

CONFINAMIENTO NANOSCÓPICO EN ESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS CERO-DIMENSIONALES

POR
JOSE LUIS MOVILLA ROSELL

TESIS
PRESENTADA EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS
REQUERIMIENTOS PARA EL TÍTULO DE
DOCTOR POR LA UNIVERSITAT JAUME I

Octubre de 2007

Departament de Química Física i Analítica
Universitat Jaume I
Castelló de la Plana, España, 2007

El Doctor Josep Planelles Fuster, del Departament de Química Física i Analítica de la Universitat Jaume I,

CERTIFICA:

Que la memòria presentada pel llicenciat Jose Luis Movilla Rosell amb títol “Confinamiento nanoscópico en estructuras semiconductoras cero-dimensionales” ha estat realitzada sota la meua direcció i constitueix la Tesi Doctoral de l'esmentat llicenciat. Autoritze la presentació d'aquesta mitjançant el present escrit.

Castelló de la Plana, Octubre de 2007.

Josep Planelles Fuster

Agradecimientos

Decía Albert Einstein que las cualidades que capacitan a un investigador para afrontar con éxito los retos diarios son la curiosidad y la capacidad de asombro. En mi caso, el entusiasmo con que éstas me impulsaron a introducirme en estos esteros ha sufrido algún que otro altibajo en los más de cuatro años que llevo invertidos en este proyecto. A reactivarlo en los momentos más grises siempre ha contribuido el ánimo constante y la confianza de mi supervisor, el Dr. Josep Planelles. Su dedicación plena, la impronta que ha dejado en mi forma de enfocar la ciencia y su preocupación por aspectos que trascienden lo meramente científico son solo algunos de los motivos por los que merece toda mi gratitud.

Quisiera, no obstante, extender mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia, a la Universitat Jaume I y a Bancaixa por el apoyo económico, y a todos aquellos que de un modo u otro han contribuido a sacar adelante este proyecto de tesis doctoral. A los doctores Włodzimierz Jaskólski (UMK, Toruń) y Guido Goldoni (INFM-S3, Modena) por acogerme en sendas estancias en sus grupos de investigación y poner a mi disposición su experiencia en el campo de las heteroestructuras semiconductoras, así como a los doctores Jacek Karwowski, Rafał Oszwaldowski, Grzegorz Pestka, Elisa Molinari, Massimo Rontani, Marco Evangelisti y Daniela Ceccarelli por su hospitalidad. Mención especial merece el Dr. Andrea Bertoni, cuya paciencia puse a prueba más veces de las que debiera. También, cómo no, a Fernando Rajadell, Miquel Royo, José Díaz y Nacho Climente por su colaboración científica y por soportarme a diario. La ayuda inestimable y la amistad de este último se encuentran entre los aspectos que más valoro de mi paso por el grupo de Química Quàntica de la Universitat Jaume I. Es por ello que celebro sus éxitos como si de los míos se tratase.

Agradecer también a Germà Garcia y a Joan Bisquert su colaboración científica, a Sergio Martí las mil y una soluciones que guarda bajo la manga

para cualquier problema informático imaginable, al Servei de Llengües de la Universitat Jaume I y a Nuria Solsona la ayuda prestada en la redacción de textos en inglés, y a Hilario Cuevas el diseño de la portada de esta memoria. Por último, aunque por supuesto no por ello menos importante, agradecer a Elena su paciencia. Solo ella es plenamente consciente, además de principal damnificada, del esfuerzo que he dedicado a este proyecto.

Pero nos pongamos tiernos y entremos en materia. Al fin y al cabo, lo que aquí se expone *no es más* que una memoria de tesis doctoral; los verdaderos retos comienzan ahora. Al menos eso dicen mi cuenta corriente y mi agonizante contrato temporal.

Castellón, Octubre de 2007

A mi madre

A la memoria de mi padre

Introduction

The earliest studies on confined quantum systems should be traced back to the beginning of quantum mechanics [1]. Although they were at first in a purely theoretical field of science, the appearance and fast development in the last few decades of new experimental techniques aimed at manufacturing and characterizing semiconductor structures at the mesoscopic and nanoscopic scales (*low dimensional structures*) [2, 3, 4] have turned the study of quantum confinement into one of the fields of utmost technological interest. Particularly, the need for obtaining smaller and more efficient electronic devices has turned the research in nanocrystals into one of the fastest areas of development in the field of semiconductors. Semiconductor nanocrystals, also referred to as quantum dots (QDs), represent, indeed, the final goal in microelectronics [5, 6, 7]. They are structures with characteristic dimensions of the same order or even smaller than the associated De Broglie wavelength of their carriers (electrons and holes), whose properties acquire therefore a zero-dimensional (discrete) behavior.

The technological interest of these *artificial atoms* (as they are also referred to due to the parallelism that the discrete character of their spectrum holds with natural atoms) lies in the possibility of designing their properties through their size and shape control during the manufacturing process. This turns them into very versatile components for designing new and fascinating electronic and opto-electronic devices. The potential application of these nanostructures covers a wide range of fields, such as nanoelectronics, communication, biomedicine or optics [8, 9, 10, 11, 12, 13].

Besides its obvious technological appeal, these structures also raise an interest on fundamental physics. The flexibility they offer to mould their energetic structure makes them specially attractive for the exploration and study of novel physics phenomena, since they allow particular conditions which cannot be found in natural systems to be designed. The study of

high-correlation electronic regimes [14, 15, 16, 17] or the experimental ascertainment of the so-called Aharonov-Bohm effect [18, 19] are examples of their fundamental interest.

Usually, the spatial confinement of charge carriers in the nanocrystal is the dominating factor that determines its properties. However, there are also other contributions. The energy spectrum and electron and hole charge density distribution are determined by the joint action of several confining sources which may appear in the system. We are referring, for instance, to the electric field produced by ionized impurities, dielectric image potentials, the presence of external magnetic fields, stress forces, or the different inertia that carriers show in the nanocrystal and in its surrounding medium. Thus, although the simplest models for the theoretical study of quantum dots (those which are algebraically solvable) may offer a proper interpretation of some experimentally observed phenomena, the systematic study of these structures must employ more reliable methods taking into account the effects of the different factors conditioning the nanocrystal properties. The first option should be recurring to *ab initio* atomistic methods. However, the huge size of nanocrystals (often containing between 1,000 and 100,000 atoms) impedes their usage. On the other hand, other less computationally demanding atomistic theories [20, 21] are only able to account for the smallest quantum dots. Because of this, simpler and computationally more economical methods are commonly used, such as effective mass theories and $k \cdot p$ methods in the envelope function approximation ($k \cdot p$ - EFA), which properly balance feasibility of results and computational cost.

In this Thesis, we build a computational scheme, based on the $k \cdot p$ - EFA model, which allows us to describe the effect of different confinement sources on the energetic structure and properties of zero-dimensional nanoscopic systems, in a realistic and balanced way and with a reasonable computational cost. We use this scheme to solve specific application issues, as well as to explore new physical phenomena, particularly in cases where the spatial confinement is overcome by other confinement sources. We especially stress the influence of dielectric confinement, generated by the dielectric response mismatch between the nanocrystal and its surrounding medium. Although this kind of confinement was widely studied by several groups more than a decade ago, it was not until a few years ago [22] that it was reported a plausible way to approach the study of dielectric mismatch in quantum dots without subordinating the results obtained to the validity of non-realistic simplifications based on the supposedly marginal influence of this confinement source.

This Thesis report is organized as follows:

In Chapter 1 we briefly describe the basic concepts setting the basis of the $k \cdot p$ - EFA model in the effective mass approximation for conduction band electrons, as well as the refinements employed to improve the quantitative description of the studied systems. The corresponding Hamiltonians in spherical and cylindrical coordinates are given, and the numerical integration procedures used to solve them are described.

In Chapter 2 we make use of a realistic description of the spatial confining potential and of the effective mass dependence on energy and position to investigate the effect of a thin AlAs layer grown in a GaAs matrix on the energetic structure of a lens-shaped In(Ga)As self-assembled QD [23]. The presence of the AlAs layer, which acts as a potential barrier, modifies the QD electronic structure due to the leakage of the electronic density into the matrix. We study the influence of this AlAs barrier according to its position and proximity with respect to the QD, and we compare the results obtained with related experimental works.

Although in the rest of the Thesis we deal with stationary systems, in Chapter 3 we introduce a simple approach to the dynamic aspects of confinement, proposing a computationally economical method to estimate the intrinsic electron mobility in linear chains of coupled nanocrystals [24].

In Chapter 4 we show the usefulness of magnetic confinement and of its interplay with spatial confinement as a tool to determine the structural details of certain nanoscopic systems. On one hand, we provide evidence of the convenience of magnetization measurements as a technique that allows to unambiguously determine whether or not the double-connected topology of self-assembled semiconductor quantum rings is preserved when totally covered after the synthesis process [25]. On the other hand, we show that laterally coupled self-assembled quantum rings response to transversal and axial magnetic fields provides information about the rings coupling regime and also about the orientation of the formed 'molecule' [26].

In Chapter 5 we analyze the influence of dielectric confinement on energy, charge distribution, and optical properties of several nanoscopic systems charged with one and two electrons [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. First, we tackle the study of the binding energy of a hydrogenic donor impurity randomly distributed within a spherical quantum dot. Our exact (nume-

ric) resolution method proves the need for a system description accounting for the effects of spatial and dielectric confinements with the same degree of detail to properly describe the binding energy dependence on impurity position. With the same code we also analyze the dependence of the density of states induced in the energy gap in TiO₂ nanostructured samples on temperature. We then explore the possible formation of dielectrically-induced surface states in nanoporous semiconductor materials, which could be relevant to the interpretation of transport in these systems. We also offer a simple method to elucidate, as a function of the macroscopic parameters of the host semiconductor, the maximum radius that its pores can reach without losing their capability to trap electronic density. Next, we study the effect of the dielectric environment on interelectronic repulsion in the surface states of two-electron QDs. We show that the proper design of the QD environment can be used to modulate the system dynamics. We also investigate the effect that a hydrogenic donor impurity and the presence of a hole have on the stability of surface states in spherical QDs under strong dielectric mismatch conditions. Finally, we analyze the influence of dielectric confinement on the far-infrared (FIR) absorption spectra of two-electron spherical QDs. We show that this kind of spectroscopy may be suitable to monitor the possible formation of dielectrically-induced surface states.

The following list includes the articles already published (or to be published imminently) in international scientific journals in the wake of this Ph.D Thesis project. Copies of these papers are enclosed at the end of this report:

1. J.L. Movilla, J.I. Climente, and J. Planelles, "Effects of a thin AlAs layer on InAs quantum dot electronic structure", *J. Appl. Phys.* **94**, 4515 (2003).¹
2. J. Planelles and J.L. Movilla, "Tunneling in chains of quantum dots", *J. Phys. Chem. B* **108**, 13287 (2004).
3. J.I. Climente, J. Planelles, and J.L. Movilla, "Magnetization of nanoscopic quantum rings and dots", *Phys. Rev. B* **70**, R081301 (2004).²
4. J.L. Movilla y J. Planelles, "Image charges in spherical quantum dots

¹Selected for the issue of September 29th, 2003 of the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Vol. 8, Issue 13.

²Selected for the issue of August 23rd, 2004 of the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Vol. 10, Issue 8.

- with an off-centered impurity: algorithm and numerical results”, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).
5. J.L. Movilla and J. Planelles, “Off-centering of hydrogenic impurities in quantum dots”, *Phys. Rev. B* **71**, 075319 (2005).³
 6. J.L. Movilla, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and J. Planelles, “Calculation of electronic density of states induced by impurities in TiO₂ quantum dots”, *Phys. Rev. B* **72**, 153313 (2005).
 7. J. Planelles and J.L. Movilla, “Trapping electrons in semiconductor air bubbles: A theoretical approach”, *Phys. Rev. B* **73**, 235350 (2006).⁴
 8. J.L. Movilla, J. Planelles, and W. Jaskólski, “From independent particles to Wigner localization in quantum dots: The effect of the dielectric environment”, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).⁵
 9. J.L. Movilla and J. Planelles, “Dielectric mismatch effects in two-electron zero-dimensional nanosystems”, *Phys. Rev. B* **74**, 125322 (2006).
 10. J. Planelles, J.I. Climente, and J.L. Movilla, “Aharonov-Bohm effect for pedestrian”, in *Symmetry, Spectroscopy and Schur*, Proceedings of the Prof. B.G. Wybourne Commemorative Meeting, R.C. King, M. Bylicki, and J. Karwowski (Eds.), N. Copernicus Univ. Press, Torun (2006), pp.223-230.
 11. J. Planelles, F. Rajadell, J.I. Climente, M. Royo, and J.L. Movilla, “Electronic states of laterally coupled quantum rings”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **61**, 936 (2006).
 12. J.L. Movilla and J. Planelles, “Dielectric confinement in quantum dots”, in *Computer physics research trends*, S.J. Bianco (Ed.), Nova Science Publishers Inc., New York (2007) pp. 211-232.
 13. J.L. Movilla and J. Planelles, “Far-infrared response of spherical quantum dots: Dielectric effects and the generalized Kohn’s theorem”, *Phys. Rev. B* **75**, 195336 (2007).

³Selected for the issue of March 7th, 2005 of the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Vol. 11, Issue 9.

⁴Selected for the issue of July 11th, 2006 of the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Vol. 14, Issue 2.

⁵Selected for the issue of January 23rd, 2006 of the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Vol. 13, Issue 3.

14. F. Rajadell, J.L. Movilla, M. Royo, and J. Planelles, "Theory of dielectrically induced surface excitonic states in spherical quantum dots", *Phys. Rev. B* **76**, 115312 (2007).⁶
15. J.L. Movilla, F. Rajadell and J. Planelles, "Delocalized image surface states in defects free hollow SiO₂ nanospheres", submitted.

Finally, it is worth mentioning that, despite the huge interest arisen and the increasing number of publications generated in this field, to date there are not specific computer packages of extended use to carry out a systematic study of nanocrystals as the one presented here. Because of this, a significant part of the Thesis work has been devoted to implementing computational codes which allow to efficiently solve the equations derived from the models employed.

⁶Selected for the issue of September 24th, 2007 of the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Vol. 16, Issue 13.

Introducción

Los primeros estudios sobre sistemas cuánticos confinados aparecen ya en los albores de la mecánica cuántica [1]. Si bien en sus inicios estos estudios se enmarcaban en un campo puramente teórico de la ciencia, la aparición y rápido desarrollo en las últimas décadas de nuevas técnicas experimentales destinadas a la fabricación y caracterización de estructuras semiconductoras en la escala meso y nanoscópica (*estructuras de baja dimensión*) [2, 3, 4] han convertido el estudio del confinamiento cuántico en uno de los campos de investigación con mayor proyección e interés tecnológico. En particular, la necesidad de obtener dispositivos electrónicos cada vez más pequeños y eficaces ha propiciado que la investigación en nanocristales sea una de las áreas de desarrollo más veloz en el campo de los semiconductores. Los nanocristales semiconductores, también llamados puntos cuánticos (*quantum dots*, QDs), representan, de hecho, el reto final de la microelectrónica actual [5, 6, 7]. Se trata de estructuras de tamaño comparable o incluso menor que la longitud de onda asociada de De Broglie de sus portadores (electrones y huecos), lo que conlleva un comportamiento cero-dimensional (discreto) de sus propiedades.

El interés tecnológico en estos *átomos artificiales* (como también se les conoce debido al paralelismo que el carácter discreto de su espectro mantiene con los átomos naturales) reside en la posibilidad de diseñar sus propiedades a través del adecuado control de su forma y tamaño en el proceso de fabricación, lo que los convierte en componentes muy versátiles que permiten diseñar nuevos y fascinantes dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. La potencial aplicabilidad tecnológica de estas nanoestructuras es enorme, abarcando campos tan dispares como la nanoelectrónica, la comunicación, la biomedicina o la óptica [8, 9, 10, 11, 12, 13].

Además del claro atractivo tecnológico, estas estructuras suscitan también un gran interés a nivel de física fundamental. La flexibilidad que ofre-

cen para moldear a voluntad su estructura energética los hace especialmente atractivos para la exploración y el estudio de fenómenos físicos novedades, ya que permite el diseño de condiciones únicas que no se encuentran en sistemas naturales; el estudio de regímenes de alta correlación electrónica [14, 15, 16, 17] o la constatación experimental del denominado efecto Aharonov-Bohm [18, 19] son solo algunos ejemplos de su interés fundamental.

Generalmente, el confinamiento espacial de los portadores de carga en el nanocrystal es el factor determinante de las propiedades del sistema. Existen, sin embargo, diversas contribuciones adicionales. La distribución espectral de energías y las distribuciones de densidad de electrones y huecos vienen determinadas por la acción conjunta de varias fuentes de confinamiento que pueden estar presentes en el sistema. Hablamos, por ejemplo, del campo eléctrico producido por impurezas ionizadas, potenciales dieléctricos de imagen, la presencia de campos magnéticos externos, fuerzas de tensión o la diferente inercia que presentan los portadores en el nanocrystal y en el medio que lo circunda. Así pues, a pesar de que los modelos más simples para el estudio teórico de puntos cuánticos (los que son algebraicamente solubles) pueden ofrecer una interpretación adecuada de algunos de los fenómenos observados experimentalmente, el estudio sistemático de estas estructuras debe hacer uso de métodos más sofisticados y fiables que tengan en consideración el efecto de los distintos factores que condicionan las propiedades del nanocrystal. La primera opción sería recurrir a métodos atomísticos *ab initio*. Sin embargo, el enorme tamaño de los nanocristales (que contienen típicamente entre 1.000 y 100.000 átomos) hace impracticable su uso. Por su parte, otras teorías atomísticas computacionalmente menos pesadas [20, 21] únicamente son capaces de rendir cuenta de los puntos cuánticos más pequeños. Por ello, es común el empleo de métodos más simples y computacionalmente tratables, como las teorías de masas efectivas y métodos $k \cdot p$ en aproximación de función envolvente ($k \cdot p$ - EFA), que conjugan bien robustez de resultados y coste computacional.

En esta Tesis construimos una herramienta computacional, basada en el modelo $k \cdot p$ - EFA, que permite describir el efecto de diferentes fuentes de confinamiento sobre la estructura energética y propiedades de sistemas nanoscópicos cero-dimensionales de forma conjunta y realista, a cambio de un coste computacional moderado. Empleamos esta herramienta tanto para resolver problemas concretos de interés aplicativo como para explorar terrenos de nueva física, especialmente en los límites en que el confinamiento

espacial se ve superado en importancia por otras fuentes de confinamiento. Hacemos especial énfasis sobre la influencia del confinamiento dieléctrico, generado por la diferente respuesta dieléctrica del nanocrystal y de su entorno. Aunque este tipo de confinamiento fue ampliamente estudiado por diversos grupos de investigación hace ya más de una década, no fue hasta fechas más recientes [22] que se aportó un modo plausible de abordar el estudio de la discontinuidad dieléctrica en puntos cuánticos sin tener que supeditar los resultados obtenidos a la validez de simplificaciones poco realistas basadas en la influencia supuestamente marginal de esta fuente de confinamiento.

La presente memoria de Tesis Doctoral se estructura del siguiente modo:

En el capítulo 1 planteamos de forma sucinta los conceptos básicos en que se asienta el modelo $k \cdot p$ - EFA en aproximación de masa efectiva para electrones de conducción, así como los refinamientos con los que se pretende mejorar la descripción cuantitativa de los sistemas estudiados. Se plantean también los hamiltonianos correspondientes en coordenadas esféricas y cilíndricas, y se describe el método de integración numérica empleado para resolverlos.

En el capítulo 2 se hace uso de una descripción realista del potencial de confinamiento espacial y de la dependencia de la masa efectiva de los electrones de conducción con la posición y la energía para investigar el efecto de una fina capa de AlAs depositada en una matriz de GaAs sobre la estructura energética de un QD auto-ordenado de In(Ga)As con forma de lente [23]. La presencia de la capa de AlAs, que actúa a modo de barrera de potencial, modifica la estructura energética del QD, debido a la penetración de la densidad electrónica en la matriz semiconductor. Estudiamos la influencia de esta barrera en función de su posición y proximidad respecto al QD, y comparamos los resultados obtenidos con diversos trabajos experimentales relacionados.

Aunque en el resto del trabajo de Tesis tratamos con sistemas estacionarios, en el capítulo 3 presentamos una aproximación sencilla a los aspectos dinámicos del confinamiento, proponiendo un método computacionalmente económico para estimar la movilidad intrínseca de los electrones en cadenas lineales de nanocristales acoplados [24].

En el capítulo 4 mostramos la utilidad del confinamiento magnético y de su interrelación con el confinamiento espacial como herramienta para

determinar las características estructurales de determinados sistemas nanoscópicos. Por un lado, evidenciamos la idoneidad de las medidas de magnetización como técnica que permite determinar de forma inambigua si la topología anular de los anillos cuánticos semiconductores auto-ordenados se mantiene o no al ser completamente recubiertos tras el proceso de síntesis [25]. Por otro lado, mostramos que la respuesta de anillos cuánticos lateralmente acoplados frente a campos magnéticos axiales y transversales refleja tanto el régimen de acoplamiento entre los anillos como la orientación de la “molécula” formada [26].

En el capítulo 5 analizamos la influencia del confinamiento dieléctrico sobre la energía, distribución de carga y propiedades ópticas de diversos sistemas nanoscópicos cargados con uno y dos electrones [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. Abordamos en primer lugar el estudio de la energía de enlace de una impureza dadora hidrogenoide ubicada aleatoriamente en el seno de un QD esférico. Nuestro método de resolución exacta (numérica) evidencia la necesidad de emplear una descripción del sistema que trate con el mismo grado de detalle los efectos de los confinamientos espacial y dieléctrico para describir de forma adecuada la dependencia de la energía de enlace con la posición de la impureza. Con este mismo código analizamos también la dependencia con la temperatura de la densidad de estados inducidos en el *gap* de energía en muestras nanoestructuradas de TiO_2 . Exploramos a continuación la posible formación de estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico en materiales semiconductores nanoporosos, lo que podría ser de importancia caudal en la interpretación del transporte en estos sistemas. Ofrecemos además un método simple para dilucidar, en función de los parámetros macroscópicos del semiconductor, el radio máximo que pueden alcanzar sus poros sin perder su capacidad de atrapar densidad electrónica. Estudiamos a continuación el efecto del entorno dieléctrico sobre la repulsión interelectrónica en los estados superficiales de QDs poblados con dos electrones en su banda de conducción, donde mostramos que el adecuado diseño del entorno del QD puede emplearse para modular la dinámica del sistema. Estudiamos también el efecto de una impureza dadora hidrogenoide y la presencia de un hueco sobre la formación de estados superficiales en QDs sometidos a una fuerte discontinuidad dieléctrica. Finalizamos el capítulo analizando la influencia del confinamiento dieléctrico sobre el espectro de absorción en el infrarrojo lejano de puntos cuánticos esféricos poblados con dos electrones, donde mostramos que este tipo de espectroscopia puede resultar adecuado para monitorizar la posible formación de estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico.

El listado que se ofrece a continuación conforma la colección de artículos ya publicados (o de inminente publicación) en revistas científicas internacionales a raíz de la investigación llevada a cabo durante el proyecto de Tesis Doctoral, copia de los cuales puede encontrarse adjunta al final de esta memoria:

1. J.L. Movilla, J.I. Climente y J. Planelles, “Effects of a thin AlAs layer on InAs quantum dot electronic structure”, *J. Appl. Phys.* **94**, 4515 (2003).⁷
2. J. Planelles y J.L. Movilla, “Tunneling in chains of quantum dots”, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13287 (2004).
3. J.I. Climente, J. Planelles y J.L. Movilla, “Magnetization of nanoscopic quantum rings and dots”, *Phys. Rev. B* **70**, R081301 (2004).⁸
4. J.L. Movilla y J. Planelles, “Image charges in spherical quantum dots with an off-centered impurity: algorithm and numerical results”, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).
5. J.L. Movilla y J. Planelles, “Off-centering of hydrogenic impurities in quantum dots”, *Phys. Rev. B* **71**, 075319 (2005).⁹
6. J.L. Movilla, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert y J. Planelles, “Calculation of electronic density of states induced by impurities in TiO₂ quantum dots”, *Phys. Rev. B* **72**, 153313 (2005).
7. J. Planelles y J.L. Movilla, “Trapping electrons in semiconductor air bubbles: A theoretical approach”, *Phys. Rev. B* **73**, 235350 (2006).¹⁰
8. J.L. Movilla, J. Planelles y W. Jaskólski, “From independent particles to Wigner localization in quantum dots: The effect of the dielectric environment”, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).¹¹

⁷Seleccionado para el número del 29 de septiembre de 2003 de *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Vol. 8, Issue 13.

⁸Seleccionado para el número del 23 de agosto de 2004 de *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Vol. 10, Issue 8.

⁹Seleccionado para el número del 7 de marzo de 2005 de *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Vol. 11, Issue 9.

¹⁰Seleccionado para el número del 11 de julio de 2006 de *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Vol. 14, Issue 2.

¹¹Seleccionado para el número del 23 de enero de 2006 de *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Vol. 13, Issue 3.

9. J.L. Movilla y J. Planelles, "Dielectric mismatch effects in two-electron zero-dimensional nanosystems", *Phys. Rev. B* **74**, 125322 (2006).
10. J. Planelles, J.I. Climente y J.L. Movilla, "Aharonov-Bohm effect for pedestrian", en *Symmetry, Spectroscopy and Schur*, Proceedings of the Prof. B.G. Wybourne Commemorative Meeting, R.C. King, M. Bylicki, y J. Karwowski (Eds.), N. Copernicus Univ. Press, Torun (2006), pp.223-230.
11. J. Planelles, F. Rajadell, J.I. Climente, M. Royo y J.L. Movilla, "Electronic states of laterally coupled quantum rings", *J. Phys.: Conf. Ser.* **61**, 936 (2006).
12. J.L. Movilla y J. Planelles, "Dielectric confinement in quantum dots", en *Computer physics research trends*, S.J. Bianco (Ed.), Nova Science Publishers Inc., New York (2007) pp. 211-232.
13. J.L. Movilla y J. Planelles, "Far-infrared response of spherical quantum dots: Dielectric effects and the generalized Kohn's theorem", *Phys. Rev. B* **75**, 195336 (2007).
14. F. Rajadell, J.L. Movilla, M. Royo y J. Planelles, "Theory of dielectrically induced surface excitonic states in spherical quantum dots", *Phys. Rev. B* **76**, 115312 (2007).¹²
15. J.L. Movilla, F. Rajadell y J. Planelles, "Delocalized image surface states in defects free hollow SiO₂ nanospheres", pendiente de publicación.

Cabe mencionar por último que, pese al enorme interés y el creciente número de publicaciones que genera este campo de investigación, no existen hasta la fecha paquetes informáticos de uso extendido para llevar a cabo el tipo de estudios de nanocristales desarrollados en esta Tesis. Por ello, una parte importante del trabajo de Tesis se ha dedicado a la implementación de códigos computacionales para la resolución eficiente de las ecuaciones a que dan lugar los modelos empleados.

¹²Seleccionado para el número del 24 de septiembre de 2007 de *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Vol. 16, Issue 13.

Índice general

1. Fundamentos teóricos	1
1.1. Modelo $k \cdot p$	2
1.1.1. Aproximación de una banda. Masa efectiva	4
1.2. Heteroestructuras. Aproximación EFA para una banda	6
1.3. Masa efectiva dependiente de la posición y la energía	8
1.4. Aplicación de un campo magnético externo	11
1.5. Potenciales monopartícula adicionales	13
1.6. Integración numérica del hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA de una banda	15
1.6.1. Sistemas bielectrónicos	16
1.7. Transiciones intrabanda	17
2. Confinamientos espacial y másico	21
2.1. Puntos cuánticos de InAs en matrices de GaAs afectados por capas finas de AlAs	24
3. Confinamiento periódico	33
3.1. Funciones de Wannier	35
3.1.1. Función de Wannier dependiente del tiempo	37
3.1.2. Movilidad electrónica	38
3.2. Evolución temporal en modelos simples	39
3.3. Tiempo de <i>tunneling</i> en cadenas de puntos cuánticos	45
4. Confinamiento magnético	49
4.1. Magnetización de puntos y anillos cuánticos	52
4.2. Acoplamiento lateral de anillos cuánticos	59
5. Confinamiento dieléctrico	67
5.1. Validez de la electrodinámica de los medios continuos en nanocristales	71

5.2.	Interacciones coulombicas en puntos cuánticos confinados por barreras infinitas	73
5.3.	Barreras confinantes finitas e interfases dieléctricas. Límite de la electrodinámica clásica	76
5.3.1.	Implementación computacional del potencial de autopolarización	80
5.4.	Impurezas dadoras hidrogenoides en puntos cuánticos	84
5.4.1.	Método	87
5.4.2.	Fuentes de confinamiento	89
5.4.3.	Descentrado de una impureza hidrogenoide en un nanocristal de SiO ₂ : Un caso paradigmático de régimen de confinamiento débil	94
5.4.4.	Régimen de confinamiento fuerte: Cálculo exacto frente a la aproximación perturbacional	96
5.4.5.	Energía de enlace y potencial confinante	100
5.4.6.	Densidad de estados electrónicos en el <i>gap</i> de energía inducidos por impurezas en puntos cuánticos de TiO ₂	103
5.5.	Estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico	107
5.5.1.	El potencial de autopolarización	109
5.5.2.	Electrones atrapados en burbujas de aire: materiales nanoporosos	113
5.5.3.	Efecto del entorno dieléctrico: partículas independientes y localización Wigner	124
5.5.4.	Interacción electrónica e impurezas hidrogenoides. Fases de correlación	136
5.5.5.	Confinamiento dieléctrico y espectro de absorción intrabanda	143
6.	Conclusiones	153

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

El objetivo del presente capítulo es realizar una breve descripción del marco teórico en que se inscriben los modelos desarrollados e implementados en el presente trabajo de Tesis Doctoral. Omitimos entrar en detalles que pueden encontrarse en los libros y artículos de referencia, y posponemos aquellos otros a los que hemos contribuido, los cuales se expondrán convenientemente en capítulos posteriores. Así pues, presentamos en primer lugar los fundamentos físicos del método $k \cdot p$ y su aproximación de una banda (también conocida como *aproximación de masa efectiva*) para describir los electrones de conducción, así como la aproximación de función envolvente (EFA) y masa dependiente de la posición para abordar heteroestructuras. Exponemos a continuación el refinamiento del modelo que supone la consideración de masas efectivas dependientes de la energía (lo que permite incorporar el efecto de las interacciones con otras bandas), así como la forma que adopta el hamiltoniano cuando se consideran campos magnéticos, eléctricos y elásticos. Resumimos también los procedimientos matemáticos seguidos para resolver las ecuaciones diferenciales a que da lugar el modelo; integración numérica para sistemas monoeléctrónicos y el método variacional de interacción completa de configuraciones de funciones polielectrónicas (construidas a partir de las funciones monoeléctrónicas numéricas obtenidas anteriormente) para los sistemas multipartícula estudiados. Finalmente, justificamos la forma que adopta el momento de transición en el marco de la metodología EFA.

1.1. Modelo $k \cdot p$

El modelo $k \cdot p$ parte del hamiltoniano de un electrón en un cristal,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{cr}(\mathbf{r}) - E \right) \Phi(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.1)$$

donde $V_{cr}(\mathbf{r})$ es un potencial periódico, $V_{cr}(\mathbf{r}) = V_{cr}(\mathbf{r} + \sum_i n_i \mathbf{a}_i)$. El hamiltoniano (1.1) presenta pues simetría traslacional, por lo que conmuta con el operador de traslación, $[\hat{T}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$. Por tanto, existe un conjunto completo de funciones propias comunes a ambos operadores. El método $k \cdot p$ hace uso de las funciones propias del hamiltoniano adaptadas a la simetría traslacional del problema, $\Phi_k(\mathbf{r})$, de modo que

$$\hat{T} \Phi_k(\mathbf{r}) = \Phi_k(\mathbf{r} + \mathbf{d}) = t \Phi_k(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

donde el autovalor $t = e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}}$ es el carácter de las representaciones irreducibles unidimensionales del grupo de translaciones, \mathbf{d} un vector de la red cristalina, y \mathbf{k} el denominado *vector de onda*, que etiqueta la representación irreducible y determina la posición de la partícula en el espacio recíproco del cristal. Por ser $\Phi_k(\mathbf{r})$ función propia del hamiltoniano (1.1), presenta también números cuánticos no asociados a propiedades traslacionales, por lo que escribimos Φ_{nk} , donde n representa los mencionados números cuánticos.

El *teorema de Bloch* permite escribir la función de onda electrónica de un cristal infinito como producto de una función periódica $u_{nk}(\mathbf{r})$ definida en la celda unidad del cristal (denominada *función de Bloch*) por una *función envolvente* $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ que varía lentamente a lo largo de la estructura:

$$\Phi_{nk}(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (1.3)$$

siendo $u_{nk}(\mathbf{r} + \sum_i n_i \mathbf{a}_i) = u_{nk}(\mathbf{r})$. La función de onda electrónica queda descrita pues por una onda plana $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ modulada en la celda unidad por la función $u_{nk}(\mathbf{r})$, que describe las perturbaciones que la red introduce en el movimiento de los electrones libres en el cristal.

Sustituyendo Φ_{nk} en la ecuación de autovalores (1.1) y premultiplicando por $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ se obtiene:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{cr}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}\mathbf{p} - E_{nk} \right) u_{nk}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.4)$$

donde $\mathbf{p} = -i \hbar \nabla$. El hamiltoniano (1.4) se conoce como *hamiltoniano $k \cdot p$* , y describe la función de onda de un electrón libre en un cristal tridimensional infinito¹. Sus soluciones para $k = 0$ constituyen un conjunto completo de funciones $\{u_{n0}, n = 1, 2, \dots, \infty\}$, que nos permiten escribir cualquier función u_{nk} ($k \neq 0$) en términos de esta base²:

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{n'}^{\infty} u_{n'0}(\mathbf{r}) c_{nn'} \quad (1.5)$$

El elemento de matriz arbitrario $\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n'0} \rangle$ del hamiltoniano $k \cdot p$ en la base $\{u_{n0}\}$ resulta

$$\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n'0} \rangle = \left(E_{n'0} + \frac{k^2}{2m} \right) \delta_{nn'} + \frac{\mathbf{k}}{m} \mathbf{P}_{nn'}, \quad (1.6)$$

siendo $\mathbf{P}_{nn'} = \langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle$ el denominado *parámetro de Kane*, que se determina empíricamente para cada material.

En los denominados semiconductores de *gap* directo, la diagonalización del hamiltoniano $k \cdot p$ proporciona una distribución de niveles energéticos en los alrededores del centro de la zona de Brillouin (punto Γ , $k = 0$) típicamente similar a la ilustrada en la figura 1.1. Dicha distribución muestra una división en bandas de energía (etiquetadas por el número cuántico n), entre las cuales aparecen regiones de energía prohibida (*gaps*) inducidas por el potencial periódico de la red. La banda de conducción (BC) se forma como combinación de orbitales atómicos de tipo s y, por tanto, al contrario que la banda de valencia (BV), está constituida por una única subbanda (doblemente degenerada si se consideran los grados de libertad de espín), separada de la banda de valencia por la energía de *gap* E_g . Cuando E_g es lo suficientemente elevada, la BC no acopla apreciablemente con la BV, y la descripción de los electrones de conducción poco excitados puede aproximarse de forma fiable reduciendo el hamiltoniano $k \cdot p$ a una única banda [37].

¹En la práctica, la asunción de dimensiones infinitas no desmejora los resultados para un cristal real, excepto en los límites del mismo.

²Aunque la selección de un k de referencia es arbitraria, $k = 0$ representa el centro de la zona de Brillouin, que es generalmente la región de mayor interés para el estudio de propiedades ópticas y electrónicas en semiconductores de *gap* directo (véase la figura 1.1).

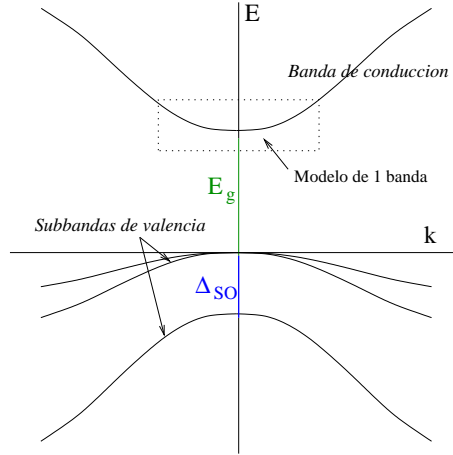


Figura 1.1: Representación esquemática de la estructura de bandas de un semiconductor de *gap* directo en las proximidades del punto Γ de la zona de Brillouin.

1.1.1. Aproximación de una banda. Masa efectiva

El modelo $k \cdot p$ más simple es aquél en que tomamos un solo elemento de la base infinita $\{u_{n0}\}$. En estas condiciones, la matriz que representa $\hat{\mathcal{H}}_{kp}$ en la base $\{u_{n0}\}$ se reduce a una matriz 1×1 :

$$\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n0} \rangle = E_{n0} + \frac{k^2}{2m}, \quad (1.7)$$

ya que $\langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n0} \rangle = 0$ por poseer el momento simetría impar. Este modelo, conocido como *modelo de una banda*, se mejora mediante teoría de perturbaciones. Si realizamos la siguiente partición del hamiltoniano,

$$\hat{\mathcal{H}}_{kp} = \underbrace{\hat{\mathcal{H}}}_{\hat{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\frac{k^2}{2m} + \frac{1}{m} \mathbf{k} \mathbf{p}}_{\hat{\mathcal{H}}'}, \quad (1.8)$$

podemos escribir E_{nk} hasta segundo orden de perturbación según

$$E_{nk} = E_{n0} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{k_\alpha^2}{2} \left[\frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{|\mathbf{P}_{nn'}^\alpha|^2}{E_{n0} - E_{n'0}} \right]. \quad (1.9)$$

El término entre corchetes en la expresión anterior es una constante que se determina experimentalmente para cada material, y se identifica con la

inversa de la *masa efectiva* m_α^* . Así pues, la energía en un punto $k \neq 0$ de la zona de Brillouin puede determinarse simplemente como:

$$E_{nk} = E_{n0} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{k_\alpha^2}{2m_\alpha^*}. \quad (1.10)$$

El modelo pone de manifiesto que la inclusión de un potencial periódico sobre el movimiento de una partícula libre se traduce en un cambio en su masa. Para el caso de un electrón libre, la energía presenta la siguiente relación de dispersión:

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (1.11)$$

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

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}. \quad (1.12)$$

No debemos olvidar que la aproximación de masa efectiva aquí descrita únicamente resulta válida en las cercanías de $k = 0$, debido a su carácter perturbacional. De hecho, a medida que nos alejamos de $k = 0$ la aproximación parabólica de $E(k)$ deja de ser cierta, por lo que la masa efectiva deja de ser constante. Así, la presencia de un potencial periódico cristalino provoca una respuesta dinámica del electrón frente a la acción de una fuerza externa. La inercia no es ahora una constante, sino que varía con k , puesto que la curvatura de la relación de dispersión tampoco es constante (véase la figura 1.1).

A pesar de su sencillez, este modelo de una banda en aproximación de masa efectiva (*effective mass approximation*, EMA) ha sido ampliamente testado, y sus resultados han demostrado ser sorprendentemente precisos en la descripción de electrones de conducción de materiales con energías de *gap* no excesivamente bajas [37, 38], con un ahorro computacional considerable con respecto a modelos multibanda³.

³El modelo multibanda más completo que se utiliza hoy en día es el de ocho bandas, que permite estudiar simultáneamente las bandas de valencia y de conducción, y que considera además el acoplamiento espín-órbita.

1.2. Heteroestructuras. Aproximación EFA para una banda

Previamente a su aplicación al estudio de heteroestructuras, el modelo $k \cdot p$ debe ser modificado para tener en cuenta la pérdida de periodicidad que la unión de distintos materiales provoca en una o varias direcciones del sistema. La aproximación que utilizamos para simular la pérdida de la periodicidad se conoce como *aproximación de la función envolvente* (*envelope function approximation*, EFA). Esta aproximación asume que los materiales que componen la heteroestructura cristalizan en la misma estructura cristalográfica (zinc-blenda en la mayoría de los casos), que poseen constantes de red similares, y que la interfaz que los separa está libre de defectos.

Recordemos que el teorema de Bloch [Ec. (1.3)] permite escribir la función de onda de un electrón en un cristal como el producto de una función periódica definida sobre la celda unidad por una función envolvente que la modula. Si existe simetría traslacional en el cristal, esta función envolvente [$f(\mathbf{r})$] adquiere la forma $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Ahora bien, si rompemos esta simetría en la dirección z pero la mantenemos en las direcciones perpendiculares, la envolvente queda expresada como [37, 38]

$$f(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} \psi(z), \quad (1.13)$$

donde (k_\perp, r_\perp) se refieren al plano xy , y $\psi(z)$ es la función desconocida que describe la envolvente en la dirección z .

La aproximación EFA considera iguales las funciones de Bloch en cada uno de los materiales que componen la heteroestructura, debido a que, como hemos establecido anteriormente, éstos presentan la misma estructura cristalográfica y constantes de red similares. En el modelo de una banda y simetría truncada en la dirección z escribimos, por tanto,

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} \psi(z) u_0(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

donde hemos omitido el subíndice n que etiqueta a la banda. Sustituyendo (en sentido variacional) esta expresión en el hamiltoniano (1.1), asumiendo que la variación de la función envolvente es lenta en comparación con la rápida variación de la función de Bloch, y tras la pertinente derivación matemática que omitimos aquí por brevedad, la formulación EFA para una banda en el marco de la aproximación de masa efectiva obtiene la función envolvente desconocida y la energía aproximada de los estados de la banda

de conducción como el autosistema de una ecuación diferencial de valores propios [37],

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m^*} \right) \psi(z) = E \psi(z). \quad (1.15)$$

La ecuación (1.15) corresponde a un movimiento unidimensional sometido a un potencial $V(z)$ de tipo escalón, determinado por la diferencia energética entre las bandas de conducción de los materiales que componen la heteroestructura (*band offset*). Así pues, la combinación de materiales con diferente alineamiento de bandas provoca el confinamiento de los electrones de conducción en el material cuyo fondo de la BC presenta menor energía. En el caso de una estructura de tipo pozo cuántico (*ABA*), es posible resolver analíticamente la ecuación (1.15) fijando k_{\perp} [39]. Se obtiene así una serie de niveles discretos que, cuando $k_{\perp} = 0$, constituyen cada uno el origen de una subbanda cuya relación de dispersión podemos obtener variando k_{\perp} (Fig. 1.2).

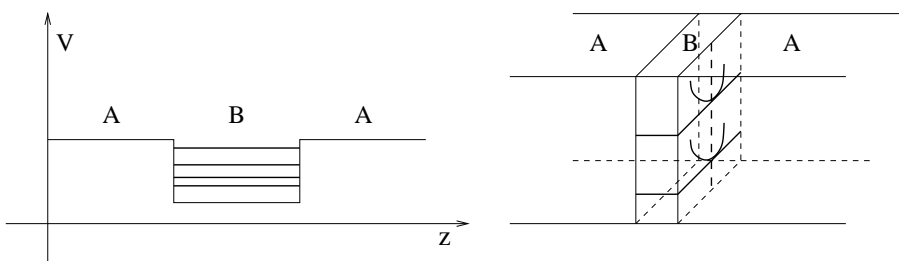


Figura 1.2: Estructura discreta de una heteroestructura de tipo pozo cuántico en la dirección no simétrica y generación de bandas por la periodicidad en las otras direcciones.

La ruptura de la simetría traslacional en dos direcciones (hilo cuántico) supone un potencial confinante en dos dimensiones y la generación de subbandas por la periodicidad en la tercera dimensión. Por su parte, el confinamiento en un punto cuántico es tridimensional (y sus estados, por tanto, totalmente discretos) debido a la ruptura de la periodicidad en las tres direcciones del espacio. En este caso, el hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA para la banda de conducción del sistema viene dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(x, y, z). \quad (1.16)$$

En resumen; bajo esta aproximación, los detalles microscópicos de la celda unidad son promediados en forma de una modificación de la masa del electrón (masa efectiva), y las heterouniones quedan reflejadas en un potencial confinante de tipo escalón. La ecuación diferencial obtenida es matemáticamente análoga a la ecuación de Schrödinger⁴, y emplea la función envolvente para describir el comportamiento del electrón en la escala de la heteroestructura⁵. La validez de esta aproximación ha sido bien establecida para nanocristales cuyo tamaño aproximado no sea inferior a 2 nm [40, 41, 42].

1.3. Masa efectiva dependiente de la posición y la energía

Dado que las bandas de conducción de los distintos materiales que conforman una heteroestructura no son iguales, tampoco lo son sus masas efectivas. Así pues, en una heteroestructura formada por dos materiales A y B , la masa efectiva es una función de la posición definida como:

$$m^*(\mathbf{r}) = \begin{cases} m_A^* & \text{si } \mathbf{r} \in A \\ m_B^* & \text{si } \mathbf{r} \in B \end{cases} \quad (1.17)$$

Desde los primeros trabajos de Conley et al. [43] y BenDaniel y Duke [44], el problema de la variación de la masa efectiva a través de la heterounión se ha tratado extensamente en la literatura [45, 46, 47, 48, 49, 50]. Las condiciones de contorno que estos autores derivaron para la función envolvente exigen la continuidad de $\psi(\mathbf{r})$ y $\frac{1}{m^*(\mathbf{r})}(\psi(\mathbf{r}))'$ en la heterounión (condiciones de contorno de BenDaniel-Duke). Para considerar la discontinuidad de m^* podemos por tanto aplicar el hamiltoniano (1.16) a cada región con diferente masa efectiva e imponer en la heterounión las mencionadas condiciones a la función de onda. No obstante, es posible plantear un hamiltoniano, válido para todo el espacio, que incluya implícitamente las condiciones de contorno de BenDaniel-Duke. Su construcción se centra en garantizar su hermiticidad, asegurando así autovalores reales y autovectores que satisfagan las adecuadas propiedades de ortogonalidad. El hamiltoniano (1.16) no resulta válido

⁴Esta analogía solo es cierta para los electrones de conducción. El acoplamiento entre las distintas subbandas de valencia hace necesario para huecos el empleo de un hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA consistente en un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para las envolventes.

⁵Por simplicidad, nos referiremos en lo sucesivo a la función envolvente simplemente como función de onda.

en su expresión actual, pues el operador de energía cinética impide el cumplimiento de esta condición. El motivo es que, cuando la masa efectiva es función de la posición, los operadores masa y momento no conmutan, lo que hace necesario precisar adecuadamente su orden en el término cinético. Actualmente parece existir consenso en asumir el orden $\nabla \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla$, pues es con el que se alcanza un mejor acuerdo entre teoría y experimento [49]. La forma de este operador demanda claramente que tanto $\psi(\mathbf{r})$ como $\frac{1}{m^*(\mathbf{r})}(\psi(\mathbf{r}))'$ sean continuas para evitar singularidades en sus derivadas.

Un refinamiento adicional del modelo consiste en reproducir la falta de parabolicidad de la banda de conducción. Como se apuntó en la sección 1.1.1, la aproximación de masa efectiva asume una relación de dispersión $E(k)$ parabólica, cuya curvatura coincide con la inversa de la masa efectiva en $k = 0$. No obstante, la fiabilidad de esta aproximación se debilita cuando consideramos estados cuya separación energética respecto al extremo de la banda es comparable a la energía de *gap*, debido a la creciente importancia del acoplamiento con bandas próximas. Una estrategia que permite considerar la no parabolicidad de la banda sin necesidad de recurrir a modelos multibanda consiste en emplear una masa efectiva dependiente de la energía, cuya inversa reproduce la curvatura real (variable) de la relación de dispersión. La expresión de esta masa efectiva *no parabólica*, derivada del modelo multibanda de Kane [51, 52], presenta la forma [38]

$$\frac{m^*(\mathbf{r}, E)}{m^*(\mathbf{r}, 0)} = \frac{[E + E_g(\mathbf{r})][E + E_g(\mathbf{r}) + \Delta_{SO}(\mathbf{r})][E_g(\mathbf{r}) + \frac{2}{3}\Delta_{SO}(\mathbf{r})]}{E_g(\mathbf{r})[E_g(\mathbf{r}) + \Delta_{SO}(\mathbf{r})][E + E_g(\mathbf{r}) + \frac{2}{3}\Delta_{SO}(\mathbf{r})]}, \quad (1.18)$$

donde $m^*(\mathbf{r}, 0)$ es la masa efectiva del electrón en el extremo de la banda ($k = 0$), $E_g(\mathbf{r})$ es la energía de *gap* y $\Delta_{SO}(\mathbf{r})$ es la energía de *split-off* (véase la Fig. 1.1). Puesto que tratamos con heteroestructuras formadas por diferentes materiales, estas magnitudes dependen a su vez de la posición \mathbf{r} .

Como resultado de la Ec. (1.18), la masa efectiva aumenta con la energía, lo que conduce a una ligera estabilización de los estados electrónicos con respecto al caso parabólico, mayor cuanto más excitado es el estado considerado [53, 54]. Aunque este efecto no repercute cualitativamente sobre las propiedades de las nanoestructuras semiconductoras, resulta en ocasiones crucial para el acuerdo cuantitativo entre el modelo de masa efectiva y modelos microscópicos más sofisticados y fiables [55, 56].

En sistemas con simetría esférica, la consideración de las dependencias de la masa efectiva con la energía y la posición (tomando la expresión adecuada del operador de energía cinética) en el hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA de una banda conduce a la siguiente ecuación diferencial para el movimiento de los electrones de conducción, expresada en unidades atómicas (u.a.)⁶ y en la que se ha integrado analíticamente las coordenadas esféricas angulares (θ, ϕ) :

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r^2}{m^*(E_{n,l}; r)} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2 m^*(E_{n,l}; r)} \right) + V(r) - E_{n,l} \right] \psi_{n,l}(r) = 0, \quad (1.19)$$

donde n es el número cuántico principal y l el número cuántico asociado al momento angular del electrón. Análogamente, para sistemas con simetría cilíndrica y tras integrar la coordenada angular ϕ se obtiene:

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{m_z^2}{\rho^2 m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \right) + V(\rho, z) - E_{n,m_z} \right] \psi_{n,m_z}(\rho, z) = 0, \quad (1.20)$$

donde m_z es la proyección z del momento angular.

Cuando se consideran los efectos derivados de la no parabolicidad de la banda, las ecuaciones (1.19) y (1.20) dependen implícita y explícitamente de la energía, lo que obliga a adoptar un método iterativo para determinar la energía de forma auto-consistente. Sin embargo, puesto que integramos la ecuación diferencial correspondiente siguiendo un procedimiento de diagonalización matricial (sección 1.6), el proceso iterativo sólo asegura la convergencia para el estado fundamental de cada simetría (l ó m_z). Para estados excitados empleamos en su lugar un método alternativo basado en el conocimiento del aumento de la masa efectiva con la energía. Una primera integración de la ecuación diferencial utilizando como masa efectiva la correspondiente al extremo de la banda [$m^*(\mathbf{r}, 0)$, la menor de toda la banda y la única de cuyo valor experimental disponemos] nos ofrece una cota superior de la energía exacta. Una segunda integración en que tomamos la masa efectiva correspondiente a esta cota superior [obtenida a partir

⁶ $\hbar = |e| = m_0 = \varepsilon_0 = 1$, siendo m_0 la masa del electrón libre, e su carga y ε_0 la permitividad dieléctrica del vacío. En lo sucesivo trabajaremos con estas unidades, por lo que m^* y ε harán referencia a la masa efectiva y constante dieléctrica relativas.

de (1.18)] nos permite obtener una cota inferior. Una vez acotado el valor de la energía exacta, un sencillo procedimiento de escaneo hace posible su determinación con la tolerancia deseada [57].

1.4. Aplicación de un campo magnético externo

En presencia de un campo magnético externo, el operador momento cinemático \hat{p} se sustituye por $\hat{p} - e\mathbf{A}$, donde \hat{p} es ahora el momento canónico conjugado, e la carga de la partícula sometida al campo y \mathbf{A} el potencial vector ($\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$) [58]. Así pues, el hamiltoniano de un electrón libre en un cristal semiconductor y en presencia de un campo magnético externo es, en unidades atómicas,

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p} + \mathbf{A})^2 + V_{cr}(\mathbf{r}). \quad (1.21)$$

Estrictamente, el modo correcto de introducir la acción del campo magnético en el hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA debe partir de la ecuación (1.21), efectuando la integración de las funciones de Bloch una vez se ha realizado la sustitución $\hat{p} \rightarrow \hat{p} - e\mathbf{A}$. No obstante, ya desde el trabajo pionero de Luttinger [59], la mayoría de autores realizan esta sustitución tras la integración. Aunque existen diferencias entre los resultados de uno y otro procedimiento, Planelles y Jaskólski [60] demostraron que, para la aproximación de una banda, ambos convergen cuando el campo es homogéneo y el sistema presenta simetría axial. Puesto que este caso es el que nos interesa, efectuaremos la inclusión del campo magnético partiendo del hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA, que reescribimos en unidades atómicas teniendo en cuenta el orden adecuado del operador de energía cinética:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p} + \mathbf{A})\frac{1}{m^*(\mathbf{r})}(\hat{p} + \mathbf{A}) + V(\mathbf{r}). \quad (1.22)$$

Expandiendo la Ec. (1.22) se obtiene

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[\hat{p}\frac{1}{m^*(\mathbf{r})}\hat{p} + \frac{\mathbf{A}^2}{m^*(\mathbf{r})} + \frac{1}{m^*(\mathbf{r})}\mathbf{A}\hat{p} + \frac{1}{m^*(\mathbf{r})}\hat{p}\mathbf{A} + \left(\hat{p}\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \right) \mathbf{A} \right] + V(\mathbf{r}). \quad (1.23)$$

Definimos nuestro potencial vector como $\mathbf{A} = (-\frac{1}{2}y, \frac{1}{2}x, 0)B$ (*gauge* simétrico), el cual cumple la condición de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ y proporciona un

campo magnético axial homogéneo $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Bajo estas condiciones, es sencillo comprobar que la Ec. (1.23) adquiere la forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[\hat{p} \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \hat{p} + \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \mathbf{A} \hat{p} + \frac{\mathbf{A}^2}{m^*(\mathbf{r})} \right] + V(\mathbf{r}), \quad (1.24)$$

donde

$$\mathbf{A} \hat{p} = \frac{1}{2} B \hat{L}_z, \quad (1.25)$$

$$\mathbf{A}^2 = \frac{1}{4} B^2 \rho^2. \quad (1.26)$$

Llevando (1.25) y (1.26) a (1.24) se obtiene

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{p} \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \hat{p} + \frac{B}{2m^*(\mathbf{r})} \hat{L}_z + \frac{B^2}{8m^*(\mathbf{r})} \rho^2 + V(\mathbf{r}). \quad (1.27)$$

Así pues, la presencia del campo magnético genera dos nuevos términos en el hamiltoniano: un término lineal en B , que predomina a bajas intensidades, y una componente cuadrática que cobra importancia a campos más altos.

La inclusión del espín electrónico incorpora dos términos adicionales a (1.27): la energía del efecto Zeeman, $g\mu_B\sigma B$ (donde g es el factor de Landé y μ_B el magnetón de Bohr), y el término de interacción espín-órbita. Este último término suele despreciarse, ya que la banda de conducción está formada esencialmente por funciones de tipo s y, por tanto, esta débil interacción no rompe degeneraciones [6]. Reescribiendo la Ec. (1.27) en coordenadas cilíndricas, considerando la dependencia de la masa efectiva con la posición y la energía, incluyendo el efecto Zeeman de espín electrónico e integrando analíticamente la coordenada ϕ del electrón llegamos a:

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{m_z^2}{\rho^2 m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \right) + \frac{B m_z}{2m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} + \frac{B^2 \rho^2}{8m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} + \frac{1}{2} g(E_{n,m_z}; \rho, z) \mu_B B \sigma + V(\rho, z) - E_{n,m_z} \right] \psi_{n,m_z}(\rho, z) = 0, \quad (1.28)$$

donde $g(E_{n,m_z}; \rho, z)$ es el factor de Landé dependiente de la posición y la energía [61]:

$$g(E_{n,m_z}; \rho, z) = 2 \left(1 - \frac{1}{m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \times \frac{\Delta_{SO}(\rho, z)}{3 [E_{n,m_z} + E_g(\rho, z) - \hat{V}(\rho, z)] + 2\Delta_{SO}(\rho, z)} \right). \quad (1.29)$$

1.5. Potenciales monopartícula adicionales

Hasta el momento hemos descrito la forma general del hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA de una banda considerando masas efectivas dependientes de la posición y la energía, así como la presencia de un campo magnético externo axial. No obstante, los electrones de conducción de las nanoestructuras semiconductoras pueden verse sometidos en ocasiones a la acción de potenciales adicionales. En primer lugar, las diferencias de constante de red entre los materiales que forman una heteroestructura semiconductora originan fuerzas de tensión que, a su vez, pueden ejercer una influencia notable sobre la estructura de bandas [37]. Este efecto es ineludible en el caso de puntos cuánticos auto-ordenados, cuyo crecimiento es inducido precisamente por estas fuerzas de tensión. El campo de tensiones origina un potencial de deformación elástica que en la banda de conducción puede escribirse simplemente como [37]

$$V_{def} = a_c(\mathbf{r})\varepsilon_{hid}(\mathbf{r}), \quad (1.30)$$

donde a_c es el potencial de deformación del material semiconductor y ε_{hid} la deformación hidrostática, que en la presente tesis calculamos en el marco de la aproximación elástica isotrópica [7, 62]. Las nanoestructuras auto-ordenadas estudiadas en esta memoria presentan simetría axial, por lo que, con la inclusión de este potencial, el hamiltoniano [Ec. (1.28)] queda

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{m_z^2}{\rho^2 m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} \right) + \frac{B m_z}{2m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} + \frac{B^2 \rho^2}{8m^*(E_{n,m_z}; \rho, z)} + \frac{1}{2} g(E_{n,m_z}; \rho, z) \mu_B B \sigma + V(\rho, z) + a_c(\rho, z) \varepsilon_{hid}(\rho, z) - E_{n,m_z} \right] \psi_{n,m_z}(\rho, z) = 0. \quad (1.31)$$

Debe indicarse que el efecto de este potencial sobre los electrones de conducción puede ser incluido de manera efectiva mediante un aumento de la energía de *gap* y de la masa efectiva del semiconductor tensionado [63], aproximación que ha demostrado dar buenos resultados [64, 65].

Si los materiales adyacentes en la heteroestructura presentan diferente respuesta dieléctrica se origina adicionalmente un potencial $V_s(\mathbf{r})$ derivado de la interacción entre el electrón de conducción y las cargas de imagen que éste induce en la heterounión. Este potencial, conocido como potencial de autopolarización, suele ignorarse en estructuras auto-ordenadas, debido a la similitud entre las constantes dieléctricas de los semiconductores que las integran. Sin embargo, la consideración de sus efectos se hace necesaria en el caso de nanocristales sintetizados mediante técnicas de química húmeda [66]. La obtención de este potencial no es trivial, y será tratada con detalle en el capítulo 5 para nanoestructuras con simetría esférica.

Un último potencial monoeléctrico cuyo efecto se investiga en esta memoria (secciones 5.4 y 5.5.4) es el originado por la presencia de una impureza dadora de tipo hidrogenoide en el seno de puntos cuánticos esféricos sometidos a una fuerte discontinuidad dieléctrica. Cuando la impureza se sitúa en el centro del QD, el sistema preserva la simetría esférica, y el potencial coulombico $V_I(\mathbf{r})$ que origina (el cual incluye también los efectos derivados de la polarización superficial) presenta una expresión simple [Ec. (5.21)]. El hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA (1.19) para estos sistemas esféricos en condiciones de discontinuidad dieléctrica queda, por tanto,

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r^2}{m^*(E_{n,l}; r)} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2 m^*(E_{n,l}; r)} \right) + V(r) + V_s(r) + Z V_I(r) - E_{n,l} \right] \psi_{n,l}(r) = 0, \quad (1.32)$$

donde $Z = 1$ (0) en presencia (ausencia) de la impureza central. Por contra, cuando la ubicación de la impureza en el QD es aleatoria, la simetría del sistema disminuye de esférica a axial, y el potencial coulombico $V_I(\mathbf{r})$ adquiere una expresión más compleja. Esta expresión se expondrá en la sección 5.4 junto a un análisis detallado de los términos que la componen.

1.6. Integración numérica del hamiltoniano $k \cdot p$ - EFA de una banda

Los hamiltonianos desarrollados en las secciones anteriores únicamente poseen solución analítica en casos muy específicos. Por este motivo los integramos numéricamente, escogiendo para ello el método de las diferencias finitas con derivadas centradas, que aproximamos mediante fórmulas de tres puntos⁷. La ecuación diferencial a integrar se discretiza en un mallado homogéneo, que tomamos lo suficientemente denso como para alcanzar la precisión deseada. Éste se extiende más allá del sistema estudiado, hasta que la ubicación de su frontera deja de afectar a las energías y funciones de onda de los estados ligados en que estamos interesados. En sistemas con masa efectiva dependiente de la posición, tomamos la precaución de realizar la discretización sin expandir previamente las derivadas en el término de energía cinética [véase, e.g., la Ec. (1.32)], alcanzando de este modo la robustez del método incluso para grandes variaciones de masa efectiva [39].

Imponemos a continuación las condiciones de contorno de Dirichlet y Neumann sobre la función de onda en los extremos del mallado. En el caso de sistemas con simetría esférica, éste es unidimensional, y las mencionadas condiciones de contorno toman la forma

$$\psi(r_{max}) = 0, \quad (1.33)$$

$$\psi(0) = \begin{cases} 0 & \text{si } l \neq 0, \\ \psi(h), \frac{\partial \psi(0)}{\partial r} = 0 & \text{si } l = 0, \end{cases} \quad (1.34)$$

donde r_{max} es el mayor valor de r en el mallado, y h el paso de discretización. Cuando el sistema presenta simetría axial, el mallado es bidimensional, y las condiciones de contorno sobre $\psi(\rho, z)$ quedan

$$\psi(\rho_{max}, z) = \psi(\rho, -z_{max}/2) = \psi(\rho, z_{max}/2) = 0, \quad (1.35)$$

$$\psi(0, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } m_z \neq 0, \\ \psi(h, z), \frac{\partial \psi(0, z)}{\partial \rho} = 0 & \text{si } m_z = 0, \end{cases} \quad (1.36)$$

donde ρ_{max} es el mayor valor de ρ en el mallado y z_{max} su dimensión en la dirección z . Las condiciones (1.33) y (1.35) son evidentes para los estados

⁷La exploración de fórmulas de cinco puntos basadas en la extrapolación de Richardson [67] no produjo una mejora en la precisión que no pudiera obtenerse aumentando ligeramente la densidad del mallado de discretización.

ligados del sistema, mientras que las condiciones (1.34) y (1.36) derivan de la necesidad de que la ecuación diferencial correspondiente se cumpla en los límites $r \rightarrow 0$ y $\rho \rightarrow 0$, respectivamente.

La discretización de las ecuaciones diferenciales conduce a problemas de autovalores con matrices poco densas, asimétricas y de gran dimensión, que se diagonalizan mediante el algoritmo iterativo de Arnoldi [68], implementado en la librería *Fortran* de libre distribución ARPACK [69].

1.6.1. Sistemas bielectrónicos

En las secciones 4.1 y 5.5 se estudian los efectos de la repulsión interelectrónica en sistemas nanoscópicos cargados con dos electrones. El hamiltoniano correspondiente es

$$\hat{H}_{2e}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}(\mathbf{r}_1) + \hat{H}(\mathbf{r}_2) + V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.37)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano monoeléctrico desarrollado en las secciones previas y V_c el potencial de repulsión coulombica.

El sistema estudiado en la sección 4.1 está constituido por nanoestructuras auto-ordenadas con simetría axial, en las que la discontinuidad dieléctrica entre los distintos semiconductores que las conforman es escasa, y por tanto ignorada. En este caso, el potencial V_c toma la forma clásica, en unidades atómicas

$$V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\varepsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (1.38)$$

donde ε es la constante dieléctrica relativa del medio, que suponemos idéntica en todo el sistema⁸. Para resolver (1.37) empleamos un método de interacción de configuraciones [70] (*full CI*), en el que la función de onda bielectrónica es proyectada sobre una base de determinantes de Slater generados a partir de las soluciones numéricas del hamiltoniano monoeléctrico. La simetría axial del problema permite, mediante el adecuado cambio de variables, reducir de séxtuple a quintuple la integral involucrada en la determinación de los elementos de la matriz de interacción coulombica [57], integral que obtenemos mediante algoritmos basados en métodos Monte Carlo [71].

⁸La expresión 1.38 asume implícitamente la validez de la electrodinámica clásica en la escala nanoscópica de la heteroestructura, asunción que será discutida en la sección 5.1.

Tras la diagonalización de la matriz CI, un sencillo análisis de la función de onda posibilita la discriminación entre estados con diferente multiplicidad de espín (singuletes y tripletes).

En la sección 5.5 se estudian nanoestructuras esféricas sometidas a una fuerte discontinuidad dieléctrica con su entorno. En estos sistemas, el término de interacción coulombica es más complejo, ya que presenta contribuciones adicionales derivadas de la interacción de un electrón con las cargas de polarización superficiales inducidas por el otro electrón (sección 5.3). La presencia de esta interacción adicional impide obtener una expresión compacta del potencial coulombico, que se escribe ahora como suma de infinitos términos [Ecs. (5.11)-(5.16)]. No obstante, las restricciones de simetría limitan a una cantidad finita el número de términos que presentan una contribución no nula al elemento correspondiente de la matriz de interacción. Tales restricciones surgen de forma natural tras la integración analítica de las coordenadas angulares, que reduce además la integral numérica de sextuple a doble. Mejoramos en este caso el método CI proyectando la función de onda bielectrónica sobre un espacio de configuraciones convenientemente adaptadas a las simetrías angular y de espín. De este modo aumentamos la rapidez del procedimiento, pues en general estamos interesados únicamente en el estado fundamental, cuya simetría (1S_g)⁹ conocemos de antemano [72].

1.7. Transiciones intrabanda

En la sección 5.5.5 calculamos el espectro de absorción en el infrarrojo lejano (FIR) de puntos cuánticos esféricos cargados con dos electrones en su banda de conducción. La intensidad de las absorciones (correspondientes a transiciones intrabanda) presenta, en aproximación dipolar y a $T = 0$ K (a la que únicamente el estado fundamental está poblado), la siguiente proporcionalidad [38, 73]:

$$\alpha(E) \propto |\mathbf{E} \langle n|\mathbf{p}|0\rangle|^2 \delta(E - E_{0n}), \quad (1.39)$$

donde \mathbf{E} es el vector campo eléctrico de la radiación electromagnética, $|0\rangle$

⁹Empleamos aquí la notación espectroscópica estándar $^{2S+1}L_{g/u}$ para los estados multielectrónicos de sistemas con simetría esférica, donde L (S) representa el número cuántico asociado al momento angular espacial (de espín) total, y g/u denota la simetría de inversión (*gerade/ungerade*). Eventualmente añadimos a la notación un último número cuántico $N = 1, 2, 3, \dots$ ($N^{2S+1}L_{g/u}$) para etiquetar el N -ésimo estado de cada simetría.

y $|n\rangle$ los estados inicial y final de la transición, E_{0n} la diferencia energética entre estos estados, y $\langle n|\mathbf{p}|0\rangle$ el momento de transición.

La función de onda de los estados implicados en la transición es la resultante del producto de una función de Bloch por una función envolvente. Esta última varía lentamente con respecto a la primera, lo que permite escribir

$$\langle n|\mathbf{p}|0\rangle = \langle u_n|\mathbf{p}|u_0\rangle\langle\Psi_n|\Psi_0\rangle + \langle u_n|u_0\rangle\langle\Psi_n|\mathbf{p}|\Psi_0\rangle. \quad (1.40)$$

Para transiciones entre estados pertenecientes a la misma banda, el primer sumando de (1.40) se anula por simetría, y el momento de transición implica únicamente a las funciones envolventes:

$$\langle n|\mathbf{p}|0\rangle = \langle\Psi_n|\mathbf{p}|\Psi_0\rangle. \quad (1.41)$$

Para evitar tener que calcular la derivada de nuestra función envolvente numérica reemplazamos el operador momento de transición por el operador momento dipolar [37],

$$\langle\Psi_n|\mathbf{p}|\Psi_0\rangle = \frac{im_0}{\hbar}E_{0n}\langle\Psi_n|\mathbf{r}|\Psi_0\rangle, \quad (1.42)$$

y calculamos el coeficiente de absorción

$$\Gamma_n = |\langle\Psi_n|\mathbf{r}|\Psi_0\rangle|^2, \quad (1.43)$$

el cual es proporcional a la intensidad de la absorción entre los estados $|\Psi_0\rangle$ y $|\Psi_n\rangle$. Nótese que en sistemas con N_e electrones $\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{r}_i$, donde \mathbf{r}_i es el vector de posición del i -ésimo electrón.

En función de los números cuánticos que etiquetan a los estados bielectrónicos en simetría esférica, la expresión (1.43) puede escribirse como

$$\Gamma_n = |\langle N^n L^n M_z^n p^n | \mathbf{r} | N^0 L^0 M_z^0 p^0 \rangle \langle S^n S_z^n | S^0 S_z^0 \rangle|^2, \quad (1.44)$$

donde L^i y M^i son los números cuánticos asociados al momento angular espacial total y a su proyección z , S^i y S_z^i sus homólogos en las coordenadas de espín, p^i etiqueta la paridad de la función de onda (g/u), y $N_i = 1, 2, 3, \dots$ el N -ésimo estado de la simetría considerada. Teniendo en cuenta que el vector \mathbf{r} presenta la misma simetría que los orbitales p ($L = 1$, $M_z = 0, \pm 1$, u) y que el estado fundamental bielectrónico es 1S_g ($S = S_z = L = M_z = 0$,

g) [72], las reglas de selección espectroscópicas para las transiciones desde el estado fundamental son fácilmente deducibles:

$$\Delta L = 1, \Delta M_z = 0, \pm 1, \Delta S = \Delta S_z = 0, g \rightarrow u, \quad (1.45)$$

por lo que únicamente están permitidas las transiciones a estados con simetría 1P_u ($S = S_z = 0, L = 1, M_z = 0, \pm 1, u$). Dada la triple degeneración ($M_z = 0, \pm 1$) de los estados de esta simetría, las autofunciones (y, por tanto, los coeficientes de absorción) se calculan para un único valor de M_z . Posteriormente, la aplicación del teorema de Wigner-Eckart [74] permite obtener el coeficiente de absorción total

$$\Gamma_N = \sum_{M_z=-1,0,1} |\langle N M_z | \mathbf{r} | 0 \rangle|^2. \quad (1.46)$$

Capítulo 2

Confinamientos espacial y másico

El empleo de la aproximación de masa efectiva en el estudio de puntos cuánticos ha sido ampliamente criticado debido a las importantes discrepancias que surgen cuando sus predicciones son comparadas con aquellas obtenidas mediante cálculos microscópicos más sofisticados y fiables, especialmente cuando los portadores se encuentran en régimen de confinamiento fuerte. Weller et al. [75] y Kayamuna y Momiji [76] concluyeron que un motivo importante de esta discrepancia era la restricción demasiado extrema impuesta por el uso de barreras confinantes infinitas, que impiden que las funciones de onda de los portadores tengan presencia más allá del material que conforma el QD. Es más, Ferreyra y Proetto [77] mostraron que el efecto de la diferente masa efectiva de los portadores en el QD y en el medio externo (del que el modelo de barrera infinita no puede rendir cuenta) jugaba también un papel notable en el acuerdo entre la EMA y cálculos microscópicos más sofisticados. Así pues, estos estudios pusieron de manifiesto la necesidad de un modelo que incluyese una descripción más adecuada del potencial confinante espacial, con el propósito de considerar correctamente los *band offsets* (finitos) de los materiales implicados en la heteroestructura, así como el efecto de las discontinuidades de masa efectiva.

Los trabajos anteriores asumen el modelo parabólico para la relación de dispersión de las bandas de energía de los materiales que conforman el QD. Sin embargo, Franceschetti y Zunger [55] mostraron que, junto a los refinamientos de barrera finita y masa dependiente de la posición, la contribución de la no parabolicidad de las bandas es necesaria para el acuerdo cuantita-

tivo entre la EMA y modelos microscópicos más fiables, conclusión que ha sido ratificada por diversos autores [78, 79, 56].

La discontinuidad másica (masa efectiva dependiente de la posición) no ejerce estrictamente el mismo efecto que un potencial confinante. De hecho, no interviene en el hamiltoniano como tal, sino como una modificación en el término de energía cinética. No obstante, es lícito considerarla como una fuente más de confinamiento, dado que es igualmente capaz de alterar la distribución de la densidad de carga de los portadores en el QD. La figura 2.1 pretende ilustrar este hecho. En ella se representa la densidad de probabilidad de un electrón confinado en una caja monodimensional de longitud L con barreras de potencial infinitas, pero en que la masa del electrón en la región $-L/2 < x < 0$ es σ veces mayor que en la región $0 < x < L/2$. Para minimizar su energía total, el electrón se distribuye mayoritariamente en la región de mayor masa, pues de este modo reduce su energía cinética. Así pues, en lo que respecta a la distribución de la densidad electrónica, el efecto de la discontinuidad másica es similar al que originaría una barrera de potencial, de mayor altura cuanto mayor es σ , ubicada en la región de menor masa.

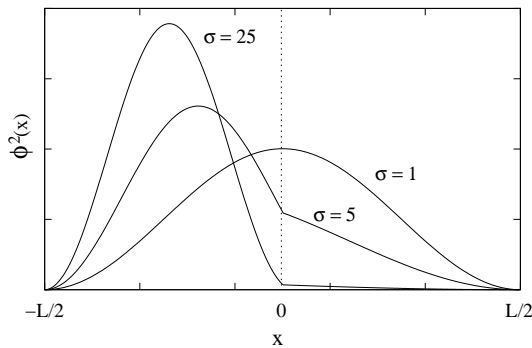


Figura 2.1: Densidad electrónica en una caja monodimensional de longitud L con paredes infinitas. En la región $-L/2 < x < 0$, la masa del electrón es σ veces mayor que en la región $0 < x < L/2$.

Aunque en ocasiones el modelo de barrera infinita puede ofrecer estimaciones cualitativamente correctas, no es capaz de dar explicación a determinados fenómenos, como la formación de moléculas artificiales [80], la conducción a través de superredes de QDs [80, 81] o la localización de la densidad de carga en estructuras multicapa [82, 84, 83]. Ello se debe a que

esta aproximación asume implícitamente que el QD constituye un universo aislado, de modo que en general no es posible incluir en su descripción los efectos derivados de la alteración de su entorno. El sistema estudiado en este capítulo representa un ejemplo más en que el modelo de barrera infinita resulta insuficiente para dar interpretación (ni siquiera cualitativa) a los experimentos. Éste está compuesto por QDs auto-ordenados de InAs crecidos sobre matrices de GaAs, y afectados por la presencia de finas capas de AlAs (que actúan a modo de barreras de potencial) depositadas en sus proximidades (véase la Fig. 2.2). Como se ampliará posteriormente, diversos estudios experimentales muestran que la frecuencia de resonancia fundamental del espectro de fotoluminiscencia del sistema sufre un corrimiento al azul cuando se hacen crecer estas barreras en la matriz que circunda al QD. Para dar explicación a este fenómeno se hace por tanto necesario el uso de potenciales confinantes realistas (finitos) que permitan dar cuenta del solape entre la función de onda de los portadores y la barrera de potencial situada en la matriz. Intentaremos lograr un acuerdo cuantitativo con los experimentos, por lo que incluimos además los refinamientos de masa efectiva dependiente de la posición y de la energía. Puesto que $m_{InAs}^* < m_{GaAs}^*$, la discontinuidad másica favorece la penetración de la densidad electrónica en la matriz, aumentando la influencia de las barreras de AlAs sobre la estructura energética del QD. A pesar de ello, en determinadas condiciones nuestras predicciones teóricas subestiman enormemente el efecto de estas barreras. En base a nuestro modelo propondremos para estas situaciones una interpretación alternativa de los resultados experimentales.

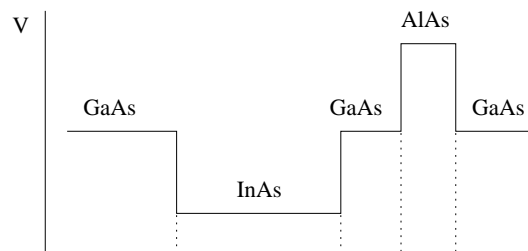


Figura 2.2: Perfil esquemático del potencial de confinamiento espacial en un sistema formado por un QD de InAs en una matriz de GaAs en presencia de una barrera de AlAs en sus cercanías.

2.1. Puntos cuánticos de InAs en matrices de GaAs afectados por capas finas de AlAs

Cuando se hace crecer epitaxialmente un cristal semiconductor sobre un material sustrato cuya constante de red difiere del primero en 1 - 10 %, el material depositado forma una capa epitaxial de buena calidad, pero sujeta a fuertes tensiones elásticas. La tensión aumenta a medida que crece el espesor de la capa depositada, de modo que cuando ésta alcanza un espesor crítico (del orden de unas pocas monocapas) el crecimiento planar cesa y empiezan a formarse pequeñas islas del material depositado sobre una fina capa humectante residual (*wetting layer*, WL). Ésta es la denominada transición de fase Stranski-Krastanow. Posteriormente, las islas se recubren por una nueva capa de material, generalmente el mismo que el sustrato. Si este material posee mayor energía de gap que el material depositado, las islas actuarán como QDs, conocidos como QDs auto-ordenados.

Este tipo de QDs presenta excelentes propiedades para su aplicación como medios activos en láseres [5, 85] o detectores en el infrarrojo [86, 87, 88]. El sistema auto-ordenado más ampliamente estudiado para la segunda de estas aplicaciones es el formado por QDs de InAs en matrices de GaAs (InAs/GaAs). Éste presenta un pico de fotoluminiscencia alrededor de 1050 nm [89], correspondiente a la transición fundamental interbanda. Sin embargo, para extender la aplicabilidad de este sistema auto-ordenado es necesario poder desplazar su pico de absorción o emisión hacia diferentes longitudes de onda.

Una técnica que permite obtener menores longitudes de onda de emisión consiste en aumentar el confinamiento de los portadores en el QD mediante la modificación del material que constituye la matriz [90]. Las matrices de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ son la elección más común [91, 92], ya que la constante de red es similar a la del GaAs y, por tanto, las tensiones elásticas implicadas en la formación de los QDs de InAs son similares [93]. Mediante el uso de matrices de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se han obtenido aumentos de la energía de emisión de hasta 612 meV [90]. Estos sistemas presentan además beneficios prácticos, como son una mayor estabilidad térmica [90, 94] y una mayor densidad de QDs [95, 96]. Sin embargo, no están exentos de algunas desventajas. Las más importantes son la reducción de la intensidad de emisión [97] y el ensanchamiento de las señales espectrales [90] en comparación con QDs de InAs/GaAs.

Recientemente se ha introducido una nueva técnica que incorpora la mayoría de las ventajas del uso de matrices de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a la vez que elude sus inconvenientes. Ésta se basa en el crecimiento de QDs de InAs en matrices de GaAs con una [98, 99, 100] o más [101, 102] capas finas de AlAs depositadas en las proximidades del QD. Alterando la posición de las capas de AlAs puede controlarse el desplazamiento de la señal de fotoluminiscencia. Se han obtenido mediante esta técnica corrimientos al azul del orden de los 500 meV [102], así como numerosos beneficios; por ejemplo, una mayor densidad de QDs [99] y una mayor uniformidad de sus tamaños [100].

Investigamos teóricamente la influencia que ejerce una capa de AlAs de 1 nm de espesor sobre la estructura energética de un electrón de conducción en un QD de In(Ga)As/GaAs, en función de la distancia entre ambos [23]. Empleamos la aproximación de masa efectiva con un potencial confinante finito de tipo escalón similar al esquematizado en la figura 2.2, e incluimos los refinamientos de masa efectiva dependiente de la posición y la energía. La validez de este modelo ha sido ya establecida para el estudio de QDs auto-ordenados [64]. El hamiltoniano electrónico empleado responde por tanto a la ecuación (1.20). No incluimos explícitamente en el cálculo efectos de tensión elástica sobre los electrones de conducción. Éstos se promedian en forma de un aumento de la energía del gap y de la masa efectiva del InAs tensionado [63], aproximación que ha demostrado dar buenos resultados [64, 65].

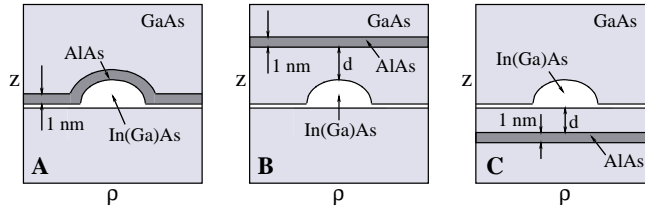


Figura 2.3: Representación esquemática de los tres sistemas bajo estudio.

La figura 2.3 muestra los tres sistemas estudiados, que denominamos A, B y C. Los QDs presentan forma de lente (cuya sección en el plano ρz modelizamos mediante una semielipse), y el espesor de la capa de AlAs es de 1 nm en todos los casos. Los parámetros empleados en el cálculo se recogen en la tabla 2.1. Como veremos posteriormente, cada uno de estos sistemas

ha sido investigado experimentalmente. No obstante, no se dispone de información completa acerca de las dimensiones de los QDs y sus WL, por lo que estudiamos cuatro modelos diferentes (véase la tabla 2.1). QD1 y QD2 son puntos cuánticos con radios idénticos a los observados en la Ref. [98], el primero crecido sobre GaAs y el segundo crecido directamente sobre AlAs. Asumimos que estos QDs presentan una baja relación altura/radio [93] (la misma en ambos casos), lo que hace aumentar la penetración de la densidad electrónica en el exterior del punto cuántico, ensalzando así el efecto de la barrera de AlAs sobre los estados electrónicos. QD3 y QD4 presentan una relación altura/radio igual a la unidad. QD3 es un punto cuántico voluminoso común, mientras que QD4 corresponde a un QD ideal para fotodetección en el infrarrojo lejano¹. El espesor h_{WL} de la WL es de 0.5 nm para QD1 y QD3. Para QD2 elegimos un valor menor, 0.3 nm, para simular la reducción de la WL cuando el QD se hace crecer directamente sobre AlAs [95, 98]. Para QD4 tomamos el mismo valor, para simular condiciones ideales de crecimiento.

Cuando el material que conforma el QD se deposita sobre AlAs asumimos una composición de InAs puro. Sin embargo, durante el crecimiento sobre GaAs se produce la difusión de galio desde el sustrato hacia el QD [95, 104]. Puesto que la concentración de Ga difundido disminuye con la distancia al sustrato, modelizamos el potencial confinante mediante el perfil mostrado en la figura 2.4. Éste presenta seis dominios de composición $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ en los que x decrece linealmente desde $x = 0.5$ en la base del QD hasta $x = 0$ en el extremo superior, a intervalos de $\Delta x = 0.1$. Este perfil de composición desplaza la densidad electrónica hacia la parte superior del QD, aumentando el efecto de la barrera de AlAs cuando ésta se sitúa en las capas de recubrimiento. Los parámetros correspondientes a las aleaciones en cada uno de los dominios anteriores se derivan a partir de los datos de la tabla 2.1 siguiendo el procedimiento de interpolación descrito en la Ref. [105].

El sistema A ha sido estudiado experimentalmente por Arzberger et al. [100]. Cuando la síntesis se llevaba a cabo a 480°C (una temperatura a la

¹Esto se debe a que QD4 presenta un fuerte confinamiento lateral y únicamente dos estados ligados. El estado excitado está desocupado incluso a temperaturas moderadas, por lo que la absorción es máxima [103]. Además, está próximo en energía a la banda de conducción del GaAs, lo que permite generar fotocorrientes a voltajes bajos, mejorando así la detectividad del dispositivo [87]. Por su parte, el fuerte confinamiento lateral mejora la detección de radiación lateral, que es una de las ventajas de los QDs sobre los pozos cuánticos para la fotodetección en el infrarrojo [88].

Tabla 2.1: Parámetros de los materiales empleados y geometrías de los QD estudiados. Todos los datos de materiales se han tomado de la Ref. [105], excepto * (Ref. [106]) y ** (Ref. [65]).

	InAs	GaAs	AlAs
E_g (eV)	0.785*	1.519	3.1
Δ_{SO} (eV)	0.39	0.34	0.28
$m^*(E_{n,m_z} = 0)$	0.051	0.067	0.15
V_0 (eV)	0.0	0.513	1.08**
	altura (nm)	radio (nm)	h_{WL} (nm)
QD1	2	10	0.5
QD2	1.65	8.25	0.3
QD3	6	6	0.5
QD4	4	4	0.3

que los efectos de difusión no son aún significativos), se observaba que la muestra recubierta por la capa de AlAs mostraba un corrimiento al azul (*blueshift*) de 27 meV con respecto a la muestra en la que no se había incorporado AlAs. El *blueshift* se atribuyó por tanto al mayor confinamiento que provoca la barrera de AlAs. En principio, este aumento del confinamiento repercute tanto en los niveles energéticos de electrones como en los de huecos. Sin embargo, el efecto es mucho mayor sobre los electrones de conducción [102]. Este hecho concuerda con nuestros cálculos exploratorios de la energía de los niveles de huecos: empleando un modelo simple de una banda para los primeros estados de huecos, observamos que su energía es poco sensible a la barrera de AlAs. Por tanto, en adelante estimaremos el *blueshit* de los espectros de fotoluminiscencia únicamente en base a cambios energéticos de los niveles electrónicos de la banda de conducción.

La tabla 2.2 presenta los cambios de energía de los estados electrónicos fundamental ($n = 1$, $m_z = 0$) y primer excitado ($n = 1$, $|m_z| = 1$) producidos por la adición de una capa de AlAs que recubre los QDs (sistema A, Fig. 2.3). Se observa un buen acuerdo de la estimación del *blueshift* en QD1 con el resultado experimental de la Ref. [100], lo que muestra que la altura asumida debe ser similar a la de los QDs en la muestra experimental.

Puesto que los estados de una lente pueden identificarse cualitativamente con los estados de simetría ($l + m_z$) impar de una esfera, resulta sencillo

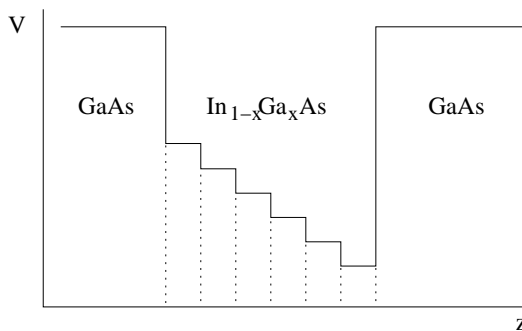


Figura 2.4: Perfil esquemático del potencial confinante para los electrones cuando el QD crece sobre GaAs.

Tabla 2.2: Variaciones de energía de los estados electrónicos fundamental y primer excitado para diferentes modelos de QD cuando éstos se recubren con una capa de AlAs de 1 nm de espesor (sistema A).

	$\Delta E_{g.s.}$ (meV)	$\Delta E_{1^{er} exc.}$ (meV)
QD1	21	23
QD3	4	11
QD4	11	31

inferir que el estado fundamental ($l = 1$, $m_z = 0$) reparte su densidad electrónica direccionalmente a lo largo del eje z (dirección de crecimiento), mientras que el primer excitado ($l = 2$, $m_z = 1$) lo hace entre el eje z y la base del QD. En conclusión, mientras que el *blueshift* del estado fundamental está determinado fundamentalmente por la intensidad del confinamiento vertical (cuanto más bajo es el QD, más grande es el *blueshift*), el correspondiente al primer estado excitado depende en similar medida tanto del confinamiento vertical como del lateral. Este diferente comportamiento del estado fundamental y el excitado puede ser útil para modular a voluntad la diferencia energética entre estos dos estados mediante el recubrimiento del QD con capas de AlAs [107].

En la figura 2.5 se muestran los cambios de energía de los estados electrónicos fundamental y primer excitado en función de la distancia d entre extremo superior del QD y una fina capa de AlAs crecida en el material de recubrimiento (sistema B, Fig. 2.3). En este caso, la capa de AlAs solapa

exclusivamente con la densidad electrónica que penetra en el exterior del QD en las proximidades de su extremo superior. En consecuencia, se obtienen diferencias pequeñas entre los *blueshifts* correspondientes a los estados fundamental y primer excitado. Es más, en este caso únicamente el confinamiento vertical es relevante para determinar la magnitud de la variación de energía, de modo que QD1 (el QD más bajo) es el que experimenta un mayor *blueshift*.

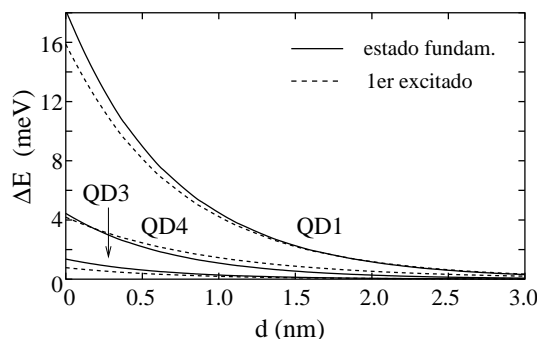


Figura 2.5: Variaciones de energía ΔE de los estados electrónicos fundamental (líneas continuas) y primer excitado (líneas discontinuas) de QD1, QD3 y QD4 en función de la distancia d entre extremo superior del QD y una fina capa de AlAs crecida en el material de recubrimiento (sistema B).

Kim et al. [98] investigaron experimentalmente las variaciones de la energía de fotoluminiscencia de QDs de InAs/GaAs en función de la distancia d entre la WL y una fina capa de AlAs de 1 nm de espesor ubicada en el sustrato (sistema C, Fig. 2.3). El espectro de fotoluminiscencia reflejaba *blueshifts* de hasta 171 meV, con intensidades, anchos de banda y forma de los QDs similares a los obtenidos en ausencia de la capa de AlAs². Calculamos las variaciones de energía producidas por la capa de AlAs sobre los estados electrónicos fundamental y primer excitado de QDs del mismo diámetro que los obtenidos experimentalmente en la Ref. [98]. Para ello empleamos QD1 para simular los QDs crecidos sobre GaAs, y QD2 para simular los crecidos sobre

²A excepción del caso en que los QDs se hacen crecer directamente sobre la capa de AlAs, donde se encontró una pequeña reducción del tamaño lateral del QD y del espesor de la WL. El motivo es que en este caso la difusión del material del sustrato al QD es mucho menor que cuando el QD se hace crecer sobre GaAs. En este último caso, la difusión reduce la tensión en la capa de material depositado, haciendo necesario un mayor espesor de la misma para producir la transición de fase Stranski-Krastanow [108].

AlAs. Estos modelos consideran los espesores de WL más comunes en cada caso, y asumen pequeñas alturas del QD para ensalzar el efecto de la capa de AlAs.

Los resultados experimentales [98] y las predicciones de nuestro modelo se resumen en la tabla 2.3. Se aprecia en ella un importante desacuerdo entre teoría y experimento³. La gran magnitud de esta discrepancia junto con el buen acuerdo que ofrece nuestro modelo con sistemas experimentales similares (sistema A) nos lleva a concluir que el efecto de la barrera de AlAs (incluyendo la reducción del tamaño del QD cuando $d = 0$) no es la única causa del fuerte *blueshift* observado experimentalmente. Ni siquiera empleando un conjunto de parámetros poco realista aunque más favorable (incluyendo una masa efectiva para el InAs en ausencia de tensiones elásticas, una composición homogénea del QD y un *band offset* entre las bandas de conducción de InAs/GaAs reducido) se logra mejorar sustancialmente el acuerdo con el experimento.

Tabla 2.3: Variaciones de energía del pico de fotoluminiscencia experimental y de los estados electrónicos fundamental y primer excitado en el sistema C, en función de la distancia d entre la WL y una capa de AlAs de 1 nm de espesor ubicada en el sustrato.

modelo de QD	d (nm)	ΔE_{PL} exp. (meV)	$\Delta E_{g.s.}$ (meV)	$\Delta E_{1^{er}} exc.$ (meV)
QD1	2	25	1	2
QD1	1	55	5	6
QD2	0	171	41	55

La incorporación de pequeñas cantidades de Al en QDs de InAs ha sido identificada como un mecanismo dominante del *blueshift* obtenido en algunos sistemas de QDs [94, 109]. Sugerimos por tanto que la difusión de pequeñas cantidades de Al puede desempeñar un papel importante en este caso. Este mecanismo permitiría explicar el fuerte *blueshift* experimental del pico de fotoluminiscencia [98] como derivado del aumento de la energía de gap del material que conforma el QD. Cuando los QDs crecen directamente sobre la capa de AlAs, la WL puede albergar cationes de Al que pueden incorporarse

³La barrera de AlAs presenta un efecto despreciable sobre la energía de los primeros niveles de huecos. Sin embargo, cuando los QDs crecen directamente sobre la capa de AlAs ($d = 0$ nm) debe incluirse un incremento adicional del *blueshift* de 30 meV, derivado del efecto de la reducción del tamaño del QD sobre los niveles de huecos. A pesar de ello, la predicción teórica del *blueshift* sigue estando muy por debajo del experimento.

al QD durante el cambio de fase Stranski-Krastanow [95]. No obstante, la explicación es menos obvia cuando la capa de AlAs se sitúa a 1 o 2 nm de distancia de la WL, y más teniendo en cuenta la baja movilidad del catión Al. Sin embargo, cuando la síntesis tiene lugar a temperaturas superiores a los 420°C, las islas de InAs crecen tomando material no sólo de la WL, sino también del sustrato [104]. En el experimento de Kim et al. [98], el sustrato se hacía crecer a 580°C, lo que permitiría una difusión moderada de Al desde la barrera de AlAs hacia la WL. Posteriormente, los QDs se hacían crecer a 440°C, con lo que posiblemente éstos drenasen, desde el sustrato y la WL, pequeñas cantidades del Al difundido previamente.

Esta interpretación está de acuerdo con otros estudios experimentales en los que también intervenían finas capas de AlAs. Rebohle et al. [101] sintetizaron una muestra similar al sistema C con $d = 1$ nm, pero en esta ocasión el sustrato fue depositado a una temperatura de 485°C con el objetivo de reducir la difusión de Al, Ga e In. El *blueshift* observado fue de tan solo 33 meV, considerablemente menor que el obtenido por Kim et al. [98] para este mismo caso, aunque aún muy superior al que obtenemos teóricamente atendiendo exclusivamente a efectos de confinamiento. Además, estructuras similares en que el sustrato se depositó a 610°C generaron energías de transición mucho mayores [102].

Nuestras estimaciones indican que el *blueshift* del pico de fotoluminiscencia observado en la Ref. [98] cuando el QD se hace crecer directamente sobre la capa de AlAs es consistente con una composición promedio del QD de aproximadamente $\text{In}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{As}$. Así pues, proponemos la difusión de Al como responsable del gran *blueshift* observado experimentalmente. Puesto que la presencia de Al en QDs de InAs auto-ordenados produce cambios cinéticos en la formación del QD [109], su presencia podría ser confirmada mediante estudios de difracción de electrones de alta energía (RHEED).

Capítulo 3

Confinamiento periódico

Cuando el movimiento libre de un electrón se ve sometido al potencial periódico de una red cristalina de extensión infinita, algunas de sus energías traslacionales dejan de ser accesibles, lo que conduce a la apertura de regiones prohibidas (*gaps*) en su espectro continuo de energías. La imposición de restricciones adicionales al movimiento libre del electrón reduce el número de estados permitidos de energía. Por ejemplo, el confinamiento del electrón en dos de las tres dimensiones del espacio (hilo cuántico) sólo permite su propagación en la dirección que mantiene la periodicidad de la red cristalina. En el plano perpendicular, sin embargo, los estados de propagación del electrón quedan reducidos a un conjunto de estados discretos localizados [110].

En este caso (periodicidad unidimensional), la banda de conducción del semiconductor aún mantiene su entidad, en el sentido que conserva una estructura energética continua de estados con simetría traslacional. La aproximación de masa efectiva trata el movimiento del electrón de conducción en la dirección periódica como el de una pseudo-partícula (de igual carga pero distinta masa) que se propaga libremente. No obstante, si se trunca esta simetría mediante el confinamiento del electrón también en esta dirección, la estructura energética continua se pierde, y el sistema revela una organización de niveles discretos. Este escenario es el que se contempla en el caso de puntos cuánticos aislados. Existe, sin embargo, una situación intermedia: Si el potencial que restringe el movimiento del electrón en la dirección axial presenta a su vez propiedades periódicas (como es el caso constituido por cadenas de puntos cuánticos interactuantes), la estructura energética de la banda de conducción no pierde totalmente su continuidad. Este potencial

periódico afecta al electrón en la banda de conducción del mismo modo en que el potencial de la red cristalina afecta al electrón libre. En consecuencia, no todas las energías traslacionales del electrón en la banda de conducción son accesibles. Así pues, el confinamiento periódico provoca la apertura de minigaps (y, por tanto, de minibandas) en el continuo de energías de la banda de conducción de la red cristalina¹.

Los sistemas de puntos cuánticos acoplados pueden estar integrados por nanocristales esféricos sintetizados mediante técnicas de química húmeda, es decir, mediante crecimiento coloidal de nanopartículas aisladas. Estas técnicas no solo permiten la síntesis de nanocristales esféricos uniformes, sino también la fabricación de estructuras multicapa, compuestas por capas concéntricas de tamaño y composición finamente controlados durante el proceso de síntesis [111, 8, 112, 113, 114, 115, 116]. Debido a su simetría, los nanocristales presentan una fuerte tendencia a empaquetarse densamente, formando un mallado tridimensional [117, 118, 119, 120]. Sin embargo, empleando estrategias de síntesis adecuadas es posible obtener super-redes de menor dimensión [117]. De hecho, los métodos actuales de química húmeda hacen posible la obtención de largas cadenas de nanopartículas (tanto metálicas [121, 122] como semiconductoras [123]) con una dispersión de tamaños inferior al 5 %, lo que favorece la formación de estados extendidos en la superestructura [124, 125, 126]. Si el acoplamiento entre los nanocristales de la cadena es débil, las minibandas serán estrechas y los minigaps amplios, formando una estructura energética próxima a la de los nanocristales aislados. Por el contrario, un acoplamiento fuerte producirá minibandas anchas y minigaps estrechos. Los *gaps* entre las minibandas dependen fuertemente del diseño de los nanocristales individuales (forma, tamaño y composición), mientras que la anchura de las minibandas puede controlarse mediante la densidad de nanocristales.

Las características experimentales del transporte electrónico a través de cadenas lineales de QDs reflejan la formación de minibandas en su estructura energética [127, 128]. La corriente eléctrica es de hecho un flujo de electrones, los cuales presentan en conjunto un momento neto no nulo. Sin embargo, debido a la simetría de la dispersión de energías de las minibandas ($E_k = E_{-k}$), por cada estado electrónico ocupado ϕ_k existe otro estado ocupado ϕ_{-k} . Así pues, cada electrón con momento $\hbar k$ resulta compensado por

¹Aunque esta argumentación intuitiva se centra sobre la banda de conducción, es aplicable igualmente al resto de bandas.

otro con momento $-\hbar k$, generando un momento neto (y por tanto un flujo de electrones) nulo. No obstante, bajo la aplicación de un campo eléctrico externo los estados ϕ_k y ϕ_{-k} pierden su degeneración, de modo que aquellos estados correspondientes al movimiento en la dirección de menor potencial presentan menor energía. Resulta posible entonces la conducción. Ésta depende del voltaje aplicado, pero también de la movilidad intrínseca de los electrones en el medio, es decir, del *tiempo de tunneling* τ que requiere un electrón inicialmente localizado en una determinada celda de la super-red para desplazarse hasta la siguiente.

Aunque el problema teórico de la conducción en super-redes ha recibido una atención extensa [129], en este capítulo presentamos una aproximación sencilla a los aspectos dinámicos de la física de los puntos cuánticos, proponiendo un método matemática y computacionalmente económico para estimar la movilidad electrónica en cadenas lineales de nanocristales acoplados [24]. Para ello estudiamos la evolución de un electrón no estacionario inicialmente localizado en un determinado nanocristal de la cadena. Puesto que las funciones de Wannier son aquellas que permiten una máxima localización de la densidad electrónica [130, 131], modelizamos este electrón mediante una función de Wannier no estacionaria que evoluciona con el tiempo. Como veremos, el comportamiento de la movilidad electrónica frente a los parámetros de diseño de la red es radicalmente distinto según consideremos cadenas de puntos cuánticos homogéneos o multicapa.

3.1. Funciones de Wannier

Las funciones de Wannier son combinaciones lineales localizadas de todas las ondas estacionarias de Bloch $\phi_{n,k}$ de una banda dada,

$$\omega(n, \mathbf{r}) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \phi_{n,k}(\mathbf{r}) dk, \quad (3.1)$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$ etiqueta la banda, $k \in [-\pi/b, \pi/b]$ es la etiqueta de los estados pertenecientes a una misma banda y b es la constante de la super-red. En adelante consideramos una única banda determinada, y omitimos por tanto su etiqueta n .

Puesto que las ondas de Bloch están definidas salvo un factor de fase arbitrario, la Ec. (3.1) no proporciona una definición completa de $\omega(\mathbf{r})$.

Asumiremos implícitamente el criterio de Kohn [130] para dicho factor de fase, criterio que asegura una localización espacial máxima de las funciones de Wannier en el caso de redes periódicas unidimensionales [131]. Con este criterio, la Ec. (3.1) representa un estado localizado centrado en la celda de referencia “0”, hecho que resaltaremos añadiendo a la función de Wannier una etiqueta adicional referente a la celda en la que está centrada, $\omega_0(\mathbf{r})$ en este caso.

Podemos, sin embargo, centrar la función de Wannier en otra celda G aplicando una traslación \hat{t}_G :

$$\hat{t}_G \omega_0(\mathbf{r}) = \omega_0(\hat{t}_G^{-1}\mathbf{r}) = \omega_0(\mathbf{r} - \mathbf{i}Gb) \equiv \omega_G(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Puesto que si aplicamos traslaciones a las ondas de Bloch obtenemos

$$\hat{t}_G \phi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\hat{t}_G^{-1}\mathbf{r}) = e^{-ikGb} \phi_k(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

empleando la Ec. (3.1) podemos escribir

$$\omega_G(\mathbf{r}) = \omega_0(\hat{t}_G^{-1}\mathbf{r}) = \omega_0(\mathbf{r} - \mathbf{i}Gb) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} e^{-ikGb} \phi_k(\mathbf{r}) dk, \quad (3.4)$$

ecuación que relaciona la función de Wannier localizada en la celda G con el conjunto de ondas de Bloch $\phi_k(\mathbf{r})$.

Las ondas de Bloch están definidas en todo el espacio, pero por no ser cuadráticamente integrables se normalizan en la celda unidad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x=-b/2}^{x=b/2} \phi_k(\mathbf{r})^* \phi_{k'}(\mathbf{r}) dv = \frac{b}{2\pi} \delta_{k,k'}, \quad (3.5)$$

donde $b/2\pi$ representa el volumen de celda. Integradas a todo el espacio están normalizadas al delta de Dirac:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_k^* \phi_{k'} dv = \sum_H \int_{-b/2+Hb}^{b/2+Hb} \phi_k^* \phi_{k'} dv = \sum_H \frac{b}{2\pi} \delta_{k,k'} = \delta(k - k'). \quad (3.6)$$

A partir de las ecuaciones (3.4) y (3.6) puede derivarse que las funciones de Wannier están normalizadas a la unidad en todo el espacio:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega_G(\mathbf{r})^* \omega_{G'}(\mathbf{r}) dr = \delta_{G,G'}. \quad (3.7)$$

3.1.1. Función de Wannier dependiente del tiempo

Una función de Wannier no es autofunción del hamiltoniano periódico, sino una combinación lineal de autovectores cuyo valor expectación de la energía es el promedio de la banda:

$$\begin{aligned}
E_G &= \int_{-\infty}^{\infty} \omega_G(\mathbf{r})^* \hat{\mathcal{H}} \omega_G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \frac{b}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} dk dk' e^{iG(k-k')b} E(k') \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \phi_k(\mathbf{r})^* \phi_{k'}(\mathbf{r}) \\
&= \frac{b}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} E(k) dk \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} E(k) dk \tag{3.8}
\end{aligned}$$

Este estado no estacionario evoluciona con el tiempo como sigue:

$$\omega_G(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} e^{-ikGb} e^{-iE(k)t/\hbar} \phi_k(\mathbf{r}) dk, \tag{3.9}$$

de modo que la Ec. (3.4) es el caso particular para $t = 0$ de la Ec. (3.9).

En el caso de red vacía (es decir, en el caso en que el potencial periódico del cristal es simplemente una constante), las ondas de Bloch tienen la forma $\phi_k(\mathbf{r}) = (\frac{1}{2\pi})^{1/2} e^{ik\mathbf{r}}$. Por tanto, definiendo

$$c(k) = \begin{cases} = \sqrt{b} e^{-ikGb} & \text{si } -\frac{\pi}{b} \leq k \leq \frac{\pi}{b} \\ = 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \tag{3.10}$$

podemos identificar formalmente la Ec. (3.9) con un paquete de ondas

$$W(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{-iE(k)t/\hbar} e^{ikx} dk. \tag{3.11}$$

Sin embargo, en un paquete de ondas, $c(k)$ es una función gaussiana [$c(k) = (2\sigma_0^2\pi^3)^{-1/4} e^{-(k-k_0)^2/\sigma^2}$], en lugar de un factor de fase como en la Ec. (3.9). Por tanto, no podemos esperar la misma evolución temporal de estos dos estados no estacionarios, aunque sí algunas similitudes.

Un paquete de ondas es una función gaussiana con un máximo en $x = \hbar k_0 t/m$, y una anchura media $\sigma(t) = |\sigma_0 + \frac{i\hbar\sigma_0}{2m}t|$ que se desliza a una

velocidad constante $x = \hbar k_0/m$. Así pues, el paquete de ondas se desplaza y simultáneamente se dispersa con el tiempo. Sin embargo, el valor expectación de su momento lineal permanece constante. Como veremos posteriormente, una función de Wannier también se dispersa casi linealmente con el tiempo. Ahora bien, los estados Wannier no presentan momento neto; éste es cero para cualquier tiempo.

3.1.2. Movilidad electrónica

A pesar de que las funciones de Wannier no se desplazan (presentan un valor promedio del momento lineal nulo), podemos emplearlas para estimar la movilidad intrínseca del electrón en una super-red dada. Supongamos para este propósito que inicialmente ($t = 0$) inyectamos un electrón en una determinada celda G (es decir, localizamos el electrón en la celda G). La Ec. (3.4) proporciona la distribución inicial de la densidad electrónica, y la Ec. (3.9) su correspondiente evolución temporal. Es posible observar cómo el electrón viaja a lo largo de la dirección periódica mediante la representación de la evolución temporal de $|\omega_G(\mathbf{r}, t)|^2$. Además, el *tiempo de tunneling* τ que requiere el electrón (inicialmente localizado en la celda G) para desplazarse hasta otra celda G' puede estimarse como el tiempo requerido para que el solape

$$|c(t)|^2 = |\langle \omega_{G'}(\mathbf{r}, 0) | \omega_G(\mathbf{r}, t) \rangle|^2 \quad (3.12)$$

alcance su primer máximo. De hecho, a partir de la ortogonalidad de las funciones de Wannier [Ec. (3.7)] resulta evidente que si $G \neq G'$, el solape a $t = 0$, $c(0)$, es cero. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo su valor viene dado por

$$\begin{aligned} c(t) &= \langle \omega_{G'}(\mathbf{r}, 0) | \omega_G(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &= \frac{b}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} dk_1 dk_2 e^{ik_1 G' b} e^{-ik_2 G b} e^{-iE(k_2)t/\hbar} \times \\ &\quad \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \phi_{k_1}(\mathbf{r})^* \phi_{k_2}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[(G-G')k - E(k)t/\hbar]} dk. \end{aligned} \quad (3.13)$$

3.2. Evolución temporal en modelos simples

Consideramos en esta sección dos de los modelos más simples para la relación de dispersión $E(k)$ de la banda: el modelo parabólico,

$$E_p(k) = \alpha \left(\frac{k b}{\pi} \right)^2 \quad (3.14)$$

y el senoidal²,

$$E_s(k) = \alpha \sin^2\left(\frac{k b}{2}\right), \quad (3.15)$$

en los que α es la anchura de la banda y b la constante de red.

El primer modelo corresponde a la red vacía. El segundo es muy similar al primero, pero otorga a la relación dispersión una derivada nula en los extremos de la banda que simula el modo en que la apertura de los *gaps* de energía por el potencial periódico de la red produce alteraciones severas en la curvatura de $E(k)$ en los extremos de las bandas.

El solape dependiente del tiempo [Ec. (3.13)] en estos dos casos toma la forma

$$c_p(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[(G-G')k - \alpha(\frac{k}{\pi})^2 t/\hbar]} dk \quad (3.16)$$

y

$$c_s(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[(G-G')k - \alpha \sin^2(\frac{k}{2}) t/\hbar]} dk \quad (3.17)$$

respectivamente. Ambos modelos producen representaciones similares de $c(t)$ frente al tiempo, y similares tiempos de *tunneling* τ . Como ejemplo se muestra en la figura 3.1 la evolución temporal del solape $c_p(t)$ entre las funciones de Wannier $\omega_{G'}(\mathbf{r}, 0)$ y $\omega_G(\mathbf{r}, t)$, correspondientes a una banda parabólica con una anchura $\Delta E = \alpha = 0.1$ unidades atómicas (u.a.) y donde $G - G' = 5$.

En la tabla 3.1 se incluye, para $\Delta G = 5$, el tiempo τ_5 que tarda $|c_p(t)|^2$ en alcanzar su primer máximo para diferentes valores de ΔE . Los valores de τ_5 son muy similares a los obtenidos con el modelo senoidal. Otros modelos,

²Escribimos $\sin \frac{kb}{2}$ en lugar de la forma más común $\cos kb$ porque nuestra celda está definida en $[-b/2, b/2]$ en lugar de en $[0, b]$.

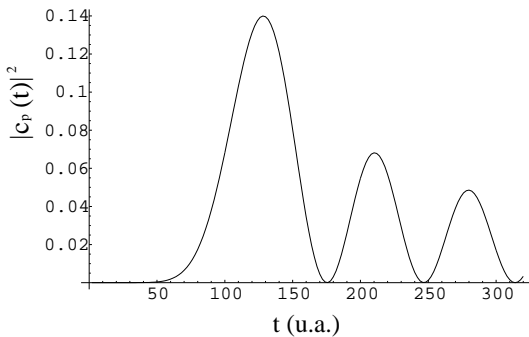


Figura 3.1: Evolución temporal del solape $c_p(t)$ [Ec. (3.16)] entre $\omega_{G'}(\mathbf{r}, 0)$ y $\omega_G(\mathbf{r}, t)$ (con $G - G' = 5$) para una banda parabólica de anchura $\Delta E = \alpha = 0.1$ u.a.

Tabla 3.1: Tiempo de *tunneling* τ_5 requerido por un electrón en una banda parabólica para alcanzar la quinta celda, considerando diferentes anchuras ΔE de la banda.

ΔE (u.a.)	τ_5 (u.a.)
0.1	125.0
1	12.5
10	1.25
25	0.50

como por ejemplo $E(k) = \alpha(\frac{k b}{\pi})^4$, muestran sin embargo una mayor discrepancia.

Esta tabla evidencia una relación inversa entre el tiempo de *tunneling* τ y la anchura de la banda ΔE . Por su parte, la densidad de estados de la banda (*density of states*, DOS) también influye sobre el valor de τ , pues los diferentes modelos para la relación de dispersión de una banda de anchura fijada generan diferentes tiempos de *tunneling*.

Finalmente, en la figura 3.2 se ilustra el modo en que una función de Wannier se dispersa con el tiempo, y en la figura 3.3 se representa el tiempo que requiere el electrón para alcanzar celdas consecutivas (es decir, el tiempo τ_G transcurrido hasta que $|c(t)|^2$ alcanza su primer máximo en la G -ésima celda), en función de G y para diferentes modelos de $E(k)$. Esta figura revela que la función de Wannier se dispersa con el tiempo de forma aproximada-

mente lineal, del mismo modo que la anchura media de un paquete de ondas gaussiano.

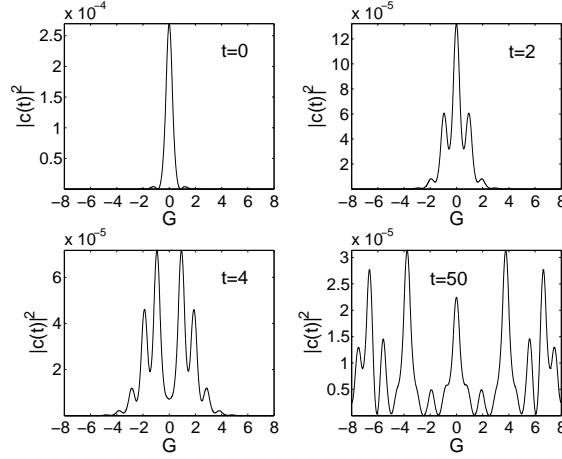


Figura 3.2: Representaciones de la distribución de la densidad electrónica en un estado Wannier dependiente del tiempo para diferentes valores del tiempo t (en u.a.).

Para finalizar la sección, estudiamos la influencia que ejerce la periodicidad sobre el tiempo de *tunneling* τ . Para ello consideramos inicialmente un doble pozo aislado. Si la barrera central es alta y ancha, encontramos un estado fundamental y un primer excitado casi degenerados, cuyas funciones de onda Ψ_+ y Ψ_- muestran simetría par e impar respectivamente (véase la Fig. 3.4). A medida que la barrera se reduce, el estado par sufre una estabilización mayor que el impar, produciéndose así una diferencia energética $\Delta E = E_- - E_+$ no despreciable entre ambos. Podemos escribir funciones localizadas en un pozo dado a un tiempo arbitrario $t = 0$ como combinación lineal de los autovectores anteriores:

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_+ + \Psi_-), \quad (3.18)$$

$$\Psi_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_+ - \Psi_-). \quad (3.19)$$

Sin embargo, éstas no permanecen localizadas con el paso del tiempo. Por ejemplo, escribiendo explícitamente la dependencia de Ψ_I con el tiempo tenemos:

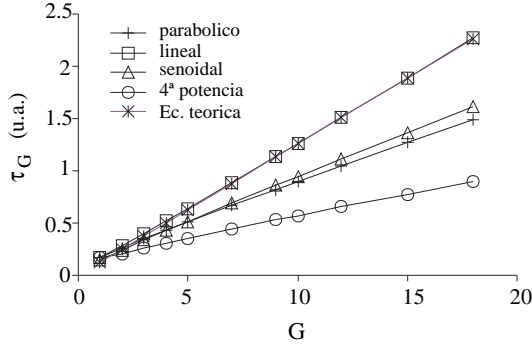


Figura 3.3: Tiempo de *tunneling* τ_G que requiere un electrón para alcanzar la celda G (definido como el tiempo necesario para que $|c(t)|^2$ [Ec. (3.13)] alcance su primer máximo en la celda G), en función de G y para diferentes modelos de $E(k)$. En todos los casos, $\Delta E = 25$ u.a. También se incluye la estimación de τ_G mediante la ecuación (3.22) (*Ec. teórica* en la figura).

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_+ e^{-iE_+ t/\hbar} + \Psi_- e^{-iE_- t/\hbar}) \quad (3.20)$$

y, por tanto,

$$|\Psi_I|^2 = \frac{1}{2}(|\Psi_+|^2 + |\Psi_-|^2 + 2\Psi_+ \Psi_- \cos \frac{\Delta E t}{\hbar}). \quad (3.21)$$

A $t = 0$, esta densidad presenta un máximo en el pozo izquierdo, $|\Psi_I(x, 0)|^2 = \frac{1}{2}|\Psi_+ + \Psi_-|^2$. Pero a un tiempo

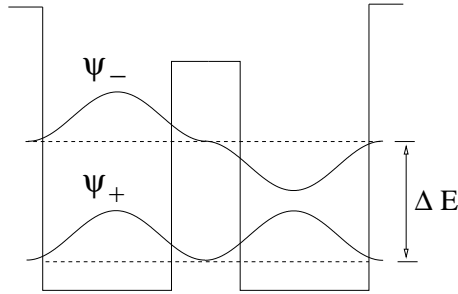


Figura 3.4: Representación esquemática del perfil de potencial de un doble pozo unidimensional y de sus dos estados de menor energía.

$$\tau = \frac{\pi\hbar}{\Delta E}, \quad (3.22)$$

la densidad electrónica es $|\Psi_I(x, \tau)|^2 = \frac{1}{2}|\Psi_+ - \Psi_-|^2$, es decir, presenta un máximo en el pozo derecho. Por tanto, podemos considerar τ como el tiempo de *tunneling*.

En el caso de un pozo triple aislado todavía es posible obtener una fórmula simple para τ . Consideramos que la reducción de las barreras induce una ruptura simétrica de la cuasidegeneración del estado fundamental, obteniéndose energías E_+ , E_0 y E_- para los tres estados más estables de modo que $E_- - E_0 = E_0 - E_+ = E$. Sin pérdida de generalidad, podemos situar el origen de energías de forma que $E_0 = 0$. El estado inicialmente localizado en el pozo izquierdo es (a excepción de un factor independiente del tiempo),

$$\Psi_I = \Psi_+ e^{-iEt/\hbar} + a\Psi_0 + \Psi_- e^{iEt/\hbar}, \quad (3.23)$$

donde a es el coeficiente apropiado para localizar al electrón en el pozo izquierdo a $t = 0$. Si $t = \tau = \pi\hbar/2E$, $|\Psi_I|^2$ muestra un máximo en el pozo central. Podemos reescribir $\tau = \frac{\pi\hbar}{\Delta E}$, donde $\Delta E = E_- - E_+$, al igual que en el caso anterior. De nuevo pues, τ estima el tiempo de *tunneling*.

Cuando el número de pozos aumenta no es posible la obtención de fórmulas simples para τ , aunque puede asumirse que la Ec. (3.22) es aproximadamente válida independientemente del número de pozos. Puesto que en el límite de infinitos pozos ΔE representa la anchura de la banda, esta asunción concuerda con la dependencia inversa entre el tiempo de *tunneling* y la anchura de la banda expuesta con anterioridad a partir de los resultados de la tabla 3.1.

El aumento del número de pozos conlleva un aumento de ΔE , por lo que concluimos que la periodicidad reduce el tiempo de *tunneling*³. Sin embargo, τ no depende exclusivamente de ΔE . Como ya se indicó previamente en esta sección, la densidad de estados también afecta al tiempo de *tunneling*. La tabla 3.2 reúne diversos valores de τ calculados mediante la Ec. (3.22), $\tau = \frac{\pi\hbar}{\Delta E} = \frac{\pi}{\Delta\omega}$, así como a través del solape dependiente del tiempo para los dos modelos de dispersión de la banda considerados: $E_p(k)$ [Ec. (3.14)] y $E_s(k)$ [Ec. (3.15)]. Como puede observarse, la Ec. (3.22) puede resultar útil

³Por ejemplo, ΔE toma valores que van desde $\Delta E = 2\beta$ en el etileno hasta $\Delta E = 4\beta$ en el poliacetileno, siendo β la integral de resonancia empírica.

Tabla 3.2: Tiempos de *tunneling* τ (requeridos para alcanzar la celda contigua) calculados a través de las Ecs. (3.16) y (3.17) (correspondientes a los modelos parabólico y senoidal para la dispersión de la banda) y también mediante la Ec. (3.22).

$\Delta\omega = \Delta E/\hbar$ (u.a.)	$\pi/\Delta\omega$ (u.a.)	τ_p (u.a.)	τ_s (u.a.)
0.05	62.8	83	74
0.1	31.4	41.5	36.7
1	3.1	4.1	10.7
10	0.3	0.4	1.1

para obtener un orden de magnitud aproximado de τ .

Para entender con mayor profundidad la influencia de la densidad de estados, estudiamos el tiempo de *tunneling* para diversos modelos de banda con la misma anchura ΔE pero con diferente DOS. El modelo lineal, definido por

$$E_l(k) = \alpha \left| \frac{kb}{\pi} \right|, \quad (3.24)$$

presenta una DOS constante, mientras que el modelo parabólico, Ec. (3.14), y el modelo de dispersión de potencia n ,

$$E_n(k) = \alpha \left(\frac{kb}{\pi} \right)^n, \quad (3.25)$$

presentan DOS proporcionales a k^{-1} y a $k^{-(n-1)}$, respectivamente.

La figura 3.3 representa, para los modelos anteriores y para una anchura arbitraria de la banda $\Delta E = 25$ u.a., el tiempo de *tunneling* τ_G que requiere el electrón para alcanzar celdas consecutivas. Se incluyen además los resultados para el modelo de dispersión senoidal [Ec. (3.15)] y la estimación de τ_G ofrecida por la Ec. (3.22). Como puede apreciarse, los resultados de la Ec. (3.22) y del modelo lineal son casi indistinguibles. Este comportamiento tan similar puede entenderse recordando que la Ec. (3.22) no incluye la DOS en la estimación de τ_G , y que la DOS es simplemente una constante en el modelo lineal.

La linealidad aproximada de τ_G frente a G (Fig. 3.3) sugiere la siguiente generalización de la Ec. (3.22):

$$\tau_G = \frac{a}{\Delta E/\hbar} G, \quad (3.26)$$

donde $a = \pi$ cuando la DOS es constante [Ec. (3.22)] y $a \approx 2$ para una relación de dispersión parabólica ideal.

3.3. Tiempo de *tunneling* en cadenas de puntos cuánticos

Consideramos en esta sección dos tipos de cadenas; (i) una cadena formada por puntos cuánticos esféricos de InAs inmersos en una matriz de GaAs (QDs homogéneos), y (ii) una cadena de anti-puntos cuánticos esféricos de GaAs/InAs (es decir, nanocristales compuestos por un núcleo de GaAs que actúa a modo de barrera y una capa externa de InAs que actúa a modo de pozo) inmersos en una matriz de GaAs (véase la Fig. 3.5). Mientras que en el primer sistema (QDs homogéneos) la densidad electrónica se encuentra distribuida en la región central de la heteroestructura, en el segundo sistema (anti-QDs) se distribuye en la capa externa. Por tanto, podemos esperar comportamientos diferentes de la movilidad electrónica en estos dos tipos de estructuras.

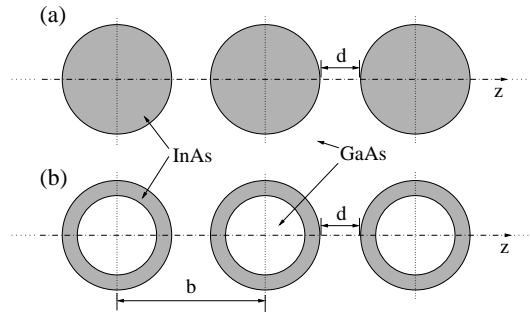


Figura 3.5: Cadenas de nanocristales consideradas en la presente sección: (a) QDs homogéneos de InAs inmersos en una matriz de GaAs. (b) Anti-QDs de GaAs/InAs inmersos en GaAs. El InAs actúa como pozo de potencial.

El perfil del potencial que confina a los electrones en el interior de los nanocristales es de tipo escalón, cuya altura viene dada por la discontinuidad energética entre las bandas de conducción del InAs y el GaAs. Ésta es de

0.94 eV [114]. Por simplicidad, no consideramos aquí efectos de confinamiento másico. Así, puesto que la densidad electrónica reside mayoritariamente en el material que actúa como pozo de potencial, asumiremos que los electrones presentan en toda la estructura la masa efectiva correspondiente al InAs ($m^* = 0.024$ [114]).

Cuando los nanocristales aislados se disponen en una red unidimensional más o menos densa, interaccionan entre sí, de forma que sus estados energéticos discretos desarrollan minibandas a medida que se forma la super-red. Paralelamente, la simetría del sistema se reduce de esférica a axial, por lo que empleamos coordenadas cilíndricas (ρ, z) para resolver numéricamente el hamiltoniano electrónico [Ec. (1.20)]. El mallado de integración abarca las dimensiones de la supercelda, sobre la que se imponen las condiciones de contorno periódicas $\phi(\rho, z+b) = e^{ikb}\phi(\rho, z)$ en la dirección z . En la expresión anterior, b es la constante de la super-red y $0 < k < \pi/b$. Las condiciones de contorno impuestas en la dirección ρ son las habituales para los estados ligados de sistemas no periódicos (sección 1.6).

Una vez obtenida la relación de dispersión para las minibandas formadas, calculamos mediante la Ec. (3.13) el tiempo de *tunneling* requerido por un electrón localizado en un determinado nanocristal (y por tanto descrito por la correspondiente función de Wannier no estacionaria) para alcanzar otro nanocristal de la cadena.

La tabla 3.3 presenta los valores de τ_5 calculados para tres cadenas distintas de nanocristales: una cadena formada por QDs homogéneos de InAs con 8 nm de radio (QD8), una cadena de QDs homogéneos de InAs con 6.5 nm de radio (QD6.5) y una cadena de anti-QDs con un núcleo de GaAs de 8 nm de radio y una capa de InAs de 2 nm de espesor (A-QD). Se consideran en la tabla tres distancias distintas entre los QDs [$d = 0$ (QDs en contacto), $d = 1.5$ nm y $d = 3$ nm], y el cálculo se realiza para las tres minibandas de menor energía (B1, B2 y B3) con simetría $m_z = 0$. La tabla incluye además las correspondientes anchuras de banda ΔE .

La cadena formada por nanocristales homogéneos pequeños (QD6.5) presenta menores valores de τ_5 (y por tanto mayores movilidades electrónicas) que la cadena de nanocristales homogéneos grandes (QD8). La tabla muestra también que la movilidad electrónica en estas cadenas de QDs homogéneos aumenta con la densidad de nanocristales. Sin embargo, en la cadena de anti-QDs la movilidad electrónica aumenta con la densidad, alcanza un má-

Tabla 3.3: Tiempos de *tunneling* τ_5 (en unidades atómicas, u.a.) calculados en las tres cadenas de nanocristales especificadas en el texto. Se incluyen los cálculos para las tres minibandas de menor energía con simetría $m_z = 0$ y para tres valores de la distancia d entre los nanocristales de la cadena.

		$d = 0.0$ nm		$d = 1.5$ nm		$d = 3.0$ nm	
		ΔE (meV)	τ_5	ΔE (meV)	τ_5	ΔE (meV)	τ_5
QD8	B_1	17.39	20024	5.36	65097	1.74	200738
	B_2	84.36	4194	30.07	11620	11.01	31710
	B_3	136.78	2556	61.05	5694	26.60	13112
QD6.5	B_1	34.63	10035	11.23	31079	3.78	92450
	B_2	155.83	2298	61.52	5690	24.73	14122
	B_3	186.81	1777	101.22	3343	54.39	6351
A-QD	B_1	6.15	56695	21.15	16090	15.47	22158
	B_2	32.69	10745	68.67	5908	41.48	8997
	B_3	59.97	6051	103.82	4010	56.84	6475

ximo para un valor dado de la distancia d entre los nanocristales (la cual es similar, aunque no idéntica, para las diferentes bandas estudiadas), y finalmente decrece a medida que éstos se sitúan más próximos entre sí. El motivo es que la anchura ΔE de las minibandas refleja este mismo comportamiento, condicionado por el hecho de que éstas se entrecruzan cuando d es inferior a un determinado valor umbral. Para densidades próximas a este valor, la estructura revela un carácter semimetálico en el rango de energías de la banda de conducción [126]. Sin embargo, cuando los nanocristales continúan aproximándose las minibandas comienzan a solapar, lo que provoca la apertura de nuevos minigaps en los puntos de cruzamiento y la estructura pierde el carácter semimetálico adquirido. La figura 3.6, extraída de la Ref. [126], ilustra este fenómeno para el caso de una cadena de anti-QDs de ZnS/CdS.

En general, la movilidad electrónica en la minibanda fundamental 1B es menor que en las minibandas excitadas 2B y 3B, dado que de las tres es la más estrecha. La relación de dispersión de las bandas calculadas es aproximadamente parabólica con derivadas nulas en los extremos, de modo que en la mayoría de los casos τ_5 puede aproximarse mediante la Ec. (3.26) con valores de a cercanos a 2. No obstante, en ocasiones la densidad de estados juega un papel clave. Se observa en la tabla 3.3 que la anchura de la banda 3B de la cadena QD6.5 con $d = 1.5$ nm es similar a su homóloga en el caso A-QD (101.22 y 103.83 meV, respectivamente). Podría esperarse por tanto

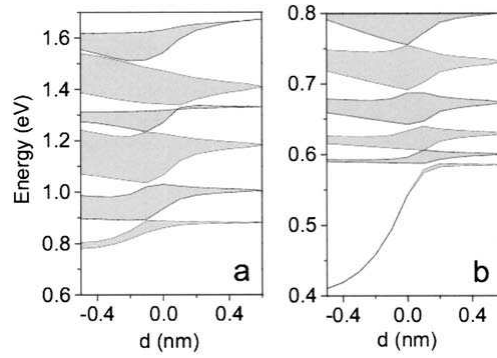


Figura 3.6: Estructura de minibandas de simetría $m_z = 0$ en cadenas de anti-QDs de ZnS/CdS en función de la distancia d entre los nanocristales. (a) Núcleo de ZnS de 2.5 nm de radio y capa externa de CdS de 0.5 nm de espesor. (b) Núcleo de ZnS de 5 nm de radio y capa externa de CdS de 1 nm de espesor. De [126].

que el tiempo de *tunneling* para la cadena A-QD, $\tau_5(\text{A-QD})$, fuese ligeramente inferior a $\tau_5(\text{QD6.5})$, pues $\Delta E(\text{A-QD})$ es algo mayor. Sin embargo, $\tau_5(\text{A-QD})$ es bastante superior a $\tau_5(\text{QD6.5})$. Este resultado puede explicarse mediante la comparación de las correspondientes densidades de estados. Mientras que la dispersión en el caso de la cadena QD6.5 es casi parabólica [$\tau_5(\text{QD6.5})$ se ajusta a la Ec. (3.26) si $a \approx 2.03$], en el caso de la cadena A-QD es casi lineal. De hecho, $\tau_5(\text{A-QD})$ se ajusta a la Ec. (3.26) si $a \approx 2.93$, valor próximo al valor π correspondiente a una dispersión lineal ideal.

Capítulo 4

Confinamiento magnético

La investigación de los efectos de campos magnéticos externos sobre nanocristales resulta de interés porque tanto la masa efectiva de los portadores de carga como el confinamiento espacial al que se ven sometidos son menores que en la física atómica convencional, lo que posibilita la observación de fenómenos que en átomos naturales requerirían campos magnéticos órdenes de magnitud superiores a los que pueden obtenerse hoy en día en el laboratorio. De hecho, se ha evidenciado que, en estructuras nanoscópicas multicapa, el confinamiento magnético da lugar a alteraciones importantes no solo en la estructura energética de los portadores, sino también en la distribución de su densidad de carga [83].

Las estructuras nanoscópicas más estudiadas en relación a su comportamiento frente a campos magnéticos son sin duda los anillos cuánticos (QRs). Durante las últimas dos décadas ha tenido lugar un impresionante desarrollo experimental hacia la consecución de estructuras anulares más y más pequeñas [19], y con las técnicas más recientes se ha logrado la síntesis de anillos semiconductores nanoscópicos que contienen únicamente unos pocos electrones [132, 133, 134]. Uno de los principales atractivos que conlleva la disminución del tamaño de estas estructuras múltiplemente conexas hasta alcanzar el límite cuántico es la obtención de un marco adecuado para la constatación experimental del efecto Aharonov-Bohm [135, 19, 136]. Este efecto puramente mecano-cuántico fue enunciado por Aharonov y Bohm en 1959 [18], quienes señalaron que cuando un campo magnético penetra un sistema cuántico múltiplemente conexo, la función de onda correspondiente resulta alterada aún cuando la fuerza de Lorentz que actúa sobre él sea nula.

Para mostrar las consecuencias que nos interesan de este efecto consideremos un flujo magnético que atraviesa un QR poblado con electrones de tal modo que el campo magnético B (perpendicular al plano del anillo) es cero más allá de su radio interno a y constante en su agujero interior, región ésta inaccesible para los electrones que constituyen nuestro sistema. Éste puede conseguirse escogiendo el siguiente potencial vector, que expresamos en coordenadas cilíndricas:

$$\mathbf{A} = A_\phi \mathbf{u}_\phi = \begin{cases} \frac{1}{2} B \rho \mathbf{u}_\phi & 0 < \rho < a \\ \frac{Ba^2}{2\rho} \mathbf{u}_\phi & a \leq \rho < \infty \end{cases} \quad (4.1)$$

\mathbf{A} cumple el *gauge* de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), y genera un flujo magnético $\Phi = \pi a^2 B$ a través del agujero central del anillo. Sin embargo, el campo magnético en el seno del anillo, donde está confinada la carga, es nulo. Con este potencial vector, el hamiltoniano que se obtiene para un electrón en el anillo equivale a realizar la sustitución formal

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \rightarrow \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{i e B a^2}{2 \hbar} = \frac{\partial}{\partial \phi} + i \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (4.2)$$

en el hamiltoniano en ausencia de campo [135]. En la expresión (4.2), $\Phi_0 = 2\pi\hbar/|e|$ es el cuanto de flujo. Puesto que el sistema presenta simetría axial, la función de onda puede escribirse como $\Psi(\rho, z)e^{im_z\phi}$, donde m_z es el número cuántico asociado a la proyección z del momento angular. Así, la presencia del campo magnético derivado del potencial vector (4.1) implica simplemente la sustitución $m_z \rightarrow m_z + \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en el conjunto de ecuaciones diferenciales $\hat{H}_{m_z}(\rho, z)\Psi(\rho, z) = E_{m_z}\Psi(\rho, z)$ obtenidas tras integrar analíticamente la coordenada ϕ del electrón, ecuaciones que proporcionan las energías E_{m_z} del sistema. Es inmediato inferir por tanto que, siempre que el campo magnético cumpla $\Phi = n\Phi_0$, $n = 1, 2, 3 \dots$, las energías obtenidas serán equivalentes a las correspondientes a campo cero.

En el caso simple constituido por un electrón en un anillo unidimensional de radio a , el hamiltoniano se expresa, en unidades atómicas, como

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m^*a^2} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} + i \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2, \quad (4.3)$$

y sus correspondientes energías como

$$E_{m_z} = \frac{1}{2} \left(m_z + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2, \quad (4.4)$$

donde m^* es la masa efectiva del electrón, y $m_z = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$. La representación de E_{m_z} frente a Φ [Fig. 4.1(a)] muestra intersecciones periódicas de la energía y cambios en la simetría m_z del estado fundamental del electrón, que alcanza mínimos de energía a valores enteros de Φ/Φ_0 (efecto Aharonov-Bohm).

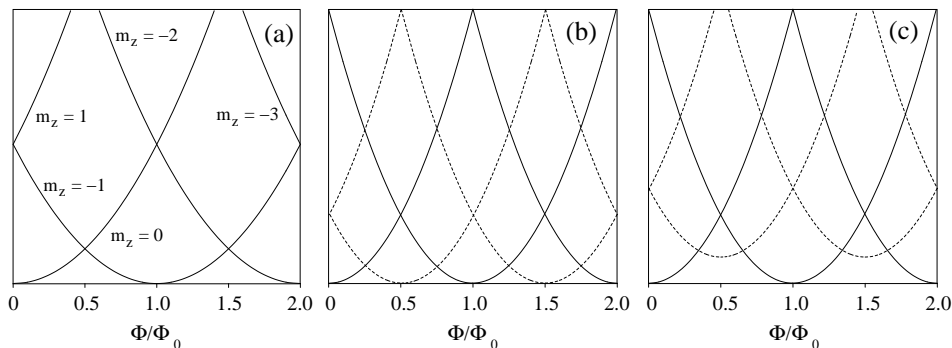


Figura 4.1: Diagrama cualitativo de los niveles de energía en función del flujo magnético en un anillo unidimensional con (a) un electrón, (b) dos electrones interactuantes, y (c) dos electrones que interactúan según un modelo que simula la disminución de la interacción cuando el QR no es perfectamente unidimensional [135]. En (b) y (c) las líneas continuas denotan estados singlete, y las discontinuas estados triplete.

En el caso de N electrones interactuantes en el mismo anillo unidimensional, la periodicidad del espectro energético no se produce a intervalos Φ_0 del flujo magnético, sino a intervalos Φ_0/N (efecto Aharonov-Bohm fraccionario [135, 19, 137]¹). En el caso bielectrónico, esta periodicidad alterna estados fundamentales singletes y tripletes a intervalos idénticos de flujo $\Phi_0/2$ [Fig. 4.1(b)]. No obstante, la interacción coulombica en este modelo unidimensional está sobreestimada. Aproximaciones más realistas de esta interacción [135] predicen que, a pesar de que los estados tripletes siguen siendo fundamentales a valores fraccionarios de Φ/Φ_0 , sus energías son más altas y sus dominios más estrechos que los correspondientes a los singletes [Fig. 4.1(c)].

Las oscilaciones Aharonov-Bohm del estado fundamental generan alteraciones características en el espectro de magnetización de anillos cuánticos [139, 140, 141]. Sin embargo, en experimentos reales el campo magnético pe-

¹La observación experimental de esta periodicidad fraccionaria se ha logrado recientemente en QRs extremadamente delgados [138].

netra en la región del anillo, de modo que, aunque se observan reminiscencias de las oscilaciones Aharonov-Bohm, éstas son aperiódicas [134, 142, 143], y el espectro de magnetización requiere de modelos menos simplificados para ser interpretado [25, 140].

En este capítulo mostramos la utilidad del confinamiento magnético y de su interrelación con el confinamiento espacial como herramienta para determinar las características estructurales de determinados sistemas nanoscópicos. Por un lado, evidenciamos la idoneidad de las medidas de magnetización como técnica para determinar de forma inambigua si se mantiene la topología de los nanocristales semiconductores auto-ordenados al ser enterrados tras el proceso de síntesis para su aplicación tecnológica (sección 4.1). Por otro lado, empleamos un modelo simplificado para analizar por primera vez el efecto de campos magnéticos axiales y transversales sobre la estructura energética y distribución de la densidad electrónica en QRs acoplados lateralmente (sección 4.2), con el que mostramos que la respuesta magnética del sistema es capaz de reflejar tanto el régimen de acoplamiento entre los anillos como la orientación de la “molécula” formada.

4.1. Magnetización de puntos y anillos cuánticos

Los anillos cuánticos (QRs) auto-ordenados se obtienen por medio de una variación en el proceso de crecimiento de QDs auto-ordenados. Se hacen crecer QDs utilizando la transición de fase Stranski-Krastanow (sección 2.1) y, posteriormente, en lugar de recubrirlos completamente con nuevas capas de sustrato, se recubren solo parcialmente. La fina sobrecapa de mayor energía de *gap* origina un cambio en el balance de la energía libre superficial, creando una fuerza que redistribuye el material depositado. El resultado es una estructura con morfología anular [144, 145]. Ahora bien, los anillos auto-ordenados, al igual que los puntos, deben ser en última instancia recubiertos completamente con nuevas capas de material para ser aplicables en dispositivos prácticos. No obstante, la cuestión de si la estructura mantiene la geometría anular o si sufre alguna alteración durante el recubrimiento no es fácilmente abordable. Para clarificar este punto se han llevado a cabo experimentos de magneto-absorción en el infrarrojo lejano de QRs nanométricos poblados con uno y dos electrones [134, 142]. Sin embargo, aunque los resultados parecen estar de acuerdo con las predicciones teóricas para estructuras anulares [134, 142, 146], la baja resolución de los espectros de

absorción obtenidos hace deseable disponer de alguna técnica experimental complementaria capaz de confirmar la topología de nanoestructuras enterradas.

Las medidas de magnetización ya han demostrado su utilidad en el estudio de la estructura energética de QDs, donde en ocasiones resultan más eficientes que las técnicas de absorción en el infrarrojo o experimentos de transporte [147, 148, 149]. Por ejemplo, en QDs parabólicos poblados con pocos electrones, el teorema de Kohn generalizado (sección 5.5.5) impide el reflejo de los efectos de interacción electrónica en el espectro de absorción en el infrarrojo [6]. En cambio, estudios de magnetización han permitido observar algunos de estos efectos, tales como las transiciones espín-singulete-espín-triplete en el estado fundamental de QDs bielectrónicos [139]. Recientemente se ha hecho notar la utilidad de la magnetización como herramienta para determinar la reducción de simetría en QDs [150, 141, 151]. En esta sección mostramos [25] que la magnetización también revela de forma inambigua la topología de nanoestructuras auto-ordenadas.

Calculamos la magnetización de puntos y anillos cuánticos de InAs inmersos en una matriz de GaAs, y poblados con uno y dos electrones. Los QDs tienen forma lenticular, y los QRs presentan la misma sección pero con una cavidad central. Las secciones transversales de estas estructuras (a las que otorgamos forma de casquete esférico) pueden verse en los paneles internos de la figura 4.2. En acuerdo con medidas experimentales [152], tomamos una altura máxima de 4.5 nm y un radio exterior de 60 nm para ambas estructuras. Los parámetros empleados para el InAs (GaAs) son: masa efectiva en el fondo de la banda de conducción $m^* = 0.028$ (0.067), energía de *gap* $E_g = 0.42$ (1.52) eV, *split-off* $\Delta_{SO} = 0.38$ (0.34) eV y potencial de deformación hidrostática $a_c = -6.66$ (-9.3) eV [105, 153]. Finalmente, la altura del potencial confinante (diferencia energética entre el fondo de las bandas de conducción del GaAs y el InAs) se ha tomado $V_0 = 0.77$ eV [154]. La magnitud finita de este potencial permite la presencia de densidad electrónica en la cavidad interna del anillo, de modo que la transición entre topologías simplemente y doblemente conexas no se produce de forma abrupta al introducir la cavidad interna, sino más bien de forma gradual.

La magnetización total de un punto o un anillo cuántico a temperatura $T = 0K$ se define como

$$M = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial B}, \quad (4.5)$$

donde E_{tot} es la energía total para un sistema de N electrones. En el caso de un único electrón de conducción E_{tot} se calcula integrando numéricamente la Ec. (1.31), empleando diferencias finitas en un mallado bidimensional (ρ, z) . Puesto que los efectos de correlación e intercambio influyen considerablemente sobre la magnetización de QDs con electrones interactuantes [147, 155], empleamos el método de interacción de configuraciones descrito en la sección 1.6.1 para obtener las energías del sistema bielectrónico².

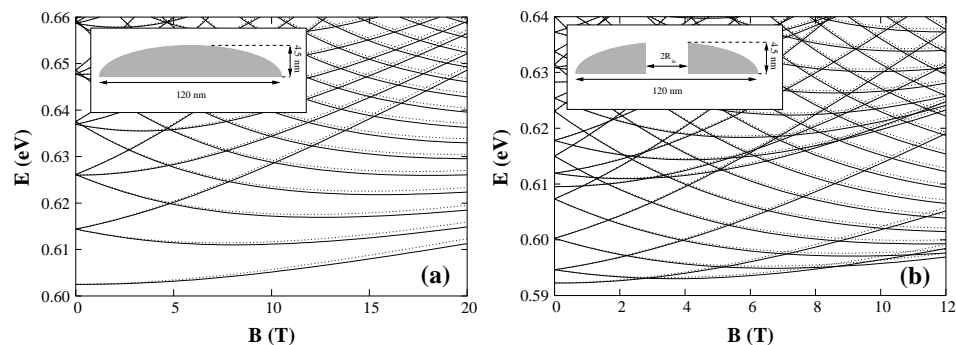


Figura 4.2: Niveles de energía frente al campo magnético axial de un electrón en un QD (a) y en un QR con $R_{in} = 5$ nm (b). Las líneas continuas indican niveles con espín \uparrow , y las discontinuas niveles con espín \downarrow . Los paneles interiores muestran la sección transversal del QD (panel izquierdo) y del QR (panel derecho) estudiados.

La figura 4.2 muestra la variación de los niveles monoeléctricos de menor energía frente a un campo magnético axial en nanocristales con (a) $R_{in} = 0$ y (b) $R_{in} = 5$ nm. Las líneas continuas representan niveles con espín \uparrow , y las discontinuas niveles con espín \downarrow . Puede apreciarse en la figura que la presencia de la cavidad interna del anillo reduce significativamente la distancia energética entre niveles azimutales consecutivos ($m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) a $B = 0$. Como consecuencia, la componente z del momento angular del estado fundamental del anillo cambia de $m_z = 0$ a $m_z = -1$ a $B = 2.8$ T y de $m_z = -1$ a $m_z = -2$ a $B = 8.6$ T, reflejando claramente oscilaciones de tipo Aharonov-Bohm. Debe notarse no obstante que estas oscilaciones son aperiódicas, debido a la penetración del campo magnético en la región del anillo [140, 156]. Sin embargo, el estado fundamental del QD mantiene la

²El cálculo incluye todos los estados monoeléctricos hasta 35 meV por encima del estado fundamental para las estructuras anulares, y hasta 50 meV para el QD. El empleo de bases mayores no altera de forma significativa los estados bielectrónicos de menor energía en el rango de campo magnético estudiado.

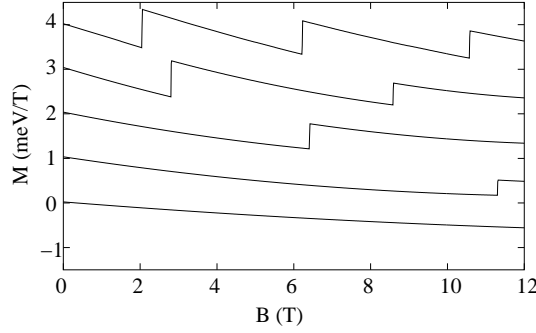


Figura 4.3: Magnetización de un electrón en nanoestructuras con radio interior creciente. De abajo a arriba, las curvas corresponden a $R_{in} = 0, 1, 2, 5$ y 10 nm. Las curvas han sido separadas verticalmente 1 meV/T.

simetría $m_z = 0$ en todo el rango de B estudiado (0-20 T). De hecho, estos cambios de momento angular en el estado fundamental nunca ocurren en QDs monoeléctricos, en los que los niveles más bajos convergen al primer nivel de Landau sin cruzamientos [110].

En el caso de QRs, a mayor radio interno R_{in} , menor es el valor B del campo magnético al que comienzan a producirse los cruzamientos. Típicamente, los anillos cuánticos presentan radios internos entre 10 y 15 nm [152, 134], por lo que las diferencias entre QRs y QDs se hacen patentes a campos relativamente bajos. Esto se aprecia en la figura 4.3, donde se muestra la magnetización de un electrón en diversos nanocristales con $R_{in} = 0, 1, 2, 5$ y 10 nm. Las curvas de magnetización han sido separadas verticalmente 1 meV/T para mayor claridad. En el límite de un QD ($R_{in} = 0$), la magnetización es continua sobre todo el rango de campo magnético estudiado. Sin embargo, un radio interno tan pequeño como 1 nm basta para provocar la aparición de un salto o discontinuidad en la magnetización a $B = 11.3$ T. Éste es consecuencia del cambio en el momento angular del estado fundamental en el anillo. Al aumentar el radio interno, el escalón se desplaza a campos más bajos a la vez que aumenta en altura. Esto se debe a que la pendiente de los niveles energéticos respecto al campo aumenta al reducirse el espesor del anillo [61]. Un radio interno de 5 nm proporciona en el rango estudiado dos escalones, que pueden observarse a 2.8 y 8.6 T. Estos escalones corresponden a los cruzamientos en la energía del estado fundamental que se muestran en la figura 4.2(b). Finalmente, para $R_{in} = 10$ nm aparecen tres escalones, a $2, 6.2$ y 10.6 T. La figura muestra además que los escalones

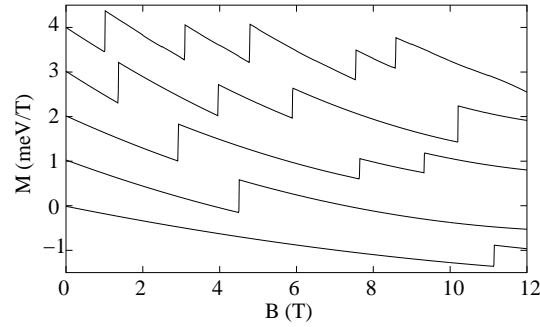


Figura 4.4: Magnetización de dos electrones en nanoestructuras con radio interior creciente. De abajo a arriba, las curvas corresponden a $R_{in} = 0, 1, 2, 5$ y 10 nm. Las curvas han sido separadas verticalmente 1 meV/T.

presentan menor altura a medida que crece el campo, lo que se debe a los menores cambios de pendiente en los cruzamientos de energía [Fig. 4.2(b)]. En conclusión, la magnetización de un electrón en un QD es marcadamente distinta a la de un anillo cuántico, por lo que la topología de la nanoestructura puede ser diferenciada por medio de medidas de magnetización. Estas diferencias pueden observarse a valores del campo magnético relativamente bajos, incluso para anillos con cavidades tan pequeñas como $R_{in} = 1$ nm.

Es sabido que la repulsión interelectrónica desplaza los escalones de la magnetización hacia valores menores del campo magnético [155]. Calculamos pues la magnetización de QDs y QRs poblados con dos electrones para investigar si es posible detectar la topología del potencial confinante a campos más débiles que en el caso monoeléctrico. Los resultados correspondientes se ofrecen en la figura 4.4, que muestra los mismos casos que la figura 4.3. Al igual que en esta última, las diferentes curvas se han desplazado verticalmente 1 meV/T. Una primera diferencia con respecto al caso monoeléctrico es la presencia de un escalón en la magnetización del QD ($R_{in} = 0$) a 11.15 T. El origen de este nuevo escalón es la transición de espín singulete a espín triplete inducida por la energía de intercambio en el estado fundamental bielectrónico [157]. Estas oscilaciones de espín son las que provocan en QRs que los saltos en la magnetización aparezcan a campos sensiblemente más débiles que en el caso monoeléctrico. Nuestros resultados sugieren por tanto que el análisis de la magnetización a campos bajos es capaz de revelar inambiguamente la topología de nanocristales cubiertos de InAs/GaAs poblados con uno o dos electrones. La morfología anular viene determinada

por la presencia y posición de los escalones de la magnetización, que aparecen a campos muy inferiores al de un QD, incluso para cavidades internas pequeñas. El estudio de la topología mediante la magnetización puede ser complementado con estimaciones de la simetría circular de la nanoestructura, ya que la asimetría conduce a variaciones en la altura de los escalones, aunque no en su posición [150, 151].

Para clarificar la influencia de la interacción culómbica sobre la magnetización de anillos cuánticos, se muestran en la figura 4.5 las curvas correspondientes a uno y dos electrones en un QR con $R_{in} = 5$ nm, así como las de un QD para su comparación. Las figuras 4.5(a) y 4.5(b) representan, respectivamente, la magnetización de un electrón en un QD y un QR, y las figuras 4.5(c) y 4.5(d) la magnetización de dos electrones en un QD y un QR. En las figuras 4.5(c) y 4.5(d) se emplean líneas continuas para representar la magnetización de electrones interactuantes, y líneas discontinuas para electrones no interactuantes.

La magnetización de dos electrones no interactuantes puede obtenerse a

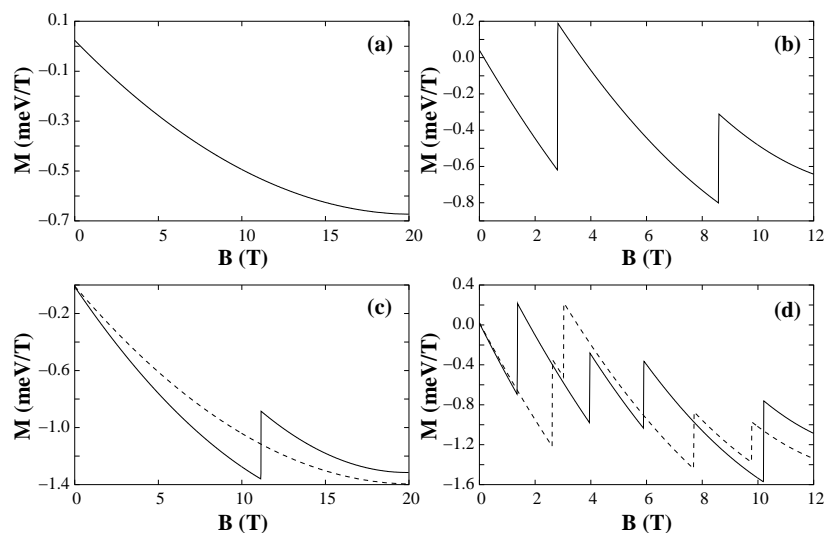


Figura 4.5: Magnetización de un electrón en un QD (a), un electrón en un QR con $R_{in} = 5$ nm (b), dos electrones en un QD (c) y dos electrones en un QR con $R_{in} = 5$ nm (d). En (c) y (d) las líneas continuas representan electrones interactuantes, y las discontinuas electrones no interactuantes.

partir de los niveles monoeléctricos de la Fig. 4.2, simplemente asumiendo la ocupación de los dos espín-orbitales de menor energía (que no se encuentran degenerados por efecto del desdoblamiento Zeeman) a cada valor del campo magnético. Por tanto, la magnetización del QD para electrones no interactuantes es igual que en el caso monoeléctrico, aunque aproximadamente el doble en magnitud. Únicamente cuando se incluye la interacción electrónica puede observarse un escalón en la curva de magnetización, originada por las oscilaciones singulete-triplete del estado fundamental. Además, se observa que la interacción culómbica hace aumentar la magnitud de la magnetización en la región $B < 11$ T. El motivo es que la repulsión interelectrónica aumenta la extensión espacial del estado fundamental, siendo por tanto su energía más sensible a variaciones del campo magnético que en el caso no interactuante [155].

La magnetización de dos electrones en el caso de QRs es claramente diferente que en el caso monoeléctrico incluso en ausencia de interacción culómbica. Este hecho puede entenderse atendiendo a la contribución del término Zeeman atómico sobre la energía monoeléctrica. En ausencia de este término, los estados $\sigma \uparrow$ y $\sigma \downarrow$ en la figura 4.2(b) estarían degenerados, y la magnetización de los electrones no interactuantes sería similar a la de un único electrón, aunque de mayor magnitud. Sin embargo, el término Zeeman atómico rompe la degeneración entre los estados $\sigma \uparrow$ y $\sigma \downarrow$ a valores de $B \neq 0$. Este hecho origina estrechos dominios de campo magnético en que el estado fundamental bielectrónico es triplete [alrededor de 2 y 8 T en la Fig. 4.2(b)]. Estos estados triplete son los que dan lugar a los escalones de magnetización adicionales que no aparecen en el caso de un solo electrón. Asimismo, los dominios triplete se ensanchan a medida que crece el campo magnético, debido a la mayor contribución del término Zeeman a la energía monoeléctrica.

La inclusión de la interacción culómbica produce cambios importantes en la magnetización del QR. La posición de los escalones es muy diferente al caso de electrones no interactuantes, lo que se debe a variaciones en el espaciado energético entre niveles y a las interacciones de intercambio, que favorecen la configuración triplete del estado fundamental. En conclusión, tanto el desdoblamiento Zeeman atómico (que es normalmente ignorado en cálculos de anillos cuánticos en base a su escasa contribución a la energía [134, 158, 159, 160, 161]) como la repulsión interelectrónica son esenciales para lograr una descripción realista de las propiedades magnéticas de anillos cuánticos nanoscópicos.

4.2. Acoplamiento lateral de anillos cuánticos

La estructura energética generada por el acoplamiento de dos nanocristales es cualitativamente similar a la que exhiben las moléculas diatómicas, en el sentido que es posible interpretar el *enlace* entre los nanocristales en términos de la formación de orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. Es por ello que los sistemas de nanocristales acoplados reciben el nombre de *moléculas artificiales*. Aunque las moléculas artificiales formadas por puntos cuánticos acoplados han sido estudiadas intensamente durante la última década [162, 106, 163, 164, 11, 165, 166, 167], hace solo unos pocos años que ha comenzado a llevarse a cabo una investigación exhaustiva sobre las propiedades de estas moléculas cuando los constituyentes son anillos cuánticos. Se ha estudiado (teórica y experimentalmente) sistemas formados por QRs acoplados tanto verticalmente [168, 169, 170, 171] como de forma concéntrica [172, 173, 174, 175, 176], pero hasta la fecha de publicación del trabajo expuesto en la presente sección [26] no existía en la literatura una descripción de la estructura energética de QRs acoplados lateralmente. No obstante, este problema resulta de interés: por un lado, el acoplamiento lateral de QRs conforma moléculas artificiales con una topología única (dos QRs acoplados lateralmente pueden formar una estructura triplemente conexa), lo que podría reflejarse en un espectro energético también único. Por otro lado, la formación de pares de QRs con este tipo de acoplamiento en la síntesis de QRs autoensamblados resulta evidente [177, 178].

En esta sección investigamos el efecto de campos magnéticos axiales y transversales sobre la estructura electrónica del sistema formado por dos QRs de GaAs acoplados lateralmente e inmersos en una matriz semiconductor de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$. Puesto que únicamente estamos interesados en una descripción cualitativa del efecto del campo externo obviamos los refinamientos de masa dependiente de la posición y la energía, así como los términos de deformación elástica e interacción espín-campo. Empleamos un hamiltoniano de masa efectiva y función envolvente bidimensional que describe el movimiento del electrón en el plano (x, y) de los anillos. Éste supone implícitamente que, como sucede en los anillos que experimentalmente se sintetizan, el confinamiento vertical del electrón en la molécula de QRs es mucho mayor que el lateral, y que por tanto la dinámica de los estados de menor energía del sistema viene determinada por el movimiento del electrón en el plano³. En unidades atómicas, el hamiltoniano electrónico del sistema

³Modelos similares han sido empleados con éxito para describir la física fundamental

puede escribirse como

$$H = \frac{1}{2m^*}(\mathbf{p} + \mathbf{A})^2 + V(x, y), \quad (4.6)$$

donde $V(x, y)$ representa el potencial escalonado de altura finita V_0 que confina al electrón en la estructura formada por los dos anillos. Definimos x como la dirección de disociación de la molécula de QRs. \mathbf{A} es el potencial vector, cuya expresión depende de la orientación del campo magnético. La elección de \mathbf{A} está limitada por el requerimiento de hacer posible la separación de las coordenadas (x, y) de la coordenada z en el hamiltoniano [181]. Asumiendo el *gauge* de Coulomb, para un campo aplicado en la dirección z esta condición se cumple, por ejemplo, con $\mathbf{A}_{B_z} = (-y, x, 0)\frac{1}{2}B$, y para un campo aplicado en la dirección x [y] se cumple, por ejemplo, con $\mathbf{A}_{B_x} = (0, 0, y)B$ [$\mathbf{A}_{B_y} = (0, 0, -x)B$]. Reemplazando estos valores del potencial vector en el hamiltoniano (4.6) se obtiene

$$H(B_z) = \frac{\hat{p}_{\parallel}^2}{2m^*} + \frac{B_z^2}{8m^*}(x^2 + y^2) - i\frac{B_z}{2m^*}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) + V(x, y), \quad (4.7)$$

$$H(B_x) = \frac{\hat{p}_{\parallel}^2}{2m^*} + \frac{B_x^2}{8m^*}y^2 + V(x, y), \quad (4.8)$$

$$H(B_y) = \frac{\hat{p}_{\parallel}^2}{2m^*} + \frac{B_y^2}{8m^*}x^2 + V(x, y), \quad (4.9)$$

hamiltonianos que integramos numéricamente en un mallado de discretización (x, y) . Empleamos una masa efectiva $m^* = 0.067$ y una altura de potencial confinante $V_0 = 0.262$ eV [182], y consideramos que los QRs que forman la molécula artificial presentan un radio interno $R_{in} = 12$ nm y un radio externo $R_{out} = 16$ nm. Como veremos posteriormente, la respuesta magnética de la molécula de QRs puede interpretarse en función de la distribución de carga en el sistema a campo cero. Por ello, estudiamos en primer lugar la distribución de la función de onda monoeléctronica en ausencia de campo magnético en función la distancia d entre los centros de los anillos. A medida que d aumenta, el sistema transita desde un régimen de acoplamiento fuerte a un régimen de acoplamiento débil, transición a la que en lo sucesivo nos referiremos como proceso de disociación de la molécula de QRs. La figura 4.6 ilustra las funciones de onda de los tres estados electrónicos de menor

de QRs en presencia de campos magnéticos axiales [110, 179, 180, 134, 158].

energía a campo $B = 0$ para varios valores de d . Los perfiles correspondientes del potencial confinante vienen representados mediante líneas discontinuas. Cuando los QRs se encuentran fuertemente acoplados ($d = 12$ nm), es posible identificar un estado fundamental tipo σ y dos estados excitados tipo π . Los dos primeros estados se distribuyen sobre los brazos del sistema de QRs acoplados, con una ligera concentración adicional de carga en la región en que los anillos solapan. Un primer aumento de d hace que esta región de solape se incremente. Esto provoca la localización del estado fundamental y del primer excitado en esta región ($d = 20$ nm), hasta el punto en que estos estados se comportan como las soluciones simétrica y antisimétrica de un doble pozo cuántico ($d \approx 26$ nm). Incrementos adicionales de d conllevan la formación de un brazo interno en el sistema de QRs, región en la que tiende a localizarse el estado fundamental. Finalmente, para valores mayores de d los QRs comienzan a separarse. Cuando éstos permanecen cercanos entre sí, el efecto túnel entre ambos es significativo, y el estado fundamental permanece localizado mayoritariamente en la región central del sistema ($d = 36$ nm). No obstante, pronto evoluciona hacia el estado fundamental correspondiente a dos QRs aislados, con un efecto túnel que representa simplemente una pequeña perturbación ($d = 38$ nm). Durante todo el proceso de disociación, el segundo estado excitado permanece relativamente insensible a los cambios de d , dada su mayor energía cinética.

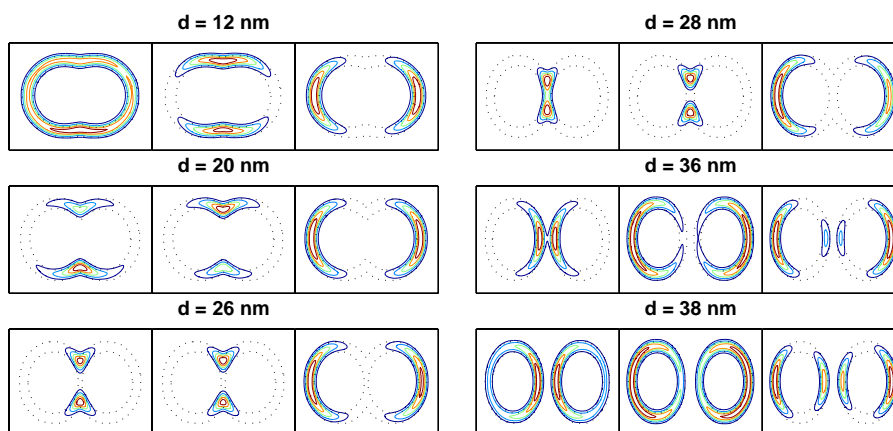


Figura 4.6: Curvas de nivel a $B = 0$ de las funciones de onda correspondientes a los tres estados de menor energía (de izquierda a derecha) del sistema formado por dos anillos cuánticos acoplados lateralmente con diferentes distancias d entre los centros de los QRs. Las líneas discontinuas representan el perfil del potencial confinante.

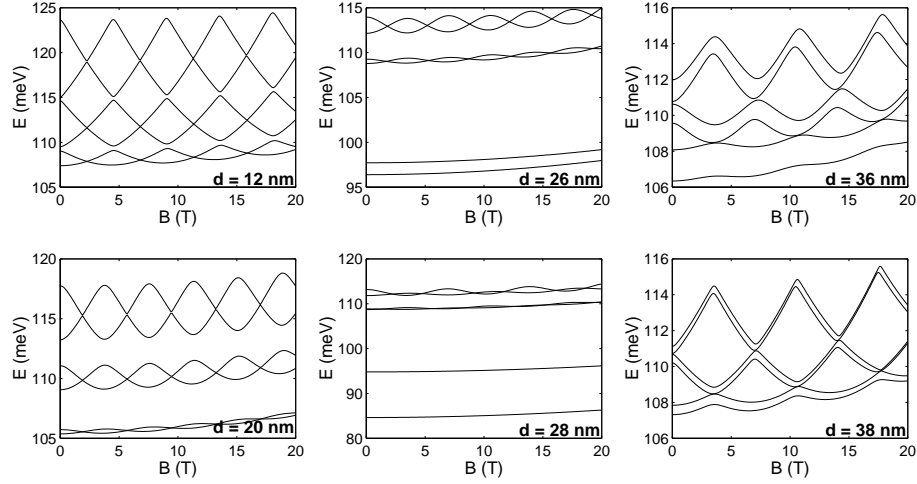


Figura 4.7: Sistema de dos QRs acoplados lateralmente. Niveles electrónicos de menor energía en función de un campo magnético axial para diferentes valores de la distancia d entre los centros de los anillos.

La figura 4.7 muestra la variación frente a un campo magnético axial B_z de los niveles de más baja energía del sistema, para las mismos valores de d que en la figura 4.6. Para $d = 12$ nm, el comportamiento frente al campo magnético recuerda el espectro Aharonov-Bohm típico de QRs aislados [19, 181], salvo por la aparición de anticruzamientos entre grupos consecutivos de dos niveles. Estos anticruzamientos son debidos a que los estados electrónicos poseen simetría C_2 , y no la simetría circular C_∞ propia de los QRs aislados. Así pues, los pares de autovalores que se cruzan entre sí pertenecen a las dos representaciones irreducibles del grupo de simetría C_2 . A medida que d aumenta, la diferencia energética entre estados que se anticruzan es mayor. Adicionalmente, los dos estados de menor energía que tienden a comportarse como las soluciones par e impar de un doble pozo cuántico presentan una cuasidegeneración, por lo que la amplitud de las oscilaciones energéticas se reduce (véase el panel correspondiente a $d = 20$ nm en la Fig. 4.7). En una siguiente etapa (alrededor de $d = 28$ nm), el estado fundamental se localiza en el brazo interno de la estructura, presentando un perfil simplemente conexo y preservando por ello una respuesta magnética similar a la de un QD. En una última etapa, cuando los QRs se separan y el estado fundamental comienza a deslocalizarse entre las dos estructuras ($d = 36$ - 38 nm), la respuesta magnética es esencialmente la de un QR individual, aunque con una perturbación (que disminuye rápidamente con d) derivada

del efecto túnel entre los anillos. Se observa en la figura que, en este límite de acoplamiento débil, el periodo de las oscilaciones de Aharonov-Bohm es mayor que en el límite de acoplamiento fuerte. El motivo es la menor área que posee la cavidad interna de los QRs individuales en comparación con la correspondiente a la estructura de QRs fuertemente acoplados.

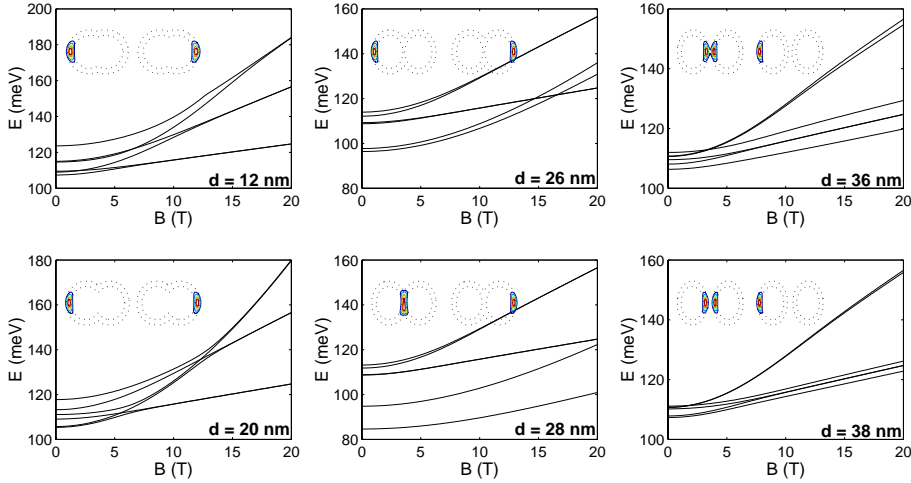


Figura 4.8: Sistema de dos QRs acoplados lateralmente. Niveles electrónicos de menor energía en función de un campo magnético orientado según el eje de disociación y para diferentes valores de la distancia d entre los centros de los anillos. Los paneles internos muestran las funciones de onda de los dos estados electrónicos de menor energía (de izquierda a derecha) para $B = 20$ T.

Las figuras 4.8 y 4.9 muestran la estructura energética del sistema en presencia de campos magnéticos orientados según las direcciones x e y , respectivamente. B_x se aplica a lo largo del eje de disociación, y tiende a comprimir la función de onda electrónica en la dirección y , mientras que B_y la comprime en la dirección x . En ambos casos, cuando los QRs están fuertemente acoplados ($d = 12-20$ nm), el efecto del campo magnético es el de formar pares de niveles degenerados. Éstos son las soluciones par e impar de dobles pozos cuánticos generados en la dirección longitudinal (B_x) o en la transversal (B_y) de la estructura, tal como se ilustra en los paneles internos de las figuras para los dos estados de menor energía. La formación de este tipo de estados bajo campos magnéticos moderados en el plano de la estructura ya ha sido pronosticada para QRs nanoscópicos aislados [181]. No obstante, el caso de QRs acoplados lateralmente es más complejo, dado

que el confinamiento asimétrico en las direcciones x e y conduce a una respuesta magnética anisotrópica. En consecuencia, se observa por ejemplo que los valores del campo a los que se obtiene soluciones de doble pozo cuántico son notablemente menores cuando el campo se aplica en la dirección y que cuando se aplica en la dirección x . Así, el valor del campo B_y necesario para que los dos estados de menor energía resulten degenerados cuando $d = 12$ nm es de aproximadamente 5 T, mientras que B_x debe alcanzar aproximadamente 8 T para conseguir el mismo efecto. Otra diferencia en el espectro energético es la presencia de cruzamientos entre determinados niveles cuando el campo se aplica en la dirección x (por ejemplo, entre el primer estado excitado y el segundo), lo que no ocurre para B_y . El motivo es que, debido a la excentricidad del sistema de QRs fuertemente acoplados, estos dos estados tipo π no están degenerados a campo cero, por lo que, dependiendo de la dirección del campo aplicado, éste puede revertir su estabilidad relativa. Cuando el acoplamiento entre los QRs es intermedio ($d \approx 26$), los estados que a $B = 0$ presentan funciones de onda simplemente conexas se comportan como en QDs, es decir, son relativamente insensibles al campo externo. Por el contrario, los estados doblemente conexos mantienen el comportamiento propio de QRs aislados, es decir, tienden a formar soluciones de doble pozo

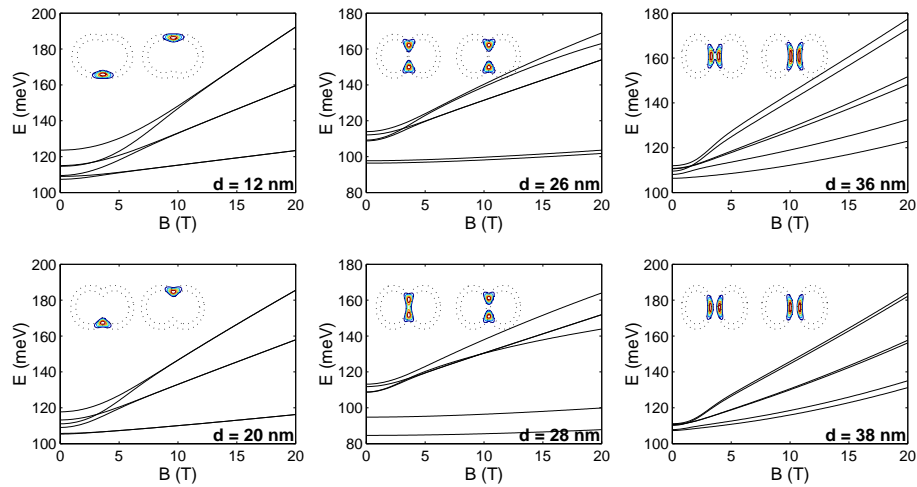


Figura 4.9: Sistema de dos QRs acoplados lateralmente. Niveles electrónicos de menor energía en función de un campo magnético orientado en el plano de la molécula y para diferentes valores de la distancia d entre los centros de los anillos. La dirección del campo es perpendicular al eje de disociación. Los paneles internos muestran las funciones de onda de los dos estados electrónicos de menor energía (de izquierda a derecha) para $B = 20$ T.

cuántico. Finalmente, en el caso de QRs débilmente acoplados ($d \approx 38$), se alcanzan límites diferentes dependiendo de la dirección de aplicación del campo magnético. Un campo B_y favorece el efecto túnel entre los dos QRs, de modo que los estados de menor energía se localizan en las proximidades de la región central del sistema (véanse los paneles correspondientes en la Fig. 4.9). Contrariamente, el campo B_x localiza alternativamente la densidad de carga en la región interna y en la externa de la estructura.

En resumen, la localización electrónica a $B = 0$ cambia sustancialmente en función del nivel de acoplamiento entre los QRs, lo que otorga diferentes características magnéticas al sistema para acoplamientos fuertes, intermedios y débiles. Además, la respuesta magnética en el plano es fuertemente anisotrópica. Estos resultados sugieren que el análisis espectroscópico de la respuesta magnética de electrones de conducción en este tipo de estructuras puede proporcionar información sobre el nivel de acoplamiento y la orientación de la molécula de QRs.

Capítulo 5

Confinamiento dieléctrico

Los protocolos de síntesis coloidal (también conocidos como métodos de química húmeda) posibilitan la obtención de puntos cuánticos en forma de nanocristales semiconductores aproximadamente esféricos, con muy baja densidad de defectos y extremadamente monodispersos [183, 8]. El elevado control que hoy en día se tiene sobre sus parámetros de diseño hace que esta vía de síntesis sea la que consigue los QDs de menor tamaño, y por tanto los que experimentan un mayor confinamiento tridimensional de sus portadores [8, 42, 112, 9]. Sus numerosas aplicaciones potenciales abarcan campos tan dispares como la comunicación [10, 11], la óptica [12], e incluso la biomedicina, debido a la posibilidad de integrar dispositivos nanoelectrónicos en entornos biológicos [8, 13, 184].

Los puntos cuánticos coloidales suelen obtenerse inmersos en diversos tipos de matrices, como materiales vítreos, orgánicos o biológicos, o simplemente en aire o vacío [13, 184, 185]. Una característica peculiar de estos entornos es la muy distinta respuesta dieléctrica que presentan en comparación con los semiconductores inorgánicos que más comúnmente constituyen los QDs. La polarización del medio conlleva por tanto la aparición de altas densidades de carga de polarización en la frontera del punto cuántico, que pueden influir notablemente sobre el confinamiento y distribución de sus portadores. Desde el trabajo pionero de Brus [186], un gran número de publicaciones ha tenido como objetivo la comprensión del papel que desempeña el confinamiento dieléctrico sobre la estructura energética y las propiedades ópticas de las nanoestructuras semiconductoras, e incluso se han llevado a cabo esfuerzos experimentales para tratar de incluir el diseño del entorno dieléctrico como una variable más en el control de sus propiedades [187].

Desde un punto de vista microscópico, un medio dieléctrico no es más que electrones y núcleos en el vacío. No obstante, en lo que concierne a las aproximaciones de masa efectiva y función envolvente (donde los detalles microscópicos de la celda unidad son integrados), la interacción de los electrones de conducción con los electrones internos y los núcleos atómicos es promediada en forma de una interacción con un medio continuo capaz de ser polarizado. En otras palabras, la aproximación de masa efectiva recupera la visión macroscópica de la interacción coulombica.

La pregunta que se sucede es si la validez del tratamiento macroscópico del apantallamiento electrostático prevalece cuando se aplica al estudio de la interacción entre portadores confinados en un sistema de tamaño nanoscópico. Aunque en un principio surgieron dudas y controversias al respecto, como se verá en la sección 5.1 existen en la actualidad pruebas concluyentes de que esta descripción de la interacción coulombica puede ser aplicada al estudio de nanoestructuras sin más restricciones que las inherentes a las aproximaciones de masa efectiva y función envolvente. Así pues, la EMA proporciona una descripción conveniente del papel de la discontinuidad dieléctrica en sistemas nanoscópicos, muy cercana a la intuición y el lenguaje macroscópicos.

Dentro del marco de la electrodinámica clásica, la energía de interacción coulombica entre dos cargas puntuales q_1 y q_2 en el seno de un semiconductor continuo, homogéneo e isótropo con constante dieléctrica ε_1 es

$$W = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon_1 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (5.1)$$

donde ε_1 resume el apantallamiento de la interacción coulombica mediante la polarización macroscópica del medio.

En presencia de una interfaz que separa dos medios con diferente constante dieléctrica, deben tomarse en consideración los efectos adicionales de la polarización superficial sobre la interacción coulombica. Este problema presenta solución analítica en ciertos casos simples. Por ejemplo, una carga Q situada en el centro de una esfera de radio R y constante dieléctrica ε_1 inmersa en un medio infinito de constante dieléctrica ε_2 produce un potencial en la posición \mathbf{r} dado por:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{Q}{\varepsilon_2 r}, & r > R \\ \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) + \frac{Q}{\varepsilon_1 r}, & r \leq R \end{cases} \quad (5.2)$$

Más complicado pero también analíticamente soluble es el caso de dos cargas puntuales situadas en posiciones arbitrarias en el interior de la esfera anterior [186]. Sin embargo, otros problemas con menor simetría solo admiten soluciones numéricas de la ecuación de Poisson,

$$\nabla_r(\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla_r V(\mathbf{r}', \mathbf{r})) = -4\pi\rho(\mathbf{r}'), \quad (5.3)$$

con las adecuadas condiciones de contorno.

Si la energía electrostática W de un sistema de cargas puntuales (que podríamos considerar como la discretización de una distribución continua de carga) situadas en un medio homogéneo se escribe como

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}, \quad (5.4)$$

deberíamos excluir de forma explícita los términos infinitos de autoenergía

$$\lim_{r_{ii} \rightarrow 0} \frac{q_i^2}{\varepsilon r_{ii}}, \quad (5.5)$$

de modo que no exista autointeracción de las cargas consigo mismas. Sin embargo, en presencia de polarización superficial sobrevive una contribución finita de la autoenergía. Ésta deriva de la interacción de cada carga con su propia carga imagen. Así, por ejemplo, una carga puntual Q en un medio uniforme de constante dieléctrica ε_1 a una distancia d de un plano infinito que la separa de otro medio de constante dieléctrica ε_2 genera un potencial en cada punto \mathbf{R}_1 del medio en que está situada (véase la Fig. 5.1) dado por

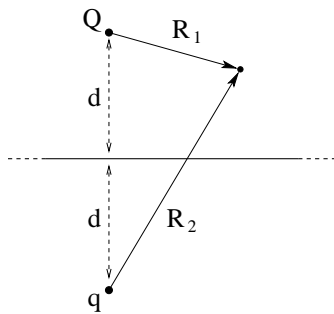


Figura 5.1: Carga puntual Q en un medio uniforme de constante dieléctrica ε_1 a una distancia d de un plano infinito que la separa de otro medio de constante dieléctrica ε_2 , su correspondiente carga imagen q y un punto arbitrario del medio donde Q está ubicada.

$$V(\mathbf{R}_1) = \frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{Q}{R_1} + \frac{q}{R_2} \right), \quad (5.6)$$

donde $q = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} Q$. La expresión (5.6) puede ser obtenida a partir de un análisis elemental de electrostática clásica.

En el límite $R_1 \rightarrow 0$, después de sustraer la autoenergía infinita correspondiente a una partícula clásica puntual y de multiplicar, como en (5.4), por un factor 1/2 para considerar la energía electrostática almacenada por el sistema, se obtiene una autoenergía finita remanente dependiente de la posición,

$$V_s = \frac{1}{\varepsilon_1} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{Q}{4d}. \quad (5.7)$$

Este problema académico ejemplifica un comportamiento característico del potencial de autopolarización. A medida que Q se aproxima a la interfaz, V_s diverge. Este resultado, físicamente incoherente, deriva de la asignación de la polarización superficial a una interfaz infinitamente delgada. Tampoco esta asunción es físicamente coherente, pues en realidad la interfase de separación entre dos medios dieléctricos presenta un espesor finito en el que tiene lugar una transición progresiva entre los valores de las constantes dieléctricas ε_1 y ε_2 de uno y otro medio. Abordaremos este tema con mayor profundidad a lo largo del capítulo.

En resumen; de acuerdo con la electrodinámica de los medios continuos, una carga situada en las proximidades de la interfaz que separa dos medios continuos, homogéneos e isotropos con distinta respuesta dieléctrica induce cargas de polarización superficiales. Como consecuencia, aparecen dos nuevas contribuciones a la energía de los portadores: Por un lado, una contribución de partícula independiente, derivada de la interacción entre los portadores y sus propias cargas de imagen (energía de autopolarización). Por otro lado, la contribución multipartícula proveniente de la interacción de un portador con las cargas inducidas por el resto (polarización de la interacción culómbica).

En este capítulo estudiamos teóricamente la influencia del confinamiento dieléctrico sobre la energía, distribución de carga de los portadores y propiedades ópticas de diversos sistemas nanoscópicos cargados con uno y dos electrones, empleando para ello la descripción macroscópica del apantallamiento electrostático. En la sección 5.1 analizaremos las evidencias teóricas

acerca de la validez de este tratamiento en el estudio de las interacciones entre portadores confinados nanoscópicamente. En las dos siguientes secciones se revisan los problemas que conlleva el uso de esta descripción macroscópica, así como los diferentes modelos físicos y matemáticos que se han empleado para soslayar las dificultades computacionales surgidas. La sección 5.4 está dedicada al estudio del comportamiento de impurezas dadoras hidrogenoides en QDs, y cómo sus propiedades se ven afectadas por la discontinuidad dieléctrica. Finalmente, en la sección 5.5 mostraremos que en el régimen de fuerte discontinuidad dieléctrica el confinamiento dieléctrico puede competir con el confinamiento espacial, conduciendo bajo las condiciones adecuadas a la formación de estados superficiales en los que la polarización de la interacción coulombica domina la dinámica del sistema. Finalizaremos la sección analizando el espectro teórico de absorción en el infrarrojo lejano de QDs poblados con dos electrones, lo que nos permitirá proponer este tipo de espectroscopia como una herramienta adecuada para confirmar experimentalmente la formación de estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico.

5.1. Validez de la electrodinámica de los medios continuos en nanocristales

En su inicio, el estudio de las interacciones coulombicas en QDs dentro del marco de las aproximaciones de masa efectiva y función envolvente fue llevado a cabo con cierto escepticismo, debido a las razonables dudas acerca de la aplicabilidad del tratamiento macroscópico del apantallamiento electrostático a la escala nanoscópica. Tal controversia ha sido fuente de intenso debate en los últimos años, motivando no pocos esfuerzos dirigidos a clarificar este punto. En esta sección revisaremos brevemente si es válido emplear, en sistemas nanoscópicos, la electrodinámica clásica y los parámetros macroscópicos que caracterizan la respuesta dieléctrica del medio, o si por el contrario, tales parámetros deben ser modificados y por tanto debe establecerse para QDs un marco de aplicabilidad más restrictivo que el establecido para la EFA.

Trabajos pioneros en el tratamiento teórico de la constante dieléctrica en sistemas cuánticos confinados mostraron que ésta sufre una reducción significativa en pozos cuánticos con un espesor menor de 2 nm [188, 189]. Posteriormente, Tsu y Babić [190] concluyeron que la reducción de la cons-

tante dieléctrica supone solo un efecto menor sobre la energía de enlace de impurezas hidrogenoides en QDs de pequeño tamaño en comparación con el mayor efecto provocado por las cargas de polarización en la frontera del QD cuando éste presenta una fuerte discontinuidad dieléctrica con el medio en que está inmerso. Este análisis entra en contradicción con estudios más recientes (discutidos más adelante), que asocian la aparente reducción de la constante dieléctrica al efecto de las cargas de polarización inducidas por la discontinuidad dieléctrica entre el QD y su entorno. No obstante, podemos encontrar de nuevo la misma doble inclusión de efectos en otros trabajos contemporáneos [191].

Todos los estudios anteriores emplean la aproximación de masa efectiva y, por tanto, presuponen que la electrodinámica de los medios continuos es aplicable al estudio de los efectos coulómicos en QDs. En el mismo año, Wang y Zunger [192] llevaron a cabo cálculos de pseudopotencial para clústers de Si en un rango de 100 hasta 1300 átomos, cubriendo así tamaños de QD desde 0.4 hasta 2 nm. La comparación con resultados experimentales permitió concluir que, efectivamente, la constante dieléctrica disminuye a medida que lo hace el tamaño del QD. Sin embargo, estos trabajos asumen la validez del concepto de constante dieléctrica en QDs, a pesar de no haber sido ratificada en base a cálculos microscópicos autoconsistentes. Esto fue llevado a cabo al año siguiente por Lannoo et al. [193], quienes corroboraron además que la reducción de la constante dieléctrica es originada por las cargas de polarización. Más recientemente, los mismos autores [194] demostraron por medio de cálculos atomísticos que, independientemente del tamaño del QD, localmente se recupera la función dieléctrica del *bulk*, excepto en una fina capa superficial del orden de la distancia interatómica. Conclusiones similares han sido obtenidas muy recientemente por medio de cálculos DFT en aproximación LDA [195, 196], atribuyendo de nuevo la disminución del apantallamiento dieléctrico a las cargas de polarización inducidas sobre la superficie del QD. En 2006, Ninno et al. [197] confirmaron la conclusión anterior, obteniendo además un modelo analítico para la dependencia con la posición de la función dieléctrica en un QD con una impureza hidrogenoide central.

De los estudios anteriores se desprende que:

- La descripción macroscópica del apantallamiento electrostático es aplicable al estudio de las interacciones coulómicas entre portadores confinados en QDs independientemente del tamaño de éstos, y por tanto,

las aproximaciones de masa efectiva y función envolvente pueden emplearse a tal propósito sin mayores restricciones que las propias.

- Localmente, la constante dieléctrica a considerar es justamente la del *bulk* del material en que se encuentra la carga fuente, excepto en una fina capa superficial del orden de la distancia interatómica.¹

5.2. Interacciones coulombicas en puntos cuánticos confinados por barreras infinitas

El modelo más simple que podemos adoptar para la descripción de estados confinados en puntos cuánticos en el marco de la EMA consiste en asumir un confinamiento perfecto de los portadores en el QD. Para ello empleamos barreras de potencial de altura infinita localizadas en la frontera del QD. La versatilidad de este modelo reside en la obtención de soluciones analíticas para los estados estacionarios del QD cuando éste presenta geometrías simples. Éste fue el modelo que empleó Brus [186] para estudiar los efectos de la interacción coulombica (incluyendo aquellos derivados de la discontinuidad dieléctrica) sobre el espectro energético excitónico y bielectrónico de pequeños nanocristales esféricos. Debido a la restricción impuesta por la barrera infinita, los portadores permanecen necesariamente en el interior del volumen del QD. Por tanto, el potencial electrostático a determinar es aquél generado entre cargas situadas en el mismo medio, aunque modificado por el efecto de las cargas de imagen superficiales inducidas por la discontinuidad dieléctrica entre el QD y su entorno. De acuerdo con los conceptos de la electrostática clásica, estas cargas tendrán el mismo signo que la carga inductora si la constante dieléctrica del QD (ϵ_{dot}) es mayor que la del entorno (ϵ_{out}), y el signo opuesto si $\epsilon_{dot} < \epsilon_{out}$.

El perfil de función dieléctrica que Brus empleó presentaba una discontinuidad de tipo escalón en la frontera del QD, asumiendo implícitamente un espesor nulo para la interfaz dieléctrica. Tal elección respondía a criterios de simplicidad, puesto que éste es uno de los pocos casos en que es posible obtener soluciones analíticas de la ecuación de Poisson. El potencial

¹Como se verá en la sección 5.3, el modelo de función dieléctrica empleado en la presente Tesis para el cálculo del potencial de autopolarización resulta coherente con esta restricción. Este modelo otorga a la interfase dieléctrica entre el QD y su entorno un espesor, del orden de la distancia interatómica, en el que la función dieléctrica varía suavemente entre los valores del *bulk* de los materiales implicados.

electrostático así obtenido en el interior del QD tiene la forma, en unidades atómicas (u.a.),

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \frac{1}{\varepsilon_{dot} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + V_s(\mathbf{r}_1) + V_s(\mathbf{r}_2) \pm P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5.8)$$

donde, fijado el origen de coordenadas en el centro del QD,

$$V_s(\mathbf{r}_i) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{dot} - \varepsilon_{out}}{2R \varepsilon_{dot}} \frac{l+1}{\varepsilon_{out}(l+1) + \varepsilon_{dot} l} \left(\frac{r_i}{R}\right)^{2l} \quad (5.9)$$

y

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{dot} - \varepsilon_{out}}{R \varepsilon_{dot}} \frac{l+1}{\varepsilon_{out}(l+1) + \varepsilon_{dot} l} \left(\frac{r_1 r_2}{R}\right)^l P_l\left(\frac{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}\right), \quad (5.10)$$

siendo $P_l(x)$ el polinomio de Legendre de orden l y R el radio del QD. El primer término de la parte derecha de la Ec. (5.8) corresponde a lo que de ahora en adelante denominaremos *bare* Coulomb o Coulomb directo, i.e., la interacción culómbica entre portadores supuesta la ausencia de discontinuidad dieléctrica. V_s [Ec. (5.9)] etiqueta al potencial monopartícula de autopolarización, derivado de la interacción de cada portador con su propia carga inducida, y P [Ec. (5.10)] representa la interacción entre un portador y las cargas de imagen inducidas por el otro. Resulta inmediato comprobar que en ausencia de discontinuidad dieléctrica los dos últimos términos se anulan, reduciendo así la Ec. (5.8) a la interacción culómbica en el *bulk* del material que constituye el QD. Si ambas cargas presentan signos opuestos, el signo negativo prevalece en la Ec. (5.8), mientras que el signo será positivo si las cargas son del mismo signo.

En el caso excitónico (interacción entre un electrón de la banda de conducción y un hueco de la de valencia) puede apreciarse que los términos P y V_s presentan signos opuestos, y que el término $l = 0$ de P (el más importante) se cancela con los términos $l = 0$ de $V_s(\mathbf{r}_1)$ y $V_s(\mathbf{r}_2)$. Es más, los términos residuales ($l \geq 1$) de P y los de $[V_s(\mathbf{r}_1) + V_s(\mathbf{r}_2)]$ tienen, en promedio, valores absolutos similares [193, 186, 198]. Este hecho cancela casi totalmente la influencia de la discontinuidad dieléctrica sobre la interacción electrón-hueco. Tal y como mostraron Bolcatto y Proetto [199], esta cancelación no se restringe únicamente al caso de geometrías esféricas, sino que también es efectiva en QDs con forma cúbica.

Aunque el espectro energético excitónico no resulta alterado por efectos de polarización, otras propiedades excitónicas pueden verse afectadas profundamente. Fonoberov et al. [198] predijeron que la energía de enlace excitónica se duplica en nanocristales de CdS cuando éstos están inmersos en un medio dieléctrico con $\varepsilon=1.78$, y Ferreyra y Proetto [200] mostraron que el aumento de la energía de enlace era incluso más pronunciado en el caso de QDs inhomogéneos.

El caso de cargas interactuantes del mismo signo resulta más complejo, debido principalmente a:

- Los potenciales de polarización [Ec. (5.10)] y de autopolarización [Ec. (5.9)] no se compensan, puesto que ahora presentan el mismo signo, conduciendo a un aumento (disminución) de la interacción coulombica cuando $\varepsilon_{dot} > \varepsilon_{out}$ ($\varepsilon_{dot} < \varepsilon_{out}$).
- La repulsión provocada por el *bare* Coulomb [primer término de la parte derecha de la Ec. (5.8)] aproxima a los portadores a la superficie del QD, aumentando así los efectos de las cargas de imagen.

Bajo estas circunstancias (cargas del mismo signo), el espectro energético del QD puede variar considerablemente a medida que lo hace su entorno dieléctrico [186]. De hecho, en el límite de una fuerte discontinuidad dieléctrica, la interacción entre portadores está dominada por los efectos de polarización superficial [201], que pueden incluso provocar reconstrucciones de estados multipartícula excitados [202]. Propiedades ópticas y de transporte también pueden verse afectadas por las cargas de imagen. Así, por ejemplo, Franceschetti et al. [201] y Orlandi et al. [202] observaron un importante aumento de las energías de adición cuando los QDs están inmersos en un medio de baja constante dieléctrica.

Es importante recordar que todos los cálculos referenciados en esta sección asumen un confinamiento total de las cargas en el interior del QD. Discutiremos en la próxima sección las dificultades que surgen cuando modelos más realistas del potencial de confinamiento espacial se combinan con discontinuidades dieléctricas.

5.3. Barreras confinantes finitas e interfaces dieléctricas. Límite de la electrodinámica clásica

Como se ha evidenciado en capítulos anteriores, la condición de barrera infinita resulta a menudo demasiado restrictiva para describir adecuadamente la física de los puntos cuánticos. Dicha restricción no es inherente a la EMA, y puede ser modificada para incluir el efecto de la penetración de la densidad de carga de los portadores en la región de la barrera. En tal caso, las ecuaciones (5.8)-(5.10) obtenidas por Brus para el potencial electrostático en el interior del QD deben ser ampliadas para incluir el caso en que los portadores se encuentren en el medio externo, así como el caso en que se sitúen en medios diferentes. Bolcatto y Proetto [22] obtuvieron tales ecuaciones, generalizándolas para un número indeterminado N de interfaces dieléctricas concéntricas que delimitan $N + 1$ regiones de diferente respuesta dieléctrica. Así, el potencial de interacción coulombica entre dos portadores se expresa, en u.a.,

$$V_c^{i,m}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \frac{1}{\varepsilon_m} \sum_{l=0}^{\infty} P_l \left(\frac{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2}{r_1 r_2} \right) \frac{F_{im,l}(r_1, r_2)}{(1 - p_{m,l} q_{m,l})}, \quad (5.11)$$

donde el signo positivo (negativo) prevalece si ambas cargas son del mismo (opuesto) signo. El superíndice i (m) indica que la partícula con coordenada \mathbf{r}_1 (\mathbf{r}_2) está situada en la región i (m). Con i y m tomando valores entre 0 y N , el potencial V_c queda definido en todo el espacio. Las funciones $F_{im,l}(r_1, r_2)$ se expresan como

$$F_{im,l}(r_1, r_2) = \left[p_{m,l} r_{>}^l + r_{>}^{-(l+1)} \right] \left[r_{<}^l + q_{i,l} r_{<}^{-(l+1)} \right] \prod_{j=i}^{m-1} \frac{1 + q_{j+1,l} R_j^{-(2l+1)}}{1 + q_{j,l} R_j^{-(2l+1)}} \quad (5.12)$$

si $i < m$,

$$F_{im,l}(r_1, r_2) = \left[p_{m,l} r_{>}^l + r_{>}^{-(l+1)} \right] \left[r_{<}^l + q_{m,l} r_{<}^{-(l+1)} \right] \quad (5.13)$$

cuando $i = m$, y

$$F_{im,l}(r_1, r_2) = \left[p_{i,l} r_{>}^l + r_{>}^{-(l+1)} \right] \left[r_{<}^l + q_{m,l} r_{<}^{-(l+1)} \right] \prod_{j=m+1}^i \frac{1 + p_{j-1,l} R_{j-1}^{2l+1}}{1 + p_{j,l} R_{j-1}^{2l+1}} \quad (5.14)$$

si $i > m$. En las ecuaciones anteriores, $r_>$ ($r_<$) corresponde al mayor (menor) valor entre r_1 y r_2 , y R_i al radio de la interfaz dieléctrica entre las regiones i e $i + 1$. Los coeficientes $q_{i,l}$ se definen de modo que $q_{0,l} = 0$ ($\forall l$), y para $0 < i \leq m$ se expresan mediante la siguiente expresión recurrente:

$$q_{i,l} = \frac{l(\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})R_{i-1}^{2l+1} + q_{i-1,l}(\varepsilon_i l + \varepsilon_{i-1}(l+1))}{\varepsilon_i(l+1) + \varepsilon_{i-1}l + q_{i-1,l}(l+1)(\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})R_{i-1}^{-(2l+1)}}. \quad (5.15)$$

De modo similar, los coeficientes $p_{i,l}$ se definen de modo que $p_{N,l} = 0$ ($\forall l$) y, para $m \leq i < N$,

$$p_{i,l} = \frac{(l+1)(\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1})R_i^{-(2l+1)} + p_{i+1,l}(\varepsilon_i(l+1) + \varepsilon_{i+1}l)}{\varepsilon_{i+1}(l+1) + \varepsilon_i l + p_{i+1,l}l(\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1})R_i^{2l+1}}. \quad (5.16)$$

La interacción entre portadores obtenida mediante las expresiones anteriores puede descomponerse como suma de dos contribuciones, que corresponden a interacciones partícula-partícula (término $r_<^l/r_>^{l+1}$) y a interacciones partícula-carga inducida por la otra partícula (términos proporcionales a $q_{i,l}$, a $p_{m,l}$ y al producto $q_{i,l}p_{m,l}$). Así pues, el potencial de autopolarización puede obtenerse a partir de $V_c^{i,m}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tomando $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, eliminando de (5.13) la contribución directa (término $r_<^l/r_>^{l+1}$) y dividiendo entre 2 como corresponde a una autoenergía. La expresión así obtenida para el potencial de autopolarización en la región m es

$$V_s^m(r) = \frac{1}{2\varepsilon_m} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(1 - p_{m,l}q_{m,l})} \left[p_{m,l}r^{2l} + p_{m,l}q_{m,l}r^{-1} + q_{m,l}r^{-2(l+1)} \right], \quad (5.17)$$

que en la región $m = 0$ coincide con la expresión obtenida por Brus [Ec. (5.9)] cuando $N = 1$.

Las expresiones anteriores permiten, como hemos dicho, el estudio de interacciones coulombicas en puntos cuánticos esféricos en la situación general en que los portadores de carga pueden penetrar en la región de la barrera merced a la consideración de barreras confinantes de altura finita. No obstante, la combinación de un barreras finitas y discontinuidades de la función dieléctrica en la superficie del QD no está exenta de problemas. Como se vió al comienzo del capítulo [Ec. (5.7)], el potencial de autopolarización diverge

a medida que la carga inductora se acerca a la interfaz dieléctrica, divergencia que reencontramos en el problema esférico. Ésta puede observarse en la figura 5.2(b), donde se ha representado el perfil radial del potencial de autopolarización particularizando la expresión (5.17) para el caso de una única interfaz. El empleo de barreras infinitas de potencial presenta la ventaja práctica de conducir a funciones de onda de los portadores que se anulan en la superficie del QD, eludiendo de este modo la singularidad que allí presenta el potencial de autopolarización. Sin embargo, cuando la densidad de los portadores es no nula en la superficie del QD (como ocurre al considerar barreras confinantes finitas) la singularidad resulta no integrable². Varias han sido las estrategias propuestas para sobrepasar esta dificultad sin renunciar al empleo de barreras confinantes de altura finita [203, 204, 205, 206]. Por ejemplo, Bányai et al. [206, 207] propusieron un potencial de autopolarización 'regularizado', consistente en una interpolación lineal que sustituye al potencial real en una fina capa superficial con un espesor del orden de la distancia interatómica [véase la Fig. 5.2(c)]. La asunción subyacente es que la descripción electrostática clásica de la interfaz entre medios dieléctricos falla a distancias comparables a la distancia interatómica, y que la anterior interpolación es un buen promedio de lo que en este dominio ocurre. De este modo se evita la divergencia, aunque como contrapartida el potencial así obtenido no escala adecuadamente con el tamaño.

Un rasgo común de las propuestas citadas anteriormente es que éstas no siguen ninguna argumentación física, sino simplemente emplean un ardid matemático que posibilita el cálculo eludiendo la divergencia (físicamente inconsistente) del potencial de autoimagen. La raíz de esta divergencia es la asunción (de nuevo físicamente inconsistente) de una interfaz dieléctrica infinitamente delgada, puesto que en tal caso la carga superficial inducida no tiene extensión espacial. La carga real y la inducida pueden coincidir en la misma posición cuando se considera el confinamiento parcial de las cargas en el QD, y en consecuencia la autoenergía diverge. Por tanto, una descripción más apropiada del potencial de autopolarización debería tener en cuenta el espesor finito de la interfase dieléctrica. Esta fue la idea que llevó a Perram y Barber [208] y a Stern [209] (en el caso de pozos cuánticos) y a Bolcatto y Proetto [22] (en el caso de puntos cuánticos) a sugerir un modelo alternativo para el potencial de autopolarización que elude cualquier divergencia y ade-

²El potencial de interacción partícula-carga inducida por la otra partícula (polarización de la interacción coulombica) presenta también una divergencia cuando r_1 y r_2 tienden a R simultáneamente, pero ésta es integrable y no causa dificultades numéricas.

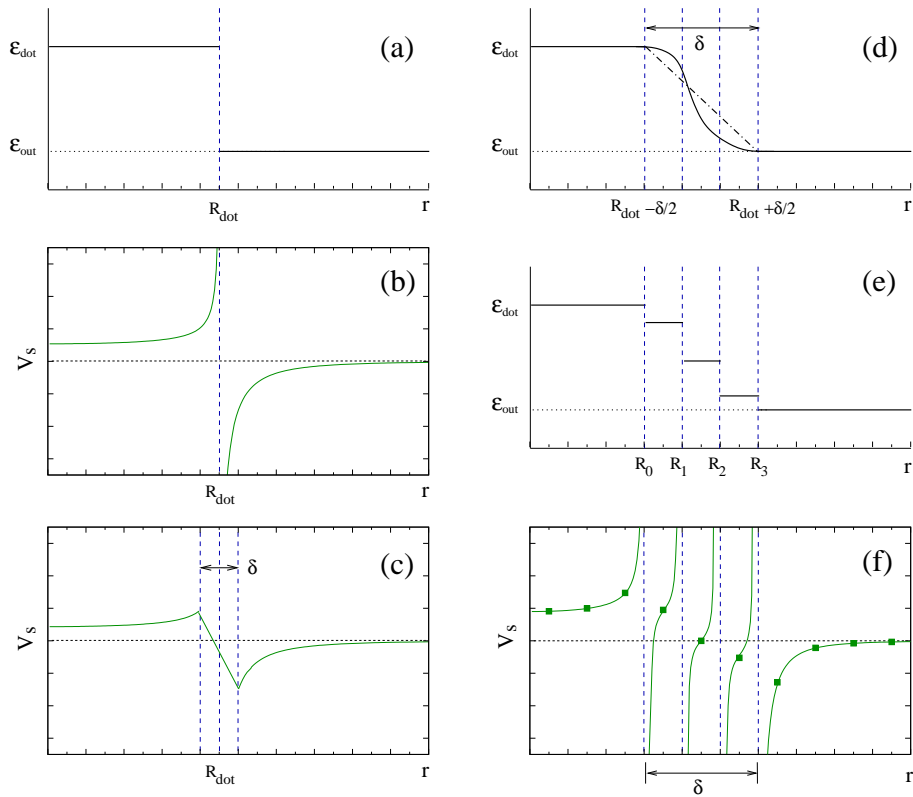


Figura 5.2: (a) Perfil de la función dieléctrica tipo escalón. (b) Sección radial del potencial de autopolarización correspondiente a la función dieléctrica tipo escalón. (c) Estrategia de regularización propuesta por Bányai et al. [206]. (d) Variación continua de la función dieléctrica en la interfase de espesor δ . La línea continua corresponde al perfil cosenoidal, y la discontinua al lineal. (e) Esquema del resultado de la discretización del perfil continuo de la función dieléctrica. (f) Esquema de la estrategia de cálculo del potencial de autopolarización en la interfase.

más presenta un escalado correcto con el tamaño. Este modelo reemplaza la función dieléctrica de tipo escalón por una variación continua de la constante dieléctrica en una fina capa superficial con un espesor del orden de la distancia interatómica [véase la Fig. 5.2(d)], obteniendo como resultado un potencial de autopolarización integrable.

El modelo de variación continua de la función dieléctrica encuentra su justificación en que: (i) La interfase entre dos medios dieléctricos (e incluso entre un medio dieléctrico y el vacío) nunca es perfectamente abrupta como asume el modelo de función dieléctrica discontinua. (ii) Los resultados obtenidos por Delerue et al. [194] mostraron que, aunque la respuesta dieléctrica a considerar en QDs es la correspondiente al *bulk* del material en que se encuentra la carga fuente, esto deja de ser cierto en una fina capa superficial del orden de la distancia interatómica.

5.3.1. Implementación computacional del potencial de autopolarización

De acuerdo con Bolcatto y Proetto [22], la resolución analítica de la ecuación de Poisson para una variación continua de la constante dieléctrica no es sencilla. En su lugar, resulta más conveniente explotar la solución exacta del caso discontinuo [Ecs. (5.11)-(5.17)]. Así, el perfil continuo original de la función dieléctrica se aproxima mediante otro consistente en $N + 1$ escalones [véase la Fig. 5.2(e)], de modo que cuando $N \rightarrow \infty$ se recupera la solución exacta de la ecuación de Poisson.

No obstante, la implementación computacional de este método exige el uso de un número finito de intervalos de discretización, con lo que surge de nuevo el problema de un potencial de autopolarización divergente, esta vez en las N nuevas interfases. Sin embargo, estas nuevas divergencias *numéricas* pueden evitarse siguiendo una adecuada estrategia de discretización. Como mostramos en la Ref. [27], cada nueva interfaz dieléctrica en la fina capa superficial se elige de modo que su radio equidiste de dos puntos de la discretización radial en que se evalúa el potencial [véase la Fig. 5.2(f)]. De este modo evitamos el cálculo en las interfases, obteniendo así un potencial de autopolarización finito para todo punto del mallado y que mantiene a su vez el adecuado escalado con el tamaño.

Otra dificultad a la que nos enfrentamos deriva de la necesidad de es-

tablecer un valor de corte finito del índice l del sumatorio implicado en la Ec. (5.17)³. La lenta convergencia de esta suma obliga a alcanzar valores elevados de l , para los que se observa una falta importante de precisión numérica. Esta falta de precisión proviene de los errores de redondeo acumulados en la obtención de los coeficientes $p_{m,l}$ y $q_{m,l}$; para valores moderadamente grandes de l (aunque mucho menores que el valor l_{conv} necesario para obtener la convergencia), $p_{m,l}$ llega a ser extremadamente pequeño, y $q_{m,l}$ extremadamente grande. La simple inspección visual de la Ec. (5.17) permite observar que la dimensionalidad de estos coeficientes depende de (y aumenta con) el valor de l , motivo de su comportamiento. Para evitar los errores de redondeo, proponemos pues [27] una reescritura computacionalmente más adecuada de los coeficientes $p_{m,l}$ y $q_{m,l}$ (y por ende del potencial de autopolarización) forzando su adimensionalidad para todo valor de l :

$$\tilde{q}_{m,l} = \begin{cases} \frac{l(\epsilon_m - \epsilon_{m-1}) + \tilde{q}_{m-1,l} (l\epsilon_m + (l+1)\epsilon_{m-1}) \left(\frac{R_{m-2}}{R_{m-1}}\right)^{2l+1}}{(l+1)\epsilon_m + l\epsilon_{m-1} + \tilde{q}_{m-1,l} (l+1)(\epsilon_m - \epsilon_{m-1}) \left(\frac{R_{m-2}}{R_{m-1}}\right)^{2l+1}} & \text{si } m > 0 \\ 0 & \text{si } m = 0 \end{cases} \quad (5.18)$$

$$\tilde{p}_{m,l} = \begin{cases} \frac{(l+1)(\epsilon_m - \epsilon_{m+1}) + \tilde{p}_{m+1,l} ((l+1)\epsilon_m + l\epsilon_{m+1}) \left(\frac{R_m}{R_{m+1}}\right)^{2l+1}}{(l+1)\epsilon_{m+1} + l\epsilon_m + \tilde{p}_{m+1,l} l(\epsilon_m - \epsilon_{m+1}) \left(\frac{R_m}{R_{m+1}}\right)^{2l+1}} & \text{si } m < N \\ 0 & \text{si } m = N \end{cases} \quad (5.19)$$

donde $R_{-1} = 0$ y $R_{N+1} = \infty$.

En términos de estos nuevos coeficientes, la expresión (5.17) se reescribe como

$$V_s^m(r) = \frac{1}{2 r \epsilon_m} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{1 - \tilde{p}_{m,l} \tilde{q}_{m,l} \left(\frac{R_{m-1}}{R_m}\right)^{2l+1}} \times \left[\tilde{p}_{m,l} \left(\frac{r}{R_m}\right)^{2l+1} + \tilde{p}_{m,l} \tilde{q}_{m,l} \left(\frac{R_{m-1}}{R_m}\right)^{2l+1} + \tilde{q}_{m,l} \left(\frac{R_{m-1}}{r}\right)^{2l+1} \right]. \quad (5.20)$$

Empleando las ecuaciones (5.18)-(5.21) es posible calcular con precisión términos con $l > 4000$, valor superior al necesario para alcanzar la conver-

³Este problema no se presenta en la obtención de los elementos de la matriz V_c de interacción culómbica entre portadores, pues ciertos condicionantes de simetría hacen que solamente unos pocos valores de l en la Ec. (5.11) presenten una contribución no nula en el cálculo (véase la sección 1.6.1).

gencia.

Una clara ventaja de la aproximación multiescalón al perfil continuo de la función dieléctrica es que las expresiones obtenidas para el potencial electrostático son válidas para cualquier perfil dieléctrico. De este modo se evita la necesidad de resolver la ecuación de Poisson para cada perfil de la función dieléctrica estudiado, lo que en muchos casos resulta tedioso y computacionalmente costoso por no presentar el problema solución analítica. La siguiente cuestión que se plantea es determinar cuál debe ser la función dieléctrica particular a emplear. En la Ref. [22] se estudiaron dos posibles perfiles para la variación de la constante dieléctrica en la interfase: lineal y cosenoidal. Según esta referencia, el modelo cosenoidal parece ser el más robusto físicamente, puesto que da lugar a un potencial de autopolarización bien definido en todo punto. Por contra, el modelo lineal presenta singularidades (aunque integrables) allí donde la derivada de $\varepsilon(r)$ no es continua. En cualquier caso, aunque no existen argumentos físicos sólidos para establecer el perfil más adecuado, se ha comprobado que ambos ofrecen resultados similares. Es más, los efectos producidos por los correspondientes potenciales de autopolarización sobre el espectro energético y distribución de la densidad electrónica de los sistemas estudiados resultan ser muy poco sensibles a pequeños cambios del grosor de la capa interfacial [22, 30, 34].

Mediante el empleo de barreras de potencial finitas en presencia de discontinuidades dieléctricas (asumiendo una variación cosenoidal de la constante dieléctrica en la capa interfacial), Bolcatto y Proetto [210] estudiaron la corrección excitónica al *band gap* óptico de partículas independientes (incluyendo la contribución de la autoenergía) en puntos cuánticos coloidales de CdSe enterrados en una matriz polimérica. Comparando sus resultados con datos experimentales [211] encontraron que la corrección excitónica era sobrestimada cuando no se tenían en cuenta los efectos de la discontinuidad dieléctrica. Sin embargo se lograba un buen acuerdo entre teoría y experimento cuando se consideraban todas las contribuciones electrostáticas. Así pues, de este trabajo pueden extraerse dos importantes conclusiones: (i) En general, la influencia de los efectos de polarización sobre la energía excitónica no se cancela como predice el modelo de barrera infinita. (ii) En consecuencia, estos resultados enfatizan la importancia de considerar el confinamiento parcial de los portadores en el QD (barreras finitas) junto con interfaces dieléctricas de espesor no nulo para la correcta descripción de la física de puntos cuánticos en presencia de discontinuidades dieléctricas.

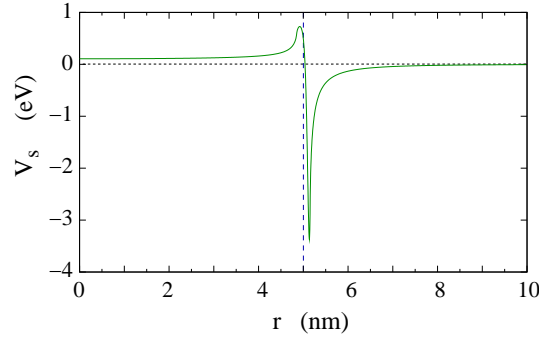


Figura 5.3: Perfil radial del potencial de autopolarización para un QD de radio $R = 5$ nm y constante dieléctrica $\varepsilon_{dot} = 4$ en aire o vacío ($\varepsilon_{out} = 1$), obtenido según el modelo de variación cosenoidal de la constante dieléctrica en una interfase de espesor $\delta = 0.3$ nm. La línea discontinua vertical indica la frontera del QD.

En las siguientes secciones investigaremos el efecto del confinamiento dieléctrico sobre la estructura energética y las distribuciones de densidad de carga de nanoestructuras esféricas sometidas a una fuerte discontinuidad dieléctrica, tanto en condiciones de barrera finita como infinita. En todos los casos hacemos uso del perfil cosenoidal para modelizar la variación continua de la constante dieléctrica en la capa interfacial, que asumimos de un grosor $\delta = 0.3$ nm. El número de regiones de respuesta dieléctrica uniforme en que se divide esta capa interfacial ha sido optimizado a 500, y el valor máximo empleado del índice l a 1000, parámetros con los que se consigue la precisión deseada sin un coste computacional excesivo. Un ejemplo concreto del potencial de autopolarización así obtenido puede verse en la figura 5.3, correspondiente al sistema formado por un QD de radio 5 nm y constante dieléctrica $\varepsilon_{dot} = 4$ en aire o vacío ($\varepsilon_{out} = 1$). Una característica a destacar de este potencial es que puede ser tanto atractivo como repulsivo. Si la carga fuente se sitúa en el medio de mayor constante dieléctrica, la carga inducida presenta su mismo signo, y la interacción es repulsiva. En caso contrario, la carga inducida es de signo opuesto, y la interacción resulta atractiva. Es importante notar la fuerte asimetría entre las capacidades de atracción y repulsión de este potencial. Mientras que la desestabilización generada en la zona repulsiva cercana a la frontera es relativamente suave, éste no es el caso al otro lado de la interfase, donde el potencial presenta un estrecho pero profundo pozo atractor. Como veremos con posterioridad, este pozo de potencial tendrá un papel clave sobre las distribuciones de densidad de carga y propiedades de las nanoestructuras bajo estudio.

5.4. Impurezas dadoras hidrogenoides en puntos cuánticos

Durante la segunda mitad del pasado siglo, el dopaje con impurezas en semiconductores extendidos pasó de ser una fuente de irreproducibilidad de ciertas propiedades semiconductoras a convertirse en una tecnología útil y reproducible que ha sido empleada para controlar las propiedades eléctricas y ópticas de un amplio espectro de dispositivos semiconductores. Transistores, celdas solares o diodos de unión son algunos ejemplos de aplicación de esta tecnología [212]. Sin embargo, la progresiva miniaturización de los dispositivos semiconductores conduce a la aparición de nuevos problemas, y exige una mayor integración de las impurezas como elemento de control y un mayor dominio del dopaje [212, 213]. En concreto, con la aparición de las estructuras de baja dimensión (pozos, hilos y puntos cuánticos) emergieron nuevas perspectivas en el arte del dopaje con impurezas, aunque también una mayor complejidad en su comportamiento [190, 66]. Sin embargo, es precisamente esta complejidad, originada por la presencia de nuevas fuentes de confinamiento superpuestas a la propia de las impurezas, la que les otorga la versatilidad óptima para su uso tecnológico.

Nuestro interés particular reside no sólo en la evidente importancia tecnológica, sino también en el hecho que el sistema formado por un electrón de conducción en presencia de una impureza es el que permite iniciar de forma más sencilla el estudio de la influencia de la discontinuidad dieléctrica sobre las interacciones coulombicas en puntos cuánticos. El motivo es que una de las cargas implicadas (la impureza) permanece fija en su posición. Centraremos nuestro estudio sobre aquellas impurezas conocidas como *hidrogenoides*, en particular en las de tipo *dador*. Esta clase de impurezas suele nacer de la sustitución de un átomo de la red cristalina por otro que presenta en su capa de valencia un electrón más que el átomo sustituido. Formalmente podemos contemplar este nuevo átomo como la suma del electrón extra que aporta a la red cristalina y el catión monovalente del átomo dopante, cuya capa de valencia es isoelectrónica con la del sustituido. La mayor carga formal de este ion es responsable de la aparición de estados electrónicos localizados de energía menor a la del fondo de la banda de conducción del semiconductor huésped, y que por tanto se sitúan en el *gap* de energía entre sus bandas de valencia y de conducción.

Las impurezas de tipo hidrogenoide pueden definirse como aquellas cu-

yos estados ligados se extienden más allá de unas pocas celdas unidad de la red cristalina [212]. Ello permite su estudio mediante la aproximación de masa efectiva [38], y su descripción mediante el modelo de átomo hidrogenoide. Este modelo (ampliamente validado por un vasto número de estudios ópticos y eléctricos [214]) describe a la impureza dadora como un átomo de hidrógeno, con un electrón enlazado a un núcleo positivo, aunque con dos modificaciones fundamentales. En primer lugar, la masa del electrón es sustituida por su masa efectiva en la banda de conducción del semiconductor, m^* . En segundo lugar, el potencial de atracción coulombica se ve reducido en la medida dictada por la constante dieléctrica del material, ϵ . En consecuencia, la estructura energética y la extensión espacial de los estados electrónicos de la impureza dadora son equivalentes a las del átomo de hidrógeno, aunque escaladas en virtud de estos dos parámetros. La energía de enlace entre el electrón y el núcleo de la impureza resulta $E_b = \frac{m^*}{\epsilon^2} I_H$, donde $I_H = 13.6$ eV es el potencial de ionización (o energía de enlace) del átomo de hidrógeno, y el radio *efectivo* de Bohr se expresa como $a_0^* = \frac{\epsilon}{m^*} a_0$, donde $a_0 = 0.53$ Å es el radio de Bohr.

Debido a este escalado, la energía de enlace en la mayoría de semiconductores extendidos experimenta una reducción de varios órdenes de magnitud con respecto a la del átomo de hidrógeno. De hecho, en estas condiciones, incluso la energía térmica a temperatura ambiente puede promocionar al electrón desde los estados localizados del *gap* al continuo de energía (es decir, a los estados deslocalizados de la banda de conducción del semiconductor), habilitando por tanto la conductividad extrínseca. Sin embargo, el confinamiento espacial al que se ve sometido este electrón en un cristal nanoscópico puede afectar en gran medida a la capacidad de la impureza para retenerlo [190]. Un mayor confinamiento del electrón hace aumentar su densidad de carga en las proximidades del núcleo de la impureza, aumentando a su vez la atracción coulombica entre ambos y por ende la energía de enlace. Ahora bien, el propio confinamiento espacial provoca que el fondo de la banda de conducción del semiconductor no sea por lo general accesible, con lo que la definición de la energía de enlace E_b debe ser revisada. Es comúnmente aceptado que la energía de enlace se tome en puntos cuánticos como la diferencia energética entre los estados electrónicos fundamentales del sistema en ausencia y presencia de la impureza.

En puntos cuánticos esféricos, la extensión del efecto del potencial confinante sobre E_b depende de la relación entre el radio R del QD y el radio efectivo de Bohr de la impureza. Suele distinguirse entre dos *regímenes de*

confinamiento: débil (cuando $R > a_0^*$) y fuerte (cuando $R < a_0^*$). A medida que transitamos desde el primero al segundo, el confinamiento afecta más intensamente a la densidad electrónica, provocando el aumento de la energía de enlace.

Sin embargo, un régimen de confinamiento espacial débil no asegura valores de E_b próximos a los del sólido extendido. Esto se debe a que, en nanoestructuras, una contribución importante a E_b proviene del confinamiento dieléctrico. Tomemos como ejemplo el caso de una impureza dadora situada en el centro de un punto cuántico. El potencial V_I generado por la impureza presenta en este caso una expresión sencilla. En unidades atómicas,

$$V_I(r) = \begin{cases} -\frac{1}{\varepsilon_{dot}r} - \left(\frac{1}{\varepsilon_{out}} - \frac{1}{\varepsilon_{dot}}\right) \frac{1}{R} & \text{si } r \leq R, \\ -\frac{1}{\varepsilon_{out}r} & \text{si } r > R. \end{cases} \quad (5.21)$$

El término proporcional a $1/R$ en (5.21) es el llamado potencial de polarización, efecto de las cargas inducidas por la impureza sobre la interfaz dieléctrica. Cuando $\varepsilon_{dot} > \varepsilon_{out}$ (cargas inducidas del mismo signo que el ion dador), este término provoca una estabilización adicional del electrón en el QD dopado, incrementando apreciablemente E_b . Si $\varepsilon_{dot} < \varepsilon_{out}$ se cumple lo contrario. Analizando la expresión (5.21) es inmediato concluir que: (i) El efecto del confinamiento dieléctrico aumenta a medida que disminuye R . (ii) Este efecto será máximo cuando la constante dieléctrica del medio externo sea la unidad, es decir, cuando el QD considerado se encuentre en aire o vacío.

Otro factor que influye notablemente sobre la energía de enlace es la posición relativa de la impureza dentro de la nanoestructura [215, 216, 217]. Sin embargo, hasta la fecha de publicación del trabajo expuesto en la presente sección, la investigación teórica de este efecto no había sido tratada de forma exhaustiva en la literatura. Los estudios llevados a cabo sobre dadores hidrogenoides en nanocristales empleaban aproximaciones variacionales en las que los efectos dieléctricos eran normalmente ignorados [216, 217, 218, 190, 219, 191, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226], o, alternativamente, métodos perturbacionales limitados a regímenes de confinamiento fuerte [193, 227, 228, 229, 230]. La obtención de soluciones exactas del sistema quedaba relegada al caso de impurezas centradas [231, 232, 233, 234]. Todos estos trabajos predicen la disminución de E_b con el descentrado del dador, que se atribuye a la mayor desestabilización que sufre el electrón a medida que la impureza atrae la densidad electrónica hacia la barrera de potencial confinante. Por su parte, las cargas de polarización simplemente

modulan el orden de energías de enlace en que este efecto tiene lugar.

La investigación expuesta a continuación aporta por primera vez soluciones exactas (numéricas) al problema de la dependencia de E_b con la posición del dador en QDs esféricos [27, 28], incluyendo los efectos de la discontinuidad dieléctrica con el entorno, la penetración de la densidad electrónica en la región de la barrera, y la diferente masa efectiva del electrón en los medios implicados. Sin embargo, se ha obviado el efecto de la no parabolicidad de la banda de conducción, debido a que únicamente incorpora correcciones cuantitativas y a que no estamos interesados en caracterizar materiales concretos más allá de la descripción de tendencias cualitativas generales. Para limitar el número de variables puestas en juego, seleccionamos como material externo del QD aire o vacío ($\varepsilon_{out} = m_{out}^* = 1$), pues éstos son los medios en que se espera que los efectos dieléctricos alcancen su mayor relevancia. Mostraremos que, en general, la combinación de las diferentes fuentes de confinamiento es fuertemente no aditiva, pudiendo conducir a situaciones en que la energía de enlace no es máxima en el centro del QD como se predecía hasta el momento. Discutiremos además el porqué de esta discrepancia con las aproximaciones más comúnmente empleadas. Finalizaremos la sección analizando la densidad de estados (DOS) en el *gap* inducida por la presencia de impurezas en las regiones cercanas a la superficie de nanocristales de TiO_2 [29], de importancia caudal en la interpretación del transporte en estas nanoestructuras.

5.4.1. Método

El Hamiltoniano electrónico dentro de la aproximación de masa efectiva y función envolvente es, para un QD en presencia de una impureza dadora y en unidades atómicas,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right) + V(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}) + V_s(\mathbf{r}). \quad (5.22)$$

donde \mathbf{r}_0 denota las coordenadas fijas del ion dador. Para QDs esféricos, el potencial de autopolarización $V_s(\mathbf{r})$ (cuya expresión se explicita en la sección 5.3), la masa efectiva del electrón $m^*(\mathbf{r})$ y el potencial confinante espacial $V(\mathbf{r})$ dependen exclusivamente de la coordenada radial del electrón:

$$m^*(\mathbf{r}) = \begin{cases} m_{dot} & \text{si } r \leq R \\ m_{out} & \text{si } r > R \end{cases} \quad (5.23)$$

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \leq R \\ V_0 & \text{si } r > R \end{cases} \quad (5.24)$$

donde V_0 coincide en nuestro caso (QD en aire o vacío) con la electroafinidad del material semiconductor. Sin embargo, la ubicación aleatoria del ion dador en el QD rompe la simetría esférica del problema. Sin pérdida de generalidad podemos restringir su ubicación al semieje $+z$, en la posición relativa $z_I = z_0/R$ (donde z_0 es la distancia de la impureza al centro del QD), y escribir V_I en términos de las coordenadas cilíndricas (ρ, z) del electrón. Para obtener la expresión de V_I particularizamos las ecuaciones (5.11)-(5.16) al caso de dos regiones $i, m = 1, 2$, y las reescribimos de un modo que resultará más conveniente para su análisis:

$$V_I^{1,1}(z_0; \rho, z) = \phi_A + \phi_B + \phi_C \quad r \leq R, \quad (5.25)$$

$$V_I^{1,2}(z_0; \rho, z) = \phi_D + \phi_E \quad r > R, \quad (5.26)$$

donde

$$\phi_A = -\frac{1}{\epsilon_{dot}} \sum_{l=0}^{\infty} P_l \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + \rho^2}} \right) \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l \frac{1}{r_{>}}, \quad (5.27)$$

$$\phi_B = -\left(\frac{1}{\epsilon_{out}} - \frac{1}{\epsilon_{dot}} \right) \frac{1}{R}, \quad (5.28)$$

$$\phi_C = -\frac{1}{\epsilon_{dot}} \sum_{l=1}^{\infty} P_l \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + \rho^2}} \right) \left\{ \frac{(l+1)(\epsilon_{dot} - \epsilon_{out})}{\epsilon_{out}(l+1) + \epsilon_{dot}l} \frac{1}{R} \left(\frac{r_{>}}{R} \frac{r_{<}}{R} \right)^l \right\}, \quad (5.29)$$

$$\phi_D = -\frac{1}{\epsilon_{out}} \frac{1}{r_{>}}, \quad (5.30)$$

$$\phi_E = -\frac{1}{\epsilon_{out}} \sum_{l=1}^{\infty} P_l \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + \rho^2}} \right) \frac{1}{r_{>}} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l \left\{ 1 + \frac{l(\epsilon_{out} - \epsilon_{dot})}{\epsilon_{out}(l+1) + \epsilon_{dot}l} \right\}, \quad (5.31)$$

siendo $r_{>}$ ($r_{<}$) el mayor (menor) valor entre $\sqrt{\rho^2 + z^2}$ y z_0 . En el interior del punto cuántico, ϕ_A es el término coulombiano directo (*bare Coulomb*), ϕ_B es el potencial de polarización correspondiente a una impureza centrada [ver Ec. (5.21)], y ϕ_C es la corrección al término de polarización por efecto del descentrado. En el medio externo, ϕ_D representa el potencial coulombiano de una impureza centrada, y ϕ_E su corrección debida al descentrado.

El cálculo exacto (numérico) exige evaluar los sumatorios de las expresiones anteriores hasta la convergencia. Ésta se alcanza sobradamente con un valor máximo de $l = 500$. Para asegurar la precisión del método, los polinomios de Legendre $P_l(x)$ se evalúan mediante la siguiente fórmula recurrente [235]:

$$P_l(x) = \frac{2l-1}{l}xP_{l-1}(x) - \frac{l-1}{l}P_{l-2}(x). \quad (5.32)$$

Finalmente, el primer término de la Ec. (5.22) es el operador hermítico de energía cinética propuesto por BenDaniel y Duke [44], cuya expresión en coordenadas cilíndricas ya ha sido expuesta en la sección 1.3 [Ec. (1.20)].

La integración numérica del hamiltoniano (5.22) en un mallado de discretización (ρ, z) permite obtener la energía y función de onda del estado fundamental electrónico para cada posible posición z_I de la impureza en el punto cuántico.

5.4.2. Fuentes de confinamiento

Con el objetivo de alcanzar un entendimiento más profundo de la dependencia de la energía de enlace con la ubicación de la impureza en el punto cuántico, dedicaremos esta sección al análisis del efecto que las distintas fuentes de confinamiento puestas en juego ejercen de forma aislada.

Como ya se expuso en el capítulo 2, el efecto más notable de la presencia de discontinuidades másicas es el de aumentar la densidad electrónica en aquella región de mayor masa efectiva. Lo que nos interesa en esta sección es la fuerza inductora de este efecto: la estabilización energética originada en esta zona por la menor energía cinética del electrón. En nuestro caso, esta zona es la región externa del QD (aire o vacío), pues, para la gran mayoría de los semiconductores, $m_{dot}^* < m_{out}^* = 1$. A medida que la impureza se sitúa más cerca de la frontera del QD, la cantidad de densidad electrónica que penetra en el medio externo es mayor, y por tanto la estabilización del estado fundamental electrónico por efecto de la discontinuidad másica aumenta. En otras palabras, la discontinuidad másica favorece el aumento de la energía de enlace con el descentrado.

Un razonamiento similar (ya expuesto anteriormente) permite concluir que el confinamiento espacial determinado por la electroafinidad del semi-

conductor inestabiliza el estado fundamental del sistema a medida que z_I aumenta, contribuyendo a la disminución de la energía de enlace con el descentrado.

La influencia del confinamiento dieléctrico requiere un análisis más exhaustivo. Para llevar a cabo este análisis nos apoyamos en cálculos, obtenidos mediante la metodología expuesta en la sección anterior, en los que se ha suprimido artificialmente los confinamientos espacial y másico. Consideramos, pues, un QD con $m^* = 0.2$, $R = 3$ nm y electroafinidad $EA = 0$ eV en un medio externo con la misma masa efectiva y con $\varepsilon_{out} = 1$, y calculamos la energía del estado fundamental electrónico en función de la constante dieléctrica del semiconductor ε_{dot} para diferentes valores del descentrado z_I de la impureza. Los resultados se muestran en la Fig. 5.4, donde las diferentes series corresponden a cálculos que incluyen, por un lado, Coulomb directo más polarización (S0), y por otro lado, la totalidad de los efectos dieléctricos, es decir, Coulomb directo, polarización y autopolarización (S1).

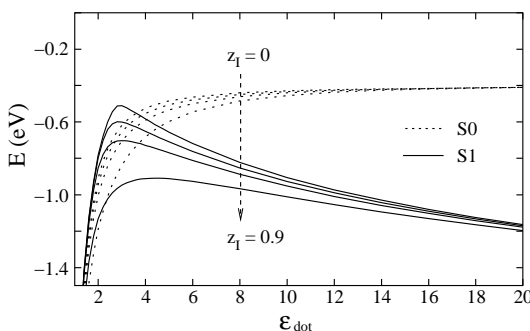


Figura 5.4: Energía del estado fundamental electrónico en función de la constante dieléctrica ε_{dot} de un QD esférico con $R = 3$ nm y $m_{dot}^* = 0.2$ en aire o vacío ($\varepsilon_{out} = 1$) en presencia de una impureza dadora y para diferentes descentrados de la misma (de arriba hacia abajo, $z_I = 0.0, 0.5, 0.7$ y 0.9). El origen de energías se ha situado en el fondo de la banda de conducción. Las líneas continuas (discontinuas) corresponden a cálculos en los que se incluye (excluye) los efectos de autopolarización. En todos los casos se han ignorado los efectos del confinamiento espacial y de la discontinuidad másica.

La convergencia de las energías correspondientes a todos los valores de z_I considerados (tanto en la serie S1 como en la S0) hacia un mismo valor en el límite $\varepsilon_{dot} = 1$ deriva del hecho que, en este límite, $\varepsilon_{dot} = \varepsilon_{out}$. Por tanto, los términos de polarización y autopolarización se anulan, y únicamente resta el potencial culómbico directo en el vacío, que conduce en todos los casos a

$$E = -13.6m^* = -2.72 \text{ eV}.$$

La energía también es independiente del descentrado en el otro límite, i.e., $\varepsilon_{dot} = \infty$, aunque en este caso las series S0 y S1 convergen hacia diferentes valores debido a que el potencial de autopolarización no se anula en este límite. La tendencia monótonica hacia este límite ya fue observada en QDs bajo régimen de confinamiento fuerte [229]. Cuando $\varepsilon_{dot} \rightarrow \infty$, el punto cuántico se comporta como un conductor. La carga q de la impureza resulta totalmente apantallada, mientras que la misma cantidad de carga q se distribuye uniformemente sobre la superficie esférica del QD. Por tanto, independientemente de la posición de la impureza, el potencial coulombico es constante en todo punto del interior del QD ($V_I^{1,1} = \frac{q}{\varepsilon_{out}R}$), y en el medio externo es análogo al producido por una impureza central ($V_I^{1,2} = \frac{q}{\varepsilon_{out}r}$)⁴. En otras palabras, un valor elevado de ε_{dot} conduce a un potencial que presenta una baja sensibilidad al descentrado de la impureza, con un límite $\varepsilon_{dot} \rightarrow \infty$ en el que la insensibilidad es total.

La región central de la Fig. 5.4 suscita mayor interés, pues es aquí donde se encontrarán los casos reales. En ésta se observa que el descentrado de la impureza estabiliza la energía del sistema. Por motivos de claridad expositiva, obviamos de momento la influencia del potencial de autopolarización, y nos concentramos en la serie S0 y en las expresiones (5.25)-(5.31) correspondientes al potencial generado por la impureza. Las correcciones a la energía provenientes de los términos ϕ_C y ϕ_E [Ecs. (5.29) y (5.31) respectivamente]⁵ son negativas (estabilizantes), y su acción aumenta con el descentrado. $|\phi_E|$ decrece monótonicamente con ε_{dot} , mientras que $|\phi_C|$ alcanza un máximo en las proximidades de $\varepsilon_{dot} = 3$. La combinación de ambas contribuciones produce un máximo en las diferencias de energía entre los casos de impureza centrada y descentrada para constantes dieléctricas cercanas a $\varepsilon_{dot} = 3$. Con objeto de mostrar cómo el descentrado produce una estabilización efectiva del estado electrónico, se ha representado en la figura 5.5 la sección $\rho = 0$ del potencial coulombico (excluyendo ϕ_A) para una impureza centrada ($z_I = 0$) y una descentrada ($z_I = 0.7$).

La autopolarización aumenta las diferencias de energía entre impurezas

⁴Estas expresiones pueden obtenerse como límite de las ecuaciones (5.25)-(5.31), para las que se obtiene $\phi_A = \phi_C = \phi_E = 0$, $\phi_B = -\frac{1}{\varepsilon_{out}R}$ y $\phi_D = -\frac{1}{\varepsilon_{out}r}$.

⁵Es importante recordar que estos términos son los que modifican el potencial de polarización por efecto del descentrado.

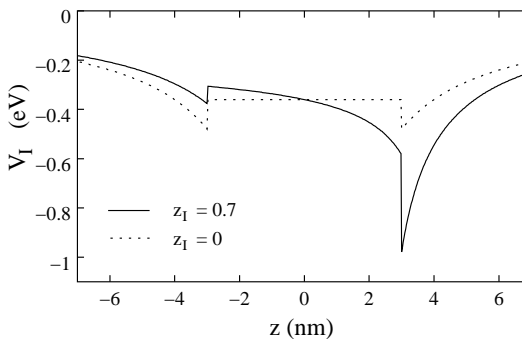


Figura 5.5: Sección $\rho = 0$ del potencial coulombico [Ecs. (5.25)-(5.26)], excluyendo ϕ_A , correspondiente a una impureza centrada ($z_I = 0$, línea discontinua) y a una descentrada ($z_I = 0.7$, línea continua) en un QD esférico con $R = 3$ nm, $\varepsilon_{dot} = 4$ en aire o vacío ($\varepsilon_{out} = 1$).

centradas y descentradas (serie S1 de la Fig. 5.4). A medida que z_I aumenta, también lo hace la cantidad de densidad electrónica presente en la región externa, donde ejerce su influencia el pozo estabilizante del potencial de autopolarización. Estas diferencias se verán incrementadas si tomamos en consideración la discontinuidad másica. La figura 5.6(a) muestra este efecto, producido al emplear una masa efectiva más realista para el medio externo ($m_{out}^* = 1$). Sin embargo, estos efectos pueden verse reducidos drásticamente por el confinamiento espacial, debido a que éste limita la capacidad de la función de onda para promocionar densidad electrónica a la región externa (véase la Fig. 5.7). En otras palabras, los efectos del potencial de autopolarización, de la discontinuidad másica, y del potencial confinante espacial son altamente no aditivos. Las consecuencias de esta falta de aditividad serán expuestas en las siguientes secciones.

Para finalizar esta sección, es conveniente hacer un último comentario acerca de las condiciones en que la capacidad de estabilización por efecto del descentrado será mayor. La figura 5.6(b) es análoga a la figura 5.4, pero en este caso se ha disminuido la masa efectiva del electrón en el QD hasta $m_{dot}^* = 0.05$. Aunque el potencial coulombico es el mismo en ambas figuras, una masa efectiva menor provoca una mayor extensión de la función de onda en el QD, debido a que aumenta el radio efectivo de Bohr. Esto reduce el efecto estabilizante de ϕ_C y ϕ_E sobre la energía total, y en consecuencia disminuyen las diferencias de energía entre impurezas centradas y descentradas. El efecto es el mismo al que conduce el aumento de ε_{dot} , lo que nos

permite concluir que el tránsito desde un régimen de confinamiento débil a uno fuerte, bien debido a la disminución de m_{dot}^* , bien al aumento de ϵ_{dot} , reduce la capacidad de estabilización por efecto del descentrado.

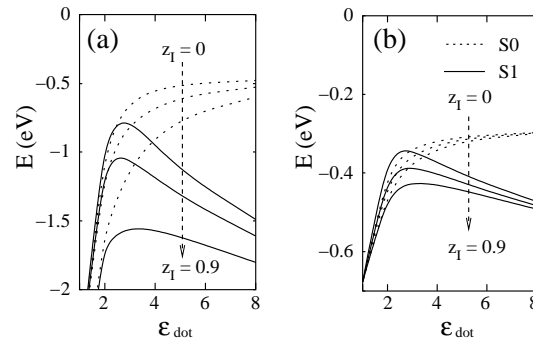


Figura 5.6: Misma representación que en la figura 5.4 pero tomando (a) $m_{out}^* = 1$, y (b) $m_{dot}^* = m_{out}^* = 0.05$. En las posiciones indicadas por la flecha auxiliar, las diferentes líneas S0 y S1 corresponden, de arriba hacia abajo, a $z_I = 0.0, 0.7$ y 0.9 .

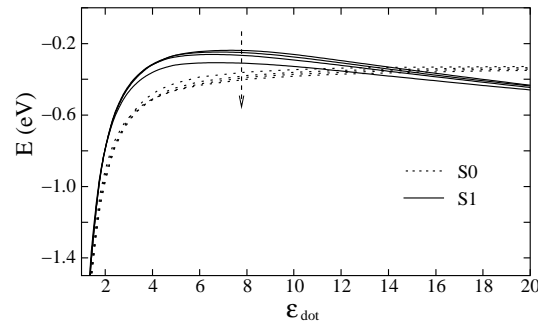


Figura 5.7: Misma representación que en la figura 5.4 pero tomando una altura del potencial confinante espacial $V_0 = 1$ eV. En la posición indicada por la flecha auxiliar, las líneas continuas (cálculos S1) corresponden, de arriba hacia abajo, a $z_I = 0.0, 0.5, 0.7$ y 0.9 , y las línea discontinuas (cálculos S0) a los mismos valores de z_I pero en orden inverso.

5.4.3. Descentrado de una impureza hidrogenoide en un nanocrystal de SiO₂: Un caso paradigmático de régimen de confinamiento débil

Como se apuntó al comienzo de la sección, la literatura contempla numerosos cálculos de las energías del estado fundamental y de enlace de impurezas dadoras (centradas y descentradas) en puntos cuánticos, modelizados mediante potenciales confinantes de tipo parabólico y escalón (tanto con barrera finita como infinita) [216, 217, 218, 220, 221, 222, 223, 225]. Todos estos trabajos abordan sistemas en que las discontinuidades dieléctricas son pequeñas, razón por la que ignoran los efectos de polarización y autopolarización. Otra característica común de estos trabajos es que incluyen situaciones en que los sistemas bajo estudio se encuentran en régimen de confinamiento débil, donde los métodos perturbacionales no son adecuados, de modo que la aproximación variacional es una buena alternativa.

La conclusión general obtenida de estos estudios es la disminución de E_b con el descentrado de la impureza, atribuida al efecto desestabilizante del potencial confinante espacial. Sin embargo, las evidencias presentadas en la sección 5.4.2 hacen sospechar que determinados sistemas podrían presentar una tendencia opuesta. Veámos que, para un nanocrystal dopado en aire o vacío, los confinamientos dieléctrico y másico promueven la estabilización del estado fundamental electrónico con el aumento de z_I (sobre todo en régimen de confinamiento débil), y que la mayor variación de energía frente a z_I se produce para valores de la constante dieléctrica $\varepsilon_{dot} \approx 3$. Por tanto, el estudio de un nanocrystal de SiO₂ (de constante dieléctrica $\varepsilon_{dot} = 4$ [228]) puede resultar de interés. Consideramos por tanto un QD esférico de SiO₂ en aire, con $R = 3$ nm, masa efectiva $m_{dot}^* = 0.5$ [236] y electroafinidad $EA = 0.9$ eV [237]. El radio efectivo de Bohr es por tanto $a_0^* = \frac{\varepsilon}{m^*} a_0 = 4.2 \text{ \AA} \ll R$, por lo que el régimen de confinamiento es claramente débil.

La figura 5.8(a) muestra los resultados obtenidos de energía de enlace frente a z_I para el sistema considerado. Al igual que en la sección 5.4.2, llevamos a cabo dos series de cálculos de E_b en función de z_I : S0, que excluye el efecto del potencial de autopolarización, y S1, que considera la totalidad de los efectos dieléctricos. En estos cálculos se ha asumido que la altura de la barrera de potencial coincide con la electroafinidad del material [238, 239]. Como se sospechaba, la figura evidencia un aumento de E_b con el descentrado, justamente el comportamiento opuesto al generalmente aceptado. A pesar del efecto desestabilizante del potencial confinante espacial,

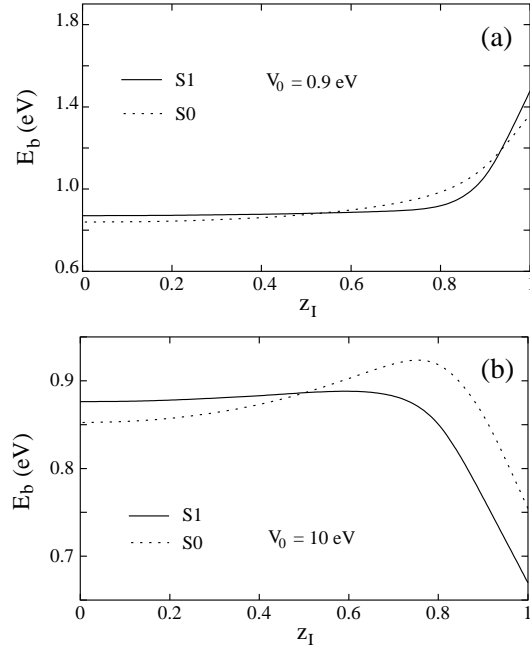


Figura 5.8: (a) Energía de enlace E_b frente al descentrado z_I de la impureza correspondiente a un QD esférico de SiO_2 con $R = 3$ nm en aire o vacío ($m_{out}^* = \varepsilon_{out} = 1$). Los cálculos se han realizado tanto considerando (S1, líneas continuas) como ignorando (S0, líneas discontinuas) la contribución de la autopolarización. Los parámetros del SiO_2 se especifican en el texto. (b) Igual que (a) pero para $V_0 = 10$ eV.

su interrelación con los confinamientos másico y dieléctrico conduce a una estabilización con el aumento de z_I .

Podría pensarse que el valor relativamente pequeño de la electroafinidad del SiO_2 ($EA = 0.9$ eV) y, por tanto, de la altura de la barrera de potencial confinante, puede ser la razón del comportamiento anómalo de E_b frente a z_I obtenido. Así pues, repetimos los cálculos anteriores, pero esta vez incrementamos artificialmente la barrera de potencial hasta 10 eV (muy superior a la de la mayoría de los semiconductores). Los resultados, mostrados en la figura 5.8(b), revelan que el comportamiento de E_b en este caso sigue siendo cualitativamente distinto al obtenido en trabajos anteriores. Desde $z_I = 0$ hasta $z_I \approx 0.7$, E_b aumenta (la densidad electrónica apenas siente la barrera en este intervalo), mientras que para valores mayores de z_I disminuye. En la sección 5.4.5 discutiremos con mayor detalle la interrelación de los distintos

factores que determinan E_b .

5.4.4. Régimen de confinamiento fuerte: Cálculo exacto frente a la aproximación perturbacional

Nanocristales de pequeño tamaño constituidos por materiales con alta constante dieléctrica y baja masa efectiva se encuentran en régimen de confinamiento fuerte ($R < a_0^*$). Para el cálculo de energías de enlace en estos nanocristales, Ferreyra et al. [228, 230] desarrollaron la denominada *aproximación de confinamiento fuerte* (*strong confinement approach*, SCA)⁶, que tiene en consideración la influencia del confinamiento dieléctrico. Dichos autores estudiaron la energía de enlace en QDs dopados con impurezas centradas y descentradas, empleando dos modelos distintos de confinamiento espacial infinito: parabólico y de tipo escalón. Sus estudios muestran que la aproximación de confinamiento fuerte proporciona buenos resultados en todos los casos estudiados, para los que se obtiene la misma tendencia que en los cálculos variacionales citados en la sección anterior: E_b decrece a medida que la impureza se sitúa más próxima a la superficie del QD.

Tratamos a continuación de testear si la SCA es susceptible de ser generalizada al caso (más realista) de potenciales de confinamiento espacial finitos de tipo escalón. Llevamos a cabo los mismos cálculos que en la sección anterior (SiO₂ en vacío o aire), pero en esta ocasión reducimos artificialmente la masa efectiva a $m_{dot}^* = 0.05$ para entrar en el régimen de confinamiento fuerte. Los resultados se muestran en la figura 5.9(a). Si el cálculo exacto se realiza excluyendo la autoenergía (serie S0), E_b resulta casi insensible al descentrado, lo que no ocurre cuando se incluyen los efectos de autopolarización (serie S1). Esto se debe a que, para valores de $z_I > 0.7$, el pozo del potencial de autopolarización atrae parte de la densidad electrónica hacia sí, estabilizando la energía del QD dopado y provocando por tanto un aumento sustancial de E_b . Las diferencias encontradas entre los cálculos S0 y S1, junto con el hecho que la energía de enlace exacta aumente con z_I , auguran que la estimación perturbacional a primer orden que propone la SCA no será apropiada en este caso. Por una parte, el potencial de autopolarización V_s no contribuye al valor de E_b a primer orden de perturbación y, por otra parte, el término coulombico V_I siempre conduce a una reducción de E_b frente al

⁶Básicamente, esta aproximación consiste en una estimación perturbacional de primer orden de E_b , que emplea el estado fundamental $1s$ del QD sin impureza (y en ausencia del potencial de autopolarización) como función de onda de orden cero.

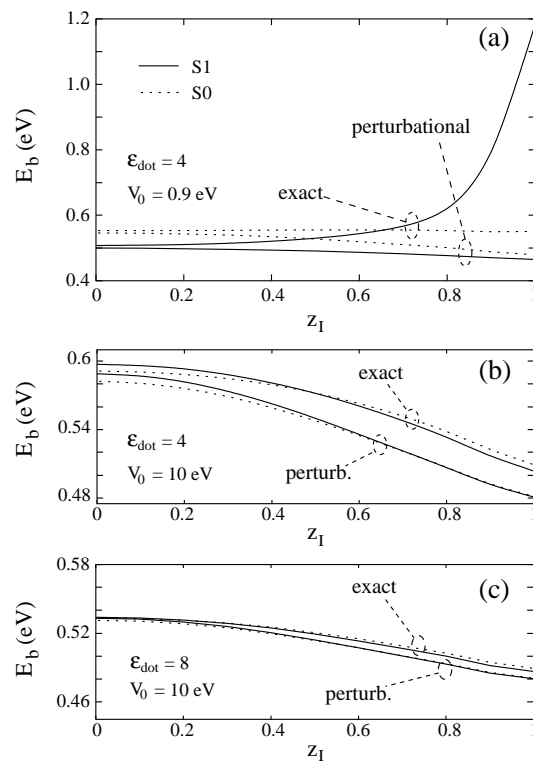


Figura 5.9: (a) Cálculo exacto y estimación perturbacional a primer orden de la energía de enlace E_b frente al descentrado z_I para un QD esférico con $R = 3$ nm en aire o vacío ($m_{dot}^* = 0.05$, $m_{out}^* = 1$, $\epsilon_{dot} = 4$, $\epsilon_{out} = 1$ y $V_0 = 0.9$ eV). Los cálculos S1 (líneas continuas) incluyen la contribución de la autopolarización, mientras que los S0 (líneas discontinuas) la excluyen. Las funciones de orden cero empleadas en los cálculos perturbacionales corresponden a las del punto cuántico libre de impureza en presencia y ausencia del potencial de autopolarización, respectivamente. (b) Igual que (a), pero con $V_0 = 10$ eV y $\epsilon_{dot} = 4$. (c) Igual que (a) pero con $V_0 = 10$ eV y $\epsilon_{dot} = 8$.

descentrado bajo esta aproximación [228, 229]. Esta última predicción puede explicarse del siguiente modo: En la aproximación de confinamiento fuerte, E_b se calcula como el valor expectación, con signo contrario, del potencial V_I [Ecs. (5.25)-(5.31)] en el estado fundamental $1s$ del QD sin impureza. La parte angular de la función de onda correspondiente es simplemente una constante $Y_0^0(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$, por lo que, en la integral a evaluar, únicamente los términos P_l de V_I contienen las variables angulares (θ, ϕ) . Considerando que los polinomios de Legendre pueden expresarse como [235]:

$$P_l \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + \rho^2}} \right) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^m(\theta_0, \phi_0)^* Y_l^m(\theta, \phi), \quad (5.33)$$

donde (θ_0, ϕ_0) son las coordenadas angulares (fijas) de la impureza, y que

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \langle Y_l^m(\theta, \phi) \rangle = \langle lm|00 \rangle = \delta_{l,0} \delta_{m,0}, \quad (5.34)$$

se obtiene que

$$\left\langle P_l \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + \rho^2}} \right) \right\rangle = 4\pi \delta_{l,0} \delta_{m,0}. \quad (5.35)$$

Así pues, únicamente los términos $l = 0$ de las ecuaciones (5.25)-(5.31) contribuyen a la estimación perturbacional a primer orden de E_b . El resultado es análogo al que se obtendría si V_I se redujese a

$$V_I^{1,1}(l=0) = -\frac{1}{\epsilon_{dot} r_>} - \left(\frac{1}{\epsilon_{out}} - \frac{1}{\epsilon_{dot}} \right) \frac{1}{R}, \quad r \leq R \quad (5.36)$$

$$V_I^{1,2}(l=0) = -\frac{1}{\epsilon_{out} r_>}, \quad r > R \quad (5.37)$$

donde $r_> = r$ si $r > z_0$ y $r_> = z_0$ si $r < z_0$, siendo r la coordenada radial del electrón y z_0 la de la impureza. En otras palabras, únicamente $V_I^{1,1}$ depende de la posición de la impureza, y esta dependencia (menor $|V_I^{1,1}|$ cuanto mayor es z_0) conduce siempre a una disminución de E_b frente a z_I . La figura 5.10, que representa de forma esquemática el potencial efectivo expresado por las ecuaciones (5.36)-(5.37), permite inferir de forma visual este resultado.

El razonamiento anterior también ayuda a entender porqué la aproximación perturbacional funciona adecuadamente para impurezas centradas ($z_I = 0$), mientras que se deteriora con el aumento de z_I [ver figura 5.9(a)].

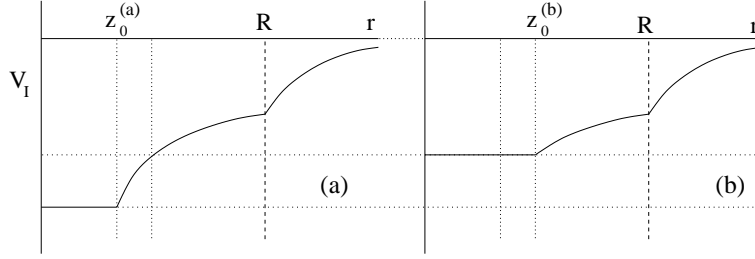


Figura 5.10: Representación esquemática del potencial V_I efectivo, Ecs. (5.36)-(5.37), para dos diferentes valores del descentrado, siendo $z_0^{(a)} < z_0^{(b)}$.

De hecho, si $z_I = 0$, las ecuaciones (5.25)-(5.31) se reducen a las ecuaciones (5.36) y (5.37), de modo que el cálculo del valor expectación no desprecia en este caso ningún término proveniente de mayores órdenes de perturbación. Este no es el caso si $z_I \neq 0$.

Podemos describir los resultados de la figura 5.9(a) como un balance entre los efectos del potencial de polarización (estabilizante) y del potencial confinante espacial (desestabilizante), de modo que E_b resulta prácticamente insensible al descentrado [ver serie S0 en la figura 5.9(a)]. Sin embargo, cuando la autoenergía (estabilizante) entra en juego el efecto neto es un aumento de E_b frente a z_I . Esta situación podría invertirse incrementando el potencial confinante espacial. Este es el caso mostrado en la figura 5.9(b), donde se ha tomado una barrera de potencial de 10 eV, suficientemente elevada como para que el estado fundamental la sienta como infinita. En estas condiciones, la aproximación de confinamiento fuerte funciona bien incluso para valores de z_I cercanos a la unidad. Se observa además que la autoenergía apenas tiene efecto sobre E_b .

La función de onda numérica muestra que la elevada barrera del potencial confinante impide la presencia de densidad electrónica más allá de la frontera del QD. Así, dos efectos estabilizantes quedan anulados: por un lado, el producido por el pozo del potencial de autopolarización y, por otro lado, el resultante de la discontinuidad másica. Por tanto, las pequeñas diferencias observadas entre los cálculos exactos y perturbacionales de E_b provienen del término de corrección a la polarización por efecto del descentrado ϕ_C , ecuación (5.29), cuya contribución a E_b a primer orden de perturbación es cero, pero que, obviamente, ejerce una contribución no nula a la energía de enlace exacta si $z_I \neq 0$.

En la sección 5.4.2 se mostró que la sensibilidad de E_b a un cambio en z_I es máxima en torno a $\varepsilon_{dot} = 3$, lo que está conectado con el hecho que $|\phi_C|$ presenta también un máximo en torno a este valor. Puesto que en los cálculos anteriores $\varepsilon_{dot} = 4$, es de esperar que un valor mayor de ε_{dot} se traduzca en un valor menor de $|\phi_C|$ y, por tanto, en una mayor exactitud de la aproximación perturbacional. Este hecho se muestra en la figura 5.9(c).

5.4.5. Energía de enlace y potencial confinante

En las secciones anteriores se han mostrado tres perfiles diferentes de E_b frente a z_I . Aunque la alta no aditividad de los factores que determinan E_b no nos permite establecer tendencias universales, en esta sección mostraremos que los mencionados perfiles corresponden a los tres posibles *regímenes de comportamiento* que podemos encontrar en función de la altura de la barrera de potencial confinante. Nos referiremos a ellos como regímenes de comportamiento *bajo*, *medio* y *alto*, aunque los límites entre regímenes consecutivos (i.e., la altura de la barrera de potencial correspondiente) dependen en gran medida del resto de factores (las constantes dieléctricas ε_{dot} y ε_{out} , y las masas efectivas m_{dot}^* y m_{out}^*).

Para disminuir el número de variables puestas en juego fijamos la masa efectiva del QD a $m_{dot}^* = 0.2$, y llevamos a cabo tres series de cálculos, cada una de ellas para un valor distinto de la constante dieléctrica del QD: $\varepsilon_{dot} = 16$ (elevada, como ε_{Ge}), $\varepsilon_{dot} = 8$ (media, como ε_{ZnO}), y $\varepsilon_{dot} = 4$ (baja, como ε_{SiO_2}). Representamos E_b frente a la altura V_0 de la barrera de potencial confinante espacial, desde valores cercanos a cero hasta 4 eV (lo que cubre la mayoría de los semiconductores), para diferentes valores del descentrado ($z_I = 0, 0.4, 0.6, 0.8$ y 0.9). Finalmente, y con el objetivo de estudiar el efecto de la autoenergía, llevamos a cabo dos series de cálculos: la serie S0, que excluye el potencial de autopolarización, y la S1, que incluye todos los efectos dieléctricos. El radio del nanocristal, al igual que en las secciones previas, lo fijamos a $R = 3$ nm.

La figura 5.11(a) muestra los resultados para $\varepsilon_{dot} = 4$, donde pueden verse los regímenes de comportamiento mencionados. En el rango $0 < V_0 < 1.6$ eV $E_b(z_I)$ es una función creciente, en el rango $V_0 > 2.5$ eV $E_b(z_I)$ es decreciente y, finalmente, en la región intermedia $1.6 < V_0 < 2.5$ eV, E_b crece con z_I , alcanza un máximo y luego decrece. Esta figura también revela que la autopolarización es crucial para determinar las regiones con distinto

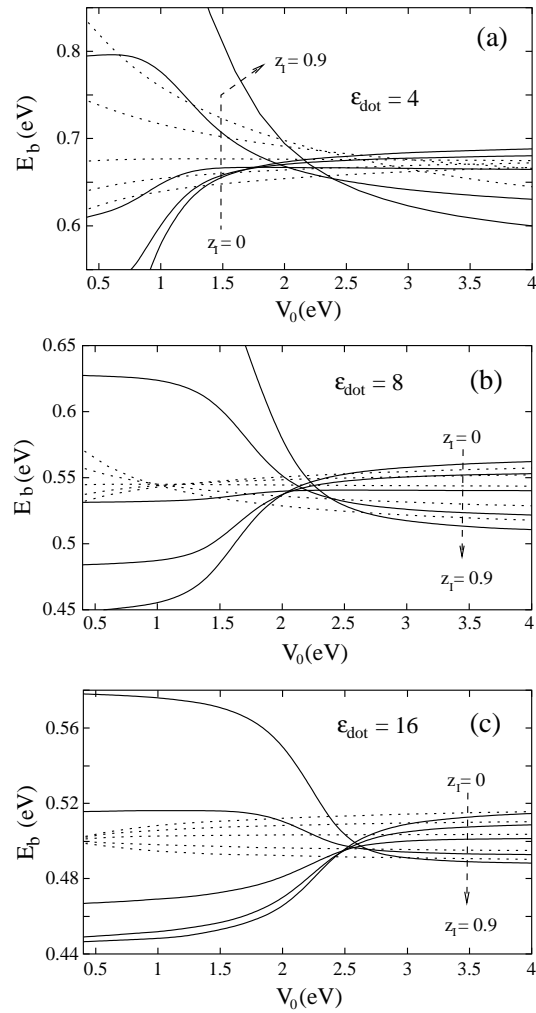


Figura 5.11: (a) Energía de enlace en función de la altura V_0 del potencial confinante espacial correspondiente a un QD esférico con $R = 3\text{nm}$, $\epsilon_{dot} = 4$ y $m_{dot}^* = 0.2$ en aire o vacío ($m_{out}^* = \epsilon_{out} = 1$). Se muestran los resultados para $z_I = 0.0, 0.4, 0.6, 0.8$ y 0.9 , en el orden indicado por la flecha auxiliar. Las líneas continuas (discontinuas) corresponden a cálculos en los que se incluye (excluye) los efectos de autopolarización. (b) Igual que (a), pero para $\epsilon_{dot} = 8$. (c) Igual que (a), pero para $\epsilon_{dot} = 16$.

régimen de comportamiento. Así, los cálculos S0 predicen una región baja entre $0 < V_0 < 2.2$ eV y una media que se extiende desde 2.2 hasta $V_0 > 4$ eV, el mayor de los potenciales incluidos en nuestros cálculos.

Es importante notar que la masa efectiva $m_{dot}^* = 0.2$ y la constante dieléctrica $\varepsilon_{dot} = 4$ empleadas en los cálculos representados en la figura 5.11(a) proporcionan un radio efectivo de Bohr $a_0^* = 10.5$ Å, por lo que nos encontramos en régimen de confinamiento débil. Aun así, encontramos aquí los tres posibles regímenes de comportamiento.

Las siguientes dos series de cálculos (para $\varepsilon_{dot} = 8$ y $\varepsilon_{dot} = 16$) representan un tránsito hacia el régimen de confinamiento fuerte ($a_0^* = 2.1$ nm y $a_0^* = 4.2$ nm frente a $R = 3$ nm, respectivamente). Los resultados se muestran en las figuras 5.11(b) y 5.11(c). De nuevo se obtienen los tres regímenes de comportamiento. Como característica más destacable encontramos que al aumentar ε_{dot} se produce una contracción de la región intermedia. Para valores elevados de ε_{dot} prácticamente desaparece, convirtiéndose casi en un punto entre los regímenes de comportamiento bajo y alto. Así pues, para constantes dieléctricas elevadas es posible encontrar un potencial V_0 para el que E_b es independiente de z_I . Este resultado puede resultar de utilidad en aplicaciones tecnológicas; puesto que las propiedades electrónicas dependen de la localización de las impurezas en el QD, y puesto que éstas aparecen en principio distribuidas al azar, su presencia es más bien una molestia que una variable de control tecnológico. Sin embargo, el dopaje con impurezas en un sistema cuyas propiedades son independientes del descentrado puede ser de gran utilidad en el diseño de dispositivos nanoelectrónicos.

Por último, conviene subrayar otro resultado de interés que se hace patente en las figuras 5.11(a)-(c): el potencial de autopolarización ejerce una gran influencia sobre E_b en el régimen de comportamiento bajo, mientras que su influencia es pequeña para potenciales altos. Esto significa, desde un punto de vista práctico, que no deben emplearse estimaciones perturbacionales de la autoenergía en los regímenes de comportamiento bajo y medio, con la dificultad adicional de que, en general, las fronteras de estas regiones no pueden ser establecidas. La fiabilidad de las estimaciones perturbacionales a primer orden de E_b publicadas hasta la fecha está conectada con el escaso papel que desempeña la autoenergía sobre E_b cuando se emplean modelos de confinamiento espacial infinito [193, 227, 228, 229, 230].

5.4.6. Densidad de estados electrónicos en el *gap* de energía inducidos por impurezas en puntos cuánticos de TiO₂

Las nanoestructuras compuestas por óxidos cristalinos porosos han suscitado un gran interés en los últimos años debido a sus numerosas aplicaciones tecnológicas. Uno de los sistemas más estudiados está basado en ensamblajes de nanopartículas de TiO₂ que forman finas películas porosas. Estas estructuras destacan como posibles componentes esenciales de una gran variedad de dispositivos. Celdas solares, sensores o fotocatalizadores son algunas de sus aplicaciones potenciales [240, 241]. Puesto que estas aplicaciones implican transporte electrónico a través de la red semiconductor, el entendimiento en detalle de la distribución y naturaleza de sus estados electrónicos resulta de extrema importancia [242].

Aunque los métodos más avanzados de síntesis de nanocristales permiten un riguroso control sobre su forma y tamaño, las aplicaciones citadas anteriormente no demandan un control tan exigente. Así pues, la estructura energética discreta que caracteriza al confinamiento cero-dimensional resulta difícilmente detectable en estas estructuras debido a la inherente dispersión de tamaños y a la presencia de impurezas [243, 244], ambas estrechamente vinculadas a los métodos de síntesis empleados. Es por ello que la densidad de estados (*density of states*, DOS) en estos sistemas presenta un perfil aparentemente continuo, cuyos detalles son clave en la descripción de las propiedades de transporte (y por tanto en el rendimiento) de los dispositivos de los que forman parte [245, 246]. Diversos estudios experimentales [247, 245, 246, 248, 249, 242] coinciden en la existencia de una distribución exponencial de estados en el *gap* de energía (*band tailing*) de la forma

$$g(E) = \frac{N}{E_0} \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right), \quad (5.38)$$

donde E representa la energía, que se toma igual a cero en el fondo de la banda de conducción del TiO₂ y decrece a medida que nos adentramos en el *gap*, N corresponde a la densidad total de estados en el *gap*, y E_0 determina la anchura de la distribución. E_0 suele tomar valores entre 30 y 100 meV [249, 247, 245], y N resulta del orden de 10^{19} - 10^{20} cm⁻³ [249, 242]. Este tipo de distribución de estados en el *gap* ha sido extensamente utilizado en la interpretación de las características del transporte electrónico [250, 251, 252], aunque su naturaleza es todavía objeto de debate [253, 254].

Una propiedad de estos sistemas nanoestructurados de TiO₂ que carece

aún de explicación teórica es la dependencia de su DOS con la temperatura. De hecho, se ha observado que la anchura E_0 de la distribución de estados del *gap* aumenta con la temperatura [255, 256, 257, 242]. Este hecho experimental hace pensar que la DOS podría ser afectada por variaciones de los parámetros subyacentes, tales como las constantes dieléctricas del TiO_2 y el medio externo, inducidas por el cambio de temperatura. Cabe decir que la fuerte dependencia de la permitividad del TiO_2 con la temperatura es un fenómeno bien conocido [258].

En el seno de semiconductores extendidos, las impurezas pueden inducir *band tailing* como consecuencia de las interacciones coulombicas locales y dislocaciones de la red [259]. A continuación analizamos la influencia del confinamiento nanométrico y la dispersión de tamaños sobre la distribución de la densidad de estados en el *gap* de energía de nanocristales esféricos de TiO_2 en aire, afectados por la presencia de impurezas en las proximidades de su superficie⁷. Incorporamos además el efecto de la temperatura a través de la variación de la constante dieléctrica del TiO_2 [258].

Los tamaños característicos de las partículas empleadas en las aplicaciones citadas anteriormente están en el rango de 10 a 40 nm [242]. Por tanto, fijamos para nuestros cálculos un diámetro representativo de estas partículas de 20 nm. La figura 5.12 muestra la zona de baja energía del espectro electrónico del nanocristal (concretamente los estados cuya energía se localiza en la región del *gap*) en presencia de una impureza dadora hidrogenoide y en función de la constante dieléctrica del punto cuantico $\varepsilon_{\text{TiO}_2}$. La impureza se ha situado en las proximidades de la superficie, a 9 nm del centro del QD. El origen de energías se ha fijado en el fondo de la banda de conducción del TiO_2 , y los valores de constante dieléctrica cubren un rango que va desde $\varepsilon_{\text{TiO}_2} = 6$ (correspondiente a un régimen de alta temperatura) hasta 60 (baja temperatura) [258, 260]. La masa efectiva del TiO_2 empleada es $m_{\text{TiO}_2}^* = 1$ [261], y la altura del potencial confinante espacial V_0 se ha asumido igual a la electroafinidad del semiconductor, $EA = 3.9$ eV [237].

La constante dieléctrica del TiO_2 disminuye al incrementar la temperatura. En consecuencia, la capacidad estabilizante del potencial coulombico aumenta, provocando una mayor penetración de los estados electrónicos en

⁷Los métodos de síntesis empleados en la obtención de TiO_2 nanoestructurado favorecen la generación de impurezas cercanas a la superficie de los nanocristales. En cualquier caso, aunque la generación de impurezas fuese equiprobable en todo el volumen de la partícula, el dopaje superficial sería estadísticamente el predominante.

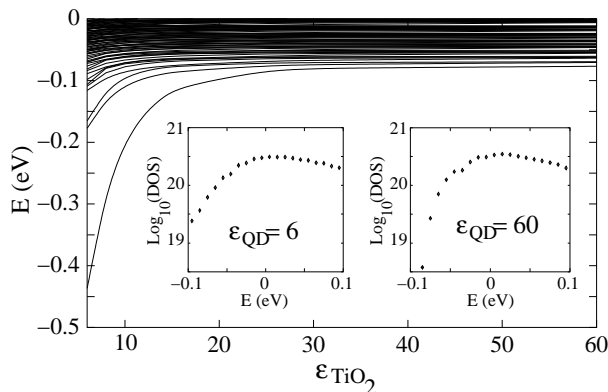


Figura 5.12: Niveles de energía monoeléctronica de un nanocristal esférico de TiO_2 de 10 nm de radio con una impureza dadora hidrogenoide situada a 9 nm de su centro, en función de la constante dieléctrica del QD. Los paneles muestran la representación logarítmica de la densidad de estados (en $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$) en las proximidades de la banda de conducción para una distribución estadística de QDs (radio medio 10 nm, dispersión 10% y porosidad de la muestra 50%) y dos valores diferentes de ϵ_{TiO_2} . En todos los casos, el medio externo es aire o vacío.

el *gap* (véase la figura 5.12). La representación de las funciones de onda correspondientes muestra que, en general, la densidad de carga asociada a estos estados del *gap* se extiende sobre todo el volumen del QD. Únicamente en el caso de los estados de más baja energía (y sólo para constantes dieléctricas menores a 15 aproximadamente) la densidad de carga se localiza en unas pocas celdas unidad alrededor de la posición de la impureza. Esta observación podría tener implicaciones importantes sobre el problema del transporte electrónico en películas de TiO_2 nanoestructurado. La deslocalización de la densidad electrónica sobre el volumen del QD sugiere que el movimiento de largo alcance del electrón podría estar determinado principalmente por discontinuidades energéticas entre partículas vecinas, más que por efectos asociados a desplazamientos internos en el QD.

La estructura energética no muestra cambios apreciables en la región de constantes dieléctricas superiores a 25. De hecho, para valores de ϵ_{TiO_2} tan altos como 60, todavía un gran número de estados penetra en el *gap* de energía. El campo eléctrico generado por una carga en un sistema dieléctrico puede ser descrito formalmente por aquél producido por una distribución de carga efectiva en el vacío. En nuestro caso, la carga efectiva localizada en la posición de la impureza (responsable del término de Coulomb directo)

es proporcional a $1/\varepsilon_{TiO_2}$, mientras que la carga inducida en la superficie (relacionada con los términos de polarización) escala como $1 - 1/\varepsilon_{TiO_2}$. Así pues, podemos entender el efecto del aumento de la constante dieléctrica del QD como una transferencia de carga efectiva desde la posición de la impureza hasta la superficie del QD. A medida que ε_{TiO_2} aumenta, la capacidad del término de Coulomb directo para localizar al electrón en las cercanías de la impureza disminuye, y con ella la estabilización energética de los estados asociados. Sin embargo, el aumento de las cargas de polarización aún puede estabilizar los estados electrónicos, haciéndolos penetrar en el *gap* de energía. Puesto que las cargas de polarización se distribuyen sobre toda la superficie del QD, estos estados se extienden sobre todo su volumen, en lugar de localizarse en los alrededores de la impureza.

La diferente penetración de los estados en el *gap* de energía también se refleja en el perfil de la densidad de estados. Las inclusiones de la figura 5.12 muestran la DOS calculada para $\varepsilon_{TiO_2} = 6$ (alta temperatura, panel izquierdo) y para $\varepsilon_{TiO_2} = 60$ (baja temperatura, panel derecho)⁸. Se ha asumido en estos cálculos una distribución estadística de QDs esféricos con un radio medio de 10 nm y una dispersión del 10 %, en una muestra con una porosidad del 50 % (parámetros usuales en aplicaciones tecnológicas). En ambos casos ($\varepsilon_{TiO_2} = 6$ y $\varepsilon_{TiO_2} = 60$), la densidad de estados muestra un máximo en las proximidades del fondo de la banda de conducción. Éste es consecuencia de la competición entre dos tipos distintos de confinamiento: el confinamiento espacial del QD y el confinamiento coulombico de la impureza. Los estados más profundamente localizados en el *gap* están influenciados mayoritariamente por los términos coulombicos, generando una DOS que aumenta con la energía. Por el contrario, los estados más excitados están dominados por el confinamiento espacial, con lo que la situación se revierte: la DOS decrece con la energía. El rango de energías caracterizado por el máximo de la DOS podría ser entendido como la región de transición entre ambos regímenes.

Resulta evidente que los perfiles calculados en el *gap* de energía no se ajustan a una ley exponencial [Ec. (5.38)], si bien son similares a los observados experimentalmente en las proximidades del fondo de la banda de conducción [249]. El modelo exponencial [Ec. (5.38)] permite caracterizar la distribución de estados mediante un parámetro constante E_0 , inversa-

⁸Ambos paneles muestran la DOS en un rango de energías desde -0.1 hasta 0.1 eV. Aunque la figura 5.12 muestra que para $\varepsilon_{TiO_2} = 6$ existen estados de menor energía, el carácter extremadamente discreto de esta región no nos permite hablar con propiedad de DOS para energías inferiores a -0.1 eV.

mente proporcional a la pendiente de la representación logarítmica de la densidad de estados. Sin embargo, en nuestro caso no es una constante, sino que depende de la energía. Aún así, es posible observar que la inversa de la mencionada pendiente aumenta con la temperatura para cualquier valor de energía del *gap* (véase la Fig. 5.12). Esta observación está de acuerdo con el aumento de E_0 con la temperatura que encontramos en la bibliografía para el caso de QDs en aire o vacío [257]. Asimismo, los valores característicos de E_0 y el número de estados en el *gap*, ambos inferibles desde la figura 5.12, son del mismo orden que los determinados experimentalmente [242, 249, 247, 245]. En resumen, el efecto conjunto de los distintos términos coulómicos (Coulomb directo y polarización superficial) derivados de la presencia de impurezas en estas nanoestructuras podría explicar la presencia y los detalles de la DOS en el *gap* de energía, así como su dependencia con la temperatura.

5.5. Estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico

Por lo general, el confinamiento espacial es el principal condicionante de las propiedades físicas de los nanocristales semiconductores, como la existencia de un espectro energético discreto o los efectos derivados del denominado *quantum size effect*⁹. Sin embargo, bajo determinadas circunstancias otras fuentes de confinamiento pueden imponerse, conduciendo a una física marcadamente diferente. Tal vez la competición más conocida entre distintas fuentes de confinamiento es la que tiene lugar entre los confinamientos espacial y magnético. Cuando a un punto cuántico se le aplica un campo magnético externo de intensidad creciente, el sistema sufre una transición gradual desde un estado fundamental no degenerado (consecuencia del confinamiento espacial) hacia un caso límite de degeneración infinita (los llamados niveles de Landau), correspondiente a un confinamiento magnético puro [262].

Menos conocida es la competición entre los confinamientos espacial y dieléctrico, si bien el estudio expuesto en la sección anterior ya ha puesto de relieve que el segundo de estos confinamientos puede invertir las tendencias impuestas por el primero. A este respecto, resulta de especial interés la gran influencia que ejerce el potencial de autopolarización sobre la energía

⁹El aumento del *band gap* óptico o de la energía de enlace de impurezas hidrogenoides con la reducción del tamaño del nanocristal son ejemplo de estos efectos.

de enlace de impurezas dadoras hidrogenoides cuando la altura del potencial confinante es relativamente baja (véase la Fig. 5.11, sección 5.4.5). El responsable es el estrecho (aunque profundo) pozo atractor del potencial de autoenergía presente en la cara externa de la superficie del QD, capaz de localizar allí buena parte de la densidad electrónica. Este efecto pone de manifiesto que el confinamiento dieléctrico es capaz de alterar sustancialmente la distribución de la densidad de carga en el sistema, atrapando densidad electrónica en el medio externo pese al impedimento que supone rebasar la barrera impuesta por el confinamiento espacial.

Es posible encontrar en la literatura evidencias tanto teóricas como experimentales de cargas atrapadas en la superficie de nanoestructuras sometidas a una fuerte discontinuidad dieléctrica [263, 264, 202, 206]. Aunque estos trabajos tratan el problema de forma tangencial, revelan que bajo las condiciones adecuadas el confinamiento dieléctrico se impone al espacial, provocando la aparición de estados superficiales en la nanoestructura inducidos por el potencial de autopolarización. No existe, sin embargo, una descripción detallada de la física de estos estados superficiales, previsiblemente distinta a la de los volumétricos debido a que los portadores se encuentran sometidos a un régimen de confinamiento dominado por los efectos de la polarización dieléctrica.

La investigación expuesta en la presente sección está dedicada al estudio de la física que acompaña a la formación de estados fundamentales de tipo superficial inducidos por el confinamiento dieléctrico en diversos sistemas nanoscópicos [30, 31, 32, 34, 33, 36]. Nos centraremos en el análisis de las condiciones que inducen su aparición, así como en el estudio de las interacciones coulombicas entre portadores en estos estados. Intuitivamente, podría pensarse que las interacciones coulombicas aumentan considerablemente con respecto a las que tienen lugar en los estados volumétricos, ya que la dimensionalidad del sistema se reduce al pasar de un confinamiento tridimensional a otro aproximadamente bidimensional. Sin embargo, veremos que la situación es más compleja, pues el confinamiento dieléctrico no sólo induce la aparición de estados superficiales. Además, y dependiendo de la permitividad del entorno, modula la dinámica del sistema, llevándola desde situaciones en que las cargas se comportan casi como partículas independientes hasta situaciones donde la fuerte interacción provoca localizaciones de tipo Wigner [32]. Finalizaremos la sección analizando la influencia de los efectos dieléctricos sobre el espectro de absorción en el infrarrojo lejano de puntos cuánticos cargados con dos electrones, donde mostraremos que este tipo de

espectroscopia puede resultar adecuada para monitorizar la formación de estados superficiales [36].

5.5.1. El potencial de autopolarización

En el caso de nanoestructuras con simetría esférica, el radio de la interfaz dieléctrica y las permitividades de los medios implicados son las variables que determinan la intensidad y el alcance de la interacción entre los portadores y sus propias cargas de imagen. Puesto que la formación de estados superficiales está íntimamente ligada a la capacidad del pozo del potencial de autopolarización para localizar densidad de carga, analizaremos en esta sección su dependencia con estos parámetros.

Constantes dieléctricas

Para describir la relación entre el potencial de autopolarización y las constantes dieléctricas de las que depende, nos apoyaremos en el caso más simple: el formado por una interfaz dieléctrica plana. De este modo evitamos la complejidad de las expresiones del caso esférico [Ecs. (5.18)-(5.21)], cuya dependencia con los parámetros del sistema no resulta evidente. Esto nos permitirá a su vez aislar el efecto de la curvatura de la interfaz, que será analizada más adelante. Cabe remarcar, no obstante, que las conclusiones aquí obtenidas son aplicables a ambas geometrías.

El potencial de autoimagen de una carga $Q = e$ en un sistema formado por dos medios dieléctricos 1 y 2 separados por una superficie plana infinita es, en unidades atómicas,

$$V_s^{(i)} = \frac{q_i}{4 \varepsilon_i d}, \quad i = 1, 2, \quad (5.39)$$

donde d representa la distancia de la carga a la interfaz, $q_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$ es la imagen de la carga Q cuando ésta se sitúa en el medio 1, y $q_2 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$ cuando lo hace en el medio 2 (figura 5.1). Los valores absolutos de q_1 y q_2 coinciden, de modo que la carga imagen no depende, a excepción del signo, del medio en que esté situada la carga real. Sin embargo, la interacción entre Q y su imagen resulta apantallada por la constante dieléctrica del medio en que se encuentra Q [Ec. (5.39)]. Esto explica la asimetría entre las regiones atractiva y repulsiva del potencial (véase la Fig. 5.3). Puesto que la región

atractiva se presenta siempre en el medio de menor constante dieléctrica (sección 5.3), la interacción sufre un apantallamiento menor, y $|V_s|$ resulta mayor que en la zona repulsiva.

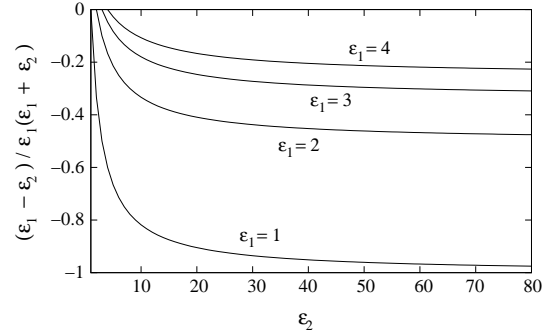


Figura 5.13: $\frac{q_1}{\epsilon_1}$ (proporcional a $V_s^{(1)}$) en función de ϵ_2 para distintos valores de ϵ_1 [Ecs. (5.39)].

La figura 5.13 muestra el valor de $\frac{q_1}{\epsilon_1}$ (proporcional a $V_s^{(1)}$) en función de ϵ_2 para distintos valores de ϵ_1 . En todos los casos representados, el medio 1 es el de menor respuesta dieléctrica, y por tanto aquél en el que $V_s < 0$. Para un valor dado de ϵ_1 , $V_s^{(1)}$ se hace más estabilizante a medida que aumenta ϵ_2 , debido a que aumenta la magnitud de la carga imagen q_1 . Sin embargo, como se aprecia en la figura, el valor de q_1 no tarda en saturarse, alcanzando rápidamente valores próximos a su límite asintótico ($q_1 = 1$). Cuando esto ocurre, la estabilidad de $V_s^{(1)}$ depende casi exclusivamente del valor que haya tomado ϵ_1 (la menor de las constantes dieléctricas), pues es la que apantalla la interacción entre Q y q_1 . Es por esto que, cuando $\epsilon_1 = 1$ (aire o vacío), e independientemente del valor que tome ϵ_2 (a excepción de los casos en que éste sea extremadamente bajo), la intensidad de V_s en la región atractiva es mayor que para cualquier otra combinación de medios (figura 5.13)¹⁰.

En otras palabras, podemos decir que la región estabilizante del potencial de autopolarización presentará un pozo más profundo (y por tanto una

¹⁰Por ejemplo, para obtener un valor de $V_s^{(1)}$ similar al generado por $(\epsilon_1 = 1, \epsilon_2 = 3)$, en un sistema en que $\epsilon_1 = 2$ necesitaríamos que el medio 2 fuese un conductor ($\epsilon_2 \rightarrow \infty$). Si $\epsilon_2 > 3$ (lo que ocurre en la gran mayoría de los semiconductores) y $\epsilon_1 = 1$, el valor obtenido de $V_s^{(1)}$ no puede ser nunca alcanzado cuando $\epsilon_1 = 2$, independientemente de cuál sea el otro medio.

mayor capacidad para inducir estados superficiales) cuando uno de los medios implicados sea aire o vacío. Como puede verse en el ejemplo de la figura 5.14, esta capacidad aumentará con la constante dieléctrica del otro medio, debido al aumento de las cargas inducidas en la interfase.

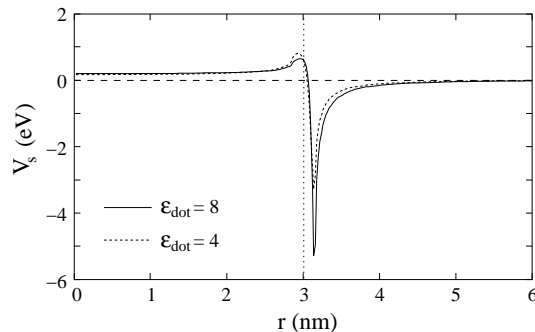


Figura 5.14: Potencial de autopolarización V_s correspondiente a un QD esférico con $R = 3$ nm en aire o vacío ($\varepsilon_{out} = 1$) para dos valores distintos de la constante dieléctrica del QD, $\varepsilon_{dot} = 4$ (línea discontinua) y $\varepsilon_{dot} = 8$ (línea continua). La línea punteada indica la frontera del punto cuántico.

Radio de la interfaz

El potencial de autoimagen para el caso de una única interfaz dieléctrica esférica de radio R puede ser expresado en unidades atómicas como

$$V_s(r < R) = \frac{1}{\varepsilon_1} \frac{\varepsilon - 1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{1+l(\varepsilon+1)} \frac{r^{2l}}{R^{2l+1}}, \quad (5.40)$$

$$V_s(r > R) = -\frac{1}{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon - 1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{1+l(\varepsilon+1)} \frac{R^{2l+1}}{r^{2l+2}}, \quad (5.41)$$

donde ε_1 es la constante dieléctrica del medio delimitado por la interfaz, ε_2 la constante dieléctrica del medio externo, y $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$. Su límite para el caso de una esfera conductora en aire ($\varepsilon_1 \rightarrow \infty$, $\varepsilon_2 = 1$) es bien conocido [265]: $V_s(r < R) = 0$, $V_s(r > R) = -R^3/[2r^2(r^2 - R^2)]$. Este potencial decae asintóticamente como $-1/r^4$, y por tanto mucho más rápidamente que el correspondiente a una interfaz plana [$-1/d$, ver Ec. (5.39)]. Los electrones en los estados de imagen sienten la fuerza atractiva de la carga inducida en el material incluso lejos de la superficie (interacción de largo alcance), por

lo que, aparentemente, las superficies planas enlazan electrones en estados superficiales más fuertemente que las esféricas. Es más, como puede verse en la figura 5.15, la fuerza del enlace va disminuyendo a medida que lo hace el radio de la superficie esférica.

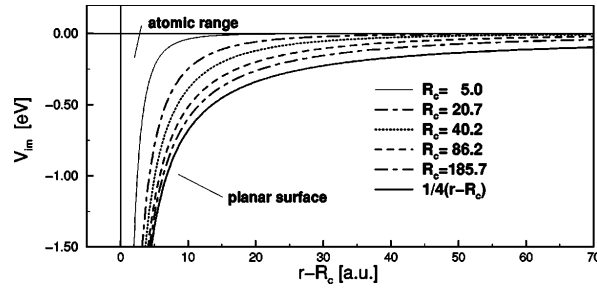


Figura 5.15: Potencial de autopolarización en el exterior de una esfera sólida con $\epsilon_1 = 1000$ en aire o vacío [Ec. (5.41)], en función de la distancia $r - R_c$ a la interfaz de radio R_c (en unidades atómicas) y para distintos valores de R_c . Se ha incluido, por motivos de comparación, el caso correspondiente a una interfaz plana. De [266].

Posiblemente, el anterior sea uno de los motivos por los que no ha habido una investigación intensa sobre estados superficiales en nanoesferas, a pesar la enorme cantidad de estudios existentes sobre estos estados de imagen en superficies planas, sobre todo de metales [267, 268, 269, 270, 271, 272]. A la luz de la figura 5.15, su curvatura y su escaso radio las hace poco adecuadas para estabilizar electrones en su superficie. Sin embargo, esta comparación entre superficies planas y esféricas se basa exclusivamente en el alcance del potencial, lo que es posible gracias a que ambos casos comparten el límite $V_s \rightarrow -\infty$ alcanzado en la interfase. Como ya se ha mostrado en secciones anteriores, este límite deriva de la asunción de una interfaz dieléctrica infinitamente delgada, y es físicamente inaceptable. Las figuras 5.16(b) y 5.16(c) muestran los potenciales de autopolarización calculados con el modelo de interfase de espesor finito para dos nanoesferas de SiO_2 en aire con $R = 5$ y 25 nm, respectivamente. Se aprecia que, al igual que en el modelo de interfaz infinitamente delgada, la parte atractiva del potencial decae más rápidamente a medida que disminuye R . Sin embargo, puesto que en esta ocasión la profundidad del pozo es finita, un decaimiento más rápido proporciona un pozo más profundo. Como podrá constatar en la siguiente sección, entre ambos factores, la profundidad del pozo es el predominante sobre la estabilidad de los estados superficiales, lo que sitúa a las nanoesferas, por su

pequeño tamaño, como los sistemas óptimos para albergar estados superficiales inducidos por el potencial de autoimagen.

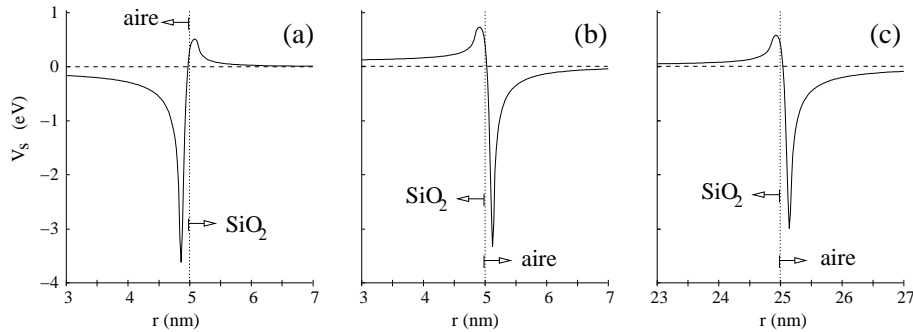


Figura 5.16: Potencial de autopolarización V_s correspondiente a: (a) una cavidad esférica de radio $R = 5$ nm en una matriz de SiO_2 ; (b) una nanoesfera de SiO_2 con $R = 5$ nm en aire; y (c) una nanoesfera de SiO_2 con $R = 25$ nm en aire.

5.5.2. Electrones atrapados en burbujas de aire: materiales nanoporosos

Debido a la simetría del problema de interfaz plana, la permutación de los medios implicados no altera el perfil de V_s más que en una reflexión especular. El caso esférico es menos obvio, pues la permutación implica intercambiar los medios confinado y confinante. La figura 5.16(a) muestra el perfil de V_s correspondiente al sistema formado por una cavidad esférica (burbuja de aire) de radio $R = 5$ nm en una matriz de SiO_2 , y la figura 5.16(b) el correspondiente a una nanoesfera de SiO_2 del mismo radio en aire. A pesar de que ambos sistemas comparten los mismos parámetros, la estabilización es bastante más efectiva cuando el medio ocluido es el aire. Este hecho puede explicarse atendiendo, en uno y otro caso, a la carga neta inducida en la interfase cuando la carga real se sitúa en la región que ocupa el aire (la correspondiente a $V_s < 0$). Cuando el aire es el medio externo, el principio de electroneutralidad obliga a que la carga neta inducida sea nula, lo que no ocurre cuando el aire es el medio ocluido. Por tanto, la interacción carga real-carga inducida es mayor en este último caso.

En lo que respecta al potencial de autopolarización, la propiedad anterior convierte a los materiales nanoporosos en firmes candidatos a poseer estados

electrónicos fundamentales de tipo superficial. Este tipo de materiales ha recibido gran atención en los últimos años por razones tecnológicas. La incesante miniaturización de los dispositivos electrónicos ha propiciado la necesidad de desarrollar e integrar una nueva generación de materiales de baja constante dieléctrica, y la estrategia más prometedora para obtenerlos consiste en la introducción de poros en materiales conocidos [273, 274, 275, 276, 277, 278]. Su integración en dispositivos microelectrónicos demanda además una baja interconexión entre los poros y un tamaño de poro extremadamente pequeño, que los obliga a situarse en el rango nanométrico [273, 274]. Hoy en día, es común la obtención de tamaños de poro que oscilan entre un nanometro y varias decenas de ellos [273, 277, 278, 279].

La figura 5.17 muestra un ejemplo concreto del potencial de autopolarización y de la densidad radial de carga del estado fundamental electrónico ϕ_{1s} para un poro de radio $R = 5$ nm generado en un material semiconductor con constante dieléctrica $\varepsilon = 10$, masa efectiva $m^* = 0.5$ y electroafinidad $V = 1.8$ eV. El efecto estabilizante del pozo del autopotencial compite con el efecto desestabilizante de la barrera de potencial confinante, que alcanza una altura igual a la electroafinidad del semiconductor en el interior del nanoporo. Se pueden dar por tanto dos situaciones opuestas. Si el efecto de la barrera desestabilizante es el factor dominante, es decir, si la electroafinidad V del semiconductor es suficientemente alta, el nanoporo actúa como una barrera, y la densidad electrónica se dispersa en la matriz semiconductor. Por el contrario, si el confinamiento dieléctrico domina, la energía del estado fundamental electrónico aparece por debajo del fondo de la banda de conducción del semiconductor, y su función de onda se localiza mayoritariamente en el interior del poro. Nos referiremos a estos estados como *estados de trapping (trapping states)*, a menos que una cantidad superior al 30 % de la densidad electrónica total resida en el semiconductor. Este es el caso del ejemplo mostrado en la figura 5.17, el cual prueba por tanto que, a pesar de la barrera impuesta en el aire por la electroafinidad del material de la matriz, el confinamiento dieléctrico es capaz de atrapar electrones de conducción en nanoporos esféricos de matrices semiconductoras¹¹. Así

¹¹Como puede verse en la figura, la densidad electrónica en el estado superficial sufre una fuerte localización radial en una corona esférica de espesor no superior a 2 nm. Se hace pues necesario el uso de un mallado de discretización denso, para lo que se han empleado 500 puntos/nm, más que suficiente para garantizar la precisión deseada. Sin embargo, esta fuerte localización radial podría hacer pensar que la aplicabilidad de la EMA no es fiable en esta situación. Se ha demostrado no obstante que la EMA ofrece buenos resultados en QDs multicapa en que la densidad electrónica se localiza en coronas esféricas tan delgadas

pues, dependiendo del tamaño del poro y de las propiedades físicas del semiconductor, los nanoporos pueden comportarse como centros de dispersión o como centros capaces de atrapar electrones (centros de *trapping*), lo que conlleva implicaciones opuestas en el transporte a través de estas estructuras.

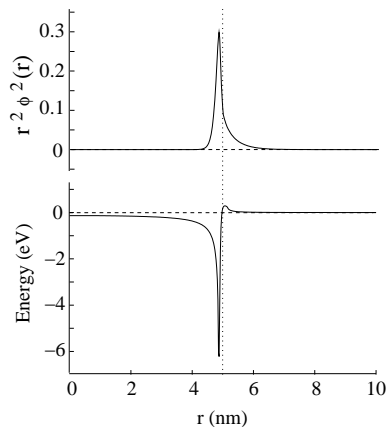


Figura 5.17: Panel superior: densidad de probabilidad radial del estado fundamental de un electrón atrapado en una burbuja de aire de radio $R = 5$ nm en un semiconductor con $\varepsilon = 10$, $m^* = 0.5$ y $V = 1.8$ eV. Panel inferior: potencial de autopolarización V_s correspondiente a este sistema. La línea vertical punteada indica el borde del nanoporo.

La figura 5.18 representa la máxima electroafinidad del semiconductor (V_{max}) que permite el atrapado del electrón en función del logaritmo natural de su constante dieléctrica. En la figura 5.18(a) se muestra V_{max} para un valor fijo de la masa efectiva del semiconductor ($m^* = 0.5$) y distintos radios del poro (desde 2 hasta 20 nm), y en la figura 5.18(b) para un valor fijo del radio del poro ($R = 5$ nm) y distintas masas efectivas del semiconductor (desde 0.03 hasta 1, lo que incluye a la mayoría de los semiconductores).

Varios son los factores que determinan V_{max} . Por un lado (ver Fig. 5.18), V_{max} aumenta con la constante dieléctrica del semiconductor, debido a que el pozo del autopotencial se hace más profundo, y por tanto aumenta el valor máximo de la altura de la barrera que admite la localización de electrones. El radio del poro también afecta a V_{max} [Fig. 5.18(a)]. Como se vió en la sección anterior, el pozo del potencial de autopolarización es más profundo a menores radios, de modo que la disminución del tamaño del poro

como una simple monocapa de átomos [280, 281].

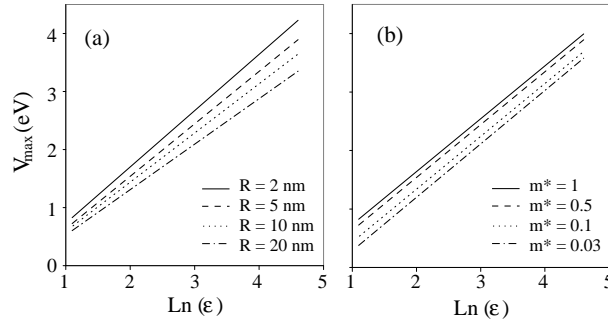


Figura 5.18: (a) Valor máximo de la electroafinidad del semiconductor que permite la localización de electrones en nanoporos en función del logaritmo natural de la constante dieléctrica del semiconductor. El cálculo se ha realizado para $m^* = 0.5$ y diferentes radios R del poro. Las líneas representan regresiones lineales de los datos obtenidos. Los puntos evaluados (19 en cada serie) se han calculado con una precisión de 0.1 eV, y han sido omitidos por motivos de claridad. (b) Igual que (a) pero para $R = 5$ nm y diferentes valores de la masa efectiva de la matriz semiconductor.

hace aumentar su capacidad para atrapar electrones (en adelante capacidad de *trapping*). Finalmente, la masa efectiva del semiconductor también juega un papel en el valor de V_{max} , porque parte de la densidad electrónica del estado atrapado se extiende fuera del poro. Por tanto, una disminución de m^* repercute en un aumento de la energía cinética, lo que supone una desestabilización energética del electrón. En otras palabras, a medida que m^* disminuye, se atenúa la capacidad del poro para atrapar electrones [Fig. 5.18(b)]¹².

Las líneas representadas en la figura 5.18 son regresiones lineales de los puntos evaluados, con coeficientes de regresión superiores a 0.99 en todos los casos. Este comportamiento lineal sugiere la siguiente ley exponencial para la relación entre V_{max} y ϵ :

¹²Un factor adicional que puede modificar la capacidad de un poro para localizar electrones es la existencia de un electrón atrapado previamente. Para analizar la magnitud de la interacción coulombica y su influencia sobre V_{max} se ha llevado a cabo un cálculo de interacción de configuraciones (CI) sobre el sistema formado por dos electrones atrapados. Los resultados muestran que la contribución de la interacción coulombica a la energía es de tan solo 0.1 eV, por lo que V_{max} apenas resulta modificado por la existencia de un electrón previamente atrapado en el poro. Los detalles del cálculo CI, junto con un análisis más exhaustivo de las interacciones coulombicas en estos sistemas será expuesto en la sección 5.5.3.

$$\frac{1}{\varepsilon} = A \exp\left(-\frac{V_{max}}{V_0}\right), \quad (5.42)$$

donde V_0 es la pendiente de las líneas representadas en la figura 5.18. Como se mostrará más adelante, V_0 sólo depende de R , de modo que este parámetro resume la influencia del tamaño del poro sobre su capacidad de *trapping*, independientemente del semiconductor considerado. A es un segundo parámetro (independiente de R) que dictamina la dependencia de la capacidad de *trapping* con la masa efectiva del semiconductor. La comparación de las pendientes de las regresiones de la figura 5.18(b) evidencia que V_0 no depende de m^* , mientras que el cambio de pendiente entre los distintos valores de R para m^* fija [Fig. 5.18(a)] revela su dependencia con R . Las líneas de esta última figura interceptan en el mismo punto al eje de abscisas, de donde se deduce que A no depende de R , mientras que la figura 5.18(b) muestra su dependencia con m^* . Representaciones similares a las de la figura 5.18(a) para diferentes masas efectivas, y a las de la figura 5.18(b) para diferentes valores de R confirman el significado y las dependencias de V_0 y A .

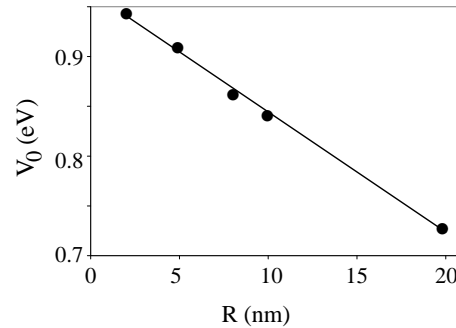


Figura 5.19: V_0 [ver Ec. (5.42)] en función del radio R del nanoporo. La línea continua corresponde a la regresión lineal de los puntos representados, con un coeficiente de correlación de 0.9974. Los datos empleados corresponden a $m^* = 0.5$, aunque se obtiene esencialmente el mismo ajuste cuando se emplean otros valores de m^* .

En el rango de radios y masas efectivas estudiados, V_0 presenta una dependencia lineal decreciente con R (véase la Fig. 5.19), mientras que la relación entre A y m^* se ajusta a la siguiente ecuación:

$$A(m^*) = 0,83(m^*)^{0,13}. \quad (5.43)$$

Es posible definir un parámetro t , característico del *bulk* de cada semiconductor y que depende de su masa efectiva m^* , su constante dieléctrica ε , y su electroafinidad V , del siguiente modo:

$$t = \frac{\text{Ln}(A\varepsilon)}{V}, \quad (5.44)$$

donde $A = A(m^*)$ incorpora la dependencia de t con m^* . La ecuación (5.44) permite reescribir la ecuación (5.42) como sigue:

$$\frac{V_{max}}{V_0} \frac{1}{V} = t. \quad (5.45)$$

La capacidad de *trapping* de un poro de radio R en una matriz semiconductor con valores determinados de m^* y ε depende de su electroafinidad V . La condición $V = V_{max}$ define la frontera entre dos comportamientos distintos del poro frente al electrón: como centro de dispersión o como centro de *trapping*. En este límite ($V = V_{max}$), t determina V_0 , y por tanto el radio R_{max} correspondiente a esta frontera. En otras palabras, el *parámetro de trapping* t (una propiedad intrínseca del *bulk* del semiconductor) determina el radio máximo R_{max} que un poro puede alcanzar sin perder su capacidad para atrapar electrones. Si el radio R del poro es mayor que R_{max} , actuará por contra como un centro de dispersión¹³.

La figura 5.20 presenta la relación entre este parámetro de *trapping* t y R_{max} , el máximo radio de poro con capacidad de *trapping*. Como ilustración, se han incluido en la figura varios ejemplos de semiconductores concretos: Si, SiO₂ y TiO₂. Los parámetros empleados de estos materiales y los correspondientes valores de t obtenidos se muestran en la tabla 5.1. Se puede observar que, debido a la alta electroafinidad del Si, los poros en este material son incapaces de localizar la densidad electrónica independientemente de su tamaño. Sin embargo, el SiO₂ poroso presenta capacidad de *trapping* en poros de hasta 13 nm de radio.

¹³Conviene remarcar que estos resultados están limitados a los valores de R para los que las aproximaciones de masa efectiva y función envolvente son aplicables. En un poro de radio extremadamente pequeño se espera que su reducido volumen produzca un gran aumento de la energía cinética del electrón atrapado, y por tanto una disminución de su capacidad de *trapping* en comparación a poros de radio mayor. Sin embargo, dentro del modelo que aquí se emplea, este comportamiento se produce para valores de R menores a 1 nm en todos los casos estudiados, rango en el que no es posible confiar en las aproximaciones de masa efectiva y función envolvente.

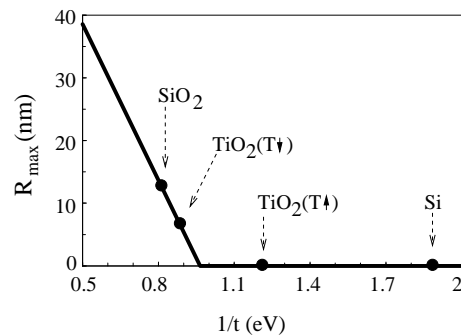


Figura 5.20: Radio máximo de poro R_{max} que permite atrapar electrones en función del parámetro de *trapping* t de la matriz semiconductora. Se incluye como ejemplo los casos de matrices de Si, SiO₂ y TiO₂.

Tabla 5.1: Parámetros empleados y valores de t calculados [Ec. 5.44] para Si, SiO₂ y TiO₂. Para representar los regímenes de baja (T↓) y alta (T↑) temperatura en el caso del TiO₂ se han empleado dos constantes dieléctricas distintas.

	V (eV)	m^*	ε	t (eV ⁻¹)
Si	4.0 ^a	0.26 ^b	12 ^a	0.53
SiO ₂	0.9 ^a	0.5 ^c	4 ^b	1.22
TiO ₂	3.9 ^a	1.0 ^d	100 (T↓)	1.13
			30 (T↑)	0.82

^a Ref. [237], ^b Ref. [227], ^c Ref. [236], ^d Ref. [261].

Un caso particularmente interesante es el del TiO₂, debido, como ya se sabe (sección 5.4.6), a la fuerte influencia que ejerce la temperatura sobre su permitividad [258]. En la bibliografía podemos encontrar valores de constantes dieléctricas que oscilan entre 6 y más de 150 [258, 260]. Consideramos aquí los valores $\varepsilon = 100$ y $\varepsilon = 30$ como representativos de dos regímenes distintos de temperatura (baja y alta, respectivamente). Los resultados obtenidos (Fig. 5.20) muestran que, a baja temperatura ($\varepsilon = 100$), la capacidad de *trapping* se mantiene hasta valores de R cercanos a 7 nm. Sin embargo, esta capacidad desaparece al aumentar la temperatura (véase el caso de $\varepsilon = 30$ en la Fig. 5.20). Es importante remarcar que esta dependencia con la temperatura del carácter dispersivo/attractivo de los poros en el TiO₂ puede inducir cambios relevantes en el transporte electrónico frente a la tempera-

tura en muestras nanoporosas de este semiconductor.

Nanoesferas huecas de SiO₂

La localización de la densidad electrónica en la superficie de los nanoporos o su dispersión en la matriz semiconductor depende en última instancia de cuál sea la situación en que el sistema es más estable. Hasta el momento hemos considerado que la matriz semiconductor tiene una extensión infinita, de modo que la energía de los electrones dispersos en su seno coincide con el fondo de su banda de conducción. Evidentemente, esto no deja de ser cierto en muestras reales (finitas) de semiconductor, pues los electrones no sienten los límites macroscópicos de la matriz. Sin embargo, cuando el tamaño de ésta se ve reducido a la escala nanoscópica, la energía de sus estados electrónicos resulta discretizada, y superior a la del fondo de la banda de conducción del material extendido. En consecuencia, el confinamiento nanométrico de la matriz semiconductor aparece como un factor adicional capaz de alterar la capacidad de *trapping* de sus poros.

Un ejemplo concreto de esta situación lo constituye el sistema formado por una nanoesfera hueca en aire o vacío. Los métodos de química húmeda permiten la síntesis de nanoestructuras compuestas por capas concéntricas de distintos materiales (estructuras multicapa) con un elevado control sobre el tamaño y composición de las capas. No obstante, en la última década se han desarrollado diversas técnicas experimentales para el post-procesamiento de estas estructuras, que mediante calcinación, métodos químicos o fotoquímicos hacen posible la obtención de esferas huecas [282, 283, 284]. Éstas han adquirido especial relevancia debido a sus numerosas aplicaciones potenciales en campos tan dispares como el análisis químico, la biomedicina o la catálisis [285, 286, 287, 288, 289]. En particular, las esferas huecas compuestas por SiO₂ parecen ser las más prometedoras, debido a la sencillez de su síntesis, a su bajo coste y a su compatibilidad biológica. Además, los procesos de síntesis retienen el tamaño y la morfología de la estructura precursora, por lo que hoy en día se obtienen micro y nanoesferas huecas de SiO₂ con tamaños y espesores de capa controlados de forma muy precisa [290].

La figura 5.21 muestra el perfil del potencial de autopolarización correspondiente a una nanoesfera hueca de SiO₂ con un radio interno $R_{in} = 5$ nm y un espesor de la capa de material $d = 20$ nm en aire o vacío. El potencial

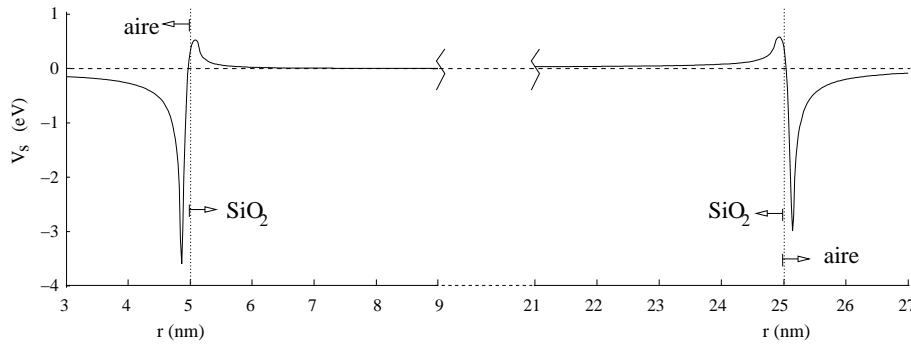


Figura 5.21: Potencial de autopolarización V_s correspondiente a una nanoesfera hueca de radio interno $R_{in} = 5$ nm y espesor $d = 20$ nm en aire o vacío. Las líneas punteadas verticales indican los límites de la estructura.

presenta un doble pozo, y coincide de forma aproximada con la superposición de dos tipos de autopotencial: el correspondiente a una nanocavidad de 5 nm de radio en una matriz extendida de SiO_2 [Fig. 5.16(a)] y el correspondiente a una nanoesfera de 25 nm de radio de este mismo material [Fig. 5.16(c)]. Queda claro pues (sección 5.5.1) que el pozo interno es mucho más atractivo que el externo, de modo que la densidad electrónica del estado fundamental tiende a localizarse preferentemente en la superficie interna de la partícula (véase la figura 5.22)¹⁴. La situación es por tanto similar al caso de un nanoporo en una matriz extendida de SiO_2 , el cual es capaz de atrapar la densidad electrónica siempre que su radio sea inferior a 13 nm aproximadamente (Fig. 5.20). Esta localización se produce porque la energía del electrón confinado en el pozo del autopotencial es menor que la del fondo de la banda de conducción del SiO_2 , que es la que poseería si se dispersase en la matriz. Sin embargo, en el caso de nanoesferas huecas el confinamiento superficial no compite energéticamente con la dispersión en la matriz, sino con el confinamiento en el volumen delimitado por la capa de SiO_2 . En consecuencia, la capacidad de *trapping* del pozo interno del autopotencial puede aumentar con respecto al caso de la nanocavidad en la matriz extendida, ya que en esta ocasión la energía que debe alcanzar el electrón para escapar de la superficie es superior a la del fondo de la banda de conducción del material.

El diagrama de fases representado en la figura 5.23 confirma el argu-

¹⁴Únicamente en situaciones en que d es extremadamente pequeño (del orden de 1-2 nm) la densidad electrónica del estado fundamental se reparte entre ambos pozos.

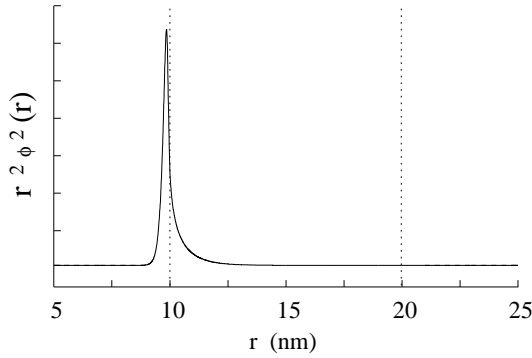


Figura 5.22: Distribución radial de la densidad electrónica del estado fundamental $1s$ en una nanoesfera hueca de SiO_2 con $R_{in} = d = 10$ nm en aire o vacío. Las líneas punteadas verticales indican los límites de la capa de SiO_2 .

mento anterior. La línea continua, que separa la región en que el estado fundamental electrónico es superficial (S) de aquella en que es volumétrico (V), muestra que si d es suficientemente pequeño el radio máximo que admite la localización de la densidad electrónica en la superficie interna de la nanopartícula puede llegar a ser muy superior al correspondiente a una nanocavidad en la matriz extendida. Puesto que no existe una definición cuantitativa de estado superficial, para la representación de la figura 5.23 se ha asumido el siguiente criterio: Si la cantidad de densidad electrónica en la región $[R_{in} - \Delta, R_{in} + \Delta]$ (donde $\Delta = 0.15$ nm) es menor a 0.3 (es decir, si el 70 % o más de la densidad electrónica se encuentra en las proximidades de la superficie), el estado se define como superficial. El diagrama muestra que la capacidad para atrapar electrones en la superficie es mayor a medida que el radio interno y el espesor de la nanoesfera disminuyen. Un menor radio interno proporciona un pozo más profundo del potencial de autopolarización, lo que produce una mayor estabilización energética de los estados superficiales. Por su parte, espesores menores de la capa de SiO_2 generan un mayor confinamiento, desestabilizando en mayor medida los estados volumétricos. La figura 5.23 revela además que cuando $d \geq 10$ nm el límite entre las dos fases (S y V) no cambia apreciablemente por mucho que aumente d . En otras palabras, un mayor espesor de la capa de SiO_2 no produce un aumento significativo de la estabilización de los estados volumétricos. Llegamos por tanto al límite en que la capacidad de la esfera hueca para atrapar electrones en su superficie interna es similar a la de un poro en una matriz extendida de SiO_2 .

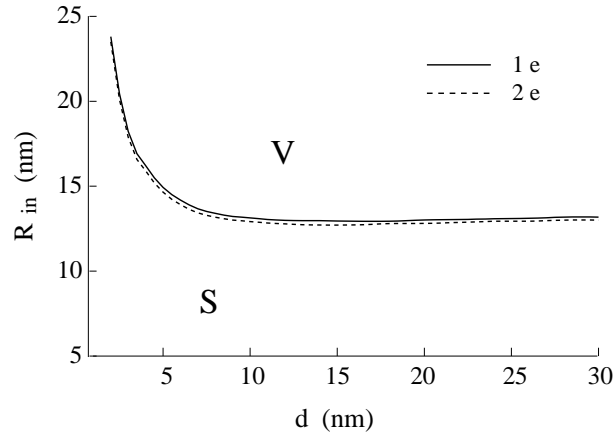


Figura 5.23: Diagrama de fases para la distribución de la densidad electrónica en una nanoesfera hueca de SiO_2 cargada con uno (línea continua) y dos electrones (línea discontinua), en función del radio interno R_{in} y el espesor d de la capa de SiO_2 . Buena parte de las nanoesferas huecas de SiO_2 sintetizadas experimentalmente poseen valores de R_{in} y d dentro del rango representado [290, 291, 292]. S (V) etiqueta la región en que el estado electrónico fundamental es superficial (volumétrico), según el criterio explicitado en el texto.

El diagrama de fases incluye también el límite de separación entre estados fundamentales volumétricos y superficiales cuando el sistema se carga con un segundo electrón (línea discontinua). La figura revela que los diagramas de fases para uno y dos electrones son casi indistinguibles. Como veremos en la siguiente sección, la repulsión interelectrónica en este tipo de estados superficiales es intensa, y los electrones se encuentran fuertemente correlacionados. Aún así, el segundo electrón no es expulsado al volumen ni al pozo externo del autopotencial¹⁵, y la densidad bielectrónica se concentra en la superficie interna de la estructura bajo aproximadamente las mismas condiciones de R_{in} y d en que lo hace la densidad monoeléctrica. La figura 5.23 ilustra por tanto el predominio de los efectos monoeléctricos sobre los de interacción coulombica en la formación de estados superficiales.

¹⁵Únicamente encontramos este tipo de situaciones en el caso de estados excitados del sistema bielectrónico.

5.5.3. Efecto del entorno dieléctrico: partículas independientes y localización Wigner

Una propiedad de los puntos cuánticos que ha despertado gran interés es la versatilidad que ofrecen para modular, mediante sus parámetros de diseño, el grado de correlación entre sus electrones de conducción. Esto los hace especialmente atractivos para el estudio de regímenes de alta correlación inexistentes en los átomos naturales. Un modo de aumentar la correlación consiste en diluir la densidad electrónica del sistema, lo que hace disminuir la energía cinética de los electrones en relación a su energía de repulsión mutua. Desde el trabajo pionero de Bryant [14], muchos estudios han pronosticado que, a medida que esto ocurre, el sistema electrónico transita desde una fase *líquida* (líquido de Fermi), en que la dinámica del sistema está controlada mayoritariamente por efectos cinéticos, a una fase *crystalizada* (molécula Wigner), en que los electrones se localizan para crear una estructura espacial ordenada que minimiza las repulsiones electrostáticas [15, 16, 293, 294, 17, 295].

Una estrategia alternativa para alterar la relación entre los efectos cinéticos y los de repulsión electrostática podría consistir en modular estos últimos mediante el adecuado diseño del entorno dieléctrico del QD. Como se apuntó en la sección 5.2, las cargas de polarización generadas por la discontinuidad dieléctrica no solo interactúan con la carga que las induce (autopolarización), sino también con cualquier carga adicional presente en el sistema (polarización de la interacción coulombica). Debido a esta interacción, las propiedades multipartícula de un mismo punto cuántico pueden verse profundamente alteradas por su entorno dieléctrico [186, 201, 202], ya que el signo y la cuantía de las cargas inducidas dependen en gran medida de la capacidad de polarización del medio externo. Dedicaremos esta sección a analizar la influencia del entorno dieléctrico sobre la correlación electrónica en puntos cuánticos nanoscópicos sometidos a una fuerte discontinuidad dieléctrica, particularmente en aquellas situaciones en que el potencial de autopolarización induce estados superficiales.

La figura 5.24 muestra los potenciales de autopolarización y las distribuciones radiales de la densidad de carga del estado fundamental monoeléctrico ($1s$) correspondientes a los dos sistemas estudiados en esta sección: un punto cuántico de radio $R = 5.35$ nm inmerso en un medio de alta constante dieléctrica ($\epsilon_{out} = 80$, caso A), y el mismo QD inmerso en un medio de baja constante dieléctrica ($\epsilon_{out} = 1$, caso B). Los parámetros escogidos para el material del QD se ajustan a los del SiO_2 ($m_{dot}^* = 0.5$, $\epsilon_{dot} = 4$),

mientras que los del material externo se han tomado (a excepción de la constante dieléctrica) igual a los del aire en ambos casos ($m_{out}^* = 1$, $V_0 = 0.9$ eV).

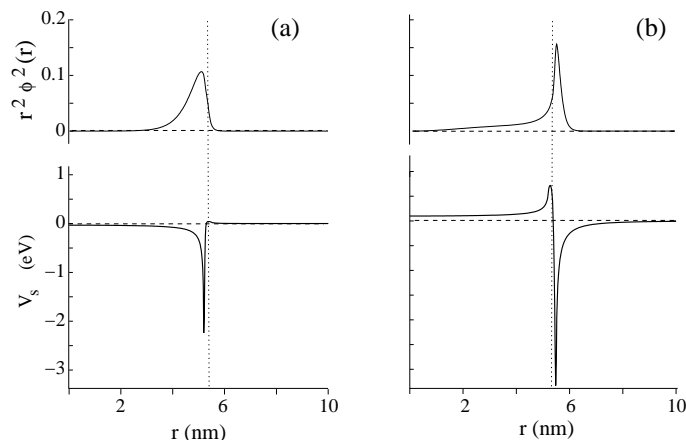


Figura 5.24: Potencial de autopolarización (panel inferior) para un QD con $R = 5.35$ nm y $\epsilon_{dot} = 4$ inmerso en un medio con (a) $\epsilon_{out} = 80$ (caso A en el texto), y (b) $\epsilon_{out} = 1$ (caso B en el texto). La densidad radial de los correspondientes estados monoeléctricos ϕ_{1s} para $m_{dot}^* = 0.5$, $m_{out}^* = 1$, $V_0 = 0.9$ eV se muestran en los paneles superiores. Las líneas verticales punteadas indican la frontera del QD.

Mientras que el sistema A presenta el pozo del autopotencial en la cara interna de la interfase, el sistema B lo hace en el medio externo. Sin embargo, ambos pozos concentran radialmente la densidad de carga monoeléctrica, generando un estado fundamental de tipo superficial¹⁶. Esta localización no es exclusiva del estado $1s$ ($n = 1$, $l = 0$), sino que también caracteriza a varios de los estados excitados que carecen de nodo radial ($n = 1$, $l \neq 0$). Por contra, los estados excitados con nodos radiales permanecen en el volumen del QD, con lo que garantizan su ortogonalidad con los estados $n = 1$ de su misma simetría angular sin sufrir un incremento desmesurado de su energía cinética.

Para estudiar los efectos de la repulsión interelectrónica en estos dos

¹⁶Conviene apuntar que la formación de estados superficiales en el caso B está supeditada a la relación entre la electroafinidad del material y la profundidad del pozo del autopotencial. Como se estudió en las secciones previas, una electroafinidad excesivamente alta eclipsaría la localización de la densidad electrónica en el medio externo, impidiendo la formación del estado superficial.

sistemas consideramos la introducción de un segundo electrón en el QD¹⁷. A partir de la función de onda bielectrónica $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ definimos la *densidad radial del par electrónico* $R(r_1, r_2)$,

$$R(r_1, r_2) = 2 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\phi_1 d\phi_2 d\theta_1 d\theta_2, \quad (5.46)$$

con la que podremos distinguir correlaciones radiales. Adicionalmente, la *densidad de correlación angular* $Z(\theta)$,

$$Z(\theta) = N_Z |\Psi((r_{max}, 0, 0), (r_{max}, \theta, 0))|^2, \quad (5.47)$$

nos permitirá estudiar correlaciones angulares. En (5.47), r_{max} corresponde a las coordenadas $r_1 = r_2$ del máximo de $R(r_1, r_2)$, y N_Z representa el factor de normalización apropiado.

En la figura 5.25 se ha representado $R(r_1, r_2)$ [Ec. (5.46)] para el estado fundamental bielectrónico 1S_g de los dos casos bajo estudio. Por motivos de comparación se ha incluido además un tercer caso [Fig. 5.25(b)], que corresponde al mismo nanocrystal pero inmerso en un entorno que no produce efecto dieléctrico alguno ($\varepsilon_{out} = \varepsilon_{dot} = 4$). Como se observa en la figura, tanto en el sistema A como en el B los electrones se encuentran confinados en el estrecho pozo del potencial de autopolarización, al igual que ocurre en el caso monoeléctrico. Sin embargo, como se verá a continuación, la interacción culómbica y los efectos de correlación son muy distintos en cada sistema.

Analizaremos en primer lugar el sistema A ($\varepsilon_{out} = 80$). Una estrategia para cuantificar la interacción culómbica y los efectos de correlación consiste en comparar la energía $E(^1S_g)$ del estado fundamental bielectrónico con la energía $E(1s^2)$ correspondiente a la configuración fundamental del sistema en ausencia de interacción (electrones independientes). El resultado obtenido en este caso (véase la tabla 5.2) es $\Delta E = E(^1S_g) - E(1s^2) = 0.005$ eV, que resulta aparentemente sorprendente en comparación con el valor $\Delta E =$

¹⁷Tanto en esta sección como en las posteriores, el hamiltoniano bielectrónico, Ec. (1.37), se integra siguiendo la metodología CI descrita en la sección 1.6.1. Las distintas configuraciones, convenientemente adaptadas a las simetrías angular y de espín, se obtienen como combinación de productos de las autofunciones del hamiltoniano monoeléctrico Ec. (1.32). En todos los casos, la base empleada consta de las n autofunciones de menor energía de cada simetría l , donde $n = 4, 4, 3, 3, 3, 3, 2, 2$ y 2 para $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ y 8 , respectivamente.

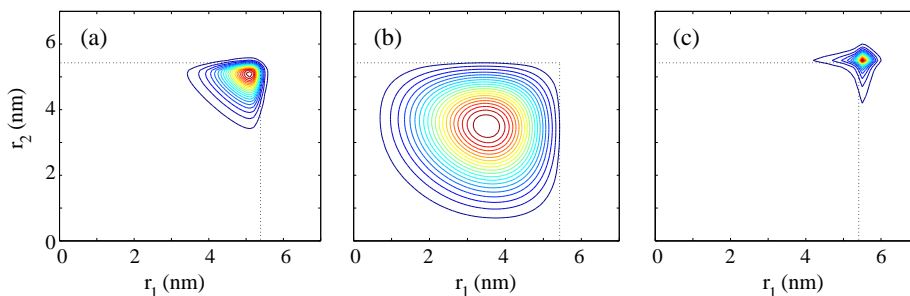


Figura 5.25: Densidad radial del par electrónico $R(r_1, r_2)$ del estado fundamental bielectrónico para un QD con $\varepsilon_{dot} = 4$, $m_{dot}^* = 0.5$, $m_{out}^* = 1$, $V_0 = 0.9$ eV en tres medios dieléctricos diferentes: (a) $\varepsilon_{out} = 80$, (b) $\varepsilon_{out} = 4$ (QD no polarizado), y (c) $\varepsilon_{out} = 1$. Las líneas punteadas indican la frontera del QD.

0.083 eV que se obtiene para el sistema *no polarizado* ($\varepsilon_{out} = 4$). Puesto que la densidad bielectrónica en el sistema A se caracteriza por distribuirse prácticamente en su totalidad en el material que constituye el punto cuántico [figura 5.25(a)], es posible estimar por separado las contribuciones de la interacción directa (*bare* Coulomb) y de la polarización superficial. Para ello eliminamos artificialmente el potencial de polarización, y calculamos la energía del estado fundamental $E_{BC}(^1S_g)$ considerando que los electrones interactúan exclusivamente a través del término de Coulomb directo (con $\varepsilon = \varepsilon_{dot} = 4$). La diferencia de energía $E_{BC}(^1S_g) - E(1s^2)$ asciende en este caso a 0.049 eV. Podemos concluir por tanto que la interacción culómbica directa es considerable, pero está casi totalmente apantallada por las cargas positivas (estabilizantes) de polarización. Como resultado, los efectos cinéticos dominan la dinámica del sistema, los efectos de correlación se tornan despreciables y los electrones se comportan como partículas casi independientes¹⁸. El análisis de los coeficientes de la expansión CI (Tabla 5.2) lo confirma: el mayor de los coeficientes corresponde a la configuración $1s^2$, y asciende a 0.956. La siguiente configuración en importancia es la $1p^2$, con un coeficiente de 0.287, mientras que la contribución del resto de configuraciones es prácticamente nula.

En el caso B (mismo QD en aire o vacío), las funciones mono y bie-

¹⁸No usamos aquí la definición quimico-cuántica para la energía y los efectos de correlación. En la presente Tesis se entiende la correlación como la contribución de las configuraciones excitadas a la función de onda exacta en comparación con la configuración fundamental $1s^2$.

Tabla 5.2: Energía total del estado fundamental bielectrónico E_{TOT} , la misma energía excluyendo los términos de polarización en el potencial de interacción electrón-electrón E_{BC} , y energía de la configuración $1s^2$ (eV) para un QD con $R = 5.35$ nm, $\varepsilon_{dot} = 4$ y $m_{dot}^* = 0.5$ inmerso en tres medios dieléctricos diferentes (ε_{out}). El origen de energías se ha tomado en el fondo de la banda de conducción del semiconductor que constituye el QD. También se incluyen los coeficientes de la expansión CI más relevantes.

	ε_{out}		
	80	4	1
E_{TOT}	-0.287	0.128	0.447
E_{BC}	-0.243	0.128	0.395
E_{1s^2}	-0.292	0.045	0.236
$c_0(1s^2)$	0.956	0.856	0.637
$c_1(1p^2)$	0.287	0.445	0.672
$c_2(1d^2)$	-	-	0.281
$c_3(1s2s)$	-	0.261	0.228

lectrónica están fuertemente localizadas en el estrecho pozo del potencial de autopolarización, al igual que en el caso anterior. Sin embargo, en esta ocasión la interacción coulúmbica total, $\Delta E = 0.211$ eV, es mucho mayor¹⁹. La estimación por separado de los efectos de polarización no es tan sencilla en este caso como en el anterior. Esto se debe a que un amplio porcentaje de la densidad electrónica se encuentra localizada en el medio externo, donde $\varepsilon_{out} \neq \varepsilon_{dot}$ [véase la Fig. 5.25(c)]. Podemos, sin embargo, calcular $E_{BC}(^1S_g)$ introduciendo ε_{out} en el término de Coulomb directo. La diferencia de energía obtenida, $E_{BC}(^1S_g) - E(1s^2) = 0.159$ eV, permite estimar una desestabilización adicional de 0.052 eV provocada por las cargas superficiales de polarización. Al contrario de lo que ocurría en el caso A, en esta ocasión el efecto de las cargas de imagen es desestabilizante (hace aumentar la interacción coulúmbica directa en lugar de apantallarla), y la correlación no es en absoluto despreciable. Los coeficientes CI de mayor relevancia (Tabla 5.2) muestran que la contribución más importante a la función de onda deriva de la configuración $1p^2$, aunque seguida muy de cerca por la configuración $1s^2$. El resto de contribuciones, en cambio, son mucho más pequeñas.

¹⁹El aumento de la interacción coulúmbica en sistemas inmersos en medios de baja permitividad es un fenómeno bien conocido [207, 186, 198]. Sin embargo, en este caso el aumento es extremadamente elevado, debido a que la densidad electrónica está confinada de forma intensa en una delgada corona esférica en el medio externo del QD, donde la constante dieléctrica es la unidad.

Puesto que los orbitales $1s$ y $1p$ se encuentran confinados en el estrecho pozo del autopotencial, las configuraciones $1s^2$ y $1p^2$ deben provocar una fuerte correlación angular. Este efecto puede observarse en la figura 5.26, donde se ha representado la densidad de correlación angular $Z(\theta)$ [Ec. (5.47)] para los casos A y B, y adicionalmente para el caso no polarizado ($\varepsilon_{out} = \varepsilon_{dot} = 4$). La figura muestra una localización angular progresiva de la densidad electrónica. En el caso A ($\varepsilon_{out} = 80$), $Z(\theta)$ alcanza valores considerables en casi todo el dominio de θ , lo que refleja la dinámica independiente de los electrones. El caso correspondiente al punto cuántico no polarizado supone una transición hacia el caso B. Finalmente, en este último caso ($\varepsilon_{out} = 1$), la densidad angular es nula o muy pequeña para valores de θ bajos e intermedios, lo que puede interpretarse como una localización de tipo Wigner en un régimen de alta densidad electrónica. Es importante remarcar que la localización de la densidad electrónica es extremadamente intensa en este caso, pues no hay que olvidar que ésta sufre además una fuerte localización radial inducida por el potencial de autopolarización.²⁰

La formación de fases Wigner ha sido pronosticada e incluso confirmada experimentalmente [295] en condiciones límite de baja densidad electrónica o, lo que es lo mismo, en puntos cuánticos de gran tamaño. La acción de un campo magnético externo, por otra parte, favorece la cristalización, de modo que ésta puede tener lugar en QDs de tamaño medio [15, 296, 297, 298, 299]. Sin embargo, parece existir consenso en que este tipo de localización electrónica no puede darse en los QDs de menor tamaño (de unos pocos nano-

²⁰También se ha realizado una exploración del efecto del entorno dieléctrico sobre la formación de estados superficiales excitónicos (pares electrón-hueco) [33]. Para ello se ha tomado el modelo de una banda tanto para electrones como para huecos, y se han llevado a cabo cálculos CI empleando una base de funciones monopartícula de la misma dimensión que en el caso bielectrónico. Cuando el QD está inmerso en aire o vacío, la elevada barrera de potencial confinante del hueco impide que éste presente densidad de carga en el exterior del QD. El confinamiento del electrón en el pozo externo del potencial de autopolarización conlleva por tanto una fuerte disminución del solape entre las funciones de onda del electrón y el hueco, que se traduce en un fuerte decaimiento de la intensidad de absorción/emisión excitónica. En cambio, cuando el QD está inmerso en un medio de alta constante dieléctrica, la separación electrón-hueco (y, por tanto, la reducción de la intensidad de absorción/emisión) tiene lugar o no dependiendo de la relación m_h^*/m_e^* entre sus masas efectivas. La altura de la barrera de potencial no es ahora un impedimento, y ambas partículas son atraídas hacia el pozo del autopotencial. Si sus masas efectivas son similares, la formación del estado superficial excitónico tiene lugar sin apenas alteración del solape entre ambos. No obstante, cuando la masa del hueco es considerablemente mayor que la del electrón, su localización en el pozo del autopotencial es mucho más intensa, lo que hace disminuir el solape entre las dos partículas.

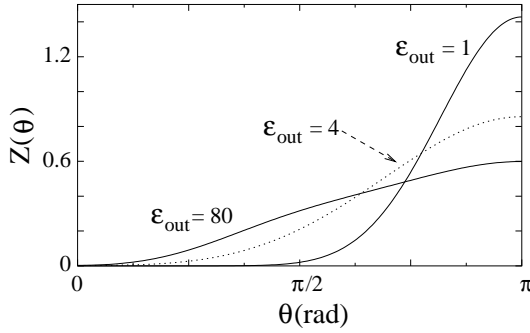


Figura 5.26: Densidad de correlación angular $Z(\theta)$ correspondiente a los mismos casos que en la figura 5.25.

metros), pues el fuerte confinamiento al que se ven sometidos los electrones ocasiona que las propiedades del sistema estén dominadas por efectos de partícula independiente [295, 300]. No obstante, nuestros resultados predicen que, si el entorno del QD es el adecuado, este tipo de localización puede llegar a producirse incluso en condiciones de alta densidad electrónica y pequeños tamaños de QD.

En resumen:

- Cuando se impone al confinamiento espacial, el confinamiento dieléctrico no sólo afecta a la distribución de la densidad electrónica, sino que además controla la dinámica del sistema.
- Mediante el adecuado diseño de las propiedades del entorno del QD, es posible conducir al sistema desde situaciones en que los electrones de conducción se comportan casi como partículas independientes hasta situaciones donde la fuerte correlación angular provoca localizaciones de tipo Wigner.
- Nuestro modelo predice, por tanto, que este tipo de localización puede llegar a producirse incluso en condiciones de alta densidad electrónica y pequeños tamaños de QD.

Polarización superficial y correlación electrónica

La fuerte correlación angular que conduce a la localización Wigner se debe a que la densidad electrónica en el correspondiente estado superficial se

concentra mayoritariamente en el medio externo, donde el término coulombico de interacción directa presenta un apantallamiento nulo en su denominador ($\varepsilon = 1$). Esta interacción es pues independiente del valor de la constante dieléctrica del QD, por lo que ε_{dot} únicamente puede influir sobre la correlación electrónica a través del término de polarización (V_{pol}), es decir, a través de su efecto sobre las cargas inducidas en la interfase. Analizaremos a continuación con mayor detalle la influencia que ejerce la capacidad de polarización del QD sobre la correlación electrónica en este tipo de estados superficiales.

Consideramos un sistema análogo al B [Fig. 5.24(b)], pero en el que variamos ε_{dot} desde 1 hasta ∞ para hacer variar a su vez el potencial de polarización²¹ V_{pol} desde cero hasta su valor máximo. Desde el punto de vista cualitativo, no ocurren cambios significativos a partir de valores de $\varepsilon_{dot} = 40-80$, por lo que limitamos el estudio a este rango de constantes dieléctricas.

En el caso que nos ocupa, la transición del estado fundamental 1S_g desde el volumen a la superficie se produce a valores de ε_{dot} ligeramente inferiores a 4. Como es de esperar, un aumento adicional de ε_{dot} vendrá acompañado de un aumento de la localización radial. Este efecto es básicamente mono-electrónico: a medida que la discontinuidad dieléctrica aumenta, el pozo del potencial de autopolarización se hace más profundo (ver e.g. la Fig. 5.14), y por tanto localiza de forma más efectiva la densidad electrónica. Por este motivo, cualquier cambio en la correlación del sistema debe ser de tipo angular.

La polarización del punto cuántico por un electrón externo puede entenderse como una distribución de cargas superficiales de signo positivo en su región más cercana y de signo negativo en la más lejana. Podemos concluir por tanto que la polarización ejerce un efecto contrario al de la interacción directa, pues trata de aproximar los electrones entre sí. Esta visión simplificada de la polarización de la interacción coulombica queda cuantitativamente confirmada en la figura 5.27, donde se representa la sección transversal de $V_{pol}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ a lo largo del eje z . Para realizar esta figura se ha fijado el primer electrón en la posición $(x, y, z) = (0, 0, r_{max})$ (donde r_{max} corresponde al máximo de la densidad electrónica), y se ha permitido el movimiento del segundo electrón en el eje z . Los perfiles representados corresponden a $\varepsilon_{dot} = 4$ y $\varepsilon_{dot} = 80$. La figura revela que: (i) V_{pol} es fuertemente atractivo cerca

²¹Este potencial es el que resulta de eliminar en las Ecs. (5.11)-(5.14) el término de interacción directa (término proporcional a $r_{<}^l/r_{>}^{l+1}$).

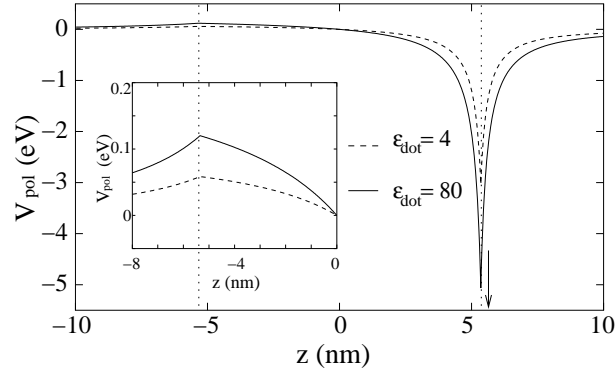


Figura 5.27: Sección transversal en el eje z del potencial de polarización V_{pol} generado por las cargas inducidas en la interfase por un electrón situado en $(0, 0, r_{max})$, correspondiente al máximo de la densidad electrónica en el pozo del potencial de autopolarización. El sistema corresponde a un QD de radio $R = 5.35$ nm en aire o vacío, y el perfil se representa para dos valores distintos de su constante dieléctrica ϵ_{dot} . Las líneas punteadas verticales representan la frontera del QD. La flecha auxiliar indica la posición del electrón que genera el potencial.

de $z = R = 5.35$ nm y repulsivo en las proximidades de $z = -R = -5.35$ nm, donde, de acuerdo con el razonamiento anterior, encontramos cargas de polarización positivas y negativas respectivamente. (ii) Cuanto mayor es la capacidad de polarización del QD, más relevante es el efecto de V_{pol} . Una consecuencia inmediata es que la correlación angular debe disminuir a medida que ϵ_{dot} aumenta. Este efecto se ilustra en la figura 5.28, donde se ha representado la densidad de correlación angular $Z(\theta)$ [Ec. (5.47)] para los mismos valores de ϵ_{dot} que en la figura 5.27. En conclusión, la localización Wigner se difumina a medida que aumenta la capacidad de polarización del punto cuántico.

Como ya se mencionó con anterioridad, en la presente memoria entendemos la correlación como la contribución de las configuraciones excitadas a la función de onda exacta del estado fundamental 1S_g en comparación con la configuración fundamental $1s^2$. La cuantificación de esta correlación puede expresarse por tanto como $c_{corr} = 1 - (c_{1s^2})^2$, donde c_{1s^2} es el coeficiente de la configuración $1s^2$ en la expansión CI. Emplearemos este parámetro para entender en mayor profundidad la influencia de la polarización sobre la dinámica del sistema.

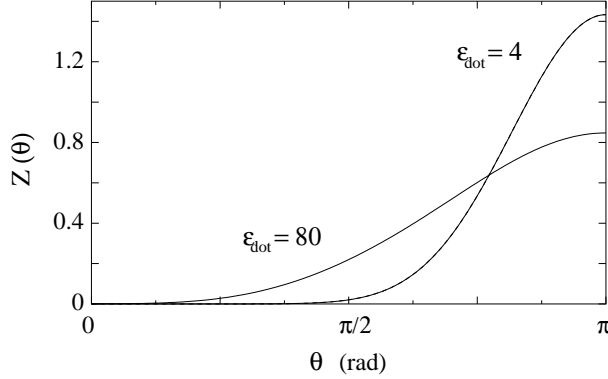


Figura 5.28: Densidad de correlación angular $Z(\theta)$ correspondiente a un QD con $R = 5.35$ nm, $m_{dot}^* = 0.5$ y $V_0 = 0.9$ eV en aire o vacío, para dos constantes dieléctricas diferentes del QD.

La figura 5.29 muestra c_{corr} en función de la constante dieléctrica del QD (serie etiquetada como $P1$). Inicialmente c_{corr} decrece exponencialmente con ε_{dot} . En este rango de constantes dieléctricas ($1 < \varepsilon_{dot} < 3$) el estado fundamental es volumétrico, y la discontinuidad dieléctrica es todavía pequeña. Por tanto, la disminución de c_{corr} se debe al aumento del apantallamiento en el término coulombico de interacción directa²². El posterior aumento abrupto de c_{corr} refleja la transición de estados volumétricos a superficiales. Con ella, el apantallamiento del termino de interacción directa cambia repentinamente desde ε_{dot} a $\varepsilon_{out} = 1$, con el correspondiente aumento de la repulsión interelectrónica que conlleva a su vez un aumento brusco de la correlación. Como se mostró en la sección anterior, únicamente unas pocas configuraciones excitadas presentan coeficientes relevantes en la expansión CI, siendo la $1p^2$ la más importante con diferencia. Este hecho queda reflejado en serie etiquetada como $|c_{1p^2}|^2$ en la figura 5.29, que muestra que la evolución de la contribución de la configuración $1p^2$ frente a ε_{dot} transcurre casi paralela a c_{corr} .

Una vez ha tenido lugar la transición de fase, c_{corr} muestra una disminución progresiva frente a ε_{dot} . El término de repulsión directa no puede contribuir a este efecto, pues es aproximadamente independiente de ε_{dot} . Por

²²En estos estados, los electrones están confinados casi totalmente dentro del volumen del QD. Por tanto, la constante dieléctrica que afecta al término de interacción directa es ε_{dot} .

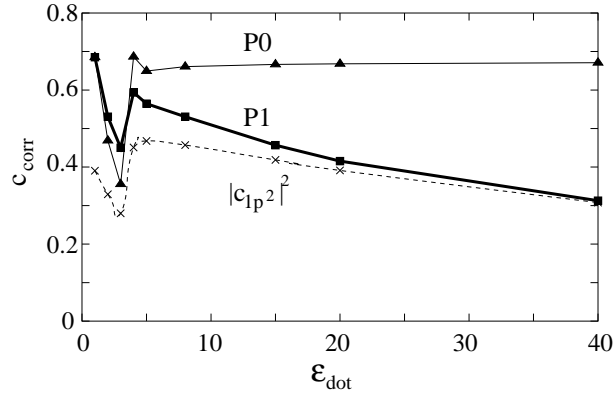


Figura 5.29: Punto cuántico poblado con dos electrones en aire o vacío. $c_{corr} = 1 - (c_{1s2})^2$ y cuadrado del coeficiente CI de la configuración excitada más relevante, $1p^2$, en función de la constante dieléctrica del QD ϵ_{dot} . La serie P1 (P0) representa c_{corr} en presencia (ausencia) del término de polarización V_{pol} . Las líneas solo son una guía visual.

tanto, esta disminución de la correlación debe venir motivada por la creciente relevancia del potencial de polarización, el cual ejerce una influencia sobre la correlación contraria a la que provoca el término de interacción directa. También esto queda reflejado en la Fig. 5.29, donde se ha determinado c_{corr} en una serie de cálculos en que se ha eliminado artificialmente la influencia del potencial de polarización (serie etiquetada como P0).

En la sección 5.5.2 comparábamos los perfiles del potencial de autopolarización correspondientes a un QD en aire y a una nanocavidad en una matriz semiconductor, con objeto de determinar en cuál de los dos sistemas la capacidad del pozo del autopotencial para formar estados superficiales es mayor. Encontrábamos diferencias entre ambos casos, originadas por la diferente carga neta inducida en la interfase en uno y otro caso. Para completar el estudio expuesto en la presente sección, sería de interés por tanto la comparación de la correlación en los estados superficiales de estos dos sistemas. Para ello consideramos una nanocavidad ($\epsilon_C = m_C^* = 1$) de radio $R = 5.35$ nm en una matriz semiconductor con electroafinidad $V_0 = 0.9$ eV, masa efectiva $m_M^* = 0.5$ y diferentes valores de $\epsilon_M \geq 4$, lo que asegura un estado fundamental localizado en el pozo del autopotencial.

La descripción simplificada de la polarización del semiconductor por un electrón ubicado en la nanocavidad prevé la aparición de cargas de pola-

rización positivas en la superficie de la cavidad (más intensas en las proximidades de su posición), y negativas en la región del semiconductor más lejana al electrón, es decir, en el infinito. Estas cargas negativas no afectarán al segundo electrón, por lo que es de esperar en este caso un potencial de polarización V_{pol} más intenso que en QDs y sin carácter repulsivo alguno. La figura 5.30 muestra la sección transversal de V_{pol} para este caso, donde los perfiles representados corresponden a las mismas constantes dieléctricas del semiconductor que en la figura 5.27. Como se puede apreciar, V_{pol} es siempre negativo (atractivo), y de mayor magnitud que el correspondiente a un QD en aire. Podemos esperar por tanto que la correlación entre los electrones en la nanocavidad presente tendencias similares a las obtenidas para un QD en aire, aunque reforzadas. Tal similitud se refleja en la figura 5.31, análoga a la Fig. 5.29 para este caso. La diferencia estriba en que únicamente se han realizado cálculos en la región $\varepsilon_M \geq 4$, puesto que para $\varepsilon_M < 4$ el estado fundamental bielectrónico se encuentra deslocalizado en la matriz.

En la región donde la comparación puede llevarse a cabo se observan las mismas tendencias en nanocavidades que en QDs. Así, el cálculo completo $P1$ revela una disminución de la correlación con ε_M , y la serie de cálculos $P0$ muestra una correlación casi constante. Cuando solo se tiene en cuenta

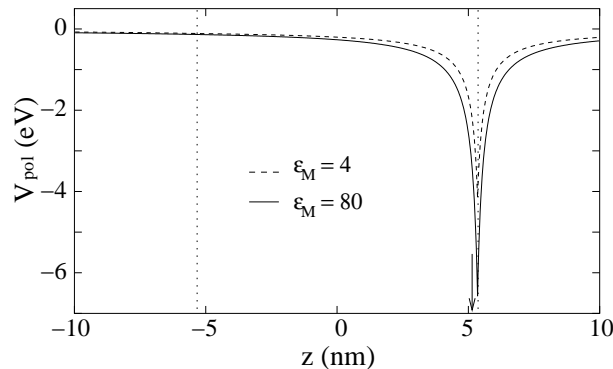


Figura 5.30: Sección transversal en el eje z del potencial de polarización V_{pol} generado por las cargas inducidas en la interfase por un electrón situado en $(0, 0, r_{max})$, correspondiente al máximo de la densidad electrónica en el pozo del potencial de autopolarización. El sistema corresponde a una nanocavidad de radio $R = 5.35$ nm en una matriz semiconductor, y el perfil se representa para dos valores distintos de ε_M . Las líneas punteadas verticales representan la superficie de la cavidad. La flecha auxiliar indica la posición del electrón que genera el potencial.

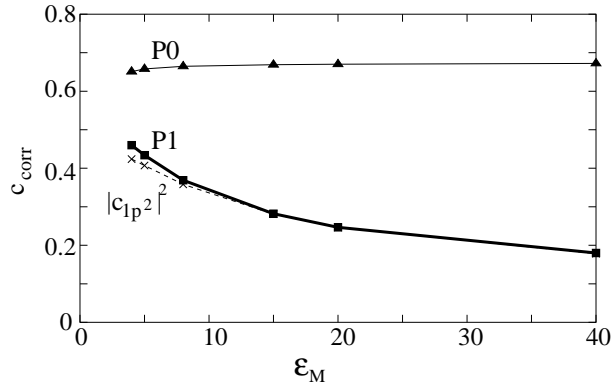


Figura 5.31: Dos electrones atrapados en una nanocavidad de una matriz semiconductor. $c_{corr} = 1 - (c_{1s^2})^2$ y cuadrado del coeficiente CI de la configuración excitada más relevante, $1p^2$, en función de la constante dieléctrica de la matriz ϵ_M . La serie P1 (P0) representa c_{corr} en presencia (ausencia) del término de polarización V_{pol} . Las líneas solo son una guía visual.

la interacción directa (P0), el acuerdo entre nanocavidades y QDs es cuantitativo. Sin embargo, cuando se tienen en cuenta todas las contribuciones (P1) las nanocavidades muestran una correlación menor, lo que se debe al mayor efecto de la polarización en este caso. Puesto que la correlación en estos estados es mayoritariamente de tipo angular, debemos esperar aquí una menor localización angular de los electrones que en el caso correspondiente a QDs.

5.5.4. Interacción electrónica e impurezas hidrogenoides. Fases de correlación

La investigación anterior pone de relieve que las localizaciones de tipo Wigner inducidas por el confinamiento dieléctrico requieren bajas constantes dieléctricas del QD para su formación. Esto exige a su vez barreras de potencial (i.e., electroafinidades del material del QD) relativamente pequeñas, pues la discontinuidad dieléctrica es escasa y el pozo del autopotencial no posee por tanto la suficiente profundidad como para contrarrestar el efecto desestabilizante de una barrera de potencial considerable. Adicionalmente, en este rango de bajas constantes dieléctricas las interacciones coulombicas en el interior del QD están poco apantalladas, por lo que la presencia de impurezas puede alterar notablemente la distribución y correlación electrón-

nicas.

En el seno de un QD en aire o vacío, el potencial atractor de una impureza dadora se debilita a medida que ε_{dot} aumenta. Este comportamiento es contrario al que experimenta el pozo del potencial de autopolarización, el cual adquiere mayor profundidad cuanto mayor es ε_{dot} (sección 5.5.1). Podemos esperar por tanto diferentes fases de correlación en función de la constante dieléctrica del QD, que determinará en cada caso qué potencial impone su dominio sobre la dinámica del sistema.

El sistema formado por dos electrones enlazados a una impureza dadora hidrogenoide en el seno de un semiconductor es conocido como *centro* o *ion D^-* , por analogía con el ion hidruro H^- en física atómica [301, 302]. El problema del confinamiento de este sistema en puntos cuánticos ha sido ya abordado por varios autores [302, 303, 304, 305, 306, 307], si bien nunca en presencia de discontinuidades dieléctricas.

Consideramos un ion D^- situado en el centro de un QD esférico inmerso en aire o vacío. El potencial generado por la impureza viene dado en este caso por la Ec. (5.21). Para posibilitar la comparación, elegimos los mismos parámetros que en la sección previa ($R = 5.35$ nm, $m_{dot}^* = 0.5$, $V_0 = 0.9$ eV), y estudiamos la correlación electrónica en el estado fundamental (1S_g) del sistema en función de la constante dieléctrica del QD. Los resultados se muestran en la figura 5.32. En ella pueden distinguirse tres fases marcadamente diferentes, que denominamos de acuerdo con su tendencia física predominante: fase de impureza ($1 < \varepsilon_{QD} < 4.3$), fase Wigner de correlación radial ($4.3 < \varepsilon_{QD} < 5.5$) y fase Wigner angular ($\varepsilon_{QD} > 5.5$).

La figura 5.33(a) muestra la densidad radial del par electrónico $R(r_1, r_2)$ [Ec. (5.46)] para $\varepsilon_{dot} = 4$, cuyo ejemplo es representativo de las propiedades de la fase de impureza. El régimen de confinamiento es débil ($R \gg a_0^*$), ambos electrones se encuentran fuertemente atraídos por el potencial de la impureza y el sistema está apenas influenciado por la barrera de potencial confinante²³.

En lo que respecta a la correlación entre los electrones, c_{corr} disminuye

²³El caso particular representado en la figura 5.33(a) corresponde al SiO_2 . La presencia de impurezas impide por tanto la formación de estados superficiales en QDs de este material, y en consecuencia la localización Wigner pronosticada en la sección 5.5.3.

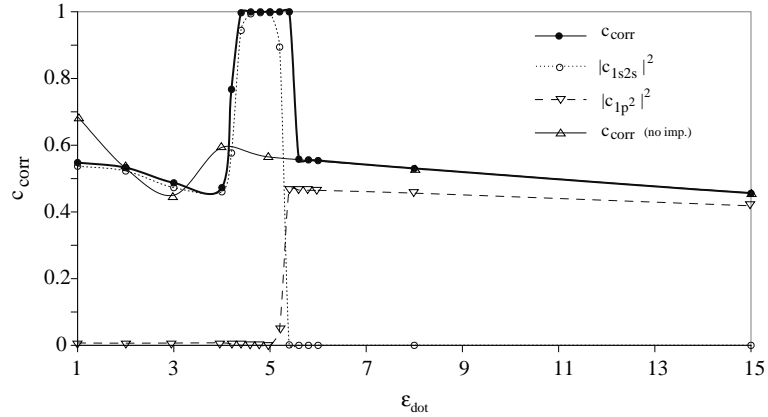


Figura 5.32: Punto cuántico en aire o vacío poblado con dos electrones y en presencia de una impureza dadora central. $c_{corr} = 1 - (c_{1s^2})^2$ y cuadrado de los coeficientes CI de las configuraciones excitadas más relevantes en función de la constante dieléctrica del QD ϵ_{dot} . Como referencia se han incluido los valores de c_{corr} del sistema libre de impureza. Las líneas solo son una guía visual.

con el aumento de ϵ_{dot} (Fig. 5.32) como consecuencia del progresivo apantallamiento del término de interacción directa. La diferencia más notable en comparación con el sistema libre de impureza (Fig. 5.29) la encontramos en que la configuración excitada más relevante en la expansión CI no es en este caso la $1p^2$, sino la $1s2s$. Esta configuración soporta casi la totalidad de la correlación electrónica en el estado fundamental.

Cuando la constante dieléctrica supera el valor 4.3, el sistema transita a la fase Wigner de correlación radial. Esta transición se refleja en la figura 5.32 mediante un aumento brusco de c_{corr} , que alcanza valores próximos a la unidad que se mantienen durante toda la fase. La transición viene acompañada por una reconstrucción del estado fundamental 1S_g : la configuración dominante de este estado pasa de ser la $1s^2$ a ser la $1s2s$, que adquiere un coeficiente CI superior a 0.99. Esta reconstrucción implica a su vez un aumento extremo de la correlación radial, como puede observarse en la figura 5.33(b). La separación radial de la densidad electrónica puede describirse como un electrón enlazado fuertemente a la impureza en el centro del QD y el otro electrón localizado en el pozo del potencial de autopolarización. En otras palabras, la densidad electrónica en esta fase experimenta una localización radial de tipo Wigner.²⁴

²⁴Si bien la correlación radial en esta fase es grande, la correlación angular es prácti-

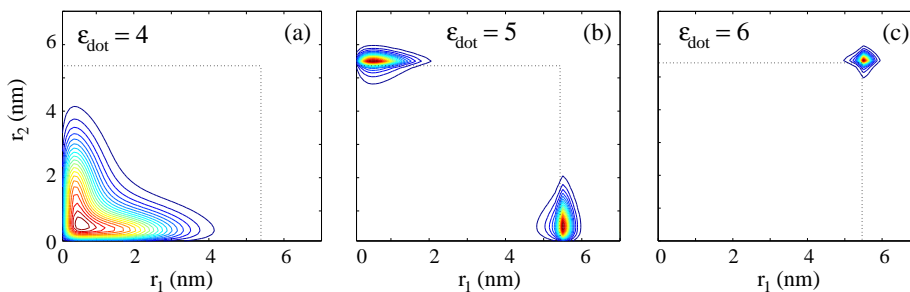


Figura 5.33: Densidad radial del par electrónico $R(r_1, r_2)$ para el estado fundamental de un QD en aire o vacío poblado con dos electrones y en presencia de una impureza dadora central. $R(r_1, r_2)$ se muestra para tres valores distintos de la constante dieléctrica del QD: (a) $\varepsilon_{dot} = 4$, (b) $\varepsilon_{dot} = 5$, y (c) $\varepsilon_{dot} = 6$. Las líneas punteadas indican la frontera del QD.

La última transición se produce cuando $\varepsilon_{dot} = 5.6$ (Fig. 5.32), y da lugar a la fase Wigner angular. En esta fase se recupera el dominio de la configuración $1s^2$, y la $1p^2$ se convierte en la configuración excitada más relevante. Estas cualidades son similares a las del sistema libre de impureza, como se aprecia a través de la comparación de c_{corr} en presencia y ausencia de impureza (Fig. 5.32). De hecho, la distribución de la densidad electrónica experimenta una fuerte localización radial en el pozo del autopotencial [Fig. 5.33(c)], que viene acompañada por una intensa correlación angular.

En resumen, un QD en aire o vacío con dos electrones y una impureza dadora central puede experimentar tres fases distintas, dependiendo de la capacidad de polarización del material que lo constituye. Bajas constantes dieléctricas proporcionan la fase de impureza, en que ésta es el elemento que controla la dinámica del sistema. Valores intermedios de ε_{dot} conducen a la fase Wigner de correlación radial. En ella la impureza todavía desempeña un papel importante, atrapando fuertemente uno de los electrones en el centro del QD. Este par electrón-impureza es visto como una entidad neutra por el segundo electrón²⁵, que por tanto se comporta como un electrón aislado en

camente nula, pues la configuración dominante $1s2s$ (que únicamente implica correlación radial) constituye más del 99% de la función de onda total.

²⁵En la fase Wigner de correlación radial la energía de repulsión interelectrónica es aproximadamente independiente de ε_{dot} , y puede ser estimada con precisión mediante $1/\varepsilon_{out}r_{max}$. Este mismo valor pero con signo opuesto corresponde a la interacción atractiva entre la impureza y el electrón superficial. Por tanto, la cancelación de estas dos

un QD libre de impureza (eligiendo el pozo del potencial de autopolarización como la localización más estable). Finalmente, valores mayores de ε_{dot} se asocian con la fase Wigner angular, en que la impureza juega un papel minoritario y el sistema se comporta como si no estuviese dopado.

Energías orbitales y de enlace

Para entender en mayor profundidad la naturaleza de estas tres fases es conveniente analizar la estructura energética monoeléctrica del sistema, y cómo ésta se ve influenciada por la discontinuidad dieléctrica. El estudio de la energía de enlace del centro D^- nos ofrecerá información adicional sobre su estabilidad en cada fase.

La figura 5.34 muestra la evolución energética de los estados monoeléctricos $1s$, $2s$ y $1p$ frente a ε_{dot} . Para delimitar el rango de existencia de cada fase se ha resaltado en la figura la región de constantes dieléctricas correspondiente a la fase Wigner de correlación radial. A valores bajos de ε_{dot} , el espectro energético se corresponde con el de una impureza dadora en un medio extendido: el orbital $1s$ es mucho más estable que los orbitales $1p$ y $2s$, que aparecen prácticamente degenerados. A medida que ε_{dot} aumenta, el potencial de la impureza se debilita, y el pozo del autopotencial se hace más profundo. En la región intermedia de valores de ε_{dot} los orbitales $1p$ y $2s$ son estabilizados por el pozo del autopotencial, convirtiéndose en estados superficiales. Esta estabilización los aproxima energéticamente al orbital $1s$, que todavía es un estado volumétrico. A continuación tiene lugar un anticruzamiento entre orbitales de la misma simetría: el orbital $1s$ pasa a concentrarse mayoritariamente en el pozo del autopotencial y el $2s$ vuelve a ocupar el volumen del QD. Finalmente, los orbitales $1s$ y $1p$ alcanzan casi la degeneración, mientras que el $2s$ permanece desestabilizado.

Un factor clave que determina la existencia de reconstrucciones y fuertes correlaciones es la distancia energética entre orbitales interactuantes. Así pues, la fase Wigner de correlación radial aparece en la región en que los orbitales $1s$ y $2s$ están próximos en energía. Puesto que estos orbitales presentan una distribución espacial muy distinta (el $1s$ se concentra en el centro del QD mientras que el $2s$ lo hace en el pozo del autopotencial), la interacción culómbica es relativamente pequeña, y la reconstrucción desde

interacciones provoca que el segundo electrón se sienta libre en la región en que se encuentra confinado.

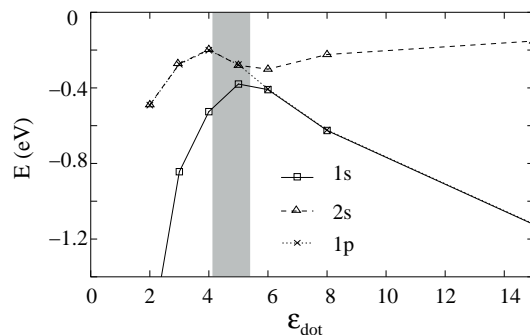


Figura 5.34: Energía de los orbitales $1s$, $2s$ y $1p$ correspondientes a un QD en aire o vacío en presencia de una impureza dadora central, en función de ε_{dot} . La región correspondiente a la fase Wigner de correlación radial se ha resaltado para delimitar las fronteras entre las distintas fases. Las líneas son solo una guía visual.

la configuración $1s^2$ a la $1s2s$ resulta favorable. Del mismo modo, la fase Wigner angular tiene lugar en la región en que los orbitales $1s$ y $1p$ son cuasidegenerados, lo que favorece la formación de una molécula Wigner angular (combinación casi exclusiva de las configuraciones $1s^2$ y $1p^2$) que minimiza la repulsión coulombica.

La figura 5.34 evidencia que la fase Wigner de correlación radial tiene lugar en un rango estrecho de constantes dieléctricas ($4.3 < \varepsilon_{dot} < 5.5$ cuando $R = 5.35$ nm, $m_{dot}^* = 0.5$ y $V_0 = 0.9$ eV). No obstante, nuestros cálculos prueban que la fase es robusta en un amplio intervalo de tamaños del QD. En particular, si $\varepsilon_{dot} = 5$ la separación radial se conserva para valores de R desde 4 hasta más de 20 nm. También se ha estudiado la influencia de la barrera de potencial sobre la estabilidad de esta fase. A este respecto, cabe recordar que una barrera más elevada exige valores mayores de ε_{dot} para formar estados superficiales. Pero a medida que ε_{dot} aumenta el potencial de la impureza se debilita, el potencial confinante comienza a ejercer su influencia sobre la estructura energética y el orbital $1p$ se estabiliza con respecto al $2s$. Como consecuencia, si el aumento de ε_{dot} es considerable puede tener lugar una transición de fase difusa caracterizada por el aumento simultáneo de las correlaciones radial y angular en un intervalo muy estrecho de constantes dieléctricas. En otras palabras, la fase Wigner de correlación radial puede ser reemplazada por una transición difusa de la primera fase a la tercera.

La estabilidad del centro D^- puede cuantificarse mediante su energía de

enlace. Ésta se define como [303, 302]

$$E_b(D^-) = E_0 + E(D^0) - E(D^-), \quad (5.48)$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental monoeléctrico del sistema en ausencia de la impureza, mientras que $E(D^0)$ y $E(D^-)$ corresponden respectivamente a las energías fundamentales mono y bielectrónicas del sistema en presencia de la impureza. Físicamente $E_b(D^-)$ representa la energía necesaria a aportar para trasladar uno de los electrones desde el QD dopado hasta un QD libre de impurezas situado a una distancia infinita del primero.

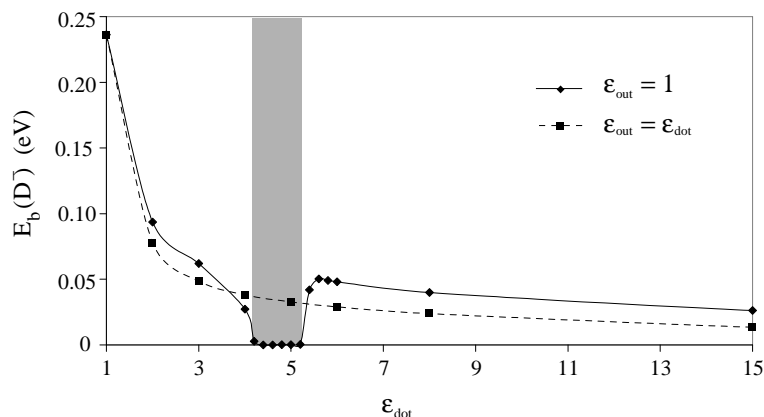


Figura 5.35: Energía de enlace $E_b(D^-)$ en función de ϵ_{dot} incluyendo (rombos) y excluyendo (cuadrados) los efectos de la discontinuidad dieléctrica. La región correspondiente a la fase Wigner de correlación radial se ha resaltado para delimitar las fronteras entre las distintas fases. Las líneas son solo una guía visual.

La energía de enlace $E_b(D^-)$ correspondiente al sistema bajo estudio se representa en la figura 5.35 en función de ϵ_{dot} . Como referencia se incluye además la energía de enlace correspondiente al mismo sistema pero en ausencia de discontinuidad dieléctrica ($\epsilon_{out} = \epsilon_{dot}$). En este último caso, $E_b(D^-)$ disminuye de forma monótona a medida que aumenta ϵ_{dot} , como resultado del progresivo apantallamiento de la interacción entre los electrones y la impureza. Sin embargo, cuando se tienen en consideración los efectos dieléctricos la energía de enlace se cancela en el rango de existencia de la fase Wigner de correlación radial. Por tanto, esta fase puede considerarse como la superposición de un electrón en el estado fundamental del QD dopado y otro electrón en el estado fundamental de un QD con las mismas características pero libre de impurezas [Ec. (5.48)]. El motivo subyacente es que

el potencial coulombiano (incluyendo los términos de polarización) generado por el electrón interno $1s$ se cancela casi por completo con el que genera la impureza, lo que produce un efecto neto nulo sobre el electrón externo. Dicho de otro modo, el primer electrón bloquea el efecto de la impureza, y el sistema se comporta entonces como un QD no dopado y *vacío* frente al segundo electrón de conducción.

5.5.5. Confinamiento dieléctrico y espectro de absorción intrabanda

Interacción electrónica y espectro de absorción

El teorema de Kohn generalizado afirma que los efectos de interacción electrónica en un QD confinado por un potencial parabólico no pueden ser observados mediante espectroscopia en el infrarrojo lejano (FIR), siempre que la interacción coulombiana dependa exclusivamente de las distancias relativas entre los electrones [6]. Esta es una generalización del resultado previo obtenido por Kohn [308], quien mostró que bajo ciertas condiciones las frecuencias de resonancia ciclotrónicas de un sistema electrónico no dependen de la forma del potencial de interacción. Alentados por los resultados experimentales de Sikorski y Merkt [309], diversos autores [310, 311, 312] demostraron que esta insensibilidad del espectro FIR a las interacciones coulombianas cuando el potencial confinante es parabólico deriva de la separabilidad entre el movimiento del centro de masas (MCM) y el movimiento relativo (MR) en el hamiltoniano polieletrónico. Así, puesto que el operador dipolar conmuta con el hamiltoniano del movimiento relativo, la radiación FIR solo provoca excitaciones del centro de masas, el cual presenta un espectro de excitación similar al de un único electrón en el QD [6].

El modelo de potencial parabólico permite una descripción realista de QDs donde el confinamiento lateral es electrostático [6, 110]. No obstante, en la mayoría de casos el confinamiento de los electrones se origina por el diferente alineamiento de las bandas de conducción (*band offset*) de materiales adyacentes en la heteroestructura. Por tanto, aunque el potencial parabólico puede resultar adecuado para describir los estados de menor energía de QDs de gran tamaño [81], este modelo no describe correctamente las propiedades de los nanocristales más pequeños (como los obtenidos por métodos de química húmeda), ni es capaz de reproducir el confinamiento en puntos cuánticos multicapa [83, 82]. En su lugar deben emplearse potenciales

de tipo escalón [38]. En este caso, el movimiento del centro de masas y el relativo quedan acoplados, por lo que el espectro de absorción FIR puede reflejar efectos multielectrónicos [313, 314, 315]. De hecho, el acoplamiento promueve la aparición de nuevas transiciones inexistentes cuando el confinamiento es parabólico, algunas de las cuales son inducidas por la interacción coulombica [73].

La extensión en que los efectos multipartícula se hacen patentes en el espectro depende obviamente de la relevancia de dichos efectos en la dinámica del sistema. Ésta a su vez está gobernada por la relación entre la energía cinética T de los electrones y su energía de repulsión mutua V_{e-e} . En el caso de QDs esféricos confinados por barreras impenetrables, T escala como $1/(m_{dot}^* R^2)$, mientras que V_{e-e} lo hace como $1/(\varepsilon_{dot} R)$. Por tanto, se obtiene que $T/V_{e-e} \propto \varepsilon_{dot}/(m_{dot}^* R) \propto a_0^*/R$. En otras palabras, el nivel de confinamiento de los electrones en el QD (a_0^*/R) establece la relación entre las energías cinética y de repulsión coulombica y, en consecuencia, la extensión de los efectos de la interacción electrónica en el espectro de absorción FIR.

No obstante, la argumentación anterior queda limitada al caso de barreras impenetrables, y su validez para el caso más realista de barreras de altura finita debe ser testada. Como mostraremos posteriormente, la altura de la barrera de potencial no altera por sí misma la contribución de los efectos multipartícula al espectro de absorción FIR, aunque éste puede presentar cambios importantes cuando barreras finitas se combinan con discontinuidades dieléctricas.

La desviación del perfil parabólico del potencial confinante no es el único factor capaz de provocar el acoplamiento entre el movimiento del centro de masas y el movimiento relativo. Recordemos que una condición necesaria para que el teorema de Kohn sea aplicable es que la interacción coulombica dependa exclusivamente de las distancias relativas entre los electrones. Esto ocurre cuando la respuesta dieléctrica del medio es homogénea, pero no cuando la constante dieléctrica del material del QD es distinta a la de su entorno. En tal caso, las cargas de polarización superficiales modifican el potencial de interacción coulombica de tal modo que éste no puede ser expresado exclusivamente en función de distancias interelectrónicas. En consecuencia, la polarización de la interacción coulombica impide por sí misma el cumplimiento del teorema de Kohn generalizado.

Nuestro interés en esta sección consiste en averiguar la influencia que ejerce el confinamiento dieléctrico sobre el espectro de absorción FIR de nanocristales con potenciales de tipo escalón, en particular sobre las transiciones inducidas por los efectos multipartícula. Éstas reflejarán la correlación del sistema, por lo que es de esperar que la formación de estados superficiales de alta correlación (sección 5.5.3) venga acompañada de cambios importantes en el espectro.

Espectro de absorción en ausencia de discontinuidad dieléctrica

Consideramos nanocristales esféricos cargados con dos electrones en su banda de conducción, cuyos estados discretos se obtienen mediante el método variacional de interacción de configuraciones resumido en la sección 1.6.1. Por su parte, los coeficientes de absorción Γ_i de las excitaciones generadas por la radiación FIR a $T = 0$ K se calculan siguiendo la metodología expuesta en la sección 1.7. Puesto que la simetría del estado fundamental del sistema es 1S_g [72], las reglas de selección espectroscópicas para las transiciones desde este estado solamente permiten absorciones a estados de simetría 1P_u (véase la sección 1.7). Así pues, únicamente estas excitaciones podrán ser activas en el espectro de absorción.

Nos centraremos en particular sobre los coeficientes de absorción de aquellas transiciones que involucran al estado fundamental y a los cuatro estados excitados de menor energía con simetría 1P_u . La primera y más intensa de las transiciones (con coeficiente de absorción Γ_1) corresponde a la excitación desde el estado fundamental al estado 1^1P_u . Esta es la única transición permitida cuando el potencial confinante es armónico. Nos interesan no obstante las transiciones inducidas por el acoplamiento del MCM y el MR, y más particularmente aquellas inducidas por las interacciones coulombicas. Concentraremos pues la atención sobre las absorciones que aparecen a continuación en el espectro, Γ_2 ($1^1S_g \rightarrow 2^1P_u$), Γ_3 ($1^1S_g \rightarrow 3^1P_u$) y Γ_4 ($1^1S_g \rightarrow 4^1P_u$), que están prohibidas en el caso de potenciales parabólicos. En la figura 5.36 se representan estos coeficientes en relación a Γ_1 , en función del nivel de confinamiento a_0^*/R y para dos alturas distintas de la barrera de potencial confinante: $V_0 \rightarrow \infty$ y $V_0 = 0.5$ eV. En esta primera serie de cálculos se han ignorado los efectos dieléctricos, para lo que se ha tomado una constante dieléctrica del entorno idéntica a la del QD.

Cuando los electrones se encuentran en régimen de confinamiento fuerte

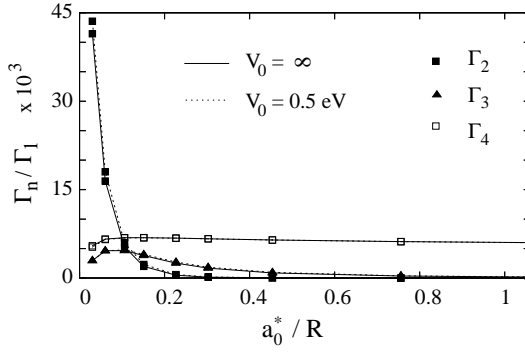


Figura 5.36: Coeficientes de absorción Γ_2 (cuadrados sólidos), Γ_3 (triángulos sólidos) y Γ_4 (cuadrados vacíos) en relación a Γ_1 frente al nivel de confinamiento electrónico a_0^*/R en ausencia efectos dieléctricos. Se representan los cálculos correspondientes a dos alturas distintas de la barrera de potencial confinante: $V_0 \rightarrow \infty$ (líneas continuas) y $V_0 = 0.5$ eV (líneas discontinuas). Las líneas son solo una guía visual.

(es decir, cuando a_0^*/R es elevado) la repulsión coulombica es despreciable, y la energía cinética domina la dinámica del sistema. Los electrones se comportan por tanto como partículas independientes, y las absorciones inducidas por la interacción coulombica desaparecen. Este comportamiento se observa en la figura 5.36 para los coeficientes Γ_2 y Γ_3 , los cuales tienden asintóticamente a cero a medida que aumenta a_0^*/R . Podemos concluir por tanto que estas transiciones son inducidas por la interacción coulombica. En cambio, Γ_4 permanece casi constante en todo el rango de confinamiento, lo que denota que se trata de un efecto monopartícula (derivado del acoplamiento entre el movimiento del centro de masas y el movimiento relativo).

A medida que nos acercamos al otro límite (confinamiento débil) los coeficientes relativos de Γ_2 y Γ_3 adquieren relevancia, en acuerdo con el aumento de la importancia de la repulsión coulombica. En particular, Γ_2 aumenta exponencialmente, llegando a ser extremadamente elevado para valores pequeños de a_0^*/R . En este límite de confinamiento débil la interacción coulombica ejerce un papel decisivo en la dinámica del sistema, generando una fuerte correlación entre los electrones que puede dar lugar a la aparición de fases Wigner en el volumen del QD. Como mostramos a continuación, el peculiar aumento de Γ_2 está relacionado con la formación de estados Wigner en el QD, en concordancia con el pronóstico de Ugajin [73] para el caso de QDs bidimensionales de forma cuadrangular. Para monitorizar estos estados se ha representado en la figura 5.37 la densidad radial del par electrónico [Ec.

(5.46)] para el estado fundamental 1S_g [Fig. 5.37(a)] y los tres estados 1P_u de menor energía [Figs. 5.37(b)-5.37(d)], implicados en las absorciones Γ_1 , Γ_2 y Γ_3 respectivamente. La figura, correspondiente a un caso extremo de confinamiento débil ($a_0^*/R = 0.03$), revela que la fuerte intensidad de la absorción Γ_2 está asociada a una redistribución considerable de la densidad electrónica en la transición [ver Figs. 5.37(a) y 5.37(c)], lo que no ocurre en los demás casos. De hecho, el estado excitado involucrado en esta transición [Fig. 5.37(c)] presenta una distribución singular de la densidad electrónica en el QD, en que los electrones se evitan el uno al otro localizando su densidad de carga en posiciones radiales distintas.

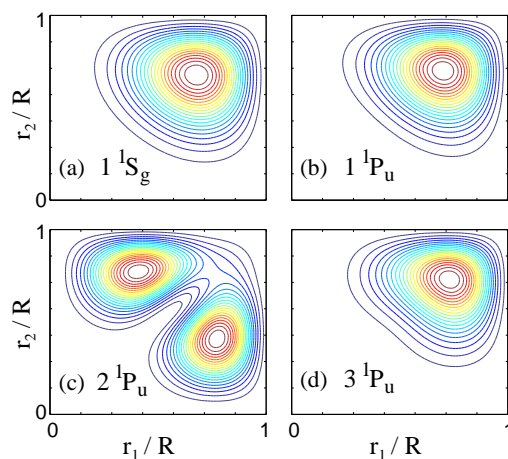


Figura 5.37: Densidad radial del par electrónico $R(r_1, r_2)$ [Ec. (5.46)] del estado fundamental bielectrónico 1S_g y los tres estados 1P_u de menor energía para $a_0^*/R = 0.03$ y $V_0 = \infty$, en ausencia de efectos dieléctricos.

La figura 5.36 también revela que en ausencia de efectos dieléctricos el nivel de confinamiento a_0^*/R es el que determina la intensidad relativa de las absorciones FIR independientemente de la altura del potencial confinante, como muestra la coincidencia de los resultados obtenidos con $V_0 \rightarrow \infty$ (líneas continuas) y con $V_0 = 0.5$ eV (líneas discontinuas). Mostraremos más adelante que esto deja de ser cierto en presencia de fuertes discontinuidades dieléctricas.

Espectro de absorción y efectos dieléctricos. Estados superficiales

Para abordar el estudio de los efectos dieléctricos en el espectro FIR consideramos en primer lugar el caso de un QD confinado por barreras impenetrables e inmerso en aire o vacío ($m_{out}^* = \varepsilon_{out} = 1$). Una vez fijado el medio externo, la cuantía y distribución de las cargas inducidas en la interfase depende exclusivamente de la respuesta dieléctrica del QD. En nuestro caso, cuanto mayor es ε_{dot} , mayor es la carga inducida. Sin embargo, el aumento de la constante dieléctrica del QD hace aumentar a su vez el apantallamiento del término coulombico de interacción directa entre los electrones. Por tanto, el estudio de las alteraciones del espectro FIR como función exclusiva de la discontinuidad dieléctrica (es decir, de ε_{dot}) no resulta trivial, pues los coeficientes de absorción presentan contribuciones tanto de la polarización superficial como de la interacción directa. Para aislar los efectos de la discontinuidad dieléctrica analizamos en la figura 5.38 los valores relativos de los coeficientes Γ_2 y Γ_3 (correspondientes a transiciones inducidas por efectos multielectrónicos) como función de ε_{dot} , pero de tal modo que la masa efectiva m_{dot}^* se hace variar simultáneamente para mantener constante el nivel de confinamiento a_0^*/R y, por tanto, la contribución de la interacción directa. Los cálculos presentados en la Fig. 5.38 corresponden a un valor constante de $a_0^* = 0.06$, y a un radio del QD $R = 7$ nm. Para posibilitar la comparación se ha incluido adicionalmente el cálculo de los coeficientes en ausencia del potencial de autopolarización (series etiquetadas como *S0*) y en ausencia de todos los efectos dieléctricos, es decir, en ausencia de autopolarización y polarización de la interacción coulombica (series etiquetadas como *B*).

Como se apuntó con anterioridad, la presencia de cargas de polarización modifica el potencial de interacción coulombica de tal modo que no es posible expresarlo como una función exclusiva de distancias interelectrónicas. Este hecho aumenta el acoplamiento entre el movimiento del centro de masas y el relativo, lo que hace esperar una mayor influencia de los efectos multipartícula en el espectro FIR cuando se tiene en consideración la polarización de la interacción coulombica. Esto se refleja en la Fig. 5.38 (series *S0*), donde Γ_2 y Γ_3 aumentan con respecto al caso en que el sistema no presenta discontinuidades dieléctricas.

Sin embargo, cuando se tiene en cuenta además la contribución del autopotencial (series *S1*) los efectos dieléctricos casi se cancelan. Este resultado puede explicarse atendiendo al perfil que presenta el potencial de autopolarización en el interior del QD, cuyo efecto desestabilizante aumenta a medida

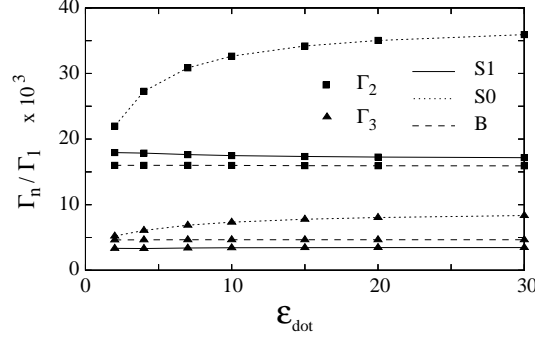


Figura 5.38: Coeficientes de absorción Γ_2 (cuadrados) y Γ_3 (triángulos) en relación a Γ_1 y frente a ϵ_{dot} , para un QD bielectrónico con $R = 7$ nm, $V_0 = \infty$ en aire o vacío. La serie *S1* incluye todos los efectos dieléctricos. La serie *S0* excluye la contribución de la autopolarización. La serie *B* ignora la discontinuidad dieléctrica entre el QD y su entorno. Todos los cálculos se han realizado para un valor constante de $a_0^*/R = 0.06$. Las líneas son solo una guía visual.

que nos alejamos del centro del QD (ver e.g. la Fig. 5.14). Este potencial se suma al de confinamiento espacial, proporcionando un perfil que se desvía del parabólico en menor medida que el de tipo escalón. Por tanto, la autopolarización tiende a disminuir el acoplamiento entre el movimiento del centro de masas y el movimiento relativo, al contrario que el potencial de polarización. Estos dos efectos opuestos se compensan, y la influencia de los efectos multipartícula sobre los coeficientes de absorción FIR permanece casi inalterada. Es más, la suma de las contribuciones dieléctricas mono y bielectrónicas resulta casi independiente de ϵ_{dot} , de modo que aunque Γ_2 y Γ_3 son ligeramente diferentes a sus homólogos en ausencia de discontinuidad dieléctrica, los coeficientes de absorción relativos siguen estando determinados por el nivel de confinamiento a_0^*/R .

La consideración de barreras confinantes de altura finita permite al pozo del autopotencial ejercer su influencia sobre la distribución de la densidad electrónica en el QD. Los cálculos expuestos en la figura 5.39 son análogos a los de la figura 5.38, pero en este caso la barrera infinita de potencial confinante se ha sustituido por otra de 1.5 eV de altura. Cuando la constante dieléctrica del QD es pequeña ($\epsilon_{dot} < 7$ en nuestro caso), el pozo del potencial de autopolarización no es lo suficientemente profundo para contrarrestar el efecto desestabilizante de la barrera, y la densidad electrónica permanece en el volumen del QD. En esta situación los coeficientes de absorción FIR

son similares a los correspondientes a una barrera confinante de altura infinita. Sin embargo, a medida que ε_{dot} aumenta el pozo del autopotencial se hace más profundo, hasta que finalmente es capaz de promocionar densidad electrónica desde el volumen del QD a su superficie. Esto ocurre en nuestro caso cuando $\varepsilon \approx 7$. Como muestra la figura 5.39, esta transición va acompañada de la cancelación de los coeficientes Γ_2 , Γ_3 y Γ_4 , proporcionando un espectro FIR completamente distinto al obtenido en ausencia de discontinuidad dieléctrica entre el QD y su entorno.

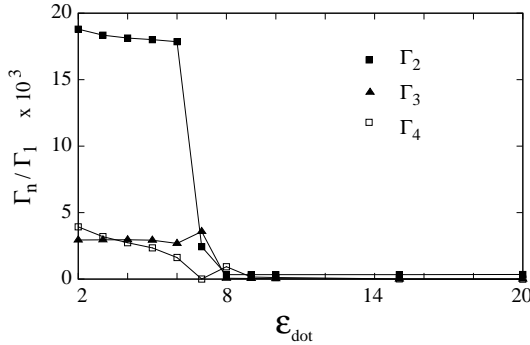


Figura 5.39: Coeficientes de absorción Γ_2 (cuadrados sólidos), Γ_3 (triángulos sólidos) y Γ_4 (cuadrados vacíos) en relación a Γ_1 y frente a ε_{dot} , para un QD bielectrónico con $R = 7$ nm, $V_0 = 1.5$ eV en aire o vacío. Todos los cálculos se han realizado para un valor constante de $a_0^*/R = 0.06$. Las líneas son solo una guía visual.

Los resultados obtenidos para $\varepsilon_{dot} > 7$ son, sin embargo, aparentemente contradictorios. De hecho, los efectos de correlación en estos estados superficiales son intensos (sección 5.5.3), de modo que cabría esperar mayores coeficientes de absorción para las transiciones inducidas por la interacción electrónica. No obstante, la figura 5.39 muestra que estos coeficientes se cancelan. Podemos dar interpretación a estos resultados describiendo el sistema formado por los dos electrones en el estado superficial mediante un modelo de dos electrones forzados a moverse en una superficie esférica. En el límite de interacción fuerte, los dos electrones forman una molécula Wigner similar a un rotor rígido, en que los electrones se sitúan en posiciones diametralmente opuestas en la superficie esférica. Según el modelo, el sistema bielectrónico únicamente posee estados rotacionales con momento dipolar nulo. Por tanto, la radiación FIR proporciona un coeficiente nulo para cualquier transición dipolar. Obviamente, esta no es exactamente la situación, pues la absorción Γ_1 aún es activa en nuestro sistema. Esto ocurre porque la aproximación de

rotor rígido es un modelo demasiado simplificado para describir de forma adecuada la molécula Wigner formada en el estado superficial. De hecho, el sistema real presenta un estado vibracional que implica oscilaciones del ángulo relativo entre los electrones, el cual es fijo en el modelo de rotor rígido. Por tanto, la absorción permitida Γ_1 puede asociarse a la única transición no prohibida desde el estado fundamental de este modo vibracional. Cuanto mayor sea el carácter Wigner del sistema electrónico, menor será la intensidad de esta transición y mayor será su energía de absorción.

Para completar el estudio, se ha investigado también el caso en que los estados superficiales se forman como consecuencia de la discontinuidad dieléctrica entre el QD y un medio externo de alta permitividad. De nuevo se obtiene en este caso que únicamente el coeficiente Γ_1 es no nulo. Al contrario que en el caso anterior, ahora la interacción coulombica resulta casi totalmente apantallada por efecto de las cargas de polarización (sección 5.5.3). Por tanto, los electrones en el estado superficial se comportan como partículas independientes, proporcionando un espectro de absorción similar al de un electrón aislado en el QD. Tomando de nuevo el modelo de superficie esférica para este electrón, el sistema solo presenta modos rotacionales, y la absorción Γ_1 debe corresponder a la única transición permitida desde el estado rotacional fundamental.

Así pues, los importantes cambios que sufre la región de baja energía del espectro cuando la densidad electrónica se concentra en el pozo del potencial de autopolarización evidencian la utilidad de la espectroscopia de absorción en el infrarrojo lejano para detectar la formación de estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico.

Capítulo 6

Conclusiones

En esta Tesis hemos implementado un código computacional basado en el modelo $k \cdot p$ en aproximación de masa efectiva y función envolvente, considerando los efectos de no parabolicidad de la banda de conducción y la dependencia de la masa efectiva con la posición en la heteroestructura. Mientras que en esta aproximación el perfil de confinamiento espacial surge naturalmente en forma de un potencial finito de tipo escalón, otros potenciales confinantes han sido incluidos explícitamente en los hamiltonianos resultantes, como campos magnéticos externos, potenciales de deformación elástica, potenciales coulómicos de impurezas hidrogenoides y potenciales de polarización y autopolarización dieléctrica. Se ha propuesto para el cálculo de este último potencial una estrategia de discretización eficiente que evita divergencias numéricas, y se ha llevado a cabo una reescritura del mismo capaz de mejorar sustancialmente la convergencia y precisión del cálculo. Los hamiltonianos resultantes han sido integrados numéricamente en un esquema de diferencias finitas, tanto en simetría esférica como axial, y se han construido códigos CI para el cálculo de sistemas bipartícula. También hemos obtenido e implementado las expresiones que determinan el coeficiente de absorción intrabanda en heteroestructuras esféricas pobladas con dos electrones. El código construido se ha aplicado a la investigación teórica de diversas estructuras semiconductoras cero-dimensionales con un doble propósito: tratar de dar respuesta a problemas reales y explorar nuevos campos de la física.

En primer lugar, hemos investigado la influencia que ejerce la presencia de una fina capa de AlAs inmersa en una matriz de GaAs sobre la estructura energética de un QD auto-ordenado de In(Ga)As. Hemos estudiado el efecto de la capa de AlAs en función de su posición respecto al QD, y lo he-

mos comparado con los resultados de trabajos experimentales relacionados. Nuestros resultados indican que:

- Cuando la capa de AlAs se deposita en las capas de recubrimiento del QD, su efecto es esencialmente el de una barrera de potencial, aumentando en unas decenas de meV las frecuencias de absorción del nanocristal.
- No obstante, cuando crece en el sustrato, la capa de AlAs podría también contaminar el QD a través de la capa humectante, dando lugar, dependiendo de la temperatura a la que se haya llevado a cabo la síntesis, a *blueshifts* de hasta varias centenas de meV. La difusión de pequeñas cantidades de Al podría por tanto dar explicación a los elevados *blueshifts* observados experimentalmente.

En segundo lugar, hemos desarrollado un método matemática y computacionalmente económico para estimar la movilidad intrínseca de los electrones en cadenas lineales de nanocristales acoplados, basado en el estudio de la evolución temporal de funciones de Wannier no estacionarias. La movilidad electrónica depende de la relación de dispersión de las minibandas formadas, así como de su anchura, con la que mantiene una relación lineal. Hemos empleado el método para estudiar la movilidad electrónica en cadenas lineales de QDs y de anti-QDs esféricos. Mientras que ésta crece monotónicamente con la densidad de nanocristales cuando la cadena está formada por QDs, en el caso de cadenas de anti-QDs la movilidad electrónica alcanza un máximo a una densidad dada, para luego disminuir a medida que los nanocristales continúan aproximándose entre sí.

En tercer lugar, hemos analizado el espectro de magnetización de nanoestructuras auto-ordenadas con topología simple (QDs) y doblemente conexas (QRs) poblados con uno y dos electrones en su banda de conducción. Mostramos que la magnetización es muy sensible a la existencia de una cavidad central en los nanocristales, así como a los efectos de la interacción electrónica y de la interacción espín-campo. Nuestros resultados sugieren que los experimentos de magnetización podrían ser empleados para determinar de forma sencilla y unívoca la topología de nanoestructuras auto-ordenadas enterradas. Adicionalmente, hemos estudiado el efecto de campos magnéticos axiales y transversales sobre la estructura energética del sistema formado por dos anillos cuánticos acoplados lateralmente, mostrando que la respuesta magnética del sistema es capaz de reflejar tanto el régimen de acoplamiento

entre los anillos como la orientación de la “molécula” de QRs formada.

En cuarto lugar, hemos resuelto por primera vez de forma exacta (numérica) el problema de la dependencia de la energía de enlace de impurezas dadoras hidrogenoides con su ubicación en seno de QDs esféricos en presencia de discontinuidades dieléctricas, tanto en régimen de confinamiento fuerte como débil. Hemos analizado las diferentes contribuciones a la energía de enlace, y comparado nuestras predicciones con las de los métodos aproximados más comúnmente empleados. Nuestros resultados indican que:

- El efecto conjunto de las diferentes contribuciones a la energía de enlace es fuertemente no aditivo.
- Incluso en régimen de confinamiento fuerte, el comportamiento de la energía de enlace frente al descentrado de la impureza no es siempre decreciente como se deriva de los cálculos variacionales y perturbacionales existentes en la literatura.
- La denominada *aproximación de confinamiento fuerte* para el cálculo de energías de enlace únicamente es fiable en condiciones de escasa discontinuidad dieléctrica o en presencia de barreras confinantes infinitas o muy altas.
- Hemos introducido el concepto de *régimen de comportamiento* para clasificar las distintas tendencias de la energía de enlace frente al descentrado. En los regímenes *bajo* y *medio* se muestra crucial la inclusión del potencial de autopolarización en el cálculo.
- Existe la posibilidad teórica de diseñar QDs dopados con energías de enlace prácticamente insensibles a la posición de la impureza en el QD.

Adicionalmente, hemos estudiado el espectro energético de nanocristales de TiO_2 en aire o vacío cuando éstos están contaminados por impurezas en regiones próximas a su superficie, y analizado con detalle la dependencia con la temperatura de la densidad de estados inducida por las impurezas en el *gap* de energías prohibidas. El efecto de la temperatura ha sido incorporado a través de la variación de la constante dieléctrica del TiO_2 . Nuestros resultados indican que la combinación de los términos coulómicos de interacción directa y polarización superficial derivados de la presencia de impurezas puede explicar la distribución experimental de estados en el *gap*, así como su dependencia con la temperatura.

En quinto lugar, hemos explorado la posible formación de estados superficiales inducidos por el potencial de autopolarización en materiales nanoporosos. Hemos mostrado que, dependiendo de su tamaño y de los parámetros físicos del semiconductor que los alberga, los nanoporos pueden comportarse como centros de dispersión o como centros capaces de atrapar densidad electrónica. Hemos definido además un *parámetro de trapping*, característico del *bulk* de la matriz semiconductor, que permite averiguar de forma sencilla si un determinado semiconductor es capaz de atrapar densidad electrónica en sus poros y, si es éste el caso, obtener el máximo radio que un poro puede alcanzar sin perder su capacidad para atrapar electrones. Hemos completado este estudio analizando la formación de estados fundamentales de tipo superficial en nanoesferas huecas de SiO₂ en aire o vacío, los cuales aparecen en la cara interna de la estructura. La reducción de la capa de SiO₂ provoca un aumento del radio interno máximo que admite estados fundamentales de tipo superficial en el sistema.

A continuación, hemos estudiado el efecto del entorno dieléctrico sobre la correlación electrónica en los estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico de QDs esféricos poblados con dos electrones en su banda de conducción. Nuestros resultados muestran que:

- Cuando se impone al confinamiento espacial, el confinamiento dieléctrico no sólo afecta a la distribución de la densidad electrónica, sino que además controla la dinámica del sistema.
- Mediante el adecuado diseño de las propiedades dieléctricas del entorno del QD, es posible conducir al sistema desde situaciones en que los electrones se comportan casi como partículas independientes hasta situaciones donde una fuerte correlación angular provoca localizaciones de tipo Wigner.
- Nuestro modelo predice, por tanto, que este tipo de localización puede llegar a producirse incluso en condiciones de alta densidad electrónica y pequeños tamaños de QD.
- La fuerte localización angular que da lugar a la distribución Wigner se difumina a medida que aumenta la constante dieléctrica del QD, como consecuencia de las cargas de polarización inducidas en su superficie.

Por otra parte, las propiedades excitónicas también se ven influenciadas por el entorno dieléctrico del QD. Cuando éste está inmerso en aire o vacío, la formación de estados excitónicos de tipo superficial va acompañada por un

fuerte decaimiento de la intensidad de absorción/emisión excitónica. Sin embargo, cuando el medio externo presenta una alta constante dieléctrica, tal decaimiento únicamente ocurre si las masas efectivas de electrones y huecos son muy distintas.

Seguidamente, hemos analizado la influencia de una impureza dadora hidrogenoide en régimen de confinamiento débil sobre la correlación electrónica y la formación de estados fundamentales de tipo superficial en QDs esféricos en aire o vacío cargados con dos electrones. Hemos mostrado que el sistema puede experimentar hasta tres fases de correlación distintas, en función de la capacidad de polarización del QD. Como transición entre estados volumétricos y superficiales aparece una fase intermedia caracterizada por una fuerte correlación radial entre los electrones. En esta fase, el electrón interno bloquea totalmente el efecto de la impureza, y el sistema se comporta como un QD libre de carga frente al segundo electrón, que elige el pozo superficial del potencial de autopolarización como su posición más estable. La estabilidad de esta fase se conserva en un amplio intervalo de tamaños del QD, aunque desaparece a medida que el sistema se aproxima al régimen de confinamiento fuerte.

Finalmente, hemos investigado la influencia del confinamiento dieléctrico sobre el espectro teórico de absorción en el infrarrojo lejano (FIR) de nanocristales esféricos cargados con dos electrones, centrandó nuestro estudio sobre las absorciones inducidas por los efectos multipartícula. En presencia de barreras confinantes elevadas, la acción conjunta de las distintas contribuciones dieléctricas (autopolarización y polarización de la interacción coulombica) no produce efectos significativos sobre los coeficientes de absorción FIR. Sin embargo, en condiciones de fuerte discontinuidad dieléctrica y bajas barreras de potencial confinante resulta posible la transición de estados volumétricos a superficiales, transición que viene acompañada por la cancelación de todas las absorciones (a excepción de la fundamental) en la región de baja energía del espectro. Este resultado pone de manifiesto que la espectroscopia de absorción FIR podría resultar adecuada para monitorizar la posible formación de estados superficiales inducidos por el confinamiento dieléctrico.

Publicaciones

Confinamientos espacial y másico

Effects of a thin AlAs layer on InAs quantum dot electronic structure

J. L. Movilla, J. I. Climente, and J. Planelles^{a)}

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 16 June 2003; accepted 15 July 2003)

The influence of a thin AlAs layer (1 nm) located at different positions inside a GaAs matrix on the electronic states of nearby deposited InAs quantum dots is theoretically investigated. Calculations are performed within the three-dimensional one-band effective mass model including mass dependence on energy and position. In order to provide a realistic description of the wave function diffusion outside the dot, finite confinement barriers are considered. It is shown that the presence of the AlAs high potential barrier can account for the reported experimental blueshift when the AlAs layer is grown as a capping material, but this is not the case when the AlAs layer is grown in the substrate. An alternative explanation of the experimental data [Kim *et al.*, *J. Appl. Phys.* **91**, 5055 (2002)] based on our calculations is proposed. © 2003 American Institute of Physics.
[DOI: 10.1063/1.1606519]

I. INTRODUCTION

Self-assembled quantum dots (QDs) have attracted considerable attention in recent years because of their excellent properties as active media in semiconductor devices such as QD lasers^{1,2} or infrared photodetectors.^{3–5} The most widely studied self-assembled system, InAs QDs embedded in a GaAs matrix, shows a photoluminescence (PL) peak typically around 1050 nm.⁶ Shifting this spectral channel toward different emission or absorption wavelengths is essential for more extensive applications.

In order to obtain shorter emission wavelengths, the choice of high potential barrier materials has been revealed as a valuable control parameter.¹² It enables shifting the QD energy levels without severe composition fluctuations, in contrast to QD alloying techniques.^{7,8} Al_xGa_{1-x}As matrices are the most common choice for practical applications^{9,10} because the corresponding lattice constants, similar to that of GaAs, lead to similar strain conditions for the growth of InAs QDs.¹¹ By using Al_xGa_{1-x}As matrices, PL blueshifts as large as 612 meV have been reported.¹² Moreover, other desirable benefits for practical applications, such as high thermal stability^{12,13} and high controllable QDs densities^{14,15} can be obtained by using InAs/Al_xGa_{1-x}As systems. However, the Al_xGa_{1-x}As matrix also shows some drawbacks. The most important are a weaker PL emission as compared to that of InAs/GaAs QDs (because of the presence of low-density nonradiative channels in the barrier)¹⁶ and a higher peak broadening (caused by dot size fluctuations).¹²

Recently, a different technique which incorporates most of the Al_xGa_{1-x}As matrix advantages while eluding its drawbacks has been introduced: The QDs are embedded in a GaAs matrix, in which one^{17–19} or more^{20,21} thin AlAs layers are deposited near the QD. By tuning the position of the thin AlAs layer, several benefits have been reported. These include, blueshifts as large as 500 meV (Ref. 21), an increased dot density,¹⁸ a higher dot size uniformity derived from a

reduced In segregation,¹⁹ and others. Due to these properties, thin AlAs barriers engineering is an attractive field for practical device design. In the case of infrared photodetector devices, reduced dark currents have been obtained with thin AlAs layers even at room temperature,²² leading to larger detectivities than those observed in the InAs/GaAs system. In spite of the great interest of utilizing thin AlAs layers, no theoretical study has attempted so far to assess the effect of thin high potential barriers on QDs energy levels.

In this work, we investigate the influence of a 1-nm-thick AlAs layer, located inside a GaAs matrix at different but close distances from InAs QDs, on their conduction-band low-lying states. We use the three-dimensional one-band model with position-dependent band extrema and effective masses. The validity of such model for self-assembled QDs has been widely tested with fairly good results.²³ Our model additionally includes nonparabolicity effects, as these play an important role for InAs QDs.^{24,25} Since a realistic description of the electron wave function spread into the barrier material is required to predict the overlap with the AlAs layer, we use an appropriate finite square-well potential.²⁶ The effect of strain on the conduction band is mainly to modify the confining potential, which becomes a function of position, although an average over the QD, as we assume in our calculations, has been proven to work well.^{23,27} The strain also modifies the curvature of the bulk band causing the effective masses to become anisotropic. However, in the case of the conduction band, this anisotropy is rather small and an isotropic electron effective mass can safely be employed.^{23,28} Finally, the change in bulk band curvatures may also cause some variation of the actual value of the effective mass. In our position and energy-dependent effective-mass model, such mass variation is implicitly accounted for by the strain-induced changes in the band gap.

Our results are in reasonable agreement with experimental data of thin AlAs capping layers.¹⁹ However, they cannot account for the large blueshifts observed when the AlAs layer is grown in the GaAs substrate.¹⁷ This fact strongly suggests that the explanation of these blueshifts as due to the

^{a)}Electronic mail: planelle@exp.uji.es

high AIAs potential barrier alone¹⁷ is incomplete. As the substrate is grown at a high temperature, despite the low Al mobility,¹⁴ some Al diffusion toward the wetting layer (WL) is conceivable. Then, since the presence of Al in the QDs would increase the energy band gap, we suggest some Al presence in the QDs as an additional factor enhancing the blueshift. By including small amounts of Al in the QD, a fair agreement with experiment can be achieved.

II. THEORY

The electron states are described by means of the one-band effective-mass Hamiltonian in the envelope function approximation, including mass dependence on energy (nonparabolicity) and position (different masses for different material compositions). Since we consider lens-shaped QDs with axial symmetry, cylindrical coordinates are employed. Therefore, the Schrödinger equation, in atomic units, reads:

$$\left(-\frac{1}{2\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m^*(\rho, z; E_{n, m_z})} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m^*(\rho, z; E_{n, m_z})} \frac{\partial}{\partial z} \right) + V(\rho, z) - E_{n, m_z} \right) \Psi_{n, m_z} = 0, \quad (1)$$

where $m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ is the quantum number associated with the z component of the angular momentum, n is the main quantum number, $V(\rho, z)$ is the confining potential, and $m^*(\rho, z; E_{n, m_z})$ is the energy and position-dependent electron effective mass. The actual values of $V(\rho, z)$ and $m^*(\rho, z; 0)$ depend upon the underlying material as sketched in Fig. 1(a)–1(c).

The nonparabolic effective mass is given by:²⁹

$$\frac{m^*(\rho, z; E_{n, m_z})}{m^*(\rho, z; 0)} = \frac{(E_{n, m_z} + E_g(\rho, z))(E_{n, m_z} + E_g(\rho, z) + \Delta_{SO}(\rho, z))(E_g(\rho, z) + 2\Delta_{SO}(\rho, z)/3)}{E_g(\rho, z)(E_g(\rho, z) + \Delta_{SO}(\rho, z))(E_{n, m_z} + E_g(\rho, z) + 2\Delta_{SO}(\rho, z)/3)}, \quad (2)$$

where $m^*(\rho, z; 0)$ is the electron effective mass, including strain effects, at the Γ point, while $E_g(\rho, z)$ and $\Delta_{SO}(\rho, z)$ stand for the position-dependent energy band gap and spin-orbit splitting, respectively.

Due to the energy dependence of the electron effective mass, the discretization of Eq. (1) yields pseudo-eigenvalue problems of asymmetric, huge, and sparse matrices. Energies and wave functions are obtained by means of self-consistent iterative procedures. The Arnoldi solver³⁰ implemented in the ARPACK package³¹ is employed for diagonalization.

III. RESULTS AND DISCUSSION

We investigate the electron states of QDs embedded in a GaAs matrix including a thin AIAs layer at different locations. The studied systems are referred to as A, B, and C and are sketched in Fig. 1. The aforementioned AIAs layers are 1-nm-thick in all cases. The parameters used in our calculations are given in Table I. All material data are from Ref. 32, unless otherwise specified.

Since the available experimental literature dealing with thin AIAs layers effects on QDs do not provide complete information on the QDs and WL dimensions, we study four

different models (see Table I). QD1 and QD2 radii (r) are those of QDs grown in Ref. 17 on top of GaAs and AIAs, respectively. We assume these two dots to have a low height/radius ratio (the same in both cases)¹¹ in order to enhance the electron wave function amplitude outside the dot, and, in turn, the effect of the high potential barrier of the AIAs layer on the electron states. QD3 and QD4 have unit ratio. QD3 is a (feasible) voluminous dot, while QD4 represents an ideal dot for photodetection purposes, with only two electron bound states and increased lateral confinement. Note that by having only two bound states (a filled ground state and an empty excited state close to the GaAs conduction band), high photocurrents and long carrier lifetimes can be achieved.^{3,4} Additionally, the increased lateral confinement allows one to improve normal incident radiation detection, which is one of the key advantages of QDs over quantum wells for infrared

TABLE I. Semiconductor material and geometrical parameters employed. All data are from Ref. 32, unless otherwise specified.

	InAs	GaAs	AIAs
E_g (eV)	0.785 ^a	1.519	3.1
Δ_{SO} (eV)	0.39	0.34	0.28
E_p (eV)	21.5	28.8	21.1
F	-2.9	-1.94	-0.48
$m_z^*(E_{n, m_z}=0)$	0.051	0.067	0.15
V (eV)	0.0	0.513	1.08 ^b
	h (nm)	r (nm)	h_{WL} (nm)
QD1	2	10	0.5
QD2	1.65	8.25	0.3
QD3	6	6	0.5
QD4	4	4	0.3

^aFrom Ref. 33.

^bFrom Ref. 27.

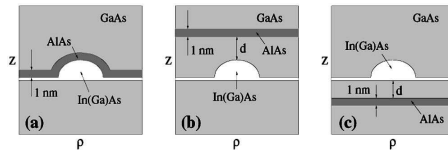


FIG. 1. Schematic sample structures of the systems referred to as A, B, and C [subfigures (a), (b), and (c), respectively].

TABLE II. Energy shifts of the electron ground and first-excited state for different QD models in the sample structure system A.

	ΔE_{gs} (meV)	$\Delta E_{first\ excited}$ (meV)
QD1	21	23
QD3	4	11
QD4	11	31

photodetection.⁵ The shape of the QDs is assumed to be a (semielliptical) lens in all cases.^{17,19} The WL thickness (h_{WL}) is 1.7 monolayer (ML) for QD1 and QD3. A lower value of 1 ML is used for QD2 to simulate the WL reduction when resting upon AlAs,^{14,17} and for QD4 to simulate ideal growth conditions.

When the QD is deposited on AlAs, we assume pure InAs composition. However, during the growth on top of GaAs, interdiffusion of indium and gallium occurs.³⁴ This makes the chemical composition of the QD difficult to assess. Since the diffused Ga concentration decreases from the bottom to the top of the QDs, we model the QD composition with a linear profile including six-graded $In_{1-x}Ga_xAs$ domains with x decreasing linearly, by steps of 10%, starting from 50% at the base.³⁵ The corresponding material parameters are derived following Ref. 32, and the employed band offset is, for each of the said domains, 70% of the band-gap difference between $In_{1-x}Ga_xAs$ and GaAs.³⁶

System A has been experimentally studied by Arzberger *et al.*¹⁹ A PL blueshift of about 27 meV was reported when the QD synthesis was carried out at 480 °C, at which In intermixing and segregation are not significant yet (a redshift is observed when carrying it out at 530 °C). Then, the observed blueshift was mostly attributed to the increased potential barrier introduced by the AlAs capping layer.¹⁹ In principle, this increased potential barrier has effects on both electron and hole energy levels. However, the AlAs barriers have the greatest impact on the electron energy levels.²¹ This fact is in agreement with our exploratory calculations on holes, so that, hereafter, we shall only consider electron states in order to account for PL blueshifts.

Table II presents the calculated energy shifts of the electron ground ($n=1, m_z=0$) and first-excited ($n=1, |m_z|=1$) states produced by the addition of a thin AlAs capping layer [sample structure A, see Fig. 1(a)] on different models of QD (see Table I). The shift is calculated as the energy difference between the same electron state in the presence and absence of the AlAs layer.

Table II shows good agreement with the ground-state experimental blueshift¹⁹ in the case of the shortest model (QD1), which gives an idea of the height of the QDs in the experimental sample. Since the states of a lens may qualitatively be related to the $(\ell + m_z)$ odd states of a sphere—so that the ground state builds most of the electron density along the vertical z axis, and the first-excited state accumulates it in between the vertical and in-plane axes—we conclude that the vertical confinement plays the most important role in determining the ground-state shift (the shorter the QD, the stronger the blueshift due to AlAs capping), and that both vertical and lateral confinements determine the shift of

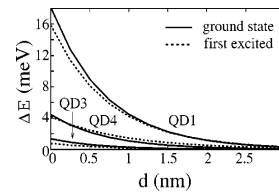


FIG. 2. Energy shifts of the electron ground (solid line) and first-excited (dashed line) states of QD1, QD3, and QD4 in the sample structure system B.

the first-excited state (see Table II). This could be useful to design QDs with enhanced energy spacing between the two lowest-lying states.³⁷

In Fig. 2, we report the predicted energy shifts of the ground and first-excited state for different QDs as a function of the distance between the apex of the dot and a thin AlAs layer deposited in the capping material [system B, see Fig. 1(b)]. In this sample structure, the AlAs layer overlaps only with the density charge that penetrates the region of GaAs near the QD apex. As a consequence, little shift differences between the two lowest-lying states of each QD are obtained. Moreover, only the height of the dot is relevant for determining the magnitude of the energy shift. Thus, QD1 (the shortest dot) shows the strongest blueshift (see Fig. 2).

Recently, Kim *et al.*¹⁷ have experimentally investigated shifts in PL of InAs QDs versus the distance between the WL and a thin (1 nm) AlAs layer grown inside the GaAs substrate [sample structure C, see Fig. 1(c)]. Blueshifts as large as 171 meV with PL intensities, linewidths, and QD shapes comparable to those in the absence of AlAs, are achieved (a small reduction in QD lateral size and WL thickness is reported for QDs grown directly on the AlAs layer). We calculate the energy shifts that the AlAs layer produces on the electron ground and first-excited states of QDs with the same diameter as those of the experimental samples (20 nm and 16.5 nm for QDs grown on GaAs and AlAs, respectively). In our model, the most common WL thicknesses for each substrate material, and very short QD heights enhancing the effect of the AlAs high potential barrier are assumed (see Table I). The results and the reported PL blueshifts¹⁷ are given in Table III.

Table III reveals an apparent disagreement between our theoretical predictions and the experiment.³⁸ The large magnitude of this discrepancy, together with the good agreement of our model with similar experimental systems (e.g., sample structure A), leads us to conclude that the AlAs high poten-

TABLE III. Experimental PL peak shift and calculated energy shifts of the electron ground and first-excited state in the sample structure C as a function of the distance between the WL and a 1-nm-thick AlAs layer in the substrate.

QD model	d (nm)	$\Delta E_{PL, exp.}$ (meV)	ΔE_{gs} (meV)	$\Delta E_{first\ excited}$ (meV)
QD1	2	25	1	2
QD1	1	55	5	6
QD2	0	171	41	55

tial barrier (including QD size reduction when $d=0$ nm) is not the only source of the experimental PL blueshift (it is worth pointing out that using a more optimistic, somewhat unrealistic, set of parameters such as unstrained InAs mass, homogeneous QD composition and reduced InAs/GaAs band offset does not significantly improve the agreement with the experiment). Since the incorporation of very small amounts of Al in InAs QDs has been identified as a dominant mechanism for Al-related PL blueshift in some QD systems,^{13,39} we suggest that some Al diffusion plays also a role in this case. This mechanism would allow a simple explanation of the enhanced PL blueshift as coming from an enlargement of the QD energy band gap. The presence of Al in the QD would come from the Al atoms existing in the WL when the dot is grown on an AlAs surface.¹⁴ The question is how could Al be incorporated in the dot when the AlAs layer is 1 or 2 nm below the WL, especially considering the low mobility of this cation. Since InAs islands are known to grow by taking material not only from the WL, but also from the substrate if the synthesis is carried out at temperatures over 420 °C,³⁴ and QDs in Ref. 17 are grown at 440° (the substrate being previously grown at 580 °C, what would produce a moderate Al diffusion toward the WL), they may presumably drain small Al quantities from the “contaminated” WL and/or substrate.

This interpretation is in agreement with other experimental studies dealing with thin AlAs layers. Rebohle *et al.*²⁰ designed a sample similar to structure C with $d=1$ nm, but in which the substrate layers were deposited at a temperature of 485 °C in order to reduce Al, Ga, and In intermixing. The resulting PL blueshift was of only 33 meV, smaller than that of Ref. 17 for the same case (but still larger than the theoretical value coming only from confinement potential effects). In addition, related structures where the substrate was deposited at 610 °C yield much larger transition energies.²¹

Our calculations indicate that the PL blueshift observed in Ref. 17, when the QD is directly grown on a thin AlAs layer, is consistent with an average QD composition of roughly $\text{In}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{As}$. Since the presence of Al in InAs self-assembled QDs produces kinetic changes in the dot formation,³⁹ reflection high-energy electron diffraction studies may be helpful for a definitivity assessment of the role of Al in the discussed blueshift.

IV. CONCLUDING REMARKS

We studied the influence of a thin AlAs layer, located inside a GaAs matrix, on the electron energy levels of InAs QDs deposited nearby. Our results show that, in good agreement with experiment, thin AlAs capping layers produce a moderate PL blueshift. In this case, the ground-state energy is mainly affected by the vertical confinement while the first-excited state is additionally sensitive to the lateral one, a result that may be useful to tune the energy spacing between the two lowest-lying QD states. When the AlAs layer is grown in the substrate, the AlAs high potential barrier alone cannot account for the large experimental PL blueshift. Our results suggest that, in this case, small amounts of Al diffuse into the QDs. For QDs grown directly on the AlAs layer, we

estimate an average $\text{In}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{As}$ QD composition to account for the experimental data of Kim *et al.*¹⁷

ACKNOWLEDGMENTS

Continuous support from Generalitat Valenciana, UJI-Bancaixa, and MEC-FPU grants are acknowledged.

¹Y. Masumoto and T. Takagahara, *Semiconductor Quantum Dots* (Springer, Berlin, 2002).

²Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).

³V. Rhyzi, I. Khmyrova, V. Mitin, M. Strosio, and M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3523 (2001).

⁴J. Phillips, *J. Appl. Phys.* **91**, 4590 (2002).

⁵H. C. Liu, J.-Y. Duboz, R. Dudek, Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and P. Finnie, *Physica E* **17**, 631 (2003).

⁶M. Grundmann, N. N. Ledentsov, O. Stier, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 979 (1996).

⁷M.-Y. Kong, X.-L. Wang, D. Pan, Y.-P. Zeng, J. Wang, and W. Ge, *J. Appl. Phys.* **86**, 1456 (1999).

⁸C. Lobo, R. Leon, S. Fafard, and P. G. Piva, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2850 (1998).

⁹H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 79 (2001).

¹⁰J. Phillips, K. Kamath, X. Zhou, N. Chervela, and P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2079 (1997).

¹¹R. Leon, S. Fafard, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 521 (1995).

¹²Y. S. Kim, U. H. Lee, D. Lee, S. J. Rhee, Y. A. Leem, H. S. Ko, D. H. Kim, and J. C. Woo, *J. Appl. Phys.* **87**, 241 (2000).

¹³A. Polimeni, A. Patane, M. Henini, L. Eaves, and P. C. Main, *Phys. Rev. B* **59**, 5064 (1999).

¹⁴P. Ballet, J. B. Smaters, H. Yang, C. L. Workman, and J. Salamo, *J. Appl. Phys.* **90**, 481 (2001).

¹⁵Z. Ma, K. Pierz, U. F. Keyser, and R. J. Haug, *Physica E* **17**, 117 (2003).

¹⁶U. H. Lee, D. Lee, H. G. Lee, S. K. Noh, J. Y. Leem, and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1597 (1999).

¹⁷J. S. Kim, P. W. Yu, J.-Y. Leem, M. Jeon, S. K. Noh, J. I. Lee, G. H. Kim, S.-K. Kang, J. S. Kim, and S. G. Kim, *J. Appl. Phys.* **91**, 5055 (2002).

¹⁸F. Ferdos, S. Wang, Y. Wei, M. Sadeghi, Q. Zhao, and A. Larsson, *J. Cryst. Growth* **251**, 145 (2003).

¹⁹M. Arzberger, U. Käsberg, G. Bohm, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3968 (2002).

²⁰L. Rebohle, F. F. Schrey, S. Hofer, G. Strasser, and K. Unterrainer, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2079 (2002).

²¹K. W. Berryman, S. A. Lyon, and M. Segev, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1861 (1997).

²²A. D. Stiff, S. Krishna, P. Bhattacharya, and S. W. Kennerly, *IEEE J. Quantum Electron.* **37**, 1412 (2001).

²³M. Califano and P. Harrison, *Phys. Rev. B* **61**, 10959 (2000).

²⁴Y. Li and O. Voskoboynikov, *Solid State Commun.* **120**, 79 (2001).

²⁵N. Nishiguchi and K. Yoh, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 3928 (1997).

²⁶Z. Barticevic, M. Pacheco, and A. Latge, *Phys. Rev. B* **62**, 6963 (2000).

²⁷M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).

²⁸C. Pryor, *Phys. Rev. B* **57**, 7190 (1998).

²⁹G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1990).

³⁰W. E. Arnoldi, *Quart. J. Applied Mathematics* **9**, 17 (1951); Y. Saad, *Numerical Methods for large Scale Eigenvalue Problems* (Halsted, New York, 1992); R. B. Morgan, *Math. Comp.* **65**, 1213 (1996).

³¹R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, P. A. Vu, and C. Yang, *ARPACK: Fortran subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1*; R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang, *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods* (SIAM, Philadelphia, 1998).

³²I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).

³³S. S. Li, J. B. Xia, Z. L. Yuan, Z. Y. Xu, W. Ge, X. R. Wang, Y. Wang, J. Wang, and L. L. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 11575 (1996).

³⁴P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce, and T. S. Jones, *Phys. Rev. B* **58**, R15981 (1998).

³⁵This composition profile pushes the electron density toward the top of the

J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 7, 1 October 2003

Movilla, Climente, and Planelles 4519

QD, so that the effect of an AlAs barrier in the capping layer is slightly enhanced.

³⁶K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito, Appl. Phys. Lett. **61**, 557 (1992).

³⁷Y. Q. Wei, S. M. Wang, F. Ferdos, J. Vukusic, Q. X. Zhao, M. Sadeghi, and A. Larsson, J. Cryst. Growth **251**, 172 (2003).

³⁸The AlAs barrier has a negligible effect on the hole energy levels. However, if QDs are grown on the AlAs layer ($d=0$ nm), a non-negligible additional 30 meV hole shift, coming from the QD size reduction, should be included.

³⁹O. Baklenov, D. L. Huffaker, A. Anselm, D. G. Deppe, and B. G. Streetman, J. Appl. Phys. **82**, 6362 (1997).

Confinamiento periódico

Tunneling in Chains of Quantum Dots

J. Planelles* and J. L. Movilla

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, 12080 Castelló, Spain

Received: May 10, 2004; In Final Form: June 25, 2004

The definition of time-dependent overlap between Wannier functions is introduced to estimate electron mobility in a periodic lattice. Time evolution studies carried out in simple band models yield an easy analysis of the role of bandwidth and density-of-states on tunneling time. Comparison of tunneling times in one-dimensional superlattices built of both homogeneous semiconductor quantum dots and two-shell semiconductor antidot nanocrystals reveals that while a monotonic increasing in electron mobility vs nanocrystal density can be seen in the first case, a maximum in mobility is found in the second kind of superlattices for a critical value of the nanocrystal density.

1. Introduction

Arrays of semiconductor quantum dots with precisely controlled particle size and interparticle distance are expected to be widely applicable to key devices in electronics, including ultra-large-scale integrated circuits, thin-film transistors for liquid crystal displays, solar cells, etc. Interdot interaction is expected to provide new functions in electron transport since, in a sequence of identical nanocrystals, the discrete 0D states develop into minibands.^{1,2} Weak coupling yields narrow bands and large gaps, while strong coupling results in wide bands and small gaps. The band gaps between minibands are also largely dependent upon the building block particle design (size, shape, and composition), while bandwidths can be controlled by the tunneling distance (nanocrystal density). The experimental transport characteristics of linear QD array leads clearly reflect the formation of a miniband structure^{3,4} and can thus be controlled by the design of the array (tailoring). Electrical conductivity is in fact an electron flux and therefore requires net electron momentum. Because of the symmetry of the band energy dispersion, $E(k) = E(-k)$, for each occupied state ϕ_k there would be an occupied partner ϕ_{-k} . In short, each electron with momentum $\hbar k$ would be balanced by another with momentum $-\hbar k$, and the net momentum and electrical current would be zero. However, if we apply an external electric field, the ϕ_k and ϕ_{-k} states lose their degeneracy, so that the states corresponding to the motion following the direction of lower potential will have lower energy and the electric current will flow. Electric conductivity is dependent upon the voltage that is applied but it is also a function of the intrinsic mobility of an electron in a given medium, i.e., a function of the tunneling time τ required by an electron initially located in a given superlattice cell to go into the next one.

Some fundamental aspects of superlattice physics have been recently reviewed.⁵ We provide in this paper a quick and easy estimation of the mobility of an electron, initially injected (localized) in a given cell in a quantum dot superlattice. Since Wannier functions are those that are maximally localized,^{6,7} we assume that the injected electron is described by a nonstationary Wannier function that evolves with time. Striking electron

mobility differences found in homogeneous dot and antidot superlattices are discussed.

2. Wannier Functions

Wannier functions are localized linear combinations of Bloch stationary waves $\phi_{n,k}$ of a given band

$$\omega(n, \mathbf{r}) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \phi_{n,k}(\mathbf{r}) dk \quad (1)$$

In the above equation, $n = 1, 2, 3, \dots$ labels the band, $k \in [-\pi/b, \pi/b]$ labels the states within a band, and b is the superlattice constant. Since we will be working within one band at a time, we will hereafter omit the band label n .

The Bloch waves are defined up to a phase factor, and therefore, eq 1 does not provide a complete definition of $\omega(\mathbf{r})$. We will implicitly assume the Kohn phase factor criterion that ensures a maximal localization in one-dimensional lattices.⁶ With this criterion, eq 1 represents a localized state centered on the reference "0" cell. We will then supply the Wannier function with an extra cell-label; i.e., we will write $\omega_0(\mathbf{r})$ in order to specify the Wannier function centering site.

However, we can also center the Wannier function on another cell G by means of a shift

$$\hat{t}_G \omega_0(\mathbf{r}) = \omega_0(\hat{t}_G^{-1} \mathbf{r}) = \omega_0(\mathbf{r} - \mathbf{i}Gb) \equiv \omega_G(\mathbf{r}) \quad (2)$$

where b is the superlattice constant.

Since

$$\hat{t}_G \phi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\hat{t}_G^{-1} \mathbf{r}) = e^{-ikGb} \phi_k(\mathbf{r}) \quad (3)$$

from eq 1, we have

$$\omega_G(\mathbf{r}) = \omega_0(\hat{t}_G^{-1} \mathbf{r}) = \omega_0(\mathbf{r} - \mathbf{i}Gb) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} e^{-ikGb} \phi_k(\mathbf{r}) dk \quad (4)$$

which relates a Wannier function localized on cell G to the set of Bloch waves $\phi_k(\mathbf{r})$.

* Corresponding author. E-mail: planelle@exp.uji.es.

13288 *J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 35, 2004*

We should note that the Bloch functions are defined in all the space but are normalized in the unit cell:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{x=-b/2}^{x=b/2} \phi_k(\mathbf{r})^* \phi_{k'}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = \frac{b}{2\pi} \delta_{k,k'} \quad (5)$$

In the full space they are normalized to the Dirac δ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_k^* \phi_{k'} d\mathbf{v} = \sum_H \int_{-b/2+Hb}^{b/2+Hb} \phi_k^* \phi_{k'} d\mathbf{v} = \delta(k - k') \quad (6)$$

From eqs 1 and 6 we can see that the Wannier functions are normalized to unity in the full space:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega_G(\mathbf{r})^* \omega_{G'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{G,G'} \quad (7)$$

3. Time-Dependent Wannier Function

A Wannier function, as in eq 4, is not an eigenfunction of the periodic Hamiltonian but a linear combination of eigenvectors whose expectation energy value is the average of the band energy:

$$\begin{aligned} E_G &= \int_{-\infty}^{\infty} \omega_G(\mathbf{r})^* \hat{\mathcal{H}} \omega_G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{b}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} dk dk' e^{iG(k-k')b} E(k') \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \phi_k(\mathbf{r})^* \phi_{k'}(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{b}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} E(k) dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} E(k) dk \quad (8) \end{aligned}$$

This nonstationary state evolves with time as follows

$$\omega_G(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{b}{2\pi} \right)^{1/2} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} e^{-ikGb} e^{-iE(k)t/\hbar} \phi_k(\mathbf{r}) dk \quad (9)$$

so that eq 4 is the particular case in which $t = 0$ in eq 9.

In the empty lattice case, i.e., if the crystal periodic potential is just a constant, the Bloch waves just become $\phi_k(\mathbf{r}) = (1/2\pi)^{1/2} e^{ik\mathbf{r}}$. Then, by defining

$$c(k) = \begin{cases} \sqrt{b} e^{-ikGb} & -\frac{\pi}{b} \leq k \leq \frac{\pi}{b} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (10)$$

we may (formally) identify eq 9 with a wave packet $W(x, t)$.

$$W(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{-iE(k)t/\hbar} e^{ikx} dk \quad (11)$$

However, in a wave packet, $c(k)$ is a Gaussian function, $c(k) = (2\sigma_0^2\pi^2)^{-1/4} e^{-(k-k_0)^2/\sigma^2}$, instead of a phase factor as in eq 9. Therefore, one cannot expect the same time evolution behavior for both nonstationary states, but we do expect there to be some similarities.

A wave packet is a Gaussian function with a maximum at $x = \hbar k_0/m$ and a growing time-dependent half-width $\sigma(t) = |\sigma_0 + (i\hbar\sigma_0/2m)t|$ that moves at a constant speed $v = \hbar k_0/m$; i.e., the packet moves and, simultaneously, is smeared out with time. However, its momentum expectation value remains constant. We will show later on that a Wannier state, like the wave packet, smears out almost time-linearly and its energy expectation value is also constant. However, the Wannier states do not have a net momentum; i.e., this is equal to zero at any particular time.

4. Electron Mobility

In the above section, it is stated that a Wannier state does not move. However, we can use it to estimate the electron

Planelles and Movilla

mobility in a given superlattice. To this end, let us suppose that we initially inject ($t = 0$) an electron in a given cell G (i.e., we localize the electron in G). Equation 4 gives us its initial density distribution and eq 9 provides the corresponding time evolution. We can see how the electron travels along the 1D crystal by plotting the time evolution of $|\omega_G(\mathbf{r}, t)|^2$ and we can also estimate the tunneling time τ required by the electron (which is initially localized in cell G) to go to another G' cell as the time required by the time-dependent overlap

$$|c(t)|^2 = |\langle \omega_{G'}(\mathbf{r}, 0) | \omega_G(\mathbf{r}, t) \rangle|^2 \quad (12)$$

to reach its first maximum. Indeed, from the orthogonality of Wannier functions, it is obvious that if $G \neq G'$ the overlap at $t = 0$, $c(0)$, is zero. However, as time goes by, $c(t)$ is no longer equal to zero and its value is given by

$$\begin{aligned} c(t) &= \langle \omega_{G'}(\mathbf{r}, 0) | \omega_G(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &= \frac{b}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} dk_1 dk_2 e^{ik_1 G' b} e^{-ik_2 G b} e^{-iE(k_2)t/\hbar} \times \\ &\quad \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \phi_{k_1}(\mathbf{r})^* \phi_{k_2}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[(G-G')k - E(k)t/\hbar]} dk \quad (13) \end{aligned}$$

5. Time Evolution in Simple Band Models

In this section we consider the two simplest band models, namely the parabolic model

$$E_p(k) = \alpha \left(\frac{kb}{\pi} \right)^2 \quad (14)$$

where α is the bandwidth and b is the lattice constant, and a second model defined by¹⁴

$$E_s(k) = \alpha \sin^2 \left(\frac{kb}{2} \right) \quad (15)$$

The first model corresponds to the empty lattice. The second one is very similar to the first but it supplies the energy dispersion with a zero derivative vs k at the band edge, in an attempt to mimic how the periodic lattice potential opens energy gaps and then produces severe changes in energy curvature in the region of the band edge.

The time-dependent overlap, eq 13, turns into

$$c_p(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[(G-G')k - \alpha(k/\pi)^2 t/\hbar]} dk \quad (16)$$

and

$$c_s(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i[(G-G')k - \alpha \sin^2(k/2) t/\hbar]} dk \quad (17)$$

Both models yield similar plots of the time-dependent overlap vs time and similar tunneling times τ . As an example we show in Figure 1 the evolution of the time-dependent overlap $c_p(t)$ between a Wannier function $\omega_G(\mathbf{r}, 0)$ and another $\omega_{G'}(\mathbf{r}, t)$, with $G - G' = 5$, which corresponds to a parabolic band defined by a bandwidth $\Delta E = 0.1$ au. In Table 1 we also include the time τ_s required by $|c_p(t)|^2$ to reach its first maximum for $\Delta G = 5$ and different bandwidths. Almost the same times are also yielded by $|c_s(t)|^2$. Other models, such as $E(k) = \alpha(kb/\pi)^4$, may yield however quite different τ times.

This table evidences a reciprocal relationship between the tunneling time τ and the bandwidth. In addition, the density of states, DOS, exerts an influence on the value of τ , as comes

Tunneling in Chains of Quantum Dots

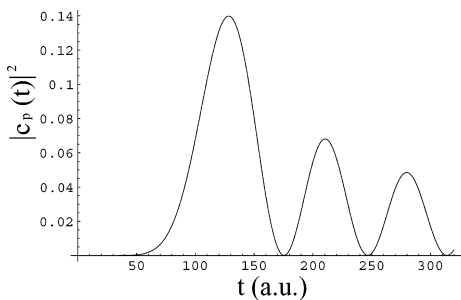


Figure 1. Time-dependent overlap $|c_p(t)|^2$, eq 16, vs time between $\omega_G(\mathbf{r},0)$ and $\omega_G(\mathbf{r},t)$, with $G - G' = 5$, for a parabolic band model defined by a bandwidth $\Delta E = 0.1$ au.

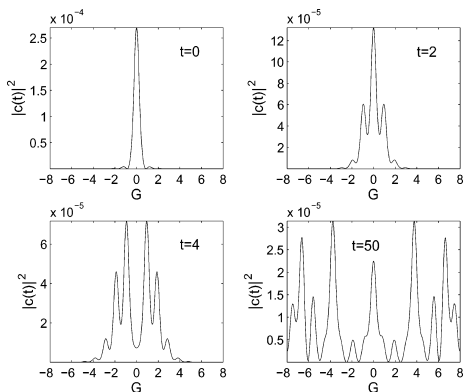


Figure 2. Plots of electron density distributions of a time-dependent Wannier state at different times (au).

TABLE 1: Tunneling Time τ_5 Required by a Parabolic Band Electron To Reach the Fifth Cell, for Different Bandwidths ΔE

ΔE (au)	τ_5 (au)
0.1	125.0
1	12.5
10	1.25
25	0.50

out from the fact that different energy dispersion models with the same bandwidth may yield different tunneling times.

Finally, we show in Figure 2 how a Wannier function is smeared out with time, and in Figure 3 we have plotted the time required by an electron to reach consecutive cells, i.e., the time τ_G required by $|c(t)|^2$ to reach its first maximum in the G th cell vs G , for different band models. This figure reveals that the time-dependent Wannier function smears out almost linearly vs time, like the half-width of a Gaussian packet.

To end this section, we study the influence exerted by periodicity on tunneling time τ . To do so an isolated double-well is considered. If the central barrier is high and wide, we will find an almost two-degenerate ground energy state, which associated eigenvectors, Ψ_+ and Ψ_- , show even/odd symmetry, respectively. As we reduce the barrier, the even state stabilizes while the odd one becomes more unstable so that an energy splitting $\Delta E = E_- - E_+$ is produced. We may write functions that are maximally localized in a given well at an arbitrary time

J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 35, 2004 13289

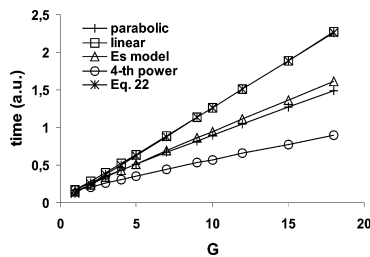


Figure 3. Tunneling time τ_G required by an electron to reach the G th cell vs G (defined as the time required by $|c(t)|^2$, eq 13, to attain its first maximum in the G th cell) for different band models. τ_G estimated by eq 22 is also included.

$t = 0$ as linear combinations of the abovementioned eigenvectors:

$$\Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_+ + \Psi_-) \quad (18)$$

$$\Psi_R = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_+ - \Psi_-) \quad (19)$$

However, they do not remain localized with the passage of time. For example, explicitly writing the time in Ψ_L we have

$$\Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_+ e^{-iE_+ t/\hbar} + \Psi_- e^{-iE_- t/\hbar}) \quad (20)$$

and therefore

$$|\Psi_L|^2 = \frac{1}{2}(|\Psi_+|^2 + |\Psi_-|^2 + 2\Psi_+\Psi_- \cos \frac{\Delta E t}{\hbar}) \quad (21)$$

At $t = 0$ this density has a maximum in the well on the left, $|\Psi_L(x,0)|^2 = 1/2|\Psi_+ + \Psi_-|^2$, but at a time

$$\tau = \frac{\pi\hbar}{\Delta E} \quad (22)$$

the density $|\Psi_L(x,\tau)|^2 = 1/2|\Psi_+ - \Psi_-|^2$; i.e., it has a maximum in the well on the right. We may then consider τ as the tunneling time.

In the case of an isolated triple well, we can still obtain a simple formula for τ . We consider a symmetric splitting of the ground energy into E_+ , E_0 , and E_- as the barriers decrease. Without loss of generality, we may set $E_0 = 0$. The state localized in the left well is, except for a time-independent factor

$$\Psi_L = \Psi_+ e^{-iE_+ t/\hbar} + a\Psi_0 + \Psi_- e^{iE_- t/\hbar} \quad (23)$$

where a is the constant coefficient required to localize the electron in the left well at $t = 0$. If $t = \tau = \pi\hbar/2E$, then $|\Psi_L|^2$ shows a maximum in the central well. We may rewrite $\tau = \pi\hbar/\Delta E$, where ΔE is the abovementioned splitting. Again τ has the meaning of tunneling time.

If the number of wells increases simple formulas for τ cannot be obtained, but we can assume eq 22 to be (approximately) valid regardless of the number of wells. At the limit of infinite wells, ΔE represents the bandwidth. Therefore, this assumption goes along the same lines as the reciprocal relationship between tunneling time and bandwidth pointed out at the beginning of this section and shown in Table 1.

13290 *J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 35, 2004*

Planelles and Movilla

TABLE 2: Tunneling Time τ (To Reach the Neighbor Cell) Calculated Using Eqs 16 and 17 (Corresponding to Simple Parabolic and Sinusoidal Band Models) and Also Using Eq 22

$\Delta\omega = \Delta E/\hbar$ (au)	$\pi/\Delta\omega$ (au)	τ_p (au)	τ_s (au)
0.05	62.8	83	74
0.1	31.4	41.5	36.7
1	3.1	4.1	10.7
10	0.3	0.4	1.1

Since by increasing the number of wells results in a larger splitting,¹⁵ we conclude that periodicity reduces tunneling time. It should be pointed out, however, that τ does not just depend on ΔE . As we indicated previously in this section, the DOS also influences tunneling time. Thus, Table 2 collects tunneling times calculated with eq 22, $\tau = \pi\hbar/\Delta E = \pi/\Delta\omega$, and also from the time-dependent overlap coefficient for the two $E_p(k)$ and $E_s(k)$ energy dispersion models under consideration, eqs 14 and 15. As we can see in this table, the simple eq 22 may be useful to obtain an order of magnitude for τ . To attain a greater insight into eq 22, we study the time evolution of several band models with the same bandwidth and different DOS dispersion models. The $E_s(k)$ model, eq 15, is also included for the sake of comparison.

The linear model, defined by

$$E_l(k) = \alpha \left| \frac{kb}{\pi} \right| \quad (24)$$

has a constant DOS. The quadratic model, eq 14, and the n th power energy dispersion model

$$E_n(k) = \alpha \left(\frac{kb}{\pi} \right)^n \quad (25)$$

have DOS proportional to k^{-1} and $k^{-(n-1)}$, respectively.

Figure 3 plots, for the abovementioned models and an arbitrary bandwidth of 25 au, the time τ_G required by an electron to reach consecutive G cells vs G . We have also included the estimation of τ_G given by the approximate eq 22. As can be seen, eq 22 and the linear model, eq 24, are almost indistinguishable. This extremely close behavior can be understood if we remember that eq 22 does not include DOS in the estimation of τ_G and that DOS is just a constant in the case of the linear model.

It can also be seen that in the series of models defined by eq 25, the slope of τ_G vs G decreases as n increases, with a limit of zero as $n \rightarrow \infty$. The near linearity of τ_G vs G in the above models suggests a generalization of (approximate) eq 22:

$$\tau_G = \frac{a}{\Delta E/\hbar} G \quad (26)$$

where $a = \pi$ for a constant DOS, eq 22, and $a \approx 2$ for an ideal parabolic band (and almost the same value for the relatively similar model defined by eq 15).

6. Tunneling Time in Chains of Quantum Dots

In this section we consider a chain built of spherical homogeneous InAs quantum dots embedded in a GaAs matrix. Several dot sizes and interdot distances have been considered in order to obtain a set of different band gaps and widths. Tunneling along the ground and excited minibands has been calculated. Also chains built of antidots, i.e., two-shell GaAs/InAs nanocrystals with a GaAs barrier-acting core and an InAs external well-acting clad embedded in a GaAs matrix, are also

considered. Studying both kinds of systems is of interest because while the electrons are tightly attached to the nanodot center in homogeneous nanocrystals, they are distributed in the external shell and, then, loosely attached to the core, in the antidot system. Therefore, we may expect different conduction behaviors in each of the two cases.

The isolated quantum dot energy spectrum and electron densities are obtained by means of the $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method and envelope function approximation (EFA).⁸ Since the energy gap between bulk valence and conduction bands in these semiconductors is large (wide gap semiconductors) the conduction band can be successfully described by the one-band model. Then, we carry out the calculations within this approach which only requires an empirical parameter (the effective mass) to completely define the Hamiltonian (effective mass approach, EMA⁹). This parameter is fitted from the bulk and used in the quantum dot calculations.¹⁶

The potential energy part of the $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Hamiltonian is a steplike potential that weakly confines the band electrons in the nanocrystal. In the case of homogeneous nanocrystals, this potential $V(r)$ is just a well whose height is given by the dot-matrix band off-set (or the electroaffinity of the quantum dot building block material, in the case of isolated quantum dots in a vacuum). In quantum antidots, the well for the electron motion is found in the external clad (and again, the corresponding barrier heights are equal to the band off-sets of the matching materials). The effective masses and band offsets employed in this paper are taken from ref 10.

For the sake of simplicity, we consider most symmetric, spherical nanocrystals. Then, the Hamiltonian has spherical symmetry and commutes with the angular momentum operator, so that the eigenvectors are labeled as if they were atoms: nL_{M_z} , where L, M_z are the angular quantum numbers (indeed, quantum dots are often referred to as artificial atoms¹¹).

When nanocrystals are arranged in a dense one-dimensional array, they interact and a lowering of symmetry from spherical to axial is produced. In parallel, individual discrete nanodot energy levels develop minibands as the quantum dot superlattice is formed. Since one-dimensional arrays have axial symmetry, cylindrical coordinates (ρ, z) are used to solve the Hamiltonian eigenvalue equation numerically. The finite-differences method on a rectangular two-dimensional (ρ, z) grid defined from $[0, -z_{\max}]$ up to $[\rho_{\max}, z_{\max}]$ is employed in the numerical procedure. Periodic boundary conditions on the z -axis, namely $\phi(\rho, z + b) = e^{iqb}\phi(\rho, z)$, where b is the super lattice constant and $0 < q < \pi/b$, are employed for this coordinate. The boundary conditions that we impose in the directions perpendicular to the z -axis (i.e., on the ρ coordinate) are the standard for bounded states of nonperiodic systems, namely, $\phi(\rho_{\max}, z) = 0$ (this condition being replaced by $(\partial\phi/\partial\rho)_{(\rho, z)} = 0$ for $M_z = 0$ states).

The above discretization of the differential equation that defines our model yields eigenvalue problems of asymmetric, complex, huge, and sparse matrices that have been finally solved by means of the iterative Arnoldi factorization method¹² implemented in the ARPAC package.¹³

Once the energy dispersions are obtained following the abovementioned procedure, the tunneling time required by an electron, located in a given quantum dot in the chain (and therefore described by the corresponding nonstationary Wannier function) to go into another dot in the chain is calculated with eq 13.

Table 3 summarizes the τ_5 values calculated for three different chains of nanocrystals, namely: chains built of homogeneous

Tunneling in Chains of Quantum Dots

TABLE 3: Tunneling Time τ_5 Calculated for Different Nanocrystal Chains^a

	$d = 0.0$ nm		$d = 1.5$ nm		$d = 3.0$ nm	
	ΔE (meV)	τ_5 (au)	ΔE (meV)	τ_5 (au)	ΔE (meV)	τ_5 (au)
HL B ₁	17.39	20 024	5.36	65 097	1.74	20 0738
B ₂	84.36	4194	30.07	11 620	11.01	31 710
B ₃	136.78	2556	61.05	5694	26.60	13 112
HS B ₁	34.63	10 035	11.23	31 079	3.78	92 450
B ₂	155.83	2298	61.52	5690	24.73	14 122
B ₃	186.81	1777	101.22	3343	54.39	6351
A B ₁	6.15	56 695	21.15	16 090	15.47	22 158
B ₂	32.69	10 745	68.67	5908	41.48	8997
B ₃	59.97	6051	103.82	4010	56.84	6475

^a Namely, a chain built of 8 nm radius homogeneous InAs QDs (HL), a chain built of 6.5 nm radius homogeneous InAs QDs (HS), and chains built of two-shell GaAs/InAs antidots, 8 nm core and 2 nm shell (A), for three interdot distances ($d = 0$ represents touching dots) and three lowest $M_z = 0$ minibands (B1 being the ground miniband).

InAs QDs with a radius of 8 nm (HL), chains built of homogeneous InAs QDs with a radius of 6.5 nm (HS), and chains built of GaAs/InAs antidots with an 8 nm radius GaAs core capped by a 2 nm InAs shell (A). Three interdot distances, $d = 0$ (touching dots), $d = 1.5$ nm, and $d = 3$ nm, and three lowest B1, B2, and B3 $M_z = 0$ minibands have been considered. For the sake of completeness, bandwidths are also enclosed in Table 3.

We can see from Table 3 that the chain built of small homogeneous nanocrystals (HS) shows lower τ_5 values (and thus, higher electron mobilities) than the chain built of large homogeneous nanocrystals (HL). We can also see that for chains built of homogeneous QDs, the higher the nanocrystal density is, the lower the τ_5 tunneling times and the higher the electron mobilities will be. This is not the case of the chain built of antidots (A) whose electron mobility rises as the QDs get closer, reaches a maximum for a given value of interdot distance d (which is quite similar but not exactly the same for the different minibands under study) and finally decreases as they get closer until they touch each other. This behavior is related to the fact that the minibands cross for a given density and the structure reveals a semimetallic character. However, when the nanocrystals overlap by more than a given threshold, the minibands start to overlap, and then, new minigaps open at the crossing points and the structure loses the attained semimetallic character.

In general, the electron mobility in the ground 1B miniband is smaller than in the excited 2B, 3B minibands, the bandwidth becomes narrower, and the calculated miniband dispersion is nearly parabolic with zero derivatives at the band edges (so that almost all calculated τ_5 values may be approximated by eq 26 with $a \approx 2.14$). However, DOS also plays a role. We can see in Table 3 that the 3B bandwidth of a chain having an interdot distance $d = 1.5$ nm and built of small QDs (HS) is similar to the one with the same characteristics but built of antidots (A) (10.122 and 10.383 eV, respectively). Hence, one may expect that the antidot-chain tunneling time $\tau_5(A)$ will be just a little smaller than $\tau_5(HS)$, since the antidot bandwidth is a bit wider. However, we can see from Table 3 that $\tau_5(A) = 4010$ au is quite a lot larger than $\tau_5(HS) = 3343$ au. By looking at the

J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 35, 2004 13291

energy dispersion of the bands involved we can understand this flipping as coming from a different DOS in each of the two cases: while HS-dispersion is almost parabolic ($\tau_5(HS)$ fits eq 26 if $a \approx 2.03$), A-dispersion is nearly linear ($\tau_5(A)$ fits eq 26 if $a \approx 2.93$, which is a value close to π , corresponding to an ideal linear dispersion).

7. Concluding Remarks

In this paper, we have introduced the concept of time-dependent overlap between Wannier functions. It allows the tunneling time along 1D quantum dot superlattices to be calculated quickly and easily. A comparison of the electron mobility in 1D arrays of homogeneous and two-shell antidot nanocrystals has been also carried out. It is found that while a monotonic increase in electron mobility vs nanocrystal density takes place in chains of homogeneous nanocrystals, quite different behavior occurs in chains of antidots. First it grows as the QDs get closer, reaches a maximum for a given value of interdot distance d , and then decreases as the QDs get closer until they touch each other.

The proposed time-dependent overlap coefficient and the results obtained can be useful in the study and design of new electronic devices.

Acknowledgment. Financial support from UJI-Bancaixa P1-B2002-01 is gratefully acknowledged. The Spanish MECDD FPU grant (J.L.M.) is also acknowledged.

References and Notes

- (1) (a) Flebbe, O.; Eisele, H.; Kalka, T.; Heinrichsdorff, F.; Krost, A.; Bimberg, D.; Dähne-Prietsch, M. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 1639. (b) Heitz, R.; Kalburge, A.; Xie, Q.; Grundmann, M.; Chen, P.; Hoffmann, A.; Madhukar, A. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 9050. (c) Lee, S. C.; Dawson, R. L.; Malloy, K. J.; Brueck, S. R. *J. Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2630.
- (2) (a) Diaz, J. G.; Jaskólski, W.; Planelles, J.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484. (b) Diaz, J. G.; Planelles, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2873.
- (3) Kouwenhoven, L. P.; Hekking, F. W. J.; van Wees, B. J.; Harmans, C. J. P. M.; Timmering, C. E.; Foxon, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 361.
- (4) Brum, J. A. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 12082.
- (5) Wacker, A. *Phys. Rep.* **2002**, *357*, 1.
- (6) Kohn, W. *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 809.
- (7) Marzari, N.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 12847.
- (8) (a) Sercel, P. C.; Vahala, K. J. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 3690. (b) Efros, A. L.; Rosen, M. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7120.
- (9) Bastard, G. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*; Les Éditions de Physique: Les Ulis, France, 1988.
- (10) Cao, Y. W.; Banin, U. *Am. J. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692.
- (11) Cheng, S. J.; Sheng, W. D.; Hawrylak, P. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 235330.
- (12) (a) Arnoldi, W. E. *Q. J. Appl. Math.* **1951**, *9*, 17. (b) Saad, Y. *Numerical Methods for Large Scale Eigenvalue Problems*; Halsted Press: New York, 1992. (c) Morgan, R. B. *Math. Comput.* **1996**, *65*, 1213.
- (13) (a) Lehoucq, R. B.; Sorensen, D. C.; Vu, P. A.; Yang, C. *ARPACK: Fortran subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1*; SIAM: Philadelphia, PA, 1998. (b) Lehoucq, R. B.; Sorensen, D. C.; Yang, C. *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods*; SIAM: Philadelphia, PA, 1998.
- (14) We write $\sin(kb/2)$ instead of the more common $\cos kb$ because our cell is defined in $[-b/2, b/2]$ instead of $[0, b]$.
- (15) It goes from $\Delta E = 2\beta$ in ethylene up to $\Delta E = 4\beta$ in polyacetylene, β being the empirical resonance integral.
- (16) In the present calculations, we have not included nonparabolicity effects on the effective mass.

Confinamiento magnético

Symmetry, Spectroscopy and SCHUR
Proceedings of the Prof. Brian G. Wybourne Commemorative Meeting, Toruń, 12–14 June 2005
Eds.: R. C. King, M. Bylicki and J. Karwowski, N. Copernicus Univ. Press, Toruń 2006, pp 223–230

Aharonov-Bohm effect for pedestrian

J. Planelles,* J. I. Climente and J. L. Movilla

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, 12080 Castelló, Spain
planelle@exp.uji.es

Abstract. When a magnetic field pierces a multiple-connected quantum system, the corresponding wavefunction is altered although no net Lorentz force acts upon its carriers. This is the so called Aharonov-Bohm effect. The most simple multiply-connected quantum system is a quantum ring QR. Nowadays it is possible to obtain QRs in the nanoscopic range providing spectroscopic data vs. and applied external magnetic field. We describe here the most significant quantum effects induced by the magnetic field in a QR by means of simple quantum mechanical models.

1. Introduction

In their celebrated 1959 paper [1] Aharonov and Bohm pointed out that while the fundamental equations of motion in classical mechanics can always be expressed in terms of field alone, in quantum mechanics the canonical formalism is necessary, and as a result, the potentials cannot be eliminated from the basic equations. They proposed several experiments and showed that an electron can be influenced by the potentials even if no fields acts upon it. More precisely, in a field-free multiply-connected region of space, the physical properties of a system depend on the potentials through the gauge-invariant quantity $\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$, where \mathbf{A} represents the potential vector.

The most simple multiple-connected quantum system is a quantum ring, QR. Over the last two decades there has been an impressive experimental development towards smaller QRs. Early experiments reported observations of Aharonov-Bohm (AB) oscillations and persistent currents in mesoscopic metallic and semiconductor rings [2–5] where scattering still influences the phase coherent transport and a large number of electrons are present. More recently, Lorke et al. [6, 7] obtained self-assembled InAs semiconductor QRs in the nanoscopic range, each of which charged with one [6] and two electrons [7], providing spectroscopic data in the scatter-free limit as a function of an external magnetic field. Simple two-dimensional effective mass models with parabolic-like spatial confinement [6–9] yield reasonable agreement with most of experimental data, although truly 3D models are required to properly account for the vertical dimension and the Coulomb interaction [10–14] which is systematically overestimated by 2D models, as they miss vertical motion.

*Supported by MEC-DGI project CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa project P1-B2002-01.

There is by now a vast literature both experimental and theoretical on QRs, including simple 1D models which can grasp basic behaviors of these multiply-connected systems [15]. In the present paper we revisit at an elementary level the most significant quantum effects produced by a magnetic field on a quantum ring.

2. Aharonov-Bohm effect

The Hamiltonian of a charged particle in a magnetic field reads,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{(\hat{p} - eA)^2}{2m_e} + V, \quad (1)$$

where \hat{p} is the canonical moment, A the potential vector, e the particle charge and V the spatial confining potential. If the magnetic field is axial and constant, $\vec{B} = B_0\vec{k}$, we may choose the potential vector $\vec{A} = (-\frac{1}{2}y B_0, \frac{1}{2}x B_0, 0)$ so that the Hamiltonian eq. 1 turns into:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z + \frac{e^2B^2}{8m_e}\rho^2 + V = \frac{\hat{p}_z^2}{2m_e} + \hat{\mathcal{H}}_{HO}^{2D} - \frac{eB}{2m_e}\hat{L}_z + V, \quad (2)$$

where $\hat{\mathcal{H}}_{HO}^{2D}$ is the 2D harmonic oscillator Hamiltonian.

If the vertical confinement is severe so that we can approximately separate variables and only consider the vertical ground state, and additionally, the in-plane confinement is zero or parabolic, the eigenvalues (Landau levels) grow linearly¹ with the magnetic field and never intersect.

Now, if the particle is spatially confined in a hollow cylinder and we apply an axial magnetic field inside the inner radius a only, i.e., $B = B_0$ if $0 < \rho < a$ and $B = 0$ otherwise, we may choose the following potential vector:

$$\vec{A} = A_\phi \vec{u}_\phi = \begin{cases} \frac{1}{2} B \rho \vec{u}_\phi & 0 < \rho < a \\ \frac{Ba^2}{2\rho} \vec{u}_\phi & a < \rho < \infty \end{cases}, \quad (3)$$

where \vec{u}_ϕ is the unitary vector tangential to the cylindrical surface, perpendicular to the half plane $\phi = \text{constant}$ and pointing in the direction of increasing azimuth angle ϕ . The potential vector \vec{A} defined in Eq. 3 is continuous at $\rho = a$, where B has a step-like discontinuity². The selected potential vector fulfills the Coulomb gauge, $\nabla A = 0$. Then, \hat{p} and A commute and the Hamiltonian eq. 1 describing our system (which is located in the interval $a < \rho < \infty$) becomes:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \frac{i\hbar e B a^2}{m_e} \frac{\partial}{2\rho^2 \partial \phi} + \frac{e^2 B^2 a^4}{8m_e \rho^2} + V. \quad (4)$$

¹In actual 3D confinements it may grow quadratically [14].

²Note that although we may choose another potential vector yielding the same magnetic field, no gauge will allow us to select $A = 0$ in all the region where the system is located because the gauge-invariant flux $\Phi = \int B dS = \oint A dl$ is not zero.

This Hamiltonian can also be obtained by formally replacing,

$$\frac{\partial}{\partial\phi} \rightarrow \frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{i e B a^2}{2 \hbar} = \frac{\partial}{\partial\phi} + i \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (5)$$

in the zero field Hamiltonian. In the above eq. 5, $\Phi = \pi a^2 B$ is the magnetic flux and $\Phi_0 = 2\pi\hbar/|e|$ the flux unit.

Since the system has axial symmetry, the wave function can be written as $\Psi(\rho, z)e^{im\phi}$. Then, the presence of magnetic field inside the inner cylinder radius is accounted by the replacement $m \rightarrow m + \frac{\Phi}{\Phi_0}$ in the differential equation on (ρ, z) which yields eigenvalues. Therefore, if the magnetic field fulfills $\Phi = n\Phi_0$, $n = 1, 2, 3 \dots$ we will get the same energies as those at $B = 0$.

In the simple case of an electron in a 1D QR, the Hamiltonian is (a.u.):

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2m_e^*R^2} \left(\frac{\partial}{\partial\phi} + i \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \quad (6)$$

and the energies,

$$E_m = \frac{1}{2m_e^*R^2} (m + F)^2, \quad (7)$$

where m_e^* is the electron effective mass, $F = \frac{\Phi}{\Phi_0}$, and $m = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$. The E_m vs. F plotting shows periodic energy intersections and changes in the m symmetry of the ground state (AB effect).

3. Fractional Aharonov-Bohm effect

The Hamiltonian of two electrons in a 1D QR pierced by a magnetic field read in atomic units (a.u.):

$$\hat{\mathcal{H}}(1, 2) = -\frac{1}{2R^2} \left(\frac{\partial}{\partial\phi_1} + iF \right)^2 - \frac{1}{2R^2} \left(\frac{\partial}{\partial\phi_2} + iF \right)^2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (8)$$

with $r_{12} = 2R|\sin \frac{\phi_2 - \phi_1}{2}|$, and where we assume, without loss of generality, that the electron effective mass $m_e^* = 1$.

Disregarding the Coulomb interaction by the time being, the energy eigenvalues are:

$$E(m_1, m_2) = \frac{1}{2R^2} [(m_1 + F)^2 + (m_2 + F)^2] \quad (9)$$

which show periodic changes of the ground state at the same values of flux as in the one-electron case. The eigenfunctions are either singlets (S) or triplets (T). The corresponding unnormalized spacial parts are

$$|m_1, m_2; S/T\rangle = e^{im_1\phi_1} e^{im_2\phi_2} \pm e^{im_1\phi_2} e^{im_2\phi_1}. \quad (10)$$

Note that $|m, m; T\rangle$ does not exist (is zero). Then, eq. 9 evidences that independently of the magnetic flux, the ground state is always singlet. At $F = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$ the ground state is degenerate (three singlets and a triplet).

Prior to include the Coulomb term it is worthwhile to solve this problem again in a new set of coordinates:

$$s = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2), \quad r = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2). \quad (11)$$

The spatial part of the eigenfunctions are now,

$$|M, m; S\rangle = e^{iMs} \cos mr, \quad |M, m; T\rangle = e^{iMs} \sin mr, \quad (12)$$

where $M = m_1 + m_2$, $m = m_1 - m_2$ and therefore, no triplets can be associated with $m = 0$. Since $M + m = 2m_1$ and $M - m = 2m_2$, we conclude that M and m must have same parity. In terms of M and m the energy reads:

$$E(M, m) = \frac{1}{4R^2} [(M + 2F)^2 + m^2], \quad (13)$$

showing that the ground state energy at integer values of magnetic flux is zero and corresponds to singlet states.

In terms of these new coordinates the Hamiltonian (disregarding the Coulomb term) reads,

$$\hat{\mathcal{H}}(1, 2) = -\frac{1}{4R^2} \left(\frac{\partial}{\partial s} + 2iF \right)^2 - \frac{1}{4R^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_r. \quad (14)$$

The $\hat{\mathcal{H}}_s$ eigenvectors, e^{iMs} , and eigenvalues,

$$E(M) = \frac{1}{4R^2} (M + 2F)^2, \quad (15)$$

describe the dynamic of the center of mass (CM). The allowed values for M will be fixed by the boundary conditions (BCs). Note that the electron permutation does not change the coordinate s . Therefore, e^{iMs} is symmetric, and as a consequence, we must select a relative motion eigenfunctions ($\hat{\mathcal{H}}_r$ eigenfunctions) either symmetric (for singlets) or antisymmetric (for triplets). From the degenerate set $e^{\pm imr}$ we choose $\cos mr$ and $\sin mr$ for singlets/triplets, respectively. The values that m can reach will also be fixed by the BCs. However, as shown in Fig. 1, the domain of r and s are not independent so that BCs must be imposed upon the full spatial wave function.

The periodic BCs $\phi_1 \equiv \phi_1 + 2\pi$, $\phi_2 \equiv \phi_2 + 2\pi$ yield $(s, r) \equiv (s + \pi, r + \pi)$ and $(s, r) \equiv (s + \pi, r - \pi)$, i.e.,

$$e^{iMs} \begin{cases} \sin mr \\ \cos mr \end{cases} \equiv e^{iMs} e^{iM\pi} \begin{cases} \sin m(r \pm \pi) \\ \cos m(r \pm \pi) \end{cases}. \quad (16)$$

Then, m must be integer. Since $m \in \mathbb{Z}$, then, eq. 16 can be rewritten,

$$1 = e^{iM\pi} \cos m\pi, \quad (17)$$

which shows that M must also be integer and that M, m must have same parity.

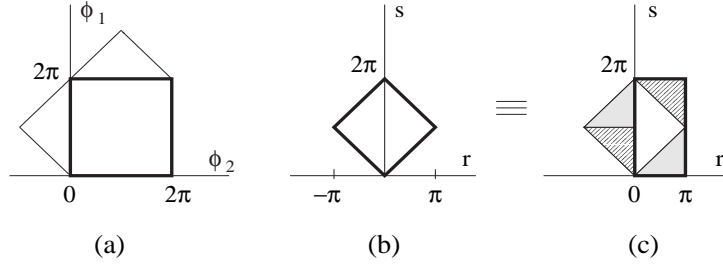


Fig. 1: Mapping between (ϕ_1, ϕ_2) and (r, s) domains. Periodicity $\phi_i \equiv \phi_i + 2\pi$ in the (r, s) domain is displayed in part (c) where equivalent regions are equally filled (grey and dashed areas).

Let us next include the Coulomb term. It does not modify $\hat{\mathcal{H}}_s$, while $\hat{\mathcal{H}}_r$ becomes:

$$\hat{\mathcal{H}}_r = -\frac{1}{4R^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2R|\sin r|}. \quad (18)$$

No analytical solutions can be obtained (see however refs. [16, 17]). The potential term $1/\sin r$ defines a natural domain $0 < r < \pi$ so that $\Psi_n(0) = \Psi_n(\pi) = 0$ are the implicit (natural) BCs. Within this domain the eigenfunctions which are non-degenerate, show the correct nodal sequence. However, we stated above that $-\pi < r < \pi$ and, additionally, r and s domains are not independent. We may use the periodicity of the problem to select the domains $0 < s < 2\pi$, $0 < r < \pi$ (see Fig 1c).

We study next the Pauli's principle restrictions in the presence of Coulomb interactions. As before, e^{iMs} is invariant under the particles permutation operator \mathcal{P}_{12} . On the other hand, as $\mathcal{P}_{12}r = -r$, it is followed that $\mathcal{P}_{12}\Psi(r) = \Psi(-r)$. As it was stated before, the periodicity of our problem allows to establish the equivalence $(s, r) \equiv (s + \pi, r + \pi)$ and therefore,

$$e^{iMs}\Psi_n(-r) = e^{iMs}e^{iM\pi}\Psi_n(\pi - r) \quad (19)$$

i.e.,

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\Psi_n(r) = (-1)^M\Psi_n(\pi - r). \quad (20)$$

The symmetry of $\Psi_n(r)$ with respect to $r = \pi/2$ and the nodal sequence of eigenvectors allows us to write $\Psi_n(\pi - r) = (-1)^n\Psi_n(r)$. Then eq. 20 yields

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\Psi_n(r) = (-1)^{(M+n)}\Psi_n(r). \quad (21)$$

If $M + n$ is even, the spatial function should be then symmetric (and then, its spin partner antisymmetric, i.e. singlet). On the contrary, $M + n$ odd corresponds to triplets.

In absence of magnetic flux the lowest CM state $|M = 0\rangle$ and the lowest relative motion state $|n = 0\rangle$ combine into the ground state (singlet). As the magnetic flux reaches $F = 1/2$, then the lowest CM state is $|M = -1\rangle$ (see eq. 15). It combines

with $|n = 0\rangle$, which is flux independent, yielding a triplet ground state with the same energy as the singlet ground state at $F = 0$. As the magnetic flux increases a new singlet becomes the ground state, then a triplet, etc. We see that Coulomb interactions halves the periodicity of the AB effect (fractional AB effect [18]).

The Coulomb interaction in a 1D system is actually unrealistically large. A very simple model accounting for the 3D character of a real QR may be represented by the Hamiltonian

$$\mathcal{H}_\xi = -\frac{1}{4R^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{\xi + 2R|\sin r|}, \quad (22)$$

where the parameter ξ incorporates somehow the average of the Coulomb potentials over the coordinates ρ and z . Note that if we set $\xi = \infty$ then \mathcal{H}_ξ corresponds to an independent particles model, while the limit $\xi = 0$ corresponds to interacting electrons in a 1D QR. The numerical integration of \mathcal{H}_ξ assuming reasonable ξ values shows that although triplets remain as ground states at fractional flux values, the energies are larger and the triplet windows shorter than those of singlets.

4. Antiperiodic Boundary Conditions and the Aharonov-Bohm effect

The Möbius strip problem is of high theoretical interest since classically the AB periodicity is related to interference between trajectories. In a Möbius strip the electron encircles the system twice before returning to its initial position. Then, we may expect differences between persistent currents in a Möbius strip and a QR. Since a Möbius strip cannot actually be pressed into a 1D structure, in order to isolate the effects, we will devote this section to study one and two electrons in a 1D QR with antiperiodic BCs (AQR). Let us consider first only one electron. The Hamiltonian is the same as in section 1 (eq. 6) and the antiperiodic BCs, $\Psi_m(\phi + 2\pi) = -\Psi_m(\phi)$ yield $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \dots$. Then, the E_m vs. F plotting is identical to that of one electron in a QR except for a shift of $1/2$ unit of flux.

In terms of the CM and relative motion coordinates s and r , eq. 11, the wave functions of two non-interacting electrons are given by the same eq. 12 as the QR, and again $M, m \in Z$ (because $M = m_1 + m_2$ and $m = m_1 - m_2$). However M and m must have opposite parity³.

When the Coulomb term is included and, as in the previous section, we solve the problem in the domain $0 < s < 2\pi$, $0 < r < \pi$, we find analytical e^{iMs} symmetric functions describing the CM motion and numerical $\Psi_n(r)$, $n = 0, 1, 2, \dots$ functions for the relative motion. Again, $\mathcal{P}_{12}r = -r$ and then $\mathcal{P}_{12}\Psi_n(r) = \Psi_n(-r)$. However, eq. 19 is replaced by:

$$e^{iMs}\Psi_n(-r) = -e^{iMs}e^{iM\pi}\Psi_n(\pi - r) \quad (23)$$

³We may write $m_1 = (2p + 1)/2$, $m_2 = (2q + 1)/2$ with $p, q \in Z$. Then, $M = p + q + 1$ and $m = p - q$. Since $p + q$ and $p - q$ have same parity, then M and m must have it opposite. The same result can be obtained from the analogous of eq. 16 for antiperiodic BCs yielding $1 = -e^{iM\pi} \cos m\pi$ with $m \in Z$.

and then, eq.21 by

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\Psi_n(r) = (-1)^{(M+n+1)}\Psi_n(r), \quad (24)$$

so that if $M + n$ is even/odd $|M, n\rangle$ will be triplet/singlet. Then, from eq. 15, we see that if $F = 0$ the lowest $M = 0$ will combine with $n = 0$ yielding a triplet ground state. At $F = 1/2$ it is $M = -1$ which combines with $n = 0$ yielding a singlet state, etc. Therefore, we find out again the same picture as in QR except for a shift of half flux unit. The similarities between the 1D QR and AQR remain if we consider \mathcal{H}_ξ , eq. 22.

5. Optic Aharonov-Bohm effect: excitons

An exciton in a QR is a neutral entity. Then, it should not be sensitive to the applied magnetic flux. However different masses of electrons and holes yield observable effects in realistic 3D QR. Namely, dark exciton in some windows of magnetic field [11]. This is the so called optical AB effect [19]. Romer and Raikh [20] employed a short-range e-h attractive potential in a 1D QR and conclude that the AB effects will be present if electron and hole can tunnel in the opposite directions and meet each other on the opposite side of the ring. However it seems that actual Coulomb terms prevent the ground state oscillations in 1D QR [21-23].

The Hamiltonian of an electron and a hole in a 1D QR pierced by a magnetic field reads:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2m_e^*R^2} \left(\frac{\partial}{\partial\phi_e} + iF \right)^2 - \frac{1}{2m_h^*R^2} \left(\frac{\partial}{\partial\phi_h} - iF \right)^2 - \frac{1}{2R|\sin\frac{\phi_e-\phi_h}{2}|} \quad (25)$$

where m_e, m_h are the electron/hole effective masses, both considered positive in this model. If we disregard by the time being the Coulomb attraction, $\Psi(\phi_e, \phi_h) = e^{iM_e\phi_e} e^{iM_h\phi_h}$ is the eigenfunction associated to the eigenvalue:

$$\lambda = E - E_g = \frac{1}{2m_e^*R^2}(M_e + F)^2 + \frac{1}{2m_h^*R^2}(M_h - F)^2, \quad (26)$$

where E_g is the electron-hole energy gap and $M_e, M_h = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$. The E vs. F plot shows periodic changes of ground state $(M_e, M_h) = (0, 0), (-1, 1), (-2, 2) \dots$. However, $M_L = M_e + M_h$ is always zero. Then, the selection rule $M_L = 0$ is fulfilled and there are not dark windows for luminescence, i.e., no optic AB effect can be seen. If we take into account that electron and hole have different effective masses, we may think that in a real QR electron and hole will follow different orbits. A very simple model of a 2D QR where electron and hole follow circular orbits with radii $R_e \neq R_h$ pierced by a magnetic field (including the region where the system is located) has been recently proposed [19]. This allows to have different flux inside the electron and hole orbits: $F_e = \pi R_e^2 B / \Phi_0, F_h = \pi R_h^2 B / \Phi_0$. As a result, eq. 26 turns into

$$E = E_g + \frac{1}{2m_e^*R_e^2}(M_e + F_e)^2 + \frac{1}{2m_h^*R_h^2}(M_h - F_h)^2, \quad (27)$$

which allows states with total angular momentum $M_L = M_e + M_h \neq 0$ to become the ground state within some flux windows. As the selection rule $M_L = 0$ dramatically reduces the emission intensity in these regions of magnetic flux (dark windows), the optic AB effect can now be observed.

It is worth to stress that while in the case of standard AB effect we lose the perfect periodicity as the magnetic field pierces the region where the system is located, it is not possible to observe the optic AB effect unless B pierces the system (so that a flux net between electron and hole orbits exists and a different phase factor in one and other particle occurs).

Bibliography

- [1] Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485–91 (1959).
- [2] R. A. Webb, S. Washburn, C. P. Umbach and R. B. Laibowitz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2696–9 (1985).
- [3] L. P. Lévy, G. Dolan, J. Dunsmuir and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2074–7 (1990).
- [4] V. Chandrasekar, R. A. Webb, M. J. Brady, M. B. Ketchen, W. J. Gallagher and A. Kleinsasser, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3578–81 (1991).
- [5] A. Fuhrer, S. Luescher, T. Ihn, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider and M. Bichler, *Nature (London)* **413**, 822–5 (2001).
- [6] A. Emperador, M. Pi, M. Barranco and A. Lorke, *Phys. Rev. B* **62**, 4573–7 (2000).
- [7] A. Lorke, R. Luyken, A. Govorov, J. Kotthans, J. Garcia and P. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2223–6 (2000).
- [8] H. Hu, J. L. Zhu and J. J. Xiong, *Phys. Rev. B* **62**, 16777–83 (2000).
- [9] A. Puente and Ll. Serra, *Phys. Rev. B* **63**, 125334.1–9 (2001).
- [10] J. Planelles, W. Jaskólski, and I. Aliaga, *Phys. Rev. B* **65**, 33306.1–4 (2002).
- [11] J. I. Climente, J. Planelles and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **68**, 075307.1–8 (2003).
- [12] J. I. Climente, J. Planelles and F. Rajadell, *J. Phys: Condens. Matt.* **17**, 1573–1582 (2005).
- [13] J. I. Climente, J. Planelles and J. L. Movilla, *Phys. Rev. B* **70**, 081301.1–4 (2004).
- [14] See e.g. J. Planelles, J. Díaz, J. I. Climente and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **65**, 245302.1–7 (2002); J. Climente, J. Planelles, W. Jaskólski and I. Aliaga, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 3593–606 (2003).
- [15] S. Viefers, P. Koskinen, P. S. Deo, M. Manninen, *Physica E* **21**, 1–35 (2004).
- [16] J. L. Zhu and Z. Dai, *Phys. Rev. B* **68**, 045324.1–7 (2003).
- [17] T. T. Truong and D. Bazzali, *Phys. Lett. A* **269**, 186–93 (2000).
- [18] K. Niemelä, P. Pietiläinen, P. Hyvönen and T. Chakraborty, *Europhys. Lett.* **36**, 533–8 (1996).
- [19] A. O. Govorov, S. E. Ulloa, K. Karrai and R. J. Warburton, *Phys. Rev. B* **66**, 081309.1–4 (2002); See also K. Mouloupoulos and M. Constantinou, *Phys. Rev. B* **70**, 235327.1–24 (2004).
- [20] R. A. Römer and M. E. Raikh, *Phys. Rev. B* **62**, 7045–9 (2000).
- [21] H. Hu, J. L. Zhu, D. J. Li and J. J. Xiong, *Phys. Rev. B* **63**, 195307.1–11 (2001).
- [22] J. Song and S. Ulloa, *Phys. Rev. B* **63**, 125302.1–9 (2001).
- [23] M. Bayer, M. Korkusinski, P. Hawrylak, T. Gutbrod, M. Michel and A. Forchel, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186801.1–4 (2003).

Magnetization of nanoscopic quantum rings and dots

J. I. Climente, J. Planelles,* and J. L. Movilla

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 21 May 2004; published 10 August 2004)

The magnetization of one- and two-electron quantum dots and a series of quantum rings with increasingly larger inner radii is calculated using a three-dimensional model with realistic finite confining potential, including strain and Coulomb effects. A change in topology leads to a sharp response in the calculated magnetization. The magnetization is also extremely sensitive to changes in the length of the inner radius of the ring. These results suggest the use of magnetization as a tool, complementary to far-infrared spectroscopy, for probing the topology of nanocrystals. Our calculations also reveal that atomic Zeeman splitting and, more especially, electron-electron interaction induce significant changes in the magnetic moment of a quantum ring of nanoscopic size.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.081301

PACS number(s): 73.21.-b, 75.75.+a, 71.70.Ej

Magnetization measurements provide direct access to the quantum electronic structure of semiconductor nanocrystals, often outperforming transport or far-infrared absorption experiments.^{1,2} For example, in few-electron parabolic quantum dots the generalized Kohn theorem prevents dipole-allowed transitions from revealing many-body effects.³ In contrast, magnetization studies have been useful to observe some of these effects, such as the spin-singlet-spin-triplet transitions of the ground state.⁴ In mesoscopic quantum rings, magnetization has also been used to investigate the electronic properties of these nonsimply connected quantum systems.^{5,6}

Recently, self-assembled InAs/GaAs rings, which are in the nano-scale, have been synthesized.⁷ These nanocrystals have been imaged by atomic force microscopy,⁸ but the question of whether they preserve the ring-like topology after being covered with GaAs or not is difficult to assess. Far-infrared experiments of one- and two-electron nanoscopic rings in a magnetic field have been carried out in order to clarify this issue.^{9,10} Although the results seem to agree well with theoretical predictions for ring structures,⁹⁻¹¹ the low resolution of the reported absorption spectra makes any complementary confirmation highly desirable. Very recently it has been reported that magnetization can be used as a tool for probing the reduction of symmetry in quantum dots.¹²⁻¹⁴ In this work we show that magnetization also reveals the topology of a nanocrystal.

The predicted response of nanoscopic rings to homogeneous magnetic fields seems to be different to that of mesoscopic rings,¹⁵ then the effect of electron-electron interactions may also be different. In the case of mesoscopic few-electron rings where only the lowest Landau level is populated, electron-electron interactions do not play a significant role in magnetization.⁶ Since, to our knowledge, the only theoretical study on the magnetization of few-electron nanoscopic rings that has been performed so far only considers independent particles,¹⁶ we include in this note the study of the magnetization of two-electron rings and dots with and without Coulomb interactions in order to assess the role of electron-electron interaction in nanoscopic sized rings.

The model we use is that in Ref. 11. The one-band effective mass Hamiltonian for the electron states, including a

magnetic field perpendicular to the ring plane, can be written in atomic units as

$$\mathcal{H}_e = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \left(\frac{1}{m^*(E_{n,m}; \rho, z)} \nabla^2 \right) + \frac{(B\rho)^2}{8m^*(E_{n,m}; \rho, z)} + \frac{Bm}{2m^*(E_{n,m}; \rho, z)} + \frac{1}{2} \mu_B g(E_{n,m}; \rho, z) B\sigma + V_c(\rho, z) + a_c \varepsilon_{hyd}(\rho, z) \right), \quad (1)$$

where $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ is the quantum number of the projection of the angular momentum onto the magnetic field (B) axis, n is the main quantum number, $V_c(\rho, z)$ is the finite confinement potential corresponding to the geometries shown in the insets of Fig. 1, and $m^*(E_{n,m}; \rho, z)$ and $g(E_{n,m}; \rho, z)$ stand for the energy- and position-dependent mass and Landé factor, respectively.¹⁶ a_c denotes the hydrostatic deformation potential for the conduction band, and ε_{hyd} is the hydrostatic strain, which we calculate within the framework of the isotropic elastic theory.^{17,18} It should be underlined that V_c must be a step-like, finite confinement potential in order to achieve a realistic description of the effect of the inner hole and the magnetic field penetration into the ring region.^{15,19} Finally, since exchange and correlation effects are known to have a strong influence on the magnetization of quantum dots with interacting electrons,^{1,20} a configuration interaction procedure is used to calculate the two-electron eigenstates and eigenenergies. The two-electron states can be labeled by the z projection of the total angular momentum $M=m_1+m_2$, total spin $S=\sigma_1+\sigma_2$, and main quantum number N .¹¹ The total magnetization of the nanocrystals at zero temperature is defined by

$$M = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial B}, \quad (2)$$

where E_{tot} is the total energy for a given N -electron system.

We investigate self-assembled InAs quantum dots and rings embedded in a GaAs matrix. The dot is lens-shaped and the shape of the rings is a cut torus. The cross sections of

CLIMENTE, PLANELLES, AND MOVILLA

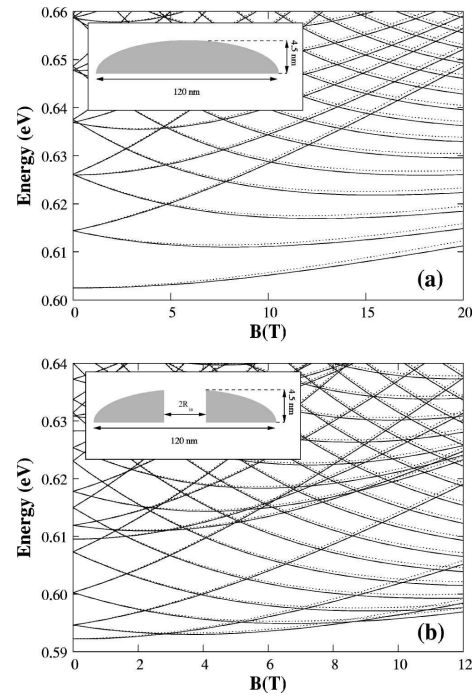


FIG. 1. Energy levels vs magnetic field of one electron in a quantum dot (a) and in a quantum ring with $R_{in}=5$ nm (b). Solid lines denote spin α levels, and dotted lines spin β levels. The insets show the cross section of the investigated dot (upper panel) and ring (lower panel).

the dot and rings can be seen in the insets of Figs. 1(a) and 1(b), respectively. Following recent measurements,⁸ we take the height at the inner edge of the cross section of the rings to be 4.5 nm and then we let it decrease as a spherical caplet. The outer radius of the rings is fixed at the approximate experimental value of 60 nm and the inner radius (R_{in}) is varied from 0 to 10 nm. The same material parameters as in Ref. 11 are used here. We have assumed the InAs/GaAs band-offset, $V_c(\text{matrix})=0.77$ eV, to be the confinement potential. Such a potential has successfully described the experimental far-infrared resonances of InAs rings.¹¹ However, its finite magnitude allows some electron density charge to spread over the inner hole of the ring, so that introducing an inner hole does not actually change the topology of the electronic density distribution from a simple to a twofold connected one. Instead, it produces a rather gradual transition. Assuming higher confinement barriers would lead to a further enhanced quantum ring-like electronic structure,²¹ but again it is worthwhile noting that our conclusions are obtained for a realistic, finite, value of the confinement potential. Equation (1) is integrated numerically by employing finite differences in a two-dimensional grid (ρ, z). The

PHYSICAL REVIEW B 70, 081301(R) (2004)

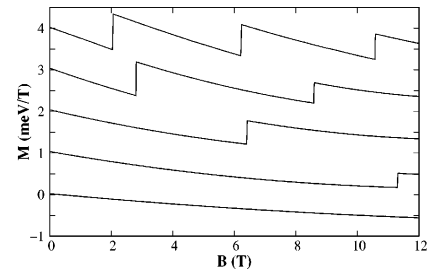


FIG. 2. Magnetization of one-electron nanocrystals with increasing inner radius. From bottom to top the curves correspond to $R_{in}=0$ nm, $R_{in}=1$ nm, $R_{in}=2$ nm, $R_{in}=5$ nm and $R_{in}=10$ nm. The curves are offset by 1.0 meV/T.

configuration interaction calculations include all the single-particle states up to 35 meV away from the ground state for the ring structures and up to 50 meV for the quantum dot. We have checked that the use of larger basis sets does not significantly change the low-lying two-electron states within the range of the magnetic field that is studied.

Figure 1 shows the electronic structure vs a magnetic field for nanocrystals with $R_{in}=0$ (a), and $R_{in}=5$ nm (b). Solid lines are used for spin up and dotted lines for spin down levels. It can be seen that the changes induced by the presence of the inner hole of the ring in the mono-electronic energy structure are dramatic. It significantly reduces the energy spacing between consecutive azimuthal levels ($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) at $B=0$. As a result, changes in the z component of the ground state angular momentum, from $m=0$ to $m=-1$ and from $m=-1$ to $m=-2$, take place at 2.8 and 8.6 T, respectively, while the quantum dot ground state is $m=0$ over the whole range under study, 0–20 T. Indeed, these angular momentum changes in the ground state never occur in the one-electron dot, where the low-lying levels converge to the first Landau level without crossings.³ Although differences between quantum dot and ring energy structure were expected from the topological change of the potential, their magnitude is worth highlighting. Typical InAs self-assembled rings have an inner radius ranging between 10 and 15 nm.^{8,9} Therefore, the evolution of their energy levels with a magnetic field will show a behavior that is clearly different to that of a quantum dot. This can be seen in Fig. 2, where the magnetization curves of a quantum dot and quantum rings with increasingly larger inner radii are depicted. The magnetization curves are offset by 1.0 meV/T for clarity. In the quantum dot limit ($R_{in}=0$), magnetization is smooth over the entire range of studied magnetic fields. However, an inner radius as small as $R_{in}=1$ nm already leads to a discontinuity (or step) at 11.3 T. Such a step is related to the change in ground state angular momentum in the quantum ring, as described above. By increasing the inner radius, the step shifts toward weaker magnetic fields and becomes sharper. This is because the slope of the energy levels in a magnetic field gets steeper as the ring becomes narrower.¹⁶ An inner radius of $R_{in}=5$ nm already yields two steps that can be seen at 2.8 and 8.6 T. These steps correspond to the

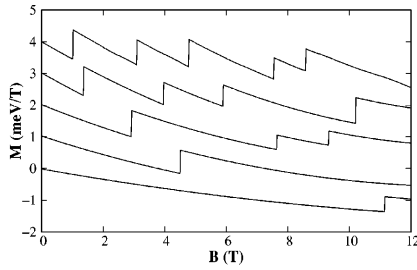


FIG. 3. Magnetization of two-electron nanocrystals with increasing inner radius. From bottom to top the curves correspond to $R_{in}=0$ nm, $R_{in}=1$ nm, $R_{in}=2$ nm, $R_{in}=5$ nm and $R_{in}=10$ nm. The curves are offset by 1.0 meV/T.

level crossings in the ground state shown in Fig. 1(b). An inner radius of $R_{in}=10$ nm yields three steps at about 2, 6.2, and 10.6 T. It should be noted that the magnetization curves are not periodic. This is due to the penetration of the magnetic field into the ring region.^{5,15} Finally, by increasing the magnetic field the additionally arising steps gradually become flatter due to the smaller changes in slope at the crossing points (see Fig. 1(b)). It can be concluded from Fig. 2 that the magnetization of a one-electron quantum dot is markedly different to that of any quantum ring. These differences can be traced at relatively low magnetic fields, even for inner holes as small as $R_{in}=1$ nm.

In quantum dots, electron-electron interaction pushes the magnetization steps toward lower values of the magnetic field.²⁰ Hence, we calculate the magnetization of a two-

electron dot and rings with various inner radii to investigate whether it is possible to distinguish them by means of fields that are even weaker than in the one-electron case. The corresponding results are plotted in Fig. 3, the curves being offset by 1.0 meV/T. A major difference with respect to one-electron magnetization can be found in the magnetization curve of the quantum dot: whereas in Fig. 2 no step was present in the $R_{in}=0$ curve, in Fig. 3 a step shows up at 11.15 T. The origin of this new step is the spin-singlet-spin-triplet transition that the exchange energy induces in the ground state of two-electron dots.²² Such spin oscillations are also present in the ground state of two-electron quantum rings,¹¹ and thus a step can be also seen in the $R_{in}=1$ nm curve, but at a magnetic field that is much lower than that of the dot. Further steps appear when the size of the inner hole increases. In general, the steps of the two-electron quantum ring magnetization show up at weaker fields than in the one-electron case. This is mostly due to the exchange interaction. Our results highlight the fact that low-field magnetization measurements unambiguously reveal the topology of covered InAs/GaAs nanocrystals with one or two electrons. It should be stressed that ring morphology is evidenced by the presence and the position of the magnetization steps. This probe can be complemented with estimates of the circular symmetry also performed using magnetization data, since asymmetry leads to variations in the size of the steps, rather than in their positions.^{12,13}

In order to study the influence of Coulomb interaction on the magnetization of nanoscopic rings, in Fig. 4 we illustrate the magnetization curves of a one- and two-electron quantum ring with $R_{in}=5$ nm, and those of the one- and two-electron quantum dots, which are shown for comparison. Figures 4(a) and 4(b) show the magnetization of the one-electron dot and

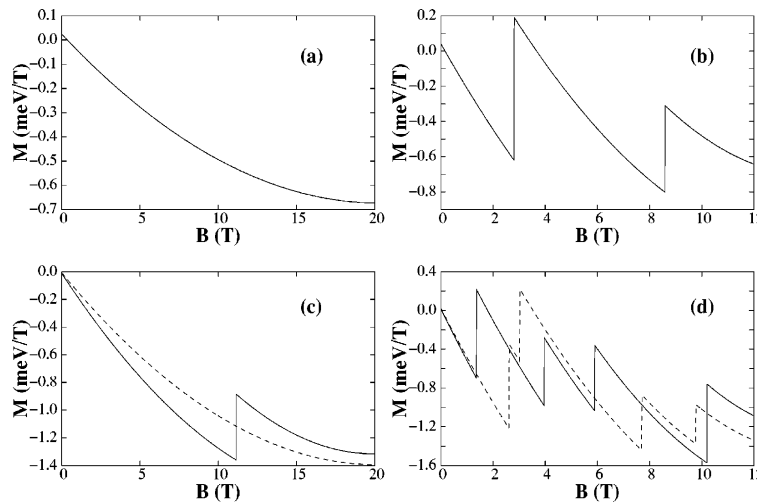


FIG. 4. Magnetization of a one-electron quantum dot (a), a one-electron quantum ring with $R_{in}=5$ nm (b), a two-electron quantum dot (c) and a two-electron quantum ring with $R_{in}=5$ nm (d). In (c) and (d), solid lines represent interacting electrons and dashed lines non-interacting electrons.

ring, and Figs. 4(c) and 4(d) and show the magnetization of the two-electron dot and ring, respectively. In Figs 4(c) and 4(d), solid lines are used for interacting electrons and dashed lines for non-interacting electrons. The two-electron magnetization without Coulomb interaction can be constructed from the single-particle levels of Fig. 1 assuming single occupancy of the two lowest one-electron spin-orbitals (which are not degenerated exactly due to Zeeman splitting) at each value of the magnetic field. Therefore, for the quantum dot the magnetization of non-interacting electrons is the same as that of the one-electron case but about twice as big in magnitude. Only when Coulomb interaction is included a step can be found in the magnetization curve. This originates from the possibility of spin oscillations, which is in turn induced by the electron-electron interaction. Moreover, it can be seen that the electron-electron interaction increases the magnitude of magnetization in the field region $B < 11$ T. The underlying reason is that the repulsive Coulomb interaction makes the ground state of interacting electrons be more extended than that of non-interacting ones.²⁰ For the quantum ring, the two-electron magnetization is clearly different than that of the one-electron case even in the absence of Coulomb interaction. This can be explained in terms of the contribution of the atomic Zeeman term to the one-electron energy structure. In the absence of an atomic Zeeman term, $\sigma=\alpha$ and $\sigma=\beta$ states in Fig. 1(b) would be degenerate and the magnetization of the non-interacting electrons should be similar to that of the one-electron case but with sharper steps. However, the atomic Zeeman term lifts the degeneracy of $\sigma=\alpha$ and $\sigma=\beta$ states at $B \neq 0$. This originates short magnetic field domains where the two-electron ground state is a triplet (around 2 and 8 T in Fig.1(b)), and such triplet ground states

give rise to the additional magnetization steps which do not appear in the one-electron case. Moreover, the triplet states domains' grow wider as the magnetic field increases because of its larger Zeeman contribution to the energy. On the other hand, when the Coulomb interaction is considered very important changes take place in the quantum ring magnetization: the position of the steps is very different than that of the non-interacting picture due to variations in the electron inter-level spacing and to exchange interactions, which in turn favor the triplet ground state configuration. The exchange interaction also accounts for the sharper steps coming from the triplet ground state. It is therefore concluded that both atomic Zeeman splitting, which is often neglected in InAs rings calculations (on the grounds that it makes a relatively small contribution to the energy),^{9,23} and the Coulomb interaction are essential for a realistic description of the magnetic properties of nanoscopic rings. The role of electron-electron interaction in few-electron nanoscopic rings is thus remarkably different to that predicted for mesoscopic rings using a two-dimensional model with parabolic-like confinement.⁶

In summary, we have studied the magnetization of one- and two-electron nanoscopic dots and rings with different inner radii. Magnetization is very sensitive to the presence and size of an inner hole. Thus, it can be used to probe the topology of a nanocrystal using relatively weak magnetic fields. We have also found that atomic Zeeman splitting and electron-electron interaction cannot be neglected in calculations of magnetic properties of few-electron nanoscopic rings.

Financial support from a MEC-FPU grant and UJI-Bancaixa project P1-B2002-01 are gratefully acknowledged.

*Electronic address: planelle@exp.uji.es

¹V. Gudmundsson, S. I. Erlingsson, and A. Manolescu, Phys. Rev. B **61**, 4835 (2000).

²T. H. Oosterkamp, S. F. Godijn, M. J. Uilenreep, Y. V. Nazarov, N. C. van der Vaart, and L. P. Kouwenhoven, Phys. Rev. Lett. **80**, 4951 (1998); M. P. Schwarz, D. Grundler, M. Wilde, Ch. Heyn, and D. Heitmann, J. Appl. Phys. **91**, 6875 (2002).

³T. Chakraborty, *Quantum Dots* (Elsevier Science, Amsterdam, 1999).

⁴P. A. Maksym and T. Chakraborty, Phys. Rev. B **45**, 1947 (1992).

⁵W.-C. Tan and J. C. Inkson, Phys. Rev. B **60**, 5626 (1999).

⁶T. Chakraborty and P. Pietiläinen, Phys. Rev. B **50**, 8460 (1994).

⁷J. M. Garcia, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J. L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **71**, 2014 (1997).

⁸J. A. Barker, R. J. Warburton, and E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B **69**, 035327 (2004).

⁹A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Govorov, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, Phys. Rev. Lett. **84**, 2223 (2000).

¹⁰A. Emperador, M. Pi, M. Barranco, and A. Lorke, Phys. Rev. B **62**, 4573 (2000).

¹¹J. I. Climente, J. Planelles, F. Rajadell (unpublished).

¹²P. S. Drouvelis, P. Schmelcher, and F. K. Diakonov, Phys. Rev. B **69**, 155312 (2004).

¹³P. S. Drouvelis, P. Schmelcher, and F. K. Diakonov, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 3633 (2004).

¹⁴I. Magnúsdóttir and V. Gudmundsson, Phys. Rev. B **61**, 10229 (2000).

¹⁵O. Voskoboinikov and C. P. Lee, Physica E (Amsterdam) **20**, 278 (2004).

¹⁶O. Voskoboinikov, Y. Li, H. M. Lu, C. F. Shih, and C. P. Lee, Phys. Rev. B **66**, 155306 (2002).

¹⁷J. R. Downes, D. A. Faux, and E. P. O'Reilly, J. Appl. Phys. **81**, 6700 (1997).

¹⁸J. H. Davies, J. Appl. Phys. **84**, 1358 (1998).

¹⁹S. S. Li and J. B. Xia, J. Appl. Phys. **89**, 3434 (2001).

²⁰W. Sheng and H. Xu, Physica B **256-258**, 152 (1998).

²¹A. Puente and Ll. Serra, Phys. Rev. B **63**, 125334 (2001).

²²M. Wagner, U. Merkt, and A. V. Chaplik, Phys. Rev. B **45**, 1951 (1992).

²³H. Hu, J. L. Zhu, and J. J. Xiong, Phys. Rev. B **62**, 16777 (2000); J. B. Xia and S. S. Li, *ibid.* **66**, 035311 (2002); J. Planelles, W. Jaskolski, and J. I. Aliaga, *ibid.* **65**, 033306 (2002); J. I. Climente, J. Planelles, and W. Jaskolski, *ibid.* **68**, 075307 (2003).

Electronic states of laterally coupled quantum rings

J. Planelles¹, F. Rajadell¹, J.I. Climente^{2,1}, M. Royo¹ and J.L. Movilla¹

¹Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain
²CNR-INFM S3, Via Campi 213/A, 41100 Modena, Italy

E-mail: josep.planelles@exp.uji.es

Abstract.

The conduction band electron states of laterally-coupled semiconductor quantum rings are studied within the frame of the effective mass envelope function theory. We consider the effect of axial and in-plane magnetic fields for several inter-ring distances, and find strong changes in the energy spectrum depending on the coupling regime. Our results indicate that the magnetic response accurately monitors the quantum ring molecule dissociation process. Moreover, the anisotropic response of the electron states to in-plane magnetic fields provides information on the orientation of the quantum ring molecule.

1. Introduction

Quantum rings (QRs) stand as an alternative to quantum dots (QDs) as zero-dimensional structures for eventual use in nanotechnology devices. The main differences between the physics of QRs and that of QDs follow from the doubly-connected geometry of the rings, which provides them with a characteristic electronic shell structure, magnetic field response and transport properties.[1, 2, 3] While much attention has been devoted in the last years to the study of 'artificial molecules' made of coupled QDs (see e.g. Refs.[4, 5, 6] and references therein), only recently their QR counterparts have started being addressed. A number of experimental and theoretical works have studied vertically-coupled[7, 8, 9], and concentrically-coupled[10, 11, 12, 13] QRs. Conversely, to our knowledge, laterally-coupled quantum rings (LCQRs) have not been investigated yet. This is nonetheless an interesting problem: on the one hand, LCQRs constitute 'artificial molecules' with unique topology (two LCQRs may be triply-connected), what should be reflected in unique energy structures; on the other hand, the formation of pairs of LCQRs in the synthesis of self-assembled QRs is apparent.[14] Therefore, one could investigate LCQRs experimentally by probing spectroscopically the response of selected individual entities from a macroscopic sample of self-assembled QRs, as done e.g. in Ref.[15] for single QRs.

In this work we study the conduction band single-electron energy levels and wave functions of a pair of nanoscopic LCQRs, as a function of the distance between the two constituent QRs. Particular emphasis is placed on the effect of external magnetic fields, applied along the axial and two transversal in-plane directions, which lead to characteristic magnetic responses depending on the strength of the inter-ring coupling regime.

2. Theoretical considerations

Since usual QRs have much stronger vertical than lateral confinement,[2] we calculate the low-lying states of LCQRs using a two-dimensional effective mass-envelope function approximation Hamiltonian which describes the in-plane ($x - y$) motion of the electron in the ring. In atomic units, the Hamiltonian may be written as:

$$H = \frac{1}{2m^*}(\mathbf{p} + \mathbf{A})^2 + V(x, y) \quad (1)$$

where m^* stands for the electron effective mass and $V(x, y)$ represents a finite scalar potential which confines the electron within the lateral limits of the double ring heterostructure. Here we define x as the direction of dissociation of the LCQRs. \mathbf{A} is the vector potential, whose value depends on the orientation of the magnetic field B . Actually, the choice of \mathbf{A} is limited by the requirement that it should make it possible to separate ($x - y$) coordinates from z in the Hamiltonian.[16] Within the Coulomb gauge, for a field applied along z (axial magnetic field), this is fulfilled e.g. by $\mathbf{A}_{\mathbf{B}_z} = (-y, x, 0)\frac{1}{2}B$. For an in-plane magnetic field applied along x (y), this is fulfilled e.g. by $\mathbf{A}_{\mathbf{B}_x} = (0, 0, y)B$ ($\mathbf{A}_{\mathbf{B}_y} = (0, 0, -x)B$). Replacing these values of the vector potential in Hamiltonian (1) we obtain:

$$H(B_z) = \frac{\hat{p}_{\parallel}^2}{2m^*} + \frac{B_z^2}{8m^*}(x^2 + y^2) - i\frac{B_z}{2m^*}(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) + V(x, y), \quad (2)$$

$$H(B_x) = \frac{\hat{p}_{\parallel}^2}{2m^*} + \frac{B_x^2}{2m^*}y^2 + V(x, y), \quad (3)$$

$$H(B_y) = \frac{\hat{p}_{\parallel}^2}{2m^*} + \frac{B_y^2}{2m^*}x^2 + V(x, y). \quad (4)$$

The eigenvalue equations of Hamiltonians (2-4) are solved numerically using a finite-difference method on a two-dimensional grid (x, y) extended far beyond the LCQR limits. This discretization yields an eigenvalue problem of a huge asymmetric complex sparse matrix that is solved in turn by employing the iterative Arnoldi factorization.[17]

In this work we investigate nanoscopic laterally-coupled GaAs QRs embedded in an $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ matrix. We then use an effective mass $m^*=0.067$ and a band-offset of 0.262 eV.[18] The pair of rings which constitute the artificial molecule have inner radius $r_{in} = 12$ nm and outer radius $r_{out} = 16$ nm, and the separation between their centers is given by the variable d .

3. Results and discussion

3.1. Zero magnetic field

We start by studying the electron wave function localization in LCQRs for increasing inter-ring distances, from the strongly coupled to the weakly coupled regime (a process we shall hereafter refer to as *dissociation of the quantum ring molecule*), in the absence of external fields. Figure 1 illustrates the wave functions of the three lowest-lying electron states for several values of d . The corresponding profiles of the confining potential barrier are also represented using dotted lines. When the QRs are strongly coupled ($d = 12$ nm), one clearly identifies a s -like ground state and two p -like excited states. The states localize along the arms of the LCQRs, as if in a single elliptical QR, with some excess charge deposited in the region where the two QRs overlap. As the inter-ring distance increases, the available space in the overlapping regions first increases. This tends to localize the ground and first excited states in such regions ($d = 18$ nm) until they eventually become the even and odd solutions of a double quantum well ($d \sim 26$ nm). For further increased inter-ring distance, an inner arm of the LCQRs is formed. As a result, the ground state tends to localize along it ($d = 28$ nm), thus benefiting from a reduced centrifugal energy.

Meanwhile, the first excited state, which is not so prone to minimize centrifugal forces due to its p -like symmetry, prefers to spread along the external arms of the rings. Finally, for longer inter-ring distances, the QRs start detaching. When the rings are close to each other, tunneling between the two structures is significant and the ground state remains localized mostly in the middle of the LCQRs ($d = 36$ nm), but it soon evolves into the ground state of single QRs, with a tunneling acting as a small perturbation ($d = 38$ nm). All along the dissociation process, the second and higher excited states remain relatively insensitive to changes in d due to their larger kinetic energy.

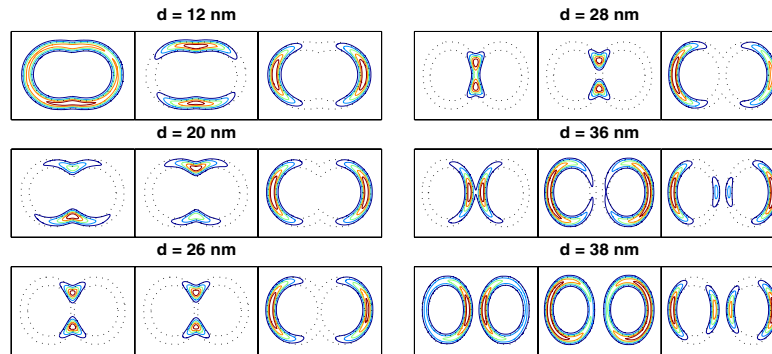


Figure 1. (Color online). Contours of the wave functions corresponding to the three lowest-lying electron states (from left to right) of LCQRs with different inter-ring distance d at $B = 0$. Dotted lines denote the confinement potential profile.

3.2. Effect of external magnetic fields

We next study the response of the electron energy levels to external magnetic fields. In general, the magnetic response can be understood from the $B = 0$ charge distribution described in the previous section. This is particularly clear in the case of an axial magnetic field, where the field barely squeezes the wave functions shown in Fig.1. To illustrate this, let us analyze Figure 2, which depicts the low-lying energy levels against B_z for several inter-ring distances. For $d = 12$ nm, the picture resembles the usual Aharonov-Bohm spectrum of single QRs,[1, 16] save for the anticrossings appearing between sets of two consecutive energy levels. These are due to the fact that the electron states no longer have circular (C_∞) symmetry as in single QRs, but rather elliptical (C_2) one. Therefore, the pairs of eigenvalues which cross one another correspond to the two irreducible representations of the C_2 symmetry group. As d increases and the confining potential elongates, the anticrossing gaps become larger. Moreover, as the two lowest-lying states tend to become the even and odd solutions of a double quantum well, they become nearly degenerate and, being less efficient to trap magnetic flux, the amplitude of their energy oscillations is reduced (see panel corresponding to $d = 20$ nm in Fig. 2). In the next stage, around $d = 28$ nm, the ground state localizes to a large extent along the middle arm of the LCQRs and it takes essentially a singly-connected shape, thus preserving a QD-like magnetic response. On the other side, the first excited state tends to retrieve the p -like symmetry. Therefore, its energy and magnetic behavior become similar to that of the second QD excited state. In the last stage, when the QRs are already detached and the ground state wave function starts delocalizing among the two structures ($d = 36 - 38$ nm), the magnetic response

is essentially that of a single QR with a perturbation arising from the tunneling between the rings, which rapidly diminishes with d . Notice that in this weak-coupling limit, the period of the Aharonov-Bohm oscillations is larger than in the strongly coupled limit. This is due to the smaller area of the inner holes of the individual rings as compared to that of the strongly coupled structure.

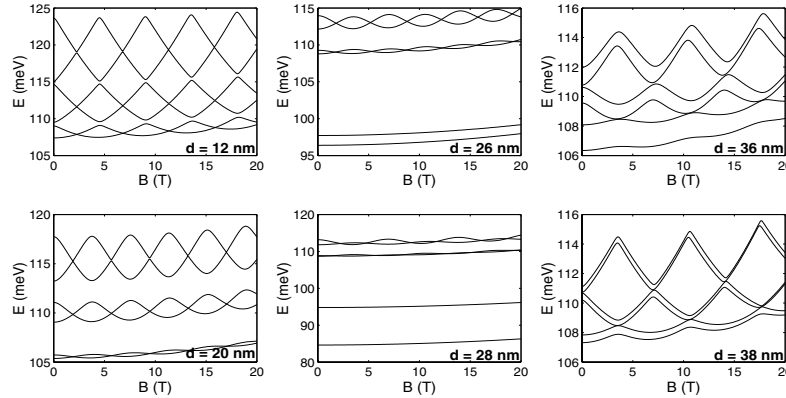


Figure 2. Low-lying electron energy levels vs axial magnetic field in LCQRs with different inter-ring distance.

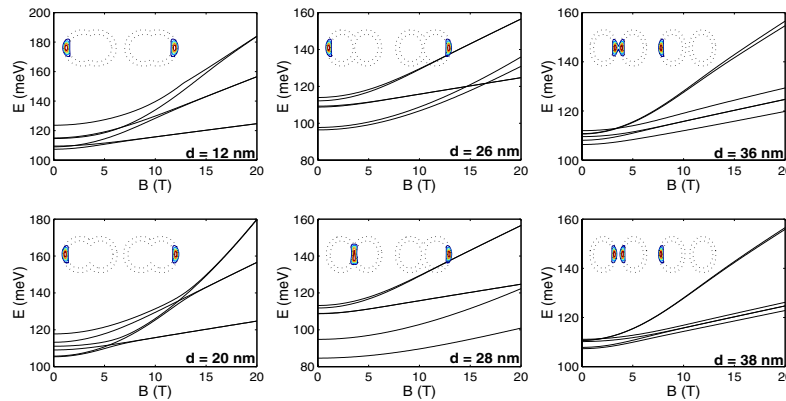


Figure 3. (Color online). Low-lying electron energy levels vs in-plane magnetic field in LCQRs with different inter-ring distance. The field is applied parallel to the dissociation axis. The insets show the wave functions of the two lowest-lying electron states (from left to right) at $B = 20$ T.

Figures 3 and 4 show the energy levels against in-plane magnetic fields directed along the x and y directions, respectively. B_x is applied along the dissociation axis and it tends to squeeze the electron wave function in the y direction. The opposite holds for B_y . In both cases, when the

QRs are strongly coupled ($d = 12 - 20$ nm) the effect of the field is to form pairs of degenerate energy levels. These are the even and odd solutions of double quantum wells building up in the longitudinal (B_x) or transversal (B_y) edges of the ring structure, as illustrated in the insets of the figures for the lowest-lying states. The formation of double well solutions at moderate values of in-plane magnetic fields has been also reported for nanoscopic single QRs.[16] An additional feature is however present in LCQRs, because the asymmetric confinement in the x and y directions leads to anisotropic magnetic response. As a result, for instance, one observes that the values of the field at which the double quantum well solutions are obtained are much smaller for B_y than for B_x . Thus, the two lowest-lying states at $d = 12$ nm become degenerate at $B \sim 5$ T for B_y , while they do so at $B \sim 8$ T for B_x . Another difference in the spectrum is the presence of crossings between given energy levels for B_x (e.g. between the first and second excited states), which are missing for B_y . This is because the two p -like states of the strongly coupled QRs are non-degenerate at zero magnetic field, due to the eccentricity of the LCQR system, and the applied field may reverse their energy order depending on the direction. When the coupling between the LCQRs is intermediate ($d \sim 26$ nm), the states which at $B = 0$ have singly-connected wave functions behave as in QD, i.e. they depend weakly on the external field. On the contrary, the doubly-connected states keep on behaving as in a QR, i.e. they tend to form double quantum well solutions. Finally, for weakly coupled QRs ($d \sim 38$ nm), different limits are reached depending on the in-plane magnetic field direction. B_y strongly enhances tunneling between the two QRs, so that the lowest-lying states are double well solutions mostly localized in the vicinity of the tunneling region (see insets in Fig. 4). Conversely, for B_x double well solutions localized either in the inner or in the outer edges of the QRs alternate (see insets in Fig. 3).

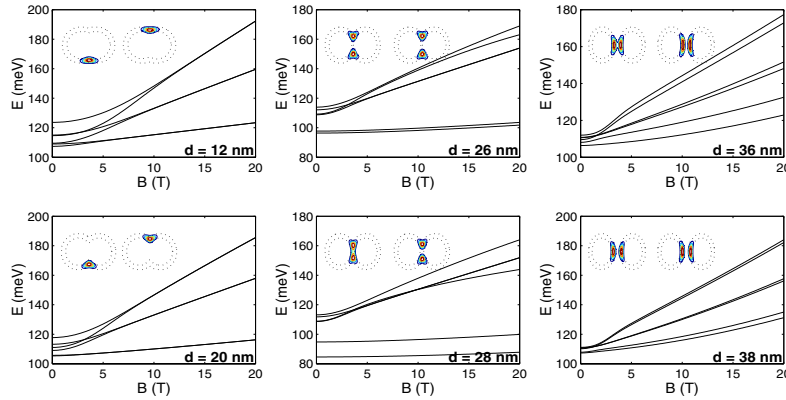


Figure 4. (Color online). Low-lying electron energy levels vs in-plane magnetic field in LCQRs with different inter-ring distance. The field is applied perpendicular to the dissociation axis. The insets show the wave functions of the two lowest-lying electron states (from left to right) at $B = 20$ T.

4. Conclusions

We have studied the electron states of nanoscopic LCQRs as a function of the inter-ring distance and external magnetic fields. The wave function localization at $B = 0$ changes dramatically

depending on the inter-ring distance, and this gives rise to characteristic magnetic responses for strong, intermediate and weak coupling regimes. Moreover, a clearly anisotropic response is found for in-plane fields applied parallel or perpendicular to the LCQRs dissociation direction. These results suggest that probing spectroscopically the magnetic response of electrons in LCQRs may provide valuable information on the strength of coupling and the orientation of the QR molecule.

Acknowledgments

Financial support from MEC-DGI project CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa project P1-B2002-01 is gratefully acknowledged. J.I.C. has been supported by the EU under the Marie Curie IEF project MEIF-CT-2006-023797 and the TMR network "Exciting".

- [1] Viefers S, Koskinen P, Deo PS, and Manninen M, *Physica E* **21**, 1 (2004), and references therein.
- [2] Lee BC, Voskoboynikov OP, and Lee CP, *Physica E* **24**, 87 (2004), and references therein.
- [3] Neder I, Heiblum M, Levinson Y, Mahalu D, and Umansky V, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016804 (2006).
- [4] Austing DG, Sasaki S, Muraki K, Tokura Y, Ono K, Tarucha S, Barranco M, Emperador A, Pi M, and Garcias F, Chapter 2 in *Nano-Physics & Bio-Electronics: A New Odyssey*, Elsevier (2002).
- [5] DiVincenzo DP, *Science* **309**, 2173 (2005).
- [6] Jaskolski W, Bryant GW, Planelles J, and Zielinski M, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 1075 (2002).
- [7] Granados D, Garcia JM, Ben T, and Molina SI, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071918 (2005); Suarez F, Granados D, Dotor ML, and Garcia JM, *Nanotechnology* **15**, S126 (2004).
- [8] Climente JI, and Planelles J, *Phys. Rev. B* **72**, 155322 (2005).
- [9] Malet F, Barranco M, Lipparini E, Mayol R, Pi M, Climente JI, and Planelles J, to be published in *Phys. Rev. B* (2006).
- [10] Mano T, Kuroda T, Sanguinetti S, Ochiai T, Tateno T, Kim J, Noda T, Kawabe M, Sakoda K, Kido G, and Koguchi N, *Nanoletters* **5**, 425 (2005); Kuroda T, Mano T, Ochiai T, Sanguinetti S, Sakoda K, Kido G, and Koguchi N, *Phys. Rev. B* **72**, 205301 (2005).
- [11] Szafran B, and Peeters FM, *Phys. Rev. B* **72** 155316 (2005).
- [12] Planelles J, and Climente JI, *Eur. Phys. J. B* **48**, 65 (2005).
- [13] Climente JI, Planelles J, Barranco M, Malet F, Pi M, to be published in *Phys. Rev. B* (2006).
- [14] Lee BC, and Lee CP, *Nanotechnology* **15**, 848 (2004); Schramm A, Kipp T, Wilde F, Schaefer J, Hyen Ch, and Hansen W, *J. Cryst. Growth* **289**, 81 (2006).
- [15] Warburton RJ, Schafflein C, Haft D, Bickel F, Lorke A, Karrai K, Garcia JM, Schoenfeld W, and Petroff PM, *Nature* **405**, 926 (2000).
- [16] Planelles J, Climente JI, and Rajadell F, to be published in *Physica E* (2006).
- [17] Arnoldi WE, Quart. J. Applied Mathematics **9**, 17 (1951); Saad Y, *Numerical Methods for large Scale Eigenvalue Problems* (Halsted Press, New York, 1992); Morgan RB, *Math. Comp.* **65**, 213 (1996).
- [18] Yamagiwa M, Sumita N, Minami F, and Koguchi N, *J. Lumin.* **108**, 379 (2004).

Confinamiento dieléctrico



Image charges in spherical quantum dots with an off-centered impurity: algorithm and numerical results [☆]

J.L. Movilla, J. Planelles ^{*}

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

Received 27 January 2005; received in revised form 7 March 2005; accepted 23 March 2005

Available online 25 May 2005

Abstract

A computational scheme yielding exact (numerical) wave-functions and energies of a spherical nanocrystallite, with a shallow donor impurity located anywhere inside, is presented. Position-dependent effective mass, finite step-like spatial confining potential, coulombic and image potentials originating from the dielectric mismatch at the quantum dot edge are taken into account. Strategies to overcome mathematical divergences, low numerical convergence and computer cut-off errors are discussed. The resulting code is employed to carry out a comprehensive study on the influence of the impurity off-centering on the image charge contribution to the electronic energy. The highly non-additivity of the different contributions to this energy emphasizes the relevance of employing computational schemes like the one presented here, which incorporate all confining potentials in a balanced way.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 71.55.-i; 73.21.La; 73.22.-f

Keywords: Dielectric mismatch; Self-energy; Quantum dot; Hydrogenic impurity; Numerical

1. Introduction

Impurity doping in homogeneous semiconductor materials became, in the second half of the last century, a useful and reproducible technology that has been used to control electronic and optical properties of a wide range of semiconductor devices [1]. With the appearance of the so-called *low dimensional structures* (quantum wells (QWs), quantum wires (QWWs), and quantum dots (QDs)), new perspectives and complexity in the issue of impurity doping emerge, due to the presence of new confinement sources superimposed on the impurity-related potential

[☆] Financial support from MEC-DGI project CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa P1-B2002-01 is gratefully acknowledged. A MECED of Spain FPU grant is also acknowledged (JLM).

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 964728090; fax: +34 964728066.

E-mail address: planelle@exp.uji.es (J. Planelles).

[2]. Particularly, polarization charges-coming from different dielectric response in different media-exert their most important role in QDs [3], often turning into a key factor in the understanding of the properties of these nanostructures [2,4–7]. The relevant role of polarization has led then to both experimental [8,9] and theoretical [10–12] efforts in order to integrate the dielectric effects as control variables for new nanoscopic devices.

In spite of growing interest in the topic of impurity doping in nanocrystallites, most theoretical work carried out on shallow donors in spherical quantum dots employs variational approaches in which dielectric effects are not included [13–16], or, alternatively, perturbation methods limited to the strong confinement regime [11,17,18] ($R < a_0^*$, R and a_0^* being the QD and the effective Bohr radius, respectively), while exact solutions have only been obtained for centered impurities [13,19,20].

In the present paper, we provide a new procedure to obtain exact (numerical) electronic ground and excited state wave functions and energies of a spherical nanocrystallite in the presence of a shallow donor impurity located anywhere inside the quantum dot, which takes into account polarization and self-polarization potentials originating from the dielectric mismatch at the QD edge. The proposed algorithm can be used in both the strong ($R < a_0^*$) and weak ($R > a_0^*$) confinement regimes, and provides a further insight in the understanding of dielectric effects and their dependence on the impurity location.

The paper is organized as follows. Section 2 describes the method. In Section 3 it is applied to the analysis of polarization and self-polarization effects on the electronic ground state energy of an off-centered impurity, and the final section of concluding remarks ends the paper.

2. Method

Within the framework of the envelope function approach and the effective mass approximation, the electronic Hamiltonian for a QD in the presence of a hydrogenic donor impurity reads, in atomic units (a.u.),

$$H = -\frac{1}{2} \nabla \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right) + V(\mathbf{r}) + \phi_c + \phi_s. \quad (1)$$

The first term is the Hermitian kinetic energy operator for a position dependent mass proposed by BenDaniel and Duke [21]. For spherical QDs, the electron effective mass $m^*(\mathbf{r})$ and the finite step-like spatial confining potential $V(\mathbf{r})$ only depend on the radial coordinate r :

$$m^*(\mathbf{r}) = \begin{cases} m_i & \text{if } r < R, \\ m_o & \text{if } r \geq R, \end{cases} \quad (2)$$

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{if } r < R, \\ V_0 & \text{if } r \geq R, \end{cases} \quad (3)$$

where V_0 is the band offset between the QD and the surrounding matrix.

ϕ_c represents the coulombic potential generated by the hydrogenic donor impurity located at the relative position $z_I = z_0/R$ (where z_0 stands for the distance from the impurity to the dot center), and incorporates the effects of the polarization charges induced in the QD surface as a consequence of the dielectric mismatch between the dot and the surrounding matrix.

Bolcatto and Proetto [22] obtained the expression for ϕ_c for the general case of an exciton in a multishell spherical nanocrystal by means of the analytical solution of the Poisson equation with a $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(r)$ step-like dielectric function:

$$\phi_c^{i,m}(r, r') = \frac{1}{\epsilon_m} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \frac{F_{im,l}(r, r')}{1 - p_{ml}q_{ml}}, \quad (4)$$

where the superscript i (m) indicates that the particle coordinate r (r') is placed at the i th shell (m th shell), $P_l(\cos \gamma)$ are the Legendre polynomials of order l and γ is the angle between both particles (measured from the origin at

the dot center), ϵ_m is the dielectric constant of the m th shell, $F_{im,l}(r, r')$ is a function of the radii of the particles' positions, and p_{ml}, q_{ml} are coefficients, the expressions of which are explicitly given in Ref. [22].

The application of Eq. (4) for the interaction between an electron and an off-centered donor impurity in a homogeneous QD can be expressed as:

$$\phi_c^{1,1}(z_0; \rho, z) = \phi_A + \phi_B + \phi_C, \quad r < R, \tag{5}$$

$$\phi_c^{1,2}(z_0; \rho, z) = \phi_D + \phi_E, \quad r > R, \tag{6}$$

with

$$\phi_A = -\frac{1}{\epsilon_i} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l \frac{1}{r_{>}}, \tag{7}$$

$$\phi_B = -\left(\frac{1}{\epsilon_o} - \frac{1}{\epsilon_i} \right) \frac{1}{R}, \tag{8}$$

$$\phi_C = -\frac{1}{\epsilon_i} \sum_{l=1}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \left\{ \frac{(l+1)(\epsilon_i - \epsilon_o)}{\epsilon_o(l+1) + \epsilon_i l} \frac{1}{R} \left(\frac{r_{>} r_{<}}{R} \right)^l \right\}, \tag{9}$$

$$\phi_D = -\frac{1}{\epsilon_o} \frac{1}{r_{>}}, \tag{10}$$

$$\phi_E = -\frac{1}{\epsilon_o} \sum_{l=1}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \frac{1}{r_{>}} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l \left\{ 1 + \frac{l(\epsilon_o - \epsilon_i)}{\epsilon_o(l+1) + \epsilon_i l} \right\}, \tag{11}$$

where, without loss of generality, the impurity has been located along the z -axis, allowing ϕ_c to be written in the (ρ, z) cylindrical coordinates of the electron. $r_{>}$ ($r_{<}$) corresponds to the greatest (smallest) absolute value between $\sqrt{\rho^2 + z^2}$ and z_0 . ϵ_i and ϵ_o stand for the QD and surrounding matrix static dielectric constants, respectively. Inside the dot, ϕ_A is the direct coulomb term, ϕ_B is the polarization potential corresponding to a centered impurity, and ϕ_C is the polarization correcting term due to off-centering. In the surrounding medium, ϕ_D represents the coulombic potential of a centered impurity, and ϕ_E its off-centering correcting term.

In our procedure, in order to achieve accuracy, the above Legendre polynomials have been calculated at each value of the coordinate by means of the well-known recurrence formula [23]:

$$P_l(x) = \frac{2l-1}{l} x P_{l-1}(x) - \frac{l-1}{l} P_{l-2}(x). \tag{12}$$

The ϕ_s term in Eq. (1) represents the electron self-polarization potential, which can be obtained from $\phi_c(r, r')$ (Eq. (4)) as:

$$\phi_s(r) = \frac{1}{2} \phi_c(r, r). \tag{13}$$

In accordance with Ref. [22], the self-energy reads,

$$\phi_s^m(r) = \frac{1}{2\epsilon_m} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{1 - p_{ml}q_{ml}} [p_{ml}r^{2l} + p_{ml}q_{ml}r^{-1} + q_{ml}r^{-2(l+1)}], \tag{14}$$

where the index m indicates that the electron is located inside the m th shell, r is the electron radius, $r = \sqrt{z^2 + \rho^2}$, and $p_{ml}q_{ml}$ are the above mentioned coefficients.

The major problem that we face when the self-polarization potential is calculated employing Eq. (14) is that it diverges at the shell interfaces, as a consequence of the step-like dielectric profile assumed [24,25]. These divergences are not integrable when using realistic (finite barrier) spatial confining potentials. The underlying reason is

that the step-like dielectric profile localizes all induced charge at interfaces of zero width, so that real and induced charges can coincide at the same place when finite confining potentials are considered.

In order to avoid these divergences without giving up the employment of realistic confining potentials, we follow the self-potential calculation procedure proposed by Bolcatto and Proetto [22,24]. Basically, this procedure assumes a continuous variation of $\epsilon(r)$ across an extremely thin layer at the interfaces, yielding a finite self-potential profile for all coordinate values. We use a layer thickness of $\delta = 3 \text{ \AA}$ and a cosine-like model for $\epsilon(\mathbf{r})$:

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} \epsilon_i & \text{if } r < R - \delta/2, \\ \frac{\epsilon_i + \epsilon_o}{2} + \frac{\epsilon_i - \epsilon_o}{2} \cos\left(\frac{r - R + \delta/2}{\delta} \pi\right) & \text{if } R - \delta/2 \leq r \leq R + \delta/2, \\ \epsilon_o & \text{if } r > R + \delta/2. \end{cases} \quad (15)$$

However, as the numerical nature of the calculations requires the discretization of the continuous $\epsilon(r)$ function yielding a multistep profile within the interfacial layer, new divergences are encountered. In order to avoid these *numerical* divergences we use the discretization scheme shown next, applied to the case of two regions 1 and 2 having an infinitesimal dielectric mismatch $\epsilon_1 - \epsilon_2 = \delta\epsilon$ (1 corresponds to a dot of radius R and 2 to the surrounding matrix). Eq. (14) then becomes:

$$\phi_s^{(1)} = \frac{1}{2\epsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_2(l+1) + \epsilon_1 l} \left(\frac{r}{R}\right)^{2l}; \quad r < R, \quad (16)$$

$$\phi_s^{(2)} = \frac{1}{2\epsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2(l+1) + \epsilon_1 l} \left(\frac{R}{r}\right)^{2(l+1)}; \quad r > R. \quad (17)$$

In our discretization we avoid calculating at the edge. To this end, the dot radius R is calculated as $R = (N + 1/2)h$, where h is the discretization step. Thus, Eqs. (16) and (17) turn into:

$$\phi_s^{(1)}(i) = \frac{\delta\epsilon}{2\epsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{\epsilon_2(l+1) + \epsilon_1 l} \left[\frac{i}{N + 1/2}\right]^{2l}; \quad i \leq N, \quad (18)$$

$$\phi_s^{(2)}(i) = -\frac{\delta\epsilon}{2\epsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\epsilon_2(l+1) + \epsilon_1 l} \left[\frac{N + 1/2}{i}\right]^{2(l+1)}; \quad i > N, \quad (19)$$

which are finite for all (integer) i .

For the sake of accuracy, the discretization scheme of the cosine-like model is carried out over a dense grid (500 points) within the thin dielectric interface region. This scheme is chosen in a way, similar to the one just described, that avoids every divergence and mimics the continuous variation of the dielectric constant.

The practical implementation of the cosine-like profile, or any other continuous model for $\epsilon(r)$, by means of the above mentioned discretization scheme of Eq. (14), additionally requires a cut-off of the infinite summation at a finite l -value. A rather poor convergence together with numerical inaccuracy for moderately large values of l is observed. The source of this poor convergence and numerical inaccuracy in Eq. (14) comes from the coefficients p_{ml} and q_{ml} . For a moderately large value of l (but much smaller than the value l_{conv} required to reach convergence) p_{ml} becomes extremely small while q_{ml} becomes extremely large. In order to bypass the computer cut-off errors, we carry out a convenient rewriting of Eq. (14). We first define a new set of coefficients \tilde{p}_{ml} and \tilde{q}_{ml} as follow,

$$\tilde{q}_{ml} = \begin{cases} \frac{l(\epsilon_m - \epsilon_{m-1}) + \tilde{q}_{m-1,l}(\epsilon_m + (l+1)\epsilon_{m-1})\left(\frac{R_{m-2}}{R_{m-1}}\right)^{2l+1}}{(l+1)\epsilon_m + l\epsilon_{m-1} + \tilde{q}_{m-1,l}(l+1)(\epsilon_m - \epsilon_{m-1})\left(\frac{R_{m-2}}{R_{m-1}}\right)^{2l+1}} & \text{if } m > 1, \\ 0 & \text{if } m = 1, \end{cases} \quad (20)$$

$$\tilde{p}_{ml} = \begin{cases} \frac{(l+1)(\epsilon_m - \epsilon_{m+1}) + \tilde{p}_{m+1,l}((l+1)\epsilon_m + l\epsilon_{m+1})\left(\frac{R_{m-1}}{R_{m+1}}\right)^{2l+1}}{(l+1)\epsilon_{m+1} + l\epsilon_m + \tilde{p}_{m+1,l}(\epsilon_m - \epsilon_{m+1})\left(\frac{R_{m-1}}{R_{m+1}}\right)^{2l+1}} & \text{if } m < S, \\ 0 & \text{if } m = S, \end{cases} \quad (21)$$

where S is the number of regions, $R_m = 0$ if $m = 1$ and $R_m = \infty$ if $m = S$.

In terms of these coefficients, Eq. (14) may be written as:

$$\phi_s^m(r) = \frac{1}{2r\epsilon_m} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{1 - \tilde{p}_{ml}\tilde{q}_{ml}\left(\frac{R_{m-1}}{R_m}\right)^{2l+1}} \times \left[\tilde{p}_{ml}\left(\frac{r}{R_m}\right)^{2l+1} + \tilde{p}_{ml}\tilde{q}_{ml}\left(\frac{R_{m-1}}{R_m}\right)^{2l+1} + \tilde{q}_{ml}\left(\frac{R_{m-1}}{r}\right)^{2l+1} \right]. \quad (22)$$

By employing Eqs. (20), (21) and (22) we can accurately calculate values up to $l > 4000$, far beyond the achievement of convergence.

Since the off-centered impurity system has axial symmetry, we use cylindrical coordinates in our calculations so that we can obtain a differential equation only dependent on two electron coordinates (ρ and z). This equation has been solved numerically using the finite-difference method on the two-dimensional grid (ρ, z). The kinetic energy operator in Eq. (1) reads (in cylindrical coordinates),

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m^*(\rho, z)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m^*(\rho, z)} \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (23)$$

where $m^*(\rho, z)$ is the step-like variable effective mass. In order to avoid the source of inaccuracy arising from the δ -function nature of $\frac{\partial m^*}{\partial \rho}$ and $\frac{\partial m^*}{\partial z}$, we discretize Eq. (23) by applying first central finite differences to the derivatives outside the brackets and, in a second step, to the derivatives inside them. The resulting scheme is robust to large changes in the effective mass across the interfaces [26].

Summing up, the discretization of Eq. (1) yields eigenvalue problems of asymmetric, huge and sparse matrices (about 40000×40000) that have been solved by employing the iterative Arnoldi factorizations [27] implemented in the ARPACK package [28].

3. Illustrative calculations: dielectric effects and impurity off-centering

The problem of an off-centered hydrogenic impurity in a confined spherical geometry has been widely treated in the literature. However, as stated in the introduction, to a large extent, these studies rely on variational calculations which disregard the effects of the image charge induced at the dot boundary. This is a good approach if we deal with systems where the materials involved have similar dielectric response, but breaks down for materials with a large dielectric mismatch, as occurs when the system is immersed in air or a vacuum ($\epsilon_o = 1$) [29].

Most calculations including these polarization effects when off-centered impurities are involved have been carried out within the framework of perturbation theory. However, these calculations only incorporate first order perturbation estimations of the coulombic terms. Therefore, the polarization correcting terms due to off-centering (ϕ_C and ϕ_E) are not taken into account when, as usual, s -like unperturbed states are employed in the estimations (see Ref. [2] for more details).

The procedure described in the previous section takes fully into account the coulombic polarization contributions to the electronic energy. This tool will provide, then, a reliable understanding of the dielectric mismatch effects as a function of the impurity location inside the quantum dot.

In order to broach this issue we proceed first to artificially isolate the dielectric confinement influence on the electronic ground state of a QD with a donor impurity. To this end, we disregard, for the time being, spatial and mass confinements. We consider, then, a doped 3 nm radius, 0.2 effective mass QD in air or a vacuum ($\epsilon_o = 1$), and apply our algorithm to calculate the electronic ground state energy vs. ϵ_l for different off-centering values z_l

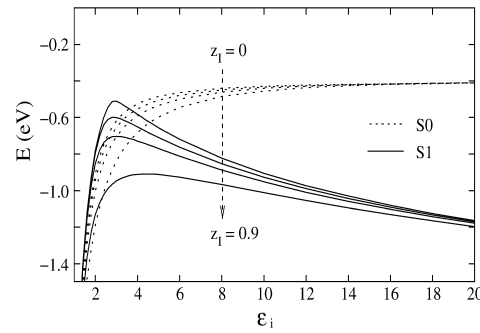


Fig. 1. Ground state energy vs. dielectric constant ϵ_i for several impurity off-centerings, from top to bottom $z_I = 0.0, 0.5, 0.7$ and 0.9 , corresponding to a $R = 3$ nm, $m_i^* = 0.2$ spherical QD in air or vacuum ($\epsilon_o = 1$) disregarding spatial confining potential and mass mismatch. Full lines correspond to calculations including all contributions to the energy (S1) and dashed lines to those excluding the self-polarization potential (S0).

of the impurity. The results are shown in Fig. 1, where the different series of calculations include, on the one hand, direct coulomb plus polarization (S0) and, on the other hand, full dielectric effects, namely coulomb, polarization and self-polarization (S1).

The convergence of the energies corresponding to all possible z_I values, including self-energy in the calculation (S1) or not (S0), towards a common -2.72 eV value at the limit $\epsilon_i = 1$ follows from the fact that $\epsilon_i = \epsilon_o$ at this limit. Therefore, polarization and self-polarization terms vanish, and only direct Coulomb potential in vacuum remains (in all cases) yielding $E = -13.6m^* = -2.72$ eV.

The energy is also z_I -independent at the other limit $\epsilon_i = \infty$ (although now the S0 and S1 series converge towards a different value since the self-energy is not zero in this limit). Fig. 1 also shows that this limit is reached monotonically. This behavior was already observed in QDs subject to strong confinement [7]. We may give a qualitative explanation of this fact by paying attention to the boundary conditions across a dielectric interface, namely, $D_i^\perp = D_o^\perp$ and $F_i^\parallel = F_o^\parallel$, where D stands for displacement and F for electric fields, \perp and \parallel mean perpendicular and parallel to the interface. In the case of a spherical QD, \perp means along the radius and \parallel tangent to the sphere. If we call the angles between F_i or F_o and $d\vec{s}$ (the unit radial vector) θ_i or θ_o , the abovementioned boundary conditions turn into $\tan\theta_o = \frac{\epsilon_o}{\epsilon_i} \tan\theta_i$. For a given θ_i , we see that θ_o decreases, i.e. F_o approaches the radial direction, as ϵ_o/ϵ_i decreases. In other words, a reduction in the ϵ_o/ϵ_i ratio is felt from outside the QD as an effective reduction of the off-centering. In the limit $\epsilon_i \rightarrow \infty$ the QD behaves as a conductor. The charge q of the internal impurity is neutralized (completely shielded) while the same amount of charge q is uniformly distributed on the spherical QD surface. Therefore, independently of the actual location of the impurity, the potential is constant everywhere inside the QD ($\phi_c^{1,1} = \frac{q}{\epsilon_o R}$, R being the QD radius), and outside it is identical to the potential produced by an on-center impurity ($\phi_c^{1,2} = \frac{q}{\epsilon_o r}$). In other words, a large ϵ_i (and simultaneously small ϵ_o/ϵ_i) yields a potential that is not very sensitive to the impurity off-centering, with a limit case, $\epsilon_i \rightarrow \infty$, that is completely insensitive to it.

It is more involved to explain the energy behavior in the central region, where we find out that the impurity off-centering yields an energy stabilization. For the sake of clarity we disregard self-energy for the time being and concentrate on the S0 series in Fig. 1. Corrections to the energy coming from both ϕ_C and ϕ_E are negative (stabilizing) and increase with off-centering z_I . $|\phi_E|$ is a monotonic decreasing function of ϵ_i , while $|\phi_C|$ reaches a maximum near $\epsilon_i = 3$ (assuming $\epsilon_o = 1$). Combination of both potentials yields a maximum in the energy difference between on-center and off-center impurity for dielectric constants of about $\epsilon_i = 3$ (see Fig. 1). In order to show how off-centering produces an effective stabilization, the $\rho = 0$ cross sections of the Coulomb potential (excluding ϕ_A) for both a centered ($z_I = 0$) and a $z_I = 0.7$ off-centered impurity have been included in Fig. 2.

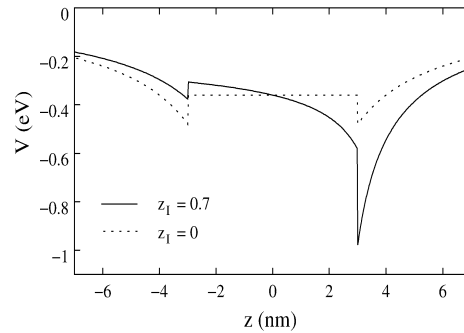


Fig. 2. Coulombic potential, excluding ϕ_A , $\rho = 0$ cross section (Eqs. (5), (6)) for on-center ($z_I = 0$, dotted line) and off-centered ($z_I = 0.7$, full line) impurity in a $R = 3$ nm, $\epsilon_i = 4$ spherical QD in air or vacuum ($\epsilon_o = 1$).

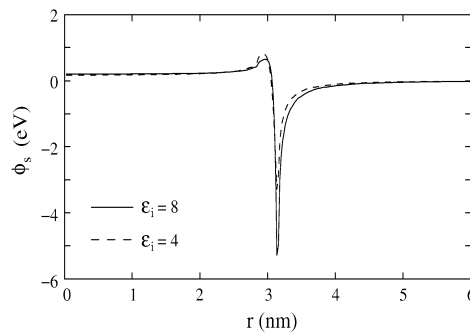


Fig. 3. Self-polarization potential ϕ_s corresponding to a $R = 3$ nm spherical QD in vacuum ($\epsilon_o = 1$) for two different internal dielectric constants, namely $\epsilon_i = 4$ (dashed lines) and $\epsilon_i = 8$ (full lines).

The contribution of the self-polarization potential to the energy can be either stabilizing or destabilizing, depending on the real charge located in the region with lower or higher dielectric constant, respectively [24]: As is shown in Fig. 3 this potential (self-polarization) is destabilizing inside the QD and very stabilizing outside, by the QD edge. This figure also reveals that the stabilizing well grows up faster vs. ϵ_i than the destabilizing barrier, so that we may say that as ϵ_i increases the ratio stabilizing well/destabilizing barrier of self-potential also increases, its net contribution to the energy being strongly dependent on the amount of electronic density that spreads over outside. For low ϵ_i values, the electron wave function is highly localized near the impurity inside the QD, so that the self-energy contribution is destabilizing. However, for large ϵ_i values the situation is reversed, and both the increased spread of the wave function and the higher attracting capability of the self-polarization potential well produce a large energy stabilization (see Fig. 1).

An even more relevant result obtained is that self-polarization enhances the energy differences between on-center and off-center impurities (see Fig. 1), due to the fact that as we push the impurity from the center towards the QD edge, a larger amount of electron density comes into the deep, stabilizing well of the self-polarization potential. These differences can be further increased by tuning the appropriate mass mismatch. Fig. 4(a) displays the enhancement produced by the use of an outside effective mass $m_o = 1$. We can understand this effect as follows: the closer the impurity to the dot boundary, the larger the charge spread in the surrounding medium, and the smaller the kinetic contribution to the total energy. However, these effects can be drastically reduced by the spatial confining potential, as it prevents the wave-function from leaking outside the QD (see Fig. 5). In other

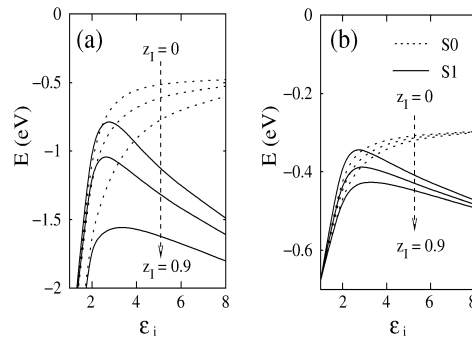


Fig. 4. Same as Fig. 1 but for (a) $m_o^* = 1$ (actual vacuum conditions), and (b) $m_i^* = m_o^* = 0.05$. At the positions indicated by the auxiliary arrows, different S0 and S1 lines correspond, from top to bottom, to $z_I = 0.0, 0.7$ and 0.9 .

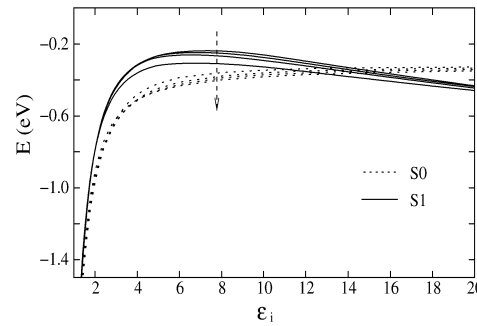


Fig. 5. Same as Fig. 1 but for spatial confining potential $V_0 = 1$ eV. At the position indicated by the auxiliary arrow, different S1 (full) lines correspond, from top to bottom, to $z_I = 0.0, 0.5, 0.7$ and 0.9 , and S0 (dashed) lines to the same z_I values but in reversed order.

words, self-potential, mass mismatch, and spatial confining potential effects are highly non-additive. Therefore it is worthwhile to emphasize here the relevance of employing calculation procedures, as the one presented in this paper, accounting for all confinement sources in a proper and balanced way.

To end this section, we show in Fig. 4(b) the effect of decreasing the effective mass m_i^* . Although the coulombic profile is the same as in Fig. 1, a lower effective mass leads to an increase in the spread of the wave function (due to the increase in the kinetic energy) and, therefore, to a decrease in the energy differences between on-centered and off-centered impurities (because the stabilizing effects of ϕ_C and ϕ_E are reduced). Summing up, we see that a transit from weak to strong confinement regime, due either to a decrease in m_i^* or to an increase in ϵ_i , leads to a partial screening of the off-centering stabilization capability [30].

4. Conclusions

A numerical procedure to calculate the electronic energy of a spherical QD with an off-centered hydrogenic impurity, including finite spatial confinement barriers, direct coulomb, and all image potentials, has been presented. This procedure can be applied to all confinement regimes, taking easily into account the whole coulombic contribution to the energy. This flexibility has allowed us to carry out a comprehensive study of the influence of the impurity off-centering on the polarization and self-polarization contributions to the electronic ground state energy.

We find that when the QD is embedded in a medium with a low dielectric constant (as air or a vacuum) the polarization potential yields an energy stabilization that increase with the impurity off-centering. Dielectric constants close to $\epsilon_i = 3$ (for $\epsilon_o = 1$) and relatively large QD effective masses yield the largest impurity off-centering energy effects. Self-energy and surrounding effective masses larger than the QD ones emphasize these effects, although their interplay is highly non-additive.

As the dielectric off-centering stabilization will compete against the spatial confining off-centering destabilization, in some situations it will be difficult to predict *a priori* whether the most stabilizing impurity position will be the QD center or not. This fact emphasizes the relevance of employing computational codes which include all confining sources in a balanced way.

References

- [1] H.J. Queisser, E.E. Haller, *Science* 281 (1998) 945.
- [2] J.L. Movilla, J. Planelles, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 075319.
- [3] Z.Y. Deng, J.K. Guo, T.R. Lai, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 5949.
- [4] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403.
- [5] R. Tsu, D. Babić, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1806.
- [6] R. Tsu, *Microelectron. J.* 34 (2003) 329.
- [7] G. Allan, C. Deleure, M. Lannoo, E. Martin, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11982.
- [8] G. Goldoni, F. Rossi, E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4995.
- [9] G. Goldoni, F. Rossi, A. Orlandi, M. Rontani, F. Manghi, E. Molinari, *Physica E* 6 (2000) 482.
- [10] A. Orlandi, M. Rontani, G. Goldoni, F. Manghi, E. Molinari, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045310.
- [11] M. Iwamatsu, K. Horii, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6416.
- [12] M. Iwamatsu, M. Fujiwara, N. Happo, K. Horii, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 9881.
- [13] J.L. Zhu, X. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) L123.
- [14] A. Corella-Madueño, R. Rosas, J.L. Marín, R. Riera, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 2333.
- [15] N. Porrás-Montenegro, S.T. Pérez-Merchancano, A. Latgé, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 7624.
- [16] N. Porrás-Montenegro, S.T. Pérez-Merchancano, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9780.
- [17] J.M. Ferreyra, C.R. Proetto, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R2309.
- [18] J.M. Ferreyra, P. Bosshard, C.R. Proetto, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13682.
- [19] J.L. Zhu, J.J. Xion, B.L. Gu, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 6001.
- [20] V. Ranjan, V.A. Singh, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 6415.
- [21] D. BenDaniel, C.B. Duke, *Phys. Rev.* 152 (1966) 683.
- [22] P.G. Bolcatto, C.R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 319.
- [23] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego, 1985.
- [24] P.G. Bolcatto, C.R. Proetto, *Phys. Stat. Sol. (b)* 220 (2000) 191.
- [25] L. Bányai, S.W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific, Singapore, 1993.
- [26] P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots*, John Wiley and Sons, Chichester, 2001.
- [27] W.E. Arnoldi, *Quart. J. Appl. Math.* 9 (1951) 17;
Y. Saad, *Numerical Methods for large Scale Eigenvalue Problems*, Halsted Press, New York, 1992;
R.B. Morgan, *Math. Comp.* 65 (1996) 1213.
- [28] R.B. Lehoucq, D.C. Sorensen, P.A. Vu, C. Yang, ARPACK: Fortran subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1;
R.B. Lehoucq, D.C. Sorensen, C. Yang, ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods, SIAM, Philadelphia, PA, 1998.
- [29] For a given QD material, these are the environments that maximize the effect of the induced charge, as can be inferred from ϕ_B , ϕ_C , and ϕ_E polarization terms of the coulombic potential ϕ_c (Eqs. (8), (9), and (11)).
- [30] We must point out that an increase of ϵ_i not always turns into a screening of the off-centering stabilization capability. In particular, if $\epsilon_o = 1$, this is true for $\epsilon_i > 3$.

PHYSICAL REVIEW B 71, 075319 (2005)

Off-centering of hydrogenic impurities in quantum dots

J. L. Movilla and J. Planelles*

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 3 August 2004; revised manuscript received 13 December 2004; published 22 February 2005)

We report exact numerically calculated ground state and binding energies of a hydrogenic donor impurity confined everywhere inside a spherical quantum dot (QD) surrounded by air or a vacuum. Finite spatial steplike potentials allowing the electronic density to partially leak outside the QD are considered. This model faces a divergence produced by the self-polarization potential at the position of the dielectric mismatch. We bypass it by replacing the edge steplike dielectric mismatch by a continuous variation within an extremely thin layer at this edge. A comprehensive study of several confining factors influencing electronic and binding energies is carried out and a highly nonadditive interplay is found. Our calculations show that within both the strong and weak confinement regimes we may be faced with three different *behavior regimes*. We call them *low*, *intermediate*, and *high*. In the low and intermediate behaviors, the mass, polarization, and self-polarization effects exert a very strong influence on the electron density distribution, so that perturbational estimations of the binding energy may not be appropriate even in the strong confinement regime. These low and intermediate behavior regimes are responsible for binding energy profiles not being monotonously decreasing vs off-centering. It is even theoretically possible to design systems with off-centering independent binding energies.

DOI: 10.1103/PhysRevB.71.075319

PACS number(s): 71.55.-i, 73.21.La, 73.22.-f

I. INTRODUCTION

A deep understanding of the effects of impurities on electronic states of semiconductor nanostructures is a fundamental question in semiconductor physics because their presence can dramatically alter the performance of quantum devices.¹

The binding energy (E_b) of shallow donor impurities in nanoscopic systems depends upon materials and geometry (size and shape), although it seems that shape has a minor influence.^{2,3} The position of the impurity also has a strong influence.⁴⁻⁶ By assuming homogeneous distribution of impurities in spherical quantum dots (QDs), Silva *et al.*⁷ have shown that impurities located next to the QD edge govern the absorption spectra, a second smaller peak emerging for large QDs which is associated with transitions involving impurities at the QD center.

Spatial confinement increases E_b with respect to the impurity in the bulk as it pushes up the allowed energies and also because it reduces the size-dependent static dielectric constant.^{8,9} However, this last indirect effect is very small for QDs larger than 1 or 2 nm.^{10,11} In addition, we can increase E_b by including the spatially dependent screening of an impurity ion caused by the valence electrons,¹² but again this E_b increment only amounts to a few meV, except for extremely small QDs.^{13,14}

A major contribution to E_b comes from polarization charges caused by the dielectric mismatch at the QD edge. If the internal ϵ_i static dielectric constant is larger than the external ϵ_o one, then the induced charge has the same sign as the impurity, yielding an attractive interaction with the electron and, therefore, an appreciable increase in E_b . If $\epsilon_o > \epsilon_i$, the opposite holds.^{10,15-17} The dielectric mismatch at the QD edge also produces an additional dielectric effect, the so-called self-energy, i.e., the interaction between the electron and its induced polarization. Almost all calculations accounting for these polarization effects assume that the carriers are

confined inside the QD by an infinite barrier. This may be a reasonable model for crystallites in vacuum, air, or a solvent (but definitely not for a QD embedded in a semiconductor matrix with a materials band offset that is not very large). The infinite confinement potential has the practical advantage of yielding a wave function that is zero at the QD edge, thus eluding the divergence produced by self-potential at the edge (originating from the steplike dielectric mismatch). This divergence is not integrable, since it is pathological for the Schrödinger equation. Regularized self-energy, i.e., a linear interpolation replacing the actual self-energy in a thin layer at the interface of the order of a lattice constant, has been employed with finite spatial confining potentials¹⁸ (the underlying assumption is that the electrostatics of continuous media breaks down in the microscopic domain and that the above-mentioned interpolation is a good average). It should be mentioned that this regularized self-energy does not have a proper scaling with size. An alternative model for self-energy having a correct scaling and simultaneously eluding divergences has been suggested.^{11,19} In this model the dielectric mismatch is replaced by a continuous variation of the dielectric constant within a thin layer located at the interface. This self-energy model has an analytical solution for spherical QDs that can be written as an infinite, rather slowly convergent, series.

Exact solutions for hydrogenic donors located at the center of spherical QDs have been obtained,²⁰⁻²⁴ while variational^{5-7,10,13,14,20,25-30} and perturbational calculations^{9,16,17,31,32} have been carried out for on- and off-centered impurities. In the present paper, we employ the self-energy model of continuous change of dielectric constant at the QD edge, assume a realistic, finite confining potential, and carry out exact (numerical) calculation on ground state and binding energies of spherical QDs with off-centered impurities, including polarization and self-energy terms. The aim of the paper is the study of the interplay of different factors influencing binding energy. These factors include the

direct Coulomb term, the spatial confinement coming from the band offsets, the confinement produced by hydrostatic strain, the differences in effective masses in different media, polarization induced by discontinuities in the static dielectric constant, and electron self-energy coming from differences in dynamic or optical dielectric constants in different media. We exclude donor self-energy because this interaction contributes to the donor formation energy when the donor is introduced into the QD. We consider both weak ($R > a_0^*$) and strong ($R < a_0^*$) confinement regimes, a_0^* and R being the effective Bohr and QD radii, respectively. We prove that it is important to carry out exact calculations for a proper comparison of the results obtained. We will show that by tuning the different sources of interactions (tailoring) we can design a QD including a donor impurity whose off-centering may stabilize, destabilize, or almost have no effect on the binding energy. Since there is nowadays widespread interest in the research of new materials with very high or very low dielectric constants,³³⁻³⁹ our results may stimulate specific research into these new materials in order to design new nanoscopic devices.

II. THEORETICAL OUTLINE

We consider spherical semiconductor nanocrystals and study the effect of off-centering a shallow donor impurity on the electronic ground state and binding energies. The hydrogenic energy levels can be well described by the effective mass approach (EMA) down to nanocrystallite sizes of the order of 2 nm (Refs. 10 and 40). The corresponding Hamiltonian (a.u.) reads

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \nabla \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right) + V(\mathbf{r}) + \phi_c + \phi_s. \quad (1)$$

The first term is the Hermitian kinetic energy operator for a position-dependent mass.⁴¹ $V(\mathbf{r})$ is given by

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{if } r < R, \\ V_0 & \text{if } r \geq R. \end{cases} \quad (2)$$

Here V_0 is the dot-matrix band offset. Since we deal with spherical nanocrystals, the strain comes into the Hamiltonian Eq. (1) just by modifying the value V_0 and, indirectly, by a slight modification of the electron effective mass.^{42,43}

ϕ_c is the Coulomb term, including polarization effects. We employ a macroscopic treatment, the validity of which has been well established for semiconductor QDs.¹¹ The analytical expression of ϕ_c for an exciton in a multishell spherical nanocrystal is explicitly given in Ref. 11 as an infinite series in terms of the Legendre polynomials. We have particularized this expression for an electron interacting with an off-centered donor ion (a centered hydrogenic impurity is a straightforward and well-known particular case). Without loss of generality, we assume that the donor ion is located on the z axis (at a distance z_0 from de QD center), and write ϕ_c in cylindrical coordinates. Since z_0 is a fixed position, ϕ_c only depends on the ρ and z coordinates of the electron. In the case of a quantum dot in a matrix, ϕ_c can be written in the following form:

$$\phi_c^{1,1}(z_0; \rho, z) = \phi_A + \phi_B + \phi_C, \quad r < R, \quad (3)$$

$$\phi_c^{1,2}(z_0; \rho, z) = \phi_D + \phi_E, \quad r > R, \quad (4)$$

with

$$\phi_A = -\frac{1}{\epsilon_i} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \left(\frac{r_{\leq}}{r_{>}} \right)^l \frac{1}{r_{>}}, \quad (5)$$

$$\phi_B = -\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i \epsilon_0} \frac{1}{R}, \quad (6)$$

$$\phi_C = -\frac{1}{\epsilon_i} \sum_{l=1}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \left(\frac{(l+1)(\epsilon_i - \epsilon_0)}{\epsilon_0(l+1) + \epsilon_i l} \frac{1}{R} \left(\frac{r_{\leq}}{R} \right)^l \right), \quad (7)$$

$$\phi_D = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{1}{r_{>}}, \quad (8)$$

$$\phi_E = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_{l=1}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \frac{1}{r_{>}} \left(\frac{r_{\leq}}{r_{>}} \right)^l \left(1 + \frac{l(\epsilon_0 - \epsilon_i)}{\epsilon_0(l+1) + \epsilon_i l} \right), \quad (9)$$

where $r_{\leq}(r_{>})$ is the smallest (greatest) absolute value between $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$ and z_0 . Indoors, ϕ_A is the direct Coulomb term, ϕ_B is the polarization potential of an on-center impurity, and ϕ_C is the polarization correcting term coming from off-centering. Outdoors, ϕ_D is the potential corresponding to an on-center impurity and ϕ_E is the corresponding off-centering correction.

In order to achieve accuracy, the above-mentioned Legendre polynomials have been calculated at each coordinated value by a recurrence formula.⁴⁴

ϕ_s is the electron self-polarization energy, which can be obtained from ϕ_c (Ref. 11). The implementation of this self-potential for a quantum dot in a matrix (two regions and then two different dielectric constants) or a multishell quantum dot (several regions with different dielectric constants) yields divergences at the interfaces. As is stated in the Introduction, divergences arise at the positions where the $\epsilon(\mathbf{r})$ profile has a steplike discontinuity. We then assume a continuous cosine-like model for $\epsilon(\mathbf{r})$ across a thin 3 Å layer at the interface.^{11,19} However, since we carry out numerical integration, the cosinelike model will be discretized to yield a multistep profile. Then, we use a discretization scheme that avoids calculating at the dielectric discontinuities.⁴⁵ This scheme eludes every divergence and mimics the continuous variation of the dielectric constant. A convenient rewriting of the ϕ_s expression in Ref. 11 is also carried out in order to elude the low convergence and numerical inaccuracy coming from computational cutoff errors.⁴⁵

Summing up, we obtain a differential equation only dependent on two electron coordinates (ρ and z) and including the following kinetic energy operator:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\rho}{m^*(\rho, z)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m^*(\rho, z)} \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (10)$$

where $m^*(\rho, z)$ is the steplike variable effective mass. In order to elude the source of inaccuracy arising from the

δ -function nature of $\partial m^*/\partial\rho$ and $\partial m^*/\partial z$, we discretize Eq. (10) (using central finite differences) following the scheme proposed by Harrison,⁴⁶ which ensures the robustness of the method even for large changes in the effective mass across the interfaces.

The discretization of Eq. (1) yields eigenvalue problems of asymmetric, huge, and sparse matrices. Energies and wave functions are obtained by means of diagonalizations. To this end we use the Arnoldi solver⁴⁷ implemented in the ARPACK package.⁴⁸

III. NUMERICAL RESULTS

In this section we study the influence of different confinement sources on the energy and E_b of an electron trapped by an impurity located in a QD surrounded by air or vacuum ($\epsilon_o=m_o=1$). This is the environment where the dielectric effects are expected to be the largest. Exploratory calculations on the isolated contribution of each confining source on the ground state of the system show that an external effective mass (m_o^*) higher than that of the QD (m_i^*) leads to an energy stabilization vs the impurity off-centering $z_I=z_o/R$. This can be easily understood in terms of the kinetic contribution to the energy: A higher effective mass in the external region, where the wave function is still different from zero, translates into a minor kinetic energy and, then, a lower total energy. As the impurity gets closer to the edge a larger amount of electronic density spreads over the QD surrounding medium and, thus, a higher energy stabilization occurs.

A similar reasoning led us to the conclusion that the spatial confining potential provided by the band offset induces an energy unstabilization as z_I increases.

The contribution of the ϕ_c term in Hamiltonian Eq. (1) to the ground state energy of the system is stabilizing, its action increasing with z_I when $\epsilon_i > \epsilon_o$. However, the off-centering stabilization capability of ϕ_c is ϵ_i dependent. It has been found⁴⁵ that the largest contribution to the energy differences between on-center and off-center impurities occurs when employing dielectric constants of about $\epsilon_i=3$ (assuming $\epsilon_o=1$).

Self-polarization ϕ_s enhances these energy differences: In the case of $\epsilon_i > \epsilon_o$, this potential looks like a small, almost constant, barrier inside the QD, and a deep and narrow well outside, by the QD edge.¹¹ As we move the impurity from the center towards the crystallite border, an increasing amount of electron density comes into the deep, stabilizing well of the self-polarization potential.

However, the previous off-center stabilizing effects can be drastically reduced by the spatial confining potential, as it may prevent the wave function from leaking outside the QD. In the next subsection we will show that these confinement effects are highly nonadditive so that specific interplays will yield singular behaviors, such as an increasing or decreasing of E_b as the impurity is being off-centered.

A. Off-centering of a hydrogenic impurity in a SiO₂ nanocrystal: A paradigmatic case of weak confinement regime

As pointed out in the Introduction, we may find in the literature many variational calculations on the ground state

and binding energies (E_b) of donor impurities located everywhere in QDs that have been modeled by parabolic and step-like confining potentials (with both finite and infinite barriers).^{5-7,20,25-27} To our knowledge all these calculations deal with systems where the dielectric mismatch is small, so that polarization and self-polarization effects have been neglected. A second common feature of these calculations is that they include situations in which the studied system is in the weak confinement regime, where perturbational methods are not suitable and, thus, the variational approach is a good alternative. In the present paper, we carry out exact (numerical) calculations and will show that in some situations this is about the only reliable tool.

A general trend found in all the above-mentioned studies is that the ground state E_b always diminishes as z_I increases. A simple reasoning emerges: the closer the impurity is to the QD edge, the higher the amount of electronic density close to the unstabilizing potential barrier will be. Nevertheless, our preliminary studies lead us to suspect that at least some specific interplays may yield an opposite trend for E_b (an off-centering stabilization due to $m_i < m_o$ and $\epsilon_i > \epsilon_o$). It has been determined that, for a crystallite in air or vacuum, the highest energy variation vs z_I occurs for values of the dielectric constant $\epsilon_i \approx 3$. Then, the study of a SiO₂ nanocrystal (with static dielectric constant $\epsilon_s=4$) may be of special interest. We consider next a spherical $R=3$ nm SiO₂ nanocrystal in air. The material parameters employed are effective mass $m_i^*=0.5$ (Ref. 49), electroaffinity $EA=0.9$ eV (Ref. 50), static dielectric constant $\epsilon_s=4$ (Ref. 17), and dynamic or optical dielectric constant $\epsilon_\infty=2$ (Ref. 51). The effective Bohr radius is, then, $a_0^*=a_0\epsilon_i/m^*=4.2$ Å $\ll R$, i.e., the confinement regime of the nanocrystal is clearly weak.

We carry out two series of calculations of E_b vs z_I , which are shown in Fig. 1(a), namely, S0 (dotted line) excluding self-energy and S1 (full line) including self-energy calculated using the (appropriate⁵³) optical ϵ_∞ dielectric constant.⁵⁴ The spatial confinement step potential height is assumed to equal electroaffinity.⁵² Binding energy E_b , as commonly defined, is the difference between the ground state energy of a QD without and with impurity.

As we suspected, Fig. 1(a) shows that E_b increases with z_I . It is just the opposite to the generally accepted trend of E_b vs z_I . This is a new, relevant result of this work. In other words, despite the unstabilizing spatial confining potential, the interplay with mass, polarization, and self-polarization yields stabilization as z_I increases.

One may think that the relatively small SiO₂ electroaffinity ($EA=0.9$ eV) and, therefore, the relatively shallow spatial confining potential (0.9 eV high) may be the reason for the calculated anomalous E_b vs z_I behavior. Indeed, most semiconductors have $EA \approx 4$ eV. Thus, we repeat the above calculation but artificially increase the spatial confining barrier up to 10 eV (higher than those of most semiconductors). The results are shown in Fig. 1(b). We can see there that from $z_I=0$ up to $z_I \approx 0.7$ E_b increases (the electron density does not feel the barrier yet). Nevertheless, larger values of z_I involve a decrease in E_b . We will discuss the interplay of factors influencing E_b in greater detail later in the paper.

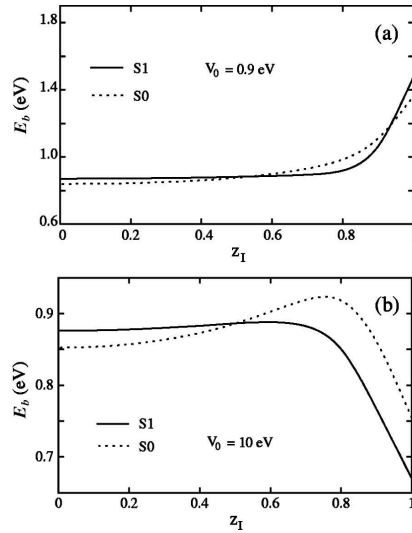


FIG. 1. (a) Ground state binding energy vs impurity off-centering z_I corresponding to a $R=3$ nm spherical SiO_2 nanocrystal in air or vacuum ($m_i^* = \epsilon_i = 1$). Calculations have been performed without (S0, dotted line) and with the inclusion of the self-polarization contributions (S1, full line). SiO_2 parameters are specified in the text. (b) Same as (a) but with $V_0=10$ eV and the self-polarization potential that is now calculated with $\epsilon_i=4$ and $\epsilon_0=1$.

B. Strong confinement regime: exact calculations vs perturbational approach

Small crystallites built of materials with large dielectric constants and light effective masses are in the strong confinement regime ($R < a_0^*$). For calculating binding energies in these nanocrystals, including full dielectric effects, Ferreyra *et al.*^{17,32} have developed the so-called strong confinement approach⁵⁵ and have carried out calculations employing two models of spatial confining potential, namely parabolic and infinite hard wall, and for both on- and off-centered impurities. Their results show that the strong confinement approach yields meaningful results in all the cases studied, from which a general trend seems to emerge: E_b is a monotonous decreasing function of z_I (the same result as the one found in the variational calculations discussed in the previous subsection).

In order to check whether the strong confinement approach can be generalized to the (more realistic) finite step-like spatial confining potential, we carry out the same calculation as in the previous subsection (SiO_2 in vacuum) but, this time, we have artificially reduced the effective mass to $m_i^* = 0.05$, in order to move into the strong confinement regime. The results are shown in Fig. 2(a), where we can see that if E_b is calculated numerically excluding self-energy (S0) it is almost insensitive to the off-centering, while this is not the case when self-energy is included (S1). This is so because for $z_I > 0.7$ the attractive self-polarization potential

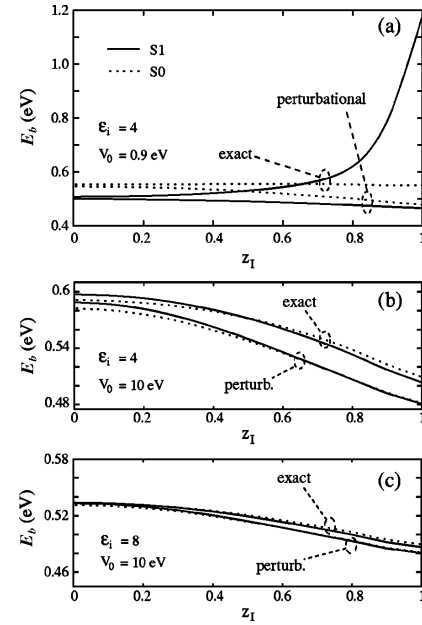


FIG. 2. (a) Exact and first-order perturbational estimations of binding energy E_b vs off-centering z_I for a $R=3$ nm spherical QD in air or vacuum ($m_i^*=0.05$, $m_0^*=1$, $\epsilon_i=4$, $\epsilon_0=1$ and $V_0=0.9$ eV). S1 (full lines) include while S0 (dotted lines) exclude self-polarization contributions. The zeroth-order wave functions employed in the perturbational calculations are those of the impurity-free QD in the presence and absence of the self-polarization potential, respectively. (b) Same as (a) but with $V_0=10$ eV and $\epsilon_i=4$. (c) Same as (a) but with $V_0=10$ eV and $\epsilon_i=8$.

well squeezes part of the electronic density into the well, yielding a relevant increase in E_b . The differences we find out between S0 and S1 and the fact that exact E_b increases with z_I lead us to suspect that the first-order perturbation approach would not be appropriate in this case. On the one hand, the self-polarization potential ϕ_s has not first-order contribution to E_b and, on the other hand, the Coulomb ϕ_c term always predicts a reduction in E_b vs z_I (Refs. 17 and 31). This steady prediction can be explained as follows: in the strong confinement approach E_b is calculated as the opposite sign expectation value of the ϕ_c potential, Eqs. (3)–(9), in the impurity free QD ground state. The angular part of the corresponding wave function is just a constant $Y_0^0(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$. Thus, when integrating over the angular coordinates, only the terms $P_l(\cos \gamma)$ of ϕ_c contain the angular (θ, ϕ) variables. Since

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^m(\theta_0, \phi_0) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (11)$$

where (θ_0, ϕ_0) are the (fixed) coordinates of the impurity and

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \langle Y_l^m(\theta, \phi) \rangle = \langle lm|00 \rangle = \delta_{l,0} \delta_{m,0}, \quad (12)$$

we have $\langle P_l(\cos \gamma) \rangle = 4\pi \delta_{l,0} \delta_{m,0}$. Therefore, only the $l=0$ terms in Eqs. (3)–(9) contribute to the expectation value. It works as if ϕ_c would be reduced to

$$\phi_c^{1,1}(l=0) = -\frac{1}{\epsilon_i r_{>}} - \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i \epsilon_0} \frac{1}{R}, \quad r < R, \quad (13)$$

$$\phi_c^{1,2}(l=0) = -\frac{1}{\epsilon_0 r_{>}}, \quad r > R, \quad (14)$$

where $r_{>} = r$ if $r > z_0$ and $r_{>} = z_0$ if $r < z_0$, ($\rho=0, z_0$) being the impurity location. In other words, only $\phi_c^{1,1}$ depends on z_0 , and this dependence (the larger z_0 is, the shallower $\phi_c^{1,1}$ will be) always leads to a decrease in E_b vs z_I .

The previous reasoning also helps to understand why the perturbational approach works quite well for on-center ($z_I=0$) impurities and deteriorates as z_I increases [see Fig. 2(a)]. Indeed, if $z_I=0$, Eqs. (3)–(9) reduce to Eqs. (13) and (14), with $r_{>}$ replaced by r , so that by calculating the expectation value we do not actually neglect any term coming from higher order perturbation theory, which is not the case if $z_I \neq 0$.

We may describe the results in Fig. 2(a) as a balance between polarization potential (stabilization) and spatial confining potential (unstabilization) yielding an E_b that is almost insensitive to off-centering [see S0 series in Fig. 2(a)]. When self-energy (stabilization) comes into play, then a net increase in E_b vs z_I results. We may reverse the situation by increasing the spatial confining potential. This is the case plotted in Fig. 2(b), where a huge 10 eV potential barrier (felt almost like infinity by the ground state) is present. In this case the strong confinement approach works well even at z_I close to one. It should be mentioned that in this case self-energy has almost no influence on E_b .

By looking at the numerical wave function it can be seen that the huge spatial confining potential prevents the electronic density from leaking into the self-polarization potential well. Thus, a double stabilizing effect is switched off; on the one hand, the stabilization coming from the self-potential itself and, on the other hand, the effect of the external mass (reducing the kinetic energy). We can say that both self-energy and mass effects almost vanish, so that the small differences between exact and perturbationally calculated E_b come from the off-center polarization correcting term ϕ_c , Eq. (7), which first-order perturbational contribution to E_b is zero but, obviously, makes a nonzero contribution to the exact E_b if $z_I \neq 0$.

Above we stated that the sensitivity of E_b to a change in z_I is maximum around $\epsilon_i=3$. It is connected to the fact that $|\phi_C|$ [Eq. (7)] also has a maximum around this value of ϵ_i (Ref. 45). In the above calculation $\epsilon_i=4$. A larger ϵ_i is expected to mean a smaller $|\phi_C|$, i.e., a better performance of the perturbational approach. This is shown in Fig. 2(c).

C. Binding energy vs band offset

In the above subsections we have shown three different E_b vs z_I profiles. In this subsection we will show that the above-mentioned profiles correspond to the three possible *behavior regimes* we may meet as we increase the spatial confining potential. We will refer them to as *low*, *medium*, and *high* behavior regimes, although the border between consecutive regimes, i.e., the corresponding potential height, will be very much dependent on the other factors (dielectric constants ϵ_i and ϵ_0 , effective masses m_i^* and m_0^*).

For the sake of clarity, we will fix the effective masses ($m_i^*=0.2$ and $m_0^*=1$) in order to diminish the number of variables in our study. Then we carry out three series of calculations including high $\epsilon_i=16$ (like ϵ_{Ge}), medium $\epsilon_i=8$ (like ϵ_{ZnO}), and low $\epsilon_i=4$ (like ϵ_{SiO_2}) internal dielectric constants and an external $\epsilon_0=1$ (corresponding to vacuum or air). We scan spatial confining potential heights V_0 from near zero up to $V_0=4$ eV (which covers most semiconductors). We plot E_b vs V_0 for different off-centerings ($z_I=0, 0.4, 0.6, 0.8,$ and 0.9). Finally, in order to see the effect of self-energy, we again carry out two series of calculations: S0 (dotted lines) without self-energy⁵⁶ and S1 (full lines) full calculation. The nanocrystal radius, as in the above subsections, is fixed to $R=3$ nm.

Figure 3(a) displays the results corresponding to the low $\epsilon_i=4$ dielectric constant and the above-mentioned behavior regimes can be seen. In the range $0 < V_0 < 1.6$ eV E_b is a monotonously increasing function of z_I . In the range $V_0 > 2.5$ eV E_b is a monotonously decreasing function of z_I . Finally, in the intermediate region $1.6 < V_0 < 2.5$ eV, E_b first increases vs z_I , then reaches a maximum and finally decreases.

All the same, Fig. 3(a) reveals that self-polarization is crucial to determine the behavior regime regions. Thus, S0 calculations predict a $0 < V_0 < 2.2$ eV low region, and a medium one extending from 2.2 up to $V_0 > 4$ eV, the highest potential included in our calculations.

Finally, it is worthwhile pointing out that the effective mass $m_i^*=0.2$ and the dielectric constant $\epsilon_i=4$ employed in all calculations included in Fig. 3(a) yield an effective Bohr radius $a_0^*=10.5$ Å, which means that we are in the weak confinement regime. All the same, all three possible E_b behavior regimes are encountered here.

The next two sets of calculations, namely those for $\epsilon_i=8$ and $\epsilon_i=16$, represent a transit towards the strong confinement regime ($a_0^*=2.1$ nm and $a_0^*=4.2$ nm vs $R=3$ nm, respectively). The results are shown in Figs. 3(b) and 3(c). Again all three E_b vs z_I behavior regimes arise; the most remarkable feature is that by increasing ϵ_i a shrinking of the intermediate region occurs, so that for high values of ϵ_i it almost disappears and becomes just a dot between low and high behavior regions. Turning this the other way round, we see that for high dielectric constants we may find a potential V_0 for which E_b does not depend on z_I . This is another relevant result of this work that may be useful in technological applications: since impurities may appear almost randomly in

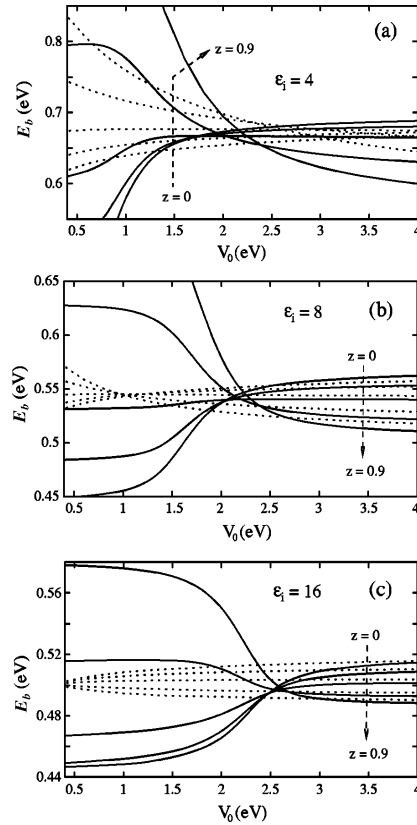


FIG. 3. (a) Ground state binding energy vs spatial confinement V_0 corresponding to a $R=3$ nm, $\epsilon_1=4$, $m_i^*=0.2$ spherical QD in air or vacuum ($m_o^*=\epsilon_o=1$). Results for $z_f=0.0, 0.4, 0.6, 0.8$, and 0.9 are displayed following the order indicated by the auxiliary arrow. Full (dotted) lines correspond to calculations including (excluding) self-polarization effects. (b) Same as (a) but with $\epsilon_1=8$. (c) Same as (a) but with $\epsilon_1=16$.

different locations within the QD and since electronic properties depend on their location, they are usually a nuisance. However, doping with impurities in a z_f -independent mate-

rial may be useful in the design of nanoelectronic devices.

Finally, we would underline another relevant result that can be seen in Figs. 3(a)–3(c): self-energy has a huge influence on E_b in the low behavior region, while its influence is small for high potentials. From a practical point of view this means that we should not use perturbational estimations of self-energy in the low and intermediate behavior regimes, with the additional difficulty that the borders of these regions cannot be established in general (they depend on ϵ_f , ϵ_o , m_i^* , m_o^* and also the QD radius). The reliability of E_b first-order perturbational estimations published to date is connected with the negligible role played by self-energy on E_b when infinite spatial potential models are employed^{9,16,17,31,32}.

IV. CONCLUDING REMARKS

Using exact (numerical) integration, we have reported calculated ground state and binding energies of a donor confined everywhere inside a spherical QD surrounded by air or vacuum. A comprehensive study of several confining factors influencing electronic and binding energies is carried out. We find a highly nonadditive interplay that to a large extent makes it difficult to assess general behavior trends.

Our calculations show that within both, the strong and the weak confinement regime, three different *behavior regimes* may occur, and that in the low and intermediate behaviors, the mass, polarization, and self-polarization effects influence the electron density distribution so much that we cannot safely carry out perturbational estimations of the binding energy. Then, we conclude that a strong regime of confinement cannot always guarantee a safe estimation of binding energies by means of first-order perturbation theory (strong confinement approach).

These low and intermediate behavior regimes have not been reported so far in the literature and, as we show in this paper, they are responsible for the $E_b(z_f)$ profiles that are different from the always monotonously decreasing previously reported (in both cases, strong and weak confinement regimes). We also show that it is possible to tune an off-centering independent E_b , which can be of technological interest in designing new nanoelectronic devices.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from MEC-DGI Project No. CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa Project No. P1-B2002-01 are gratefully acknowledged. A MECD of Spain FPU grant is also acknowledged (JLM).

*Electronic address: planelle@exp.uji.es

¹Mesoscopic Physics and Electronics, edited by T. Ando, Y. Arakawa, K. Furuka, S. Komiyama, and H. Nakashima (Springer, Berlin, 1998); H. J. Queisser and E. E. Haller, Science **281**, 945 (1998).

²F. J. Ribeiro and A. Latgé, Phys. Rev. B **50**, 4913 (1994).

³P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, Phys. Rev. B **59**, 12 487 (1999).

⁴G. Bastard, Phys. Rev. B **24**, 4714 (1981).

⁵J. L. Zhu and X. Chen, Phys. Rev. B **50**, 4497 (1994).

⁶N. Porras-Montenegro, S. T. Pérez-Merchancano, and A. Latgé, J. Appl. Phys. **74**, 7624 (1993).

⁷J. Silva-Valencia and N. Porras-Montenegro, J. Appl. Phys. **81**, 901 (1997).

⁸D. R. Penn, Phys. Rev. **128**, 2093 (1962).

- ⁹M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, Phys. Rev. Lett. **74**, 3415 (1995).
- ¹⁰R. Tsu and D. Babić, Appl. Phys. Lett. **64**, 1806 (1994).
- ¹¹P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 319 (2001).
- ¹²J. Hermanson, Phys. Rev. **150**, 660 (1966).
- ¹³H. Paredes-Gutiérrez, J. C. Cuero-Yépez, and N. Porrás-Montenegro, J. Appl. Phys. **75**, 5150 (1994).
- ¹⁴Z. Y. Deng, J. K. Guo, and T. R. Lai, Phys. Rev. B **50**, 5736 (1994).
- ¹⁵L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- ¹⁶M. Iwamatsu and K. Horii, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 6416 (1997).
- ¹⁷J. M. Ferreyra and C. R. Proetto, Phys. Rev. B **52**, R2309 (1995).
- ¹⁸L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).
- ¹⁹F. Stern, Phys. Rev. B **17**, 5009 (1978).
- ²⁰J. L. Zhu and X. Chen, J. Phys.: Condens. Matter **6**, L123 (1994).
- ²¹J. L. Zhu, J. Xiong, and B. L. Gu, Phys. Rev. B **41**, 6001 (1990).
- ²²J. L. Zhu, Phys. Rev. B **39**, 8780 (1989).
- ²³V. Ranjan and V. A. Singh, J. Appl. Phys. **89**, 6415 (2001).
- ²⁴F. Qu, M. Alcalde, C. G. Almeida, and N. O. Dantas, J. Appl. Phys. **94**, 3462 (2003).
- ²⁵A. Corella-Madueño, R. Rosas, J. L. Marín, and R. Riera, J. Appl. Phys. **90**, 2333 (2001).
- ²⁶Z. Xiao, J. Zhu, and F. He, J. Appl. Phys. **79**, 9181 (1996).
- ²⁷C. Bose, J. Appl. Phys. **83**, 3089 (1998).
- ²⁸Z. Y. Deng, J. K. Guo, and T. R. Lai, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 5949 (1994).
- ²⁹N. Porrás-Montenegro and S. T. Pérez-Merchancano, Phys. Rev. B **46**, 9780 (1992).
- ³⁰H. Ham and H. N. Spector, J. Appl. Phys. **93**, 3900 (2003).
- ³¹G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, and E. Martin, Phys. Rev. B **52**, 11 982 (1995).
- ³²J. M. Ferreyra, P. Bosshard, and C. R. Proetto, Phys. Rev. B **55**, 13 682 (1997).
- ³³K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya, J. Appl. Phys. **93**, 8793 (2003).
- ³⁴H. Treichel and C. Goonetilleke, Adv. Eng. Mater. **3**, 461 (2001).
- ³⁵S. Yu, T. K. S. Wong, K. Pita, and X. Hu, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2036 (2002).
- ³⁶E. J. Osten, E. Bugiel, and A. Fissel, Solid-State Electron. **47**, 2161 (2003).
- ³⁷S. A. Campbell, H. S. Kim, D. C. Gilmer, B. He, T. Ma, and W. L. Gladfelter, IBM J. Res. Dev. **43**, 383 (1999).
- ³⁸C. J. Forst, C. R. Ashman, K. Schwarz, and P. E. Blochl, Nature (London) **427**, 53 (2004).
- ³⁹D. A. Buchanan, IBM J. Res. Dev. **43**, 243 (1999).
- ⁴⁰W. Jaskólski and G. W. Bryant, Phys. Rev. B **57**, R4237 (1998); C. Priester, G. Allan, and M. Lannoo, *ibid.* **28**, 7194 (1983).
- ⁴¹D. BenDaniel and C. B. Duke, Phys. Rev. **152**, 683 (1966).
- ⁴²D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, Chichester, 2001).
- ⁴³M. Califano and P. Harrison, Phys. Rev. B **61**, 10 959 (2000).
- ⁴⁴G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic, San Diego, 1985).
- ⁴⁵J. L. Movilla and J. Planelles (unpublished).
- ⁴⁶P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots* (Wiley, Chichester, 2001).
- ⁴⁷W. E. Arnoldi, Q. Appl. Math. **9**, 17 (1951); Y. Saad, *Numerical Methods for Large Scale Eigenvalue Problems* (Halsted Press, New York, 1992); R. B. Morgan, Math. Comput. **65**, 1213 (1996).
- ⁴⁸R. B. Lehoucq, K. Maschhoff, D. C. Sorensen, P. A. Vu, and C. Yang, *ARPACK: FORTRAN subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1*, available at <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK>; R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang, *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods* (SIAM, Philadelphia, 1998).
- ⁴⁹Z. A. Weinberg, J. Appl. Phys. **53**, 5052 (1982).
- ⁵⁰J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1785 (2000).
- ⁵¹F. Gustini, P. Umari, and A. Pasquarello, Microelectron. Eng. **72**, 299 (2004).
- ⁵²R. L. Anderson, Solid-State Electron. **5**, 341 (1962); J. L. Shay, S. Wagner, and J. C. Phillips, Appl. Phys. Lett. **28**, 31 (1976).
- ⁵³The response of a dielectric medium to an impurity fixed in a QD site (static) is properly accounted for by the static dielectric constant. However, when calculating the self-polarization potential of a fast moving electron we should take into account that the electron moves too rapidly for the atom cores to adjust, so phonons cannot be involved. Hence, dynamic ϵ_∞ should be employed.
- ⁵⁴By completely off-centered, $z_I=1$, impurity we actually mean an impurity located at $(R-h/2)$, where R is the QD radius and h is the discretization of the grid (see Section II).
- ⁵⁵Basically this approach is a first order perturbation calculation of E_b using the ground state of an impurity-free QD as the zeroth-order wave function.
- ⁵⁶Since the calculations do not correspond to any specific material, we have no criterion to determine the value of optical dielectric constant ϵ_∞ and for the sake of simplicity we always employ ϵ_s unless otherwise indicated.

PHYSICAL REVIEW B 72, 153313 (2005)

Calculation of electronic density of states induced by impurities in TiO₂ quantum dots

J. L. Movilla, G. Garcia-Belmonte,* J. Bisquert, and J. Planelles

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 20 July 2005; published 26 October 2005)

We have theoretically calculated and analyzed the electronic density of states (DOS) in crystalline TiO₂ nanoparticles in air (or vacuum) affected by the presence of impurities near the particle surface. The effect of temperature has been incorporated by changing the permittivity value of the quantum dot, in accordance with reported dependences. Our model is described by a truly three-dimensional effective mass Hamiltonian with a realistic finite steplike confining potential and the Coulomb terms, including dielectric mismatch effects. The presence of impurities in nanometer systems naturally induces band tailing with details depending on the dielectric response of involved media. Our calculations predict a dependence of the DOS on temperature. Moreover, a high degree of electronic density delocalization within the quantum dots is found, which has important implications on developing transport models.

DOI: 10.1103/PhysRevB.72.153313

PACS number(s): 73.20.At, 73.22.Dj

Assemblies of semiconductor particles of nanometer scale (often referred to as quantum dots, QD) are being studied as potentially useful in the fields of electronics, optics, catalysis, photovoltage conversion, and energy storage. In all these systems, the one-particle density of states (DOS) becomes a key factor for the description of relevant physical properties.^{1,2} Moreover, an accurate knowledge of DOS would be a fundamental piece in device engineering. Well-controlled sizes of nanocrystals in the 1–10 nm range show discrete atomiclike energy levels due to the size confinement, although experimental observation of quantum effects on charge transport needs a fine control over particle size and shape to preclude electronic disorder.^{3,4} In materials with less-demanding technical requirements the simple, atomiclike picture cannot be straightforwardly seen due to the inherent structural disorder and the presence of impurities.

One of the most studied nanostructures is based on assemblies of titanium dioxide particles that form porous layers into which a liquid or solid electrolyte can penetrate. For this type of structure there are indications for storage of electrons in band gap states.^{5,6} Since one-particle DOS determine to a high degree the device performance, it is interesting to study, from a fundamental point of view, the role of size dispersion and impurities to gain insight into the origin and effect of such band gap levels.

Electronic states within the gap is believed to be distributed following approximately an exponential form as⁷

$$g(E) = \frac{N}{E_0} \exp\left(\frac{E}{E_0}\right), \quad (1)$$

where E is the energy which is taken equal to zero at the bottom of the conduction band and decreases downwards in the band gap, N corresponds to the total density of band gap states, and E_0 stands for the width of the distribution. It has been found that the distribution width lies within the range of 30–100 meV (Refs. 7–9) and N results of the order of 10^{19} cm^{-3} . In addition, surface states related to the uncoordinated Ti⁴⁺ appear at energies of ~ 350 meV below the conduction band edge.¹⁰ There exists a variety of methods for

measuring DOS in such nanostructures. One of them consists of determining directly the variation of the electronic density caused by a variation of the Fermi energy.^{2,7,11} The amount of available states is then monitored by means of a change of the applied potential in conditions close to the thermodynamic equilibrium. Accurate measurements of nanoporous TiO₂ films permeated with aqueous solution indicated a distribution of states within the gap which presents an exponential tail far below the conduction band edge, and tends to saturate near this energy limit.⁷

Other methods determine the DOS indirectly by measuring the open-circuit photovoltage decay after switching it off.¹² V_{oc} evolution depends on the Fermi level position on time that changes the electron recombination rate and can be used to estimate state distributions. In this study, distribution width resulted in 53 ± 11 meV.¹² In addition, exponential tails have also been invoked to account for the electron diffusivity dependence on illumination in nanoporous TiO₂-based solar cells.¹³ There is an experimentally observed power-law dependence of the diffusion coefficient with the charge density generated by illumination,¹⁴ usually explained by means of multiple trapping electron transport models.^{6,15,16} It has been also reported that the distribution width varies as a function of the amount of Li⁺ ions intercalated into the TiO₂ structure.¹⁷

Optical absorption techniques (porous TiO₂ in low partial oxygen pressure conditions) show the occurrence of absorption tails with E_0 of the order of 0.1 eV which increases with increasing temperature.¹⁸ This entails that DOS may be affected by variations of underlying parameters, such as the dielectric constants of TiO₂ and the surrounding media, induced by the change of temperature. The extremely strong temperature dependence of the TiO₂ permittivity is otherwise well documented.¹⁹

Summarizing experimental evidence it can be said that the width of the exponential tail depends not only on the particular TiO₂ preparing route, but also on changes in the type of surrounding medium and temperature.

The issue of band tailing in bulk semiconductors has received much attention for decades.²⁰ Impurities can induce tails in the density of states by perturbing the band edge as a

consequence of local Coulombic interactions and dislocations of the lattice.²¹ The aim of this work is to ascertain the influence that the nanometer size confinement could have by itself on the experimentally observed tails in the DOS. To this end, we have theoretically calculated and analyzed the electronic DOS in crystalline TiO₂ nanoparticles in air (or vacuum) affected by the presence of impurities near the particle surface. In our theoretical method the electric response of materials is assumed to follow the electrodynamics of continuous media, so that a parameter, the dielectric constant, characterizes the material response.²² The validity of such a macroscopic model has been well established for semiconductor QDs.²³ The effect of temperature has been incorporated by changing the permittivity value of the quantum dot, in accordance with reported dependences.¹⁹

Within the framework of the envelope function approach and effective mass approximation, the electronic Hamiltonian for a QD in the presence of a hydrogenic donor impurity reads, in atomic units,

$$H = -\frac{1}{2} \nabla \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right) + V(\mathbf{r}) + \phi_c + \phi_s. \quad (2)$$

The first term in Eq. (2) is the generalized kinetic energy operator, $V(\mathbf{r})$ corresponds to a realistic three-dimensional (3D) steplike spatial confinement potential, and ϕ_c stands for the Coulombic potential generated by the impurity, including the effects of the polarization charges induced at the QD border as a consequence of the dielectric constant mismatch between the QD and the surrounding medium. The electron itself also induces polarization charges at the dot boundaries, whose effects are described by the self-polarization potential term ϕ_s . When an $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(r)$ steplike dielectric function is assumed, ϕ_c and ϕ_s admit analytical expressions. We carry out an exact (numerical) integration of Eq. (2) by means of a discretization scheme based on the finite differences method. The explicit expressions of ϕ_c and ϕ_s together with a detailed description of the integration method employed can be found in Refs. 24 and 25. As we will show next, the presence of impurities in nanometer systems naturally induces band tailing, with details depending on the dielectric constant (particularly on the relative weight of bare Coulomb vs polarization).

Figure 1 shows the bottom of the electronic energy spectrum (specifically, the states which energy is located in the gap region) of a 10 nm radius spherical TiO₂ nanocrystallite embedded in air or vacuum in the presence of a hydrogenic donor impurity vs the QD dielectric constant ϵ_{QD} . The impurity has been located close to the QD surface (at a distance of 9 nm from the QD center) since it is expected that the doping of nanostructured TiO₂ films mostly occurs close to the QD's border. In our calculation the origin of energies has been set at the bottom of the conduction band, and the QD dielectric constant ranges from 6 (TiO₂ dynamic dielectric constant) to 60 (corresponding to a static dielectric constant).^{19,26} The surrounding air (or vacuum) dielectric constant is $\epsilon_0 = 1$ and the employed electron effective masses are $m^* = 1$ for both, vacuum and TiO₂.²⁷ The spatial confinement step po-

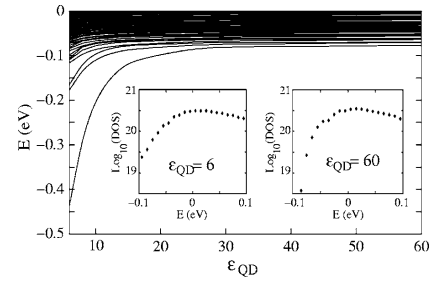


FIG. 1. One-electron energy levels of a 10 nm radius spherical TiO₂ nanocrystal with a hydrogenic donor impurity located at 9 nm from the QD center, as a function of the QD dielectric constant. Insets show the common logarithmic representation of the density of states in the vicinity of the conduction band edge of a statistical distribution of doped TiO₂ QDs (with an average 10 nm radius and a dispersion of 10%), for two different values of the QD dielectric constant. In all cases, the outer medium is air or vacuum.

tential height is assumed to equal the TiO₂ electroaffinity,²⁸ $EA = 3.9$ eV.

As mentioned previously, a high dependence of the TiO₂ dielectric constant on temperature is well documented.¹⁹ ϵ_{QD} decreases as the temperature is raised up. Then, an enhanced Coulomb potential yields a larger penetration of electronic states into the gap, as it can be seen in Fig. 1. The representation of the corresponding electron wave functions shows that, in general, the electronic charge density associated to these gap states spreads over the whole QD volume (nanoscopic confinement). Only in the case of the low-lying states (and only for QD dielectric constants smaller than about 15) the charge density is localized in a few lattice cells around the impurity site, so that we can actually refer to these last states as trapping states. The previous observation may have important implications when the problem of electronic transport in nanostructured layers is faced. Electronic density delocalization within each QD suggest that long-range electron motion may be mainly determined by the energetic mismatch between neighboring particles rather than effects associated with inner displacement.

Figure 1 also shows that in the region of dielectric constant ϵ_{QD} higher than 25 no appreciable changes can be seen, and that for dielectric constant values as high as 60, many states still come into the energy gap. Since the dielectric response of media may be formally described by the electric field produced by an effective charge distribution in vacuum, we can understand the effect of an increase of the QD dielectric constant as an effective charge transfer from the impurity position to the dielectrically mismatched surface. The effective charge located at the impurity position (which is responsible for the bare Coulomb term) is proportional to $1/\epsilon_{QD}$, while the induced charge at the QD boundaries (connected with polarization terms) scales as $1 - 1/\epsilon_{QD}$. Hence, as ϵ_{QD} increases, the electron trapping capability of the impurity site and the associated states stabilization diminishes. In contrast, the enhancement of polarization charge can still stabilize the

states pushing them into the energy gap. It is worth noting out that as the polarization charge is distributed over the whole QD surface, the polarization-induced gap states are spread over the whole QD volume and not trapped in the surroundings of the impurity site.

The different penetration of the electronic states into the gap is also reflected in the DOS profile. Insets in Fig. 1 show the calculated DOS for $\epsilon_{QD}=6$ (that would correspond to high temperature, left panel) and for $\epsilon_{QD}=60$ (low temperature, right panel).²⁹ We have assumed in these calculations a statistical distribution of QDs (with an average 10 nm radius and a 10% dispersion, usual values for technological materials). Insets in Fig. 1 show that the calculated DOS profiles do not fit an exponential law [Eq. (1)]. However, it resembles the experimentally observed DOS near the conduction band lower edge.⁷

The exponential model, Eq. (1), allows characterizing the DOS profile by means of a constant parameter E_0 , inversely proportional to the slope of the logarithmic representation of the DOS. However, in our calculations it is not a constant but depends on energy. We can observe, though, that the inverse of the mentioned slope increases with temperature at any energy value in the gap (see insets in Fig. 1). This agrees qualitatively with the increment of E_0 with temperature found in literature in case of QDs in air or vacuum.¹⁸ The number of states in the gap, as it can be inferred from data in insets of Fig. 1, is of the same order as the experimentally determined.⁷

Both insets show a maximum in the DOS, approximately located in the bottom of the conduction band. It is the result of the interplay of two different sources of confinement, namely, the QD spatial confinement potential and the Coulombic potentials. The deepest states in the gap are the most influenced by the Coulomb terms, providing a DOS which increases with energy. However, for highly excited states where the spatial confinement is most relevant, the situation is reversed: DOS decreases with energy. The energy domain characterized by the DOS maximum could be referred to as a transition region between these two regimes.

Summing up, Coulomb terms (bare Coulomb and surface polarization) may explain the presence of states in the energy gap, as derived from impurity doping in semiconductor nanostructures. They also predict a dependence of the DOS on temperature. We have proven that in addition to well-known explanations for band tailing in bulk semiconductors (local Coulombic interactions and lattice dislocation) the nanometer size confinements are able to induce similar effects. Moreover, our approach predicts a high degree of electronic density delocalization within the QD, which has important implications on developing transport models.

Financial support from MEC-DGI Project No. CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa Project No. P1-B2002-01 is gratefully acknowledged. A MECED of Spain FPU grant is also acknowledged (JLM).

*Electronic address: garciag@uji.es

¹P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga, and M. Hines, *Phys. Rev. B* **60**, R2181 (1999).

²I. N. Hulea, H. B. Brom, A. J. Houtepen, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, and E. A. Meulenamp, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 166601 (2004).

³A. L. Roest, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, and E. A. Meulenamp, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 036801 (2002).

⁴D. Yu, C. Wang, and P. Guyot-Sionnest, *Science* **300**, 1277 (2003).

⁵J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rhle, and A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8106 (2004).

⁶R. Konenkamp, *Phys. Rev. B* **61**, 11057 (2000).

⁷V. G. Kytin, J. Bisquert, I. Abayev, and A. Zaban, *Phys. Rev. B* **70**, 193304 (2004).

⁸F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B* **107**, 758 (2003).

⁹L. M. Peter, N. W. Duffy, R. L. Wang, and K. G. U. Wijayantha, *J. Electroanal. Chem.* **524-525**, 127 (2002).

¹⁰H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt, and S. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2529 (2001).

¹¹J. Bisquert, G. García-Belmonte, and J. García-Cañadas, *J. Appl. Phys.* **120**, 6726 (2004).

¹²J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, and I. Mora-Seró, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13550 (2004).

¹³L. Dloczik, O. Ieperuma, I. Lauerma, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, and I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10281 (1997).

Chem. B **101**, 10281 (1997).

¹⁴J. van de Lagemaat and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11194 (2001).

¹⁵A. Kambili, A. B. Walker, F. L. Qiu, A. C. Fisher, A. D. Savin, and L. M. Peter, *Physica E (Amsterdam)* **14**, 203 (2002).

¹⁶J. van de Lagemaat and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4292 (2000).

¹⁷N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11307 (2003).

¹⁸T. Dittrich, *Phys. Status Solidi A* **182**, 447 (2000).

¹⁹R. A. Parker, *Phys. Rev.* **124**, 1719 (1961).

²⁰J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971).

²¹A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, and J. L. Peña, *Phys. Rev. B* **60**, 4758 (1999).

²²For this reason, we have not included in this study nanoporous films permeated with aqueous electrolyte solutions, as these solutions in nanocavities should probably require a different discretelike modeling, and then comparison on a common foot would not be possible.

²³P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001); L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).

²⁴J. L. Movilla and J. Planelles, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).

²⁵J. L. Movilla and J. Planelles, *Phys. Rev. B* **71**, 075319 (2005).

²⁶M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, and H. Arakawa, *Phys. Rev.*

BRIEF REPORTS

PHYSICAL REVIEW B **72**, 153313 (2005)B **66**, 155213 (2002).

²⁷H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lvy, J. Appl. Phys. **75**, 2042 (1994).

²⁸J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1785 (2000).

²⁹Both panels show the DOS in the range of energies from -0.1 to

0.1 eV. We must point out that although Fig. 1 shows that deeper states are present for $\epsilon_{QD}=6$, the extremely discrete character of this region of the energy spectrum does not allow us to properly talk about DOS for energies below -0.1 eV.

PHYSICAL REVIEW B 73, 235350 (2006)

Trapping electrons in semiconductor air bubbles: A theoretical approach

J. Planelles* and J. L. Movilla

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 1 February 2006; revised manuscript received 22 March 2006; published 29 June 2006)

The role of image charges in nanoporous semiconductor materials is investigated within the framework of the effective mass and envelope function approximations. We show that nanometric air bubbles in these materials can act as electron-trapping centers. This trapping capability originates from a deep stabilizing self-polarization potential well induced by the air-semiconductor dielectric mismatch which can surpass the electroaffinity barrier. The trapping strength is a function of the pore size and the bulk parameters of the matrix material. A *trapping parameter* characteristic for each semiconductor material is defined. This parameter provides a simple way to ascertain the maximum pore size in a given material which is able to induce self-trapping of excess electrons.

DOI: 10.1103/PhysRevB.73.235350

PACS number(s): 73.20.-r, 73.22.-f, 78.55.Mb

The progress made in silicon technology and the increasing miniaturization connected with a simultaneously increasing integration density require the development and integration of a new generation of low dielectric constant materials.¹⁻⁶ The most promising strategy to diminish the effective dielectric constant of known materials relies on the introduction of pores in the material. This fact has raised vital interest in understanding the physical properties of porous materials.^{1-3,5,6} Integration into microelectronic devices demands low pore interconnectivity and an extremely small pore size, thus forcing pores to be within the nanometric scale.^{1,2} Pore sizes ranging from one to several tens of nanometers are nowadays commonly obtained.^{1,5-7}

Due to the different dielectric response of the involved media, non-negligible surface image charges of free electrons (or holes) may arise at the interface between the air pore and the matrix material. These charges give rise to self-polarization of the inducing carriers and polarization of the Coulomb interaction between them.^{8,9} The shape of the self-polarization potential is particularly sharp when the dielectric constant of one of the attached media is close to unity, yielding a narrow, deep stabilizing well near the interface that may eventually induce self-trapping of carriers.^{10,11} Both experimental and theoretical evidence of carrier trapping in dielectrically mismatched surfaces can be found in the literature.¹²⁻¹⁷ Since the largest effects of dielectric confinement take place in zero-dimensional nanostructures (quantum dots),¹⁸ many works have been devoted to studying these systems under high dielectric mismatch conditions,^{9,11,13-17,19-23} particularly when the surrounding medium is air or a vacuum. However, to our knowledge, there are no studies that focus on the dielectric effects when the situation is reversed, that is, when the confined medium is air or a vacuum.

In this paper we study the trapping capability of conduction band electrons in spherical nanopores (air bubbles) generated in different semiconductor materials. We find that, despite the barrier-acting nature of air cavities, dielectric confinement may induce electron localization in a narrow, deep attractive well within the pore, close to its surface. Depending on the pore size and the physical properties of the semiconductor we can encounter either electron trapping or scattering by the air bubbles, which leads to opposite impli-

cations in transport through nanoporous materials.³²

The present study is carried out within the framework of the effective mass and envelope function approximations. Consequently, we employ a macroscopic treatment of Coulombic interactions, so that a parameter, the dielectric constant, characterizes the dielectric response of each involved material. The validity of such a treatment has been well-established for zero-dimensional semiconductor heterostructures similar to those presented here.¹¹ Our model consists of a spherical air bubble ($\epsilon_{air}=1$, $m_{air}^*=1$) surrounded by a semiconductor characterized by its dielectric constant ϵ and conduction band electron effective mass m^* . The corresponding one-particle effective mass Hamiltonian reads (in atomic units),

$$H = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right) + V(\mathbf{r}) + \phi_s(\mathbf{r}), \quad (1)$$

where the first term is the generalized kinetic energy operator, and $V(\mathbf{r})$ represents the spatial confining potential. When the effective-mass approach and the envelope function approximation are used, the confining potential has a well defined steplike character at interfaces separating two different media, the rectangular steps being determined by the corresponding band offsets. In our case, as the mismatch involves air and a semiconductor, the band offset has been assumed to be equal to the semiconductor electroaffinity. Finally, $\phi_s(\mathbf{r})$ stands for the electron self-polarization potential coming from the image charges generated by the dielectric mismatch at the bubble edge. The calculation of this potential is carried out employing a dielectric function profile that changes smoothly within a thin interface—of the order of a lattice constant—between the air and the bulk semiconductor.^{11,19} It bypasses the (unphysical) self-polarization potential divergences that arise at the interface when a steplike dielectric profile is employed (see Refs. 8–11, 13, 17, and 19 for details). This model finds justification from the physical point of view, since the interface between two semiconductors (or between a semiconductor and a vacuum) is never perfectly sharp as the steplike model assumes.³³ Conduction band ground state energies and wave functions were obtained by carrying out an exact (numerical) integration of Eq. (1) by

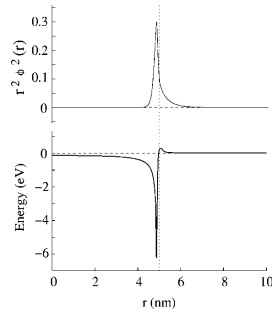


FIG. 1. Top: ground state radial probability density of a trapped electron in an $R=5$ nm air-filled spherical cavity generated in an $m^*=0.5$, $\epsilon=10$, and 1.8 eV electron-affinity semiconductor material. Bottom: self-polarization potential profile [$\phi_s(r)$] corresponding to this system. The vertical dotted line indicates the air bubble edge.

means of a discretization scheme on a grid extended far beyond the bubble radius. The explicit expression of $\phi_s(\mathbf{r})$ and a detailed description of the integration method employed can be found in Refs. 16 and 19.

The bottom of Fig. 1 shows a concrete example of the self-polarization potential profile for a $R=5$ nm air bubble generated in a $\epsilon=10$ semiconductor material. As previously mentioned, the self-polarization potential yields a narrow, deep well within the nanopore, close to the interface, and has a weak repulsive character outside (see Fig. 1). The stabilizing effect of the self-energy well competes, then, with the destabilizing effect of the barrier that $V(\mathbf{r})$ presents inside the nanopore, thus yielding two different situations. On the one hand, if the image charge effects dominate, the electronic ground state energy arises below the conduction band edge of the semiconductor, and its wave function is mainly localized within the nanopore (see Fig. 1). We will refer to these states as *trapped states* unless an amount of the total electron density higher than 30% spreads outside the nanopore. On the other hand, if $V(\mathbf{r})$ dominates, i.e., the semiconductor electroaffinity is large enough, the nanopore acts as a barrier, and the electronic density spreads throughout the semiconductor matrix.

Figure 2 represents the maximum semiconductor electroaffinity V_{max} that yields trapping of electrons vs the natural logarithm of its dielectric constant. This is shown in Fig. 2(a) for a fixed value of the effective mass ($m^*=0.5$) and different values of the pore radius R ranging from 2 to 20 nm. It is also represented in Fig. 2(b) for a fixed value of the pore radius ($R=5$ nm) and different effective masses of the semiconductor matrix ranging from 0.03 up to 1 (this is the effective mass range accounting for most semiconductor materials).

Several factors determine V_{max} . On the one hand (see Fig. 2), as the semiconductor permittivity increases, V_{max} also increases because the stabilizing well of the self-polarization potential becomes deeper, and thus raises the maximum value of the barrier height that admits electron trapping.³⁴

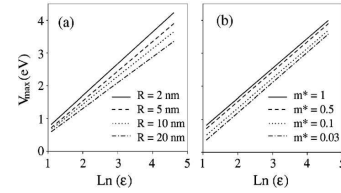


FIG. 2. (a) Maximum semiconductor electroaffinity that allows trapping in nanopores as a function of the natural logarithm of the semiconductor dielectric constant, calculated for $m^*=0.5$ and different bubble radii. The lines displayed represent linear regressions of the calculated data. The evaluated points (19 in each series) were obtained with a precision of 0.1 eV, and have been omitted for the sake of clarity. (b) Same as (a) but for $R=5$ nm and different values of the effective mass of the semiconductor matrix.

The bubble radius also influences V_{max} [see Fig. 2(a)] because the self-polarization potential scales as $1/R$. Therefore, the larger the pore radius becomes, the weaker the trapping strength will be. Finally, the semiconductor effective mass m^* also plays a role [see Fig. 2(b)] because a part of the electronic density of a trapped electron leaks outside the bubble. Thus, a decrease in m^* becomes an increase of the kinetic energy, i.e., an electronic energy destabilization. In other words, as m^* diminishes, the trapping character of the air bubble is attenuated [see Fig. 2(b)].

An extra factor that can modify the trapping strength of a pore is a previously trapped electron. In order to analyze the magnitude of the Coulomb interaction (including polarization terms) and its influence on V_{max} we have carried out configuration interaction (CI) calculations on a system of two trapped electrons employing the same scheme as in Ref. 15. The results obtained show that the total Coulomb energy contribution amounts to only about 0.1 eV, and, in consequence, the V_{max} values are very slightly modified by the presence of a previously trapped electron in the air bubble. In other words, the associated Coulomb blockade effects exert a minor influence on the trapping strength of the air bubbles in comparison to the other variables R , ϵ , m^* , and V .

The lines shown in Fig. 2 represent linear regressions of the evaluated points with correlation coefficients above 0.99 in all cases. This linear behavior suggests the following exponential law relating V_{max} vs ϵ :

$$\frac{1}{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{V_{max}}{V_0}\right), \quad (2)$$

where V_0 is the slope of the lines in Fig. 2 and, as we show below, only depends on R , thus accounting for the dependence of the trapping strength on the pore size. A is a second parameter (R independent) that accounts for the influence of the semiconductor effective mass on trapping. A comparison of the slopes of the (parallel) lines in Fig. 2(b) evidences the fact that V_0 is m^* independent, while the change of slope vs R for a fixed m^* [Fig. 2(a)] reveals its dependence on R . The common x intercept of lines in Fig. 2(a) reveals that A is R independent, while Fig. 2(b) shows the dependence of A on

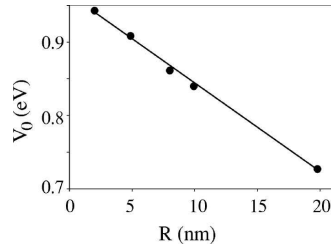


FIG. 3. V_0 [see Eq. (2)] vs the air bubble radius R . The solid line represents the linear regression of the points displayed, with a correlation coefficient of 0.9974. The data employed corresponds to the case of $m^*=0.5$, although we essentially obtain the same fit when other m^* values are used (not shown).

m^* . Several other representations like Fig. 2(a) for different m^* and Fig. 2(b) for different R (not shown) confirm the meaning and functional dependence of V_0 and A .

V_0 has a simple decreasing linear dependence on R in the range of bubble radii studied (see Fig. 3) while the m^* dependence of A that we find in the range of masses studied (0.03–1) fits the following equation:

$$A(m^*) = 0.83(m^*)^{0.13}. \quad (3)$$

We can define a parameter t that is characteristic of a given semiconductor bulk and which depends on the effective mass m^* , permittivity ϵ , and electroaffinity V as follows:

$$t = \frac{\text{Ln}(A\epsilon)}{V}, \quad (4)$$

where $A=A(m^*)$ incorporates the m^* dependence of t . Equation (4) allows us to rewrite Eq. (2) as follows:

$$\frac{V_{\text{max}}}{V_0} \frac{1}{V} = t. \quad (5)$$

The trapping capability of a pore of radius R in a semiconductor matrix with a given m^* and ϵ depends on the electroaffinity V . The condition $V=V_{\text{max}}$ defines the border between trapping and scattering. At this limit, i.e., subject to the condition $V=V_{\text{max}}$, t determines V_0 and therefore the radius R_{max} corresponding to this border. In other words, the trapping parameter t (an intrinsic property of the semiconductor bulk) determines the largest radius R_{max} that a pore can reach without losing its trapping capabilities. If the pore radius R is larger than R_{max} it will act as a scattering center instead.³⁵

Figure 4 presents the relation between this trapping parameter t and R_{max} , the maximum pore radius allowing trapping capabilities. Several specific examples of well-known semiconductor materials, namely Si, SiO₂, and TiO₂, are enclosed in the figure for the sake of illustration. The semiconductor parameters employed and the t values obtained are shown in Table I. We observe that, due to the large electroaffinity of Si, pores in this material are unable to localize the electronic density, regardless of their size. However, porous

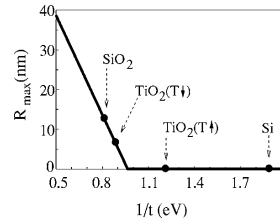


FIG. 4. Maximum pore radius R_{max} that allows electron trapping as a function of the trapping parameter t of the semiconductor matrix. Example values for Si, SiO₂, and TiO₂ have also been enclosed.

SiO₂ admits electron trapping in pores with radii up to about 13 nm.

An especially interesting case is that of TiO₂, due to the strong influence that temperature exerts on its permittivity.²⁵ Dielectric constants ranging from 6 to beyond 150 have been reported in the literature.^{25,26} We consider $\epsilon=100$ and $\epsilon=30$ as being representative of two different temperature regimes (low and high, respectively). The results obtained (Fig. 4) show that at a low temperature ($\epsilon=100$) electron trapping holds for bubble radii up to 7 nm. This trapping capability vanishes as the temperature increases (see the case $\epsilon=30$ in Fig. 4). We emphasize that this dependence on temperature of TiO₂ as a trapping/scattering center could induce relevant electronic transport changes vs temperature in the nanoporous samples of this semiconductor.³⁶

Summing up, we have investigated the possible behavior of nanopores (air bubbles) in semiconductor materials as carrier trapping centers. We found that the dielectric confinement can be strong enough to overcome the barrier-acting nature of air, allowing the localization of electronic density within the nanopore. Large electron effective masses and dielectric constants, together with small electroaffinities and pore sizes, constitute the best scenario for electron trapping. A trapping parameter t accounting for the contribution that the specific semiconductor matrix makes to the trapping capability of its nanopores has been defined. This trapping

TABLE I. Semiconductor parameters employed and t values calculated [Eq. (4)] for Si, SiO₂, and TiO₂. Two different dielectric constants are used to represent the regimes of low (T↓) and high (T↑) temperatures in TiO₂.

	V (eV)	m^*	ϵ	t (eV ⁻¹)
Si	4.0 ^a	0.26 ^b	12 ^a	0.53
SiO ₂	0.9 ^a	0.5 ^c	4 ^b	1.22
TiO ₂	3.9 ^a	1.0 ^d	100 (T↓)	1.13
			30 (T↑)	0.82

^aReference 27.

^bReference 22.

^cReference 28.

^dReference 29.

parameter t provides a straightforward way to ascertain whether a specific nanoporous semiconductor material is able to induce electron trapping and, when this is the case, to obtain the largest radius of a trapping pore.

Financial support from MEC-DGI Project No. CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa Project No. P1-B2002-01 (Spain) is gratefully acknowledged. A Spanish MECD FPU grant is also acknowledged (J.L.M.).

*Electronic address: josep.planelles@exp.uji.es

- ¹K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **93**, 8793 (2003).
- ²H. Treichel and C. Goonetillake, *Adv. Eng. Mater.* **3**, 461 (2001).
- ³M. P. Petkov, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **731**, W5.20 (2002).
- ⁴K. Mosig, T. Jacobs, K. Brennan, M. Rasco, J. Wolf, and R. Augur, *Microelectron. Eng.* **64**, 11 (2002).
- ⁵S. Yu, T. K. S. Wong, and K. Pita, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2036 (2002).
- ⁶J. N. Bremner, *Solid State Technol.* **44**, S3 (2001).
- ⁷L. Beji, B. Ismail, L. Sfaxi, F. Hassen, H. Maaref, and H. B. Ouada, *J. Cryst. Growth* **258**, 84 (2003).
- ⁸L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).
- ⁹L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- ¹⁰F. Stern, *Phys. Rev. B* **17**, 5009 (1978).
- ¹¹P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001).
- ¹²M. Biasini, R. D. Gann, J. A. Yarmoff, A. P. Mills, L. N. Pfeiffer, K. W. West, X. P. A. Gao, and B. C. D. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 162111 (2005).
- ¹³A. Orlandi, G. Goldoni, F. Mangui, and E. Molinari, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1302 (2002).
- ¹⁴A. Orlandi, M. Rontani, G. Goldoni, F. Manghi, and E. Molinari, *Phys. Rev. B* **63**, 045310 (2001).
- ¹⁵J. L. Movilla, J. Planelles, and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).
- ¹⁶J. L. Movilla and J. Planelles, *Phys. Rev. B* **71**, 075319 (2005).
- ¹⁷L. Bányai, P. Gilliot, Y. Z. Hu, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **45**, 14136 (1992).
- ¹⁸Z. Y. Deng, J. K. Guo, and T. R. Lai, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5949 (1994).
- ¹⁹J. L. Movilla and J. Planelles, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).
- ²⁰R. Tsu and D. Babić, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1806 (1994).
- ²¹M. Iwamatsu, M. Fujiwara, N. Hapoo, and K. Horii, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9881 (1997).
- ²²M. Iwamatsu and K. Horii, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 6416 (1997).
- ²³A. Franceschetti, A. Williamson, and A. Zunger, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3398 (2000).
- ²⁴See, e.g., B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature (London)* **353**, 737 (1991); R. Könenkamp, *Phys. Rev. B* **61**, 11057 (2000); N. Kopydakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, Q. Yuan, and E. A. Schiff, *ibid.* **73**, 045326 (2006); E. A. Schiff, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78**, 567 (2003).
- ²⁵R. A. Parker, *Phys. Rev.* **124**, 1719 (1961).
- ²⁶M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, and H. Arakawa, *Phys. Rev. B* **66**, 155213 (2002).
- ²⁷J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1785 (2000).

²⁸Z. A. Weinberg, *J. Appl. Phys.* **53**, 5052 (1982).

²⁹H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lvy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).

³⁰B. Enright and D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **100**, 1027 (1996).

³¹H. P. R. Frederikse, *J. Appl. Phys.* **32**, 2211 (1961).

³²We should point out that the studied model, a spherical isolated cavity in bulk, should be applied with caution to many current porous materials used as electron carriers in dye-sensitized and hybrid organic/inorganic solar cells and other devices²⁴ as many of them are porous materials with mesoscopic and nanoscopic building blocks forming connected cavities and channels with complex geometries and, often, including impurities.

³³We employ a cosinuslike dielectric profile in a 0.3 nm width interface separating the two involved media. We have checked here that, as pointed out in Ref. 11, self-energy effects are insensitive to the smoothing model and to interface widths of the order of a lattice constant as that employed here.

³⁴The depth of the self-polarization potential well is related to the difference of the inverses of the permittivities involved in the dielectric mismatch, so that air-filled cavities are expected to be the most favored situation for electron trapping. Thus, an $R = 2$ nm air-filled pore in a semiconductor defined by $m^* = 0.5$, $\epsilon = 10$ can trap electrons overcoming a barrier height up to 2 eV. However, in the same conditions, we have calculated a barrier of just 0.6 eV if the pore is filled with a $\epsilon = 1.78$ material. Then, we cannot use Figs. 2 and 4 to determine trapping capability if the nanopore is filled with a medium other than air or a vacuum.

³⁵It is worth to point out here that these results are limited to the R values for which the effective mass and envelope function approximations are applicable. For extremely small bubble radii it is expected that the reduced volume of the pores would yield a large increase of the kinetic energy of the trapped electrons and, hence, a decrease of the pores trapping capacity in comparison with larger R values. However, within the framework of the model employed here, this behavior holds for R values lower than 1 nm in all the studied cases, where we cannot trust the effective mass and envelope function approximations any longer [about the range of applicability of EMA see, e.g., W. Jaskólski and G. W. Bryant, *Phys. Rev. B* **57**, R4237 (1998); A.I. Ekimov *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100 (1993); D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996)].

³⁶The employed effective mass $m^* = 1$ for TiO₂ may be found in Ref. 29. However, much larger effective masses, e.g., $m^* = 10$ (Ref. 30) or $m^* = 20$ (Ref. 31) have been also reported (note that there are several forms of TiO₂. It is known, in particular, that its two main forms, namely rutile and anatase, show differences in dielectric constants and effective masses). A larger m^* would yield a larger value for the parameter t , i.e., a larger trapping capacity.

Delocalized image surface states in defects free SiO₂ hollow nanospheres

J.L. Movilla, F. Rajadell and J. Planelles*

Departament de Química Física i Analítica, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

*E-mail: josep.planelles@qfa.uji.es

Delocalized image surface states in free-standing hollow silica nanospheres populated with one or two electrons or an exciton are theoretically predicted for a wide range of internal radii and shell thicknesses. The driving force building up these surface states is the image self-polarization potential originated from the dielectric mismatch between the nanoshell and the surrounding air. The surface states are localized in a spherical crown beyond the nanoshell border, i.e. carriers are mostly in air. The transition from volume to surface state will then have to overcome the spatial confining potential barrier of the nanoshell. Owing to the different spatial confining barriers of electrons and holes in the silica nanoshell, electron but no hole density can be concentrated in surface distributions. The self-polarization potential looks like a double-well potential, each well located just beyond the nanoshell border, with the internal well deeper than the external one, so that an excess carrier is attracted more strongly by the inner interface. This leads the electron density of a surface state to be located mainly in the internal surface of the hollow nanosphere. The shorter the inner nanoshell radius is, the stronger the binding of the excess electron to the surface will be. The volume/surface ground state phase diagrams of the one-electron, two-electron and exciton systems have been calculated. All three diagrams are quite similar, thus revealing the mono-electronic character of the driving force for the transition from volume to surface states.

Keywords: Semiconductor nanocrystals, image surface states, self-energy, silica.

pacs:73.20.-r; 73.20.At; 73.22.-f.

1 Introduction

Colloidal growth of free-standing nanocrystals makes it possible to fabricate the smallest semiconductor nanocrystallites with sizes of just a few nm and a spherical shape.[1, 2, 3, 4, 5] Wet chemistry methods also allow multishell structures built of concentric layers to be synthesized with highly controlled shell thicknesses and compositions.[1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10] Treating these core-shell composites further (by calcining, chemistry or photo-etching methods) one can finally obtain hollow spheres.[11, 12, 13] Hollow spherical materials have aroused a great deal of interest owing to their numerous potential applications in

fields such as chromatography, the protection of biologically active agents, fillers, drug delivery, controlled release, adsorption, and catalysis.[14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] Among these hollow spheres, those made of silica have attracted a lot of attention because of their low cost and feasible synthesis. Both SiO₂ micro and nanospheres can be obtained with precisely controlled sizes and shell thickness, the hollow spheres retaining the same size and morphologies as the precursor nanocomposite.[24]

It has been predicted that small free-standing SiO₂ nanocrystals can trap electrons in surface states [25] and also that electrons can be trapped in small nanocavities in bulk SiO₂, [26] this trapping capability originating from image charges produced by the dielectric mismatch at the SiO₂ surface. A key factor for this material to form surface states in nanosized systems is its low electroaffinity [25, 26] of only about 0.9 eV. [27] It should be stressed that this trapping capability is not related to the presence of defects as e.g. surface oxygen vacancies or other morphological features at the surface that have been well characterized as electron trapping sites yielding localized electronic states at the surface of dielectric materials.[28, 29]

Despite the extensive potential applications of hollow silica materials, theoretical investigations on their energy structure are rather scarce.[30] In this paper we carry out a theoretical study of the electronic structure of ideal defects free hollow silica nanospheres in air, for a wide range of the internal radii and thicknesses. We focus on image surface states. One and two-electron and excitonic states are addressed. As a major result it should be noted that (i) for a large range of radii, image surface ground states are obtained (ii) electron (negative) density but no hole (positive) density can be concentrated in the hollow nanocrystal surface and (iii) surface state electron density is basically located in the internal surface. These findings suggest that solid and hollow silica nanospheres will display quite different behaviors when an excess electron comes into them. It should also be noted that, in the case of hollow nanospheres, this excess electron exerts most of its influence on the internal and most active surface of the hollow sphere.

2 Theory

2.1 The self-polarization potential

Classical image potentials generated in a neutral solid sphere with radius R and dielectric constant ε_1 in a medium of permittivity ε_2 has the form [31]:

$$V_s(r < R) = \frac{1}{\varepsilon_1} \frac{\varepsilon - 1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{1+l(\varepsilon+1)} \frac{r^{2l}}{R^{2l+1}} \quad (1)$$

$$V_s(r > R) = -\frac{1}{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon - 1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{1+l(\varepsilon+1)} \frac{R^{2l+1}}{r^{2l+2}} \quad (2)$$

with $\varepsilon = \varepsilon_1/\varepsilon_2$. Its limit of a perfectly conducting sphere in air ($\varepsilon_1 \rightarrow \infty$, $\varepsilon_2 = 1$), $V_s(r < R) = 0$ and $V_s(r > R) = -R^3/[2r^2(r^2 - R^2)]$ is well known.[32] This potential decays asymptotically as $-1/r^4$ and thus much faster than the image potential of a planar surface ($-1/4d$; where $d = r - R$). Consequently, flat surfaces apparently bind electrons in image states more strongly than spheres.

However, this image self-polarization potential diverges as the source charge approaches the dielectric interface, i.e. as $r \rightarrow R$. Therefore, the Schrödinger equation including this single-particle potential is found to be non-integrable, unless we force a null electron density at the interface (e.g. by imposing an impenetrable infinitely high barrier at the sphere border).

This pathological result prompts the question as to whether or not it is sensible to employ classical electrodynamics and the macroscopic parameter defining the dielectric response of the medium when dealing with nanosystems in the framework of a quantum mechanical treatment, as is commonly assumed in the widely employed envelope function approach EFA.[33] Within this approach, the electron wave-function of a nanocrystal is written as a product of smooth envelope functions and Bloch functions, the Bloch functions having the periodicity of the nanocrystal lattice. The integration of the periodic functions in the Schrödinger equation then yields a set of coupled differential equations for the envelopes. In the case of one-band model for the conduction electrons, the resulting differential equation for the envelope function is mathematically identical to the Schrödinger equation, in which all integrated details of the unit cell go, on average, into the electron effective mass and the nanocrystal border is reflected in a confining step-like potential with a height amounting to the electroaffinity of the bulk nanocrystal material (or the band offset between neighboring materials if the nanocrystal is buried in a semiconductor matrix). The interaction of conduction band electrons with core electrons and nuclei is averaged as an interaction with a continuous medium capable of being polarized. In other words, EFA retrieves the macroscopic-like view of classical electrodynamics.

The issue of a non-integrability of the Schrödinger equation when self-polarization is included was overcome by Bányai et al.,[31] who proposed a 'regularized' self-polarization V_s potential, i.e. a linear interpolation replacing the actual V_s in a thin layer at the interface with thickness of the order of a lattice constant. The underlying assumption is that the electrodynamics of continuous media breaks down in the microscopic domain and that the abovementioned interpolation is a good average. However, this regularized image potential does not have a proper scaling with size. The idea that an appropriate

description of V_s requires accounting for the finite thickness of the dielectric interface leads to the use of a model in which the step-like dielectric transition is replaced by a smooth continuous variation within a thin layer of the order of a lattice constant located at the nanocrystal interface.[34] This model, which has a proper size scaling, yields an integrable Schrödinger equation. In the present paper we employ an implementation of this model for numerical calculation in multishell spherical systems reported in Ref. [35].

2.2 The Hamiltonian

We will focus on one- and two-electron and exciton states of hollow silica nanospheres. The present study has been carried out within the framework of the effective mass and envelope function approximations. Consequently, we employ a macroscopic-like treatment of Coulombic interactions, so that one parameter, the dielectric constant, characterizes the dielectric response of the nanoshell. The corresponding one-electron effective mass Hamiltonian reads (in atomic units, a.u.),

$$H = -\frac{1}{2} \nabla \left(\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right) + V(\mathbf{r}) + V_s(\mathbf{r}), \quad (3)$$

where the first term is the generalized kinetic energy operator accounting for position-dependent effective masses, $V(\mathbf{r})$ represents the spatial confining potential and $V_s(\mathbf{r})$ is the self-polarization potential. When the effective-mass approach and the envelope function approximation are used, the confining potential has a well-defined step-like character at interfaces separating two different media, the rectangular steps being determined in our silica nanoshell by the SiO_2 bulk semiconductor electroaffinity.

The Hamiltonian (a.u.) for two interacting conduction band electrons reads,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{j=1,2} H_j(\mathbf{r}_j) + V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (4)$$

$V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ stands for the generalized Coulomb electron-electron interaction, including dielectric mismatch effects, i.e. including the interaction between each electron and the image charges induced by the others. The explicit expressions for $V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ are given in Ref. [34]. Then, to account for two-electron states we first solve the one-particle eigenvalue Eq. (3). The radial parts of the exact single-electron eigenfunctions $\phi_{n\ell m}(\vec{r})$ are determined numerically on the grid extending far beyond the nanoshell border. Products of the basis functions $\phi_{n\ell m}$ are then used to construct full configuration-interaction (FCI) expansions $\Psi_{LS} = \sum_j \Phi_j$ of the symmetry- and spin-adapted two-electron configurations, where L and S are the total angular and total spin quantum numbers, respectively. The two-electron Hamiltonian, Eq. (4), is then diagonalized in the FCI basis set. As a result, we get two-particle wave functions $\Psi_{LS}(r_1, r_2)$ and energies $E^{(2S+1)L}$. We use a very large orbital basis set $\phi_{n\ell m}$ including the $n = 4$ lowest-lying orbitals

with $\ell = 0, 1$, the $n = 3$ lowest-lying orbitals with $\ell = 2, 3, 4, 5$ and the $n = 2$ lowest-lying orbitals with $\ell = 6, 7, 8$, this basis set being large enough to ensure by far the required accuracy.

From the wavefunction, we can define the *radial density* $\rho(r)$,

$$\rho(r) = 2 \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}')|^2 r^2 r'^2 \sin \theta \sin \theta' d\phi d\phi' d\theta d\theta' dr'. \quad (5)$$

Concerning excitons, as we are dealing with the fundamental exciton, which basically involves the fundamental $1S_e$ electron and $1S_{3/2}$ hole states [36, 37] and thus has a strong heavy-hole character, we employ the one-band model for the hole, as we have done for the electron. Furthermore, we disregard the electron-hole spin-exchange interaction that splits the optically active exciton ground state into several states,[36, 38, 39] the lowest of which is optically passive. Thus, the single-particle hole effective mass Schrödinger equation is the same as for the electron, Eq. (3), but the hole effective mass and confining potential should be inserted in it. As above, the radial parts of the exact single-particle eigenfunctions $\phi_{n\ell m}(\mathbf{r}_h)$ are determined numerically on the grid extending far beyond the nanoshell border. Hartree products of the basis functions $\phi_{n\ell m}(\mathbf{r}_e) \cdot \phi_{n'\ell'm'}(\mathbf{r}_h)$ are then used to construct full configuration-interaction (FCI) expansions $\Psi_{LM} = \sum_j \Phi_j$ of the symmetry-adapted e-h configurations, where L and M are the total and z -component angular quantum numbers, respectively.

The e-h Hamiltonian,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = H_e(\mathbf{r}_e) + H_h(\mathbf{r}_h) + V_c(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (6)$$

is then diagonalized in the FCI basis set. As a result, we get two-particle wave functions $\Psi_{LM}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ and energies $E(L)$. As above, we employ an orbital basis set $\phi_{n\ell m}$ including the $n = 4$ lowest-lying orbitals with $\ell = 0, 1$, the $n = 3$ lowest-lying orbitals with $\ell = 2, 3, 4, 5$ and the $n = 2$ lowest-lying orbitals with $\ell = 6, 7, 8$ (same for electron and holes). It is large enough to ensure by far the required accuracy.

Finally, from the wave function, we define the electron *radial density* $\rho(r_e)$,

$$\rho(r_e) = \int |\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)|^2 r_e^2 r_h^2 \sin \theta_e \sin \theta_h dr_h d\theta_e d\theta_h d\phi_e d\phi_h. \quad (7)$$

We now summarize the parameters employed in our calculations. Electron and hole effective mass and dielectric constant in air have obviously been taken as being unity, while in silica we have $m_e^* = 0.5$, $m_h^* = 10$, electroaffinity $\chi = 0.9$ eV and dielectric constant $\varepsilon = 4$, see ref. [27, 40, 41, 42, 43]. Since we cannot promote holes in air or a vacuum, we will assume an infinite height for the spatial confining barrier of a hole in the nanoshell. As for electrons, we consider the silica electroaffinity as being the confining barrier height.

2.3 Computational details

The radial part of the exact single-particle eigenfunctions are determined by solving Eq. (3) numerically in a grid. We discretize this differential equation using central finite differences, following the scheme proposed by Harrison,[44] which ensures the robustness of the method even for large changes in the effective mass across the interfaces. Since a part of the eigenstates are surface states, i.e. are mostly concentrated in a spherical shell about 1 nm thick, a very dense grid is required. We employ 500 points/nm, which is more than capable of rendering the required accuracy. The grid is extended at least 4 nm beyond the external radius of the nanoshell, the calculations being insensitive to further extension of the grid limit. All calculations employ the same grid. The discretization of Eq. (3) yields eigenvalue problems of asymmetric, huge, and sparse matrices. Energies and wave functions are obtained by means of diagonalization. To this end we use the Arnoldi solver[45] implemented in the ARPACK package.[46]

Extensive many-body calculations employing these mono-electronic eigenvectors are computationally unfeasible. Hence, out of the above eigenvectors, we built shorter vectors by selecting equally spaced points. We then checked that, using the same many-body basis set, the calculations employing 50, 25 and 10 point/nm yield the same results, within the required accuracy (differences in energy less than 0.1 meV). Therefore, the extensive many-body calculations have been carried out by employing these short single-particle vectors.

3 Results and discussion

3.1 The self-polarization potential

Electrons in image states feel the attractive force of the charge induced in the material even away from the surface, due to the extremely long-ranged Coulomb potential. As discussed in the previous section, the sharp drop in dielectric permittivity between a nanosphere and the surrounding air yields an image potential that is repulsive inside and attractive outside, and which may bind carriers in surface states. In accordance with Eq. (2), larger radii R bind more strongly. However, a sharp dielectric drop yields non-integrable Hamiltonian eigenvalue equations and should be replaced by a continuous variation of the dielectric constant within a lattice-constant range at the sphere border. The resulting $V_s(r)$ profile is continuous, also repulsive inside and attractive outside, with a narrow deep well by the sphere border. In Figs. 1b and 1c we plot the self-polarization V_s potentials corresponding to two silica nanospheres in air with radii $R = 5$ and 25 nm respectively. We can see that, as in the case of the sharp model, the attractive part of the potential decays faster as R diminishes. However, as the well depth is finite, this faster decay turns into a deeper well. Additionally, in the region $r < R$, V_s is more repulsive for small

values of R . As a result, larger radii R no longer bind more strongly.

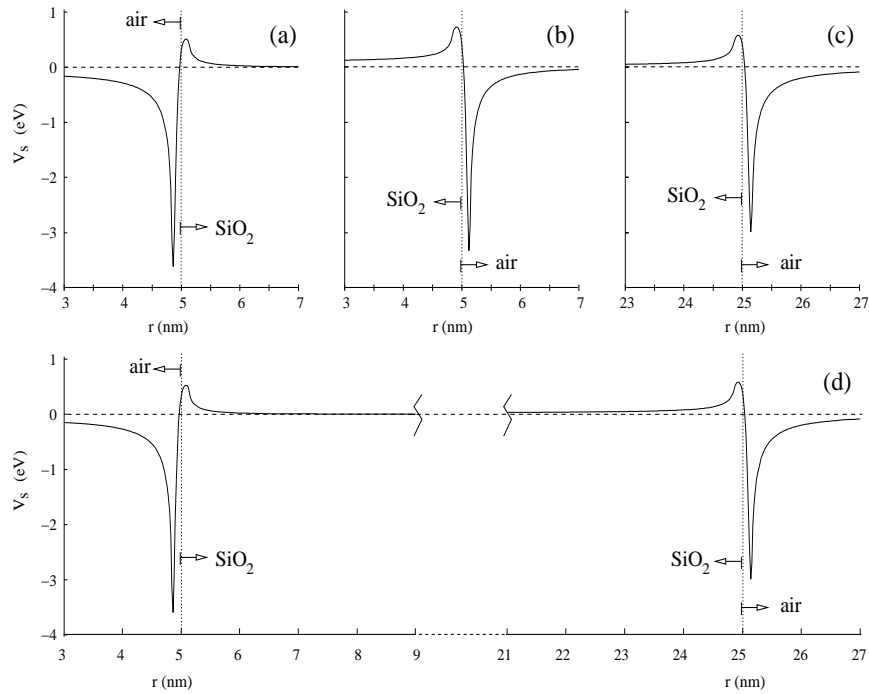


Figure 1: Self-polarization potential profiles V_s corresponding to: (a) an $R = 5$ nm silica nanocrystal in air; (b) an $R = 5$ nm air bubble in a silica matrix; (c) an $R = 25$ nm silica nanocrystal in air; and (d) a hollow silica nanosphere with $R_{in} = 5$ nm and $R_{out} = 25$ nm.

In order to conduct a deeper analysis of V_s in Figs. 1a and 1b we plot the self-polarization V_s potentials of an $R = 5$ nm air bubble in a silica matrix and that of an $R = 5$ nm silica nanocrystal, respectively. The figure is also completed with the self-polarization potential of a hollow silica nanosphere with $R_{in} = 5$ nm and $R_{out} = 25$ nm (Fig. 1d). In Figs. 1a and 1b we can see that V_s has a plateau in the region $0 < r < R$ that is attractive/repulsive in the air bubble/nanocrystal. Then, $V_s(r = 0) \neq 0$ while $V_s(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. The hollow sphere self-polarization potential, Fig. 1d, can be viewed approximately as a superposition of the two kinds of potentials mentioned above (Figs. 1a and 1c). As a result, the inner well of this double well potential turns out to be quite a lot more attractive than the external well, so that we can predict that an excess electron will be bound more strongly at the inner interface. Several open questions such

as whether the electron density of a surface one-electron state will be distributed in one or both wells, whether or not a second excess electron will be trapped in the same well as the first one, and whether the density distribution of the electron and hole of an exciton are influenced to a similar extent by V_s or not, will be addressed in the following sections.

3.2 Image surface states

In order to answer the questions posed at the end of the previous subsection, we have carried out a comprehensive study of single electron, two-electron, single hole and exciton states in silica nanoshells with internal radii R_{in} and shell thicknesses d both ranging from 2 to 28 nm. Many experimentally synthesized silica spherical shells fall within this range.[24, 30, 47] We deal with single carrier states first in order to investigate the single particle distribution, which is only determined by the interplay of spatial and self-polarization confining potentials. We will show that in a wide range of geometries the low-lying electron states are surface image states. The extremely high confining potential barrier acting on holes prevents this from being the case for them. As a second electron is introduced in the nanoshell, Coulomb interaction, including the interaction between each electron and the image charges induced by the other one, come into play. We will show that, despite the electron-electron repulsion, the surface ground state 1S_g only concentrates electronic density in the inner face of the nanoshell. Only some excited two-electron surface states show the electronic density simultaneously distributed in both faces. Finally, we will show that the hole distribution of the fundamental exciton is always volumetric while, in a large range of geometries, the electron concentrates at the inner interface of the nanoshell.

3.2.1 A single carrier in a nanoshell

Here we consider both single-electron and single-hole stationary states. The main difference between electron and hole density distributions in silica nanoshells comes from the different height of the potential barrier spatially confining either particle. Thus, while it is relatively low for electrons (0.9 eV), it is extremely high for holes. Since the deep self-polarization potential well is located in air, by the nanoshell borders, only electrons can build surface density distributions. We actually find that only the low-lying electron states are surface states. As for the low-lying part of the energy spectra, since the lack of silica in the central core of the nanoshell ($0 < r < R_{in}$) energetically favors the radial nodeless orbitals $\phi_{1,\ell m}$, we find that both for electrons and holes and for the entire range of geometries that have been studied, the low-lying states are radial nodeless $\phi_{1,\ell m}$ orbitals. The electron low-lying orbitals with a radial node, particularly the 2s orbital ($\phi_{2,0,0}$), find a source of energetic stabilization in the self-polarization potential wells, this not being the case for holes which are strongly confined within the nanoshell borders. Thus, in the case of the nanoshell that was calculated with the deepest self-polarization potential wells

($R_{in} = d = 2$ nm) the electron orbital sequence is $1s < 1p < 1d < 2s \dots$, while for holes the 2s orbital appears to be energetically less stable than at least the 1k orbital ($\phi_{1,s,m}$), 1k being the radial nodeless orbital with the largest ℓ calculated. As R_{in} increases and, consequently, the attractive wells of the self-polarization potential become shallower, this differential behavior between one-radial-node orbitals of electrons and holes vanishes. Thus, for $R_{in} \geq 22$ nm, both electron and hole 2s orbitals appear energetically more excited than the corresponding 1k orbital.

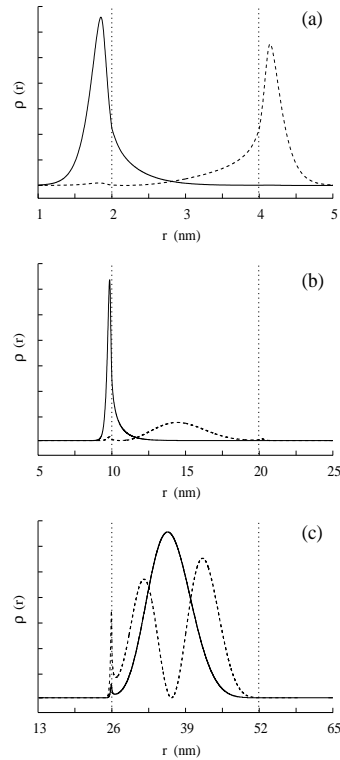


Figure 2: 1s (full line) and 2s (dashed line) electron radial density distributions in hollow silica nanospheres with an internal radius R_{in} and shell thickness d . (a) $R_{in} = d = 2$ nm; (b) $R_{in} = d = 10$ nm; and (c) $R_{in} = d = 26$ nm. Vertical dotted lines represent the nanoshell borders.

As pointed out above, only electrons can build surface states. Our calculations also reveal that basically only low-lying radial nodeless orbitals can come to the surface and, in such a case, their electronic density is concentrated in the inner nanoshell border. Also, orbitals with a radial node, particularly 2s, find a source of energetic stabilization in nanoshells with small radius and thickness. As an illustration,

in Fig. 2 we plot the electronic radial density distribution of the 1s and 2s orbitals of three different nanoshells with $R_{in} = d = 2$ nm, $R_{in} = d = 10$ nm and $R_{in} = d = 26$ nm, respectively. Interestingly, panel 2a shows that in the case of the smallest nanoshell ($R_{in} = d = 2$ nm) the 1s/2s orthogonality promotes the 2s electronic density to the external nanoshell surface.

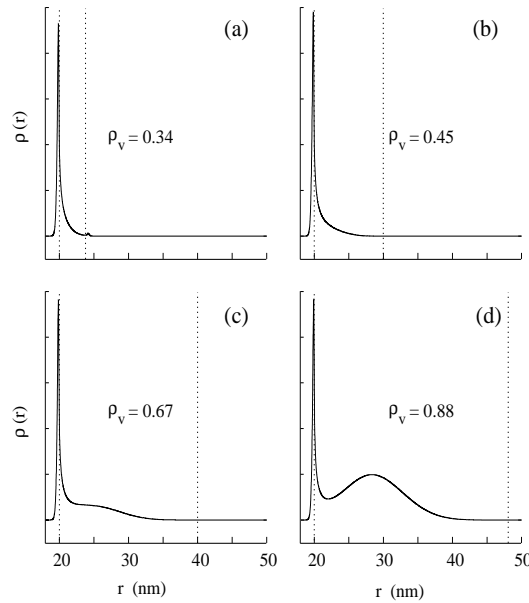


Figure 3: 1s radial density distributions in hollow silica nanospheres populated with a single electron and dimensions defined by an internal radius $R_{in} = 20$ nm and shell thicknesses (a) $d = 4$ nm; (b) $d = 10$ nm; (c) $d = 20$ nm; and (d) $d = 28$ nm. Vertical dotted lines represent the nanoshell borders, and ρ_v the amount of electronic density within the region $(R_{in} + \Delta, R_{in} + d - \Delta)$, where $\Delta = 1.5\text{\AA}$.

It has been reported [26] that the largest radius of a spherical air bubble in bulk silica that is able to trap electrons in surface states is about 13 nm. Our present calculations reveal that this trapping capability is enhanced in nanoshells. We find that an $R_{in} = 20$ nm nanoshell still draws quite a large amount of electronic density at the surface. Fig. 3 shows the 1s radial density distribution of several nanoshells with $R_{in} = 20$ nm and thickness $d = 4, 10, 20$ and 28 nm. We see that for $d = 10$ nm the nanoshell still has more than 50% of the ground state 1s electronic density at the surface, while this is not the case if $d > 20$ nm. The phase diagram is drawn in Fig. 4. Below the line (smaller radii and shell thicknesses) the electron builds surface ground states. Since no quantitative definition of surface state can be established, here we have assumed the following criterion. We calculate the amount of

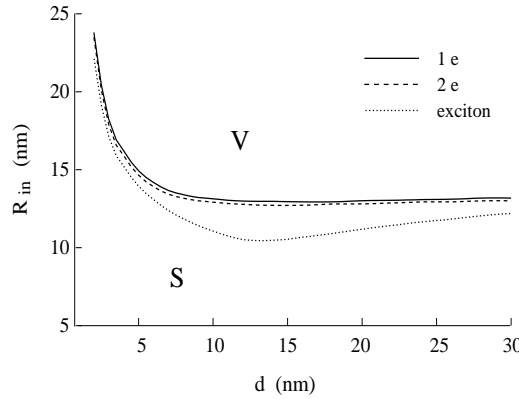


Figure 4: Electron density phase diagram of hollow silica nanospheres populated with a single electron (full line), an exciton (dotted line), and two electrons (dashed line) vs. the internal radius R_{in} and shell thickness d . S/V labels the region where the amount of electronic density close to the shell border is larger/smaller than 70%.

electronic density within the region $(R_{in} + \Delta, R_{in} + d - \Delta)$, where $\Delta = 1.5\text{\AA}$. If it is smaller than 0.3, i.e. 70% of the electronic density is close to the shell border, we define the state as a surface state. The diagram in Fig. 4 shows that surface trapping is larger as both the internal radius and thickness of the shell decrease. Shorter internal radii yield deeper self-polarization potentials, thus producing a larger energetic stabilization of surface states. Shorter shell thicknesses yield stronger confinement, thus energetically destabilizing the volume states to a larger extent. Figure 4 also reveals that beyond $d = 10$ nm the single-electron phase diagram border profile, $R_{in}(d)$, does not change by further increasing d , i.e. a further increase in the shell thickness does not produce a relevant energetic stabilization of volume states.

3.2.2 Two-electrons and excitons in a nanoshell

In this subsection we consider a second particle coming into the nanoshell. If the second excess particle is a hole, we know from previous sections that holes are so highly confined within the nanoshell that they cannot overcome the barrier and draw hole-surface-like distributions over the self-polarization potential well. The (positive) hole distribution of the exciton will therefore be volumetric. If the electron-hole attraction is disregarded, then, for a wide range of nanoshell radii and thicknesses, the (negative) electron distribution forms surface states. We have calculated the phase diagram for the electron distribution of an exciton when the electron-hole interaction is taken fully into account, see Eq. (6). Our calculations yield a phase diagram for the electron distribution of the fundamental exciton close to that of a single electron in the nanoshell (see Fig. 4). However, while the ground state single-electron phase diagram

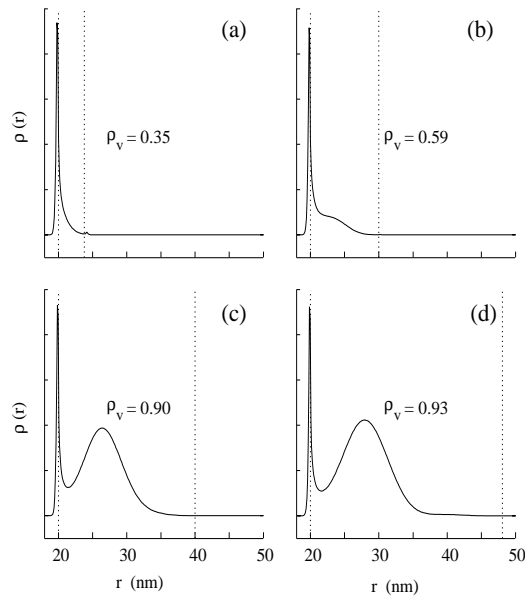


Figure 5: Electron radial density distribution of the exciton ground state in hollow silica nanospheres with dimensions defined by an internal radius $R_{in} = 20$ nm and shell thicknesses (a) $d = 4$ nm; (b) $d = 10$ nm; (c) $d = 20$ nm; and (d) $d = 28$ nm. The meaning of vertical dotted lines and ρ_v is the same as in Fig. 3.

border profile, $R_{in}(d)$, has an exponential-like decay, the corresponding profile for the electron distribution of the ground state exciton shows a shallow minimum at about $d = 14$ nm. The phase diagram border profile is now determined by two factors. On the one hand, we have the same single-electron factors yielding an exponential-like decay profile. As pointed out in the previous subsection and can be seen in Fig. 4, once a shell thickness of about $d = 10$ nm is reached, a further increase in d does not change the surface trapping radius $R_{in}(d)$. At this point, the many-body electron-hole attraction becomes relevant. Since the hole distribution is necessarily volumetric, the shorter the shell thickness is, the closer the electron and hole distributions are and the stronger the electron-hole attraction becomes. This many-body effect thus produces an increase in $R_{in}(d)$ vs. d . In other words, the trend of the phase diagram border $R_{in}(d)$ profile is determined by single-particle/many-body effects at short/large d values. As a result, a shallow minimum appears in such a profile at about $d = 14$ nm. In Fig. 5 we include the electron density distribution of a set of nanoshells with $R_{in} = 20$ nm and shell thicknesses $d = 4, 10, 20$ and 28 nm, in order to compare them to their partners in Fig. 3, which correspond to a single electron in the same nanoshells. As a whole, our results reveal that the presence of a (volume-distributed) hole has little influence on the surface electron state density distribution. This evidences, in turn, that the

monoelectronic potential image terms prevail over the many-body interactions as a driving force for the transition from volume to surface states, which is partially due to the screening of the bare Coulomb interaction by polarization charges.

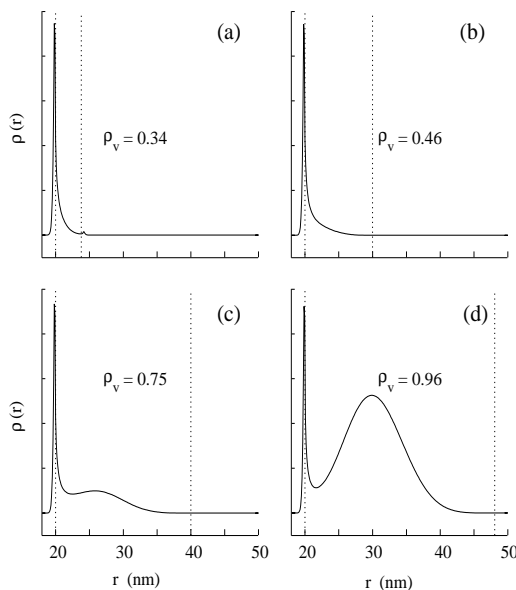


Figure 6: Electron radial density distribution of the two-electron ground state in hollow silica nanospheres with dimensions defined by an internal radius $R_{in}=20$ nm and shell thicknesses (a) $d=4$ nm; (b) $d=10$ nm; (c) $d=20$ nm; and (d) $d=28$ nm. The meaning of vertical dotted lines and ρ_v is the same as in Fig. 3.

We have also calculated the phase diagram for the ground state electron density of two electrons in a nanoshell. One early and surprising result is that we have not found phases in which the electron density is distributed fifty-fifty in volume and surface, or in either nanoshell surface (we found this last phase in some excited states of the two-electron system). The 1S_g ground state has only two phases. Namely, a phase where all density is volumetrically distributed and a second phase in which all density is located at the inner nanoshell border forming a surface state, this phase diagram being hardly distinguishable from that of a single electron in the nanoshell (see Fig. 4). In this case, the electron-electron interaction, which is particularly strong, leads to the formation of a Wigner-like distribution,[48] but does not promote one of the electrons from the deep self-polarization potential well at the inner nanoshell border to the volume, or to the shallow self-polarization potential well at the external border. In other words, although the electron density distribution is strongly modified as the second electron comes into play,

no relevant amount of electronic density is promoted into the nanoshell volume. The strongly correlated two-electron surface state has the electron density located over the deep self-polarization potential well at the inner nanoshell border in diametrically opposite sites. For the sake of completeness, in Fig. 6 we enclose the radial density distribution $\rho(r)$, Eq. (7), of the 1S_g two-electron ground state of a nanoshell with an internal radius $R_{in} = 20\text{nm}$ and several shell thicknesses $d = 4, 10, 20$ and 28 nm, in order to compare them with Figs. 3 and 5, which show the electron density distribution of a single electron and an exciton in the same nanoshells.

4 Concluding remarks

We have calculated single-particle, two-electron and exciton states of free-standing silica nanoshells for a wide range of internal radii and thicknesses. We have found that the sharp dielectric drop at the nanoshell border can lead to the formation of delocalized surface states. In such a case, only electronic density but not hole density come to the (internal) surface of the nanoshell. The phase diagrams of one-electron, two-electron and exciton ground states have been calculated. All three diagrams are quite similar, i.e. the second excess (positive or negative) particle has little effect on the position of the border separating volumetric and surface states in the phase diagram, which reveals the monoelectronic character of the driving force for the transition from volume to surface states.

Acknowledgments

Financial support from MEC-DGI project CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa project P1-1B2006-03 (Spain) is gratefully acknowledged. UJI grant is also acknowledged (JLM).

References

- [1] A. Mews, A. Eychemüller, M. Giersig, D. Schoos and H. Weller, *J. Phys. Chem.* **98**, 934 (1994).
- [2] A.P. Alivisatos, *Nature* **271**, 933 (1996).
- [3] A. Mews, A.V. Kadavanich, U. Banin and A.P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **53**, R13242 (1996).
- [4] D. Norris and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996).
- [5] R.B. Little, M.A. El-Sayed, G.W. Bryant and S. Burke, *J. Chem. Phys.* **114**, 1813 (2001).
- [6] C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic and J.J. Storhoff, *Nature* **382**, 607 (1996).
- [7] U. Banin, Y. Cao, D. Katz and O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).

- [8] Y. Cao and U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9692 (2000).
- [9] O. Millo, D. Katz, Y. Cao and U. Banin, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5751 (2001).
- [10] M. Braun, C. Burda and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5548 (2001).
- [11] M. Giersig, T. Ung, L.M. Liz-Marzan and P. Mulvaney, *Adv. Mater.* **9**, 570 (1997).
- [12] F. Caruso, *Adv. Mater.* **13**, 11 (2001).
- [13] T. Tirimoto, J.P. Reyes, K. Iwasaki, B. Pal, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi and B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 316 (2003).
- [14] S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky and F. Schüth, *Science* **273**, 768 (1996).
- [15] F. Caruso, R.A. Caruso and H. Mohwald, *Science* **282**, 1111 (1998).
- [16] P. Jiang, J.F. Bertone and V.L. Colvin, *Science* **291**, 453 (2001).
- [17] S.W. Kim, M. Kim, W.Y. Lee and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7642 (2002).
- [18] W. Li, X. Sha, W. Dong and Z. Wang, *Chem. Commun.* 2434 (2002).
- [19] Y. Li, J. Shi, Z. Hua, H. Chen, M. Ruan and D. Yan, *Nano Lett.* **3**, 609 (2003).
- [20] X. Xu and S.A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7940 (2004).
- [21] J.F. Chen, H.M. Ding, J.X. Wang and L. Shao, *Biomaterials* **25**, 723 (2004).
- [22] Y. Wang, L. Cai and Y. Xia, *Adv. Mater.* **17**, 473 (2005).
- [23] Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, X. Dong, J. Feng, M. Ruan and Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5083 (2005).
- [24] F. Teng, Z. Tian, G. Xiong and Z. Xu, *Catal. Today* **93-95**, 651 (2004).
- [25] J.L. Movilla, J. Planelles and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).
- [26] J. Planelles and J.L. Movilla, *Phys. Rev. B* **73**, 235350 (2006).
- [27] J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1785 (2000).
- [28] M. Chiesa, M.C. Paganini, E. Giamello, D.M. Murphy, C. Di Valentin and G. Pacchioni, *Acc. Chem. Res.* **39**, 861 (2006).
- [29] E.B. Bussmann, N. Zheng and C.C. Williams, *Nano Lett.* **6**, 2577 (2006).
- [30] Y. Le, M. Pu and J-F. Chen, *Mat. Res. Bull.* **41**, 1714 (2006).

- [31] L. Bányai, P. Gilliot, Y.Z. Huand and S.W. Koch, Phys. Rev. B **45**, 14136 (1992).
- [32] J.D. Jackson *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1962).
- [33] G. Bastard *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1988) ; J.P. Loehr *Physics of strained quantum well lasers* (Kluwer Academic cop., Boston, 1998).
- [34] P.G. Bolcatto and C.R. Proetto, J. Phys. Condens. Matt. **13**, 319 (2001); this model was previously employed in the case of quantum wells, see F. Stern, Phys. Rev. B **17**, 5009 (1978).
- [35] J.L. Movilla and J. Planelles, Comput. Phys. Commun. **170**, 144 (2005).
- [36] A.D. Yoffe *Advances in Physics* (Taylor and Francis, London, 2001, Vol. 50).
- [37] V.A. Fonoberov, E.P. Pokatilov and A.A. Balandin, Phys. Rev. B **66**, 085310 (2002).
- [38] F.A. Reboredo and A. Zunger, Phys. Rev. B **63**, 235314 (2001); A. Franceschetti, L.W. Wang, H. Fu and A. Zunger, Phys. Rev. B **58**, R13367 (1998).
- [39] K. Leung and K.B. Whaley, Phys. Rev. B **56**, 7455 (1997).
- [40] Z.A. Weinberg, J. Appl. Phys. **53**, 5052 (1982).
- [41] F. Gustini, P. Umari and P. Pasquarello, Microelectron. Eng. **72**, 299 (2004).
- [42] J.M. Ferreyra and C.R. Proetto, Phys. Rev. B **52**, R2309 (1995).
- [43] E.F. da Silva Jr, E.A. de Vasconcelos, B.D. Stošić, J.S. de Sousa, G.A. Farias and V.N. Freire, Mat. Sci. Eng. B **74**, 188 (2000).
- [44] P. Harrison *Quantum Wells, Wires and Dots* (Wiley, Chichester, 2001).
- [45] W.E. Arnoldi, Q. Appl. Math. **9**, 17 (1951); Y. Saad *Numerical Methods for Large Scale Eigenvalue Problems* (Halsted Press, New York, 1992); R. B. Morgan, Math. Comput. **65**, 1213 (1996).
- [46] R.B. Lehoucq, K. Maschhoff, D.C. Sorensen, P.A. Vu and C. Yang, *ARPACK: FORTRAN subroutines for solving large scale eigenvalue problems* (Release 2.1, available at <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK>); R. B. Lehoucq, D.C. Sorensen and C. Yang, *ARPACK Users Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods* (SIAM, Philadelphia, 1998).
- [47] Y. Le, J.-F. Chen, J.-X. Wang, L. Shao and W.-Ch. Wang, Mat. Lett. **58**, 2105 (2004); J.-F. Chen, J.-X. Wang, R.-J. Liu, L. Shao and L.-X. Wen, Inorg. Chem. Comm. **7**, 447 (2004). J.-F. Chen, Y.-H. Wang, F. Guo, X.-M. Wang and Ch. Zheng, Ind. Eng. Chem. Res. **39**, 948 (2000).

- [48] The formation of a Wigner-like distribution is revealed by calculations carried out (not shown) of the angular correlation density $Z(\theta) = N_Z |\Psi((r_{max}, 0, 0), (r_{max}, \theta, 0))|^2$, where r_{max} corresponds to the coordinate r of the $\rho(r)$ maximum and N_Z represents the appropriate normalization factor. See also Refs. [25, 49].
- [49] J.L. Movilla and J. Planelles, Phys. Rev. B **74**, 125322 (2006).

PHYSICAL REVIEW B 73, 035305 (2006)

From independent particles to Wigner localization in quantum dots: The effect of the dielectric environment

J. L. Movilla and J. Planelles*

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

W. Jaskólski

Instytut Fizyki UMK, Grudziądzka 5, 87-100 Toruń, Poland

(Received 11 October 2005; revised manuscript received 11 November 2005; published 9 January 2006)

The influence of image charges on the electron correlation in two-electron spherical quantum dots is investigated. The image charges induced by the dielectric mismatch between the quantum dot and the surrounding medium can induce a transition from volume to surface states, the latter being localized mainly in the self-polarization potential well. Coulomb interaction and correlation effects in these surface states depend strongly upon the ratio of dielectric constants: If $\epsilon_{\text{dot}} < \epsilon_{\text{out}}$ the bare electron-electron Coulomb interaction can be screened by the polarization terms, then, the kinetic energy dominates, the correlation energy becomes negligible and the electrons behave almost as independent particles. However, if $\epsilon_{\text{dot}} > \epsilon_{\text{out}}$ a strongly enhanced angular correlation can lead to the formation of a Wigner-type molecule even in the high electronic density and small dot-size regimes.

DOI: [10.1103/PhysRevB.73.035305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035305)

PACS number(s): 73.21.La, 73.22.-f, 73.20.-r, 71.45.Gm

Quantum dots are nanosize clusters of semiconductor material embedded in another semiconducting medium, in a glass dielectric matrix, aqueous solution or simply in air or a vacuum. In the continuous medium models, like, e.g., effective mass approximation, differences of the dielectric constants between quantum dot and surrounding medium lead to the appearance of surface image charges of any excess electrons (or holes) in the quantum dot. These charges yield self-polarization of carriers and polarization of the Coulomb interaction between them. As the result, the excess particles in quantum dots undergo the so-called dielectric confinement, which in extreme cases of large dielectric mismatch, can compete with the quantum size effect, strongly influencing the electronic and optical properties of quantum dots.

The influence of dielectric mismatch on the energy structure and optical properties of semiconductor nanocrystals have been studied for more than two decades,¹ beginning with the pioneering work by Brus.² The main numerical difficulty appears in the calculation of the self-energy. This is because the self-polarization potential is nonintegrable across the interface of the dielectric mismatch. The source of this divergence is the steplike dielectric constant profile at the quantum dot boundary. Several approximate solutions of this problem, as for example application of an infinite barrier at the dot boundary² or the regularization method,³ were addressed in the literature. An alternative solution has been proposed^{4,5} in which the steplike dielectric function is replaced by a continuous variation of dielectric constant within a thin layer (of the order of a lattice constant) located at the interface. The advantage of this model is that, contrary to the regularization method, it scales correctly with the size. A convenient rewriting of the resulting self-polarization potential, which eludes the low convergence and numerical inaccuracy coming from computational cutoff errors,^{6,7} has been successfully applied by us in the study of the influence of image charges on the donor impurity states in quantum dots.⁶⁻⁸

Two examples of the shape of the self-polarization potential are shown in Fig. 1. The potentials presented therein are calculated for two distinct cases studied later in this paper, namely (A) $\epsilon_{\text{dot}}=4$, $\epsilon_{\text{out}}=80$ and (B) $\epsilon_{\text{dot}}=4$, $\epsilon_{\text{out}}=1$. Either case represents a nanocrystal with a rather small dielectric constant (e.g., SiO₂) embedded in higher or lower permittivity media. In the first case the self-polarization potential has a weak repulsive character outside the quantum dot and forms a narrow, deep attractive well within the quantum dot, close to the interface. In the second case the weak repulsive potential arises inside the quantum dot, and the narrow, deep well also appears close to the surface, but now it is located in the surrounding medium (usually a barrier-acting medium). Depending upon the relative weight of spatial and dielectric confinements, a transition from volume to surface states induced by image charges may occur.⁹ In this paper we show that, although in both cases the electrons can be equally trapped in this narrow surface potential well leading to surfacelike states, the Coulomb interaction and the correlation effects are completely different in each case. It should be mentioned that the influence of dielectric mismatch on many-electron states and addition energy spectra in spherical quantum dots has been studied by several authors.⁹⁻¹¹ However, the majority of works were devoted to investigating only the case of $\epsilon_{\text{dot}} > \epsilon_{\text{out}}$ and, to our knowledge, a detailed investigation of the role of the self-energy and polarization effects on the electronic interaction and the correlation effects of spherical nanocrystals with a large dielectric mismatch has not been performed to date.

We investigate the role of image charges on the correlation effects in a system of two electrons in a spherical quantum dot in two distinct regimes, i.e., $\epsilon_{\text{dot}} < \epsilon_{\text{out}}$ and $\epsilon_{\text{dot}} > \epsilon_{\text{out}}$. In particular, when $\epsilon_{\text{dot}} \ll \epsilon_{\text{out}}$ [case (A) in Fig. 1] both electrons are trapped in the thin surface self-polarization potential. This is mainly due to the self-energy-induced localization of the mono-electronic ground ($n=1$, $\ell=0$) and sev-

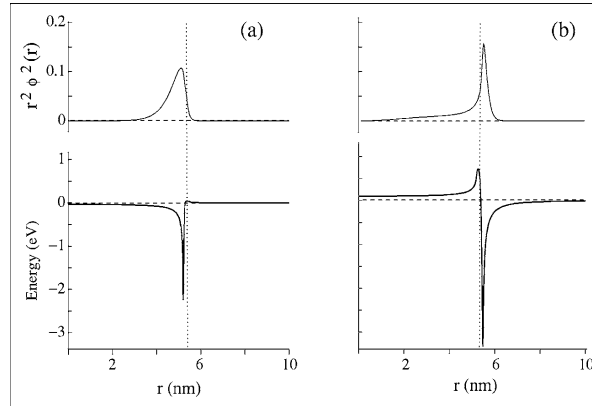


FIG. 1. Self-polarization potential (lower panel) for a $R = 53.5 \text{ \AA}$, $\epsilon_{\text{dot}} = 4$ quantum dot surrounded by (a) an $\epsilon_{\text{out}} = 80$ dielectric medium [case (A) in the text] and (b) an $\epsilon_{\text{out}} = 1$ dielectric medium [case (B) in the text]. The corresponding radial density of the one-electron ϕ_{1s} state for $m_{\text{dot}}^* = 0.5$, $m_{\text{out}}^* = 1$, $V_0 = 0.9 \text{ eV}$ is shown in the upper panel for each case. The vertical dotted line indicates the quantum dot edge.

erally energetically low-lying excited states ($n=1$, $\ell \neq 0$) in the deep, attractive well. We show that in these cases the bare Coulomb repulsion is almost totally screened by the polarization effects. As a consequence, the kinetic energy dominates, the correlation effects become negligible and both electrons behave almost as independent particles. In the second case, $\epsilon_{\text{dot}} > \epsilon_{\text{out}}$ [case (B) in Fig. 1], both electrons can equally be trapped in a surface self-polarization potential. However, now the Coulomb repulsion is not screened but enhanced. We show that in this case, the strong angular correlation between the electrons in the thin spherical self-energy well can lead to the formation of a Wigner-type molecule. The formation of Wigner molecules in two- and three-dimensional quantum dots in the absence of an external magnetic field has been related up until now with the low electron density and large quantum dot sizes.^{12–18} Here we demonstrate that it can be achieved in small quantum dots by the presence of image charges regardless of the electron density. In short, we show that by changing the dielectric constant of the environment, the behavior of the electrons in a quantum dot can be tuned between two limiting cases, that is, from almost independent particles to a Wigner-type localization. Since nowadays there is a widespread interest in developing the so-called *high-k* and *low-k* materials, this result may be of practical interest in developing nanoscopic devices which could operate in the dielectric confinement regime.

Our model consists of a spherical nanocrystal of radius $R = 53.5 \text{ \AA}$ and a dielectric constant $\epsilon_{\text{dot}} = 4$. The nanocrystal is surrounded by a medium with a dielectric constant ϵ_{out} . We work within the effective mass approximation and we consider only the conduction band states. The values of the effective mass inside and outside the nanocrystal are taken as $m_{\text{dot}}^* = 0.5$ and $m_{\text{out}}^* = 1$, respectively, and a potential barrier $V_0 = 0.9 \text{ eV}$ at the dot boundary is assumed.²⁰ Since we focus mainly on the influence of different dielectric environments on two-electron states of such systems, we do not consider any particular quantum dot material (although these parameters are close to those of SiO_2).

To account for two-electron states we first solve the one-

particle effective-mass Schrödinger equation including the self-energy potential. The radial parts of the exact single-particle eigenfunctions $\phi_{n\ell m}(\vec{r})$ are determined numerically on the grid extending far beyond the dot radius, R . Products of the basis functions $\phi_{n\ell m}$ are then used to construct configuration-interaction (CI) expansions $\Psi_{LS} = \sum_j \Phi_j$ of the symmetry- and spin-adapted two-electron configurations, where L and S are the total angular and total spin quantum numbers, respectively. The two-electron Hamiltonian containing Coulomb interaction and polarization terms⁵ is then diagonalized in the CI basis set. As a result, we get two-particle wave functions $\Psi_{LS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ and energies $E^{(2S+1)L}$. We use as many single-particle basis functions $\phi_{n\ell m}$ and as long a CI expansion as are needed to achieve convergence and the required accuracy.

From the wave function, we can define the radial pair density $P(r_1, r_2)$,

$$P(r_1, r_2) = 2 \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\phi_1 d\phi_2 d\theta_1 d\theta_2, \quad (1)$$

to study radial correlations, and the angular correlation density $Z(\theta)$,

$$Z(\theta) = N_Z |\Psi((r_{\text{max}}, 0, 0), (r_{\text{max}}, \theta, 0))|^2, \quad (2)$$

[with r_{max} corresponding to the coordinates $r_1 = r_2$ of the $P(r_1, r_2)$ maximum and N_Z represents the appropriate normalization factor], in order to study angular correlations.

Let us consider first the case of the nanocrystal surrounded by a medium of $\epsilon_{\text{out}} = 80$ [case (A)], i.e., a quantum dot embedded in a high permittivity environment. The self-energy potential compared to the barrier height is shown in Fig. 1(a). The figure also shows the radial density of the one-electron ϕ_{1s} state. The radial pair density, $P(r_1, r_2)$, of the two-electron ground state is displayed in Fig. 2(a). Both single and two-electron functions are strongly confined in a thin self-energy well at the quantum dot surface. For the sake of comparison, the radial pair density of the ground state of

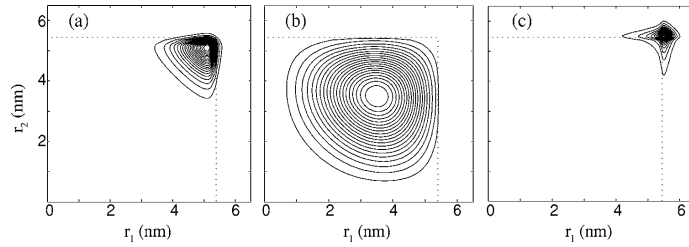


FIG. 2. Radial pair density $P(r_1, r_2)$ of the two-electron ground state for a $R=53.5$ Å, $\epsilon_{\text{dot}}=4$, $m_{\text{dot}}^*=0.5$, $m_{\text{out}}^*=1$, $V_0=0.9$ eV quantum dot for three different surrounding dielectric constants, (a) $\epsilon_{\text{out}}=80$, (b) $\epsilon_{\text{out}}=4$ (unpolarized dot), and (c) $\epsilon_{\text{out}}=1$. Dotted lines indicate the quantum dot edge.

the same nanocrystal, but surrounded by an environment with neither self-energy nor polarization effects ($\epsilon_{\text{out}}=\epsilon_{\text{dot}}=4$), is shown in Fig. 2(b). To account for the Coulomb interaction and the electron correlation effects, one should compare the ground state (1S_g) energy with the energy $E(1s^2)$ of the ground configuration of two independent, that is to say noninteracting, particles in the same quantum dot (see Table I). The result thus obtained, $\Delta E=E(^1S_g)-E(1s^2)=0.005$ eV, compared to $\Delta E=0.083$ eV that corresponds to the *unpolarized* quantum dot ($\epsilon_{\text{out}}=4$), is apparently surprising. Since, in the case of a nanocrystal embedded in high permittivity media, the attractive self-energy potential well appears on the quantum dot side of the interface and the one-particle wave functions have negligible tails in the surrounding spatial barrier-acting medium (where $\epsilon \neq \epsilon_{\text{dot}}$), it is possible to estimate bare Coulomb interaction and polarization effects separately. To this end, we calculate the energy of the ground state, $E_{BC}(^1S_g)$, of the two particles *only* interacting via the bare Coulomb term (with $\epsilon=\epsilon_{\text{dot}}=4$). The energy difference $E_{BC}(^1S_g)-E(1s^2)$ amounts to 0.049 eV. We then conclude that the bare Coulomb interaction is far from being negligible, but it is almost totally screened by the positive (stabilizing) polarization charges. As a result, the electrons in such a system can be viewed as almost independent particles with negligible correlation effects.²¹ This can also be seen by analyzing the coefficients in the CI expansion (Table I): the large-

est coefficient corresponds to the $1s^2$ configuration and amounts to 0.956. The next important configuration is $1p^2$ with a coefficient of 0.287, all other configurations being almost negligible.

Let us now consider case (B) of $\epsilon_{\text{out}}=1$, i.e., the same quantum dot embedded in a low permittivity medium like air or a vacuum. The radial density of the one-electron ϕ_{1s} state and the radial pair density of the ground two-electron state are presented in Figs. 1(b) and 2(c), respectively. As in the previous case, both single-particle and two-electron functions are also now strongly confined in a thin self-energy well at the quantum dot surface.²² However, in the present case, the total Coulomb interaction is quite large.²³ It amounts to $\Delta E=0.211$ eV.

The estimation of the polarization effects alone is not as straightforward in this case as in the previous one, because, as can be seen in Fig. 1(b), the low-lying one-electron wave functions are, to a relevant extent, localized in the barrier region where $\epsilon_{\text{out}} \neq \epsilon_{\text{dot}}$. One can, however, calculate $E_{BC}(^1S_g)$ using ϵ_{out} in the bare Coulomb term. The energy difference $E_{BC}(^1S_g)-E(1s^2)=0.159$ eV allows us to make an estimation of 0.052 eV for the extra unstabilization due to the surface-induced charges. To the contrary of what happen in case (A), in case (B) the image charges are negative and they enhance, instead of screening, the bare Coulomb interaction, and the correlation effects are now far from being negligible. The relevant CI coefficients obtained are displayed in Table I. We can see that the most important contribution comes from the $1p^2$ configuration. Next to it, the $1s^2$ configuration arises with a similar weight, the remaining contributions being far smaller. Since both the $1s$ and $1p$ one-electron functions are mainly localized in the thin surface self-energy well, the $1s^2$ and $1p^2$ configurations must undergo a strong angular correlation. We can see this by looking at the angular correlation density $Z(\theta)$ displayed in Fig. 3, which shows a comparison of $Z(\theta)$ corresponding to the two cases investigated in this paper and, additionally, the unpolarized quantum dot (i.e., $\epsilon_{\text{dot}}=\epsilon_{\text{out}}=4$). In Fig. 3 we can see a progressive angular localization of the electronic density. In case (A) $Z(\theta)$ is large in the whole θ domain, which reflects the independent dynamics of both electrons. The case of the unpolarized quantum dot represents the transition to case (B), where the probability of low or intermediate values of θ is very small, which can be viewed as a Wigner-type localization in the high electron density regime. It should be pointed out that the electron density localization is extremely strong in these cases since a high self-energy-induced radial localization also occurs [see Figs. 2(a) and 2(c)]. It should

TABLE I. Ground state total energy E_{TOT} , the same energy excluding polarization terms in the electron-electron interaction potential E_{BC} , and $1s^2$ configuration total energy E_{1s^2} (eV) of an $\epsilon_{\text{dot}}=4$, $R=53.5$ Å, spherical nanocrystal embedded in three different dielectric media (ϵ_{out}). The conduction band edge is taken as the origin of energy. The relevant coefficients of the corresponding CI expansions are also included.

	ϵ_{out}		
	80	4	1
E_{TOT}	-0.287	0.128	0.447
E_{BC}	-0.243	0.128	0.395
E_{1s^2}	-0.292	0.045	0.236
$c_0(1s^2)$	0.956	0.856	0.637
$c_1(1p^2)$	0.287	0.445	0.672
$c_2(1d^2)$			0.281
$c_3(1s2s)$		0.261	0.228

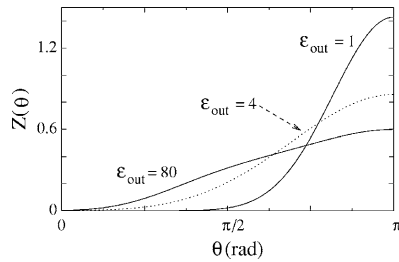


FIG. 3. Angular correlation density $Z(\theta)$ corresponding to the same cases as in Fig. 2.

also be stressed that the angular localization is certainly a correlation effect [it becomes important only in case (B) of high correlation], but the radial localization is mainly a mono-electronic effect coming from the strong localization in the self-polarization well of the energetically low-lying single-

particle eigenfunctions [radial localization is important in both cases (A) and (B), regardless of low/high correlation].

In summary, we have investigated the role of image charges on the correlation effects in a system of two electrons in a spherical quantum dot embedded in high ($\epsilon_{\text{out}}=80$) and low ($\epsilon_{\text{out}}=1$) permittivity media. Our findings show that a transition from almost independent particles to Wigner-type localization of the conduction band electrons may be attained by tuning an appropriate dielectric response of the surrounding medium.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from MEC-DGI Contract No. CTQ2004-02315/BQU, UJI-Bancaixa Contract No. P1-B2002-01 (Spain), and KBN-3T1104326 and PZB-MIN-008/P03/2003 (Poland) is gratefully acknowledged. A Spanish MECFD FPU grant is also acknowledged by one of the authors (J.L.M.).

*Electronic address: josep.planelles@exp.uji.es

¹L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).

²L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).

³L. Bányai, P. Gilliot, Y. Z. Hu, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **45**, 14136 (1992).

⁴F. Stern, *Phys. Rev. B* **17**, 5009 (1978).

⁵P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001).

⁶J. L. Movilla and J. Planelles, *Phys. Rev. B* **71**, 075319 (2005).

⁷J. L. Movilla and J. Planelles, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).

⁸J. L. Movilla, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and J. Planelles, *Phys. Rev. B* **72**, 153313 (2005).

⁹A. Orlandi, G. Goldoni, F. Mangui, and E. Molinari, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1302 (2002).

¹⁰A. Orlandi, M. Rontani, G. Goldoni, F. Manghi, and E. Molinari, *Phys. Rev. B* **63**, 045310 (2001).

¹¹A. Franceschetti, A. Williamson, and A. Zunger, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3398 (2000).

¹²S. M. Reimann, M. Koskinen, and M. Manninen, *Phys. Rev. B* **62**, 8108 (2000); R. Egger, W. Häusler, C. H. Mak, and H. Grabert, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3320 (1999).

¹³L. G. G. V. Dias da Silva and M. A. M. de Aguiar, *Phys. Rev. B* **66**, 165309 (2002).

¹⁴S. Bednarek, T. Chwiej, J. Adamowski, and B. Szafran, *Phys. Rev. B* **67**, 205316 (2003).

¹⁵A. Matulis and F. M. Peeters, *Solid State Commun.* **117**, 655 (2001).

¹⁶D. C. Thompson and A. Alavi, *Phys. Rev. B* **66**, 235118 (2002).

¹⁷A. V. Filinov, M. Bonitz, and Y. E. Lozovik, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3851 (2001).

¹⁸B. Szafran, S. Bednarek, and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **67**, 045311 (2003).

¹⁹V. A. Fonoberov, E. P. Pokatilov, and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **66**, 085310 (2002); L. Bányai, I. Galbraith, C. Ell, and H. Haug, *ibid.* **36**, 6099 (1987).

²⁰It should be pointed out that dielectric and spatial confinements are highly nonadditive (Ref. 6). In particular, a large V_0 would prevent the self-polarization potential to confine the electronic density at the QD border in case (B).

²¹We do not use the quantum-chemical definition of the correlation energy and the correlation effects. In this paper correlation is understood as the contribution of excited configurations to the exact wave function in comparison to the ground configuration ($1s^2$).

²²Despite this strong confinement, the system is, formally, in the weak confinement regime because the QD radius is larger than the effective Bohr radius a_B^* . An increasing of a_B^* , and therefore a formal transition to the strong confinement regime, while ϵ_{dot} remained constant, can be achieved by means of a severe decreasing of the effective mass. This would yield a severe increasing of the kinetic energy so that the image charges would eventually be unable to recover the Wigner molecule limit.

²³The enhancement of Coulomb interactions in systems embedded in low permittivity media is a well-known phenomenon (Refs. 1, 2, and 19). However, in our case, the enhancement is extremely high due to the fact that the electron density is strongly confined in a thin shell, just beyond the QD border, where the dielectric constant is unity.

PHYSICAL REVIEW B 76, 115312 (2007)

Theory of dielectrically induced surface excitonic states in spherical quantum dots

F. Rajadell, J. L. Movilla, M. Royo, and J. Planelles*

Departament de Química Física i Analítica, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 2 March 2007; published 12 September 2007)

The formation of quantum dot (QD) excitonic surface states induced by dielectric mismatch is theoretically explored in spherical nanocrystals embedded in very high and in very low permittivity media. It is found that the transition from volume to surface exciton states ($V \rightarrow S$) always parallels a sudden drop of exciton brightness if the QD is embedded in low dielectric constant media. This is not the case of a QD buried in high permittivity media. In this case, the $V \rightarrow S$ transition is monitored by a reduction in exciton brightness or not depending on the m_h^*/m_e^* ratio between the effective masses of electron and hole. The presence of a hydrogenic donor impurity at the QD center can drastically reduce the electron-hole density overlap and thus the excitonic binding energy and the drop of brightness that parallels the formation of surface states.

DOI: [10.1103/PhysRevB.76.115312](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.115312)

PACS number(s): 71.35.Cc, 73.21.La, 73.22.-f, 73.20.At

I. INTRODUCTION

Most of the active key components of modern information technologies rely on semiconductor devices with electronic or optoelectronic functions. It is believed that quantum bits, which are generic quantum mechanical two-level systems, will become the basic building blocks of this technology in the next future. One possible realization of these two-level systems is an exciton ground state in a quantum dot (QD).¹ The formation of QD excitons or electron-hole e - h pairs and e - h recombination leading to photoluminescence has received a great deal of attention in the literature.² A very interesting feature of semiconductor QDs spectra is the shift of excitonic peaks as compared to bulk values. This originates from two usually opposite contributions. On the one hand, the single-particle band gap is shifted to higher energies due to the quantum size effect. On the other hand, the Coulomb attraction between the e - h pair created by photoexcitation adds a redshift correction. Both corrections are size dependent and generally result in an overall blueshift of the optical band gap as compared to the bulk.³ Since the pioneering work by Brus,^{4,5} the influence of QD surface dielectric polarization on energy and density distribution of carriers has been taken into account for a proper comparison between theory and experiments. This surface polarization is especially strong for QDs in a glass matrix, liquid solution, air, or a vacuum, where the background dielectric constant of the QD and the surrounding medium are substantially different. Two contributions to the energy originate from the dielectric mismatch, namely, single-particle contributions coming from the interaction of carriers with their own induced charges (self-polarization energy) and two-particle contributions coming from the interaction of a carrier with the charge induced by the other one (polarization of the Coulomb interaction). By assuming infinitely (or very) high confinement barriers and steplike dielectric functions, the dielectric mismatch corrections on excitonic energies in spherical QDs almost totally cancel each other out.^{4,6-9} However, dielectric mismatch corrections on excitonic energies no longer cancel out if finite confining barrier heights are considered.¹⁰ Under specific conditions, the attractive self-polarization potential well originated from the dielectric mismatch is even able to

confine carriers in surface states.¹¹⁻¹⁵ Dielectrically induced exciton surface states in semiconductor QDs were predicted for the first time by Bányai *et al.*^{11,17} using a model where electron and hole are confined in a QD by a common low potential height barrier and have a large effective e - h mass ratio $m_h^*/m_e^*=10$, the QD being subject to a strong dielectric mismatch $\epsilon_{QD}/\epsilon_{out}=10$.

In this Brief Report, we explore the possible formation of excitonic surface states in two different situations, (i) a spherical QD in air, where the hole confining barrier height is much higher than the electron one, and (ii) a QD buried in a matrix with a higher dielectric constant (in this case, as is usual, we will assume that the confinement barrier height for holes is about 1/2 that corresponding to electrons). We will show that in both cases, a dielectric mismatch-induced transition from a volume to a surface state involving an optical band gap redshift (with respect to the case of no dielectric mismatch) can be reached under specific conditions. Relevant differences between the two cases are found. Thus, in case (i), only the electron can be confined in the self-polarization potential well, beyond the QD border. However, the hole, despite its heavier mass, as it is subject to a higher confining barrier, cannot overcome the spatial confinement and remains within the QD but close to the border due to the e - h attraction. The transition from volume to surface states can be monitored in this case by a sudden change in the overlap between electron and hole wave functions, i.e., by a decrease in the exciton brightness. A quite different situation holds in case (ii) because the self-polarization potential well is now located on the inner side of the QD border so that no spatial confining barrier prevents localization of particles in it. In this case, we find that the transition from volume to surface states can be monitored by a reduction in the excitonic brightness or not, depending on the m_h^*/m_e^* ratio. In addition, the influence of an on-center shallow donor impurity on the binding energy and oscillator strength of the fundamental exciton is also addressed. It results in an almost total suppression of binding and brightness.

II. THEORY AND COMPUTATIONAL DETAILS

We deal with the fundamental exciton of spherical QDs. It has been reported^{2,16} that this exciton basically involves the

RAJADELL *et al.*PHYSICAL REVIEW B **76**, 115312 (2007)

fundamental $1S_e$ electron and $1S_{3/2}$ hole states. Then, the hole in the fundamental exciton has a strong heavy-hole character, being well described by the one-band model. The missing small contribution of the light holes in the exciton configuration interaction (CI) expansion is expected to be negligible. This simplification on the hole description leads to a computational workable approach. Also, the electron-hole spin-exchange interaction that splits the optically active exciton ground state into a few states,^{2,18,19} the lowest of which is optically passive, has been neglected in the present study. Then, to account for excitonic states, we first solve the one-particle effective-mass Schrödinger equation,

$$H = -\frac{1}{2} \nabla \left[\frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right] + V(\mathbf{r}) + V_s(\mathbf{r}), \quad (1)$$

where the first term is the generalized kinetic energy operator, $V(\mathbf{r})$ represents the spatial confining potential, and $V_s(\mathbf{r})$ stands for the self-polarization potential. The calculation of this potential is carried out by employing a dielectric function profile that changes smoothly within a thin interface (of the order of a lattice constant) between the semiconductor QD and its surroundings.^{10,20} This approach bypasses the (unphysical) self-polarization potential divergences that arise at the interface when a steplike dielectric profile is employed^{17,21} and avoids the lack of size scaling of the non-divergent regularization method.^{11,17}

The radial parts of the exact single-particle eigenfunctions $\phi_{n\ell m}(\mathbf{r}_{e/h})$ are determined numerically on the grid extending far beyond the dot radius R . Hartree products of the basis functions $\phi_{n\ell m}(\mathbf{r}_e) \cdot \phi_{n'\ell'm'}(\mathbf{r}_h)$ are then used to construct CI expansions $\Psi_{LM} = \sum_j \Phi_j$ of the symmetry-adapted e - h configurations, where L and M are the total and z -component angular quantum numbers, respectively. The e - h Hamiltonian containing Coulomb interaction and polarization terms¹⁰ is then diagonalized in the CI basis set. As a result, we get two-particle wave functions $\Psi_{LM}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ and energies $E(L)$. We carry out full CI employing a very large orbital basis set $\phi_{n\ell m}$ including the $n=4$ lowest-lying orbitals with $\ell=0, 1, 2$ and the $n=3$ lowest-lying orbitals with $\ell=3, 4, 5, 6$. The same basis set is employed for electron and holes, this basis set being by far larger than that required to achieve the accuracy shown in the figures.

From the wave function, we can define the electron *radial density* $P(r_e)$,

$$P(r_e) = \int |\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)|^2 r_e^2 r_h^2 \sin \theta_e \sin \theta_h dr_h d\theta_e d\theta_h d\phi_e d\phi_h, \quad (2)$$

the hole *radial density* $P(r_h)$ in a similar way, and the e - h overlap S_{e-h}^2 ,

$$S_{e-h}^2 = \left| \int \Psi(\mathbf{r}_e = \mathbf{r}_h = \mathbf{r}) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \right|^2, \quad (3)$$

which is proportional to the oscillator strength of the electron-hole state.^{16,22–24}

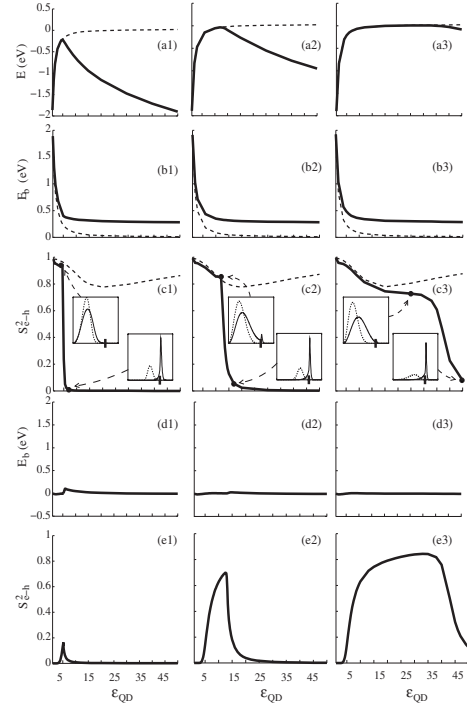


FIG. 1. Excitonic E and binding E_b energies and e - h overlap S_{e-h}^2 of a $R=5$ nm, $m_{e,QD}^*=0.5$, $m_{h,QD}^*=10$ freestanding QD with a confining barrier height V_e of 1 eV [(a1), (b1), and (c1)], 2 eV [(a2), (b2), (c2)], and 3 eV [(c1), (c2), (c3)], as a function of the QD dielectric constant ϵ_{QD} . Solid (dashed) lines include (exclude) dielectric polarization effects. Insets: electron (solid line) and hole (dotted line) radial density distributions [Eq. (2)] (the QD border is indicated by a tick in the horizontal axis). Panels (d1)–(d3) and (e1)–(e3) correspond to (b1)–(b3) and (c1)–(c3) when a hydrogenic donor impurity is located at the QD center.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Case (i): QD in air or a vacuum. We first investigate the role of image charges on the excitonic properties of a freestanding QD. Our model consists of a spherical $R=5$ nm radius nanocrystal. We employ the following parameters:²⁵ $m_{e,QD}^*=0.5$, $m_{e,out}^*=m_{h,out}^*=1$, $m_{h,QD}^*=10$, and $\epsilon_{out}=1$. Since we cannot promote holes into a vacuum, we will assume an infinite height for the spatial confining barrier of a hole when a QD is in air or a vacuum. As for electrons, we consider the QD electroaffinity as the barrier height V_e .

We have carried out three series of calculations of the overlap S_{e-h}^2 and excitonic E and binding E_b energies²⁶ vs ϵ_{QD} ranging from 1 up to 50, corresponding to $V_e=1, 2$, and 3 eV. The results are summarized in Fig. 1, together with partner calculations with $\epsilon_{out}=\epsilon_{QD}$, i.e., in the absence of

dielectric mismatch effects, that will help to analyze the obtained results.

Figures 1(c1)–1(c3) show sudden changes of e - h overlap S_{e-h}^2 that parallel the transition from volume to surface exciton states, as can be seen in the corresponding insets. This transition is also reflected as a change of sign of the slope in the excitonic energy vs ϵ_{QD} profile [Figs. 1(a1)–1(a3)], while it is not reflected in the binding energy plots [Figs. 1(b1)–1(b3)], whose profile vs ϵ_{QD} is very smooth. Differences between polarized and unpolarized excitonic energies [see Figs. 1(a1)–1(a3)] basically reflect self-polarization effects, while differences between polarized and unpolarized binding energies [see Figs. 1(b1)–1(b3)] essentially show the influence of the polarization of the Coulomb interaction, as we have verified in a series of calculations (not shown). Our results are an extreme example denying the cancellation of single- and two-particle polarization contributions to the excitonic energy. Also, they lead to the conclusion that the main effect of single-particle self-polarization is the production of a redshift in the optical band gap, while the polarization of the Coulomb interaction basically enhances the exciton binding energy. Figure 1 additionally reveals that the conditions for the QD materials to yield exciton surface states when the QD is in air or a vacuum are rather severe, namely, quite low electroaffinity χ and not very light electron effective mass m_e^* . Not many semiconductors can fulfill this requirement. We may mention SiO₂ as a possible candidate ($m_e^*=0.5$, $\chi=0.9$ eV, $\epsilon=4$, and $m_h^*=10$, see Refs. 27–30).

Next, we study the same QD doped with a hydrogenic donor impurity at its center. This impurity exerts the most relevant influence for low values of the dielectric constant by binding the electron while repelling the hole, thus leading to a drop in excitonic binding energy³¹ and brightness [see panels (d1)–(d3) and (e1)–(e3) in Fig. 1]. Our calculations also reveal that the heavier the electron effective mass is, the closer its density distribution bound to the impurity site is. Accordingly, an acceptor impurity attracts the heavier hole very close to the QD center and creates an effective neutral entity that leads the electron to behave as an almost independent particle in the QD.

Case (ii): QD embedded in a medium with a larger dielectric constant. We consider, as above, a spherical 5 nm radius QD defined by the following parameters: $m_{e,QD}^*=0.5$, $\epsilon_{QD}=4$, $V_e=1$ eV, and $V_h=0.5$ eV, the ratio V_e/V_h simulating typical alignments of different materials. Two different effective masses for holes have been considered, namely, $m_{h,QD}^*=1$ and 10, slightly and much heavier than $m_{e,QD}^*$, respectively. This QD is embedded in a fictitious medium with a dielectric constant ranging from $\epsilon_{out}=\epsilon_{QD}$ up to $\epsilon_{out}=50$. The effective masses in this medium are assumed to be the same as in the QD since we have no criterion to assign them.

The key difference with respect to the previous case (i) of a QD in air is that now, the self-polarization potential has the attractive well located on the inner side of the QD border. Then, both particles can be confined in it, the heavier particle being more strongly attracted by this well due to its smaller kinetic energy. This is in contrast with the above case (i) where the hole (the heavier particle) was unable to overcome its large confining potential barrier, while the electron (the

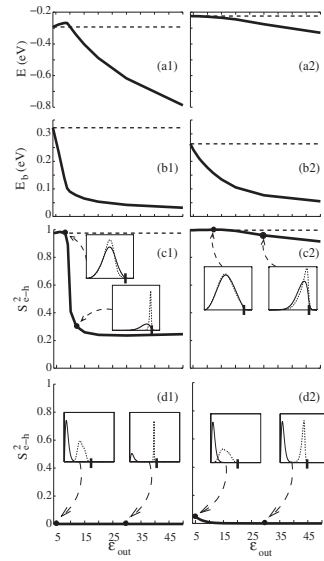


FIG. 2. Same as Fig. 1 but for a $R=5$ nm, $\epsilon_{QD}=4$ QD with $V_e=1$ eV, $V_h=0.5$ eV, and $m_{e,QD}^*=0.5$, and two different hole effective masses, namely, $m_{h,QD}^*=10$ [(a1), (b1), and (c1)] and $m_{h,QD}^*=1$ [(a2), (b2), and (c2)], as a function of the dielectric constant of the environment ϵ_{out} . Panels (d1) and (d2) correspond to (c1) and (c2) when a hydrogenic donor impurity is located at the QD center.

lighter particle), confined by a shorter wall, could jump to the self-polarization potential well. Indeed, in case (ii), our exploratory single-particle calculations vs ϵ_{out} showed a gradual localization of the carriers in the self-polarization well, facing three different phases: namely, phase 1 (low ϵ_{out}) corresponding to volumetrically distributed electron and hole, phase 2 (intermediate ϵ_{out}) where the electronic density distribution is still volumetric while the hole forms a surface state, and phase 3 (large ϵ_{out}) in which both electron and hole are located in the surface well. However, as the strong e - h attraction ($\epsilon_{QD}=4$) is incorporated into the CI calculation, phase 2 drops out.³² Thus, only two phases are encountered, in which both particles show volumetric or facial distributions simultaneously. This is shown in Fig. 2, which shows the overlap S_{e-h}^2 , excitonic E , and binding E_b energies of the considered QD with $m_{h,QD}^*=1$ and 10 vs ϵ_{out} ranging from $\epsilon_{out}=\epsilon_{QD}$ up to $\epsilon_{out}=50$. The quantitative differences in excitonic and binding energies in either case are a direct consequence of the quite different kinetic energy of the hole. Both cases show, however, similar qualitative trends (increasing band gap redshift and decreasing E_b vs an increasing dielectric mismatch), which is in turn similar to the behavior already shown for a QD in air (see Fig. 1). A relevant difference arises in the overlap vs ϵ_{out} profile. While Fig. 2(c1) ($m_{h,QD}^*=10$) resembles Figs. 1(c1)–1(c3), in which the transition from volume to surface excitonic states involves a sudden S_{e-h}^2 drop and therefore a sudden reduction in the

exciton brightness, this is not the case in Fig. 2(c2) ($m_{h,QD}^* = 1$). Since in the present case (ii) the transition from volume to surface state holds simultaneously for electron and hole, one may expect profiles like Fig. 2(c2), revealing an almost constant overlap vs ϵ_{out} . Then, the plot in Fig. 2(c1) looks like an anomaly that deserves an explanation. Indeed, the parameters $m_e^* = 0.5$, $m_h^* = 10$, $R = 5$ nm, and $\epsilon_{QD} = 4$ yield quite a small effective Bohr radius, thus revealing that both electron and hole are in the weak confinement regime, the (volumetric) electron and hole density distributions being similar [see insets in Fig. 2(c1)]. However, once the trapping of particles in the narrow, deep self-polarization potential well occurs, both particles feel different spatial confinement. The heavier particle becomes strongly localized in the well, whereas the lighter one has a relevant leaking outside it [see insets in Fig. 2(c1)], yielding as a result a smaller overlap. In other words, in contrast to case (i) where the transition from volume to surface states always parallels a sudden decrease in brightness, in case (ii), this transition only has relevant brightness impact for QD materials with large m_h^*/m_e^* ratios.

Also, the influence of a hydrogenic donor impurity is addressed. As above, it attracts the electron toward the QD center and repels the hole [see Figs. 2(d1) and 2(d2)], resulting in a negligible binding energy and a strong reduction in oscillator strength.

In a last series of calculations, we explore the possibility of surface exciton formation in QDs built of higher dielectric constant materials. Now we set, as above, $R = 5$ nm, $m_e^* = 0.5$, $m_h^* = 1$ and 10, $V_e = 1$ eV, and $V_h = 0.5$ eV. The permittivity of the external medium is set very high, $\epsilon_{out} = 100$, and we calculate the e - h overlap S_{e-h}^2 and binding energy E_b vs ϵ_{QD} . The results are shown in Fig. 3. As previously discussed, sudden changes in overlap reflecting transition from volume to surface exciton states only occur for large m_h^*/m_e^* ratios. As can be seen in Fig. 3(b1) (corresponding to a large m_h^*/m_e^* ratio), small (large) ϵ_{QD} values yield surface (volume) excitonic states with small (large) overlaps, in agreement with previous reasoning. However, intermediate ϵ_{QD} values are characterized by extremely small overlaps that parallel an anomalous minimum in the binding energy [Fig. 3(a1)]. This behavior occurs because, in this range of QD dielectric constants, the electron and hole single-particle densities are distributed as in the above mentioned phase 2, but now the e - h Coulomb attraction is not strong enough to drop phase 2 out, so we get a “broken” exciton in which the hole is localized in the self-polarization potential well, whereas the electron spreads over the whole QD volume [see insets in Fig. 3(b1)]. The small overlap and the decrease in the exciton binding energy are a direct consequence of the e - h spatial separation in this phase, which does not exist [see Figs. 3(a2) and 3(b2)] unless the effective masses of electron and hole are very dissimilar. Finally, Figs. 3(c1) and 3(c2) show the influence of a hydrogenic donor impurity located at the QD center. We see that the (D^+, X) exciton can approximately be described as $D^0 + h$, i.e., a neutral electron-impurity pair and an almost

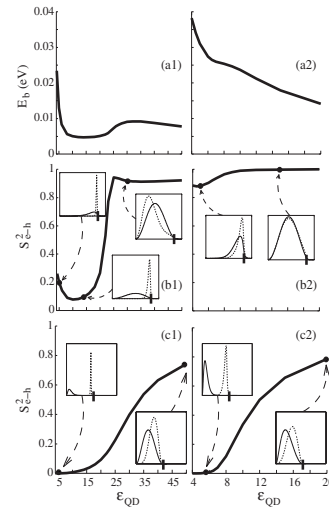


FIG. 3. Binding energy E_b and e - h overlap S_{e-h}^2 of a $R = 5$ nm QD with $V_e = 1$ eV, $V_h = 0.5$ eV, and $m_{e,QD}^* = 0.5$, and two different hole effective masses, namely, $m_{h,QD}^* = 10$ [(a1) and (b1)] and $m_{h,QD}^* = 1$ [(a2) and (b2)], as a function of ϵ_{QD} for a fixed $\epsilon_{out} = 100$. Insets: same criterion as in Fig. 1. Panels (c1) and (c2) correspond to (b1) and (b2) when a hydrogenic donor impurity is located at the QD center.

independent hole, as it is revealed by the negligible binding energy calculated.

IV. CONCLUDING REMARKS

We have shown that the dielectric properties of the QD environment can strongly influence the brightness of confined excitons, as well as excitonic and binding energies, due to the formation of surface states. While a sudden decrease in exciton brightness parallels the formation of surface excitons in the case of a QD in air or a vacuum, only QD materials with a large m_h^*/m_e^* ratio present a considerable reduction in exciton brightness when the QD is buried in a large dielectric constant medium. Our calculations also reveal³³ that the conditions to reach surface exciton states in this last case are less severe than if the QD is surrounded by air or a vacuum. A shallow donor impurity located at the QD center leads to an almost total suppression of exciton binding and brightness.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from MEC-DGI Project No. CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa Project No. P1-1B2006-03 (Spain) is gratefully acknowledged. UJI (J.L.M.) and Generalitat Valenciana FPI (M.R.) grants are also acknowledged.

*josep.planelles@qfa.uji.es

- ¹A. Zrenner, S. Stuffer, P. Ester, S. Michaelis de Vasconcellos, M. Hübnner, and M. Bichler, *Phys. Status Solidi B* **243**, 3696 (2006).
- ²A. D. Yoffe, *Advances in Physics* (Taylor & Francis, London, 2001), Vol. 50.
- ³J. M. Ferreyra and C. R. Proetto, *Phys. Rev. B* **60**, 10672 (1999).
- ⁴L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- ⁵L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- ⁶M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3415 (1995).
- ⁷P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *Phys. Rev. B* **59**, 12487 (1999).
- ⁸A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, and S. Ghosh, *Phys. Rev. B* **71**, 115327 (2005).
- ⁹A. Franceschetti, A. Williamson, and A. Zunger, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3398 (2000).
- ¹⁰P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001).
- ¹¹L. Bányai, P. Gilliot, Y. Z. Hu, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **45**, 14136 (1992).
- ¹²A. Orlandi *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1302 (2002).
- ¹³J. L. Movilla, J. Planelles, and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).
- ¹⁴J. Planelles and J. L. Movilla, *Phys. Rev. B* **73**, 235350 (2006).
- ¹⁵J. L. Movilla and J. Planelles, *Phys. Rev. B* **74**, 125322 (2006).
- ¹⁶V. A. Fonoberov, E. P. Pokatilov, and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **66**, 085310 (2002).
- ¹⁷L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).
- ¹⁸F. A. Rebrodo and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **63**, 235314 (2001); A. Franceschetti, L. W. Wang, H. Fu, and A. Zunger, *ibid.* **58**, R13367 (1998).
- ¹⁹K. Leung and K. B. Whaley, *Phys. Rev. B* **56**, 7455 (1997).
- ²⁰J. L. Movilla and J. Planelles, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).
- ²¹F. Stern, *Phys. Rev. B* **17**, 5009 (1978).
- ²²J. Climente, J. Planelles, W. Jaskólski, and J. I. Aliaga, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3593 (2003).
- ²³G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1988).
- ²⁴J. P. Loehr, *Physics of Strained Quantum Well Lasers* (Kluwer Academic, Boston, 1998).
- ²⁵We do not consider any particular QD material, although these parameters are close to those of SiO₂.
- ²⁶The excitonic energy gives us the shift of the optical band gap. The binding energy is calculated by subtracting the excitonic energy to the ground single-particle electron and hole energies.
- ²⁷Z. A. Weinberg, *J. Appl. Phys.* **53**, 5052 (1982).
- ²⁸F. Gustini, P. Umari, and P. Pasquarello, *Microelectron. Eng.* **72**, 299 (2004).
- ²⁹J. M. Ferreyra and C. R. Proetto, *Phys. Rev. B* **52**, R2309 (1995).
- ³⁰E. F. da Silva, Jr., E. A. de Vasconcelos, B. D. Stošić, J. S. de Sousa, G. A. Farias, and V. N. Freire, *Mater. Sci. Eng., B* **74**, 188 (2000).
- ³¹We define binding energy in the presence of a hydrogenic impurity $E_b(D^+, X)$ as in W. Xie, *Phys. Lett. A* **270**, 343 (2000), i.e., $E_b(D^+, X) = E(D^0) + E_h - E(D^+, X)$, where $E(D^+, X)$ is the energy of the exciton in the doped QD, E_h the lowest level of a hole in the QD without impurity, and $E(D^0)$ the ground state of an electron in the doped QD.
- ³²For QD dielectric constants of the order of $\epsilon_{QD}=4$, we can only get a phase 2 or “broken” exciton if the electron is in an extremely strong confinement regime (that we may get using a very light effective mass) while the regime of confinement for the hole is weak. In such a case, the CI calculations reveal only two phases in which the electron is always volumetric and the hole is either volumetric or facial, depending on ϵ_{out} .
- ³³A 5 nm radius QD embedded in an $\epsilon_{out}=100$ medium presents a superficial excitonic ground state if $\epsilon_{QD} < 20$ ($m_e^*=0.5$, $m_h^*=10$), $\epsilon_{QD} < 7$ ($m_e^*=0.5$, $m_h^*=1$), and $\epsilon_{QD} < 11$ ($m_e^*=0.2$, $m_h^*=2$).

PHYSICAL REVIEW B 74, 125322 (2006)

Dielectric mismatch effects in two-electron zero-dimensional nanosystems

J. L. Movilla and J. Planelles*

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 15 June 2006; published 29 September 2006)

Two-electron Coulomb interaction and correlation effects in several spherically symmetric zero-dimensional semiconductor heterostructures are investigated in the large dielectric mismatch regime. Specifically, a semiconductor quantum dot (QD) embedded in air or a vacuum, an air-filled nanocavity in a semiconductor matrix, and a weakly confined D^- center (two electrons bounded to a hydrogenic donor impurity in a QD embedded in air). A strong self-polarization-induced radial localization of the electronic density at the heterojunction interface yields surface states. In these states, the polarization of the electron-electron interaction strongly affects dynamics. For a low dielectric constant of the semiconductor building material, Wigner-like localization of the electronic density occurs. As we increase the dielectric constant, it is gradually suppressed. We prove that this gradual suppression is originated by the enhanced strength of the polarization potential accompanying the increase in permittivity. Additionally, in the presence of a weakly confined D^- center in a QD, a transition phase from volume to surface states takes place. It is characterized, in a wide range of quantum dot radii, by a strong ground state reconstruction and a zero D^- binding energy.

DOI: [10.1103/PhysRevB.74.125322](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.125322)

PACS number(s): 73.21.La, 73.22.-f, 73.20-r, 71.55.-i

I. INTRODUCTION

The effects that dielectric confinement produces on the optical and transport properties of semiconductor heterostructures have been the object of a large amount of theoretical and experimental work.¹⁻¹¹ These effects are specially relevant in semiconductor zero-dimensional heterostructures (quantum dots, QDs),¹² particularly when the surrounding medium is characterized by a low dielectric response, such as organic polymers, air or a vacuum. Therefore, colloidal semiconductor nanocrystals synthesized by so-called wet chemistry are the proper candidates to undergo the largest dielectric effects, as they usually have small sizes (from 1 to several tens of nanometers) and can be easily isolated and redispersed in the desired medium.¹³⁻¹⁸

Among the theoretical approaches describing the electronic structure of QDs, methods based on the so-called envelope function approximation [or effective mass approach (EMA)] are the most commonly employed.^{19,20} Within this approximation the wave-function is factorized as a product of cell-periodic and smooth envelope functions. Next, details of the unit cell are integrated, yielding differential equations for the envelope functions. They are mathematically identical to the Schrödinger equation, but with all microscopic details of the unit cell averaged in their parameters, such as the electron effective mass for electrons and the Luttinger parameter for holes. Indeed, EMA has proved to yield reliable results even in multishell QDs with layers as thin as a single monolayer.^{21,22}

The macroscopiclike description of EMA implicitly assumes the screening of carriers by the macroscopic dielectric constant of the medium where they are located. Therefore, if carriers are confined in a QD embedded in a dielectrically mismatched matrix, according to the electrostatics of continuous media, surface polarization-induced image charges of any excess carriers in the dot should appear.²³ The influence of these image charges on the electronic structure of homogeneous spherical quantum dots is described in the pio-

neering papers by Brus.^{2,24} Thus, two new contributions to the energy of confined carriers arise as the consequence of the dielectric mismatch. On the one hand, there is a single-particle contribution coming from the interaction of carriers with their own induced charges (self-polarization energy), and, on the other hand, there are two-particle contributions coming from the interaction of a carrier with the charge induced by the other one (polarization of the Coulomb interaction).

By assuming infinitely high confinement barriers and steplike dielectric functions, it was proved that dielectric mismatch corrections on excitonic energies in spherical QDs almost totally cancelled each other out.^{2,25,26} Coulombic effects being reduced to simple bare electron-hole attraction. The problem of finite barriers and a steplike profile for the dielectric function is quite a lot more involved. This is due to the fact that the self-energy of the partially confined particle diverges, yielding a non-integrable Schrödinger equation. Several solutions have been proposed to overcome this pathology, such as the regularization method,^{1,27} or the replacement of the steplike dielectric function by a continuous variation of the dielectric constant within a thin layer of the order of a lattice constant, located at the interface.^{6,7} This continuous model for the dielectric function can be justified as follows. On the one hand, the interface between two semiconductors (or between semiconductor and vacuum) is never perfectly sharp, as the steplike model of the dielectric interface assumes. On the other hand, EMA integrates the microscopic details of the unit cell. Therefore, the assumption of a continuous variation of the dielectric constant within a lattice constant-width shell at the interface is also reasonable. These models yield an integrable self-polarization potential. Its profile reveals a slight destabilization in the medium with a higher dielectric constant, and a deep, narrow attractive well in the other medium, close to the interface.⁶

Finite confinement barriers in the presence of dielectric mismatch show qualitative differences with the infinite barrier case. Thus, Bolcatto and Proetto⁶ showed that the dielectric effects on exciton energies no longer cancel each other

out. It was also shown that, under specific conditions, the attractive self-polarization potential well is able to confine carriers in surface states, these surface states could even be located on the barrier side of the interface.²⁷⁻²⁹ On their hand, Orlandi *et al.*²⁸ pointed out that these surface states may yield many-body ground state reconstructions that could be monitored, in turn, by transport experiments.

The formation of surface states is more likely when one of the media involved is air or a vacuum [because the depth of the attractive self-polarization potential well of a spherical QD in a given medium is related to $(1/\epsilon_{>} - 1/\epsilon_{<})/R$, $\epsilon_{>}$ and $\epsilon_{<}$ being, respectively, the higher and the lower dielectric constants of the media involved, and R the QD radius]. It should be mentioned that we recently found that the self-polarization well can induce electron trapping in air-filled nanocavities of semiconductor matrices, despite the barrier-acting nature of air.³⁰ Within these surface states the carriers undergo a strong radial localization, yielding a particular scenario in which inter-particle Coulomb interactions can have important effects on the system dynamics, as we showed in another recent paper,²⁹ where the influence of image charges on the electron correlation in two-electron spherical QDs was thoroughly investigated. It is shown there that we may face two different limit situations of large dielectric mismatch inducing localization of both electrons in a thin spherical crown at the QD border. Namely, $\epsilon_{\text{QD}} < \epsilon_{\text{out}}$ and $\epsilon_{\text{QD}} > \epsilon_{\text{out}}$. In either case, the spherical crown is located inside/outside the QD, respectively. When electrons are located inside they behave almost as independent particles while outside they strongly correlate. As the degree of confinement is similar in both cases and the inner/outer effective masses employed in the studied systems are of the same order, the kinetic energy should also be similar. Hence, it is concluded that, while in the first case the electron-electron interaction is negligible in comparison to the kinetic energy, in the second case the opposite should hold.²⁹ As the electron-electron interaction includes both bare Coulomb plus polarization terms, what must happen is that polarization worked against bare Coulomb in the case of electrons inside while enforced it in the outside case, as can be qualitatively understood from an elementary electrostatic analysis.³⁵

In this paper we will show that if the QD is highly insulating (e.g., $\epsilon_{\text{QD}} < 4$ for a 5.35 nm QD radius confined by a 0.9 eV confining barrier height), no surface states can be achieved when this QD is embedded in air or a vacuum, accordingly to previously reported results.^{28,29} On bypassing this dielectric constant threshold, a sudden increase in the angular correlation occurs (as the electrons, confined in a narrow crown at the external side of the QD border, exhibit a strong tendency to avoid each other). It is then found that as ϵ_{QD} keeps growing, a monotonous decrease in the angular correlation occurs. We rationalize this finding by looking at the limit case of a conductor QD ($\epsilon_{\text{QD}} = \infty$), where the strong surface positive polarization charge induced by one electron close to its location, and the corresponding negative charge that it also induces on the opposite site at the QD surface, work against the charge of this electron (which is pushing the second electron away). As a result, the angular correlation decreases. We will show that similar, but enhanced, behavior is found in a two-electron system in a spherical cavity of a

semiconductor matrix. Similarities and differences between the two cases are discussed. Finally, we present a comprehensive study on the influence of image charges on electron correlation and interaction energies of a weakly confined D^- center (two electrons bounded to a hydrogenic donor impurity) in a semiconductor QD surrounded by air or a vacuum. We show that the combination of one- and two-particle contributions of the dielectric confinement leads to different situations in each system under study, above all when the electronic density is localized in a surface state.

II. THEORETICAL OUTLINE

We will focus our study on the ground state (1S_g) energies and wave functions of spherical nanostructures containing two interacting conduction band electrons. We employ EMA and a macroscopiclike description of the screening of carriers. Thus, a parameter, the dielectric constant, characterizes the dielectric response of each medium that is involved. The reliability of this approach has been well established for zero-dimensional heterostructures similar to those presented here.^{25,31}

The Hamiltonian for two interacting conduction band electrons reads, in atomic units (a.u.),

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{j=1,2} H_j(\mathbf{r}_j) + V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1)$$

$V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ stands for the generalized Coulomb electron-electron interaction, including dielectric mismatch effects. This term can be obtained by solving the Poisson equation, which presents an analytical solution for spherically symmetric QDs when a $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(r)$ steplike dielectric function is assumed. The explicit expressions for $V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ are given in Ref. 6. $H_j(\mathbf{r}_j)$ represents the one-particle conduction band Hamiltonian of the system

$$H_j(\mathbf{r}_j) = -\frac{1}{2} \nabla \left(\frac{1}{m^*(r_j)} \nabla \right) + V(r_j) + V_s(r_j) + ZV_I(r_j). \quad (2)$$

The first term on the right-hand side of Eq. (2) represents the variable mass hermitic kinetic energy operator.^{32,33} A steplike function is employed for the effective mass in order to account for different masses in different materials (m_i^* and m_0^* for the confined and the surrounding medium, respectively). $V(r_j)$ is a steplike function representing the finite spatial confining potential due to the band offset between the media involved. Since, in all the cases studied, the media are air (or a vacuum) and a semiconductor, the depth of the confining well (V_0) is given by the semiconductor electroaffinity. The origin of energies has been set at the bottom of the semiconductor conduction band. $V_s(r_j)$ stands for the self-polarization potential induced by the dielectric mismatch, which can be obtained from $V_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ as

$$V_s(r_j) = \frac{1}{2} V_c(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j), \quad (3)$$

after excluding the bare Coulomb terms. A smooth variation

of the dielectric constant at the interface has been employed in order to bypass the non-integrability of Eq. (2) when a steplike dielectric function and a finite confinement barrier occur simultaneously. A cosine-like profile within a layer at the interface with a width of 0.3 nm (the order of a lattice constant) is assumed. We have found that, as in Ref. 6, self-energy effects are nearly no sensitive to the smoothing model and to small changes in the interface width.

Finally, $V_j(r_j)$ is the Coulomb potential (including polarization) generated by a shallow donor impurity located at the origin

$$V_j(r_j) = \begin{cases} -\frac{1}{\epsilon_j r_j} - \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_j}\right) \frac{1}{R} & \text{if } r < R, \\ -\frac{1}{\epsilon_0 r_j} & \text{if } r \geq R, \end{cases} \quad (4)$$

where R stands for the interface radius, and ϵ_j and ϵ_0 are the dielectric constants of the confined and surrounding media, respectively. Z in Eq. (2) is 1 (0) when the impurity is included (excluded).

The spherical symmetry of the problem allows the angular coordinates of the electron to be integrated analytically in Eq. (2). The radial parts of the exact one-particle wave functions $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$ and the corresponding energies are obtained by means of numerical integration (finite differences in a grid extended far beyond the interface radius R). The numerical nature of this integration requires the discretization of the continuous $\epsilon(r)$ function yielding a multistep profile within the interfacial layer, so that new, artificially introduced divergences are encountered. Such numerical divergences have been overcome by means of a discretization scheme that avoids calculating at the interfaces.³⁴

Products of the basis functions ϕ_{nlm} are then used to construct configuration-interaction (CI) expansions $\Psi_{LS} = \sum_j \Phi_j$ of the symmetry- and spin-adapted two-electron configurations, where L and S are the total angular and total spin quantum numbers, respectively. The two-electron Hamiltonian containing Coulomb interaction and polarization terms (1) is then diagonalized in the CI basis set. As a result, we get two-particle wave functions $\Psi_{LS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ and energies $E^{(2S+1)L}$. We use as many single-particle basis functions ϕ_{nlm} and as long a CI expansion as are needed to achieve convergence and the required accuracy.

Here we will not use the standard quantum-chemical definition of correlation energy and correlation effects (related to differences between CI and Hartree-Fock variational procedures). Electronic correlation is understood in the present paper as the contribution of the excited configurations to the exact ground state (1S_0) wave function in comparison to the ground configuration $1s^2$. The quantification of this correlation can be expressed, then, as $c_{\text{corr}} = 1 - (c_{1s^2})^2$, where c_{1s^2} is the coefficient of the $1s^2$ configuration in the CI expansion.

From the wave functions we define the radial pair density $P(r_1, r_2)$,

$$P(r_1, r_2) = 2 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\phi_1 d\phi_2 d\theta_1 d\theta_2, \quad (5)$$

to study radial correlations, and the angular correlation density $Z(\theta)$,

$$Z(\theta) = N_Z |\Psi[(r_{\text{max}}, 0, 0), (r_{\text{max}}, \theta, 0)]|^2, \quad (6)$$

with r_{max} corresponding to the coordinates $r_1 = r_2$ of the $P(r_1, r_2)$ maximum and N_Z to the appropriate normalization factor, to study angular correlations.

The D^- center will be characterized by its binding energy E_b , which is defined as

$$E_b(D^-) = E_0 + E(D^0) - E(D^-). \quad (7)$$

Here E_0 is the lowest energy of the Hamiltonian Eq. (2) with $Z=0$, i.e., the single-particle ground state energy of the undoped QD, and $E(D^0)$ and $E(D^-)$ are the single- and the two-particle ground state energies of the doped ($Z=1$) QD, respectively.

III. NUMERICAL RESULTS

A. Quantum dot in air or a vacuum

This section is devoted to studying the effects of the polarization of Coulomb interaction on the electronic correlation of a two-electron QD in the large dielectric mismatch regime (i.e., in the presence of a large QD-surrounding dielectric mismatch leading to a transition from volume to surface states). To this end we consider a two-electron QD similar to the one studied in Ref. 29, defined by an $R=5.35$ nm radius, a $V_0=0.9$ eV confining barrier and an $m^*=0.5$ effective mass. This QD is surrounded by air or a vacuum ($\epsilon_0 = m_0^* = 1$). The polarization of the Coulomb interaction is varied from zero ($\epsilon_{\text{QD}}=1$) up to a maximum value (achieved by a conductor QD, $\epsilon_{\text{QD}}=\infty$). From a numerical point of view, no significant changes occur beyond $\epsilon_{\text{QD}}=40-80$, and we limit our study up to this range of QD permittivities.

First of all, we should mention that, as expected, an increase in the dielectric mismatch is accompanied by an increase in radial localization. This is basically a single-particle self-polarization effect. In our case, as the QD surroundings consist of air or a vacuum ($\epsilon_0=1$), the larger the ϵ_{QD} , the deeper the self-polarization well and, hence, the stronger the electron localization in this well. The transition from volume to surface states takes place, in our case, at $\epsilon_{\text{QD}} \sim 4$. This transition can be monitored very well by plotting the radial density or the pair radial density $P(r_1, r_2)$ vs ϵ_{QD} . The corresponding figures, similar to Figs. 1 and 2 in Ref. 29, have been omitted for the sake of conciseness.

From now on, we should keep in mind that in our case (that is, $\epsilon_{\text{QD}} > \epsilon_0$), the surface states are localized in a spherical crown beyond the QD border (outside crown), i.e., the electrons are mostly in a vacuum. Therefore, regardless of the QD permittivity, the electron-electron interaction contains an enhanced bare Coulomb term including a null

J. L. MOVILLA AND J. PLANELLAS

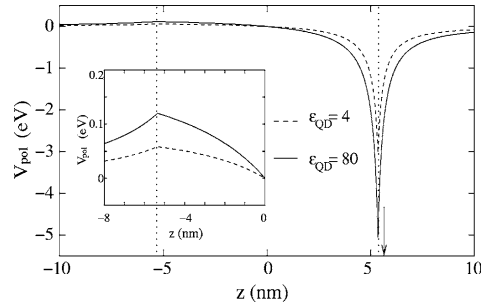


FIG. 1. Coulombic potential V_{pol} generated by the polarization charges induced by an electron located at $(0,0,r_{\text{max}})$, in an outside spherical crown close to the border of a $R=5.35$ nm quantum dot surrounded by air or a vacuum, at the $(0,0,z)$ line. Two different QD dielectric constants are included. Dotted lines indicate the QD edge. The auxiliary arrow indicates the position of the electron producing V_{pol} .

screening ($\epsilon_0=1$) in the denominator. QD permittivity plays its role in the polarization of the Coulomb interaction (interactions between an electron and the charge induced by the other one).

As the polarization of the dielectric material by a given charge can have a naive view as a set of charges of opposite sign close to its location and of the same sign in the region farthest away from it, we should conclude that polarization works against bare Coulomb, by trying to bring electrons nearer. This naive picture of the Coulomb interaction polarization $V_{\text{pol}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ is quantitatively confirmed in Fig. 1, where a cross section of $V_{\text{pol}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ is represented. In order to draw this figure, the first electron is fixed at $(0,0,r_{\text{max}})$, i.e., at the bottom of the self-polarization well (the maximum of the electron density) along the z axis. The second electron is allowed to move along the line $(0,0,z)$. Two profiles corresponding to $\epsilon_{\text{QD}}=4$ and 80 are included. We see that this picture is a quantitative counterpart of our simplified reasoning stated above. On the one hand, the higher ϵ_{QD} is, the more relevant V_{pol} turns to be. On the other hand, V_{pol} is strongly attractive near $z=R=5.35$ nm and it is repulsive close to $z=-R=-5.35$ nm, where, according to our naive explanation, we meet opposite and same sign polarized charges, respectively.

An immediate consequence is that angular correlation should decrease as ϵ_{QD} increases, thus pushing the polarization of the Coulomb interaction up. This can be seen in Fig. 2, where $Z(\theta)$ is plotted vs θ for $\epsilon_{\text{QD}}=4$ and 80, respectively.

In the previous section we defined a numerical parameter $c_{\text{corr}}=1-(c_{1s^2})^2$ to account for electron correlation in a very simple way. We will now use it to gain a deeper understanding of the influence of polarization on the system dynamics. To this end, we plot it in Fig. 3 vs ϵ_{QD} (set of data labeled as P1). By looking at this figure we can see that, initially, in the range $1 < \epsilon_{\text{QD}} < 3$, c_{corr} exponentially decreases vs ϵ_{QD} . We deal with volume states in this range (surface states arise for $\epsilon_{\text{QD}}=4$ and beyond). If, in a simplified reasoning, we disre-

PHYSICAL REVIEW B 74, 125322 (2006)

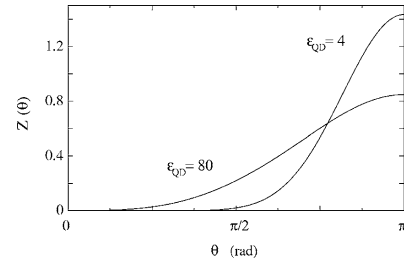


FIG. 2. Angular correlation density $Z(\theta)$ corresponding to a $R=5.35$ nm, $m_s^*=0.5$, $V_0=0.9$ eV quantum dot in air or vacuum, for two different QD dielectric constants.

gard the still small polarization effects, we can rationalize the decrease in correlation as coming from an increase in the screening arising in the dominant bare Coulomb term.³⁶

The following abrupt increase in c_{corr} , shown in Fig. 3, reveals the transition from volume to surface states. These states are localized in an outside spherical crown close to the QD border. Two relevant facts go in parallel to this phase transition. On the one hand, the screening parameter of the bare Coulomb term also undergoes a sudden transition from ϵ_{QD} up to ϵ_0 , with the corresponding sudden increase in the bare electron-electron repulsion, which contributes in turn to an (also abrupt) increase in correlation. On the other hand, the electronic density suddenly moves from the QD center region to the external crown. This transition goes in parallel with a sudden increase in the contribution of $l \neq 0$ orbitals, with a node at the QD center, to the CI wave function. As shown in Ref. 29, only a few configurations have relevant coefficients in the CI expansion of the $1S_g$ surface ground state, the $1p^2$ configuration being, by far, the most relevant one. Our present calculations confirm this fact, and the set of data with the label $|c_{1p^2}|^2$ in Fig. 3 shows the evolution of the contribution of this most relevant excited configuration vs ϵ_{QD} . It can be clearly seen how this set of data parallels c_{corr} (labeled as P1).

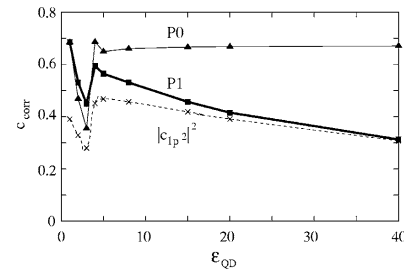


FIG. 3. Two-electron quantum dot in air. $c_{\text{corr}}=1-(c_{1s^2})^2$ and square CI coefficient of the most relevant excited $1p^2$ configuration as a function of the QD dielectric constant ϵ_{QD} . P0 (P1) series represents c_{corr} in the absence (presence) of polarization of the electron-electron interaction. Lines are only guides for the eye.

Once the phase transition has taken place, c_{corr} shows a new gradual decrease vs ϵ_{QD} . Indeed, the bare Coulomb term cannot contribute to it, as it is approximately constant (since the screening parameter coming into it is ϵ_0 and not ϵ_{QD}). Then, the driving force for this new decrease in correlation, as ϵ_{QD} increases, must be the growing polarization of the Coulomb interaction, which works against the bare Coulomb term. It is confirmed in Fig. 3, where c_{corr} is determined in a set of calculations in which we have artificially removed the polarization of the Coulomb interaction term (set of data labeled as P0).³⁷

B. Air-filled nanocavities in semiconductor matrices

We have recently reported that self-polarization can induce electron trapping in the air-filled nanocavities of a semiconductor matrix.³⁰ This trapping occurs in surface states localized in an inside spherical crown close to the cavity border. Therefore, the electron density is mainly located in the barrier-acting air region. In the present paper we report, to our knowledge, the first set of CI calculations of a two-electron system trapped in a spherical nanocavity. As in the previous section, we focus our study on the effects that the polarization of the Coulomb two-body interaction has upon the electron correlation. For a proper comparison with the above presented results, an $R=5.35$ nm air-filled spherical barrier-acting ($V_0=0.9$ eV) nanocavity ($m_C^*=\epsilon_C=1$) in a semiconductor matrix defined by $m_M^*=0.5$, and several values of $\epsilon_M \geq 4$ (which ensures electron-trapping in this nanocavity) is considered.

This is a problem similar to that of QD in air. Coming back to the naive description of polarization of the Coulomb interaction, we may say that an electron in the inside crown induces positive charges on the cavity surface, mainly close to its location, and negative charges in the regions farthest away from it, i.e., at infinity or, in other words, no negative charges influencing the second electron are induced. Therefore, a stronger polarization potential with no repulsive character anywhere can be expected. This reasoning is confirmed by calculations. Thus, the same cross section of $V_{\text{pol}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ as in Fig. 1, but for the two-electron system in a nanocavity is plotted in Fig. 4 for the same values of the dielectric semiconductor permittivity, namely, $\epsilon_M=4$ and 80. Indeed, we can see in Fig. 4 that V_{pol} is always negative (attractive) and, by comparison with Fig. 1, we can also see that it is stronger than the one corresponding to a QD in air. Therefore for electrons in a nanocavity one may expect correlation trends similar to those of electrons in the QD surrounded by air, but enhanced. This behavior can be seen in Fig. 5 (which parallels Fig. 3). Note we have only calculated the region of permittivities $\epsilon_M \geq 4$, since for $\epsilon_M < 4$ there are no trapped, i.e., bounded, states.

In the region where comparison can be carried out, we observe the same qualitative trends in QDs and nanocavities. Thus, the full calculation (P1) shows a decrease in correlation vs ϵ_M , and the set of calculations only including bare Coulomb (P0) display an almost constant correlation. When only bare Coulomb is included (P0), the agreement between cavities and QDs is quantitative. However, when full elec-

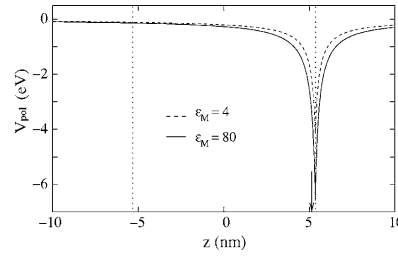


FIG. 4. Coulombic potential V_{pol} generated by the polarization charges induced by an electron located at $(0,0,r_{\text{max}})$, in an inside spherical crown close to the border of a $R=5.35$ nm cavity in a semiconductor matrix, at the $(0,0,z)$ line. Calculations for two different matrix dielectric constants are included. Dotted lines indicate the QD edge. The auxiliary arrow indicates the position of the electron producing V_{pol} .

tron-electron interaction is considered (P1), nanocavities show lower correlation than QDs, due to the polarization which, as discussed above, is induced more strongly in cavities than in QDs. Extending this reasoning, we also expect nanocavities to have a smaller angular correlation than QDs (the calculations proving this to be the case have not been included for the sake of conciseness).

C. Doped quantum dot in air or a vacuum

In this section we investigate the influence of a central shallow donor impurity on the formation of a surface ground state and on the system dynamics of a two-electron QD in air. For the sake of comparison, here we consider the same QD that was defined in Sec. III A but with a hydrogenic impurity located at its center.

As in previous sections, we explore the influence of polarization on electron correlation by plotting the parameter c_{corr} vs ϵ_{QD} (see Fig. 6). Three regions or phases are distinguished in this figure. We name them according to their

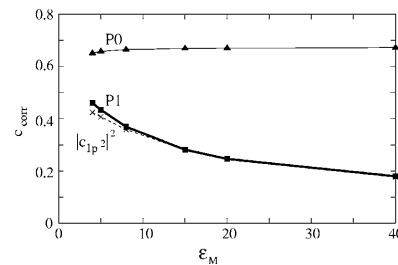


FIG. 5. Two electrons in an air-filled cavity of a semiconductor matrix. $c_{\text{corr}}=1-(c_{1s})^2$ and square CI coefficient of the most relevant excited $1p^2$ configuration, as a function of the matrix dielectric constant ϵ_M . P0 (P1) series represents c_{corr} in the absence (presence) of polarization of the electron-electron interaction. Lines are only guides for the eye.

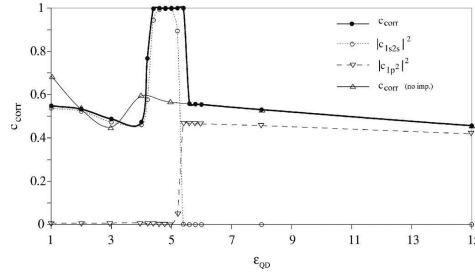


FIG. 6. Two-electrons doped quantum dot in air. $c_{\text{corr}}=1-(c_{1s^2})^2$ and square CI coefficients of the most relevant excited configurations, as a function of the QD dielectric constant ϵ_{QD} . Nondoped QD c_{corr} is also enclosed for the sake of comparison. Lines are only guides for the eye.

main physical trend. Namely, impurity ($1 < \epsilon_{\text{QD}} < 4.3$), radial-Wigner ($4.3 < \epsilon_{\text{QD}} < 5.5$), and angular-Wigner phase ($\epsilon_{\text{QD}} > 5.5$).

In the impurity phase ($1 < \epsilon_{\text{QD}} < 4.3$), the confinement regime is weak ($R \ll a_0^*$, a_0^* being the Bohr radius), both electrons are tightly trapped by the impurity potential [see Fig. 7(a), where the radial pair density $P(r_1, r_2)$ for $\epsilon_{\text{QD}}=4$ is presented³⁸] and the system is almost not influenced by the confinement barrier V_0 . As for c_{corr} , it decreases vs ϵ_{QD} , this trend being related to the growing screening of the electron-electron interaction.

A main difference with the undoped QD is that the most relevant excited configuration coming into the CI expansion of the 1S_g ground state is not $1p^2$ but $1s2s$. In this phase, the excited $1s2s$ configuration accounts for most of the correlation in the 1S_g ground state.

When ϵ_{QD} goes beyond 4.4, we enter in the radial-Wigner phase. This is revealed in Fig. 6 by an abrupt increase in c_{corr} , which reaches a value close to one, this value being maintained throughout the whole phase. The abrupt c_{corr} change at $\epsilon_{\text{QD}}=4.4$ is accompanied by a reconstruction of the 1S_g ground state, i.e., the dominant configuration of this state undergoes a sudden transition from $1s^2$ up to $1s2s$, thus violating the Aufbau filling rule. The CI $1s2s$ coefficient remains greater than 0.99 throughout all the radial-Wigner

phase. This ground state reconstruction involves, in turn, a strong increase in radial correlation, as can be seen in Fig. 7(b), where the radial pair correlation is shown for $\epsilon_{\text{QD}}=5$. This large radial charge separation can be described as one electron deeply attached to the impurity at the QD center and the other one localized mainly in an outside spherical crown at the self-polarization well. In other words, in this phase, the electronic density experiences a radial-Wigner-like localization.

The last phase transition takes place at $\epsilon_{\text{QD}}=5.6$ (see Fig. 6), yielding the angular-Wigner phase. Within this phase, the dominant configuration $1s^2$ is recovered and, simultaneously, a fairly relevant contribution of the excited $1p^2$ configuration takes place. These trends are similar to those of the undoped QD, as can be seen in Fig. 6. Indeed, the electronic density distribution shows, as in the case of the undoped QD, a very strong radial localization of both electrons in the self-polarization well [see Fig. 7(c)], and a large angular correlation (not shown for conciseness).

In summary, a two-electron doped QD in air experiences three different phases, depending on the screening capability of its building block material. Low dielectric constants yield the so-called impurity phase, in which impurity is the main driving force for the system dynamics. Intermediate values of ϵ_{QD} monitor the radial-Wigner phase. In this intermediate phase, the impurity still plays a relevant role by trapping one of the electrons close to it. This electron-impurity pair is viewed by the second electron as a neutral-like entity³⁹ and it therefore behaves as an isolated electron in a QD, choosing the bottom of the self-polarization potential as its favorite location. Finally, large values of ϵ_{QD} are associated with the angular-Wigner phase, where impurity plays a minor role and the two-electron doped QD almost behaves as though it was undoped.

Orbital and binding energies in a doped QD vs ϵ_{QD}

This last section is devoted to investigating the influence of the dielectric mismatch on the single-particle energy structure and its relation with the phases encountered in a two-electron doped QD. It is also devoted to studying the evolution of binding energy in the different phases.

Figure 8 represents the energy of the low-lying single-particle orbitals vs ϵ_{QD} . In this figure, the range of dielectric

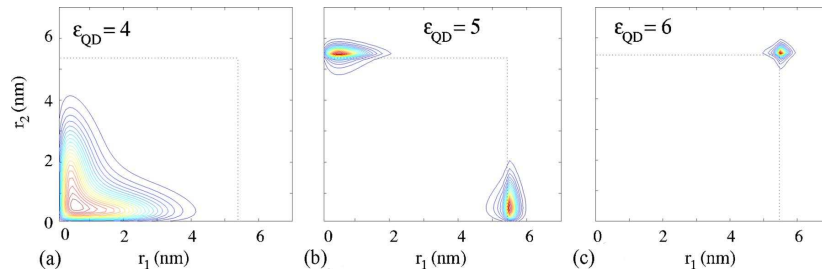


FIG. 7. (Color online) Radial pair densities $P(r_1, r_2)$ of the two-electron ground state of a doped QD in air or a vacuum for three different values of the QD dielectric constant. (a) $\epsilon_{\text{QD}}=4$, (b) $\epsilon_{\text{QD}}=5$, (c) $\epsilon_{\text{QD}}=6$. Dotted lines indicate the quantum dot edge.

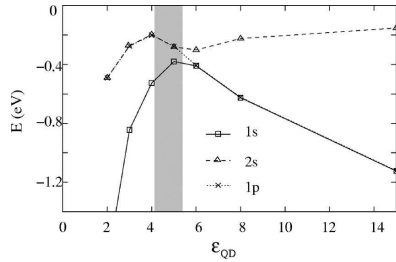


FIG. 8. Energies of the low-lying orbitals $1s$, $2s$, and $1p$, corresponding to a doped QD in air, as a function of its dielectric constant ϵ_{QD} . In the figure, the range of dielectric constants corresponding to the radial-Wigner phase has been highlighted in order to delimit the range of all three phases occurring in this system. Lines are only guides for the eye.

constants corresponding to the radial-Wigner phase has been highlighted in order to delimit the range of all three phases. In the low- ϵ_{QD} region, the low-lying single-particle energy spectrum resembles that of an impurity in an extended medium, i.e., the $1s$ ground orbital is energetically well separated from the nearly degenerated $1p$ and $2s$ orbitals.

As ϵ_{QD} increases, the self-polarization well becomes deeper and the impurity potential shallower. In the intermediate- ϵ_{QD} region, orbitals $1p$ and $2s$ are quite stabilized by the self-polarization potential becoming surface states and appearing energetically close to $1s$ (which is still a volume state). An anticrossing between same symmetry orbitals $1s$ and $2s$ then occurs, i.e., the $1s$ orbital concentrates mostly in the self-polarization well while $2s$ turns back into a volume state. Further on, $1s$ and $1p$ become quasidegenerate and increasingly stabilized by the self-polarization well, while $2s$ is left unstabilized.

A key factor for reconstructions and strong correlations is the energy distance between interacting orbitals. Thus, the radial-Wigner phase corresponds to the region where $1s$ and $2s$ are very close. As both orbitals show a very different density distribution (one is close to the QD center while the other is at its surface) Coulomb repulsion is small, so that a reconstruction from $1s^2$ up to $1s2s$ becomes favorable. All the same, the angular-Wigner phase corresponds to the region where $1s$ and $1p$ are quasidegenerate and the formation of an angular-Wigner-like molecule with a minimum Coulomb repulsion arises.

Looking at Fig. 6 one realizes that the radial-Wigner phase occurs in a rather short range of dielectric constants ($4.3 < \epsilon_{\text{QD}} < 5.5$ for an $R=5.35$ nm QD confined by a barrier of height $V_0=0.9$ eV). On the one hand, we have proved that this phase is robust to large changes in the QD radius. In particular, we fixed $\epsilon_{\text{QD}}=5$ and observed that the radial charge separation remains unaltered for R ranging from 4 to more than 20 nm. On the other hand, we also considered taller confining barriers. In this regard we should remember that the larger the confining barrier is, the larger the value of ϵ_{QD} required to induce surface states will be. As ϵ_{QD} rises, the $1p$ orbital stabilizes with respect to the $2s$. If the increase is large, it may give rise to a diffuse phase transition with

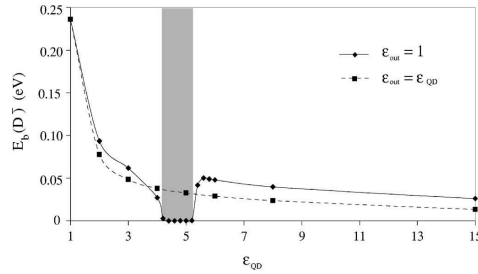


FIG. 9. Binding energy, $E_b(D^-)$ as a function of the doped two-electron QD dielectric constant ϵ_{QD} . The binding energy resulting when the dielectric effects are disregarded ($\epsilon_0=\epsilon_{\text{QD}}$) has also been included as a reference. In the figure, the range of dielectric constants corresponding to the radial-Wigner phase has been highlighted in order to delimit the range of all three phases occurring in this system. Lines are only guides for the eye.

simultaneous increasing of both radial and angular correlations in a short range of dielectric constants. In other words, the intermediate radial-Wigner phase may eventually be replaced by a diffuse transition from the first to the third phase.

Finally, we calculate the binding energy $E_b(D^-)$ of the doped two-electron QD. The results are summarized in Fig. 9, where the D^- binding energy $E_b(D^-)$ [Eq. (7)] is represented vs the QD dielectric constant. The binding energy in the same case but now disregarding dielectric effects ($\epsilon_0 = \epsilon_{\text{QD}}$) has also been included as a reference. In this last case, $E_b(D^-)$ diminishes monotonically as ϵ_{QD} increases, due to the enhanced screening of the attractive impurity potential. But when dielectric effects are included, the binding energy is canceled out in the range of existence of the radial-Wigner phase (see Fig. 9). Then, this phase can be considered to be the superposition of one electron in the ground state of a doped QD and the other in the ground state of an independent, undoped QD [see Eq. (7)]. The underlying reason is that the Coulomb potential (including polarization terms) produced by the s -like internal electron is almost totally cancelled out with the one produced by the impurity, thus providing no net effect on the external electron. This external electron then behaves as a single electron in an undoped QD, while the internal electron, located very close to the impurity, is negligibly affected by the electron in the external crown.

IV. CONCLUSIONS

A comprehensive study is carried out to investigate the influence of dielectric mismatch effects on Coulombic correlations and energies in several zero-dimensional two-electron spherical systems, namely, a semiconductor quantum dot in air or a vacuum, an air-filled nanocavity in a semiconductor matrix, and a D^- center confined in a semiconductor quantum dot surrounded by air or a vacuum. We focus our attention on situations in which surface states are formed as a consequence of single-particle self-polarization effects. It is shown that the polarization of the electron-electron interac-

J. L. MOVILLA AND J. PLANELLES

PHYSICAL REVIEW B **74**, 125322 (2006)

tion induced by the dielectric discontinuity strongly affects interparticle correlations and interaction energies. In addition, the study also demonstrates how the combination of single- and two-particle Coulombic effects may give rise, in weakly confined D^- systems, to the appearance of different phases. Strong, Wigner-like localizations of the electronic density and important reconstructions of the two-electron ground state are found.

The main conclusions of the paper are itemized as follows.

(i) Surface states in QDs surrounded by air or a vacuum may localize the electronic density in the external medium, and, then, electrons undergo a strong angular correlation. This correlation is gradually reduced as the QD dielectric constant increases, due to the influence of the polarization charges induced at the dielectric interface.

(ii) In the case of surface states in air-filled nanocavities of semiconductor matrices, polarization charges reduce the electronic correlation to a greater extent than in the QD case.

(iii) A transition phase from volume to surface states accompanied by a strong radial Wigner-like localization of the

electronic density is produced when a quantum dot is doped with a central shallow donor impurity in the weak confinement regime. Within this phase, the D^- center presents zero binding energy, providing a situation in which the system behaves as a twofold electron reservoir. We show that the impurity is able to attach the first excess electron strongly. However, this electron totally blocks the effect of the impurity, and the system now behaves as an undoped (and empty) QD for the second excess electron.

(iv) The radial-Wigner phase vanishes as we approach the strong confinement regime. However, it is stable within a wide range of QD sizes, thus making its experimental search and characterization feasible.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from MEC-DGI Project No. CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa Project No. P1-B2002-01 (Spain) is gratefully acknowledged. A Spanish MEC-D FPU grant is also acknowledged (J.L.M.).

*Electronic address: planelle@exp.uji.es

¹L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).

²L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).

³V. A. Fonoberov, E. P. Pokatilov, and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **66**, 085310 (2002).

⁴L. Bányai, I. Galbraith, C. Ell, and H. Haug, *Phys. Rev. B* **36**, 6099 (1987).

⁵T. Takagahara, *Phys. Rev. B* **47**, 4569 (1993).

⁶P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001).

⁷F. Stern, *Phys. Rev. B* **17**, 5009 (1978).

⁸M. Iwamatsu, M. Fujiwara, N. Hapoo, and K. Horii, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9881 (1997).

⁹G. Goldoni, F. Rossi, and E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4995 (1998).

¹⁰A. Franceschetti, A. Williamson, and A. Zunger, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3398 (2000).

¹¹R. Tsu and D. Babić, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1806 (1994).

¹²Z. Y. Deng, J. K. Guo, and T. R. Lai, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5949 (1994).

¹³A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schoos, and H. Weller, *J. Chem. Phys.* **98**, 934 (1994).

¹⁴A. P. Alivisatos, *Nature (London)* **271**, 933 (1996).

¹⁵A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **53**, R13242 (1996).

¹⁶R. B. Little, M. A. El-Sayed, G. W. Bryant, and S. Burke, *J. Chem. Phys.* **114**, 1813 (2001).

¹⁷D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996).

¹⁸Special Issue on Spectroscopy of Isolated and Assembled Semiconductor Nanocrystals, *J. Lumin.* **70** (1-6) (1996).

¹⁹G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1988).

²⁰J. P. Loehr, *Physics of Strained Quantum Well Lasers* (Kluwer Academic, Boston, 1998).

²¹G. W. Bryant and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **67**, 205320 (2003).

²²J. Shi, *Chin. Phys.* **11**, 1286 (2002).

²³J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1962).

²⁴L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).

²⁵M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3415 (1995).

²⁶P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *Phys. Rev. B* **59**, 12487 (1999).

²⁷L. Bányai, P. Gilliot, Y. Z. Hu, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **45**, 14136 (1992).

²⁸A. Orlandi, G. Goldoni, F. Mangui, and E. Molinari, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1302 (2002).

²⁹J. L. Movilla, J. Planelles, and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).

³⁰J. Planelles and J. L. Movilla, *Phys. Rev. B* **73**, 235350 (2006).

³¹L. W. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1039 (1994).

³²D. BenDaniel and C. B. Duke, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966).

³³P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots* (Wiley, Chichester, 2001).

³⁴J. L. Movilla and J. Planelles, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).

³⁵Once a prominent role of the bare Coulomb term between the electrons located in the crown on the vacuum side is assumed, pushing either electron to an opposite site in this outside crown.

³⁶In these volume states, carriers are almost completely confined inside the QD border. Then, the dielectric constant coming into the bare Coulomb term is ϵ_{QD} .

³⁷Care should be taken when talking about splitting the electron-electron interaction energy into a sum of bare Coulomb and polarization. Indeed, the so-called bare Coulomb term may include dielectric polarization. For example, the interaction between two electrons in a completely uniform medium (so that no polarization terms coming from dielectric mismatches arise) with permittivity $\epsilon \neq 1$ is given by the bare Coulomb term $e^2/\epsilon r$.

It still includes the polarization of the dielectric medium, screening the vacuum bare Coulomb e^2/r term. In this sense, please note that there is no contradiction between the limit values that the bare Coulomb term may reach for very large values of ϵ_{QD} in the case of a high/low V_0 confining QD barrier, which does not allow/allows the formation of surface states. In the first instance, the bare Coulomb term goes to zero as the dividing screening factor ϵ_{QD} increases greatly. In the second case, we find a value of $1/R$ a.u. (which corresponds to the work required to bring an electron from infinity up to the border of a radius R QD when a unit charge is uniformly distributed in an outside spherical crown by this border).

³⁸Note that the radial pair density $P(r_1, r_2)$, Eq. (5), includes the differential surfaces $dS_i = r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i$ in its definition. It is therefore necessarily zero at the origin, $r_1 = r_2 = 0$. However, this does not mean at all that the wave function has a node at the origin.

³⁹Within the radial-Wigner phase, the electron-electron Coulomb repulsion is nearly independent of ϵ_{QD} and can be accurately estimated by $1/\epsilon_0 r_{\text{max}}$. This same value, but with opposite sign, corresponds to the (attractive) interaction of the unit negative charge located in the outside crown and the central hydrogenic impurity. Both interactions lead, then, the second electron to feel nearly free, within the region where it is confined.

PHYSICAL REVIEW B 75, 195336 (2007)

Far-infrared response of spherical quantum dots: Dielectric effects and the generalized Kohn's theorem

J. L. Movilla and J. Planelles*

Departament de Química Física i Analítica, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

(Received 25 January 2007; revised manuscript received 23 March 2007; published 24 May 2007)

The influence of the dielectric environment on the far-infrared (FIR) absorption spectra of two-electron spherical quantum dots is theoretically studied. Effective mass and envelope function approaches with realistic steplike confining potentials are used. Special attention is paid to absorptions that are induced by the electron-electron interaction. High confining barriers make the FIR absorption coefficients almost independent of the quantum dot dielectric environment. Low barrier heights and strong dielectric mismatches preserve the strong fundamental (Kohn) mode but yield the cancellation of excited absorptions, thus monitoring dielectrically induced phase transitions from volume to surface states.

DOI: [10.1103/PhysRevB.75.195336](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.195336)

PACS number(s): 73.21.La, 78.67.-n, 73.22.-f

I. INTRODUCTION

A direct consequence of the generalized Kohn's theorem is that we cannot expect many-body effects on far-infrared (FIR) absorptions in a quantum dot (QD) confined by a parabolic potential, as long as the interparticle interaction depends on the relative distance between carriers only.¹ Motivated by the experimental results obtained by Sikorski and Merkt,² several authors³⁻⁵ demonstrated that the insensitivity of the FIR absorption spectra to Coulomb interaction comes from the separability of the center-of-mass motion from the relative motion in the many-body Hamiltonian when parabolic confining potentials are involved. Then, since the dipole operator couples exclusively to the center-of-mass Hamiltonian, the FIR radiation promotes only center-of-mass excitations, yielding a FIR spectrum similar to that of a single carrier in the QD.

However, deviations from the generalized Kohn's theorem have been reported in parabolic QDs. For instance, intersubband mixing⁶ and spin-orbit coupling⁷ do not allow the separation of the center-of-mass motion, thus yielding a FIR absorption spectrum that may reveal many-body effects. These effects become significant for the valence band but are negligible for the conduction band excitations of few-electron QDs.¹

A larger influence of the electron-electron interaction on the FIR absorption spectra arises in QDs whose confining potential deviates from the parabolic shape (see, e.g., Ref. 8). In most cases, the spatial confining potential in QDs originates from the band offset between neighbor materials. Thus, although parabolic potentials may be appropriate to describe the low-lying states of large QDs, they are not suitable to account for confinement in small nanocrystals, such as the nearly spherical nanocrystallites synthesized by wet chemistry methods or in the case of multishell QDs, for example. One should employ steplike confining potentials instead. If we do so, the center-of-mass and relative motions cannot decouple and, as a consequence, the electron-electron interaction may affect the FIR absorption spectra so that even new Coulomb-induced transitions may arise.⁹

The extent to which many-body effects are reflected in the FIR absorption spectrum depends on the relevance of these

effects in the system dynamics, which in turn is governed by the ratio between the kinetic energy T and the Coulomb repulsion energy V . The simplest model one can adopt for the description of QDs confined by steplike potentials is the full confinement of the carriers in the dot by means of infinitely high barriers located at the QD border. In this case, the so-called confinement level a_0^*/R (a_0^* and R standing for the effective Bohr and the QD radii, respectively) determines the relevance of the electron-electron interaction effects in the FIR absorption spectrum of spherical QDs.¹⁰

However, the assumption of infinitely high barriers is often too restrictive to accurately describe the QD physics. Indeed, several studies¹¹⁻¹³ have shown that the relaxation of such a strong condition (by employing finite barrier confining potentials) considerably improves the agreement between theoretical predictions and experimental observations. We will show later that the height of the confining barrier by itself does not alter the many-body contribution to the FIR absorption spectra. However, we will also show that the barrier height can yield dramatic changes when combined with another type of confinement that also affects the coupling between the center-of-mass and relative motions, i.e., the dielectric confinement. As stated above, a necessary condition for the generalized Kohn's theorem to remain valid is that the electron-electron interaction is dependent only on the relative distance between the electrons. This holds when the dielectric response of the medium is homogeneous, but definitely not when the dielectric constant of the QD material is different from that of the surrounding medium. In such a case, image charges arise at the interface between the two media, modifying the Coulomb interaction potential due to the interaction between each electron and the image charges induced by the others (polarization of the Coulomb interaction; see, e.g., Refs. 14 and 15). The modified potential cannot be expressed exclusively in terms of interelectron distances and so the polarization of the Coulomb interaction itself breaks the generalized Kohn's theorem.

In addition to the polarization of the Coulomb interaction (a many-particle effect), dielectric confinement also presents a single-particle contribution, the so-called self-polarization potential, which accounts for the interaction of the electrons with their own induced charges. This potential presents a

profile revealing a slight destabilization in the medium with a higher dielectric constant (the QD material in the present work) and a deep, narrow attractive well close to the interface in the other medium^{15,16} (which we will consider to be air or a vacuum). Under conditions of large dielectric mismatch, the image charges can have a considerable effect on the QD energy spectrum and the electronic density distribution in the QD. Thus, it has recently been reported^{16,17} that, under specific conditions, the electronic density can undergo a transition from volume states (i.e., states confined in the QD volume) to surface states, the latter being localized mainly in the self-polarization potential well. Interestingly, the relevance of many-body effects in these surface states is mostly governed by polarization effects. Indeed, when the QD is embedded in a high dielectric constant matrix, the electrons in the surface state behave as almost independent particles, whereas an enhanced angular correlation leads to the formation of a Wigner-like molecule when the surrounding medium is air or a vacuum.¹⁶ Therefore, important changes in the FIR absorption spectra can be expected when dielectrically induced surface states are formed.

In this paper we show how both the relaxation of the infinite barrier condition and the presence of dielectric mismatches influence the low-energy region of the FIR absorption spectrum of a two-electron spherical QD. We concentrate on the absorption coefficients corresponding to a certain type of transitions which are induced by the electron-electron interaction. We will show that, in the presence of high confining barriers, the different contributions of image charges (single- and two-particle effects) almost cancel each other out. In the absence of dielectric mismatch effects, the relaxation of the infinite barrier condition has almost no effect on the FIR spectra. Therefore, in both situations, the confinement level a_0^*/R characterizes the many-body contribution to the FIR absorption spectra. But decreasing the confining barrier height in conditions of strong dielectric mismatch can yield a sudden change in the FIR absorption spectrum. This change can be associated with a previously reported dielectrically induced phase transition from volume to surface states,¹⁶ which could therefore be monitored by means of FIR spectroscopy measurements.

II. THEORETICAL OUTLINE

We work within the effective mass and envelope function approximations, and we consider only the conduction band states. Within the dipole approximation, the absorption coefficient associated to a transition from the ground $|0\rangle$ to an excited state $|n\rangle$ can be calculated as

$$\Gamma = |\langle n | \mathbf{r} | 0 \rangle|^2. \quad (1)$$

Since, according to a theorem by Wigner,¹⁸ the ground state symmetry of a two-electron spherical QD in the absence of external fields is 1S_g , the selection rules allow transitions only to excited states with symmetry 1P_u .¹⁹ Thus, only these transitions can be active in the absorption spectra. To account for the low-lying states of both symmetries, first we solve the one-particle effective-mass Schrödinger equation, in atomic units,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \left(\frac{1}{m^*(r)} \nabla \right) + V(r) + V_s(r), \quad (2)$$

considering a position-dependent electron effective mass²⁰ $m^*(r)$ and a steplike confining potential $V(r)$, and including the self-polarization potential $V_s(r)$, which is previously computed following the procedure given in Ref. 21. The radial parts of the exact single-particle eigenfunctions are determined numerically on a grid extending far beyond the dot radius R . Products of these basis functions are then used to construct configuration-interaction (CI) expansions of the symmetry- and spin-adapted two-electron configurations. The two-electron Hamiltonian containing Coulomb interaction and polarization terms¹⁵ is then diagonalized in the CI basis set. As a result, we get two-particle wave functions and energies. We use as many single-particle basis functions and as long a CI expansion as are needed to achieve convergence and the required accuracy.²² Due to the degeneracy of the three n 1P_u wave functions exclusively differing in the quantum number associated with the z projection of the total angular momentum (M_z), the eigenstates (and, therefore, the absorption coefficients) are only computed for a given value of M_z . The use of the Wigner-Eckart theorem²² then yields the total absorption coefficient

$$\Gamma_n = \sum_{M_z=-1,0,1} |\langle n M_z | \mathbf{r} | 0 \rangle|^2, \quad (3)$$

which is proportional to the absorption intensity.

III. RESULTS AND DISCUSSION

We concentrate on the absorption coefficients involving the ground state and the four 1P_u lowest-lying states. The first and most intense transition Γ_1 corresponds to the excitation from the ground state to the 1 1P_u state. This transition is the only one that is allowed when the confinement potential is harmonic. We are interested, though, in transitions induced by center-of-mass and relative motion coupling, and more particularly in those induced by the electron-electron interaction. Therefore, we will pay attention to the absorptions Γ_2 (1 $^1S_g \rightarrow 2$ 1P_u), Γ_3 (1 $^1S_g \rightarrow 3$ 1P_u), and Γ_4 (1 $^1S_g \rightarrow 4$ 1P_u), arising next in the spectrum, which are forbidden in the case of parabolic potentials. Their strengths relative to Γ_1 are represented in Fig. 1, as a function of the confinement level a_0^*/R for two different confining barrier heights, namely, $V_0 \rightarrow \infty$ and $V_0 = 0.5$ eV. In this first series of calculations dielectric effects are ignored. The dielectric constant for the QD surroundings is then chosen to be the same as that of the QD.

When the electrons are in the strong confinement regime (i.e., when a_0^*/R is large), the Coulomb repulsion becomes negligible, and the kinetic energy dominates the system dynamics. In these conditions, the electrons behave as independent particles in the QD and the absorptions induced by the Coulomb interaction then become negligible. This behavior is observed in Fig. 1 for Γ_2 and Γ_3 , which tend asymptotically to zero as we increase a_0^*/R . Thus we can say that these transitions are induced by the Coulomb interaction. In contrast, the relative coefficient of Γ_4 remains almost constant in

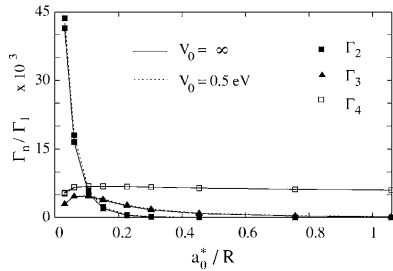


FIG. 1. Absorption coefficients Γ_2 (solid squares), Γ_3 (solid triangles), and Γ_4 (open squares) relative to Γ_1 vs the electron confinement level a_0^*/R , in the absence of dielectric mismatch, for two different barrier heights $V_0 = \infty$ (solid lines) and 0.5 eV (dotted lines). Lines are only guides for the eye.

all the confinement range, denoting that it is basically a single-particle effect (arising from the center-of-mass and relative motion coupling).

As we move toward the other limit, i.e., the weak confinement regime, the relative coefficients of Γ_2 and Γ_3 become significant, following the increasing relevance of the Coulomb repulsion. In particular, Γ_2 increases exponentially, becoming extremely enhanced for small a_0^*/R values. In this limit of weak confinement, the Coulomb interactions exert a decisive influence on the system dynamics, yielding a strong correlation between the electrons that may eventually give rise to Wigner phases in the QD volume. As we show next, the peculiar enhancement of Γ_2 is related to the presence of Wigner-like states in the QD, similar to those predicted by Ugajin⁹ in the case of two-dimensional (2D) square well QDs. To monitor these states, in Fig. 2 we have represented the radial pair density $P(r_1, r_2) = 2 \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\phi_1 d\phi_2 d\theta_1 d\theta_2$ for the ground state 1S_g [Fig. 2(a)] and the three 1P_u lowest-lying

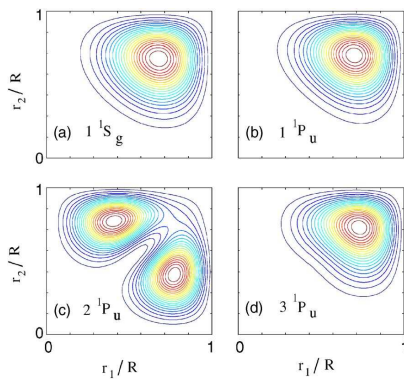


FIG. 2. (Color online) Radial pair densities $P(r_1, r_2)$ of the two-electron 1S_g ground and three 1P_u lowest-lying states for $a_0^*/R = 0.03$, $V_0 = \infty$, in the absence of dielectric mismatch between the QD and the surrounding medium.

states [Figs. 2(b)–2(d)], which are involved in the absorptions Γ_1 , Γ_2 , and Γ_3 , respectively. Figure 2, which corresponds to an extremely weak confinement regime $a_0^*/R = 0.03$, reveals that the strong absorption coefficient Γ_2 is associated with a large redistribution of the electronic density in the transition [see Figs. 2(a) and 2(c)], which is not the case of the other transitions. Indeed, the excited state involved in this transition [Fig. 2(c)] presents a singular electronic distribution characterized by a radial Wigner-like localization of the electronic density, where the electrons avoid each other by localizing their electronic density in different radial positions.

Figure 1 also reveals that in the absence of dielectric mismatch it is the confinement level a_0^*/R that determines the relative strength of the FIR absorptions independently of the confining barrier height, as shown by the comparison of the results obtained with $V_0 \rightarrow \infty$ (full lines in Fig. 1) and $V_0 = 0.5 \text{ eV}$ (dotted lines in Fig. 1), which almost coincide. We will show later that, in the presence of large dielectric mismatch between the QD and its environment, this is no longer necessarily true.

To approach the study of the dielectric effects on the FIR absorption spectrum, we will consider first the case of a QD confined by impenetrable barriers and immersed in air or a vacuum ($m^* = \epsilon = 1$). The choice of such a QD environment is made in order to maximize the polarization charges.¹⁵ Once the external medium is fixed, the amount of image charge that arises at the QD border depends exclusively on the QD dielectric response; the larger the QD dielectric constant is, the larger the amount of induced charge will be in our case. However, increasing the QD dielectric constant also enhances the screening of the direct electron-electron interaction (bare Coulomb interaction). Therefore, one must be careful when studying changes in the FIR absorptions as an exclusive function of the dielectric mismatch (i.e., the QD dielectric constant) because the total absorption coefficients will depend on both the direct Coulomb and polarization contributions. Thus, to isolate the dielectric mismatch effect, in Fig. 3 we have analyzed the absorption coefficients Γ_2 and Γ_3 (corresponding to transitions induced by the electron-electron interaction) relative to Γ_1 as a function of the QD dielectric constant ϵ_{QD} , but simultaneously changing the electron effective mass in order to keep the confinement level a_0^*/R (and thus the bare Coulomb contribution) constant. These calculations are presented in Fig. 3 for $a_0^*/R = 0.06$, with $R = 7 \text{ nm}$. In addition, the data series corresponding to the absence of dielectric mismatch have been included for the sake of comparison (series labeled as B). Since dielectric discontinuity gives rise to two different contributions, namely, a many-particle effect coming from the polarization of the electron-electron interaction and a single-particle one coming from the self-polarization, and we are mostly interested in many-particle effects, in Fig. 3 we also present a set of calculations including the dielectric contribution corresponding exclusively to the polarization of the electron-electron interaction (S0 series in Fig. 3). We should remark that this calculation does not correspond to any real case, in the sense that this contribution cannot be disentangled from the self-polarization one. However, it will provide a deep insight into the analysis of many-body effects on the absorption coefficients.

J. L. MOVILLA AND J. PLANELLES

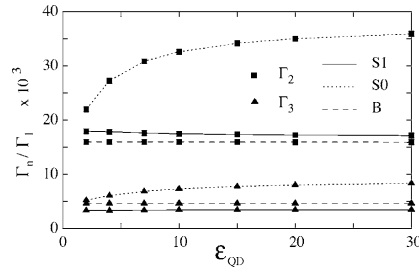


FIG. 3. Coulomb-induced absorption coefficients Γ_2 (squares) and Γ_3 (triangles) relative to Γ_1 as a function of the QD dielectric constant ϵ_{QD} , for an $R=7$ nm, $V_0=\infty$ two-electron spherical QD in air or a vacuum. The S1 series include full dielectric effects; the S0 series exclude the self-polarization contribution. The B series correspond to the case of dielectric matching between the QD and the surroundings. All calculations have been performed for a fixed value of $a_0^*/R=0.06$. Lines are only guides for the eye.

As we stated above, the presence of polarization charges modifies the electron-electron interaction potential in such a way that it can no longer be expressed as an exclusive function of interelectron distances. This fact enhances the coupling between the center-of-mass and relative motions, so that we could expect a larger influence of many-body effects on the FIR absorption coefficients when the polarization of the electron-electron interaction is taken into account. This is reflected in Fig. 3 (S0 data series), where both Γ_2 and Γ_3 are enhanced with respect to the case of a QD that is dielectrically matched to the environment.

However, when the self-polarization contribution is also taken into account (the S1 series in Fig. 3), the influence of the dielectric effects almost cancels out. This surprising result could be explained by considering the particular profile of the self-polarization potential within the QD volume, which becomes more and more destabilizing as we move away from the QD center.^{16,24} This one-particle potential is superimposed on the spatial confining potential, resulting in a profile that deviates from the parabolic shape to a lesser extent than the steplike one. Therefore, self-polarization tends to diminish the center-of-mass and relative motion coupling, in contrast to the enhancement produced by the Coulomb polarization potential. Thus, both effects somehow compensate, and the influence of many-body effects on the FIR absorption coefficients remains almost unaltered. Interestingly, the sum of one- and two-particle dielectric contributions becomes almost independent of the QD dielectric constant, so that, although the resulting Γ_2 and Γ_3 are slightly different from their counterparts in the absence of dielectric mismatch, the relative absorption coefficients are still determined by the confinement level a_0^*/R .

The issue of considering finite confining barriers and, simultaneously, strong dielectric mismatches is rather more involved, because in this case the leakage of the electronic density into the barrier region can completely change the physics in the QD. Indeed, when the confining barrier is small enough (or the dielectric mismatch large enough) a

PHYSICAL REVIEW B 75, 195336 (2007)

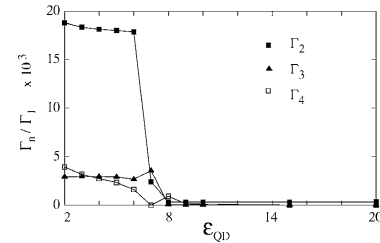


FIG. 4. Absorption coefficients Γ_2 (solid squares), Γ_3 (solid triangles), and Γ_4 (open squares) relative to Γ_1 as a function of the QD dielectric constant ϵ_{QD} , for an $R=7$ nm, $V_0=1.5$ eV two-electron spherical QD in air or a vacuum. All calculations have been performed for a fixed value of $a_0^*/R=0.06$. Lines are only guides for the eye.

transition from volume states to surface states may occur.^{16,17,25} The driving force is the narrow, deep well of the self-polarization potential, which is able to trap the electronic density in a thin spherical crown in the external medium, close to the QD border. Many-particle interactions take on special relevance in these surface states. Thus, the electronic density undergoes a strong radial localization in a nonscreening external medium ($\epsilon=1$), yielding a large enhancement of the angular electron correlation. Consequently, the electrons exhibit a strong tendency to avoid each other, and localize their electronic density in diametrically opposite positions within the spherical crown, i.e., forming an angular Wigner-like molecule.¹⁶ The different localization of the electronic density, together with the enhancement of many-body interactions, leads us to expect important changes in the FIR absorption spectrum when these surface states are formed.

The results presented in Fig. 4 correspond to the same calculations as in Fig. 3, but in this case the infinite height confining barrier has been replaced by one with a finite 1.5 eV height. When the QD dielectric constant is low ($\epsilon_{QD} < 7$ in Fig. 4), the self-polarization potential well is not deep enough to overcome the destabilizing barrier of the spatial confining potential, and the electronic density remains within the QD volume. In such a situation, the FIR absorption coefficients are similar to those corresponding to high confining barriers (see Fig. 4). However, as ϵ_{QD} increases (thus increasing the dielectric mismatch), the self-polarization potential well becomes deeper and eventually capable of promoting the electronic density from the QD volume to the surface once ϵ_{QD} is larger than a given threshold ($\epsilon_{QD} \approx 7$ in our case). As shown in Fig. 4, this transition goes in parallel with a cancellation of the relative coefficients of Γ_2 , Γ_3 , and Γ_4 , thus yielding a FIR absorption spectrum rather different from the case of QD-environment dielectric matching.²⁶

The results obtained for $\epsilon_{QD} > 7$ are, however, apparently contradictory. Indeed, the correlation effects in these surface states are strongly enhanced, so we could expect larger absorption coefficients for the transitions induced by the Coulomb interaction. Yet Fig. 4 shows that, actually, these coefficients are suppressed. We can rationalize the above results

by describing the two strongly interacting electrons in the surface state by a model of two electrons forced to move in a spherical surface. In the limit of strong interaction the two electrons form a Wigner molecule similar to a rigid rotor with one electron sited at the very opposite position from the other one in the spherical surface. Within this model, the two-electron system presents only rotational states having a null dipolar moment. Thus, the FIR radiation yields a null absorption coefficient for any dipole transition. Obviously, this is not exactly our case, since the transition Γ_1 is still active in the FIR absorption spectrum. This happens because actually the rigid rotor approximation is a model that is too simplified to accurately describe the angular Wigner-type molecule formed. Indeed, the real system presents a vibrational mode involving oscillations of the relative angle between the electrons, which is fixed in the rigid rotor model. Therefore, the nonforbidden absorption Γ_1 can be associated with the (only) allowed transition from the ground vibrational state of this relative angle oscillation mode. The larger the Wigner character of the electronic system is, the lower the intensity and the larger the absorption energy of this transition will be.²⁷

IV. CONCLUSIONS

We have studied the sensitivity of the FIR absorption spectrum of two-electron spherical quantum dots with step-like confining potentials to the barrier height and the dielec-

tric mismatch between the dot and its environment, focusing on absorptions induced by the Coulomb interaction. Despite the large effect that the two different (single- and two-particle) dielectric contributions exert in isolation, their interplay does not yield significant effects in the FIR absorption coefficients when high confining barriers are involved. Accordingly, the many-body contribution to the FIR absorption spectrum is governed by the QD confinement level a_0^*/R . But, in the presence of low confining barriers, the dielectric mismatch can induce a transition from volume to surface states, yielding dramatic changes in the FIR absorption spectra. Among others, Coulomb-induced absorptions cancel out despite the enhanced electron-electron repulsion within the surface state, and the spectrum resembles that of a parabolic quantum dot, with only one active absorption peak. Our findings provide theoretical evidence that FIR absorption measurements can be suitable for monitoring surface states. This result encourages experimental work directed toward confirming the predicted formation of dielectrically induced surface states in quantum dots under low-barrier and high-dielectric-mismatch conditions.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from MEC-DGI Project No. CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa Project No. P1-1B2006-03 (Spain) is gratefully acknowledged. Spanish MECD FPU and UJI ACPI grants are also acknowledged (J.L.M.).

*Electronic address: planelle@qfa.uji.es

¹L. Jacak, P. Hawrylak, and A. Wójs, *Quantum Dots* (Springer, Berlin, 1998).

²C. Sikorski and U. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2164 (1989).

³P. A. Maksym and T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 108 (1990).

⁴F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **42**, 1486 (1990).

⁵P. Bakshi, D. A. Broido, and K. Kempa, *Phys. Rev. B* **42**, 7416 (1990).

⁶T. Darnhofer, U. Rössler, and D. A. Broido, *Phys. Rev. B* **52**, 14376 (1995).

⁷L. Jacak, J. Krasnyj, and A. Wójs, *Physica B* **229**, 279 (1997).

⁸A. Wójs and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **53**, 10841 (1996).

⁹R. Ugajin, *Phys. Rev. B* **51**, 10714 (1995).

¹⁰In the case of spherical QDs, infinite barriers lead to a kinetic energy proportional to $1/(m^*R^2)$, where m^* and R are the electron effective mass and the QD radius, respectively. Since Coulomb repulsion energy is proportional to $1/(\epsilon R)$, ϵ being the QD dielectric constant, we obtain that $T/V \propto \epsilon/(m^*R) \propto a_0^*/R$, $a_0^* = (\epsilon/m^*)a_0$ standing for the effective Bohr radius. In other words, the confinement level of the electrons in the QD (a_0^*/R) determines the relation between kinetic and Coulomb repulsion energies and, consequently, the extent of the electron-electron interaction effects on the FIR absorption spectrum.

¹¹H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henlein, W. Kunath, K. Weiss, and E. Dieman, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 557 (1986).

¹²Y. Kayanuma and H. Momiji, *Phys. Rev. B* **41**, 10261 (1990).

¹³J. M. Ferreyra and C. R. Proetto, *Phys. Rev. B* **60**, 10672 (1999).

¹⁴L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).

¹⁵P. G. Bolcatto and C. R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001).

¹⁶J. L. Movilla, J. Planelles, and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).

¹⁷A. Orlandi, G. Goldoni, F. Mangui, and E. Molinari, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1302 (2002).

¹⁸D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism* (Harper, New York, 1961).

¹⁹We employ the standard $^{2S+1}L_{g/u}$ spectroscopic notation for the eigenstates of the spherical many-electron QD, where S and L stand for the spin and spatial angular momentum quantum numbers, and g (u) for the inversion symmetry [gerade (ungerade)]. Eventually, we supply the notation with a quantum number $n = 1, 2, 3, \dots$ ($n^{2S+1}L_{g/u}$) which labels the n th state of a given symmetry.

²⁰In general, the electron effective mass of the QD and its surrounding medium are different. Then, m^* is position dependent. In particular, when the QD has spherical shape m^* depends only on the radial coordinate r .

²¹J. L. Movilla and J. Planelles, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).

²²The convergence and accuracy of the CI expansion has been checked in the weak confinement limit, where correlation effects

are expected to be the largest. We employ a single-particle basis set involving the four lowest-lying states of each angular momentum $l=0, 1, 2, 3, 4, 5$, and 6 symmetry. This yields 70 (96) CI configurations for 1S_g (1P_u).

²³R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1988).

²⁴L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).

²⁵L. Bányai, P. Gilliot, Y. Z. Hu, and S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **45**, 14136 (1992).

²⁶We outline next the behavior of Γ_1 , in order to complete the information about the predicted FIR spectra. Concerning Fig. 1, we can say that Γ_1 has a moderate steady increase as we move toward the strong confinement regime. Thus, $\Gamma_1(a_0^*/R=1.06)$ is about 30% larger than $\Gamma_1(a_0^*/R=0.06)$. As for the influence of ε_{QD} on Γ_1 in the presence of an infinite spatial potential barrier height (corresponding to Fig. 3), it is completely negligible,

while it is moderate for $V_0=1.5$ eV (Fig. 4), where $\Gamma_1(\varepsilon_{QD}=2)$ is about 40% of $\Gamma_1(\varepsilon_{QD}=70)$.

²⁷For completeness, we have also studied the case in which the surface states are formed as a consequence of the QD dielectric discontinuity with a high dielectric constant surrounding medium, obtaining that, again, only the fundamental absorption Γ_1 survives. However, in this case the Coulomb repulsion is not enhanced, but almost totally screened due to polarization charges (Ref. 16). In consequence, the electrons in the surface states behave almost as independent particles, yielding an absorption spectrum similar to that of a single electron in the same dot. Thinking anew of the spherical surface model for this single electron in the surface crown, we notice that the system presents only rotational modes and that the absorption Γ_1 must correspond to the only allowed transition from the ground rotational state.

Dielectric confinement in quantum dots

J.L. Movilla and J. Planelles

September 14, 2006

Abstract

The effect that the dielectric mismatch arising in man-made nano-semiconductor quantum dots (QDs) has on their electronic structure is reviewed. A very convenient theoretical description, very close to macroscopic-like intuition and languages, given by the effective mass approach (EMA), is considered. Special attention is paid to situations of large dielectric mismatch where the dielectric confinement plays a fundamental role, exceeding the influence of spatial confinement on the energy structure and yielding a completely new QD physics. The chapter is organized as follows. First, we present a brief outline of the EMA approach, including a discussion on their range of applicability and a short presentation of the classical macroscopic electrodynamics in dielectric media employed in this approach. Next, a section is devoted to demonstrating the validity of the continuous media electrodynamics for studying nanocrystals with EMA. Throughout the two subsequent sections we review the mathematical apparatus required to deal with carriers' interaction in QDs confined either by impenetrable walls or by finite height confining barriers. Finally, a discussion on the physics of shallow donor impurities and on the formation of surface states induced by dielectric mismatch in QDs is presented.

1 Introduction

Since the pioneering works by Stern [1] and Brus [2] a wealth of papers have been devoted to understanding the role and influence of the dielectric mismatch arising in man-made nano-semiconductor heterostructures on the energetic structure and optical properties of their carriers.

According to the electrodynamics of continuous media, carriers confined in a material which includes dielectric mismatches induce surface image charges. As a consequence, two new contributions to the energy of carriers arise. On the one hand, there is a single-particle contribution coming from the interaction of carriers with their own induced charges (self-polarization energy) and, on the other hand, there are many-particle contributions coming from the interaction of a carrier with the charge induced by the others (polarization of the Coulomb interaction). Nevertheless, from a microscopic point of view, a given medium is no more than electrons and nuclei in a vacuum. Then, in an atomistic approach to the

electrostatic screening only electrons and nuclei in a vacuum are considered. However, the most common treatment employed to describe nanosystems is the effective mass approach (EMA), which is based on the so-called envelope function approximation (EFA). Within this approximation, the wave-function is factorized as a product of cell-periodic and smooth envelope functions. Details of the unit cell are then integrated, yielding differential equations for these envelope functions, which are mathematically identical to the Schrödinger equation, but with all microscopic details of the unit cell averaged in a set of parameters. Within the framework of this approach, the validity of the electrostatics of continuous media is assumed.

Although reasonable doubts and some controversies emerged about the feasibility of the macroscopic treatment of electrostatic screening in nanometric-sized systems, its validity has been well established by means of comparison with atomistic calculations (see, e.g., refs. [3,4]). Thus, EMA yields a very convenient description of the role of the dielectric mismatch in nanoscopic systems, very close to macroscopic-like intuition and languages.

This chapter represents an outline of the influence of dielectric confinement on the energy structure and physical properties of semiconductor quantum dots, studied with a macroscopic-like treatment of the electrostatic screening. Particular emphasis is placed on the methods used and developed as well as the results obtained over the last few years by the presenting authors. We will review, on the one hand, the problems involved when such a macroscopic treatment is employed, and the different physical and mathematical models that have been used in order to overcome the computational difficulties that have emerged [5–7]. On the other hand, we will show and discuss how, in the so-called large dielectric mismatch regime, dielectric confinement can compete with spatial confinement, and, under specific conditions, leads to the appearance of surface states in which the polarization of the Coulomb interaction dominates many-particle dynamics [8,9]. The chapter is organized as follows. First, we will present a brief outline of the EMA and EFA approaches, including a discussion on their range of applicability and a short presentation of the classical macroscopic electrostatics in dielectric media employed in EMA. The next section is devoted to demonstrating the validity of the continuous media electrostatics for studying nanocrystals with macroscopic-like methods such as EMA. Throughout the two subsequent sections we review the mathematical apparatus required to deal with the interaction of carriers in QDs confined either by impenetrable walls or by finite height confining barriers. The paper will then end with a discussion on the physics of shallow donor impurities in QDs and on the formation of surface states induced by dielectric mismatch.

2 EMA and EFA approaches

Nanosize clusters of semiconductor materials embedded in another semi-conducting medium, a glass dielectric matrix, or just in air or a vacuum are referred to as QDs. In

order to carry out a theoretical study of their physics one may rely on *ab initio* atomistic methods. However, the relatively huge (nanoscopic) size of these clusters makes their use unfeasible, even for studying the smallest synthesized QDs. Density functional theory, DFT, in its local density approximation (LDA) is a workable alternative. All the same, it yields predictions of energy gaps which do not fit well with observed optical gaps. In this regard, we should mention the empirical pseudopotential approach introduced by Zunger et al. [10], which modifies the LDA potential, tuning it to reproduce experimentally observed optical gaps and effective masses. Nevertheless, the mathematical apparatus and computational implementation is very heavy and its usefulness is restricted to small QDs. An extensive study of QDs requires computationally less demanding methods like empirical tight binding (TB), which is still an atomistic approach, and the k-p methods, these latter being probably the most frequently employed in the theoretical research on QDs. Both k-p and TB were initially designed to investigate the physical properties of bulk, but were later modified to deal with nanostructures.

When dealing with bulk, the Bloch theorem allows the wave-function of an electron in a periodic crystal potential to be written as a product of a free electron plane wave-function (envelope function) and a function which has the periodicity of the lattice, resulting in a modulate plane wave. As we introduce a heterojunction, or as we simply consider a nanocrystal, the translational symmetry is broken, although a local periodicity remains. In bulk, the crystal border is so far away that we consider it to be at infinity. When dealing with a nanocrystal we can no longer consider it so far away. We may, however, introduce this border effect as a perturbing potential, superposed on the crystal potential. As this perturbing potential should have small variations within a lattice cell, its effect on the periodic part of the wave function will be minor, while it can strongly influence the envelope counterpart. In the presence of this perturbation the wave functions are not translationally invariant. However, they can still be expressed approximately as a product of heavily oscillating, locally periodic and smooth global envelope functions as follows:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_n u_n(\mathbf{r}) f_n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

where $u_n(\mathbf{r})$ is the periodic function, $f_n(\mathbf{r})$ is the envelope partner and n is the number of basis functions (number of bands) included in the model. In order to describe the physically most relevant valence holes and conduction electrons, four bands (or eight bands if spin is included) are generally employed, and, in the case of wide gap semiconductors, such as e.g. GaAs, we can further decouple a one-band model describing the conduction electrons. This is the physical background of the so-called envelope function approximation EFA, which extends the framework of applicability of the k-p methods to heterostructures and QDs. Basically, it is assumed that the locally periodic functions of the neighboring materials of a heterojunction are identical. This assumption makes it possible to carry out the integration of these periodic functions in the Schrödinger equation, yielding a coupled set of differential equations for the envelope counterparts. In the case of the conduction electrons one-band model, the resulting differential equation for the envelope function

is mathematically identical to the Schrödinger equation in which all integrated details of the unit cell go, on average, into the electron effective mass, and the presence of the heterojunction is reflected in a step-like potential with a height amounting to the band offset between neighboring materials. This is why this method is often referred to as the effective mass approach (EMA). It should be stressed that EMA can also be applied to semiconductors with a relatively narrow band gap, if we include the influence of the close valence bands (the so-called non-parabolic effects) by means of an energy-dependent effective mass. To keep it short: we remind that the source of an electron mass other than unity originates in the interaction of the conduction band with the remaining (remote) bands. The key factor for two bands to interact is their energy difference (which comes in the denominator of a second-order perturbation treatment). Therefore, if the interacting bands are relatively close, as we increase the electron energy going to more excited electron states, we become energetically more and more separated from the holes band. Therefore, the band-band interaction decreases and the electron effective mass may to some extent increase. As the kinetic electron energy, $T = k^2/2m^*$, now has an energy-dependent effective mass, the energy band vs. k will show a non-parabolic profile (see e.g. Ref. [11]).

From the above discussion one can envisage good performance of EMA when dealing with a heterostructure built of thick layers of semiconductors that crystallize with the same crystallographic structure (in most cases the zinc-blende structure) and have a relatively small lattice mismatch. A twofold question about the limits of good performance of EMA arises. On the one hand, we have the question of the minimum thickness of layers in a multi-shell structure, while on the other hand there is the question on the minimum QD size allowing for a sensible use of EMA. Furthermore, we may also ask the same questions in the case of a multi-shell QD. All these questions have been addressed in the literature by carrying out comparisons of the continuous macroscopic-like EMA and microscopic atomistic methods (see Refs. [12]). It is concluded in these papers that although the use of the continuous model for shell thickness down to a monolayer is at first sight questionable, gross QD features such as the energy of the main absorption peaks are reasonably well predicted. As for QD sizes, the EMA has proved to be robust up to sizes as small as 2 nm.

If we have more than one electron in a QD, Coulomb electron-electron interaction arises. Macroscopically, the interaction between charges in a dielectric medium is screened by its dielectric constant. However, from a microscopic point of view, conduction band electrons, together with core electrons and nuclei, are located in a vacuum so that no homogeneous screening dielectric medium is seen by them. However, as far as EMA is concerned, and due to the implicit EFA approximation where the microscopic details of the unit cell are integrated, the interaction of conduction band electrons with core electrons and nuclei is averaged as an interaction with a continuous medium capable of being polarized. In other words, EMA recovers the macroscopic-like view for the Coulomb interaction.

Within the framework of classical electrodynamics, the Coulomb interaction energy of

two point charges q_1, q_2 at $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ in bulk with dielectric constant ε_1 is,

$$W = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon_1 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2)$$

the background dielectric constant ε_1 accounting for the screening of the bare Coulomb interaction through the macroscopic polarization of the medium.

In the presence of interfaces between two extended media with different dielectric constants, the additional effects of surface polarization on the effective Coulomb interaction should also be included. This problem has an analytical solution for certain simple cases. For example, a charge Q located at the center of a sphere with a radius R with dielectric constant ε_1 embedded in an infinite medium with a different permittivity ε_2 produces a potential in a position \mathbf{r} (i.e. has a Coulomb interaction energy with a probe unit charge located at \mathbf{r}) given by:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{Q}{\varepsilon_2 r}, & r > R \\ \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) + \frac{Q}{\varepsilon_1 r}, & r \leq R \end{cases} \quad (3)$$

More involved, but also analytically solvable, is the case of two point-charges located at two arbitrary positions inside the above sphere which is dielectrically mismatched with the surrounding medium (Brus 1984, see Ref. [2]). Other less symmetric problems only admit a numerical solution of the Poisson equation:

$$\nabla_r(\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla_r V(\mathbf{r}', \mathbf{r})) = -4\pi\rho(\mathbf{r}'), \quad (4)$$

with appropriate boundary conditions.

If the electrostatic energy W of a system of point-charges in a homogeneous medium, which we may consider to be the discretization of a continuous distribution charge, is written as

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}, \quad (5)$$

we should explicitly exclude the infinite self-energy terms,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{q_i^2}{\varepsilon r}, \quad (6)$$

so that no self-energy remains. However, in the presence of dielectric surface polarization, a surviving finite, coordinate-dependent self-energy appears. This comes from the interaction of a charge with its own image. Thus, for example, a point-charge Q in a uniform medium of permittivity ε_1 at a distance d from an infinite plane separating this and another uniform medium with different dielectric constant ε_2 , gives rise to an electric potential at every point \mathbf{R}_1 of the medium in which it is located (see Figure 1), given by,

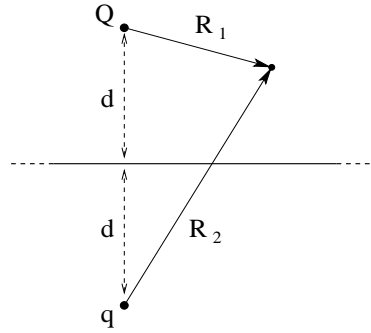


Figure 1: A point-charge Q in a uniform medium of permittivity ϵ_1 at a distance d from an infinite plane separating this and another uniform medium with different dielectric constant ϵ_2 , the corresponding image charge q and, an arbitrary point of the medium in which Q is located.

$$V(\mathbf{R}_1) = \frac{1}{\epsilon_1} \left(\frac{Q}{R_1} + \frac{q}{R_2} \right) \quad (7)$$

with $q = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} Q$, as can be easily obtained from elementary classical electrostatics.

At the limit $R_1 \rightarrow 0$, and after subtracting, as above, the infinite self-energy of a classical point-charge, Eq. (6), a finite coordinate-dependent self-polarization-potential remains,

$$V_s = \frac{1}{\epsilon_1} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{Q}{2d}. \quad (8)$$

This academic problem exemplifies a typical behavior of the self-polarization potential. As Q moves toward the interface, V_s diverges. This unphysical result comes from the assignment of the surface polarization to an ideal mathematical thickness-less plane. In the real world, the interface separating two media has a finite thickness in which a progressive change in the dielectric constant from ϵ_1 up to ϵ_2 actually occurs.

The calculation of self-energy of a charge distribution $\rho(\mathbf{r}')$ and a general dielectric geometry requires, first of all, the numerical solution of the Poisson equation, Eq. (4), with appropriate boundary conditions. Then, after subtracting the bare Coulomb terms, one should take the limit,

$$V_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (9)$$

where the factor $1/2$ is included, as in Eq. (5), in order to prevent the interaction between pairs of differential charges from being included twice. We will give more details about

this in the following sections.

In short, we see that in the presence of dielectric mismatch, interaction with image charges should be taken into account. In a system of charges, we should consider, on the one hand, the interaction of a real charge with the images of the remaining real charges (polarization of the Coulomb interaction) and, on the other hand, the interaction of each real charge with its own image (self-polarization).

3 Continuous media electrodynamics, still valid for nanocrystals?

In this section we will briefly review an important issue, namely, whether it is sensible or not to employ for QDs classical electrodynamics and the macroscopic parameters defining the dielectric response of the medium; or, on the contrary, if these parameters should be modified and it should be established for QDs a framework of applicability more restrictive than that of EMA.

Pioneering works on the theoretical treatment of the dielectric constant in QDs showed that the dielectric constant suffers a significant reduction in quantum wells with a size of 2 nm and below [13, 14]. Later, Tsu and Babić [15] showed that reduction in the static dielectric constant represents only a minor effect on binding energies of shallow impurities in small QDs, a major influence being attributed to induced polarization charges at the QD boundary where a dielectric mismatch exists. This analysis somehow contradicts recent studies, which will be discussed later and which associate the *apparent* reduction of dielectric constants to polarization charges at the dielectrically mismatched border of the QD. However, the same double counting of screening reduction can be found in Ref. [16], while only the r -dependence of the dielectric constant is found in other contemporary papers [17]. All these calculations employ EMA. In the same year, Wang and Zunger [18] carried out a pseudopotential calculation of Si QDs from 100 up to 1300 atoms, covering sizes ranging from 0.4 up to 2 nm. Comparison with experimental results leads to the conclusion that there is a reduction in the dielectric constant, which parallels a reduction in the QD size. However, in all these calculations the notion that the dielectric constant remained valid was assumed and it was not checked on the basis of a microscopic self-consistent calculation. This was carried out the following year by Lannoo et al. [19] who relate screening reduction to image charges at the dielectric mismatched QD border. More recently, the same authors [3] used atomistic TB calculations to demonstrate that, regardless of the size, locally one recovers the bulk dielectric function for the macroscopic component of the electric field, except in a thin surface layer of the order of a few Fermi wavelengths. This provides an atomistic interpretation of the decrease in the dielectric constant with size as having its origins in the breaking of polarizable bonds at the QD surface. Similar conclusions have been obtained very recently using first-principles DFT in the LDA with appropriate pseudopotentials [4, 20], the conclusion again being that

the main contribution to screening comes from surface polarization charges induced by the discontinuity of the dielectric constant at the surface of the nanocrystal. A couple of months ago, Nino et al. [21], using a similar first-principle DFT method, confirmed the above conclusion and, additionally, obtained an analytical model position-dependent screening function for a centered shallow donor impurity.

4 Carriers' interaction in quantum dots confined by impenetrable barriers.

The simplest model one can adopt for the description of confined states in quantum dots within the EMA consists in assuming a perfect confinement of carriers in the dot, by means of infinitely high barriers located at the QD border. The versatility of such a model relies on obtaining analytical solutions for the stationary quantum states in the case of the simplest QD geometries. This was the model employed by Brus [2] in order to study Coulombic interaction effects (including those derived from the dielectric mismatch) on the excitonic and bielectronic energy spectra of small spherical nanocrystallites. Due to the hard-wall constraint, the carriers are forced to remain within the QD volume, so that the electrostatic potential to be determined is precisely the one generated between carriers located in the same dielectric medium, although they are affected by the surface image charges that arise due to the dielectric mismatch. According to the image-charge concepts of basic electrostatics, these charges will have the same sign as the source charge if the dielectric constant of the dot (ε_{dot}) is larger than outside (ε_{out}), and the opposite sign if $\varepsilon_{dot} < \varepsilon_{out}$. Brus assumed a dielectric function profile with a step discontinuity at the (zero-width) spherical dielectric interface, which is one of the few cases in which one can find analytical solutions of the Poisson equation. In such a case, the electrostatic potential within the quantum dot reads, in atomic units,

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \frac{1}{\varepsilon_{dot} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + V_s(\mathbf{r}_1) + V_s(\mathbf{r}_2) \pm P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (10)$$

with

$$V_s(\mathbf{r}_i) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{dot} - \varepsilon_{out}}{2R \varepsilon_{dot}} \frac{l+1}{\varepsilon_{out}(l+1) + \varepsilon_{dot} l} \left(\frac{r_i}{R}\right)^{2l} \quad (11)$$

and

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{dot} - \varepsilon_{out}}{R \varepsilon_{dot}} \frac{l+1}{\varepsilon_{out}(l+1) + \varepsilon_{dot} l} \left(\frac{r_1 r_2}{R}\right)^l P_l\left(\frac{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}\right), \quad (12)$$

$P_l(x)$ being the Legendre polynomial of order l . The first term of the right-hand side of Eq. (10) is the bare Coulomb interaction between carriers. V_s (Eq. (11)) stands for the one-particle self-polarization potential coming from the interaction of each carrier with its

own induced charge, and P (Eq. (12)) represents the interaction of one carrier with the image charges induced by the other one. It is easy to prove that in the absence of dielectric mismatch the latter two terms become zero, thus reducing Eq. (10) to the bulk Coulomb interaction. If the two real charges have opposite signs, the - sign in Eq. (10) holds; the sign + holds if the charges have equal signs.

In the excitonic case (interaction between a conduction band electron and a valence band hole), one can notice that P and V_s terms have opposite signs, and that the $l=0$ term (the most important one) of P is exactly cancelled out with the $l=0$ terms of $V_s(\mathbf{r}_1)$ and $V_s(\mathbf{r}_2)$. Furthermore, the residual terms ($l \geq 1$) of P and those of $[V_s(\mathbf{r}_1) + V_s(\mathbf{r}_2)]$ have, on average, close absolute values [2, 19, 22]. This fact almost totally cancels out the influence of the dielectric mismatch on the electron-hole Coulomb interaction, thereby reducing the excitonic energy to the bare electron-hole attraction. This characteristic is not only restricted to spherical geometries. Indeed, Bolcatto and Proetto [23] showed that this cancellation was also effective for cubic quantum dots.

Although the excitonic energy spectrum is not altered by polarization effects, other excitonic properties can be profoundly affected. Thus, Fonoberov et al. [22] predicted an enhancement of the exciton binding energy by a factor of 2 when CdS nanocrystals are immersed in a $\epsilon=1.78$ dielectric medium, and Bolcatto and Proetto [24] showed that the enhancement of the exciton binding energy was even more pronounced in the case of inhomogeneous quantum dots.

More involved is the case of charges of the same sign, due mainly to the following reasons: (i) The polarization (Eq. (12)) and self-polarization (Eq. (11)) potentials do not offset each other since they have the same sign, thus leading to the enhancement of the Coulomb interaction in the (most frequent) case of $\epsilon_{dot} > \epsilon_{out}$, and (ii) The bare Coulomb repulsion (first term on the right hand side in Eq. (10)) pushes the carriers toward the QD surface, thereby enhancing the image charge effects.

Under these circumstances (carriers of the same sign) the QD energy spectrum may vary markedly as the QD dielectric environment is changed [2]. Indeed, at the limit of strong dielectric mismatch, the interaction among carriers is dominated by surface polarization effects [25], which are even capable of yielding reconstructions of excited many-body states [26]. Optical and transport related properties are also affected by polarization. For instance, Franceschetti et al. [25] and Orlandi et al. [26] reported a large enhancement of addition energies when the QDs are embedded in a medium with a low dielectric constant.

It is worth stressing that all the calculations referenced in this section deal with perfect confinement. In the next section we will show that this assumption is frequently too strong to accurately describe the physics of quantum dots, so that a more realistic model of the

confining potential profile is needed. We will discuss the difficulties that arise when such a more realistic description of spatial confinement is combined with dielectric interfaces.

5 Finite confining barriers and dielectric interfaces. Breakdown of classical electrodynamics.

Utilizing EMA in the study of nanocrystals has been widely criticized due to the large discrepancies encountered when its predictions are compared with those of more sophisticated and reliable microscopic calculations, especially when carriers are in the strong confinement regime. Kayamuna and Momiji [27] and Ferreyra and Proetto [28] concluded that one important reason for this discrepancy was the too-extreme restriction that the infinite confining barriers impose, thus preventing the wave functions from leaking outside the dot material. Moreover, the latter of these studies showed that the effect of the different effective masses of the carriers in the dot and in the surrounding material (which cannot be taken into account in the infinite barrier case) also played a role in improving the agreement between EMA and other microscopic calculations. Hence, these studies highlighted the need for a model that included an adequate description of the confining potential, in order to account properly for the (finite) band offsets between the materials involved in forming the heterostructure, as well as for the mass mismatch effect.

The hard-wall restriction is not inherent to EMA and can be properly modified to include the effect of a partial penetration of the carriers' density into the barrier region. However, the problem of combining finite barriers and step-like dielectric functions is not a straightforward matter. As stated in Section 2, the self-polarization potential diverges as the source charge approaches the dielectric interface. The infinite confinement potential has the practical advantage of yielding a wave function that is zero at the QD edge, thus eluding the divergence produced by the self-polarization potential. But when the density of the carriers is not zero at the interface (as occurs when finite barriers are considered) the diverging self-polarization potential becomes non-integrable, since it is pathological for the Schrödinger equation. Several solutions have been proposed to overcome this difficulty without rejecting the use of finite confining barriers. Bányai et al. [5] proposed a 'regularized' self-polarization potential, i.e. a linear interpolation replacing the actual self-potential in a thin layer at the interface of the order of a lattice constant. The underlying assumption is that the electrodynamics of continuous media break down in the microscopic domain and that the abovementioned interpolation is a good average. However, it should be mentioned that this regularized self-energy does not have a proper scaling with size. Kumagai and Takagahara [29] and Tran Thoai et al. [30] dealt with the problem in dielectrically mismatched quantum wells. Basing their work on the method of images, they introduced shifts in the mirror faces, again of the order of a lattice constant, so that the infinite discontinuity of the self-polarization potential for the original mirror faces is suppressed by the shifted ones.

However, the previous proposals do not follow any physical argument, but just a mathematical scheme to avoid the unphysical self-energy divergence. The reason for this divergence is the (again unphysical) assumption of an infinitely thin dielectric interface, since in such a case, the induced surface charge has no spatial extension. Both the real and the induced charges can coincide at the same place when partial confinement of carriers in the dot is considered, and consequently the self-energy diverges. Therefore, a more appropriate description of the self-polarization potential should take into account the finite thickness of the dielectric interface. This was the underlying idea that brought Stern [1] (for the case of quantum wells) and Bolcatto and Proetto [6] (for the case of spherical quantum dots) to suggest an alternative model for the self-polarization potential that has a correct scaling with size and simultaneously eludes divergences. This model replaces the step-like dielectric function by a continuous variation of the dielectric constant within a thin layer of the order of a lattice constant located at the interface, the result being an integrable self-polarization potential.

The continuous model for the dielectric function can be justified as follows. On the one hand, the interface between two semiconductors (or between semiconductor and vacuum) is never perfectly sharp, as the step-like model of the dielectric interface assumes. On the other hand, EMA integrates the microscopic details of the unit cell. Therefore, it is also reasonable to assume the existence of a continuous variation of the dielectric constant within a lattice constant-width shell at the interface.

According to Bolcatto and Proetto [6], the analytical solution of the Poisson equation for a continuous variation of the dielectric constant is not straightforward. Instead, it is more convenient to exploit the exact solution of the step-like case, which can be generalized for the case of as many concentric spherical interfaces as desired (see Ref. [6] for the explicit expressions). The original continuous profile of the dielectric function is then approximated by an N -step one, so that when $N \rightarrow \infty$ the exact solution of the Poisson equation is retrieved. However, in practical implementations, the need for a finite number of discretization steps again gives rise to the problem of a diverging self-polarization potential at the $N-1$ interfaces. As shown in Ref. [7], the key point to overcome this hitch is to generate the dielectric steps in such a way that each point of the discretization grid in which the self-potential is calculated at the interfacial layer is shifted half the discretization step from two dielectric interfaces. Thus, the self-potential remains finite for each grid point, and the appropriate size scaling is maintained. Moreover, several aspects related to the convergence and final accuracy of the infinite summation involved in the self-polarization calculation are discussed in Ref. [7], where a computationally more suitable expression for V_s^m is given:

$$V_s^m(r) = \frac{1}{2 r \epsilon_m} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{1 - \tilde{p}_{ml} \tilde{q}_{ml} \left(\frac{R_{m-1}}{R_m}\right)^{2l+1}} \left[\tilde{p}_{ml} \left(\frac{r}{R_m}\right)^{2l+1} + \tilde{p}_{ml} \tilde{q}_{ml} \left(\frac{R_{m-1}}{R_m}\right)^{2l+1} + \tilde{q}_{ml} \left(\frac{R_{m-1}}{r}\right)^{2l+1} \right] \quad (13)$$

with

$$\tilde{q}_{ml} = \begin{cases} \frac{l(\epsilon_m - \epsilon_{m-1}) + \bar{q}_{m-1,l} (l\epsilon_m + (l+1)\epsilon_{m-1}) \left(\frac{R_{m-2}}{R_{m-1}}\right)^{2l+1}}{(l+1)\epsilon_m + l\epsilon_{m-1} + \bar{q}_{m-1,l} (l+1)(\epsilon_m - \epsilon_{m-1}) \left(\frac{R_{m-2}}{R_{m-1}}\right)^{2l+1}} & \text{if } m > 1 \\ 0 & \text{if } m = 1 \end{cases} \quad (14)$$

$$\tilde{p}_{ml} = \begin{cases} \frac{(l+1)(\epsilon_m - \epsilon_{m+1}) + \bar{p}_{m+1,l} ((l+1)\epsilon_m + l\epsilon_{m+1}) \left(\frac{R_m}{R_{m+1}}\right)^{2l+1}}{(l+1)\epsilon_{m+1} + l\epsilon_m + \bar{p}_{m+1,l} l(\epsilon_m - \epsilon_{m+1}) \left(\frac{R_m}{R_{m+1}}\right)^{2l+1}} & \text{if } m < S \\ 0 & \text{if } m = S, \end{cases} \quad (15)$$

where the index m indicates that the carrier is located inside the m shell, S is the number of regions, and $R_0 = 0$ and $R_S = \infty$. The computational implementation of Eqs. (13)-(15) yields a finite self-polarization potential, with a profile revealing a slight destabilization in the medium with a higher dielectric constant, and a deep, narrow attractive well in the other medium, close to the interface (see the lower panels of Fig. 3).

An advantage of this multi-step approach to the actual continuous variation of the dielectric function is that the expressions obtained for the electrostatic potential are valid for any possible dielectric profile, thus avoiding the need for an often tedious, numerical solution of the Poisson equation for each studied profile. Now, the question arises as to which should be the particular dielectric function continuous profile to be employed. In this regard, two different profiles (linear and cosine-like) were studied in Ref. [6]. According to this reference, the cosine-like model seems to be the most robust physically, since it gives rise to a well-defined self-polarization potential everywhere. In contrast, the linear model presents (integrable) singularities where the derivative of $\varepsilon(r)$ is not continuous. In any case, although there are no solid physical arguments to establish the most suitable profile, it has been checked that quite similar results are obtained when the two abovementioned profiles are employed. Moreover, the effects produced on the electronic energy and density distribution by either self-polarization potential obtained seem to be rather insensitive to small changes of the interface width [6, 31, 32].

By using both finite confinement barriers and dielectrically mismatched interfaces (assuming a continuous, cosine-like variation of the dielectric constant at the interface), Bolcatto and Proetto [33] studied the excitonic correction (including the self-energy contribution) to the single-particle optical band gap of colloidal CdSe quantum dots embedded in a polymer film. By comparing their results with experimental data [34], they found that the excitonic correction was overestimated when no dielectric mismatch was taken into account, but a good agreement between theory and experimental findings was found when full electrostatic contributions were considered. Thus, two important conclusions can be derived from this work: (i) In general, the influence of polarization effects on the excitonic energy is not cancelled out as the infinite barrier model predicts; (ii) As a consequence, these results emphasize the importance of considering partial confinement of carriers in the dot (finite barriers) together with finite size dielectric interfaces in order to feasibly

describe the physics of dielectrically mismatched quantum dots. In the following sections we will exemplify in a more extended manner the richness of the physics arising from the combination of polarization effects and barrier penetration of the carriers.

6 Shallow donor impurities in quantum dots

A deep understanding of the effects of impurities on electronic states of semiconductor nanostructures is a fundamental question in semiconductor physics because their presence can dramatically alter the performance of quantum devices. [35] Thus, for example, the presence of impurities in nanometer systems naturally induces band tailing, with details depending on the dielectric response of the media involved, [36] therefore modifying the one-particle density of states (DOS) which, to a large extent, determines the performance of electronic devices.

The binding energy E_b characterizes the most important impurity-related properties, such as extrinsic conductivity. In the particular case of QDs, E_b is defined as the difference between the electron (in the case of donor impurities) or the hole (for acceptor impurities) ground state energies of a QD without and with impurity. It has been reported [15, 37–40] that the dielectric environment can strongly affect impurity binding energies. If $\varepsilon_{dot} > \varepsilon_{out}$, the induced charges are of the same sign as the impurity, resulting in an attractive interaction with the real charge, pushing the ground state of the doped QD deeper and yielding an appreciable increase in E_b . For $\varepsilon_{dot} < \varepsilon_{out}$ the opposite is true, E_b is greatly reduced, thus allowing for possible extrinsic conductivity at room temperatures.

Exact solutions for hydrogenic donor impurities located at the center of spherical QDs have been obtained [41–45], while variational [15–17, 41, 46–54] and perturbational calculations [19, 38–40, 55] have been carried out for on- and off-centered impurities. Two confinement regimes can be found in QDs, weak ($R > a_0^*$) and strong ($R < a_0^*$), a_0^* and R being the effective Bohr and QD radii, respectively. In the strong confinement regime, the Coulomb interactions are small in comparison to kinetic energies, and can be considered as a perturbation of the system dynamics. This fact prompted Ferreyra et al. [39, 55] to develop the so-called strong confinement approach (SCA) for calculating perturbationally binding energies, including full dielectric effects, of small crystallites built of materials with large dielectric constants, light effective masses, and which are doped with shallow donor impurities (these nanocrystals are typically in the strong confinement regime, $R < a_0^*$). Their results, which show that SCA yields meaningful results in all the cases studied, reveal a general trend for the binding energy: E_b is a monotonous decreasing function of the impurity off-centering z , z_I being the distance (in units of QD radii) between the center of the QD and the position of the donor impurity. The same trend emerged from variational calculations of doped QDs in the weak confinement regime (where the Coulomb interactions become relevant and cannot be accounted for

perturbationally). The confining potential of QDs has been modeled in these calculations either by parabolic or step-like profiles (with both finite and infinite barriers), [41, 46–51] all these variational calculations dealing with systems where the dielectric mismatch is small, so that polarization and self-polarization effects were neglected.

The general trend found in all the abovementioned studies, namely that the ground state E_b always diminishes as z_I increases, can be rationalized by means of the following naïve reasoning: the closer the impurity is to the QD edge, the higher the amount of electronic density close to the unstabilizing potential barrier will be. Nevertheless, exact (numerical) calculations including full dielectric effects [56] have recently demonstrated that some specific interplays may yield an opposite trend for E_b . Furthermore, it has been shown that by tuning the different sources of interactions (tailoring) we can design a QD that includes a shallow donor impurity whose off-centering may stabilize, unstabilize or have almost no effect on the binding energy. The comprehensive study carried out on the several confining factors influencing electronic and binding energies shows a highly non-additive interplay, which to a large extent makes it difficult to assess general behavioral trends. All the same, these calculations reveal that within both the strong and the weak confinement regimes, three different *behavior regimes* may occur, and that within the *behaviors* there referred to as *low* and *intermediate*, the mass mismatch, polarization and self-polarization effects influence the electron density distribution so much that one cannot safely carry out perturbational estimations of the binding energy. In other words, a strong regime of confinement cannot always guarantee a safe estimation of binding energies by means of perturbation theory (strong confinement approach, SCA). These *low* and *intermediate* behavior regimes, which have not been reported previously in the literature, are responsible for the $E_b(z_I)$ profiles that are different from the always monotonously decreasing, previously assumed to be the general, profile (both in strong and weak confinement regimes). They even allow tailoring of doped QDs embedded in a medium with an off-centering independent binding energy E_b . Figure 2 shows the ground state binding energy E_b vs. the spatial confining barrier height V_0 corresponding to an $R = 3$ nm, $m_{dot}^* = 0.2$ spherical QD in air or vacuum ($m_{out}^* = \varepsilon_{out} = 1$). The QD dielectric constant ε_{dot} has been set to 4 in Fig. 2(a) and to 16 in Fig. 2(c) in order to exemplify the weak and strong confinement regimes respectively, whereas Fig. 2(b) represents a transition case between the two regimes. Results for $z_I = 0.0, 0.4, 0.6, 0.8$ and 0.9 are displayed following the order indicated by the auxiliary arrow. It can be seen how, for the dielectric media and geometries involved, there are three regions of confining potential (*behavior regimes*), where, by increasing the impurity off-centering, we may increase, decrease or have almost no effect on the binding energy.

It is worth including here a short discussion about the influence of the self-polarization potential on E_b . The first-order perturbation estimations of E_b published to date (such as SCA) assume infinite barriers. Therefore, the self-polarization potential, which remains almost constant within the QD (i.e. in the region where the total electronic density is located), exerts a negligible influence on the electronic density distribution. Accordingly,

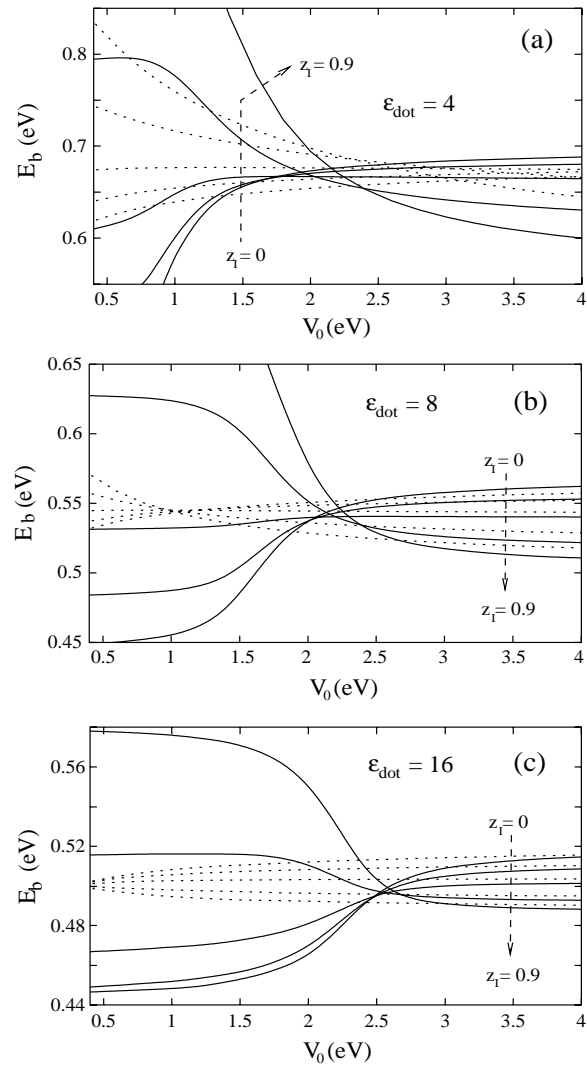


Figure 2: (a) Ground state binding energy vs. spatial confinement V_0 corresponding to an $R = 3 \text{ nm}$, $\epsilon_{dot} = 4$, $m_{dot}^* = 0.2$ spherical QD in air or vacuum ($m_{out}^* = \epsilon_{out} = 1$). Results for $z_I = 0.0, 0.4, 0.6, 0.8$ and 0.9 are displayed following the order indicated by the auxiliary arrow. Solid (dotted) lines correspond to calculations including (excluding) self-polarization effects. (b) Same as Fig. 2(a) but with $\epsilon_{dot} = 8$. (c) Same as Fig. 2(a) but with $\epsilon_{dot} = 16$. From Ref. [56].

the self-polarization potential can be safely neglected in the calculations, since its associate corrections to the energy of the doped and the undoped QD states come to the same amount. Indeed, neglecting self-energy is sensible in the *high* behavior region of Fig. 2(c) (i.e., high confining barriers in the strong confinement regime), in which the self-polarization potential exerts almost no influence on E_b . However, this is not the case for the *low* and *intermediate* regimes, where the self-polarization contribution strongly affects the dependence of E_b on impurity off-centering (see Fig. 2(c)). This strong self-polarization effect originates from the fact that, as the impurity gets closer to the barrier, a larger amount of electronic density leaks into the barrier region, where it is strongly stabilized by the deep self-polarization potential well arising by the interface, enhancing in turn the binding energy. In the next section we will see that, under suitable conditions, the trapping of electronic density in the self-polarization potential well can generate surface states, in which the inter-particle interactions present a scenario dominated by polarization effects.

7 Quantum dot surface states induced by dielectric mismatch

Colloidal chemistry techniques allow quantum dots (QDs) to be synthesized in the form of semiconductor spherical nanocrystals, with very low defect densities and size dispersion, which can be embedded in various kinds of matrices, such as glasses, [57] or organic and biologic materials. [58] These systems are very promising for a number of different applications, including medical applications, due to the possibility of integrating nano-electronic devices in biologic environments. [59] A specific characteristic of glasses and organic environments is their large dielectric mismatch with typical inorganic semiconductors, which leads to the formation of large polarization charges at the interface that may strongly influence confinement and the distribution of charge carriers in the QD. Thus, it has been reported [5, 8, 60] a transition from volume states (i.e., confined inside the QD) to surface states, due to the strong localization of the wave function of the carriers in the narrow, deep self-polarization potential well just near the QD surface. This localization may cause relevant changes in many-body states, such as energy crossings between the ground state and some of the lowest excited states as a function of the dielectric mismatch (reconstructions) [8]. Along the same lines, it has recently been reported [31] that the presence of a deep stabilizing self-polarization potential may reverse typical behaviors of nanometric air bubbles in a semiconductor matrix from typical scattering centers (due to the electro-affinity barrier which should be overcome by the electron in order to go into the air bubble) to electron-trapping centers, this trapping capability originating from the deep stabilizing self-polarization potential well induced by the air-semiconductor dielectric mismatch which can exceed the abovementioned electro-affinity barrier¹. In short, although

¹Not every air bubble can act as a trapping center. The trapping strength is a function of the pore size and the bulk parameters of the matrix material. A *trapping parameter* characteristic for each semiconductor material is defined in Ref. [31], this parameter providing a simple way to ascertain the maximum pore size in a given material which is able to induce self-trapping of excess electrons.

spatial confinement is in general the main constraint determining the physical properties of nano-crystallites, such as e.g. the discrete energy spectrum (this is particularly true for small QDs), other sources of confinement can exceed it, under specific circumstances, to yield a completely different physics. This competition between dielectric and spatial confinement parallels the probably better known competition between magnetic and spatial confinements. In the latter case, as the QD is pierced by a magnetic field that is strong enough to yield a magnetic confinement length $l_m = \sqrt{\frac{\hbar c}{|e|B}}$ smaller than the effective Bohr radius a_0^* , then, the system undergoes a gradual transition from a non-degenerate ground state (of pure spatial confinement) toward a limit case of infinite-fold degeneration (the so-called Landau states), corresponding to a pure magnetic confinement. [61] In this section we will pay some attention to the electron dynamics in the presence of a dielectric mismatch producing surface states. At first sight one may guess that Coulomb interaction should increase heavily as we go from volume to surface states, as we reduce the system dimensionality from 3D to nearly 2D. However, it is not that simple. The dielectric mismatch not only induces the appearance of surface states. In addition, and depending upon the environment permittivity, it modulates the system dynamics from almost independent particles to strongly interacting particles yielding a Wigner-like localization [9].

Figure 3 includes the self-polarization potential (lower panel) for an $R = 5.35 \text{ nm}$, $\varepsilon_{dot} = 4$ spherical quantum dot surrounded by (a) an $\varepsilon_{out} = 80$ dielectric medium and (b) an $\varepsilon_{out} = 1$ dielectric medium. The vertical dotted line indicates the quantum dot edge. We can see that the self-polarization potential well always arises by the QD border, either inside/outside the QD if the QD dielectric constant ε_{dot} is smaller/larger than that of the surrounding medium ε_{out} . The corresponding radial density of the one-electron ϕ_{1s} state for $m_{dot}^* = 0.5$, $m_{out}^* = 1$, $V_0 = 0.9 \text{ eV}$ is also shown in the upper panel for each case. We can see that in both situations a strong radial localization occurs. It should be stressed that in addition to the mono-electronic ground state ($n = 1, \ell = 0$), several energetically low-lying excited states ($n = 1, \ell \neq 0$) also undergo a self-energy-induced localization.

The self-polarization potential well can also induce surface localization of the electronic density when a second excess electron is added to the QD. This is shown in Fig. 4(a) and 4(c), where the radial pair density $R(r_1, r_2) = 2 \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\phi_1 d\phi_2 d\theta_1 d\theta_2$ is represented for the two different dielectric environments displayed in Fig. 3, namely $\varepsilon_{out} = 80$ and $\varepsilon_{out} = 1$, respectively. For the sake of comparison, the case of an *unpolarized* dot ($\varepsilon_{out} = \varepsilon_{dot}$) has also been included. When $\varepsilon_{out} \gg \varepsilon_{dot}$ (case (a) in Fig. 4) it is found that the bare Coulomb repulsion is almost totally screened by the polarization effects. As a consequence, the kinetic energy dominates, the correlation effects become negligible and both electrons behave almost as independent particles. This is shown in Fig. 5, where the angular correlation density $Z(\theta) = N_Z |\Psi((r_{max}, 0, 0), (r_{max}, \theta, 0))|^2$ (with r_{max} corresponding to the coordinates $r_1 = r_2$ of the maximum $R(r_1, r_2)$ and N_Z representing the appropriate normalization factor) is represented. In the second case, $\varepsilon_{out} < \varepsilon_{dot}$ (case (c) in Fig.

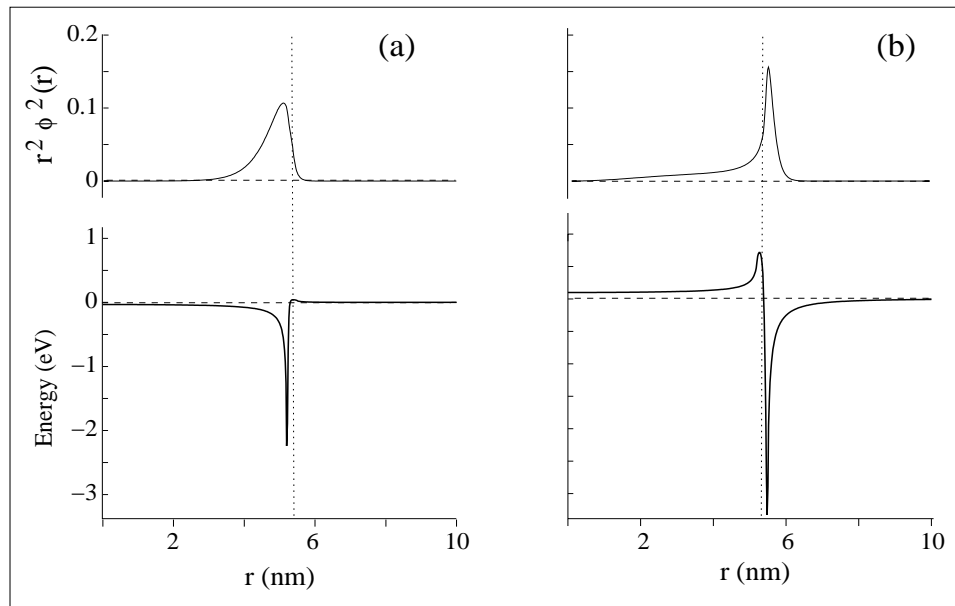


Figure 3: Self-polarization potential (lower panel) for an $R = 5.35$ nm, $\epsilon_{dot} = 4$ spherical quantum dot surrounded by (a) an $\epsilon_{out} = 80$ dielectric medium and (b) an $\epsilon_{out} = 1$ dielectric medium. The corresponding radial density of the one-electron ϕ_{1s} state for $m_{dot}^* = 0.5$, $m_{out}^* = 1$, $V_0 = 0.9$ eV is shown in the upper panel for each case. The vertical dotted line indicates the quantum dot edge. From Ref. [9].

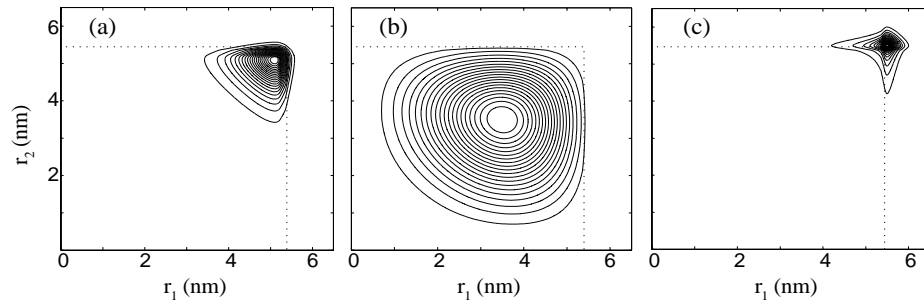


Figure 4: Radial pair density $R(r_1, r_2)$ of the two-electron ground state for an $R = 5.35$ nm, $\epsilon_{dot} = 4$, $m_{dot}^* = 0.5$, $m_{out}^* = 1$, $V_0 = 0.9$ eV spherical quantum dot for three different surrounding dielectric constants: (a) $\epsilon_{out} = 80$, (b) $\epsilon_{out} = 4$ (unpolarized dot) and (c) $\epsilon_{out} = 1$. Dotted lines indicate the quantum dot edge. From Ref. [9].

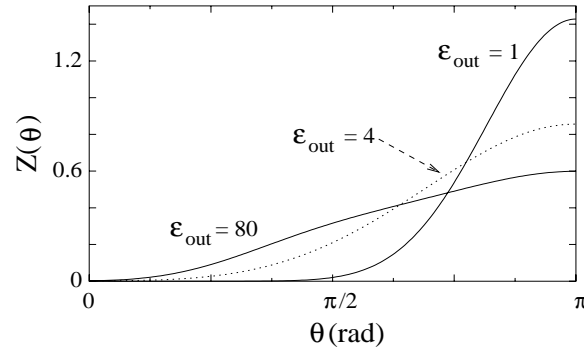


Figure 5: Angular correlation density $Z(\theta)$ corresponding to the same cases as in Figure 4. From Ref. [9].

4), both electrons are equally localized in the QD surface. However, now the Coulomb repulsion is not screened but enhanced, and a strong angular correlation between the electrons in the thin spherical self-potential well leads to the formation of a Wigner-like molecule. This can also be inferred from Figs. 4(c) and 5.

It should also be stressed that the angular localization is certainly a correlation effect (it becomes important only in the case $\epsilon_{out}=1$ of high correlation), but the radial localization is mainly a mono-electronic effect coming from the strong localization in the self-polarization well of the energetically low-lying single-particle eigenfunctions (radial localization is important in both cases, $\epsilon_{out}=80$ and $\epsilon_{out}=1$, regardless of low/high correlation).

Before closing this section it would be interesting to study the many-electron dynamics but in the presence of central donor impurity. This has been recently carried out for the case of a two-electron QD in air. [32]

The same two-electron spherical QD as above is considered here. Namely, a QD defined by an $R = 5.35$ nm radius, a $V_0=0.9$ eV confining barrier and an $m_{dot}^*=0.5$ effective mass and surrounded by air or a vacuum ($\epsilon_{out}=m_{out}^*=1$). The polarization of the Coulomb interaction is varied from zero ($\epsilon_{dot}=1$) up to a maximum value (achieved by a conductor QD, $\epsilon_{dot} = \infty$). From a numerical point of view, no significant changes occur beyond $\epsilon_{dot}=40-80$, and the study is limited up to this range of QD permittivities.

On plotting the parameter $c_{corr}=1-(c_{1s^2})^2$, which represents the amount of excited configurations coming into the ground state, vs. ϵ_{dot} (see Fig. 6) a very interesting picture emerges. Three regions or phases can be distinguished. They are named in Ref. [32] according to the main physical trend defining them. Thus, the region ($1 < \epsilon_{dot} < 4.3$) is named the *impurity* phase, while the regions ($4.3 < \epsilon_{dot} < 5.5$) and ($\epsilon_{dot} > 5.5$) are referred to as the *radial-Wigner* phase and the *angular-Wigner* phase, respectively.

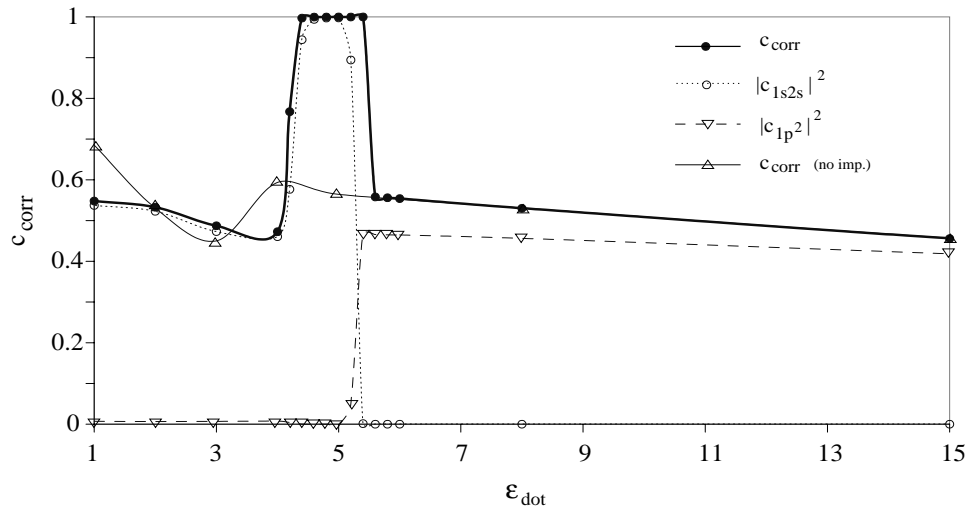


Figure 6: Two-electron doped quantum dot in air ($\epsilon_{out}=1$). $c_{corr}=1-(c_{1s^2})^2$ and square CI coefficients of the most relevant excited configurations, as a function of the QD dielectric constant ϵ_{dot} , are shown. Non-doped QD c_{corr} is also enclosed for the sake of comparison. Lines are only guides for the eye. From Ref. [32].

In the impurity phase ($1 < \epsilon_{out} < 4.3$), the confinement regime is weak ($R \ll a_o^*$), both electrons are tightly trapped by the impurity potential and the system is almost not influenced by the confinement barrier V_0 . As for c_{corr} , it decreases vs. ϵ_{dot} , this trend being related to the growing screening of the electron-electron interaction?

When ϵ_{dot} goes beyond 4.4, we enter in the radial-Wigner phase, which is characterized by presenting a zero binding energy [32]. This phase is revealed in Fig. 6 by an abrupt increase in c_{corr} , which reaches a value close to one, this value being maintained throughout the whole phase. The abrupt change in c_{corr} at $\epsilon_{dot} = 4.4$ is accompanied by a reconstruction of the 1S_g ground state, i.e. the dominant configuration of this state undergoes a sudden transition from $1s^2$ up to $1s2s$, thus violating the Aufbau filling rule. The CI $1s2s$ coefficient remains greater than 0.99 throughout all the radial-Wigner phase. This ground state reconstruction involves, in turn, a strong increase in radial correlation. This large radial charge separation can be described as one electron deeply attached to the impurity at the QD center and the other one localized mainly in an outside spherical crown at the self-polarization well. In other words, in this phase, the electronic density experiences a radial-Wigner-like localization.

²A main difference with the undoped QD is that the most relevant excited configuration coming into the CI expansion of the 1S_g ground state is not $1p^2$ but $1s2s$. In this phase, the excited $1s2s$ configuration accounts for most of the correlation in the 1S_g ground state.

The last phase transition takes place at $\varepsilon_{dot} = 5.6$ (see Fig. 6), yielding the angular-Wigner phase. Within this phase, the dominant configuration $1s^2$ is recovered and, simultaneously, a fairly relevant contribution of the excited $1p^2$ configuration takes place. These trends are similar to those of the undoped QD, as can be seen in Fig. 6. Indeed, the electronic density distribution shows, as in the case of the undoped QD, a very strong radial localization of both electrons in the self-polarization well and a large angular correlation.

In summary, a two-electron doped QD in air may experience three different phases, depending on the screening capability of its building block material. Low dielectric constants yield the so-called impurity phase, in which impurity is the main driving force for the system dynamics. Intermediate values of ε_{dot} monitor the radial-Wigner phase. In this intermediate phase, the impurity still plays a relevant role by trapping one of the electrons close to it. This electron-impurity pair is viewed by the second electron as a neutral-like entity, and it therefore behaves as an isolated electron in an undoped QD, choosing the bottom of the self-polarization potential as its favorite location. Finally, large values of ε_{dot} are associated with the angular-Wigner phase, where impurity plays a minor role and the two-electron doped QD behaves almost as though it was undoped.

8 Conclusion

We have reviewed the effect that the dielectric mismatch arising in the QD border has on its electronic structure. The effective mass approach, which gives a physical description very close to a macroscopic-like intuition and languages, has been basically considered. After briefly introducing the mathematical apparatus required to deal with carriers' interaction when a dielectric mismatch is present in QDs confined either by impenetrable walls or finite height confining barriers, the problem of shallow donor impurities and that of the formation of surface states induced by dielectric mismatch in QDs has been discussed. In conclusion we may say that although spatial confinement is in general the main constraint determining the physical properties of a QD, there are specific circumstances where dielectric confinement plays a fundamental role leading to a completely new QD physics.

Acknowledgments

Continuous support from MEC-DGI projects CTQ2004-02315/BQU, and UJI-Bancaixa project P1-B2002-01 are gratefully acknowledged. A Spanish MEC FPU grant is also acknowledged (J.L.M.).

References

- [1] F. Stern, *Phys. Rev. B*, **17**, 5009 (1978).
- [2] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403 (1984).
- [3] C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan, *Phys. Rev. B*, **68**, 115411 (2003).
- [4] X. Cartoixà and L.W. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 236804 (2005).
- [5] L. Bányai P. Gilliot, Y.Z. Hu and S.W. Koch, *Phys. Rev. B*, **45**, 14136 (1992).
- [6] P.G. Bolcatto and C.R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 319 (2001).
- [7] J.L. Movilla and J. Planelles, *Comput. Phys. Commun.*, **170**, 144 (2005).
- [8] See e.g., A. Orlandi G. Goldoni, F. Manghi and E. Molinari, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 1302 (2002).
- [9] J.L. Movilla, J. Planelles and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B*, **73**, 035305 (2006).
- [10] A. Canning, L.W. Wang, A. Williamson, A. Zunger, *J. Comp. Phys.*, **160**, 29 (2000); A.J. Williamson, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **59**, 15819 (1999); A.J. Williamson, A. Zunger, A. Canning, *Phys. Rev. B*, **57**, R4253 (1998); A. Franceschetti, A.Zunger, *Europhys. Lett.*, **50**, 243 (2000).
- [11] O. Voskoboynikov, Y. Li, H.M. Lu, Ch.F. Shih and C.P. Lee, *Phys. Rev. B*, **66**, 155306 (2002); Y. Li, O. Voskoboynikov, C.P. Lee, S.M. Sze, *Comput. Phys. Comm.*, **147**, 219 (2002); Y. Li, *Phys. Stat. Solid. (c)*, **4**, 1141 (2003).
- [12] C. Priester, G. Allan and M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **28**, 7194 (1983); G. W. Bryant, *Phys. Rev. B*, **52**, R16997 (1995); D.J. Norris and M. Bawendi *Phys. Rev. B*, **53**, 16338 (1996); W. Jaskolski and G.W. Bryant, *Phys. Rev. B*, **57**, R4237 (1998); J.J. Shi, *Chin. Phys.*, **11**, 1286 (2002); G.W. Bryant and W. Jaskolski, *Phys. Rev. B*, **67**, 1286 (2003).
- [13] K.B. Kahen, J.P. Leburton and K. Hess, *Superlatt. Microstruc.*, **1**, 289 (1985).
- [14] R. Tsu and L. Ioriatti, *Superlatt. Microstruc.*, **1**, 295 (1985).
- [15] R. Tsu and D. Babić, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1806 (1994).
- [16] Z.Y. Deng, J.K. Guo and T.R. Lai, *Phys. Rev. B*, **50**, 5736 (1994).
- [17] H. Paredes-Gutiérrez, J.C. Cuero-Yépez and N. Porras-Montenegro, *J. Appl. Phys.*, **75**, 5150 (1994).
- [18] L.W. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1039 (1994).
- [19] M. Lannoo, C. Delerue and G. Allan, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3415 (1994).

-
- [20] A. Franceschetti and M.C. Tropicov, *Phys. Rev. B*, **72**, 165311 (2005).
- [21] D. Nino, F. Trani, G. Cantele, K.J. Hameeuw, G. Iadonisi, E. Degoli and S. Ossicini, *Europhys. Lett.*, **74**, 519 (2006).
- [22] V.A. Fonoberov, E.P. Pokatilov and A.A. Balandin, *Phys. Rev. B*, **66**, 085310 (2002).
- [23] P.G. Bolcatto and C.R. Proetto, *Phys. Rev. B*, **59**, 12487 (1999).
- [24] J.M. Ferreyra and C.R. Proetto, *Phys. Rev. B*, **57**, 9061 (1998).
- [25] A. Franceschetti, A. Williamson and A. Zunger, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3398 (2000).
- [26] A. Orlandi, M. Rontani, G. Goldoni, F. Manghi and E. Molinari, *Phys. Rev. B*, **63**, 045310 (2001).
- [27] Y. Kayanuma and H. Momiji, *Phys. Rev. B*, **41**, 10261 (1990).
- [28] J.M. Ferreyra and C.R. Proetto, *Phys. Rev. B*, **60**, 10672 (1999).
- [29] M. Kumagai and T. Takagahara, *Phys. Rev. B*, **40**, 12359 (1989).
- [30] D.B. Tran Thoai, R. Zimmermann, M. Grundmann and D. Bimberg, *Phys. Rev. B*, **42**, 5906 (1990).
- [31] J. Planelles and J.L. Movilla, *Phys. Rev. B*, **73**, 235350 (2006).
- [32] J.L. Movilla and J. Planelles, *Phys. Rev. B*, in press.
- [33] P.G. Bolcatto and C.R. Proetto, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **220**, 191 (2000).
- [34] D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2612 (1994).
- [35] T. Ando, Y. Arakawa, K. Foruka, S. Komiyama and H. Nakashima (Eds.) *Mesoscopic Physics and Electronics* (Springer, Berlin 1998); H.J. Queisser and E.E. Haller, *Science*, **281**, 945 (1998).
- [36] J.L. Movilla, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert and J. Planelles, *Phys. Rev. B*, **72**, 153313 (2005).
- [37] R. Tsu, *Microelectron. J.*, **34**, 329 (2003).
- [38] M. Iwamatsu and K. Horii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6416 (1997).
- [39] J.M. Ferreyra and C.R. Proetto, *Phys. Rev. B*, **52**, R2309 (1995).
- [40] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, and E. Martin, *Phys. Rev. B*, **52**, 11982 (1995).
- [41] J.L. Zhu and X. Chen, *J. Phys. Condens. Matt.*, **6**, L123 (1994).

- [42] J.L. Zhu, J.J. Xiong, and B.L. Gu, *Phys. Rev. B*, **41**, 6001 (1990).
- [43] J.L. Zhu, *Phys. Rev. B*, **39**, R8780 (1989).
- [44] V. Ranjan and V.A. Singh, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6415 (2001).
- [45] F. Qu, M. Alcalde, C.G. Almeida, and N.O. Dantas, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3462 (2003).
- [46] J.L. Zhu and X. Chen, *Phys. Rev. B*, **50**, 4497 (1994).
- [47] N. Porras-Montenegro, S.T. Pérez-Merchancano and A. Latgé, *J. Appl. Phys.*, **74**, 7624 (1993).
- [48] J. Silva-Valencia and N. Porras-Montenegro, *J. Appl. Phys.*, **81**, 901 (1997).
- [49] A. Corella-Madueño, R. Rosas, J.L. Marín, and R. Riera, *J. Appl. Phys.*, **90**, 2333 (2001).
- [50] Z. Xiao, J. Zhu, and F. He, *J. Appl. Phys.*, **79**, 9181 (1996).
- [51] C. Bose, *J. Appl. Phys.*, **83**, 3089 (1998).
- [52] Z.Y. Deng, J.K. Guo, and T.R. Lai, *J. Phys. Condens. Matt.*, **6**, 5949 (1994).
- [53] N. Porras-Montenegro and S.T. Pérez-Merchancano, *Phys. Rev. B*, **46**, 9780 (1992).
- [54] H. Ham and H.N. Spector, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3900 (2003).
- [55] J.M. Ferreyra, P. Bosshard, and C.R. Proetto, *Phys. Rev. B*, **55**, 13682 (1997).
- [56] J.L. Movilla and J. Planelles, *Phys. Rev. B*, **71**, 075319 (2005).
- [57] U. Woggon *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Springer, Berlin 1996)
- [58] M. Bruchez et al., *Science*, **281**, 2013 (1998); W.C. Chan and S. Nie, *Science*, **281**, 2016 (1998).
- [59] A.P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
- [60] A. Issac, C. von Borczyskowski, and F. Cichos, *Phys. Rev. B*, **71**, 161302 (2005).
- [61] R. Rosas, R. Riera, J.L. Marín, H. León, *Am. J. Phys.*, **68**, 835 (2000).

Bibliografía

- [1] J. Karwowski, “Influence of confinement on the properties of quantum systems”, *J. Mol. Struct.-Theochem* **727**, 1 (2005) y referencias en su interior.
- [2] L. Esaki y L.L. Chang, “New transport phenomenon in a semiconductor *superlattice*”, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 495 (1974).
- [3] R. Dingle, W. Wiegmann y C.H. Henry, “Quantum states of confined carriers in very thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures”, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 827 (1974).
- [4] M.A. Reed, J.N. Randal, R.J. Aggarwal, R.J. Matyi, T.M. Moore y A.E. Wetsel, “Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure”, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 535 (1988).
- [5] Y. Masumoto y T. Takagahara, *Semiconductor quantum dots*, (Springer, Berlín, 2002).
- [6] L. Jacak, P. Hawrylak y A. Wójs, *Quantum dots*, (Springer, Berlín, 1998).
- [7] D. Bimberg, M. Grundmann y N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, (John Wiley & Sons, Guilford, 1999).
- [8] A.P. Alivisatos, “Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots”, *Science* **271**, 933 (1996).
- [9] R.B. Little, M.A. El-Sayed, G.W. Bryant y S. Burke, “Formation of quantum-dot quantum-well heteronanostructures with large lattice mismatch: ZnS/CdS/ZnS ”, *J. Chem. Phys.* **114**, 1813 (2001).
- [10] D.D. Awschalom, D. Loss y N. Samarth (Eds.), *Semiconductor spintronics and quantum computation*, (Springer, Berlín, 2002).

- [11] X.Q. Li y Y. Yan, “Quantum computation with coupled quantum dots embedded in optical microcavities”, *Phys. Rev. B* **65**, 205301 (2002).
- [12] F. Klappernberger, A.A. Ignatov, S. Winnerl, E. Schomburg, W. Wegscheider y K.F. Renk, “Broadband semiconductor superlattice detector for THz radiation”, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1673 (2001).
- [13] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss y A.P. Alivisatos, “Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels”, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [14] G.W. Bryant, “Electronic structure of ultrasmall quantum-well boxes”, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1140 (1987).
- [15] S.M. Reimann y M. Manninen, “Electronic structure of quantum dots”, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 1283 (2002).
- [16] P.A. Maksym, H. Imamura, G.P. Mallon y H. Aoki, “Molecular aspects of electron correlation in quantum dots”, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R299 (2000).
- [17] S. Bednarek, T. Chwiej, J. Adamowski y B. Szafran, “Artificial molecules in coupled and single quantum dots”, *Phys. Rev. B* **67**, 205316 (2003).
- [18] Y. Aharonov y D. Bohm, “Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory”, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).
- [19] S. Viefers, P. Koskinen, P.S. Deo y M. Maninen, “Quantum rings for beginners: energy spectra and persistent currents”, *Physica E (Amsterdam)* **21**, 1 (2004).
- [20] G.W. Bryant y W. Jaskólski, “Designing quantum dots and quantum-dot solids”, *Physica E* **11**, 72 (2001).
- [21] A. Williamson y A. Zunger, “InAs quantum dots: Predicted electronic structure of free-standing versus GaAs-embedded structures”, *Phys. Rev. B* **59**, 15819 (1999).
- [22] P.G. Bolcatto y C.R. Proetto, “Partially confined excitons in semiconductor nanocrystals with a finite size dielectric interface”, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 319 (2001).

- [23] J.L. Movilla, J.I. Climente y J. Planelles, “Effects of a thin AlAs layer on InAs quantum dot electronic structure”, *J. Appl. Phys.* **94**, 4515 (2003).
- [24] J. Planelles y J.L. Movilla, “Tunneling in chains of quantum dots”, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13287 (2004).
- [25] J.I. Climente, J. Planelles y J.L. Movilla, “Magnetization of nanoscopic quantum rings and dots”, *Phys. Rev. B* **70**, 081301 (2004).
- [26] J. Planelles, F. Rajadell, J.I. Climente, M. Royo y J.L. Movilla, “Electronic states of laterally coupled quantum rings”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **61**, 936 (2006).
- [27] J.L. Movilla y J. Planelles, “Image charges in spherical quantum dots with an off-centered impurity: algorithm and numerical results”, *Comput. Phys. Commun.* **170**, 144 (2005).
- [28] J.L. Movilla y J. Planelles, “Off-centering of hydrogenic impurities in quantum dots”, *Phys. Rev. B* **71**, 075319 (2005).
- [29] J.L. Movilla, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert y J. Planelles, “Calculation of electronic density of states induced by impurities in TiO₂ quantum dots”, *Phys. Rev. B* **72**, 153313 (2005).
- [30] J. Planelles y J.L. Movilla, “Trapping electrons in semiconductor air bubbles: A theoretical approach”, *Phys. Rev. B* **73**, 235350 (2006).
- [31] J.L. Movilla, F. Rajadell y J. Planelles, “Delocalized image surface states in defects free hollow SiO₂ nanospheres”, pendiente de publicación.
- [32] J.L. Movilla, J. Planelles y W. Jaskólski, “From independent particles to Wigner localization in quantum dots: The effect of the dielectric environment”, *Phys. Rev. B* **73**, 035305 (2006).
- [33] F. Rajadell, J.L. Movilla, M. Royo y J. Planelles, “Theory of dielectrically induced surface excitonic states in spherical quantum dots”, *Phys. Rev. B* **76**, 115312 (2007).
- [34] J.L. Movilla y J. Planelles, “Dielectric mismatch effects in two-electron zero-dimensional nanosystems”, *Phys. Rev. B* **74**, 125322 (2006).
- [35] J.L. Movilla and J. Planelles, “Dielectric confinement in quantum dots”, en *Computer physics research trends*, S.J. Bianco (Ed.), Nova Science Publishers Inc., New York (2007) pp. 211-232.

- [36] J.L. Movilla y J. Planelles, “Far-infrared response of spherical quantum dots: Dielectric effects and the generalized Kohn’s theorem”, *Phys. Rev. B* **75**, 195336 (2007).
- [37] J.P. Loehr, *Physics of strained quantum well lasers*, (Boston Kluwer Academic cop. 1998).
- [38] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor structures*, (Halsted Press, New York, 1988).
- [39] P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots*, (John Wiley & Sons, Guilford, 2000).
- [40] W. Jaskólski y G.W. Bryant, “Multiband theory of quantum-dot quantum wells: Dim excitons, bright excitons, and charge separation in heteronanostructures”, *Phys. Rev. B* **57**, R4237 (1998).
- [41] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina y A.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 (1993).
- [42] D. Norris y M.G. Bawendi, “Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots”, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996).
- [43] J.W. Conley, C.B. Duke, G.D. Mahan y J.J. Tiemann, “Electron tunneling in metal-semiconductor barriers”, *Phys. Rev.* **150**, 466 (1966).
- [44] D. BenDaniel y C.B. Duke, “Space-charge effects on electron tunneling”, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966).
- [45] G. Bastard, “Superlattice band structure in the envelope function approximation”, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981).
- [46] M.G. Burt, “The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures”, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6651 (1992).
- [47] G.T. Einevoll y L.J. Sham, “Boundary conditions for envelope functions at interfaces between dissimilar materials”, *Phys. Rev. B* **49**, 10533 (1994).

- [48] M.G. Burt, “Direct derivation of effective-mass equations for microstructures with atomically abrupt boundaries”, *Phys. Rev. B* **50**, 7518 (1994).
- [49] I. Galbraith y G. Duggan, “Envelope-function matching conditions for GaAs/(Al,Ga)As heterojunctions”, *Phys. Rev. B* **38**, 10057 (1988).
- [50] B.A. Foreman, “Connection rules versus differential equations for envelope functions in abrupt heterostructures”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3823 (1998).
- [51] E.O. Kane, “Band structure of indium antimonide”, *J. Phys. Chem. Sol.* **1**, 249 (1957).
- [52] E.O. Kane, *Narrow Gap Semiconductors. Physics and Applications*, editado por W. Zawadzki, *Lect. Notes Phys.*, Volume 133 (Springer Verlag, Berlin) 1980.
- [53] Y. Li, O. Voskoboynikov, C.P. Lee y S.M. Sze, “Energy and coordinate dependent effective mass and confined electron states in quantum dots”, *Solid State Commun.* **120**, 79 (2001).
- [54] Y. Li, O. Voskoboynikov, C.P. Lee y S.M. Sze, “Computer simulation of electron energy levels for different shape InAs/GaAs semiconductor quantum dots”, *Comp. Phys. Commun.* **141**, 66 (2001).
- [55] A. Franceschetti y A. Zunger, “GaAs quantum structures: Comparison between direct pseudopotential and single-band truncated-crystal calculations”, *J. Chem. Phys.* **104**, 5572 (1996).
- [56] A.D. Yoffee, “Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems”, *Adv. Phys.* **50**, 1 (2001).
- [57] J.I. Climente, “Integración del hamiltoniano $k \cdot p$ multibanda en simetría axial”, Memoria de Tesis Doctoral, (Universitat Jaume I, Castellón, 2005).
- [58] R. Rosas, R. Riera y J.L. Marín, “Electron states in a magnetic quantum ring”, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6851 (2000).
- [59] J.M. Luttinger, “Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory”, *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956).

- [60] J. Planelles y W. Jaskólski, “ $k \cdot p$ Hamiltonians for quantum dots in a magnetic field”, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L67 (2003).
- [61] O. Voskoboynikov, Y. Li, H.M. Lu, C.F. Shih y C.P. Lee, “Energy states and magnetization in nanoscale quantum rings”, *Phys. Rev. B* **66**, 155306 (2002).
- [62] F. Rajadell, J. Planelles y J.I. Climente, “Cálculo del tensor de deformaciones en inclusiones”, *Revista Española de Física* **1**, 8 (2007).
- [63] C. Pryor, “Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations”, *Phys. Rev. B* **57**, 7190 (1998).
- [64] M. Califano y P. Harrison, “Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots”, *Phys. Rev. B* **61**, 10959 (2000).
- [65] M. Grundmann, O. Stier y D. Bimberg, “InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure”, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- [66] R. Tsu, “Challenges in the implementation of nanoelectronics”, *Microelectr. J.* **34**, 329 (2003).
- [67] R.L. Burden y J.D. Faires, *Análisis numérico*, (International Thomson Editores, México, 2002).
- [68] W.E. Arnoldi, “The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem”, *Quart. J. Applied Mathematics* **9**, 17 (1951); Y. Saad, *Numerical Methods for large Scale Eigenvalue Problems*, (Halsted Press, New York, 1992); R.B. Morgan, “On restarting the Arnoldi method for large nonsymmetric eigenvalue problems”, *Math. Comp.* **65**, 1213 (1996).
- [69] R.B. Lehoucq, D.C. Sorensen, P.A. Vu y C. Yang, *ARPACK: Fortran subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1*; R.B. Lehoucq, D.C. Sorensen y C. Yang, *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods*, (SIAM, Philadelphia, 1998).
- [70] A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, (McGraw-Hill, New York, 1989).

- [71] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling y B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77*, (Cambridge University Press, 1992).
- [72] D.C. Mattis, *The theory of magnetism*, (Harper, New York, 1961).
- [73] R. Ugajin, “Effect of the Coulomb interaction on far-infrared absorption in a square-well quantum dot”, *Phys. Rev. B* **51**, 10714 (1995).
- [74] R.N. Zare, *Angular momentum*, (Wiley, New York, 1988).
- [75] H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss y E. Dieman, “Photochemistry of colloidal semiconductors. Onset of light absorption as a function of size of extremely small CdS particles”, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 557 (1986).
- [76] Y. Kayanuma y H. Momiji, “Incomplete confinement of electrons and holes in microcrystals”, *Phys. Rev. B* **41**, 10261 (1990).
- [77] J.M. Ferreyra y C.R. Proetto, “Quantum size effects on excitonic Coulomb and exchange energies in finite-barrier semiconductor quantum dots”, *Phys. Rev. B* **60**, 10672 (1999).
- [78] A. Mizel y M.L. Cohen, “Electronic energy levels in semiconductor nanocrystals: A Wannier function approach”, *Phys. Rev. B* **56**, 6737 (1997).
- [79] A. Mizel y M.L. Cohen, “Green’s-function approach to quantum confinement”, *Phys. Rev. B* **57**, 9515 (1998).
- [80] J.G. Díaz y J. Planelles, “Chains of artificial atoms in a magnetic field”, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2873 (2004).
- [81] J. Adamowski, M. Sobkowicz, B. Szafran y S. Bednarek, “Electron pair in a gaussian confining potential”, *Phys. Rev. B* **62**, 4234 (2000).
- [82] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller y H. Weller, “Quantum dot-quantum well CdS/HgS/CdS: Theory and experiment”, *Phys. Rev. B* **49**, 17072 (1994).
- [83] J. Planelles, J.G. Díaz, J.I. Climente y W. Jaskólski, “Semiconductor nanocrystals in a magnetic field”, *Phys. Rev. B* **65**, 245302 (2002).
- [84] G.W. Bryant, “Theory for quantum-dot quantum wells: Pair correlation and internal quantum confinement in nanoheterostructures”, *Phys. Rev. B* **52**, R16997 (1995).

- [85] Y. Arakawa y H. Sakaki, "Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current", *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [86] V. Ryzii, I. Khmyrova, V. Mitin, M. Strosio y M. Willander, "On the detectivity of quantum-dot infrared photodetectors", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3523 (2001).
- [87] J. Phillips, "Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared photodetectors", *J. Appl. Phys.* **91**, 4590 (2002).
- [88] H.C. Liu, J.Y. Duboz, R. Dudek, Z.R. Wasilewski, S. Fafard y P. Finnie, "Quantum dot infrared photodetectors", *Physica E* **17**, 631 (2003).
- [89] M. Grundmann, N.N. Ledentsov, O. Stier, D. Bimberg, V.M. Ustinov, P.S. Kop'ev y Z.I. Alferov, "Excited states in self-organized InAs/GaAs quantum dots: Theory and experiment", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 979 (1996).
- [90] Y.S. Kim, U.H. Lee, D. Lee, S.J. Rhee, Y.A. Leem, H.S. Ko, D.H. Kim y J.C. Woo, "Energy-level engineering of self-assembled quantum dots by using AlGaAs alloy cladding layers", *J. Appl. Phys.* **87**, 241 (2000).
- [91] H.C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z.R. Wasilewski y S. Fafard, "Quantum dot infrared photodetectors", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 79 (2001).
- [92] J. Phillips, K. Kamath, X. Zhou, N. Chervela y P. Bhattacharya, "Photoluminescence and far-infrared absorption in Si-doped self-organized InAs quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2079 (1997).
- [93] R. Leon, S. Fafard, D. Leonard, J.L. Merz y P.M. Petroff, "Visible luminescence from semiconductor quantum dots in large ensembles", *Appl. Phys. Lett.* **67**, 521 (1995).
- [94] A. Polimeni, A. Patanè, M. Henini, L. Eaves y P.C. Main, "Temperature dependence of the optical properties of InAs/Al_yGa_{1-y}As self-organized quantum dots", *Phys. Rev. B* **59**, 5064 (1999).
- [95] P. Ballet, J.B. Smaters, H. Yang, C.L. Workman y J. Salamo, "Control of size and density of InAs/(Al,Ga)As self-organized islands", *J. Appl. Phys.* **90**, 481 (2001).
- [96] Z. Ma, K. Pierz, U.F. Keyser y R.J. Haug, "Photoluminescence of self-assembled InAs/AlAs quantum dots as a function of density", *Physica E (Amsterdam)* **17**, 117 (2003).

- [97] U.H. Lee, D. Lee, H.G. Lee, S.K. Noh, J.Y. Leem y H.J. Lee, “Visible photoluminescence from self-assembled InAs quantum dots embedded in AlAs cladding layers”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1597 (1999).
- [98] J.S. Kim, P.W. Yu, J.Y. Leem, M. Jeon, S.K. Noh, J.I. Lee, G.H. Kim, S.K. Kang, J.S. Kim y S.G. Kim, “Effects of high potential barrier on InAs quantum dots and wetting layer”, *J. Appl. Phys.* **91**, 5055 (2002).
- [99] F. Ferdos, S. Wang, Y. Wei, M. Sadeghi, Q. Zhao y A. Larsson, “Influence of initial GaAs and AlAs cap layers on InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **251**, 145 (2003).
- [100] M. Arzberger, U. Käsberg, G. Bohm y G. Abstreiter, “Influence of a thin AlAs cap layer on optical properties of self-assembled InAs/GaAs quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3968 (2002).
- [101] L. Rebohle, F.F. Schrey, S. Hofer, G. Strasser y K. Unterrainer, “Energy level engineering in InAs quantum dot nanostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2079 (2002).
- [102] K.W. Berryman, S.A. Lyon y M. Segev, “Mid-infrared photoconductivity in InAs quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1861 (1997).
- [103] B. Kochman, A.D. Stiff-Roberts, S. Chakrabarti, J.D. Phillips, S. Krishna, J. Singh y P. Bhattacharya, “Absorption, carrier lifetime, and gain in InAs-GaAs quantum-dot infrared photodetectors”, *IEEE J. Quantum Electron.* **39**, 459 (2003).
- [104] P.B. Joyce, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, B.A. Joyce y T.S. Jones, “Composition of InAs quantum dots on GaAs(001): Direct evidence for (In,Ga)As alloying”, *Phys. Rev. B* , R15981 (1998).
- [105] I. Vurgaftman, J.R. Meyer y L.R. Ram-Mohan, “Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys”, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [106] S.S. Li, J.B. Xia, Z.L. Yuan, Z.Y. Xu, W. Ge, X.R. Wang, Y. Wang, J. Wang y L.L. Chang, “Effective-mass theory for InAs/GaAs strained coupled quantum dots”, *Phys. Rev. B* **54**, 11575 (1996).
- [107] Y.Q. Wei, S.M. Wang, F. Ferdos, J. Vukusic, Q.X. Zhao, M. Sadeghi y A. Larsson, “Aluminium incorporation for growth optimization of 1.3μ emission InAs/GaAs quantum dots by molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **251**, 172 (2003).

- [108] P. Ballet, J.B. Smathers y G.J. Salamo, "Morphology of InAs self-organized islands on AlAs surfaces", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 337 (1999).
- [109] O. Baklenov, D.L. Huffaker, A. Anselm, D.G. Deppe y B.G. Streetman, "Influence of Al content on formation of InAlGaAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.* **82**, 6362 (1997).
- [110] T. Chakraborty, *Quantum dots*, (Elsevier, Amsterdam, 1999).
- [111] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schoos, y H. Weller, "Preparation, characterization, and photophysics of the quantum-dot quantum-well system CdS/HgS/CdS", *J. Phys. Chem.* **98**, 934 (1994).
- [112] A. Mews, A.V. Kadavanich, U. Banin y A.P. Alivisatos, "Structural and spectroscopic investigations of CdS/HgS/CdS quantum-dot quantum wells", *Phys. Rev. B* **53**, R13242 (1996).
- [113] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, y O. Millo, "Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots", *Nature (London)* **400**, 542 (1999).
- [114] Y. Cao y U. Banin, "Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores", *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9692 (2000).
- [115] O. Millo, D. Katz, Y. Cao y U. Banin, "Imaging and spectroscopy of artificial-atom states in core/shell nanocrystal quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5751 (2001).
- [116] M. Braun, C. Burda y M.A. El-Sayed, "Variation of the thickness and number of wells in the CdS/HgS/CdS quantum dot quantum well system", *J. Phys. Chem. A* **105**, 5548 (2001).
- [117] M.P. Pileni, "Nanocrystal self-assemblies: Fabrication and collective properties", *J. Phys. Chem. B* **105**, 3358 (2001).
- [118] J. Legrand, A.T. Ngo, C. Petit y M.P. Pileni, "Domain shapes and superlattices made of cobalt nanocrystals", *Adv. Mater.* **13**, 58 (2001).
- [119] O.D. Velev, A.M. Lenhoff y E.W. Kaler, "A class of microstructured particles through colloidal crystallization", *Science* **287**, 2240 (2000).
- [120] X.M. Lin, H.M. Jaeger, C.M. Sorensen y K.J. Klabunde, "Formation of long-range-ordered nanocrystal superlattices on silicon nitride substrates", *J. Phys. Chem. B* **105**, 3353 (2001).

- [121] S.W. Chung, G. Markovich y J.R. Heath, “Fabrication and alignment of wires in two dimensions”, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6685 (1998).
- [122] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E.E. Carpenter y C.J. O’Connor, “Gold-coated iron nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly”, *J. Solid State Chem.* **159**, 26 (2001).
- [123] S.A. Tatarkova, A.E. Carruthers y K. Dholakia, “One-dimensional optically bound arrays of microscopic particles”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 283901 (2002).
- [124] M.V. Artemyev, A.I. Bibik, L.I. Gurinovich, S. Gaponenko y U. Woggon, “Evolution from individual to collective electron states in a dense quantum dot ensemble”, *Phys. Rev. B* **60**, 1504 (1999).
- [125] H. Döllefeld, H. Weller y A. Eychmüller, “Particle-particle interactions in semiconductor nanocrystal assemblies”, *Nano Lett.* **1**, 267 (2001).
- [126] J.G. Díaz, J. Planelles, W. Jaskólski, J. Aizpurua y G.W. Bryant, “Nanocrystal molecules and chains”, *J. Chem. Phys.* **119**, 7484 (2003).
- [127] L.P. Kouwenhoven, F.W.J. Hekking, B.J. van Wees, C.J.P.M. Harman, C.E. Timmering y C.T. Foxon, “Transport through a finite one-dimensional crystal”, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 361 (1990).
- [128] J.A. Brum, “Electronic properties of quantum-dot superlattices”, *Phys. Rev. B* **43**, 12082 (1991).
- [129] A. Wacker, “Semiconductor superlattices: a model system for nonlinear transport”, *Phys. Rep.* **357**, 1 (2002).
- [130] W. Kohn, “Analytic properties of Bloch waves and Wannier functions”, *Phys. Rev.* **115**, 809 (1959).
- [131] N. Marzari y D. Vanderbilt, “Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands”, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997).
- [132] J.M. Garcia, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J.L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus y P.M. Petroff, “Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2014 (1997).

- [133] A. Lorke y R.J. Luyken, “Many-particle ground states and excitations in nanometer-size quantum structures”, *Physica B* **256-258**, 424 (1998).
- [134] A. Lorke, R.J. Luyken, A.O. Govorov, J.P. Kotthaus, J.M. Garcia y P.M. Petroff, “Spectroscopy of nanoscopic semiconductor rings”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2223 (2000).
- [135] J. Planelles, J.I. Climente y J.L. Movilla, “Aharonov-Bohm effect for pedestrian”, in *Symmetry, Spectroscopy and Schur*, Proceedings of the Prof. B.G. Wybourne Commemorative Meeting, Eds.: R.C. King, M. Bylicki, and J. Karwowski, N. Copernicus Univ. Press, Torun 2006, pp.223-230.
- [136] S. Olariu y II. Popescu, “The quantum effects of electromagnetic fluxes”, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 339 (1985).
- [137] K. Niemelä, P. Pietiläinen, P. Hyvönen y T. Chakraborty, “Fractional oscillations of electronic states in a quantum ring”, *Europhys. Lett.* **36**, 533 (1996).
- [138] U.F. Keyser, C. Fühner, S. Borck, R.J. Haug, M. Bichler, G. Abstreiter y W. Wegscheider, “Kondo effect in a few-electron quantum ring”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 196601 (2003).
- [139] P.A. Maksym y T. Chakraborty, “Effect of electron-electron interactions on the magnetization of quantum dots”, *Phys. Rev. B* **45**, 1947 (1992).
- [140] W.C. Tan y J.C. Inkson, “Magnetization, persistent currents, and their relation in quantum rings and dots”, *Phys. Rev. B* **60**, 5626 (1999).
- [141] P.S. Drouvelis, P. Schmelcher y F.K. Diakonov, “Effects of anisotropy and magnetic fields on two-electron parabolic quantum dots”, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 3633 (2004).
- [142] A. Emperador, M. Pi, M. Barranco y A. Lorke, “Far-infrared spectroscopy of nanoscopic InAs rings”, *Phys. Rev. B* **62**, 4573 (2000).
- [143] T. Chakraborty y P. Pietiläinen, “Electron-electron interaction and the persistent current in a quantum ring”, *Phys. Rev. B* **50**, 8460 (1994).
- [144] A. Lorke, R. Blossey, J.M. Garcia, M. Bichler y G. Abstreiter, “Morphological transformation of InGaAs islands, fabricated by Stranski-Krastanov growth”, *Mater. Sci. Eng., B* **88**, 225 (2002).

- [145] R. Blossey y A. Lorke, “Wetting droplet instability and quantum ring formation”, *Phys. Rev. E* **65**, 021603 (2002).
- [146] J.I. Climente, J. Planelles y F. Rajadell, “Energy structure and far-infrared spectroscopy of two electrons in a self-assembled quantum ring”, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1573 (2005).
- [147] V. Gudmundsson, S.I. Erlingsson y A. Manolescu, “Magnetization in short-period mesoscopic electron systems”, *Phys. Rev. B* **61**, 4835 (2000).
- [148] T.H. Oosterkamp, S.F. Godijn, M.J. Uilenreef, Y.V. Nazarov, N.C. van der Vaart y L.P. Kouwenhoven, “Changes in the magnetization of a double quantum dot”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4951 (1998).
- [149] M.P. Schwarz, D. Grundler, M. Wilde, Ch. Heyn y D. Heitmann, “Magnetization of semiconductor quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **91**, 6875 (2002).
- [150] P.S. Drouvelis, P. Schmelcher y F.K. Diakonov, “Probing the shape of quantum dots with magnetic fields”, *Phys. Rev. B* **69**, 155312 (2004).
- [151] I. Magnúsdóttir y V. Gudmundsson, “Magnetization of noncircular quantum dots”, *Phys. Rev. B* **61**, 10229 (2000).
- [152] J.A. Barker, R.J. Warburton y E.P. O’Reilly, “Electron and hole wave functions in self-assembled quantum rings”, *Phys. Rev. B* **69**, 035327 (2004).
- [153] M. Tadić, F.M. Peeters, K.L. Janssens, M. Korkusiński y P. Hawrylak, “Strain and band edges in single and coupled cylindrical InAs/GaAs and InP/InGaP self-assembled quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **92**, 5819 (2002).
- [154] P.D. Wang, N.N. Ledentsov, C.M. Sotomayor Torres, P.S. Kop’ev y V.M. Ustinov, “Optical characterization of submonolayer InAs structures grown in a GaAs matrix on (100) and high-index surfaces”, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1526 (1994).
- [155] W. Sheng y H. Xu, “Quantum dots with interacting electrons: Energy spectra and magnetization”, *Physica B*, **256-258**, 152 (1998).
- [156] O. Voskoboynikov, y C.P. Lee, “Magnetization and magnetic susceptibility of InAs nano-rings”, *Physica E (Amsterdam)* **20**, 278 (2004).

- [157] M. Wagner, U. Merkt y A.V. Chaplik, “Spin-singlet-spin-triplet oscillations in quantum dots”, *Phys. Rev. B* **45**, 1951 (1992).
- [158] H. Hu, J.L. Zhu y J.J. Xiong, “Energy levels and far-infrared spectroscopy for two electrons in a nanoscopic semiconductor ring”, *Phys. Rev. B* **62**, 16777 (2000).
- [159] J.B. Xia y S.S. Li, “Electronic structure and transport properties of quantum rings in a magnetic field”, *Phys. Rev. B* **66**, 035311 (2002).
- [160] J. Planelles, W. Jaskólski y J.I. Aliaga, “Energy structure of quantum rings in a magnetic field”, *Phys. Rev. B* **65**, 033306 (2001).
- [161] J.I. Climente, J. Planelles y W. Jaskolski, “Magneto-optical transitions in nanoscopic rings”, *Phys. Rev. B* **68**, 075307 (2003).
- [162] J.J. Plalacios y P. Hawrylak, “Correlated few-electron states in vertical double-quantum-dot systems”, *Phys. Rev. B* **51**, 1769 (1995).
- [163] S.S. Li y J.B. Xia, “Intraband optical absorption in semiconductor coupled quantum dots”, *Phys. Rev. B* **55**, 15434 (1997).
- [164] L.R.C. Fonseca, J.L. Jiménez y J.P. Leburton, “Electronic coupling in InAs/GaAs self-assembled stacked double-quantum-dot systems”, *Phys. Rev. B* **58**, 9955 (1998).
- [165] T. Ota, M. Stopa, M. Rontani, T. Hatano, K. Yamada, S. Tarucha, H. Z. Song, Y. Nakata, T. Miyazawa, T. Ohshima y N. Yokoyama, “Molecular states observed in a single pair of strongly coupled self-assembled InAs quantum dots”, *Superlattices and Microstructures* **34**, 159 (2003).
- [166] A. Bertoni, M. Rontani, G. Goldoni, F. Troiani y E. Molinari, “Field-controlled suppression of phonon-induced transitions in coupled quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4729 (2004).
- [167] J. I. Climente, A. Bertoni, G. Goldoni y E. Molinari, “Phonon-induced electron relaxation in weakly confined single and coupled quantum dots”, *Phys. Rev. B* **74**, 035313 (2006).
- [168] D. Granados, J.M. García, T. Ben y S.I. Molina, “Vertical order in stacked layers of self-assembled In(Ga)As quantum rings on GaAs (001)”, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071918 (2005).

- [169] F. Suárez, D. granados, M.L. Dotor y J.M. García, “Laser devices with stacked layers of InGaAs/GaAs quantum rings”, *Nanotechnology* **15**, S126 (2004).
- [170] J.I. Climente y J. Planelles, “Far-infrared absorption of vertically coupled self-assembled quantum rings”, *Phys. Rev. B* **72**, 155322 (2005).
- [171] F. Malet, M. Barranco, E. Lipparini, R. Mayol, M. Pi, J.I. Climente y J. Planelles, “Vertically coupled double quantum rings at zero magnetic field”, *Phys. Rev. B* **73**, 245324 (2006).
- [172] T. Mano, T. Kuroda, S. Sanguinetti, T. Ochiai, T. Tateno, J. Kim, T. Noda, M. Kawabe, K. Sadoka, G. Kido y N. Koguchi, “Self-assembly of concentric quantum double rings”, *Nano Letters* **5**, 425 (2005).
- [173] T. Kuroda, T. Mano, T. Ochiai, S. Sanguinetti, K. Sakoda, G. Kido y N. Koguchi, “Optical transitions in quantum ring complexes”, *Phys. Rev. B* **72**, 205301 (2005).
- [174] B. Szafran y F.M. Peeters, “Few-electron eigenstates of concentric double quantum rings”, *Phys. Rev. B* **72**, 155316 (2005).
- [175] J. Planelles y J.I. Climente, “Semiconductor concentric double rings in a magnetic field”, *Eur. Phys. J. B* **48**, 65 (2005).
- [176] J.I. Climente, J. Planelles, M. Barranco, F. Mallet y M. Pi, “Electronic structure of few-electron concentric double quantum rings”, *Phys. Rev. B* **73**, 235327 (2006).
- [177] B.C. Lee y C.P. Lee, “Formation of semiconductor quantum rings using GaAs/AlAs partially capped layers”, *Nanotechnology* **15** 848 (2004).
- [178] A. Schramm, T. Kipp, F. Wilde, J. Schaefer, C. Hyen y W. Hansen, “Shape transformation of self-assembled InAs quantum dots during overgrowth with AlAs”, *J. Cryst. Growth* **289**, 81 (2006).
- [179] M. Bayer, M. Korkusinski, P. Hawrylak, T. Gutbrod, M. Michel y A. Forchel, “Optical detection of the Aharonov-Bohm effect on a charged particle in a nanoscale quantum ring”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186801 (2003).
- [180] D.V. Bulaev, V.A. Geyler y V.A. Margulis, “Effect of surface curvature on magnetic moment and persistent currents in two-dimensional quantum rings and dots”, *Phys. Rev. B* **63**, 195313 (2004).

- [181] J. Planelles, J.I. Climente y F. Rajadell, “Quantum rings in tilted magnetic fields”, *Physica E* **33**, 370 (2006).
- [182] M. Yamagiwa, N. Sumita, F. Minami y N. Koguchi, “Confined electronic structure in GaAs quantum dots”, *J. Lumin.* **108**, 379 (2004).
- [183] C.B. Murray, C.R. Kagan y M.G. Bawendi, “Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies”, *Annual Review of Materials Science* **30**, 545 (2000).
- [184] W.C. Chan y S. Nie, “Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection”, *Science* **281**, 2016 (1998).
- [185] U. Woggon, *Optical properties of semiconductor quantum dots*, (Springer, Berlín, 1996).
- [186] L.E. Brus, “Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state”, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [187] G. Goldoni, F. Rossi y E. Molinari, “Strong exciton binding in quantum structures through remote dielectric confinement”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4995 (1998).
- [188] K.B. Kahen, J.P. Leburton, y K. Hess, “General model of the transverse dielectric constant of GaAs-AlAs superlattices”, *Superlatt. Microstruc.* **1**, 289 (1985).
- [189] R. Tsu y L. Ioriatti, “Longitudinal dielectric constant for quantum wells”, *Superlatt. Microstruc.* **1**, 295 (1985).
- [190] R. Tsu y D. Babić, “Doping of a quantum dot”, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1806 (1994).
- [191] Z.Y. Deng, J.K. Guo y T.R. Lai, “Impurity states in a spherical GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum dot: Effects of the spatial variation of dielectric screening”, *Phys. Rev. B* **50**, 5736 (1994).
- [192] L.W. Wang y A. Zunger, “Dielectric constants of silicon quantum dots”, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1039 (1994).
- [193] M. Lannoo, C. Delerue y G. Allan, “Screening in semiconductor nanocrystallites and its consequences for porous silicon”, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3415 (1995).

- [194] C. Delerue, M. Lannoo y G. Allan, “Concept of dielectric constant for nanosized systems”, *Phys. Rev. B* **68** 115411 (2003).
- [195] X. Cartoixà y L.W. Wang, “Microscopic dielectric response functions in semiconductor quantum dots”, *Phys. Rev Lett.* **94**, 236804 (2005).
- [196] A. Franceschetti y M. Tropicovsky, “Screening of point charges in Si quantum dots”, *Phys. Rev. B* **72**, 165311 (2005).
- [197] D. Ninno, F. Trani, G. Cantele, K.J. Hameeuw, G. Iadonisi, E. Degoli y S. Ossicini, “Thomas-Fermi model of electronic screening in semiconductor nanocrystals”, *Europhys. Lett.* **74**, 519 (2006).
- [198] V.A. Fonoberov, E.P. Pokatilov y A.A. Balandin, “Exciton states and optical transitions in colloidal CdS quantum dots. Shape and dielectric mismatch effects”, *Phys. Rev. B* **66**, 085310 (2002).
- [199] P.G. Bolcatto y C.R. Proetto, “Shape and dielectric mismatch effects in semiconductor quantum dots”, *Phys. Rev. B* **59**, 12487 (1999).
- [200] J.M. Ferreyra y C.R. Proetto, “Excitons in inhomogeneous quantum dots”, *Phys. Rev. B* **57**, 9061 (1998).
- [201] A. Franceschetti, A. Williamson y A. Zunger, “Addition spectra of quantum dots: The role of dielectric mismatch”, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3398 (2000).
- [202] A. Orlandi, M. Rontani, G. Goldoni, F. Manghi y E. Molinari, “Single-electron charging in quantum dots with large dielectric mismatch”, *Phys. Rev. B* **63**, 045310 (2001).
- [203] M.W. Cole y M.H. Cohen, “Image-potential-induced surface bands in insulators”, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1238 (1969).
- [204] M. Kumagai y T. Takagahara, “Excitonic and nonlinear-optical properties of dielectric quantum-well structures”, *Phys. Rev. B* **40**, 12359 (1989).
- [205] D.B. Tran Thoai, R. Zimmermann, M. Grundmann y D. Bimberg, “Image charges in semiconductor quantum wells: Effect on exciton binding energy”, *Phys. Rev. B* **42**, 5906 (1990).
- [206] L. Bányai, P. Gilliot, Y.Z. Hu y S.W. Koch, “Surface-polarization instabilities of electron-hole pairs in semiconductor quantum dots”, *Phys. Rev. B* **45**, 14136 (1992).

- [207] L. Bányai y S.W. Koch, *Semiconductor quantum dots*, (World Scientific, Singapore, 1993).
- [208] J.W. Perram y M.N. Barber, “Coulomb Green’s functions at diffuse interfaces”, *Mol. Phys.* **28**, 131 (1974).
- [209] F. Stern, “Image potential near a gradual interface between two dielectrics”, *Phys. Rev. B* **17**, 5009 (1978).
- [210] P.G. Bolcatto y C.R. Proetto, “Self-polarization energies of semiconductor quantum dots with finite confinement barriers”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**, 191 (2000).
- [211] D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray y M.G. Bawendi, “Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots”, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2612 (1994).
- [212] H.J. Queisser y E.E. Haller, “Defects in semiconductors: Some fatal, some vital”, *Science* **281**, 945 (1998).
- [213] P.S. Peercy, “An eye on impurity”, *Nature* **416**, 799 (2002).
- [214] A.K. Ramdas y S. Rodríguez, “Spectroscopy of the solid-state analogues of the hydrogen atom: donors and acceptors in semiconductors”, *Rep. Progr. Phys.* **44**, 1297 (1981).
- [215] G. Bastard, “Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model”, *Phys. Rev. B* **24**, 4714 (1981).
- [216] J.L. Zhu y X. Chen, “Spectrum and binding of an off-center donor in a spherical quantum dot”, *Phys. Rev. B* **50**, 4497 (1994).
- [217] N. Porrás-Montenegro, S.T. Pérez-Merchancano y A. Latgé, “Binding energy and density of impurity states in spherical GaAs-(Ga,Al)As quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **74**, 7624 (1993).
- [218] J. Silva-Valencia y N. Porrás-Montenegro, “Optical-absorption spectra associated with shallow donor impurities in spherical infinite-well GaAs quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **81**, 901 (1997).
- [219] H. Paredes-Gutiérrez, J.C. Cuero-Yépez y N. Porrás-Montenegro, “Effect of spatially dependent screening on the binding energy of shallow impurities in spherical GaAs-(Ga,Al)As quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **75**, 5150 (1994).

- [220] J.L. Zhu y X. Chen, “Donors confined by spherical quantum dots and located anywhere”, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L123 (1994).
- [221] A. Corella-Madueño, R. Rosas, J.L. Marín y R. Riera, “Hydrogenic impurities in spherical quantum dots in a magnetic field”, *J. Appl. Phys.* **90**, 2333 (2001).
- [222] Z. Xiao, J. Zhu y F. He, “Magnetic field dependence of the binding energy of a hydrogenic impurity in a spherical quantum dot”, *J. Appl. Phys.* **79** 9181 (1996).
- [223] C. Bose, “Binding energy of impurity states in spherical quantum dots with parabolic confinement”, *J. Appl. Phys.* **83** 3089 (1998).
- [224] Z.Y. Deng, J.K. Guo y T.R. Lai, “Effects of dielectric mismatch on shallow donors and acceptors in a spherical GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum dot”, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5949 (1994).
- [225] N. Porrás-Montenegro y S.T. Pérez-Merchancano, “Hydrogenic impurities in GaAs-(Ga,Al)As quantum dots”, *Phys. Rev. B* **46**, 9780 (1992).
- [226] H. Ham y H.N. Spector, “Photoionization cross section of hydrogenic impurities in spherical quantum dots”, *J. Appl. Phys.* **93**, 3900 (2003).
- [227] M. Iwamatsu y K. Horii, “Dielectric confinement effects on the impurity and exciton binding energies of silicon dots covered with a silicon dioxide layer”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 6416 (1997).
- [228] J.M. Ferreyra y C.R. Proetto, “Strong-confinement approach for impurities in quantum dots”, *Phys. Rev. B* **52**, R2309 (1995).
- [229] G. Allan, G. Delerue, M. Lannoo y E. Martin, “Hydrogenic impurity levels, dielectric constant, and Coulomb charging effects in silicon crystallites”, *Phys. Rev. B* **52**, 11982 (1995).
- [230] J.M. Ferreyra, P. Bosshard y C.R. Proetto, “Strong-confinement approach for impurities in parabolic quantum dots”, *Phys. Rev. B* **55**, 13682 (1997).
- [231] J.L. Zhu, J.J. Xiong y B.L. Gu, “Confined electron and hydrogenic donor states in a spherical quantum dot of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs”, *Phys. Rev. B* **41**, 6001 (1990).

- [232] J.L. Zhu, “Exact solutions for hydrogenic donor states in a spherically rectangular quantum well”, *Phys. Rev. B* **39**, 8780 (1989).
- [233] V. Ranjan y V.A. Singh, “Shallow-deep transitions of impurities in semiconductor nanostructures”, *J. Appl. Phys.* **89**, 6415 (2001).
- [234] F. Qu, M. Alcalde, C.G. Almeida y N.O. Dantas, “Finite element method for electronic properties of semiconductor nanocrystals”, *J. Appl. Phys.* **94**, 3462 (2003).
- [235] G. Arfken, *Mathematical methods for physicists*, (Academic Press, San Diego, 1985).
- [236] Z.A. Weinberg, “On tunneling in metal-oxide-silicon structures”, *J. Appl. Phys.* **53**, 5052 (1982).
- [237] J. Robertson, “Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1785 (2000).
- [238] R.L. Anderson, “Experiments on Ge-GaAs heterojunctions”, *Solid-State Electron.* **5**, 341 (1962).
- [239] J.L. Shay, S. Wagner y J.C. Phillips, “Heterojunction band discontinuities”, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 31 (1976).
- [240] B. O’Regan y M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films”, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [241] G. Garcia-Belmonte, V. Kytin, T. Dittrich y J. Bisquert, “Effect of humidity on the ac conductivity of nanoporous TiO_2 ”, *J. Appl. Phys.* **94**, 5261 (2003).
- [242] I. Abayev, A. Zaban, V.G. Kytin, A.A. Danilin, G. Garcia-Belmonte y J. Bisquert, “Properties of the electronic density of states in TiO_2 nanoparticles surrounded with aqueous electrolyte”, *J. Solid State Electrochem.* **11**, 647 (2007).
- [243] A.L. Roest, J.J. Kelly, D. Vanmaekelbergh y E.A. Meulenkaamp, “Staircase in the electron mobility of a ZnO quantum dot assembly due to shell filling”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 036801 (2002).
- [244] D. Yu, C. Wang y P. Guyot-Sionnest, “n-type conducting CdSe nanocrystal solids”, *Science* **300**, 1277 (2003).

- [245] L.M. Peter, N.W. Duffy, R.L. Wang y K.G.U. Wijayantha, “Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells”, *J. Electroanal. Chem.* **127**, 524 (2002).
- [246] G. Boschloo y A. Hagfeldt, “Activation energy of electron transport in dye-sensitized TiO₂ solar cells”, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12093 (2005).
- [247] F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte y J. Bisquert, “Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte”, *J. Phys. Chem. B* **107**, 758 (2003).
- [248] E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, T. Lutz y J.R. Durrant, “Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers”, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 475 (2003).
- [249] V.G. Kytin, J. Bisquert, I. Abayev y A. Zaban, “Determination of density of electronic states using the potential dependence of electron density measured at nonzero temperatures”, *Phys. Rev. B* **70**, 193304 (2004).
- [250] J. Nelson, “Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes”, *Phys. Rev. B* **59**, 15374 (1999).
- [251] J. van de Lagemaat y A.J. Frank, “Effect of the surface-state distribution on electron transport in dye-sensitized TiO₂ solar cells: Nonlinear electron-transport kinetics”, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4292 (2000).
- [252] J. van de Lagemaat y A.J. Frank, “Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: Transient photocurrent and random-walk modeling studies”, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11194 (2001).
- [253] N. Kopidakis, N.R. Neale, K. Zhu, J. van de Lagemaat y A.J. Frank, “Spatial location of transport-limiting traps in TiO₂ nanoparticle films in dye-sensitized solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 202106 (2005).
- [254] C.L. Olson, J. Nelson y M.S. Islam, “Defect chemistry, surface structures, and lithium insertion in anatase TiO₂”, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9995 (2006).

- [255] T. Dittrich, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte y J. Bisquert, “Temperature dependent normal and anomalous electron diffusion in porous TiO₂ studied by transient surface photovoltage”, *Phys. Rev. B* **73**, 045407 (2006).
- [256] I. Mora-Seró, J.A. Anta, G. Garcia-Belmonte, T. Dittrich y J. Bisquert, “Continuous time random walk simulation of short-range electron transport in TiO₂ layers compared with transient surface photovoltage measurements”, *J. Photochem. Photobiol. A - Chem.* **182**, 280 (2006).
- [257] T. Dittrich, “Porous TiO₂: Electron transport and application to dye sensitized injection solar cells”, *Phys. Status Solidi A* **182**, 447 (2000).
- [258] R.A. Parker, “Static dielectric constant of rutile (TiO₂), 1.6-1060 °K”, *Phys. Rev.* **124**, 1719 (1961).
- [259] A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa y J.L. Peña, “Modeling of the disorder contribution to the band-tail parameter in semiconductor materials”, *Phys. Rev. B* **60**, 4758 (1999).
- [260] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao y H. Arakawa, “Lattice dynamics and dielectric properties of TiO₂ anatase: A first-principles study”, *Phys. Rev. B* **66**, 155213 (2002).
- [261] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid y F. Lévy, “Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films”, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- [262] R. Rosas, R. Riera, J.L. Marín y H. León, “Energy spectrum of a confined two-dimensional particle in an external magnetic field”, *Am. J. Phys.* **68**, 835 (2000).
- [263] M. Biasini, R.D. Gann, J.A. Yarmoff, A.P. Mills, L.N. Pfeiffer, K.W. West, X.P.A. Gao y B.C.D. Williams, “Charging efficiency and lifetime of image-bound electrons on a dielectric surface”, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 162111 (2002).
- [264] A. Orlandi, G. Goldoni, F. Mangui, and E. Molinari, “The effect of dielectric polarization-induced surface states on many-body configurations in a quantum dot”, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1302 (2002).
- [265] J.D. Jackson, *Classical electrodynamics*, (Wiley, New York, 1962).

- [266] P. Rinke, K. Delaney, P. García-González y R.W. Godby, “Image states in metal clusters”, *Phys. Rev. A* **70**, 063201 (2004).
- [267] P. Szymanski, S. Garrett-Roe y C.B. Harris, “Time- and angle-resolved two-photon photoemission studies of electron localization and solvation at interfaces”, *Prog. Surf. Sci.* **78**, 1 (2005).
- [268] S. Jorgensen, M.A. Ratner y K.V. Mikkelsen, “Potential energy surfaces of image potential states”, *J. Chem. Phys.* **114**, 3790 (2001).
- [269] S. Jorgensen, M.A. Ratner y K.V. Mikkelsen, “Wavefunctions and eigenvalues of image potential states”, *J. Chem. Phys.* **114**, 3800 (2001).
- [270] E.V. Chulkov, I. Sarría, V.M. Silkin, J.M. Pitarke y P.M. Echenique, “Lifetimes of image-potential states on copper surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4947 (1998).
- [271] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess y W. Steinmann, “Two-photon photoemission via image-potential states”, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 300 (1985).
- [272] M. Rohlfing, N.P. Wang, P. Krüger, y J. Pollmann, “Image states and excitons at insulator surfaces with negative electron affinity”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256802 (2003).
- [273] K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma y Z.S. Yanovitskaya, “Low dielectric constant materials for microelectronics”, *J. Appl. Phys.* **93**, 8793 (2003).
- [274] H. Treichel y C. Goonetillake, “Integration challenges for low dielectric constant materials”, *Adv. Eng. Mater.* **3**, 461 (2001).
- [275] M.P. Petkov, “A model for comprehensive studies of porosity in mesoporous low-k dielectrics”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **731**, W5.20 (2002).
- [276] K. Mosig, T. Jacobs, K. Brennan, M. Rasco, J. Wolf y R. Augur, “Integration challenges of porous ultra low-k spin-on dielectrics”, *Microelectron. Eng.* **64**, 11 (2002).
- [277] S. Yu, T.K.S. Wong y K. Pita, “Synthesis of organically modified mesoporous silica as a low dielectric constant intermetal dielectric”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2036 (2002).

- [278] J.N. Bremmer, "A new class of insulating materials: Emergence of ultralow- k ", *Solid State Technol.* **44**, S3 (2001).
- [279] L. Beji, B. Ismail, L. Sfaxi, F. Hassen, H. Maaref, and H.B. Ouada, "Critical layer thickness enhancement of InAs overgrowth on porous GaAs", *J. Cryst. Growth* **258**, 84 (2003).
- [280] G.W. Bryant y W. Jaskólski, "Tight-binding theory of quantum-dot quantum-wells: Single-particle effects and near-band-edge structure", *Phys. Rev. B* **67**, 205320 (2003).
- [281] J.J. Shi, "Excitons in quantum-dot quantum-well nanoparticles", *Chin. Phys.* **11**, 1286 (2002).
- [282] P. Mulvancy, M. Giersig, T. Ung y L.M. Liz-Marzan, "Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles", *Adv. Matter.* **9**, 570 (1997).
- [283] F. Caruso, "Nanoengineering of particle surfaces", *Adv. Matter.* **13**, 11 (2001).
- [284] T. Tirimoto, J.P. Reyes, K. Iwasaki, B. Pal, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi y B. Ohtani, "Preparation of novel silica-cadmium sulfide composite nanoparticles having adjustable void space by size-selective photoetching", *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 316 (2003).
- [285] F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald, "Nanoengineering of organic and hybrid hollow spheres by colloidal templating", *Science* **282**, 1111 (1998).
- [286] S.W. Kim, M. Kim, W.Y. Lee y T. Hyon, "Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions", *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7642 (2002).
- [287] W. Li, X. Sha, W. Dong y Z. Wang, "Synthesis of stable hollow silica microspheres with mesoporous shell in nonionic W/O emulsion", *Chem. Commun.* **3**, 609 (2002).
- [288] J.F. Chen, H.M. Ding, J.X. Wang y L. Shao, "Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application", *Biomaterials* **25**, 723 (2004).

- [289] Y. Wang, L. Cai y Y. Xia, “Monodisperse spherical colloids of Pb and their use as chemical templates to produce hollow particles”, *Adv. Matter.* **17**, 473 (2005).
- [290] F. Teng, Z. Tian, G. Xiong y Z. Xu, “Preparation of CdS-SiO₂ core-shell particles and hollow SiO₂ spheres ranging from nanometers to microns in the nonionic reverse microemulsions”, *Catal. Today* **93-95**, 651 (2004).
- [291] Y. Le, M. Pu y J.F. Chen, “Theoretical and experimental studies on molecular spectra of the silica hollow spheres”, *Mat. Res. Bull.* **41**, 1714 (2006).
- [292] Y. Le, J.F. Chen, J.X. Wang, L. Shao, W.C. Wang, “A novel pathway for synthesis of silica hollow spheres with mesostructured walls”, *Mat. Lett.* **58**, 2105 (2004).
- [293] C.E. Creffield, W. Häussler, J.H. Jefferson y S. Sarkar, “Interacting electrons in polygonal quantum dots”, *Phys. Rev. B* **59**, 10719 (1999).
- [294] A.V. Filinov, M. Bonitz y Y.E. Lozovic, “Wigner crystallization in mesoscopic 2D electron systems”, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3851 (2001).
- [295] N.B. Zhitenev, M. Brodsky, R.C. Ashoori, L.N. Pfeiffer y K.W. West, “Localization-delocalization transition in quantum dots”, *Science* **285**, 715 (1999).
- [296] A. Matulis y F.M. Peeters, “Wigner crystallization in the two electron quantum dot”, *Solid State Commun.* **117**, 655 (2001).
- [297] C.E. Creffield, J.H. Jefferson, S. Sarkar y D.L.J. Tipton, “Magnetic field dependence of the low-energy spectrum of a two-electron quantum dot”, *Phys. Rev. B* **62**, 7249 (2000).
- [298] S.M. Reimann, M. Koskinen, M. Manninen y B.R. Mottelson, “Quantum dots in magnetic fields: Phase diagram and broken symmetry at the maximum-density-droplet edge”, *Phys. Rev. Lett.* **83** 3270 (1999).
- [299] C. Yannouleas y U. Landman, “Spontaneous symmetry breaking in single and molecular quantum dots”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5325 (1999).
- [300] S.M. Reimann, M. Koskinen y M. Manninen, “Formation of Wigner molecules in small quantum dots”, *Phys. Rev. B* **62**, 8108 (2000).

- [301] J.G.S. Lok, A.K. Geim, J.C. Maan, I. Marmorkos, F.M. Peeters, N. Mori, L. Eaves, T.J. Foster, P.C. Main, J.W. Sakai y M. Henini, “ D^- centers probed by resonant tunneling spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **53**, 9554 (1996).
- [302] C. Büsser y C.R. Proetto, “ D^- centres in low dimensions: the strong confinement approach”, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L131 (1996).
- [303] J.L. Zhu, J.H. Zhao, W.H. Duan y B.L. Gu, “ D^- centers in spherical quantum dots”, *Phys. Rev. B* **46**, 7546 (1992).
- [304] B. Szafran, J. Adamowski y B. Stébé, “Energy spectrum of D^- centres in spherical quantum dots”, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7575 (1998).
- [305] W. Xie, “Second bound state of D^- center in a quantum dot”, *Physica B* **315**, 117 (2002).
- [306] T. Sako y G.H.F. Diercksen, “Confined quantum systems: a comparison of the spectral properties of the two-electron quantum dot, the negative hydrogen ion and the helium atom”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1681 (2003).
- [307] W. Xie, “Binding energies of negatively charged donors in a gaussian potential quantum dot”, *Chin. Phys. Lett.* **22**, 1768 (2005).
- [308] W. Kohn, “Cyclotron resonance and de Haas-van Alphen oscillations of an interacting electron gas”, *Phys. Rev.* **123**, 1242 (1961).
- [309] C. Sikorski y U. Merkt, “Spectroscopy of electronic states in InSb quantum dots”, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2164 (1989).
- [310] P.A. Maksym y T. Chakraborty, “Quantum dots in a magnetic field: role of electron-electron interactions”, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 108 (1990).
- [311] F.M. Peeters, “Magneto-optics in parabolic quantum dots”, *Phys. Rev. B* **42**, 1486 (1990).
- [312] P. Bakshi, D.A. Broido y K. Kempa, “Electromagnetic response of quantum dots”, *Phys. Rev. B* **42**, 7416 (1990).
- [313] D. Pfannkuche y R.R. Gerhardts, “Quantum dot helium: effects of deviations from a parabolic confinement potential”, *Phys. Rev. B* **44**, 13132 (1991).

- [314] A. Wójs y P. Hawrylak, “Charging and infrared spectroscopy of self-assembled quantum dots in a magnetic field”, *Phys. Rev. B* **53**, 10841 (1996).
- [315] D. Heitmann, V. Gudmundsson, M. Hochgräfe, R. Krahne y D. Pfannkuche, “Far-infrared spectroscopy of tailored quantum wires, quantum dots and antidot arrays”, *Physica E* **14**, 37 (2002).

