frecuencias de resonancia transversal y longitudinal, respectivamente, y Γ la constante de amortiguamiento empírica. En la figura I.3 muestra la curva de dispersión, energía contra vector de onda, para polaritones-fonones.

I.2 DISPERSION ESPACIAL (BANDAS PARABOLICAS). EL PROBLEMA DE LAS CONDICIONES ADICIONALES EN LA FRONTERA.

I.2.1 ECUACIONES DE MAXWELL Y ONDAS ELECTROMAGNETICAS EN MEDIOS DIELECTRICOS, ISOTROPICOS, LINEALES Y NO-MAGNETICOS.

Las ecuaciones de Maxwell ⁽¹²⁾ son las ecuaciones diferenciales que determinan, junto con las condiciones frontera para una situación particular, los campos producidos por fuentes de carga y

corriente:

$$\nabla \times E = - \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (I.4)$$

$$\nabla \cdot D = 4\pi\rho \quad (I.5)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (I.6)$$

$$\nabla \times H = - \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} J \quad (I.7)$$

donde E, D, B, H, ρ y J son el campo eléctrico, desplazamiento eléctrico, inducción magnética, campo magnético, densidad de carga y densidad de corriente, respectivamente. La primera ecuación es la forma diferencial de la ley de Faraday de inducción electromagnética; La segunda ecuación es la ley de Gauss, la cual se deriva de la ley de Coulomb; el hecho de que nunca ha sido observado un monopolo magnético es representado por la tercera ecuación; finalmente, la última ecuación es una expresión de la ley de Amper.

Para aplicar las ecuaciones de Maxwell en presencia de cuerpos materiales es necesario conocer las ecuaciones constitutivas del material, ya sea experimentalmente o a partir de una teoría microscópica de la clase particular del material. Las ecuaciones constitutivas se expresan como:

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad H_i = \sum_j \mu_{ij} B_j \quad (I.8)$$

Si existe densidad de corriente J en el material, habrá que incluir una tercera ecuación constitutiva:

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j \quad (I.9)$$

Estas ecuaciones acopladas con la ecuación de fuerza de Lorentz, que describe la acción de los campos sobre partículas cargadas, en movimiento, forma el conjunto de leyes que dan la descripción clásica completa de partículas interactuando electromagnéticamente

Considerando un medio isotrópico, lineal y no-magnético ($\mu=1$), las ecuaciones constitutivas (I.8) se reducen a

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} \quad \text{y} \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (\text{I.10})$$

y la ecuación (I.7) puede expresarse como

$$\nabla \times \mathbf{B} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (\text{I.11})$$

siendo

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} - 4\pi \mathbf{J}.$$

A partir de estas ecuaciones pueden deducirse las ecuaciones de propagación de ondas electromagnéticas en un medio lineal y no-magnético. La ecuación de onda para el campo magnético es derivada tomando el rotacional de la ecuación (I.4):

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \times \mathbf{B} \right]. \quad (\text{I.12})$$

Usando la identidad

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A},$$

la ecuación (I.11) y se obtiene la ecuación de onda $_{(B)}$:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{I.12})$$

Una solución particular de esta ecuación son las ondas monocromáticas. Estas ondas se caracterizan por tener una amplitud constante y una sola frecuencia de oscilación. Se representan por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (\text{I.13})$$

donde \mathbf{E}_0 es la amplitud de la onda, \mathbf{q} el vector de onda y ω la frecuencia de oscilación de la onda. Sustituyendo esta solución en la ecuación de onda se obtiene

$$\mathbf{q}^2 \mathbf{E} - \mathbf{q} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}) - \frac{\epsilon \omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0. \quad (\text{I.14})$$

Si el medio está libre de cargas, la ecuación (I.5) implica que

$$\epsilon (\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}) = 0,$$

entonces si $\epsilon \neq 0 \Rightarrow \mathbf{q} \cdot \mathbf{E} = 0$, que corresponde al caso de ondas

entonces si $\epsilon \neq 0 \rightarrow q \cdot E = 0$, que corresponde al caso de ondas electromagnéticas planas transversales ($E \perp q$). La ecuación (I.14) se reduce entonces a la ecuación

$$q^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (I.15)$$

conocida como relación de dispersión para ondas transversales.

Si $E \parallel q$, se tendrán ondas longitudinales con la relación de dispersión

$$\epsilon = 0. \quad (I.16)$$

De las relaciones de dispersión (I.15) y (I.16) puede verse que cuando la función dieléctrica depende del vector de onda q aparecerá más de una onda en el material (dispersión espacial).

I.2.2 MODELO DE OSCILADOR ARMONICO DE DRUDE-LORENTZ.

El como se propaga una onda electromagnética en un material depende en gran parte de la constante dieléctrica ϵ . Cuando esta constante es función de la frecuencia ω se presenta el fenómeno óptico llamado *dispersión* (temporal). Un modelo microscópico clásico que predice su comportamiento es el *modelo de Drude-Lorentz*, el cual se basa en considerar las partículas cargadas (en este caso electrones y hoyos ligados) como osciladores armónicos.

La ecuación de movimiento para un oscilador clásico forzado amortiguado es:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \gamma \frac{dr}{dt} + \omega_T^2 r = -\frac{e}{m} E(r,t), \quad (I.17)$$

donde γ es el parámetro fenomenológico de amortiguamiento, e y m las carga y masa de la partícula (electrón), ω_T la frecuencia del oscilador no-amortiguado relacionado con la fuerza restitutiva $m\omega_T^2 r$, y $E(r,t)$ el campo perturbador que produce la fuerza externa ($-eE$).

Si la perturbación es debida a una onda electromagnética plana, entonces

$$E(r, t) = E e^{i(q \cdot r - \omega t)} \quad (I.18)$$

la solución a la ecuación es:

$$r = - \frac{-\frac{e}{m} E}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (I.19)$$

de aquí que el momento dipolar del oscilador, $p = -er$, es:

$$p = \frac{-\frac{e^2}{m} E}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (I.20)$$

Si N es el número de osciladores por unidad de volumen en el material, entonces la densidad de polarización es

$$P = N p$$

Por lo tanto, el desplazamiento eléctrico definido como $D = E + 4\pi P$, será:

$$D = \left[1 + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right] E$$

definiendo

$$\omega_P^2 = 4\pi N e^2 / m,$$

la función dieléctrica será:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Considerando la contribución de otros osciladores cerca de la frecuencia de resonancia ω_T , se incluye la constante dieléctrica de fondo ϵ_0 en la función dieléctrica, quedando:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (I.21)$$

Se obtiene una constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$ dependiente de la frecuencia, análoga a la constante dieléctrica para fonones ópticos mostrada en la sección I.1.

Usando la relación de dispersión para ondas longitudinales

($\epsilon=0$) y eliminando el factor de amortiguamiento en (I.21), se encuentra la frecuencia de resonancia excitónica para modos longitudinales

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{\omega_P^2}{\epsilon_0} \quad (I.22)$$

El modelo microscópico clásico presentado permite obtener la respuesta de un material dieléctrico ante una perturbación electromagnética, en presencia de efectos de dispersión (no-espacial). Cuando la constante dieléctrica es función del vector de onda, además de la frecuencia, se presenta el fenómeno óptico llamado *dispersión espacial*.

I.2.3 DISPERSION ESPACIAL.

En los cristales ópticos la dispersión espacial, se refiere a la dependencia del tensor dieléctrico $\epsilon_{ij}(\omega, q)$ sobre el vector de onda q . Volviendo a los excitones, como las excitaciones elementales bajo consideración, para la descripción de polaritones excitones es necesario incluir la energía cinética del movimiento del centro de masa, cuya energía de reposo esta cuando $q = 0$, para frecuencias ω cercanas a ω_T .

Para pequeños valores de $|q|$, $\omega_T(q)$ varía cuadráticamente con q , de la forma

$$\omega_T^2(q) = \omega_T^2(q = 0) + Dq^2 \quad (I.23)$$

donde D mide la curvatura de la relación de dispersión en $q = 0$:

$$D = \frac{h\omega_T}{(m_e + m_h)}$$

Esto lleva a la función dieléctrica para excitones (Hopfield y Thomas, 1963) ⁽⁴⁾:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 - \omega^2 + Dq^2 - i\gamma\omega} \quad (I.24)$$

La coexistencia de más de una rama polaritónica a una energía dada es una consecuencia inmediata de la dependencia de la energía excitónica con el vector de onda. La relación de dispersión para

modos transversales es:

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega^2 + Dq^2 - i\gamma\omega}, \quad (I.25)$$

de esta ecuación se obtienen dos modos transversales de propagación volumétricos, denotados como q_1 y q_2 (en general cantidades complejas).

Los modos longitudinales se obtienen de la relación de dispersión $\epsilon(\omega, q) = 0$, dando lugar a un modo longitudinal de propagación, denotado por q_3 . La figura I.4 es un diagrama esquemático de la relación de dispersión de polaritones excitones para modos transversales.

I.2.4 EL PROBLEMA DE LAS CONDICIONES ADICIONALES EN LA FRONTERA.

Si la dispersión espacial esta presente, las ondas de luz incidentes en el material no-local excitarán más de una onda. Por lo tanto, para calcular los espectros ópticos en este caso, a diferencia de la óptica clásica, se requerirá de condiciones adicionales en la frontera (denotadas por ABC) aplicadas sobre la polarización excitónica en la frontera, además de las condiciones de Maxwell usuales

$$E_{1Tg} = E_{2Tg} \quad \text{y} \quad H_{1Tg} = H_{2Tg}$$

para los campos eléctrico E y magnético H a ambos lados de la frontera del medio no-local.

La forma más simple de ABC y la primera propuesta, es debida a S. I. Pekar (1957, 1958):

$$\mathcal{P} |_{z'} = 0$$

donde \mathcal{P} es la polarización excitónica y z' la posición de la frontera de medio no-local.

Hasta la fecha se han propuesto muchos ABC's adecuados para ciertos materiales en circunstancias determinadas. Sin embargo, la evidencia experimental parece coincidir, hasta el momento, en que uno de los más adecuados es el ABC de Pekar. A continuación se

presenta una recopilación de ABC's para luz con polarización p. La evaluación en $z = 0^+$ se refiere a la frontera del material.

T A B L A I
CONDICIONES ADICIONALES DE FRONTERA (POLARIZACION P)

N O M B R E	C O N D I C I O N
Pekar	$\mathcal{P}(0^+) = 0$
Ting et al.	$\partial \mathcal{P}(0^+) / \partial z = 0$
Rimbey-Mahan	$\mathcal{P}_x(0^+) = 0, \quad \partial \mathcal{P}_z(0^+) / \partial z = 0$
Agarwall-Pattanayak-Wolf	$i\Gamma \mathcal{P}(0^+) + \partial \mathcal{P}(0^+) / \partial z = 0$
ABC generalizado	$\alpha_j \mathcal{P}_j(0^+) + \beta_j \partial \mathcal{P}_j(0^+) / \partial z = 0, \quad j = x, y$

SE CONSIDERA LA POSICION DE LA FRONTERA EN $Z=0$, EVALUANDOSE AL LADO DEL MEDIO NO-LOCAL (0^+).

El ABC generalizado contiene, como caso particular, los ABC's anteriores. Las cantidades α_j y β_j son propuestas en algunos trabajos relacionados con el tema como parámetros fenomenológicos, y determinados comparando cálculos con resultados experimentales.

I.2.5 LA CAPA MUERTA

La forma de las condiciones adicionales a la frontera ^(1,5) depende esencialmente del comportamiento del potencial $U(z)$ para el excitón cerca de la frontera del cristal. Actualmente se están desarrollando teorías tendientes a dar una explicación al mecanismo por el cual los excitones Mott-Wannier interactúan con la superficie ₍₅₎.

A fin de simplificar el problema, Hopfield y Thomas en ⁽⁴⁾ 1963 introdujeron una capa superficial libre de excitones, llamada *capa*

"muerta". En este modelo el potencial $U(z)$ es considerado como una barrera de potencial infinita localizada a una distancia l dentro del cristal:

$$U(z) = \begin{cases} 0 & (l < z < +\infty) \\ +\infty & (0 < z < l) \end{cases}$$

La región comprendida en $0 < z < l$ es caracterizada por la constante dieléctrica de fondo ϵ_0 (independiente de la frecuencia). Las condiciones frontera de Maxwell usuales son aplicadas en la frontera vacío-capa muerta. Además de estas condiciones, los ABC de Pekar son aplicados en $z=l$. Físicamente el espesor de la capa muerta será del orden del radio de Bohr excitónico (del orden de 100 \AA). En general, se considera el espesor de la capa muerta un parámetro fenomenológico que es seleccionado comparando los cálculos del espectro de reflexión con datos experimentales.

En trabajos posteriores al de Hopfield y Thomas se ha continuado utilizando el concepto de capa muerta, algunas veces como un artificio para mejorar los cálculos, e incluso, se ha aplicado a modelos diferentes al de Pekar.

I.3 PROPIEDADES OPTICAS DE PELICULAS DELGADAS (BANDAS PARABOLICAS).

Los espectros de reflexión y transmisión en la vecindad de una resonancia excitónica muestran un conjunto de anomalías y proveen considerable información acerca de los estados excitónicos en materiales no-locales. Un trabajo interesante, relacionado con el tema, es la tesis de maestría realizada por J. A. Gaspar⁽⁷⁾ en 1983. En éste, se calculan las condiciones de la frontera generalizadas para una película delgada dieléctrica no-local (bandas parabólicas), sobre la que inciden ondas de luz monocromáticas con polarización s . Además, se obtienen los espectros de reflectancia R , transmitancia T y absortancia A para CdS (considerando el excitón $A_{n=1}$), usando un método de escalafón para impedancias de superficie. En el cálculo se considera la existencia de capas muertas en ambas caras de la

película, encontrándose que éstas afectan fuertemente los espectros de R, T y A. LA ONDA.

Las gráficas obtenidas de R, T y A exhiben una serie de estructuras que son atribuidas, en parte, a la interferencia de las ondas en el medio no-local, y a resonancias Fabry-Perot de ondas estacionarias. Utiliza un parámetro U por medio del cual describe macroscópicamente la interacción entre los excitones y la superficie del medio no-local. Encuentra que los efectos no-locales más fuertes se obtienen para $U = -1$, correspondiendo al ABC de Pekar; los más débiles para $U=1$, que corresponde al ABC de Fuchs-Kliwer o Ting-Frankel-Birman (ver tabla I). Además, hace comparaciones con espectros experimentales de Makarenko, Uraltsev y Kiseley₍₁₉₎, obteniendo las mejores aproximaciones para $U \approx -0.5$.

Los resultados se dieron en términos de excitones formados de un electrón de la banda de conducción y un hoyo de cada una de las tres bandas de valencia. Las cuales son resultado de un acortamiento completo de la degeneración de las tres bandas y en el estado $q = 0$. Bajo la influencia del campo eléctrico del cristal y efectos de acoplamiento spin-órbita. Encuentran que la simetría de la banda de valencia superior es Γ_6 y la de las otras Γ_7 . Los estados cuánticos $n=1$ de los excitones fueron detectados a 77°K, mientras que los $n=0$, más débiles, solo fueron apreciados a 4.2°K.

Posteriormente, en 1954, Mahan y Hopfield₍₁₉₎ reportaron mediciones de reflectividad del principal estado excitónico serie E en CdS. Observaron que solo con el vector de onda y el campo eléctrico de la luz incidente, perpendiculares al eje del cristal ($q \perp c$ y $E \perp c$) aparece una estructura adicional de energía. La explicación de este fenómeno los llevó a desarrollar una teoría basada en términos de energía lineales en el vector de onda. De acuerdo a la simetría del cristal de CdS Γ_6 Γ_7 Γ_8 . Según esta teoría, en cristales uniaxiales, como Meritina, la componente del campo eléctrico del cristal en dirección z puede dar lugar a un acoplamiento spin-órbita, produciendo un desdoblamiento de la banda excitónica E en dos nuevas sub-bandas E_1 y E_2 . El desdoblamiento excitónico acoplado a la luz da lugar a tres ramas polarizónicas transversales.