

# PUNTOS CUÁNTICOS SEMICONDUCTORES: EFECTOS DE FORMA Y CONFINAMIENTO DIELECTRICO.

P. G. Bolcatto\*† y C. R. Proetto

Comisión Nacional de Energía Atómica. Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, 8400 Bariloche Argentina.  
E-mail: bolcatto@cab.cnea.gov.ar

En la actualidad, y gracias al avance de las técnicas experimentales, es posible construir puntos cuánticos semiconductores (PCs) con diversas geometrías (esférica, cúbica, piramidal) que en general están inmersos en una matriz con propiedades dieléctricas diferentes a las del propio PC. En este trabajo hemos estudiado el efecto combinado que tanto la forma como el confinamiento dieléctrico producen sobre las propiedades electrónicas de estos sistemas. Todas las propiedades fueron analizadas utilizando la aproximación de masa efectiva, suponiendo que el electrón y el hueco se encuentran confinados en el punto cuántico por barreras de potencial infinitas y haciendo uso de la aproximación de confinamiento fuerte, que permite el cálculo de las interacciones a partir de un enfoque perturbativo. Encontramos que a pesar de que la densidad de cargas polarizadas sobre la superficie del PC cúbico es altamente inhomogénea, las propiedades electrónicas son prácticamente independientes de la forma para todo el rango de contraste dieléctrico considerado.

The combined effect of shape and dielectric mismatch between dot and matrix on several electronic properties of semiconductor quantum dots have been studied. In particular, the electronic properties that have been analyzed are the polarization self-energy corrections to single-particle energies, excitonic Coulomb energies, and Coulomb blockade energies. It has been found that, in spite of the highly non-homogeneous polarized charge density induced at the boundaries of the cubic quantum dot, the electronic properties are essentially independent on the dot shape for all the range of dielectric mismatch.

## I. MOTIVACIÓN

Los sistemas denominados puntos cuánticos (PC) son aquellos en los cuales los portadores (electrones o huecos) se encuentran confinados en las tres dimensiones espaciales en regiones de hasta 100 Å de dimensión característica. Desde un punto de vista experimental, existen en la actualidad diversas técnicas que permiten obtener puntos cuánticos de distintas formas. Por ejemplo, si el crecimiento de los PCs es a partir de suspensiones coloidales la forma de los mismos podrá ser considerada aproximadamente esférica,<sup>1</sup> por otra parte si se utilizan mecanismos de crecimiento epitaxial auto-ordenados, los PCs tendrán forma piramidal,<sup>2</sup> o si en cambio se recurre a técnicas de clivado, la forma de los PCs resultantes será aproximadamente cúbica.<sup>3</sup> Otra característica destacable de estos sistemas es que en general un PC (o más precisamente el conjunto de PCs que conforman una muestra) está inmerso en un sustrato cuyas propiedades dieléctricas difieren de las del propio PC. No obstante, salvo en contadas excepciones, los cálculos teóricos realizados hasta el presente, suponen en general que la geometría de los puntos cuánticos es esférica y en muchos casos ni siquiera se tienen en cuenta los efectos producidos por las cargas polarizadas en la superficie debidas a la discontinuidad dieléctrica presente en estos sistemas. Dicho esto, surge naturalmente el objetivo principal de este trabajo, el cual es el análisis teórico del efecto combinado que tienen sobre las propiedades electrónicas de estos sistemas, tanto la forma del PC como la presencia de un contraste dieléctrico entre el propio PC y la matriz en la cual fue construido.

En particular, en este trabajo calculamos energías tales como: las autoenergías debidas a la polarización en la interfase inducida por una carga eléctrica dentro del PC, la energía excitónica (es decir, la energía de interacción entre un electrón de la banda de conducción y un hueco de la banda de valencia) y la energía necesaria para inyectar un segundo electrón cuando ya existe en el PC un portador negativo. Estas propiedades se analizaron en forma comparativa en puntos cuánticos con simetría esférica y cúbica.

## II. TEORÍA

El confinamiento tridimensional presente en los puntos cuánticos tiene como consecuencia directa que la estructura electrónica del mismo se reduzca a un conjunto discreto de niveles. Esta peculiaridad no se manifiesta en otros sistemas cuánticos de dimensionalidad reducida confinados solamente en una o dos dimensiones (pozos o alambres cuánticos, respectivamente), y por lo tanto es común denominar a los puntos cuánticos como átomos artificiales o sistemas cero-dimensionales. Dada esta circunstancia, el análisis de las propiedades electrónicas puede ser abordado desde distintos enfoques teóricos tales como métodos basados en pseudopotenciales,<sup>4</sup> tight-binding,<sup>5</sup> o la aproximación de masa efectiva.<sup>6</sup> Precisamente este último enfoque teórico fue el adoptado para el cálculo de las propiedades electrónicas mencionadas en la sección previa. Supusimos además que el par electrón-hueco se encuentra confinado por barreras infinitas dentro de un PC con constante dieléctrica  $\epsilon_1$  e inmerso en una matriz caracterizada por una constante dieléctrica  $\epsilon_2$ . A su vez, dado que el radio de Bohr

\* Autor a quien se debe dirigir la correspondencia

efectivo de los materiales semiconductores usuales es generalmente mayor que el tamaño del PC, el sistema puede considerarse bajo el régimen de confinamiento fuerte, lo cual permite utilizar un enfoque perturbativo para el cálculo de las energías.<sup>7</sup> Bajo estas consideraciones, el Hamiltoniano para el par electrón-hueco viene dado por

$$H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = H_e(\mathbf{r}_e) + H_h(\mathbf{r}_h) + V_c(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (1)$$

donde

$$H_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i), \quad i = e, h$$

En  $H_e$  ( $H_h$ ) el primer término corresponde a la energía cinética del electrón (hueco) siendo  $m_e^*$  ( $m_h^*$ ) la masa efectiva en el interior del PC, y  $V_s$  es el potencial de interacción del electrón (o el hueco) con su propia carga inducida. El último término de la Ec. (1),  $V_c(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ , representa el potencial de interacción coulombiana entre el electrón y el hueco en el que se incluye también la interacción con las cargas inducidas en la interfase. Estos potenciales pueden ser definidos a partir de las ecuaciones básicas de electromagnetismo del siguiente modo

$$V_c(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -\frac{e_0^2}{\epsilon_1} \frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} - \frac{e_0^2}{\epsilon_1} \int d\mathbf{r}' \frac{\sigma_{pol}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_h)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'|}, \quad (2)$$

$$V_s(\mathbf{r}) = \frac{e_0^2}{2\epsilon_1} \int d\mathbf{r}' \frac{\sigma_{pol}(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3)$$

donde  $-e_0$  es la carga del electrón y  $\sigma_{pol}$  es la densidad de cargas polarizadas en la superficie inducidas por el hueco. Las formas funcionales de  $V_c$  y  $V_s$  dependen de la geometría del sistema. Para el caso de sistemas con simetría esférica las expresiones son bien conocidas<sup>7,8</sup> pero cuando los puntos cuánticos son cúbicos, el cálculo exacto de  $V_c$  se transforma en un problema electrostático arduo que adquiere interés en sí mismo pero que no ha sido desarrollado en la bibliografía específica. Si bien la derivación del mismo excede los alcances de este trabajo y sus detalles pueden analizarse en la Ref. [9], podemos decir brevemente que las expresiones para el potencial electrostático, y consecuentemente para  $\sigma_{pol}$ , pueden obtenerse a partir del método de las imágenes. Dada la simetría del problema fue necesario recurrir a la definición de infinitas cargas imágenes. En la sección siguiente analizaremos algunas de las características de  $\sigma_{pol}$  y  $V_c$ .

En el régimen de confinamiento fuerte, el cálculo de la atracción coulombiana ( $-E_{Coul}$ ) y de la energía de autopolarización ( $\Sigma$ ) asociadas con  $V_c$  y  $V_s$  respectivamente, se realiza evaluando los correspondientes valores medios de dichos potenciales utilizando para tal fin las funciones de una partícula de orden cero (es decir las autofunciones de la energía cinética),  $\psi$ (electrones) y  $\phi$ (huecos).

$$\Sigma \equiv \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) V_s(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$E_{Coul} \equiv -\int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h \psi^*(\mathbf{r}_e) \phi^*(\mathbf{r}_h) V_c(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \psi(\mathbf{r}_e) \phi(\mathbf{r}_h). \quad (5)$$

A su vez, la energía excitónica se define como

$$E_{ex} \equiv 2\Sigma - E_{Coul}. \quad (6)$$

Tal como está definida,  $E_{Coul}$  representa una energía de repulsión, por lo tanto en rigor  $-E_{Coul}$  es la energía de atracción entre el electrón con carga negativa y el hueco con carga positiva. A su vez, reemplazando las funciones de onda del hueco por las del electrón  $E_{Coul}$  puede interpretarse como la energía que se debe vencer si una nueva carga negativa se inyecta en el PC comúnmente denominada como energía de bloqueamiento de Coulomb. En la Figura 1 se muestra un esquema de los corrimientos que estas energías producen sobre el nivel de conducción más bajo.

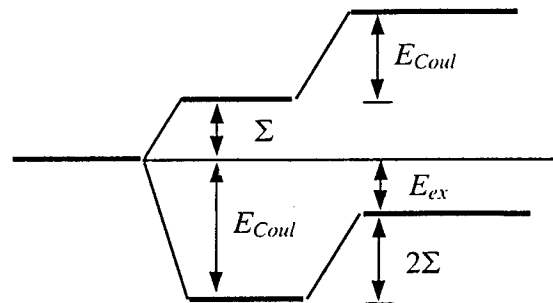


Figura 1: Esquema del corrimiento del nivel de conducción más bajo debido a la inyección de un electrón ( $\Sigma$ ) o dos electrones ( $\Sigma + E_{Coul}$ ).  $E_{ex}$  representa la corrección excitónica a la energía necesaria para crear un par electrón-hueco dentro del punto cuántico.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Previo al cálculo de las expresiones (4), (5) y (6) resulta instructivo realizar un análisis cualitativo de los ingredientes involucrados en el mismo. Observando dichas expresiones podemos decir que las eventuales diferencias que podrían existir entre la geometría esférica y la cúbica pueden surgir de dos fuentes: las funciones de onda o los potenciales electrostáticos. Las funciones de onda de orden cero son proporcionales a las funciones de Bessel esféricas y a los armónicos esféricos en el caso de simetría esférica y a un producto de cosenos para simetría cúbica. Haciendo un simple gráfico en función de las coordenadas de las mismas puede verificarse que no presentan diferencias sustanciales por lo que el punto clave de todo el cálculo se reduce a la forma explícita que adopta la densidad de cargas de polarización  $\sigma_{pol}$  y consecuentemente los potenciales  $V_c$  y  $V_s$ . En particular, si la carga fuente que origina el campo (por ejemplo el hueco) se encuentra en el centro del PC, las cargas inducidas en la interfase de un PC esférico se ubicarán homogéneamente distribuidas sobre la superficie del mismo, pero en el caso de un PC cúbico la situación se modifica sustancialmente.

En la Figura 2 se muestra un gráfico de  $\sigma_{pol}$  correspondiente a PCs cúbicos para dos relaciones diferentes entre las constantes dieléctricas del PC y del sustrato. El dibujo muestra solamente la distribución de

cargas inducidas sobre una de las caras del cubo, ya que, al estar la carga fuente en el centro del PC, las caras restantes son equivalentes por simetría. Claramente se observa que cuando la relación entre las constantes dieléctricas es relativamente baja ( $\epsilon_1 / \epsilon_2 = 3$ ),  $\sigma_{pol}$  es marcadamente inhomogénea presentando un máximo sobre el centro de la cara, lo cual es correcto ya que éste es el punto de mayor proximidad a la carga positiva. El valor de  $\sigma_{pol}$  decae monótonamente para posiciones fuera del centro de la cara llegando a su valor mínimo sobre los vértices del cubo, es decir en la posición más lejana a la carga fuente. Por otra parte, cuando  $\epsilon_1 / \epsilon_2 = 10$ ,  $\sigma_{pol}$  asume un valor prácticamente constante, lo cual es intuitivamente correcto ya que en el límite metálico ( $\epsilon_1/\epsilon_2 \rightarrow \infty$ ) el punto cuántico es equipotencial y por lo tanto  $\sigma_{pol}$  se transforma en una constante.

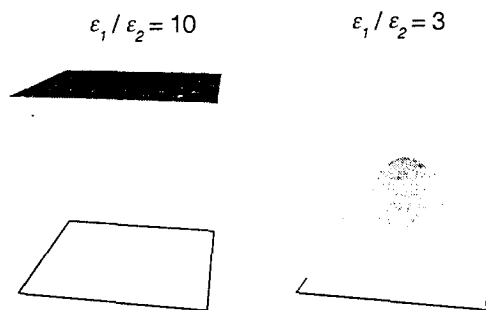


Figura 2: Esquema de la densidad de cargas polarizadas sobre una de las caras del cubo cuando la carga positiva se encuentra en el centro del mismo.

Esta marcada inhomogeneidad en la  $\sigma_{pol}$  correspondiente a la geometría cúbica podría inducir a pensar que estas mismas diferencias se van a trasladar a las energías potenciales dadas por las Ecs. (2) y (3). Sin embargo, y gracias a que  $V_c$  y  $V_e$  son en realidad propiedades integradas de la densidad de carga, las diferencias entre las geometrías esférica y cúbica son mucho menores. Para corroborar lo antedicho, en la Figura 3 se graficó el potencial  $V_c$  para el caso particular en el que la carga fuente se ubica en el origen. También se muestra como referencia el potencial coulombiano que una carga puntual genera en un medio homogéneo, o sea un caso en el que  $\sigma_{pol} = 0$ . A los efectos de la comparación, consideramos que los puntos cuánticos cúbicos y esféricos poseen el mismo volumen y adoptamos el Rydberg efectivo del electrón ( $Ry^* = m^* e e_0^4 / 2\hbar^2 \epsilon_1$ ) y el radio  $R$  del PC esférico como unidades de energía y distancia respectivamente.

El conjunto de curvas superior corresponden a una situación en la que el contraste dieléctrico  $\epsilon_r = \epsilon_1 / \epsilon_2$  es igual a 3. Para el caso esférico sólo basta con una curva correspondiente a la coordenada radial, pero para PCs cúbicos graficamos la energía potencial para valores de la coordenada desplazándose a lo largo de direcciones  $\langle 100 \rangle$ ,

$\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ . La diferencia entre este grupo de curvas y el correspondiente a  $\epsilon_r = 1$  se debe a la contribución de las cargas polarización expresada por el segundo término de la Ec. (2). Precisamente la figura insertada muestra esta contribución aisladamente.

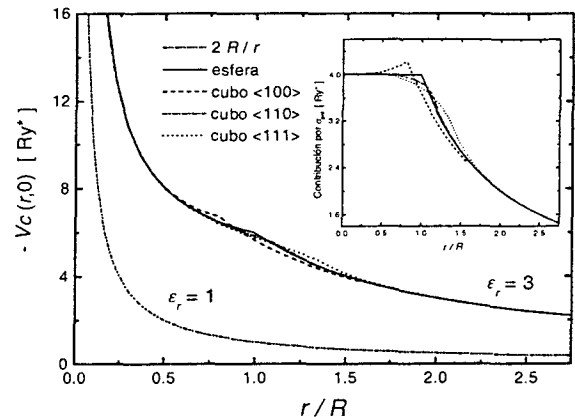


Figura 3: Valor absoluto de la energía potencial  $-V_c(r,0)$  como función de la distancia al centro del PC [Eq. (2)]. (—) geometría esférica; (----) geometría cúbica con  $r$  recorriendo direcciones tipo  $\langle 100 \rangle$ ; (- . - . -) geometría cúbica con  $r$  recorriendo direcciones tipo  $\langle 110 \rangle$ ; (. . . .) geometría cúbica con  $r$  recorriendo direcciones tipo  $\langle 111 \rangle$ .

El quiebre que presentan estas curvas son una manifestación de la discontinuidad del campo eléctrico en los límites de los PCs. Obviamente esta discontinuidad corresponde a  $r/R = 1$  en el caso esférico y en el cubo  $r/R \approx 0.81, 1.14$  y  $1.40$  para desplazamientos a lo largo de las direcciones  $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  respectivamente. Puede observarse que los distintos resultados no presentan diferencias demasiado importantes. Una de las más destacables es por ejemplo el pequeño máximo en la contribución por  $\sigma_{pol}$  para la dirección  $\langle 100 \rangle$ , resultado que por otra parte era esperable ya que en esa dirección el electrón se desplaza hacia el punto donde se encuentra el máximo en la densidad de cargas inducidas (ver Fig. 2).

De todos modos, considerando que las diferencias en las energía potencial se presentan principalmente sobre los bordes de los PCs y que las propiedades electrónicas involucran además promedios con funciones de onda que decrecen monótonamente hacia la superficie anulándose estrictamente sobre la misma, cogimos que no deberían observarse diferencias sustanciales entre las propiedades electrónicas de puntos cuánticos esféricos y cúbicos. Efectivamente, el cálculo explícito de las expresiones (4), (5) y (6), cuyos resultados se muestran en la Figura 4, confirman nuestra conjetura.

En la Figura 4(a) mostramos los resultados para la energía de interacción  $\Sigma$  entre el electrón (o el hueco) y la carga que el mismo induce sobre la superficie como función de la relación entre las constantes dieléctricas del PC y del medio que lo rodea. Para valores de  $\epsilon_r > 1$  ( $\epsilon_r < 1$ ) el signo de la carga inducida es igual (diferente) que el de la carga que lo induce y por lo tanto  $\Sigma$  es una energía repulsiva (atractiva). Naturalmente cuando  $\epsilon_r = 1$ ,  $\Sigma = 0$  ya

que en este caso estaríamos en presencia de un único medio homogéneo. Graficamos también como referencia la función  $(\epsilon_r - 1) + 0.94 (\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 1)$ , la cual surge como una aproximación analítica de la Ec. (4) para el caso de PCs esféricos.<sup>5</sup> Además de la similitud entre PCs esféricos y cúbicos, debe destacarse aquí que esta corrección aumenta linealmente con  $\epsilon_r$ , siendo además su valor comparable con la atracción entre el electrón y el hueco ( $-E_{coul}$ ) en todo el rango de contraste dieléctrico considerado.

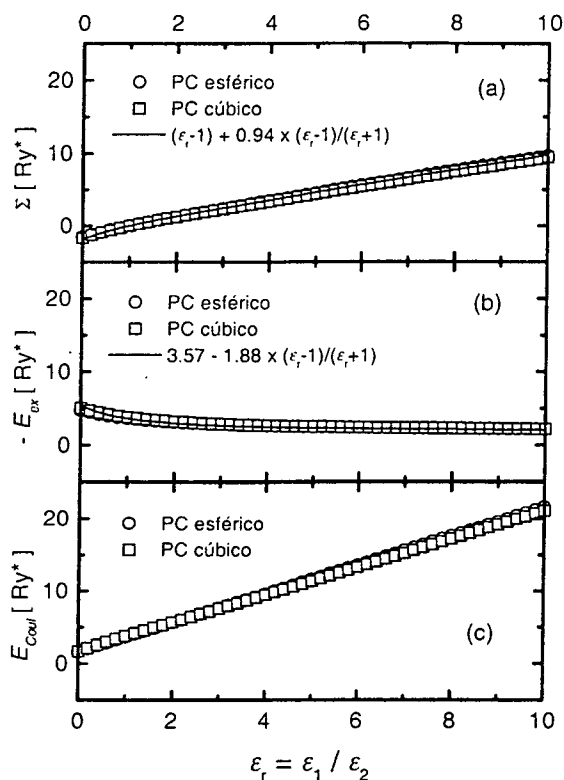


Figura 4: Energías de autopolarización (a), energías excitónicas (b), y energías de bloqueamiento de Coulomb (c), como función del contraste dieléctrico  $\epsilon_r = \epsilon_1 / \epsilon_2$ . Los círculos corresponden a puntos cuánticos esféricos y los cuadrados a puntos cuánticos cúbicos.

La Figura 4(b) muestra justamente la importancia de esta corrección en el cálculo de la energía excitónica [Ec.(6)] ya que compensa en parte a la energía atractiva provocando que  $E_{ex}$  tenga una muy débil dependencia con  $\epsilon_r$ . Finalmente la Figura 4(c) muestra los resultados para la energía de bloqueamiento de Coulomb. Vemos también aquí que al igual que para  $\Sigma$ ,  $E_{coul}$  tiene una marcada dependencia lineal con  $\epsilon_r$  tanto para PCs esféricos como cúbicos.

#### IV. CONCLUSIONES

Analizamos en forma comparativa propiedades tales como las energías de autopolarización, energías excitónicas y energías de bloqueamiento de Coulomb de puntos cuánticos de forma esférica y cúbica. Para esto fue necesario obtener una expresión analítica para el potencial coulombiano generado por una carga puntual en un medio

dieléctrico de forma cúbica inmerso en una matriz con diferente constante dieléctrica. La contribución de las cargas polarizadas en la interfase fue obtenida mediante el uso de infinitas cargas imágenes. Mediante un análisis cualitativo inferimos que a pesar de que la densidad de cargas polarizadas  $\sigma_{pol}$ , es altamente inhomogénea en una geometría cúbica y constante en la esférica, las propiedades electrónicas no debían ser muy dependientes de la forma del PC. Esta conjetura fue avalada luego cuantitativamente y nos permite concluir que el parámetro relevante para la comparación de las propiedades ópticas de puntos cuánticos es su volumen, y no la forma. Respecto de los efectos producidos por el confinamiento dieléctrico comprobamos que las energías de autopolarización y de Coulomb son funciones linealmente crecientes del contraste  $\epsilon_r$  pero que se compensan parcialmente en la energía excitónica resultando ésta una función muy poco dependiente de  $\epsilon_r$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros, P. G. B. desea agradecer el financiamiento brindado por el Programa Fomec nro. 331 de Física de la Universidad Nacional del Litoral.

#### REFERENCIAS

- † - Dirección permanente: Facultad de Formación Docente en Ciencias y Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. Sgo del Estero 2829. 3000 Santa Fe. Argentina.
- 1 - A.P. Alivisatos, MRS Bulletin **23**, 18 (1998); A.J. Nozik and O.I. Micic, MRS Bulletin **23**, 24 (1998).
- 2 - J.Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izrael, D. Barrier, and G. Bastard; Phys. Rev. Lett **73**, 716 (1994).
- 3 - W. Wegscheider, G. Schedelbeck, G. Abstreiter, M. Rother, and N. Bichler; Phys. Rev. Lett **79**, 1917 (1997).
- 4 - A. Franceschetti, and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **78**, 915 (1997).
- 5 - M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, Phys. Rev. Lett. **74**, 3415 (1995).
- 6 - G. Bastard, en *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Ulis: Les Editions de Physique, 1988).
- 7 - J.M. Ferreyra, and C.R. Proetto, Phys. Rev. B **52**, R2309 (1995).
- 8 - L. Banyai, and S.W. Koch, in *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).
- 9 - P.G. Bolcatto, and C.R. Proetto, enviado a Phys. Rev. B. (1998).