



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

**Estudio por medio de espectroscopia
picosegundo de los compuestos II-VI sometidos
a fuerte excitación óptica**

Bernat Codina i Sánchez



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència *Reconeixement- SenseObraDerivada 4.0.
Espanya de Creative Commons.*

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia *Reconocimiento - SinObraDerivada 4.0.
España de Creative Commons.*

This doctoral thesis is licensed under the *Creative Commons Attribution-NoDerivatives 4.0.
Spain License.*



Grupo	Sección
T ₁	
Registro n.º 0554	

ESTUDIO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA PICOSEGUNDO
DE LOS COMPUESTOS II-VI
SOMETIDOS A FUERTE EXCITACION OPTICA

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700448217

Memoria presentada por
Alberto CORNET CALVERAS
para optar al grado
de Doctor en Ciencias Físicas

Barcelona, 1992

El presente trabajo, resultado de una colaboración entre el Departamento de Electrónica de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona y el Laboratorio de Física de los Sólidos de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse, ha sido realizado bajo la dirección del Profesor Dr. D. Max Brousseau.

Agradezco al Profesor Dr. D. Max Brousseau, Director del Departamento de Física del I.N.S.A. de Toulouse, el haberme acogido en su grupo de trabajo y el haberme permitido disponer de todos los medios necesarios para la realización de este trabajo.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Profesor Dr. D. Pedro Cartujo Estébanez, Catedrático del Departamento de Electrónica de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona, por el interés que ha demostrado por mi trabajo, prestándome siempre la mayor atención e incondicional apoyo ; así como a los demás miembros del Departamento por los ánimos que de ellos he recibido.

Al Dr. D. Juan Barbolla Sancho, le agradezco vivamente los consejos y la ayuda prestada, sobre todo en los primeros momentos de este trabajo. A mis compañeros de trabajo Dr. Collet, Dr. Pugnet y Dr. Amand quiero agradecerles vivamente su estrecha colaboración y las fecundas discusiones que, a costa de su tiempo, han mantenido conmigo.

También quiero expresar mi gratitud a todas aquellas personas que, de manera directa o indirecta, han contribuido con su esfuerzo a la realización de este trabajo.

Finalmente, a mis padres y hermanos quiero agradecerles vivamente el apoyo recibido y a mi esposa Rosa, la paciencia y los sacrificios realizados durante la realización de este trabajo.

INDICE

	Pagina
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I : DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y MATERIAL UTILIZADO</u>	4
I.A Conjunto experimental	5
I.B Absorcion a dos fotones en los semiconductores	15
I.C Parametros y lineas de luminescencia de CdSe y CdS	17
<u>CAPITULO II: CALCULO DE LA POTENCIA TRANSFERIDA A LA RED POR EL PLASMA ELECTRON-HUECO</u>	21
II.A Interacciones electron-phonon	23
II.B Interacciones electron-phonon a fuerte densidad de portadores y velocidad de pérdida de energia del plasma	27
II.C Cinética de enfriamiento del plasma y densidades instantaneas de fonones opticos	41
<u>CAPITULO III: ESTUDIO DE LA FOTOLUMINESCENCIA DE CdSe y CdS RESUELTA EN TIEMPO</u>	57
III.1 Introduccion	58
III.2 Calentamiento de la red	58
III.3 Recombinacion radiativa en el plasma asistido por fonon LO	65
III.4 Espectro resuelto en tiempo a excitacion media	70
III.5 Espectro resuelto en tiempo a baja excitacion	84
III.6 Conclusion	91
<u>CONCLUSION</u>	94

<u>ANEXO I</u>	97
<u>ANEXO II</u>	105
<u>ANEXO III</u>	108

INTRODUCCION

En la pasada década, se han observado nuevas bandas de luminescencia en los semiconductores cuando son excitados fuertemente por medio de lasers (fotoexcitación). La interpretación del origen de estas bandas era variado y ha sido objeto de controversias y discusiones entre los diferentes autores. Finalmente, por medio de experiencias complementarias (efecto Raman, scattering con luz I.R., espectroscopia de excitación, fotoconducción), se ha probado que en CuCl tiene lugar la formación de moléculas biexcitónicas [1] y que en Ge y en Si, las altas excitaciones producen un plasma electrón-hueco [2,3].

Sin embargo, en los compuestos II-VI, la interpretación es más difícil, y si bien en alguno de ellos (ZnO) ha quedado bien establecida la existencia de procesos de colisión inelásticos [4,5], en general, hay controversias acerca de la interpretación de las llamadas bandas M y P [6,7].

Generalmente, una de las características comunes de todos los experimentos citados es el uso de lasers nanosegundo para el estudio, por medio de la espectroscopia integrada en el tiempo (técnicas de luminescencia o de ganancia-absorción), de las propiedades de dichos materiales sometidos a excitaciones fuertes. Estas condiciones experimentales dan lugar a ciertas dificultades:

- La muestra es excitada por medio de la absorción de un fotón. Esto da lugar a una excitación en superficie y a una disminución exponencial de la velocidad de generación de pares electrón-hueco en la dirección del haz de excitación. Ello provoca inhomogeneidades de densidad en la muestra y cuando se estudia la luminescencia, hay una integración de la luz proveniente de puntos de la muestra diferentemente excitados y que emiten un espectro de luminescencia diferente según su nivel de excitación.

- La muestra es estudiada por medio de técnicas nanosegundo, pero como los fenómenos a estudiar tienen un tiempo de vida generalmente menor, la señal que se obtiene es una integración de la luminescencia en un intervalo de tiempo en el cual hay coexistencia de diferentes procesos no estacionarios en la muestra. Por ello, la interpretación de los resultados es muy difícil y ha provocado gran cantidad de discusiones y de controversias.

Todas estas dificultades se resuelven con el empleo de técnicas picosegundo. En efecto, el empleo de un laser picosegundo de alta potencia (laser YAG), permite la excitación homogénea de la muestra en la dirección de la excitación, por medio de la absorción a dos fotones. Además, dado que la duración de la impulsión es menor que el tiempo de vida de las diferentes excitaciones elementales (excitón, biexcitón, plasma electrón-hueco...), podemos obtener una dinámica de

la relajación de portadores que tiene lugar al final de la impulsión excitadora y con ello, clarificar algunas de las contradicciones citadas anteriormente.

En el dominio de las fuertes excitaciones picoseg., los experimentadores pueden escoger entre una excitación "caliente" pero relativamente homogénea (excitación a dos fotones, con $2h\nu - E_g \gg T_R$) y una excitación "fría" (con un fotón de energía $h\nu \approx E_g$) pero inhomogénea. El primer método nos conduce a la utilización de lasers de potencia y el segundo, al empleo de lasers de longitud de onda reglable.

Nosotros hemos empleado el método de la excitación caliente. Este método exige tener en cuenta los problemas de termalización del sistema electrón-hueco excitado. Dado que esta cuestión es esencial en este tipo de experiencias, gran parte de esta memoria ha sido consagrada al estudio de dicha termalización.

El capítulo I contiene la presentación del conjunto experimental y algunos datos de los materiales estudiados CdSe y CdS. En el capítulo II, calcularemos un modelo simple para prever la cinética de temperatura del plasma. Finalmente, el capítulo III contiene una discusión sobre la naturaleza de las diferentes líneas de luminescencia del espectro de los semiconductores II-VI estudiados.

CAPITULO I

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y MATERIAL UTILIZADO

I.A. CONJUNTO EXPERIMENTAL

I.A.1 INTRODUCCION

Nuestro dispositivo experimental tiene dos características que le distinguen del de los pioneros en el dominio picosegundo [8]:

La primera es la definición rigurosa de la potencia de excitación: Una sola impulsión de 28 pseg. de duración y de potencia definida a $\pm 5\%$, excita la muestra. Este punto es de una importancia decisiva para la interpretación de los fenómenos de luminescencia sensibles a la temperatura de la red. Además, el uso de una sola impulsión de energía bien determinada, permite minimizar la dispersión en la amplitud de la luminescencia debida a la estimulación (efecto que depende no linealmente de la potencia de excitación).

La segunda originalidad de nuestro sistema es la detección y el tratamiento de los datos. Un analizador óptico multicanal nos permite registrar un espectro por cada disparo laser; o acumular los datos obtenidos sobre varios disparos si ello es necesario en el caso de señales débiles. Los espectros obtenidos son registrados en discos; o bien, analizados inmediatamente por el calculador, lo cual nos da una gran flexibilidad en el tratamiento de los datos.

Un esquema del dispositivo experimental es presentado en la figura 1.

I.A.2 LA FUENTE DE EXCITACION : EL LASER YAG:Nd⁺³ (QUANTEL)

El laser utilizado es un cristal de grenato de Ytrio y de Aluminio, dopado con Neodimio; funcionando a una longitud de onda $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$. La cavidad óptica está delimitada por el espejo esférico E_o (Fig. 1) de 5 m. de curvatura y el espejo de salida E_s (lámina de Feby-Perot de Si). En una cuba (CC), colocada contra el espejo esférico, colocamos el colorante cuya absorción saturable permite el desencadenamiento y la sincronización de los modos laser, mediante la modulación del coeficiente de calidad de la cavidad laser. El laser YAG funciona en modos bloqueados y da; cada 3 segundos; un tren de impulsiones, cuyos máximos, espaciados de 9 nseg., están situados sobre una gaussiana (Fig. 2). La anchura a mitad de altura de cada impulsión es de 28 pseg. En las condiciones normales de funcionamiento (una decena de impulsiones por tren), la energía del tren es de 5 a 6 mJ. A la salida de la cavidad laser, la polarización de la luz es horizontal.

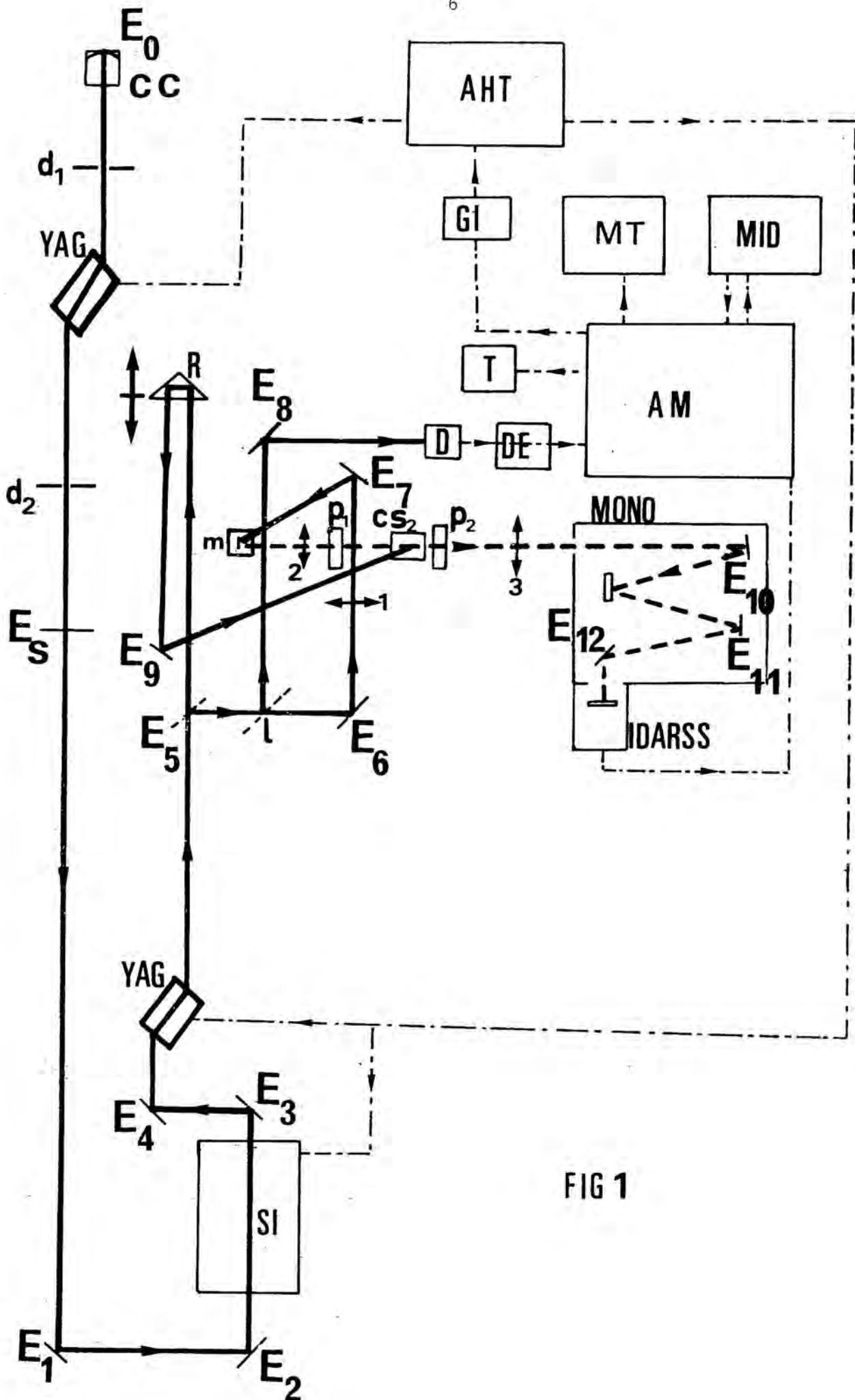


FIG 1

Figura I.1 ESQUEMA DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

- AHT : Alimentación de alta tensión Quantel.
- AM : Analizador multicanal TN 1710 Tracor Northen
- CC : Cuba de colorante
- CS₂ : Cuba de Sulfuro de Carbono
- d₁, d₂ : Diafragmas
- D : Fotodetector RTC * A 1003
- DE : Discriminación electrónica por medio de "Linear Gate and Stretcher" ORTEC 105 y de un Analizador de amplitud monocanal (SC A 550 ORTEC)
- GI : Generador de impulsiones
- IDARSS : "Intensified Diode Array Rapid Scan Spectrometer"
- L : Lámina de vidrio de caras paralelas
- E₀, ... E₁₂ son espejos : E₅ es un espejo con un coeficiente de reflexión de 50%;
E_s es el espejo de salida de la cavidad laser.
- MID : Módulo de Interfase Discos
- MONO : Monocromador Jobin Yvon
- P₁ y P₂ son dos polarizadores cruzados con los ejes ópticos inclinados 45°
- R : Línea de retardo óptico (prisma móvil en traslación)
- SI : Seleccionador de impulsiones PF "302" Quantel
- T : Teletipo
- MT : Mesa trazante
- YAG : Barritas de Yag₃ amplificadoras (cortadas en ángulo de Brewster) y bombeadas ópticamente por medio de un flash helicoidal
- ↑
↓
—
Lentes 1 : Focalización de la excitación
2 y 3 forman un sistema óptico de ganancia 1
- Trayecto del haz laser
- Conexiones eléctricas
- m : muestra colocada en un criostato óptico.
- Trayecto seguido por la luz emitida.

I.A.3 EL SELECCIONADOR DE IMPULSIONES (QUANTEL PF 302)

Este aparato, colocado a la salida del laser YAG, permite seleccionar una impulsión única del tren de impulsiones (Fig. 2). La polarización del campo eléctrico a la salida del aparato está a 90° de la incidente.

El seleccionador de impulsiones PF 302 está constituido por 2 células de Pockels de campo longitudinal colocadas entre 2 polarizadores de Glan cruzados; y de un sistema de electrónica rápida. Veamos el principio del funcionamiento:

Cuando aplicamos una tensión adecuada según el eje óptico de un cristal KDP, éste pasa a ser birrefringente. De acuerdo con este principio, si aplicamos una tensión $V_{\lambda/2} = \frac{\lambda}{2 n_0^3 r_{63}} (1)$ a una célula de Pockels de campo longitudinal, ten-

dremos en dicha célula una diferencia de caminos $\lambda/2$ para los dos rayos (ordinario y extraordinario) que se propagan por el cristal. Entonces, la célula de Pockels es equivalente a una lámina de media longitud de onda para una luz propagándose según el eje del cristal.

Asociada a los dos polarizadores cruzados, la célula de Pockels permite, según que la tensión adecuada sea aplicada o no, considerar al conjunto como un interruptor de luz, abierto o cerrado. Por lo tanto, para extraer una impulsión del tren laser, bastará con aplicar; en el buen momento; una tensión $V_{\lambda/2}$ a los extremos de la célula de Pockels, lo cual se consigue mediante el sistema de electrónica rápida.

I.A.4 EL AMPLIFICADOR DE LUZ

Es análogo al que se encuentra en la cavidad laser, y funciona en saturación de ganancia (lo cual atenúa las fluctuaciones de potencia inherentes a la estimulación); obteniéndose un factor de amplificación próximo a 5.

I.A.5 LA DISCRIMINACION EN ENERGIA

Como ya hemos dicho en la introducción de este capítulo, este punto es de una importancia decisiva en nuestras experiencias.

La discriminación en energía se realiza de la manera siguiente:

(1) λ = longitud de onda del laser utilizado

n_0 = índice ordinario del KDP ($n_0 = 1,5$)

$r_{63} = 25 \times 10^{-10}$ cm V

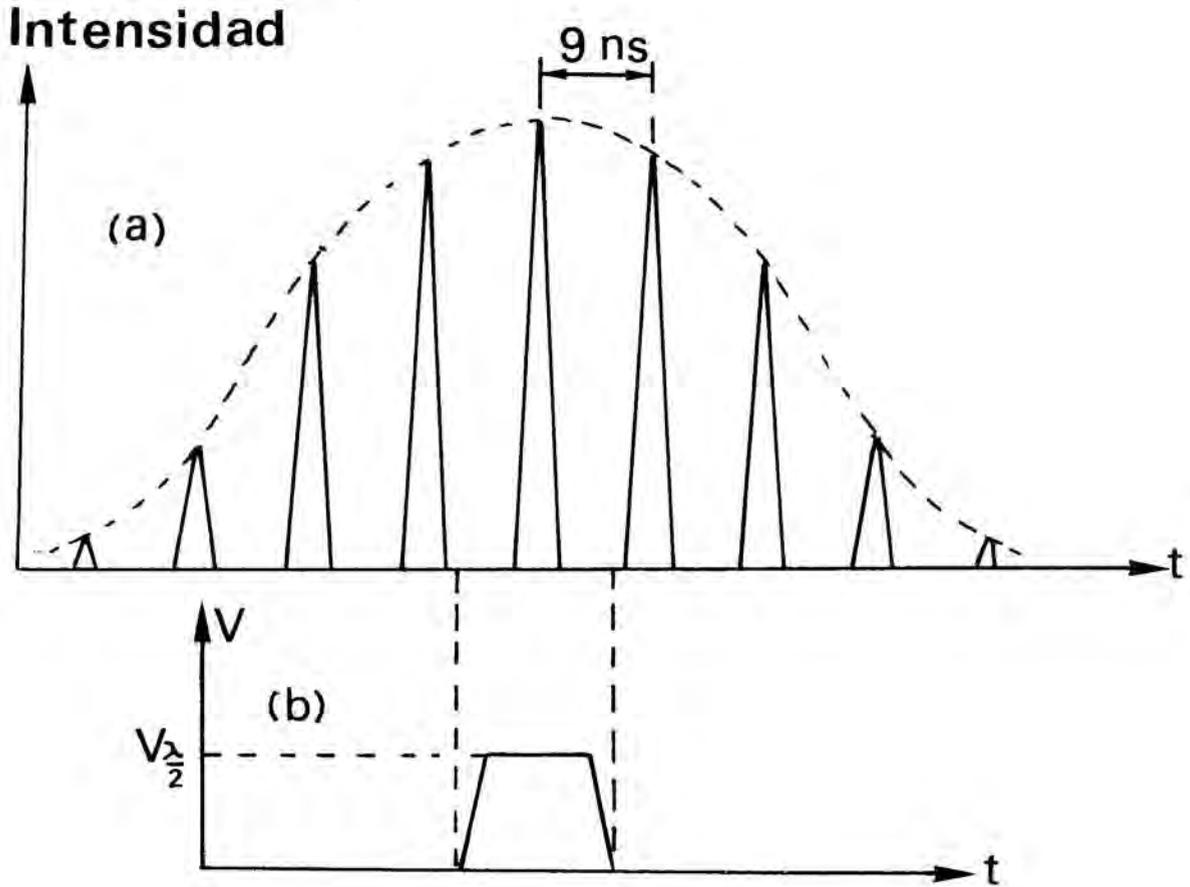


Figura 2: a) Forma del tren de impulsiones producido por el laser YAG, visualizado en la pantalla de un osciloscopio de memoria (La anchura de las impulsiones inscritas en la pantalla está determinada por la banda pasante del osciloscopio, que es de 400 MHz).

b) La tensión V aplicada a la célula de Pockels permite la selección de una sola impulsión del tren.

Detección de la energía de la onda incidente

Tomamos un porcentaje (en general 4%) de la energía del haz excitador por medio de una lámina de cristal delgado (L en la Fig.1).

La impulsión óptica así conseguida, es enviada hacia un fotodetector constituido por una célula fotoeléctrica (RTC XA 1003) y un fotocátodo plano del tipo S1 que la transforma en una impulsión de corriente de amplitud instantánea proporcional a la de la señal óptica.

A continuación, un integrador-obturador lineal (Linear Gate and Stretcher, ORTEC 105/N), integra las cargas que provienen del detector sobre un circuito capacitivo y genera una impulsión de tensión de amplitud proporcional a la carga medida. (0 a 10 V).

Discriminación en energía

La señal producida por el integrador es evaluada directamente por un analizador de amplitud monocanal (SCA 550 ORTEC) que produce una señal lógica de 5V, cuando la amplitud de la tensión de entrada está situada entre 2 niveles reglables comprendidos entre 0 y 10, siendo la separación mínima entre estos dos niveles de 100 mV.

Esta discriminación en energía nos permite clasificar los disparos y rechazar aquellos situados en el exterior de un intervalo fijado anteriormente. Para ello, hacemos coincidir el centro del intervalo con la media observada de los disparos laser. Si V_{\min} y V_{\max} son los dos niveles que delimitan el intervalo en energía, la fineza de la discriminación viene fijada por [9]:

$$f = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\max} + V_{\min}}$$

Nuestros espectros de luminescencia han sido registrados para valores de f comprendidos entre 5 y 7%.

Reglaje de la energía incidente

Dado que el oscilador laser produce una impulsión de energía media determinada y muy difícilmente modificable ⁽¹⁾, ha sido necesaria la elaboración de atenuadores ópticos para modificar el nivel de excitación. Para modificar el flujo fotónico, se ha utilizado un polarizador de Glan; obteniéndose una ley para

(1) La energía de la impulsión puede modificarse variando la energía suministrada a los flashes del amplificador de luz, pero ello provocaría una degradación en la estabilidad del factor de amplificación y además, la atenuación es difícil de evaluar.

la transmisión del flujo fotónico, que varía según el factor $T_0 = \cos^2 \beta$ [9], siendo β el ángulo entre la dirección de la polarización de la luz incidente y la del polarizador de Glan.

Medida de la energía

La energía de la impulsión se mide mediante un juliómetro piroeléctrico con una capa de absorción (Gen-Tec ED 100 o ED-200, según la potencia a medir).

I.A.6 DETECCION DE LA LUZ EMITIDA POR LA MUESTRA

Sistema de medición temporal de la señal óptica (Fig. 3)

El principio de dicho sistema está basado en la célula de Kerr [10] y consiste en una cuba que contiene CS_2 colocada entre 2 polarizadores cruzados P_1 y P_2 de ejes ópticos inclinados 45° con respecto a la vertical. El sulfuro de carbono se vuelve birefringente bajo la acción del campo eléctrico del laser (efecto Kerr) con un tiempo de relajación que es, como mínimo, de 1,8 pseg. [11]. La puerta óptica sólo transmite la componente de la luz incidente según P_1 , durante el tiempo de excitación de la cuba por el haz laser, es decir, cerca de 30 pseg. El instante de abertura de la puerta se regula por medio de una "línea de retardo" óptica ($E_5 - R - E_9$ en la figura 1).

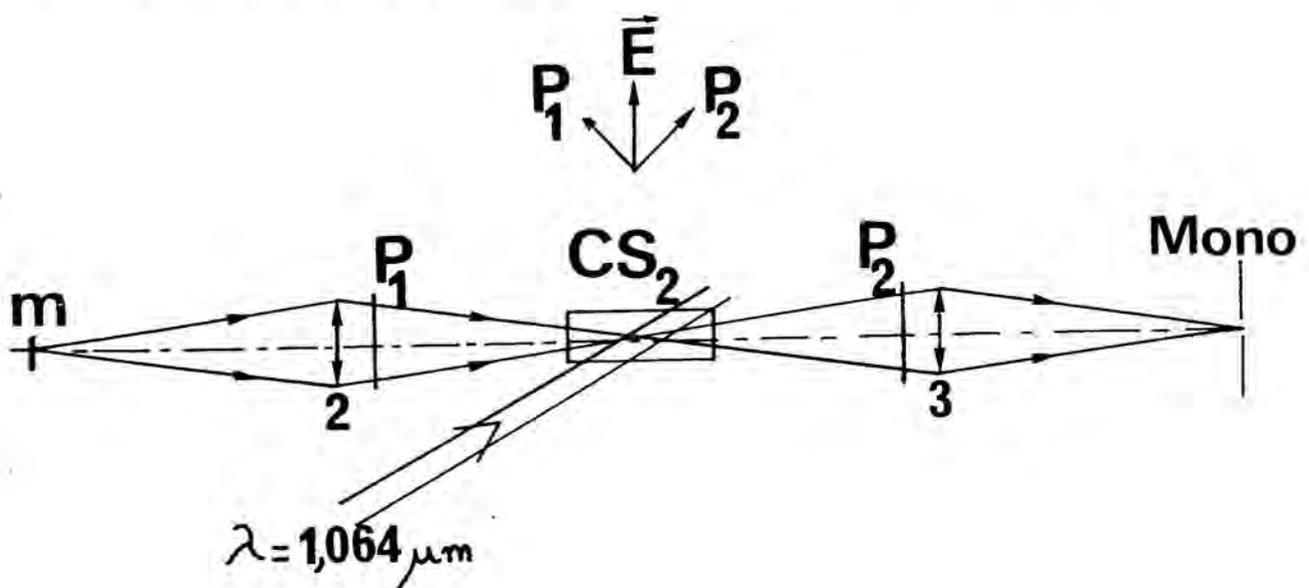


Figura 3 : Puerta óptica para el análisis temporal de la luminescencia. Las notaciones son las mismas que para la figura 1.

En este sistema, la duración t de la cinética registrada está limitada por la relación entre señal y ruido que damos a continuación:

Sean α el coeficiente de extinción y $I_\lambda(t) d\lambda$ la intensidad de la luz emitida en el intervalo $(\lambda, \lambda + d\lambda)$. Entonces, la señal viene representada por:

$$S(\lambda) = I_\lambda(t) \Delta t d\lambda$$

donde $\Delta t = 30$ pseg. es la resolución en tiempo (tiempo de abertura de la óptica), mientras que el ruido, constituido esencialmente por la luz que atraviesa la célula durante la cinética; a pesar de que los polarizadores estén cruzados; es:

$$R_\lambda = \alpha d\lambda \int_0^\infty I_\lambda(t) dt$$

La cinética está limitada a los instantes t tales que $S_\lambda > R_\lambda$. Es decir,

$$I_\lambda(t) > \frac{\alpha}{\Delta t} \int_0^\infty I_\lambda(t) dt$$

Para fijar las ideas, supongamos que $I_\lambda(t) = I_0 e^{-t/\tau}$. Entonces, debemos tener

$$t < \tau \ln \left(\frac{1}{\alpha} \times \frac{\Delta t}{\tau} \right)$$

Así, si $\alpha = 10^{-4}$, $\Delta t = 30$ pseg. y $\tau = 300$ pseg., obtenemos que la duración de la cinética que queremos estudiar debe ser $t < 2$ nseg.

Dispersión de la luminescencia

Es obtenida mediante un monocromador Jobin-Yvon HRS 1 (en el cual, hemos suprimido la rendija de salida para instalar el sistema IDARSS que presentamos en el apartado siguiente) provisto de una red de 1200 trazos centrada a $0,5 \mu\text{m}$. Las focales de las lentes del sistema de detección (2 y 3 de la Fig. 1) están escogidas de manera que haya adaptación entre la abertura del haz incidente sobre las rendijas del monocromador y la abertura de éste ($1/4,7$). La dispersión es de 11 \AA por mm. para $\lambda = 0,7 \mu\text{m}$.

Detección con el sistema IDARSS

La detección, resuelta en longitud de onda, puede obtenerse con un solo disparo laser mediante el sistema IDARSS ("Intensified Diode Array Rapid Scan Spectrometer").

Sistema DARSS

Está formado por una barrita de 512 diodos de Silicio (cada uno de los cuales tiene $50\ \mu\text{m}$. de anchura y $400\ \mu\text{m}$. de altura) colocada horizontalmente a la salida del monocromador (cubriendo así un dominio espectral de $300\ \text{Å}$) y asociada a un analizador multicanal (Tracor Northen 1710 N 50 MHz) que solamente trata la señal cuando se le aplica una señal lógica de 5 V y $1\ \mu\text{seg}$. proveniente del sistema de discriminación de los tiros laser. El tiempo de lectura electrónico es de $10\ \mu\text{seg}$. por diodo; es decir; de 5,12 mseg. para la barrita; siendo necesario un tiempo suplementario de $40\ \mu\text{seg}$. para su puesta a cero.

A continuación, un preamplificador detector de carga, seguido de una etapa amplificadora, nos permite obtener una dinámica de 12 bits (4096/1).

Finalmente, la señal pasa por un convertidor analógico-digital y es guardada en memoria. El corazón del sistema Tracor Northen es un microcalculador LSI-11 de Digital Equipment Corp., que está unido a un teletipo, un módulo de interfase-discos y a una mesa trazante.

La respuesta espectral de la barrita de diodos está representada en la figura 4.

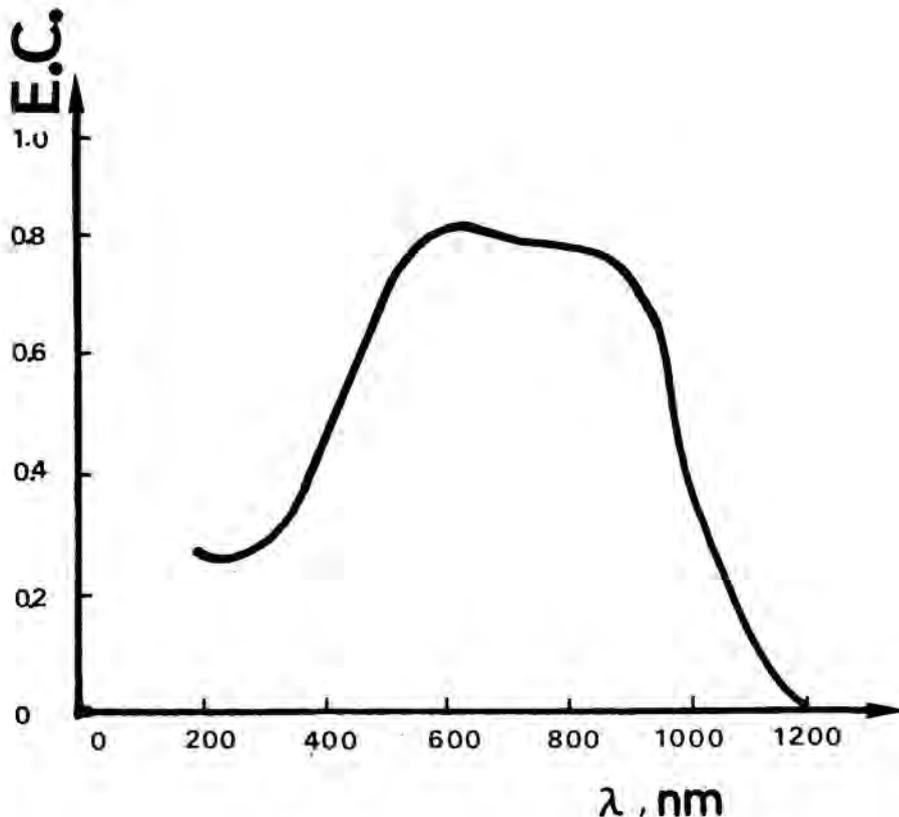


Figura 4 : Respuesta espectral de una barrita de diodos de Silicio TN-1223. La figura nos da la eficacia cuántica en función de la longitud de onda (Documento Tracor-Northen)

Sistema IDARSS "Intensified DARSS"

En este dispositivo, el DARSS está precedido por un amplificador óptico microcanal Gen II con fotocátodo ERMA; al cual está acoplado por medio de fibras ópticas. El amplificador tiene una ganancia mínima de 25000 y una resolución de 25 líneas por mm.

Teniendo en cuenta las diferentes pérdidas, llegamos a un aumento total de sensibilidad de 3000 con relación al sistema DARSS. La eficacia cuántica y la sensibilidad del fotocátodo del IDARSS están representados en la Figura 5.

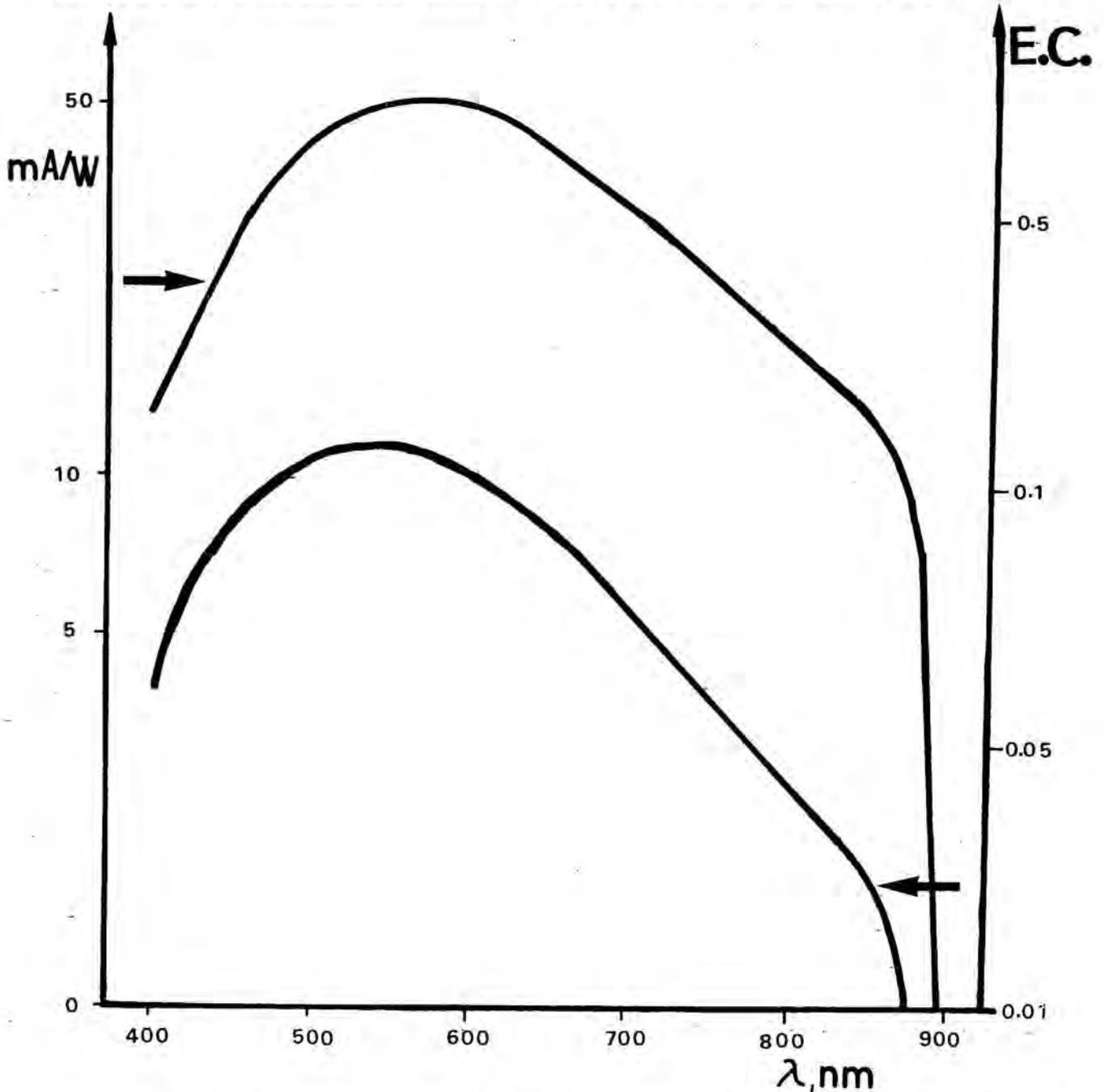


Figura 5 : Sensibilidad en mA/W y eficacia cuántica del fotocátodo del sistema IDARSS (Documento Tracor-Northen).

I.A.7 CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS

El aprovisionamiento de las muestras de CdSe y de CdS sobre las cuales hemos trabajado, ha sido realizado por B.S. Razbirin del Instituto Ioffe de Leningrado. Se trata de plaquitas de superficie variable (generalmente 1 mm^2) y de algunas decenas de μm . de espesor; con una cara plana que contiene el eje \vec{C} del cristal y con la cara opuesta presentando irregularidades (figura 6). Esta geometría es muy interesante porque disminuye las posibilidades de estimulación de la luz emitida en la dirección perpendicular a la cara plana.

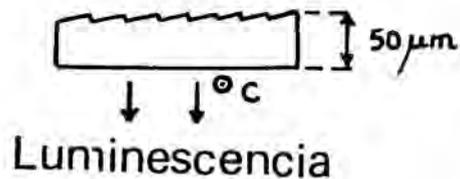


Figura 6: Geometría de las muestras empleadas

Además; y siempre para evitar la presencia de luminescencia estimulada; la cara plana de la muestra, que está dirigida hacia el sistema de detección de la luminescencia, está recubierta con un papel negro absorbente en el cual se ha hecho un agujero rectangular que define la región en la cual registramos la luminescencia.

I.B ABSORCION A DOS FOTONES EN LOS SEMICONDUCTORES

En los semiconductores, es posible generar pares electrón-hueco por medio de la absorción de dos fotones de energía $h\nu$, si se verifica $2h\nu > E_g$.

El número de transiciones por unidad de volumen y de tiempo está dado; según la teoría de perturbaciones de 2° orden; por [12]:

$$W = \frac{(2\pi)^3}{n^2 c^2 \hbar^2} \left(\frac{P_0}{\hbar} \right)^2 \sum_f |M_{f,0}|^2 \delta(\omega_{f,0} - 2\omega) \quad (1)$$

$$\text{con } M_{f,0} = \frac{e^2}{m^2 \omega^2} \sum_i \frac{\vec{P}_{fi} \hat{a} \vec{P}_{i0} \hat{a}}{\omega_{i0} - \omega} \quad ; \text{ y } \omega = 2\pi\nu$$

En esta expresión, n es el índice de refracción del semiconductor, c es la velocidad de la luz en el vacío, m es la masa del electrón y P_0 es la potencia incidente por unidad de superficie. Los índices f, i y 0 representan los estados final, intermedio y fundamental; respectivamente.

Si existen varios estados fundamentales, el número de transiciones $\langle W \rangle$ es

el valor medio de W tomado sobre estos estados. El vector \hat{a} es colineal con el campo eléctrico; P_{fi} y P_{i0} son los elementos de matriz del operador momento entre el estado final y el intermedio, y entre el estado intermedio y el fundamental; respectivamente. Las frecuencias ω_{f0} y ω_{i0} están dadas por:

$$\omega_{f0} = \frac{E_f - E_0}{\hbar} \quad \text{y} \quad \omega_{i0} = \frac{E_i - E_0}{\hbar}$$

donde E_f , E_i , E_0 son los niveles de energía de los estados final, intermedio y fundamental; respectivamente.

La variación espacial de la potencia por unidad de superficie, verifica:

$$\frac{dP(x,t)}{dx} = -\alpha(h\nu)P(x,t) - \beta(h\nu)P^2(x,t) \quad (2)$$

donde x representa la abscisa, en cm.; $\alpha(h\nu)$ es el coeficiente de absorción a un fotón, que expresaremos en cm^{-1} y $\beta(h\nu)$ es el coeficiente de absorción a dos fotones, expresado en $\text{cm.}/\text{MW}$, dado por $\beta = \frac{2h\nu W}{P_0^2}$.

Si $P_0(t)$ es la potencia por unidad de superficie en la abscisa $x=0$, y despreciamos la absorción a un fotón⁽¹⁾, obtenemos:

$$P(x,t) = \frac{P_0(t)}{1 + \beta P_0(t)x} \quad (3)$$

Si despreciamos la contribución de la onda reflejada⁽²⁾ en la superficie de salida (caso de una muestra con caras paralelas), la potencia instantánea absorbida por unidad de superficie es:

$$\Delta P(t) = P(0,t) - P(\ell,t) = P_0(t) - \frac{P_0(t)}{1 + \beta P_0(t)\ell} = \frac{\beta P_0^2(t)\ell}{1 + \beta P_0(t)\ell}$$

donde ℓ es el espesor de la muestra.

(1) Despreciamos la absorción a un fotón puesto que en el dominio de frecuencias donde trabajamos ($P_0 \geq 100 \text{ MW/cm}^2$), se tiene que $\frac{\alpha(h\nu)P_0}{\beta(h\nu)P_0^2} \leq 7\%$

Esta aproximación es válida para toda abscisa x que verifique $\beta P_0(x,t)x \ll 1$, condición que es siempre realizada en nuestras experiencias.

(2) La contribución a $P(t)$ aportada por las reflexiones múltiples, no sobrepasa el 10%, debido a la irregularidad de la superficie de las muestras.

Entonces, la potencia instantánea absorbida por unidad de volumen en la zona excitada, es:

$$\mathcal{P}(t) = \frac{\Delta P(t)}{\lambda} = \frac{\beta P_0^2(t)}{1 + \beta P_0(t)\lambda}$$

En el caso de una absorción a dos fotones de $\lambda = 1,06 \text{ m.}$, J.H. Betchel [12] ha encontrado; para CdSe; $\beta = (3 + 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ cm/MW}$ y $\alpha = 0,2 \text{ cm}^{-1}$. Para CdS, los valores de estos parámetros son mal conocidos aunque del mismo orden de magnitud.

La fórmula 3 muestra que la excitación podrá ser considerada como homogénea en la muestra si:

$$\beta P_0(t)\lambda \ll 1 \quad (5)$$

La potencia incidente máxima que hemos utilizado en nuestras experiencias es de 10^3 MW/cm^2 y el espesor de las muestras es generalmente del orden de $50 \text{ }\mu\text{m}$; con lo cual, la condición (5) es realizada siempre.

En conclusion, vemos que la absorción a dos fotones es muy interesante para las experiencias de fotoluminiscencia porque permite una excitación homogénea de la muestra en el dominio de las fuertes excitaciones ($P > 100 \text{ MW/cm}^2$).

I. C PARAMETROS Y LINEAS DE LUMINESCENCIA DE CdSe Y CdS

Parámetros

		CdSe	CdS
$E_g (T= 4^\circ\text{K})$	Banda prohibida en eV.	1,841 [13]	2,5832 [14]
E_{ex}	Energía de ligazon del excitón en meV.	15,7 [13]	27 [15]
$\hbar\omega_{LO}$	Energía del fonón LO (meV)	26 [16]	36,8 [15]
m_e^*	masa efectiva relativa de la banda de conducción	0,13 [17]	0,205 [14]
$m_{h\perp}^*$	masa efectiva relativa de la banda de valencia (dirección \perp al eje \vec{C})	0,45 [13]	0,7 [14]
$m_{h\parallel}^*$	masa efectiva relativa de la banda de valencia (dirección \parallel al eje \vec{C})	2,5 [13]	5 [14]

Principales líneas de luminescencia observadas a $T \approx 4^\circ\text{K}$

Nombre	Naturaleza	Energía del fotón (eV.)	
		CdSe	CdS
A_1	Recombinación del excitón A en el estado $n=1$	1,825 [13]	2,5537 [19]
I_2	Recombinación del excitón $n=1$, atrapado en un centro donador neutro	1,822 [13,18]	2,5464 [19]
M_S	Objeto de controversias: (biexcitón, poliexcitones atrapados,...)		2,547 [21]
I_1	Recombinación del excitón $n=1$, atrapado en un centro aceptor neutro	1,817 [13,18]	2,536 [5]
P	Objeto de controversias: (colisiones excitón-excitón, biexcitón, plasma..)	1,811 [19]	2,5275 [22]
A_1 -LO	Recombinación del excitón $n=1$, asistida por fonón LO	1,799 [20]	2,5152 [23]

BIBLIOGRAFIA DE LA INTRODUCCION Y DEL CAPITULO I

-
- 1 J.B. GRUN
Il Nuovo Cimento 39 B, 579, (1977)
 - 2 YA POKROVSKII
Phys. Stat. Solidi (a) 11, 385, (1972)
 - 3 R.S. MARKIEWICZ, J.P. WOLFE, C.D. JEFFRIES
Phys Rev. B 15, 1988, (1977)
 - 4 C. KLINGSHIRN
Phys. Stat. Solidi (b) 71, 547, (1975)
 - 5 H. LIEBING, P. MENGEL, W. RUPPEL
Phys. Stat. Solidi (b) 72, 431, (1975)
 - 6 T. DALY, H. MAHR
Solid State Com. 25, 233, (1978)
 - 7 H. SCHREY, C. KLINGSHIRN
Phys. Stat. Solidi (b) 90, 67, (1978)
 - 8 M.H. AYASHI, S. SHIONOYA
Solid State Com. 24, 833, (1977)
 - 9 T. AMAND
Tesis. Toulouse (1978)
 - 10 G. BRUHAT
Optique. Cours de Physique Générale (Masson et Cie)
 - 11 S.L. SHAPIRO, H.P. BROIDA
Phys. Rev. 154, 129, (1967)
 - 12 J.H. BETCHEL, W.L. SMITH
Phys. Rev. 13, 3515, (1976)
 - 13 R.G. WHEELER, J.O. DIMMOCK
Phys. Rev. 125, 1805, (1962)
 - 14 J. HOPFIELD, D.G. THOMAS
Phys. Rev. 122, 35, (1961)
 - 15 D.L. RODE
Semiconductors and Semimetals (Academic Press; New-York; 1975) Vol.10.
 - 16 J. VOIGT, F. SPEIBELBERG, M. SENONEN
Phys. Stat. Solidi (b) 91, 189, (1979)
 - 17 W.V. KURIK
Physics Letters 24 A, 742, (1967)

- 18 E.F. GROSS, B.S. RAZBIRIN, V.P. FEDOROV, Y.P. NAUMOV
Phys. Stat. Solidi 30, 485, (1968)
- 19 B.S. RAZBIRIN, I.N. URAL'TSEV, G.V. MICHAILOV
Solid State Com. 25, 799, (1978)
- 20 V.A. ABRAMOV, S.A. PERMOGOROV, B.S. RAZBIRIN, A.I. EKIMOV
Phys. Stat. Solidi 42, 627, (1970)
- 21 S. SHIONOYA, H. SAITO, E. HANAMURA, O. AKIMOTO
Solid State Com. 12, 223, (1973)
- 22 C. BENOIT A LA GUILLAUME, J. DEBEVER, F. SALVAN
Phys. Rev. 177, 567, (1969)
- 23 G.K. KLASOV, M.S. BRODIN, A.V. KRITSKII
Phys. Stat. Solidi (b) 71, 787, (1975)

CAPITULO II

CALCULO DE LA POTENCIA TRANSFERIDA A LA RED

POR EL PLASMA ELECTRON-HUECO

INTRODUCCION

Cuando, por medio del paso de una corriente eléctrica, se inyectan electrones en un semiconductor, la energía cinética en exceso de los electrones creados decrece a lo largo del tiempo por transferencia de energía a la red. Dada la importancia que tiene el conocimiento de dicha transferencia de potencia $\langle dE/dt \rangle$ para caracterizar las propiedades de los electrones calientes en vistas a su aplicación en dispositivos electrónicos, ha habido; en los últimos años; gran cantidad de trabajos teóricos sobre el cálculo de $\langle dE/dt \rangle$. Las principales características de estos trabajos eran:

- Investigación del problema de la relajación de la energía en el límite de las bajas concentraciones de portadores (plasma no degenerado caracterizado por una distribución de Boltzmann).
- Empleo de las interacciones electrón-fonón simples.
- Caracterización de los fonones por medio de una temperatura T_R que es la misma que la del baño.

Finalmente, el problema quedaría resuelto al obtenerse unas fórmulas analíticas de $\langle dE/dt \rangle$ que explicaban los resultados obtenidos en regímenes de bajas densidades de portadores.

Sin embargo, el estudio de $\langle dE/dt \rangle$ adquiriría de nuevo interés, al realizarse experiencias de fotoexcitación de semiconductores mediante el empleo de impulsiones laser de gran potencia y de corta duración (10^{-11} seg.) que permiten:

- 1) La posibilidad de crear plasmas electrón-hueco de gran densidad ($n \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).
- 2) El ajuste de la energía aportada en exceso al plasma.
- 3) El estudio dinámico de la relajación de la temperatura de los plasmas creados.

Los resultados obtenidos en estas experiencias de fotoexcitación, mostraron que el enfriamiento del plasma creado tiene lugar más lentamente que lo predicho por los modelos citados anteriormente. Esto ocurre debido a un descenso en la velocidad de emisión de fonones por los portadores calientes cuando estamos en régimen de fuerte densidad. Para explicar este efecto, hemos desarrollado un modelo general para el cálculo de la cinética de relajación de la temperatura de los plasmas que tiene en cuenta los siguientes aspectos:

- La presencia; en la muestra; de grandes densidades de portadores

($n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

- La aparición de una resonancia fonón longitudinal óptico (LO)-plasmón, que ocurre para $10^{17} \text{ cm}^{-3} < n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

- La presencia de una distribución de modos mixtos LO-PL fuera del equilibrio que provoca una reabsorción de fonones y retarda el enfriamiento del plasma.

- El apantallamiento de la interacción electrón-fonón.

En el apartado A de este capítulo, hacemos un recuento de las diferentes interacciones electrón-fonón para bajas densidades de portadores. En el apartado B, calculamos las modificaciones de los elementos de matriz de las diferentes interacciones (debidas a la fuerte densidad de portadores presentes) y calculamos la transferencia de potencia del plasma a la red. Finalmente, en el apartado C presentamos un modelo dinámico para el estudio de la relajación de la temperatura de los plasmas.

II.A INTERACCIONES ELECTRON-FONON

Quando excitamos un semiconductor de gap E_g con una onda de energía $h\nu$ que verifica ($h\nu < E_g < 2h\nu$) y ($2h\nu - E_g \gg k_B T_R$), hay una creación de portadores lejos de los extremos de banda (portadores calientes). Cuando la densidad de pares creados es suficiente para que el porcentaje de colisiones entre portadores sea superior al de las colisiones entre portadores y la red, se puede definir una temperatura T_p que caracteriza la termalización interna del plasma electrón-hueco. A continuación, hay una relajación de los portadores hacia los extremos de banda mediante la emisión de fonones ópticos y acústicos. Como consecuencia de ello, se producirá una termalización plasma-red, cuya cinética será regulada por la transferencia de potencia del plasma a la red.

A baja densidad de portadores, la interacción del plasma con la red, se descompone en cuatro contribuciones:

- Interacción plasma-fonones LO (longitudinal óptico)
- Interacción plasma-fonones ópticos por medio del potencial de deformación óptico
- Interacción plasma-fonones acústicos por medio del potencial de deformación acústico
- Interacción plasma-fonones acústicos por medio de la piezoelectricidad.

A continuación, damos los elementos de matriz $|M_\lambda(q)|^2$ de las diferentes interacciones; donde λ indicará los diferentes procesos enumerados.

II.A.1 INTERACCION ELECTRON-FONON POR EFECTO POLAR (H.Frohlich [1])

Un fonón óptico es el modo de vibración asociado a un desplazamiento de los "iones" en oposición de fase (Un ión representará en lo que sigue al núcleo revestido por una corteza de electrones). Cuando los iones oscilan en sentido opuesto, dan lugar a un campo de polarización; es decir; a un campo eléctrico que actúa sobre los electrones de conducción. Este mecanismo es la base del acoplamiento electrón-fonón por efecto polar, que sólo concierne a los fonones LO [2]. El elemento de matriz al cuadrado de dicha interacción es [3]:

$$|M_{LO}(q)|^2 = \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\hbar\omega_{LO}}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(N_q + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

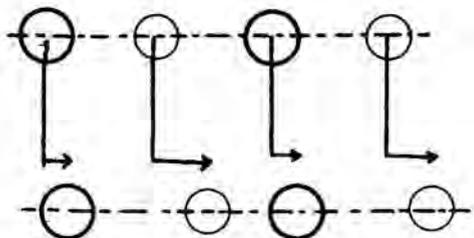
donde e es la carga del electrón, ϵ_∞ es la constante dieléctrica infinita, q es el vector de onda del fonón, ω_{LO} es la frecuencia del fonón LO, ϵ_s es la constante dieléctrica estática y N_q es la función de distribución de los fonones.

II.A.2 INTERACCION ELECTRON-FONON ACUSTICO POR EFECTO PIEZOELECTRICO

(Meijer y Polder [4], Mahan [2])

La piezoelectricidad es un fenómeno eléctrico macroscópico que aparece principalmente en los compuestos polares en los cuales la red no posee centro de inversión. Una deformación del cristal induce una polarización eléctrica y recíprocamente, la aplicación de un campo eléctrico provoca una deformación del cristal.

Un fonón acústico corresponde a un desplazamiento atómico periódico e induce una polarización eléctrica. En un compuesto polar como CdSe, que tiene iones positivos pesados y negativos ligeros, los desplazamientos atómicos de un modo fonón acústico no son iguales; si bien son del mismo sentido. (Ver esquema adjunto).



Si los iones pesados se desplazan menos que los ligeros, aparece un campo de polarización eléctrico inducido por el movimiento vibratorio. El campo eléctrico resultante es colineal con el vector de onda del fonón.

El elemento de matriz al cuadrado de dicha interacción es [3]:

$$|M_{\lambda}(q)|^2 = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{\epsilon_s(q) \hbar \omega_{\lambda}(q)} c_{\lambda}^2 F_{\lambda}(q) \quad (2)$$

donde aquí λ se refiere a la polarización del fonón acústico (transversal TA o longitudinal LA), $\epsilon_s(q)$ es la función dieléctrica en ausencia de efecto piezoeléctrico, c_{λ} es la velocidad del sonido, $\omega_{\lambda}(q) = c_{\lambda} q$ y $F_{\lambda}(q)$ es la constante de acoplamiento electromecánico, dada por:

$$F_{\lambda}(q) = \frac{4\pi [e_{k,ij} q_k q_j \bar{\xi}_i(\lambda, q)]^2}{\epsilon_s(q) \rho q^2 \omega_{\lambda}^2(q)}$$

donde $e_{k,ij}$ es el tensor piezoeléctrico, $\bar{\xi}_i(q)$ es el vector de polarización unitario, ρ es la densidad del material y (i, j, k) se refieren a los tres ejes x, y, z , respectivamente.

II.A.3 INTERACCION ELECTRON-FONON ACUSTICO POR MEDIO DEL POTENCIAL DE DEFORMACION ACUSTICO (E_1)

La deformación de la red creada por un fonón acústico de gran longitud de onda, puede ser considerada como el resultado de un esfuerzo localmente homogéneo [5]. Como consecuencia de este esfuerzo a que está sometido el semiconductor, aparece un potencial efectivo E_1 que actuará sobre los electrones del extremo de la banda de conducción. El cuadrado del elemento de matriz de dicha interacción, es:

$$|M_{LA}(q)|^2 = E_1^2 q^2 \langle u \rangle^2 \quad (3)$$

$$\text{con } \langle u \rangle^2 = \frac{1}{2NM\omega_{LA}(q)} \left(N_q + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

donde M es la masa de la célula unidad, N es el número de células unidad y $\omega_{LA}(q)$ es la frecuencia del fonón acústico longitudinal, ya que sólo las ondas LA interactúan con los electrones de los extremos de banda.

II.A.4 INTERACCION ELECTRON-FONON OPTICO POR MEDIO DEL POTENCIAL DE DEFORMACION OPTICO

Aquí, la deformación proviene de un desplazamiento relativo de las sub-

redes que forman el compuesto. Hay que señalar que un modo óptico de gran longitud de onda no produce deformación macroscópica de la red. Como en el caso de los fonones acústicos, se trata de una interacción a corto alcance.

El cuadrado del elemento de matriz de dicha interacción, es:

$$|M_{OP}(q)|^2 = D^2 \frac{\hbar}{2 N M \omega_{TO}(q)} \left(N_q + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

donde D es el desplazamiento energético del mínimo de banda por unidad de desplazamiento relativo de las 2 sub-redes (D se expresa generalmente en eV/cm.) y $\omega_{TO}(q)$ es la frecuencia del fonón óptico transversal.

II.A.5 APROXIMACION DEL APANTALLAMIENTO ESTÁTICO

A fuerte densidad de portadores, debido a las interacciones electrón-electrón, hay un apantallamiento de las interacciones electrón-fonón. Para que dicho efecto (discutido en otros trabajos anteriores [2,6]) sea tenido en cuenta, hay que dividir el elemento de matriz de la interacción electrón-fonón por la constante dieléctrica del gas de electrones (considerada en la aproximación de la R.P.A.) (Ver Anexo n° I). Así, el nuevo elemento de matriz $M_{ap.}(q, \omega)$ viene dado por [7]:

$$M_{ap.}(q) = \frac{M_{\lambda}(q)}{\epsilon_{RPA}(q, \omega)} \quad (5)$$

donde $M_{\lambda}(q)$ es el elemento de matriz de las diferentes interacciones electrón-fonón.

En la aproximación estática (R.P.A.) para q pequeños, la constante dieléctrica se reduce a la expresión clásica de Debye-Hückel:

$$\epsilon_{RPA}(q, 0) = 1 + \frac{q_D^2}{2q}$$

donde q_D es la longitud de apantallamiento de Debye; que en un plasma electrón-hueco viene dada por:

$$q_D^2 = \frac{8\pi e^2}{k_B T} \frac{1}{v} \sum_{k, \lambda} f^{\lambda}(k, \mu_i) - f^{\lambda}(k, \mu_i)^2$$

donde $f^{\lambda}(k, \mu_i)$ es la función de Fermi de los electrones (huecos) en la banda λ , con nivel de Fermi μ_e (μ_h). La suma sobre λ incluye la banda de conducción y todas las bandas de valencia con huecos.

II.B. INTERACCIONES ELECTRON-FONON A FUERTE DENSIDAD DE PORTADORES Y VELOCIDAD DE PERDIDA DE ENERGIA DEL PLASMA

Hemos visto en el apartado anterior, los elementos de matriz de las diferentes interacciones electrón-fonón y la modificación que sufren debido al apantallamiento. Sin embargo, para tratar el problema de una manera más general, a fuerte densidad de portadores hay que tener en cuenta la presencia de oscilaciones colectivas de los portadores en el seno del plasma (plasmones), caracterizadas por una frecuencia ω_{PL} .

Dichas oscilaciones colectivas pueden interactuar con los modos ópticos longitudinales LO. Por ello, a partir de ahora, hablaremos de casi-partículas LO-PL y calcularemos el elemento de matriz a que dan lugar al interactuar con el plasma.

También estudiaremos la modificación que sufre el elemento de matriz de la interacción electrón-fonón acústico debido a la fuerte densidad de portadores presentes y ; a continuación, calcularemos la velocidad de pérdida de energía del plasma.

II.B.1 INTERACCIONES ELECTRON-FONON PARA FUERTES DENSIDADES DE PORTADORES [8]

En lo que sigue, tendremos en cuenta las siguientes consideraciones:

- Despreciaremos la dispersión de la energía de los fonones ópticos respecto al vector de onda.

- Tomaremos la curva de dispersión acústica lineal; $\omega_q^{ac} = cq$.

- Las casi-partículas LO-PL verifican la siguiente relación de dispersión

(Anexo II):

$$(\omega_{\pm}^q)^2 = \frac{\omega_L^2 + \omega_P^2(q)}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{\omega_L^2 - \omega_P^2(q)}{2} \right]^2 + \omega_0^2 (\omega_L^2 + \omega_T^2)} \quad (6)$$

donde el superíndice (+) se refiere a las ramas inferior y superior de la curva de dispersión (Figura 1).

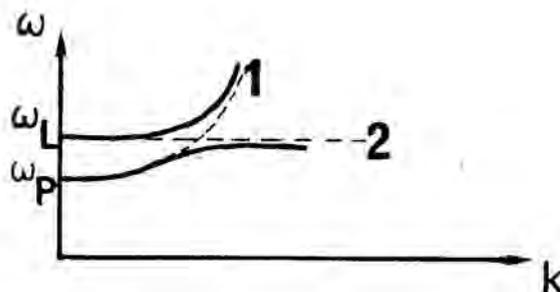


Figura 1: Curva de dispersión de las casi-partículas LO-PL. Las líneas a trazos representan las curvas de dispersión de los plasmones (1) y de los fonones LO (2) antes de la interacción.

Los electrones del plasma pueden interactuar mutuamente por interacción columbiana o bien, por medio del intercambio de fonones. En este último caso, si $M_\lambda(q)$ es el elemento de matriz que caracteriza la interacción electrón-fonón, la interacción efectiva $V_\lambda(q, \omega)$ de dos electrones por intercambio de un fonón, es (Anexo I):

$$V_\lambda(q, \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\lambda} |M_\lambda(q)|^2 D_\lambda(q, \omega) \quad (7)$$

donde $D_\lambda(q, \omega) = \frac{2 \omega_\lambda(q)}{\omega^2 - \omega_\lambda(q)^2}$ es la función de Green para fonones.

En nuestro caso, las diferentes interacciones electrón-electrón, serán:

- Interacción columbiana $V_1(q, \omega) = \frac{4 \pi e^2}{\epsilon_\infty q^2} \quad (8)$

- Interacción por intercambio de fonón LO (Fröhlich) $V_2(q, \omega) = \frac{4 \pi e^2}{q^2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{\omega_L^2}{\omega^2 - \omega_L^2} \quad (9)$

- Interacción por intercambio de fonones acústicos $V_3(q, \omega) = |M_{AC}(q)|^2 D_A^\circ(q, \omega) \quad (10)$

donde $D_A^\circ(q, \omega)$ es la función de Green para los fonones acústicos y AC se refiere a las dos polarizaciones LA y TA.

La fuerte densidad de portadores presentes en el plasma, provocará un apantallamiento de las diferentes interacciones debido a la polarizabilidad del gas de electrones. Para tener en cuenta el efecto de dicho apantallamiento sobre las diferentes interacciones electrón-fonón, hay que calcular el elemento de matriz renormalizado $V_r(q, \omega)$ de la interacción electron-electrón. Para ello usaremos el método diagramático. (1)

En este método, se introduce un núcleo de polarización $\mathcal{P}(q, \omega)$ que tiende a mezclar las interacciones electrón-electrón y electrón-fonón; y que se representa por $\textcircled{\otimes}$.

Representemos ahora $V_1 + V_2 + V_3$ por una línea de trazos (----). Entonces, $V_r(q, \omega)$ se obtiene sumando la siguiente serie diagramática; donde cada sumando añade una corrección de orden superior al cálculo de $V_r(q, \omega)$:

(1) Para una mejor comprensión del método empleado a continuación, se recomienda leer antes el anexo I.

$$V_r(q, \omega) = \text{---} + \text{---} \textcircled{\bullet} \text{---} + \text{---} \textcircled{\bullet} \text{---} \textcircled{\bullet} \text{---} + \dots$$

Nosotros, tomaremos para $\mathcal{J}(q, \omega)$ la expresión obtenida por medio de la aproximación del polo-plasmón dominante [9]:

$$\mathcal{J}(q, \omega) = \frac{\sum_{\infty} q^2}{4\pi e^2} \frac{-\omega_0^2}{\omega_q^2 - \omega_0^2 - \omega^2} \quad (11)$$

La suma de la serie diagramática da:

$$V_r(q, \omega) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{1 - (V_1 + V_2 + V_3)\mathcal{J}} \quad (12)$$

y finalmente, obtenemos:

$$V_r(q, \omega) = \frac{V_1 + V_2}{1 - (V_1 + V_2)\mathcal{J}} + \frac{|M_{AC}(q)|^2}{[1 - (V_1 + V_2)\mathcal{J}]^2} D_A(q, \omega) \quad (13)$$

donde ahora, $D_A(q, \omega)$ es la función de Green renormalizada para fonones acústicos, dada por

$$D_A(q, \omega) = \frac{D_A^{\circ}(q, \omega)}{1 - \left[\frac{|M_{AC}(q)|^2 D_A^{\circ}}{1 - (V_1 + V_2)\mathcal{J}} \right]} \quad (14)$$

Si tenemos en cuenta (11), el primer sumando de (13) dará:

$$\frac{V_1 + V_2}{1 - (V_1 + V_2)\mathcal{J}} = \frac{4\pi e^2}{\sum_{\infty} q^2} + \sum_{\lambda = +, -} \frac{2\pi e^2 A_{\lambda}}{\sum_{\infty} q^2 \omega_q^{\lambda}} \frac{2\omega_q^{\lambda}}{\omega^2 - (\omega_q^{\lambda})^2} \quad (15)$$

donde la sumación se extiende a todos los modos LO-PL (ω_q^{λ}) dados por la fórmula (6).

La fórmula (15) nos describe la interacción electrón-electrón columbiana y por medio del intercambio de una partícula LO-PL. Si la comparamos con (7), vemos que el cuadrado del elemento de matriz de la interacción del electrón con los modos LO-PL es:

$$|M_{\lambda}(q)|^2 = \frac{2\pi e^2 A_{\lambda}}{\sum_{\infty} q^2 \omega_q^{\lambda}} \quad (16)$$

con $A_{\lambda}(q) = \lambda \frac{\omega_0^2 (\omega_T^2 - \omega_{\lambda}^2)}{(\omega_{\lambda}^2 - \omega_L^2) (\omega_{+}^2 - \omega_{-}^2)}$, obtenido en la fórmula (6) del anexo II.

donde $\lambda = +, -$ y $\hbar\omega_L$ y $\hbar\omega_T$ son las energías de los fonones ópticos longitudinales y transversales, respectivamente.

A baja densidad de portadores, reencontramos la interacción de Fröhlich standad para la rama superior de LO-PL y la interacción electrón-plasmón para la rama inferior.

Calculemos ahora el segundo sumando de (13). Para los fonones acústicos, se verifica que $\omega_q^{ac} \ll \omega_T < \omega_L$ y $\omega_q^{ac} \ll \omega_P$; con lo cual, la renormalización del espectro de fonones acústicos, debido a la interacción electrón-electrón y a los fonones LO, es pequeña y la siguiente aproximación es válida:

$$D_A(q, \omega) \approx D_A^{\circ}(q, \omega) = \frac{2 \omega_{ac}(q)}{\omega^2 - \omega_{ac}^2(q)} \quad (17)$$

Además, usando la aproximación del polo-plasmón dominante, tenemos que:

$$1 - (v_1 + v_2)\pi = 1 + \frac{\omega^2 - \omega_T^2}{\omega^2 - \omega_L^2} \frac{\omega_0^2}{\omega_q^2 - \omega_0^2 - \omega^2}$$

Pero, para los fonones acústicos $\omega \ll \omega_T < \omega_L$ y $\omega < \omega_q$; con lo cual:

$$1 - (v_1 + v_2)\pi \approx 1 + \left(\frac{\omega_T}{\omega_L}\right)^2 \frac{\omega_0^2}{\omega_P^2 - \omega_0^2} \quad (18)$$

y, finalmente, sustituyendo (17) y (18) en el segundo sumando de (13), obtenemos:

$$\frac{|M_{AC}(q)|^2}{[1 - (v_1 + v_2)\pi]^2} D_A(q, \omega) = \frac{q^2}{q^2 + \frac{(\omega_T)^2}{(\omega_L)^2} q_D^2} |M_{AC}(q)|^2 D_A^{\circ}(q, \omega)$$

que comparada con (7), nos permite obtener el elemento de matriz renormalizado de la interacción electrón-fonón acústico:

$$|M_{AC}^r(q)|^2 = \frac{q^2}{q^2 + \frac{(\omega_T)^2}{(\omega_L)^2} q_D^2} |M_{AC}(q)|^2$$

donde $M_{AC}(q)$ puede provenir de la interacción piezoeléctrica o de la interacción por medio del potencial de deformación acústico; dadas por las fórmulas (2) y (3) del apartado A de este capítulo.

II.B.2 CALCULO DE LA POTENCIA TRANSFERIDA A LA RED POR EL PLASMA

Como hemos visto en el apartado anterior, el plasma interactúa con la red emitiendo o absorbiendo las siguientes casi-partículas:

- Fonones acústicos
- Fonones ópticos transversales (TO)
- Casi-partículas fonones ópticos longitudinales-plasmones (LO-PL).

La velocidad total de pérdida de energía $\langle dE/dt \rangle$ del plasma electrón-hueco, viene dada por:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = - \frac{v}{8\pi^3} \sum_{\lambda} \int (\hbar\omega_{\mathbf{q}}^{\lambda}) \left(\frac{dN_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{dt} \right)_{\text{EHP}} d^3q \quad (19)$$

donde $\hbar\omega_{\mathbf{q}}^{\lambda}$ es la energía de la casi-partícula emitida y el índice λ se refiere a las diferentes casi-partículas que pueden emitirse. Como antes, usaremos la notación $\lambda = +$ o $\lambda = -$ para las dos ramas de las casi-partículas LO-PL; $\lambda = \text{AC}$ para los fonones acústicos y $\lambda = \text{TO}$ para los fonones ópticos transversales.

Para conocer $\langle dE/dt \rangle$ hay que calcular $(dN_{\mathbf{q}}^{\lambda}/dt)$ (velocidad de emisión de la casi-partícula por el plasma), dada por la siguiente fórmula [10]; que es válida para plasmas degenerados o no:

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{dt} \right) = - \sum_{i=c,v} c \frac{|M_{\lambda}^i(\mathbf{q})|^2}{|\mathbf{q}|} \left\{ N_{\mathbf{q}}^{\lambda}(t) - N_{\mathbf{q}}^{\lambda}(T_P) \right\} \mathcal{O}_{\lambda}^{(m_i^*, T_P, \mu_i, \mathbf{q})} \quad (20)$$

donde la sumación i se extiende a todas las bandas de conducción y de valencia, $|M_{\lambda}^i(\mathbf{q})|^2$ es el cuadrado del elemento de matriz de la interacción del electrón (o del hueco) con la casi-partícula emitida, \mathcal{O}_{λ} viene dado por [10]:

$$\mathcal{O}_{\lambda}^{(m_i^*, T_P, \mu_i, \mathbf{q})} = \text{Ln} \left[\frac{1 + \exp \left\{ \frac{\hbar^2}{8m_i k_B T} \left(q - \frac{2m_i \omega_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{\hbar q} \right) + \frac{\mu_i}{k_B T_P} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\hbar^2}{8m_i k_B T} \left(q + \frac{2m_i \omega_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{\hbar q} \right) + \frac{\mu_i}{k_B T_P} \right\}} \right] \quad (21)$$

y $N_{\mathbf{q}}^{\lambda}(T_P) = \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{k_B T_P} \right) - 1}$ es la función de distribución de Bose-Einstein.

Por lo tanto, para calcular $\langle dE/dt \rangle$, hay que sustituir en la fórmula (20), los diferentes elementos de matriz de cada una de las interacciones (calculadas en II.B.1); así como la función de distribución de las casi-partículas $N_{\mathbf{q}}^{\lambda}(t)$.

		CdSe	GaAs	CdS
ϵ_{∞}	Constante dieléctrica óptica	6,3 [2]	10,63 [30]	5,28 [26]
ϵ_s	Constante dieléctrica estática	9,4 [2]	12,56 [30]	8,8 [25]
$\hbar\omega_{LO}$	Energía del fonon LO ($k=0$)	26 [2]	36,57 [31]	36,81 [26]
m_e	Masa efectiva de los electrones	0,13 [2]	0,0665 [32]	0,17 [26]
m_h	Masa media efectiva de los huecos	0,8 [25]	0,57 [12]	1,35 [26]
E_c	Potencial de deformación acústico para la banda de conducción (eV)	3,7 [26]	7 [33]	14,5 [26]
E_v	Potencial de deformación acústico para la banda de valencia (eV)	5,7 [27]	3,5 [34]	10
ρ	Densidad (g/cm^3)	5,68 [28]	5,36 [26]	6,75 [26]
D	Potencial de deformación óptico (eV/cm)	10^9 [29]	10^9	10^9
c	Velocidad media del sonido	$2,3 \times 10^5$	$3,57 \times 10^5$ [35]	$3,54 \times 10^5$ [26]
F/c^2	Factor piezoacústico	$2,6 \times 10^{-2}$	$4,24 \times 10^{-3}$	5×10^{-2}

TABLA I

El cálculo ha sido realizado con la ayuda de un microprocesador siguiendo el siguiente esquema:

- a) Dadas la densidad (n) y la temperatura (T_p) del plasma, calculamos los niveles de Fermi de los electrones y de los huecos.
- b) Cálculo de los vectores q_D para los electrones y los huecos.
- c) Cálculo de las pérdidas de energía para cada tipo de portadores y para las diferentes casi-partículas emitidas.

Los valores numéricos de los parámetros de los tres materiales para los cuales se ha realizado el cálculo (CdSe, CdS y GaAs), están dados en la tabla I.

En la figura 2, mostramos la variación de $\langle dE/dt \rangle$ en función de la densidad cuando tenemos en cuenta la presencia de modos mixtos LO-PL. Vemos que tanto a alta como a baja densidad de portadores, reencontramos la velocidad de pérdida de energía calculada mediante los elementos de matriz obtenidos en la aproximación del apantallamiento estático (Apartado II.A.5). La única diferencia ocurre a una densidad n_R ; para la cual hay resonancia entre la frecuencia de los plasmones (ω_{PL}) y la de los fonones LO (ω_{LO}).

A esta densidad, la pérdida de energía aumenta porque, en la fórmula (16) el denominador tiende a cero. El resultado de la figura 2 ha sido obtenido para una población de modos LO-PL termalizados para poder comparar directamente con el caso de la aproximación del apantallamiento estático.

Dada la imprecisión que existe en el conocimiento de los parámetros de los modos LO-PL y dado que, se tengan o no en cuenta dichos modos, para densidades diferentes de n_R se obtienen los mismos resultados para $\langle dE/dt \rangle$; nuestros cálculos, cuyos resultados se muestran en las figuras 3 a 8, han sido efectuados para densidades diferentes de n_R y dentro del marco de la aproximación del apantallamiento estático.

En las figuras 3 a 6, representamos la potencia media por par en función de la temperatura para los diferentes procesos de interacción en el caso de GaAs; y en las dos restantes figuras, representamos la potencia media total en función de la temperatura para diferentes densidades en el caso de CdSe (Fig. 7) y CdS (Fig. 8).

Resultados y discusión

A bajas densidades de portadores ($n \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) reencontramos los resultados de E.O. Goebel y O. Hildebrand [11] y de R. Ulbrich [12]. A altas densidades de portadores, hay una fuerte reducción de las interacciones a largo alcance

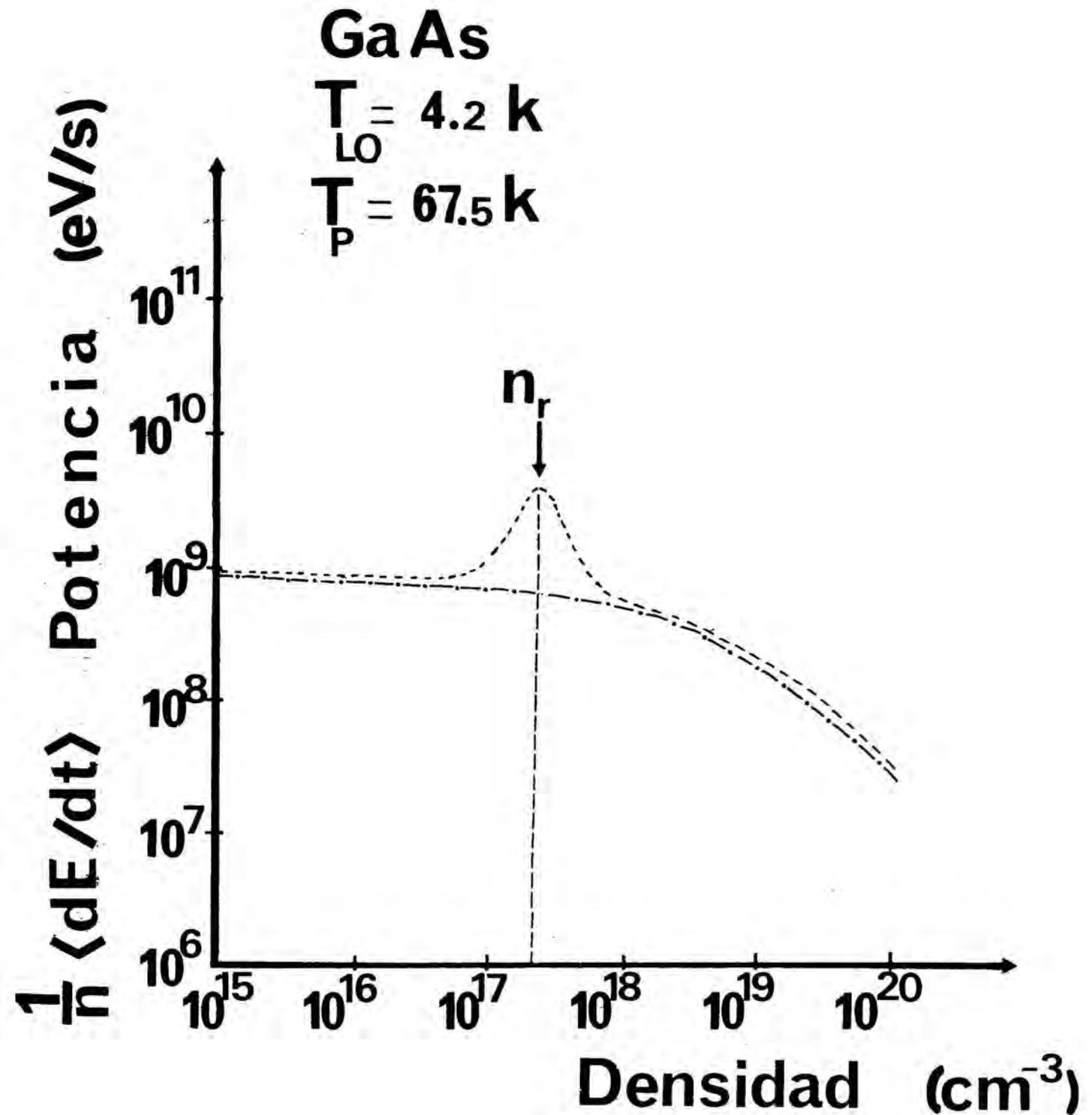


Figura 2: Potencia transferida por el plasma a la red en función de la densidad; teniendo en cuenta la presencia de modos mixtos LO-PL. La flecha indica la densidad a la cual la energía del fonón LO coincide con la del plasmón.

Figura 3: Potencia transferida a la red por el plasma para los cuatro procesos; en función de la temperatura del plasma y para $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ en GaAs.

- ▼ Interacción con los fonones LO; ■ Interacción no polar;
 ● Interacción por medio del potencial de deformación acústico;
 ▽ Interacción piezoeléctrica; — Potencia total.

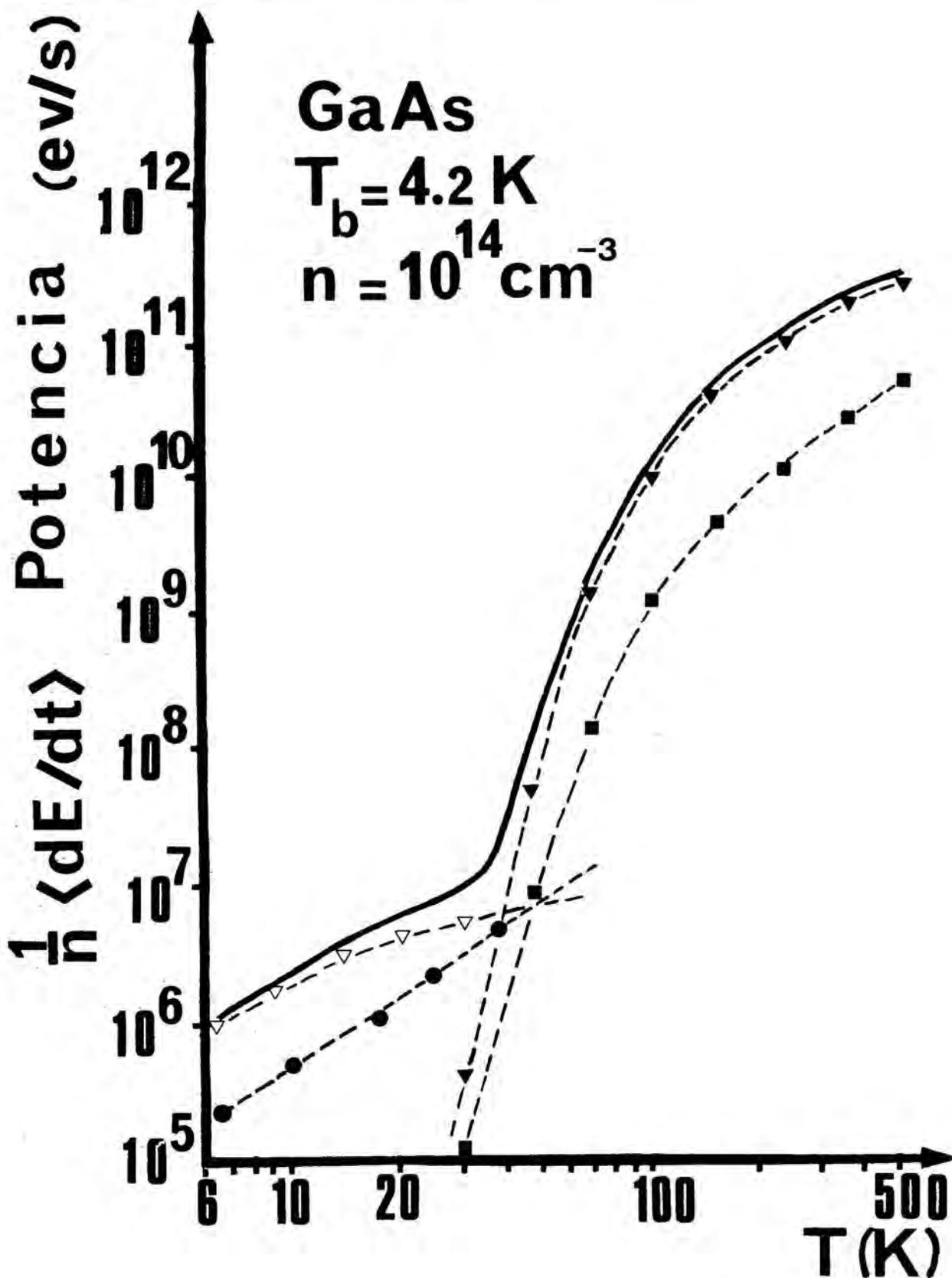


Figura 4: Potencia transferida por el plasma a la red para los cuatro procesos; en función de la temperatura del plasma y para $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en GaAs.

- ▼ Interacción con los fonones LO; ■ Interacción no polar;
 ● Interacción por medio del potencial de deformación acústico;
 ▽ Interacción piezoeléctrica; — Potencia total.

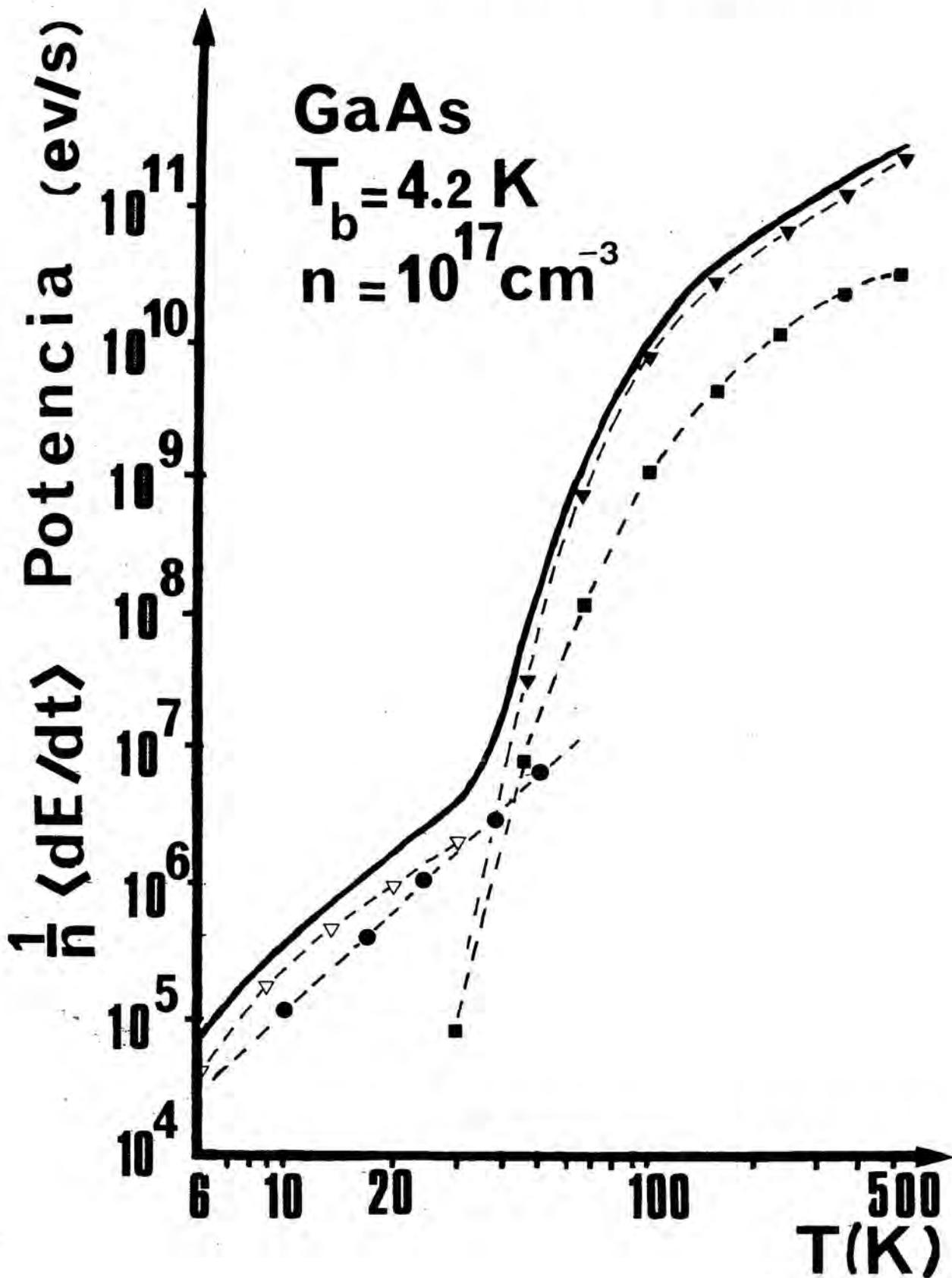


Figura 5: Potencia transferida por el plasma a la red para los cuatro procesos; en función de la temperatura del plasma y para $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en GaAs.

- ▼ Interacción con los fonones LO; ■ Interacción no polar;
- Interacción por medio del potencial de deformación acústico;
- ▽ Interacción piezoeléctrica; — Potencia total.

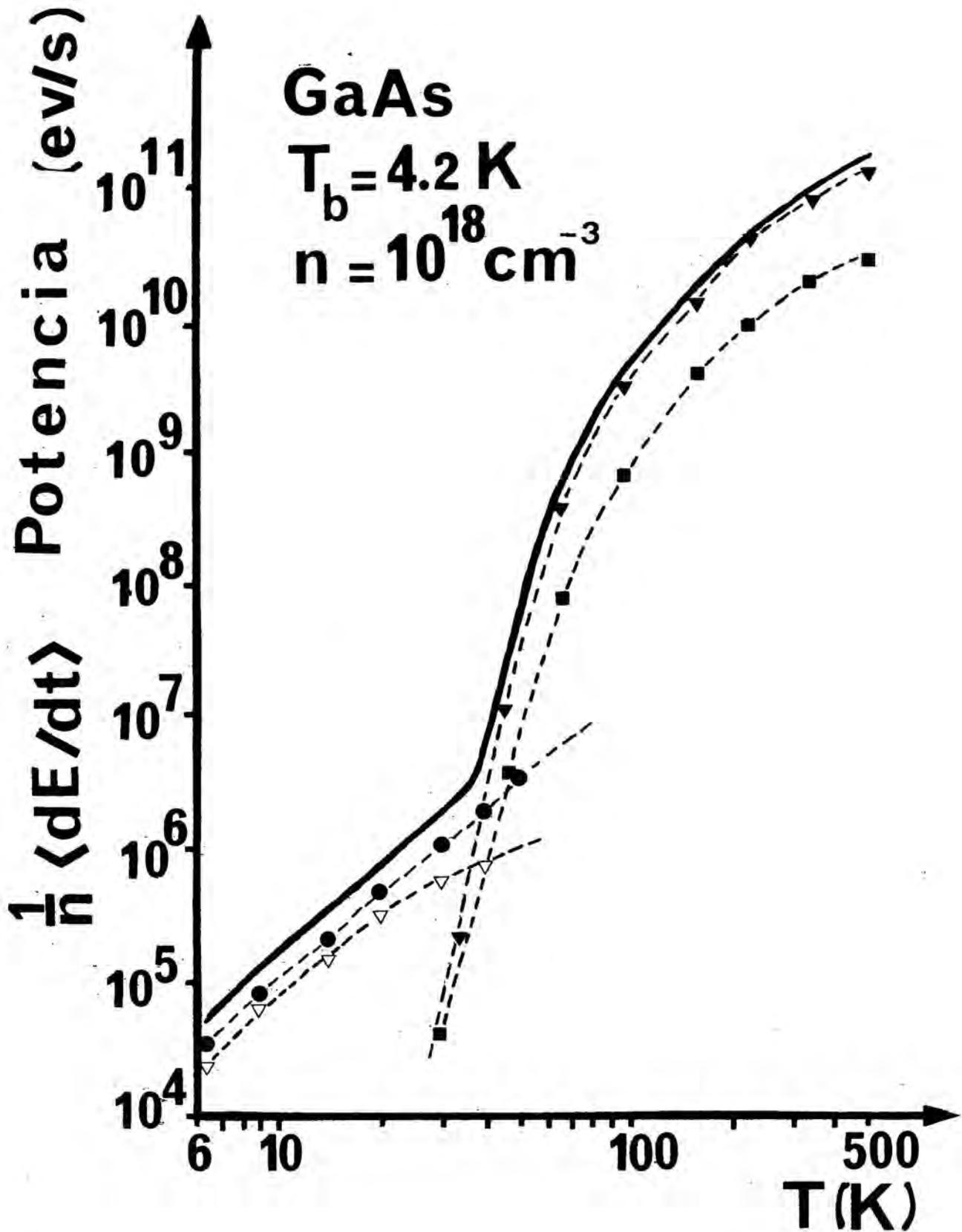


Figura 6: Potencia transferida por el plasma a la red para los cuatro procesos; en función de la temperatura del plasma y para $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en GaAs.

- ▼ Interacción con los fonones LO; ■ Interacción no polar;
 ● Interacción por medio del potencial de deformación acústico;
 ▽ Interacción piezoeléctrica; — Potencia total.

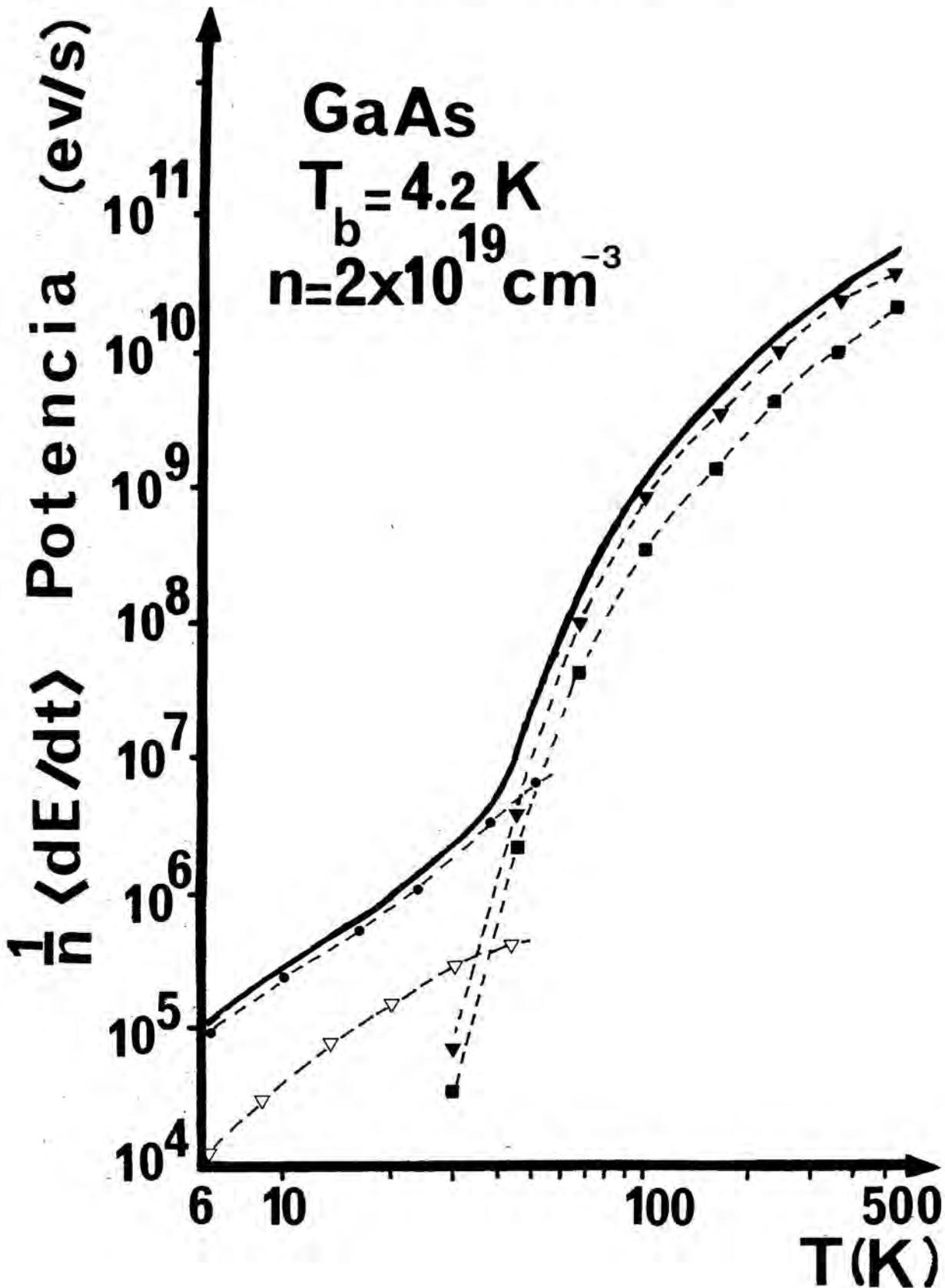


Figura 7: Potencia total transferida por el plasma a la red para las diferentes densidades en CdSe.

■ $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; ● $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; ▼ $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; ▽ $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

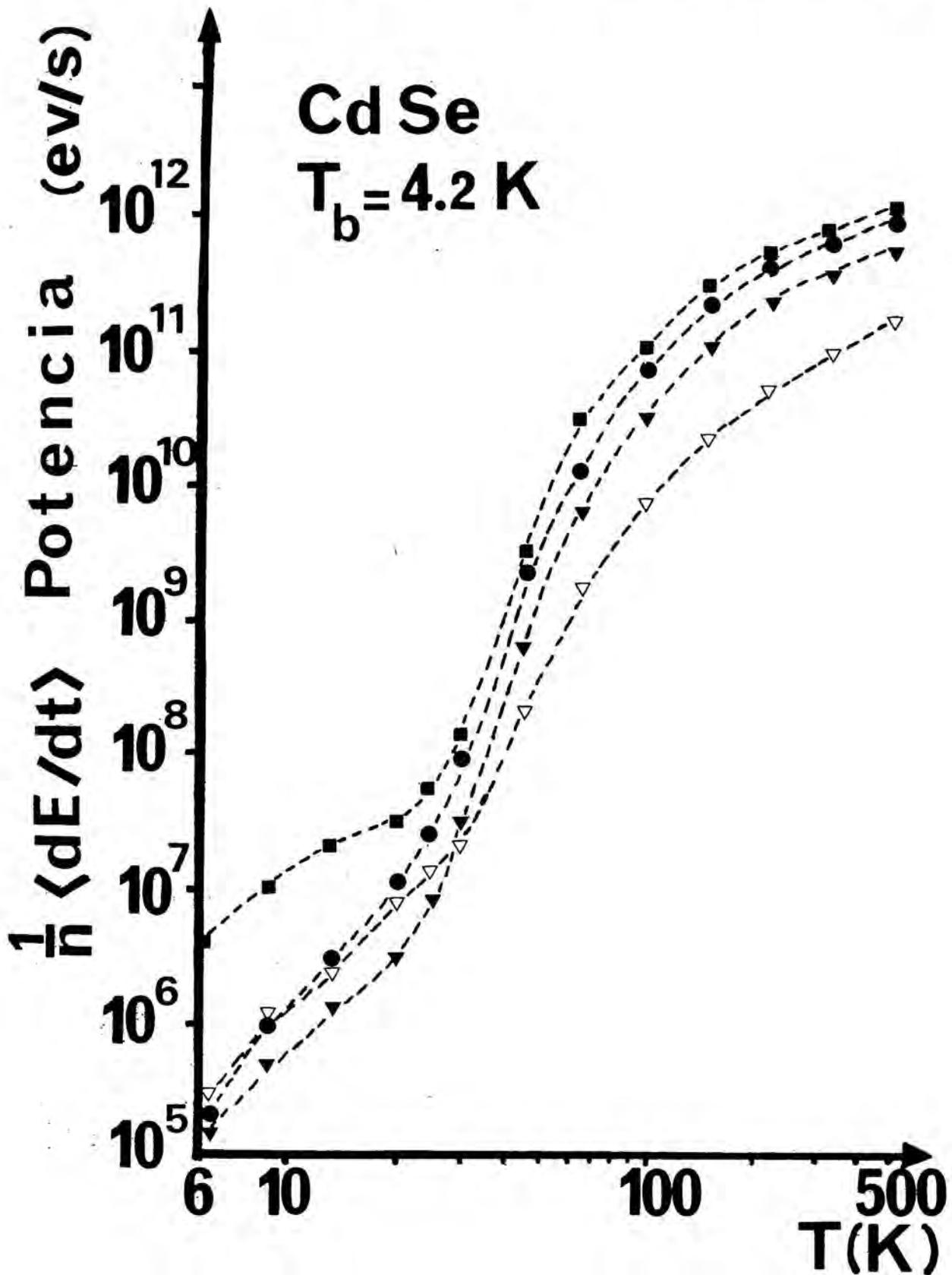
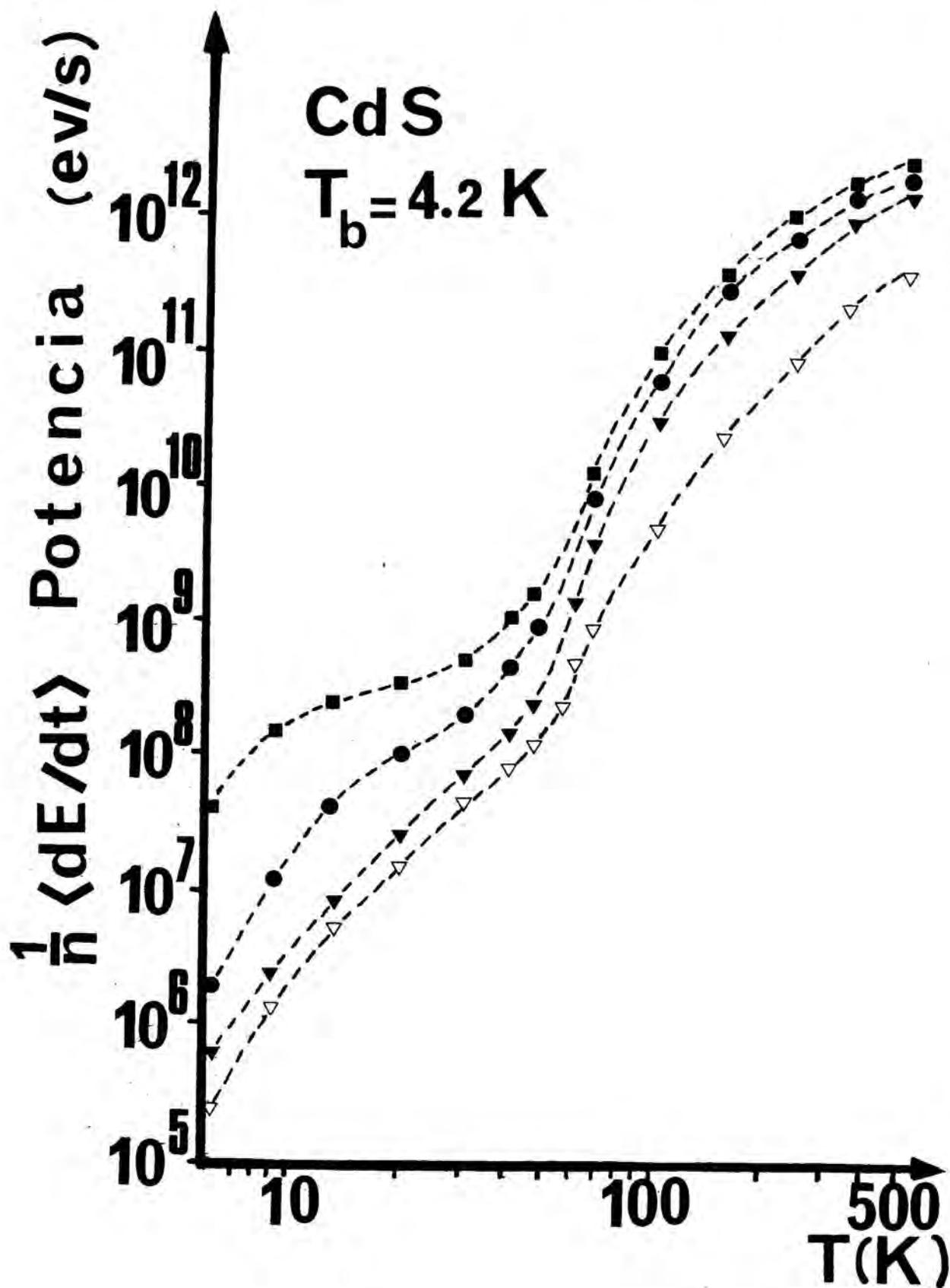


Figura 8: Potencia total transferida por el plasma a la red para las diferentes densidades en CdS.

■ $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; ● $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; ▼ $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; ▽ $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.



(interacción por efecto polar y piezoacústico) mientras que las interacciones a corto alcance (potenciales de deformación) son poco modificadas. Debido a ello, el efecto de apantallamiento es muy neto a partir de $n \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y es más importante a baja temperatura.

En un material polar como CdSe, el enfriamiento del plasma produce fuertes densidades de modos mixtos LO-PL; y, si la velocidad a la que son generados es mayor que la de su desintegración en modos acústicos, aparecerán distribuciones de modos LO-PL fuera del equilibrio ($N_q(t) > N_q(T_P)$; fórmula (20)). Esta acumulación de modos mixtos LO-PL facilita su reabsorción por el plasma y ello puede retardar el enfriamiento de este último. Este mecanismo será tenido en cuenta por nuestro modelo de enfriamiento del plasma que describimos en el apartado II.C.

II.C CINETICA DE ENFRIAMIENTO DEL PLASMA Y DENSIDADES INSTANTANEAS DE FONONES OPTICOS

II.C.1 HISTORICO

El estudio de los portadores y de los fonones ópticos⁽¹⁾ creados por fotoexcitación caliente, ha sido objeto de numerosos trabajos. Entre los más recientes, citaremos:

- Entre 1969 y 1975, una serie de experiencias de fotoluminescencia con excitación continua o con impulsiones nanosegundo [13 a 18].

- En 1979 y 1980, experiencias con excitación picosegundo [19,20,21].

Como se deduce de los trabajos realizados por Shah [16] sobre la termalización del plasma en GaAs y CdSe; para que exista termalización interna del gas de electrones debe verificarse que la densidad de portadores n sea superior a una cierta densidad crítica n_c^* . Dicha densidad es aquella para la cual la velocidad de pérdida de energía es idéntica para las colisiones electrón-electrón y electrón-red.

J. Shah estimó que para CdSe, $n_c = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Sin embargo, nuestros cálculos, efectuados teniendo en cuenta el apantallamiento de los portadores sobre la interacción electrón-fonón, nos dan $n_c = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Paralelamente a estos estudios sobre la termalización del plasma, han sido realizadas experiencias de difusión Raman [17,18] en continuo y en nanosegundo, para deducir el porcentaje de ocupación N_q de los fonones LO fuera del equilibrio; la función N_q está ligada a la relación S/A de las intensidades de las

(1) Como los cálculos han sido realizados para CdSe y para una densidad $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, diferente de la densidad n_R de este material, la contribución de los modos LO-PL se reduce a la de los fonones ópticos LO.

líneas Stokes (S) y Anti-Stokes (A) por:

$$N_q = ((S/A) - 1)^{-1}$$

Así, para GaAs, se han encontrado valores de N_q muy altos y que corresponden a "temperaturas" fonones de 700°K.

En los últimos años, para estudiar el enfriamiento del plasma, se ha pasado de realizar las experiencias en el dominio nanosegundo a realizarlas en el dominio sub-picosegundo. En 1977, C.V.Shank [19] y R.H.Leheney [20] han estudiado la termalización del plasma en GaAs por el método de una excitación sonda y con una resolución temporal de 0,5 picosegundos. Su onda policromática cubre todo el dominio espectral del plasma y permite medir la distribución energética de los portadores a diferentes instantes y para diferentes densidades. Uno de los resultados experimentales obtenidos por dichos autores es que a fuerte densidad ($n \geq 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), existe un retardamiento en el enfriamiento del plasma.

Más recientemente, Von der Linde [21] realizó experiencias de difusión Raman resuelta en picoseg. en GaAs. Sus resultados muestran que pueden obtenerse porcentajes de ocupación N_q del orden de 0,7 para los fonones LO. Además, en esta experiencia la resolución temporal permite medir un tiempo de vida para los fonones LO de $\tau_{LO} = 7 \text{ pseg.}$

II.C.2 INTERES DEL ANALISIS DEL ENFRIAMIENTO DEL PLASMA EN LAS EXPERIENCIAS DE FOTOLUMINESCENCIA RESUELTA EN TIEMPO EN EL DOMINIO PICOSEGUNDO

En el apartado II.B, hemos visto que el efecto del apantallamiento sobre la interacción electrón-fonón y la acumulación de fonones ópticos fuera del equilibrio son 2 fenómenos que contribuyen a retardar el enfriamiento del plasma caliente (no termalizado con la red).

En las experiencias de fotoluminescencia con excitación caliente ($h\nu - E_g \gg k_B T_R$) es esencial una estimación correcta de la cinética de la temperatura del plasma, así como del calentamiento de la red, por las siguientes razones:

- El calentamiento de la red puede jugar un papel importante en la interpretación de los espectros de luminescencia a fuerte excitación ($P_M \geq 100 \text{ MW/cm}^2$), como veremos en el capítulo III.

- La tardía aparición de una banda de luminescencia en una espectroscopia resuelta en tiempo (por ejemplo, algunas centenas de picosegundos después del fin de la excitación), puede estar causada por el enfriamiento del plasma que debe realizarse previamente a la formación de la entidad luminescente (excitón, biexcitón,...).

- Cuando la zona excitada sólo cubre una parte de la muestra, la alta

temperatura del plasma favorecerá su difusión y la extensión espacial del plasma podrá dar lugar a una disminución de la densidad media.

A continuación, presentamos un modelo para el cálculo de la cinética de temperatura del plasma; en el caso de una fotoexcitación caliente picosegundo y de una fuerte densidad de portadores ($n = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

II.C.3 MODELO PARA EL CALCULO DE LA CINETICA DE TEMPERATURA DEL PLASMA [22]

Introducción

Cuando una impulsión luminosa picosegundo de energía $h\nu$ y con potencia suficiente ($P_0 \geq 100 \text{ MW/cm}^2$) excita un semiconductor de banda prohibida E_g con $h\nu < E_g < 2h\nu$; la densidad del plasma electrón-hueco creado es homogénea si $\beta_0 P_0 \ll 1$. En estas condiciones, hay dos fenómenos que tienen un papel importante en la relajación de la energía del plasma:

- El efecto del apantallamiento de la interacción electrón-fonón; fenómeno importante a fuerte densidad ($n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y más sensible a baja temperatura (es decir, cuando la energía aportada al plasma cuando generamos un par ($2h\nu - E_g$) es débil).

- La existencia de fuertes densidades de fonones ópticos fuera del equilibrio; para densidades de plasma elevadas. Este efecto es tanto más importante cuanto la energía aportada es alta, puesto que cada par produce por término medio $\left(\frac{2h\nu - E_g}{\hbar\omega_{LO}}\right)$ fonones ópticos cuando relaja hacia los extremos de banda.

Cuando la densidad de portadores creados es muy grande, el plasma emite al enfriarse una tal densidad de fonones ópticos que éstos adquieren una distribución fuera del equilibrio, antes de que puedan desintegrarse en fonones acústicos. El término $\{N_q(t) - N_q(T_P)\}$ que interviene en el cálculo de dN_q/dt (Fórmula II.B.20) limita la producción de fonones ópticos y por lo tanto, retarda el enfriamiento del plasma.

Por lo tanto, en cada instante, la distribución N_q de los fonones ópticos (TO o LO) depende de varios factores:

- El elemento de matriz de la interacción electrón-fonón que es función de q .
- El efecto del apantallamiento sobre esta interacción (función de n y por lo tanto, de t durante la impulsión) limita el valor de N_q cuando q es pequeño.
- El porcentaje de generación de fonones ópticos de vector de onda q es

proporcional a $\{N_q(t) - N_q(T_P)\}$.

Todos estos factores son tenidos en cuenta por nuestro modelo, aplicable si hay termalización interna del plasma ($n \geq 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y si la temperatura del plasma T_P es menor de 50°K . Esta última condición limita nuestro estudio a la parte caliente de la cinética de la temperatura del plasma.

En la figura 9 damos un esquema sinóptico de las transferencias de energía y en la figura 10, un esquema simple del cálculo de la cinética de la temperatura durante la impulsión excitadora y después de ella.

Aproximaciones utilizadas

1) Admitiremos que la potencia incidente por unidad de superficie ($P_0(t)$) es de la forma:

$$P_0(t) = \begin{cases} at & \text{si } 0 < t < 30 \text{ pseg.} \\ (2P_m - at) & \text{si } 30 \text{ pseg.} < t < 60 \text{ pseg.} \\ 0 & \text{si } t > 60 \text{ pseg. } \text{ ó } t < 0 \end{cases}$$

2) Durante los primeros 150 pseg., la recombinación es despreciable; aunque podría ser tenida en cuenta si ello fuera necesario.

3) La energía media por par puede obtenerse por medio de una expresión simple en función de la temperatura. Por ejemplo, cuando $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y $30^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$, $\langle E \rangle = 2,28 \cdot 10^{-4} T + b$ donde b es una constante y $\langle E \rangle$ es la energía media por par en eV. El error máximo que puede cometerse al usar esta fórmula es de $\pm 3\%$.

4) Los fonones LO y TO tienen tiempos de vida respectivos de τ_{LO} y τ_{TO} . N_q depende de q puesto que el porcentaje de generación de fonones depende de q . Nosotros supondremos que hay pocos intercambios de vectores q de los fonones ópticos en la misma rama durante su tiempo de vida (es decir, se desintegran antes de interactuar) (Ver nota 1 al final del capítulo).

5) Admitiremos que hay termalización interna del plasma desde que $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; lo cual ocurre a un instante t_0 (el origen de tiempo de este modelo se toma al principio de la excitación).

Para empezar nuestro cálculo, debemos definir unas condiciones iniciales a $t = t_0$; es decir, una temperatura $T_P = T_0$ del plasma supuesto termalizado y una distribución de fonones LO y TO. Podemos suponer, por ejemplo, que en el período $(0, t_0)$ el gas de portadores aún no ejerce efecto sobre las interacciones electrón-fonón y que las distribuciones de fonones no están aún muy lejos del equilibrio (sin que tampoco sea $N_q = N_q^{eq}$). En este caso, las formulas analíticas usuales [23] permiten estimar fácilmente T_0 y el porcentaje de ocupación de los fonones ópticos; aunque el valor inicial de este último tiene poca influencia sobre la cinética de temperatura del plasma puesto que es despreciable en relación con los altos por-

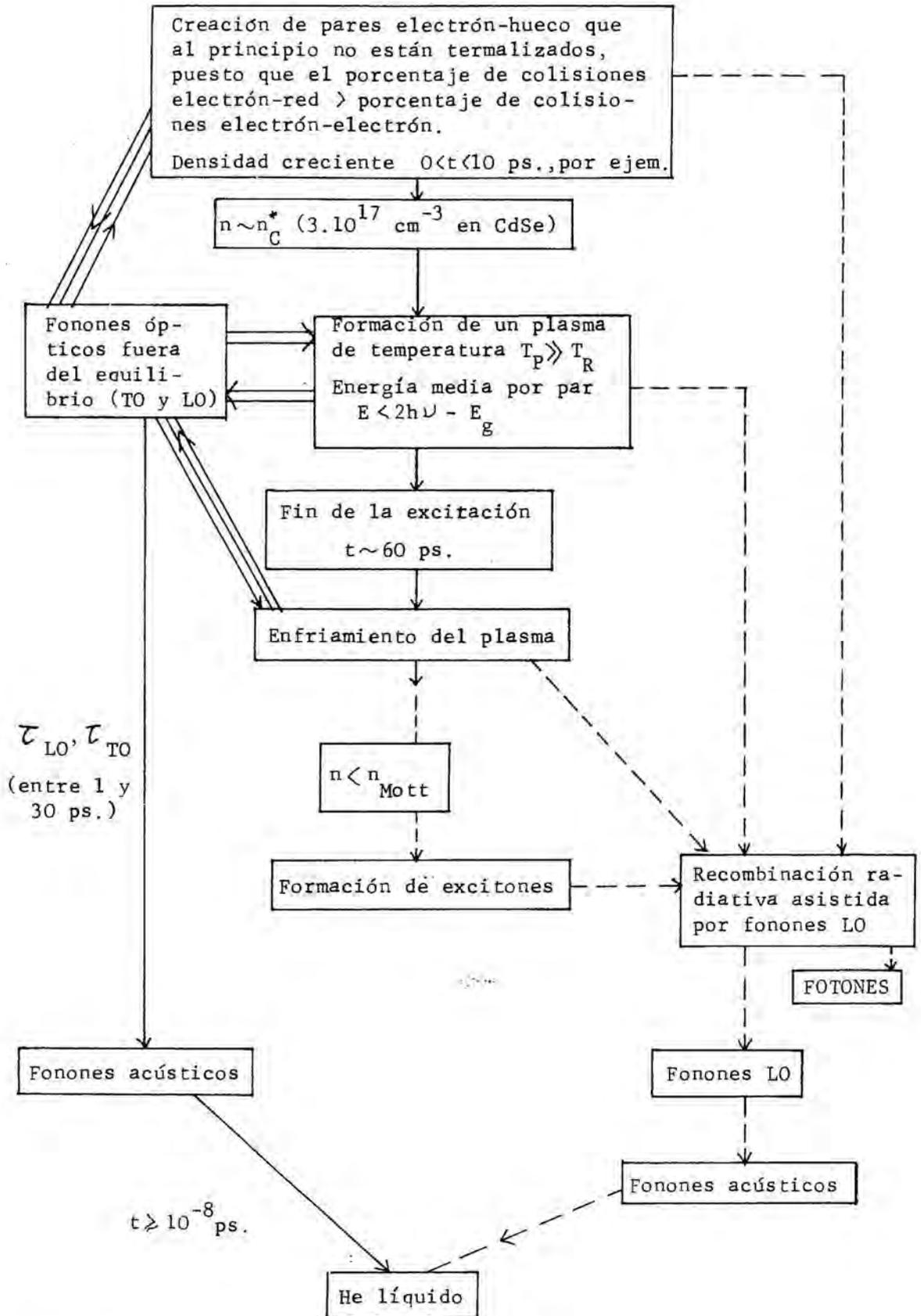


Figura 9: Flujos de energía durante la impulsión excitadora de fuerte potencia ($P_0 \approx 1$ GW/cm²), y después de ella.

Las líneas a trazos indican los procesos que no han sido tenidos en cuenta por nuestro modelo: La formación de excitones (que se produce si $n < n_{Mott}$) y la recombinación radiativa que contribuye poco a la disminución de n .

centajes de ocupación que se obtienen cuando $t > t_0$.

Modelo

La potencia instantánea absorbida por unidad de volumen por la muestra de espesor l , es (capítulo I):

$$\mathcal{P}(t) = \frac{P_0^2(t)}{1 + \beta P_0(t) l} \quad (22)$$

Por lo tanto, la energía absorbida en el instante t , sera:

$$W(t) = \int_0^t \mathcal{P}(t) dt \quad (23)$$

y si admitimos que dos fotones absorbidos crean un par electrón-hueco (rendimiento cuántico = 1). la densidad del plasma generado es:

$$n(t) = \frac{W(t)}{2h\nu} \quad (24)$$

Las ecuaciones de conservación para los fonones LO o TO, son:

$$\frac{dN_q^\lambda(t)}{dt} = \left(\frac{dN_q^\lambda(t)}{dt} \right)_{\text{EHP}} + \left(\frac{dN_q^\lambda(t)}{dt} \right)_{\text{relajación}} \quad (25)$$

donde el término correspondiente a EHP viene dado por la formula II.20 y describe la emisión de casi-partículas por el plasma caliente. Los procesos no electrónicos de destrucción de los fonones, se representan por el término:

$$\left(\frac{dN_q^\lambda(t)}{dt} \right)_{\text{relaj.}} = \frac{N_q^\lambda(t) - N_q^{\text{eq}}(T_R)}{\tau_\lambda} \quad (26)$$

donde $\lambda = \text{TO, LO}$ y $N_q^{\text{eq}}(T_R)$ es la probabilidad de ocupación asociada a los fonones de vector de onda q ; en el equilibrio termodinámico y a la temperatura de la red. Hay que señalar que en la ecuación II.20, el término $dN_q^\lambda(t)/dt$ es proporcional a $\{N_q^\lambda(t) - N_q^\lambda(T_P)\}$.

El balance de potencia viene dado por:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{\text{plasma}} = \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{\text{plasma-ex.}} + \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{\text{plasma-red}} \quad (27)$$

donde el primer término corresponde a la energía aportada al plasma por cm^3 y por segundo. Cuando un par electrón-hueco es creado, la energía absorbida es $2h\nu$ y la energía cinética inicial del plasma es $(2h\nu - E_g)$; de donde la relación:

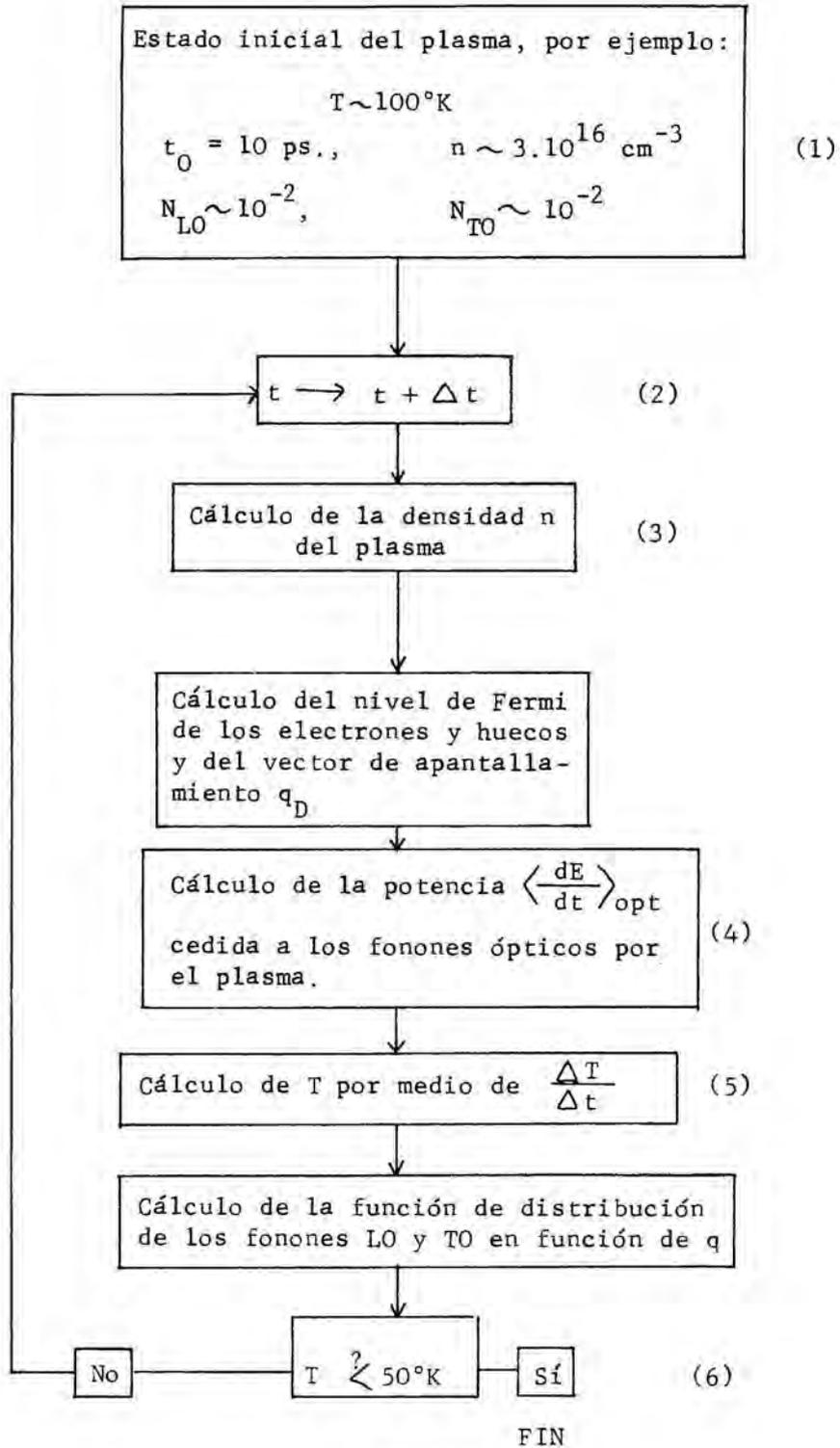


Figura 10: Organigrama del cálculo de la cinética de temperatura durante la impulsión excitadora y después de ella.

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{\text{plasma-exc.}} = \mathcal{P}(t) \frac{2h\nu - E_g}{2h\nu} \quad (28)$$

en la cual, $\mathcal{P}(t)$ es la potencia instantánea absorbida por unidad de volumen.

Finalmente hacemos la aproximación (ya citada anteriormente) de que; para $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y $30^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{\text{plasma}} \approx 2,28 \cdot 10^{14} \frac{dT}{dt} \quad (29)$$

Comentario de la figura 10

El cálculo ha sido realizado para $P = 1 \text{ GW/cm}^2$.

1) Estado inicial: $n_0 = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $t = t_0 = 10 \text{ pseg}$. Si hacemos $2h\nu - E_g/t_0$, obtenemos $5 \cdot 10^{10} \text{ eV/seg}$ y en la figura 7 del capítulo II vemos que dicha potencia es obtenida para $T = 100^\circ\text{K}$. Por lo tanto, inicializaremos nuestros cálculos con $T = 100^\circ\text{K}$.⁽¹⁾

2) Tomamos un Δt lo suficientemente pequeño para que los resultados obtenidos sean independientes de Δt . En la práctica, tomamos $\Delta t = 5 \cdot 10^{-16} \text{ seg}$.

3) El cálculo se realiza mediante la fórmula II.24.

4) El cálculo de la integral II.19 se realiza tomando un paso de cálculo igual a 1/100 del dominio de integración; escogido de manera que la integral sea evaluada correctamente. Para cada uno de los 100 valores del vector q correspondiente, calculamos dN_q/dt mediante la ecuación II.25 para cada paso Δt . A partir de aquí, podemos deducir la nueva distribución de fonones LO y TO en cada instante, mediante $N_q^\lambda = N_q^\lambda + (dN_q^\lambda/dt)\Delta t$.

5) La temperatura del plasma se calcula a partir de la ecuación II.29.

6) El cálculo se termina a 50°K correspondiendo, aproximadamente, a la temperatura a la cual los fonones acústicos empiezan a tener un papel en la transferencia de potencia.

(1) Para ver el efecto de la temperatura inicial, hemos hecho cálculos haciendo variar el valor de dicha temperatura y finalmente, constatamos que; aunque al principio la cinética difiere; a partir de 30 pseg. los resultados son los mismos independientemente de la temperatura tomada.

Resultados y discusión

Los cálculos han sido realizados en CdSe para una densidad de plasma de $n = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, mayor que la densidad de resonancia $n_R = 3,4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Por ello, hemos podido hablar de fonones LO en vez de modos mixtos LO-PL.

En la figura 11, mostramos los resultados obtenidos según tres variantes de nuestro modelo (enumeradas A,B,C); cada una de ellas teniendo en cuenta diferentes factores, como enumeramos a continuación:

A) Apantallamiento de la interacción y distribución de fonones ópticos fuera del equilibrio.

B) Apantallamiento de la interacción y población de fonones ópticos termalizada a $4,2^\circ\text{K}$.

C) Sin apantallamiento y con los fonones termalizados a $4,2^\circ\text{K}$.

Vemos claramente que el enfriamiento es fuertemente retardado debido al apantallamiento y a la presencia de fonones ópticos fuera del equilibrio. También observamos el efecto que ejerce sobre la cinética, el tiempo de vida de los fonones ópticos. Los valores numéricos de τ_{LO} y τ_{TO} tomados, nos parecen unos órdenes de magnitud probables, puesto que, aunque los tiempos de vida de los fonones ópticos no sean; en general; conocidos con precisión, disponemos:

- de una determinación experimental de τ_{LO} en GaAs [21] con $\tau_{LO} = 7$ pseg.
- de una evaluación teórica que se apoya en parámetros medidos experimentalmente en InSb [24] y da $\tau_{LO} = 32$ pseg. a $4,2^\circ\text{K}$.

En las figuras 12 y 13 representamos, respectivamente, la distribución de los fonones LO y TO fuera del equilibrio; durante los primeros 100 picosegundos.

Debemos hacer notar que el retardo en el enfriamiento del plasma tiene un comportamiento general aún cuando ocurra el aumento de $\langle dE/dt \rangle$ descrito en la figura 2 y debido a la presencia de modos mixtos LO-PL. Ello es debido a una "auto-regulación" del enfriamiento del plasma. En efecto, como vemos en la fórmula II.19, la velocidad de pérdida de energía es el producto de la probabilidad de emisión $|M(q)|^2$ por la densidad en exceso de las casi-partículas $[N_q^\lambda(t) - N_q^\lambda(T_P)]$. Si $|M(q)|^2$ aumenta, aparece una población mayor de modos LO-PL ($N_q^\lambda(t)$) fuera del equilibrio, lo cual disminuye aun mas el enfriamiento. Esta "auto-regulación" es debida al balance entre la velocidad de emisión de modos mixtos LO-PL y la presencia de una gran población fuera del equilibrio.

Este efecto de "auto-regulación" puede ser observado en la figura 12, donde vemos que N_q no puede sobrepasar nunca $N(T)$ y por tanto, hay una deformación de la distribución hacia vectores q mayores.

En conclusión el interés de este modelo es mostrar que durante las primeras decenas de picosegundos que siguen a la impulsión excitadora; y para el

T(k)

150

100

50

A

B

C

τ_{LO} (ps)

15

7

1

20

40

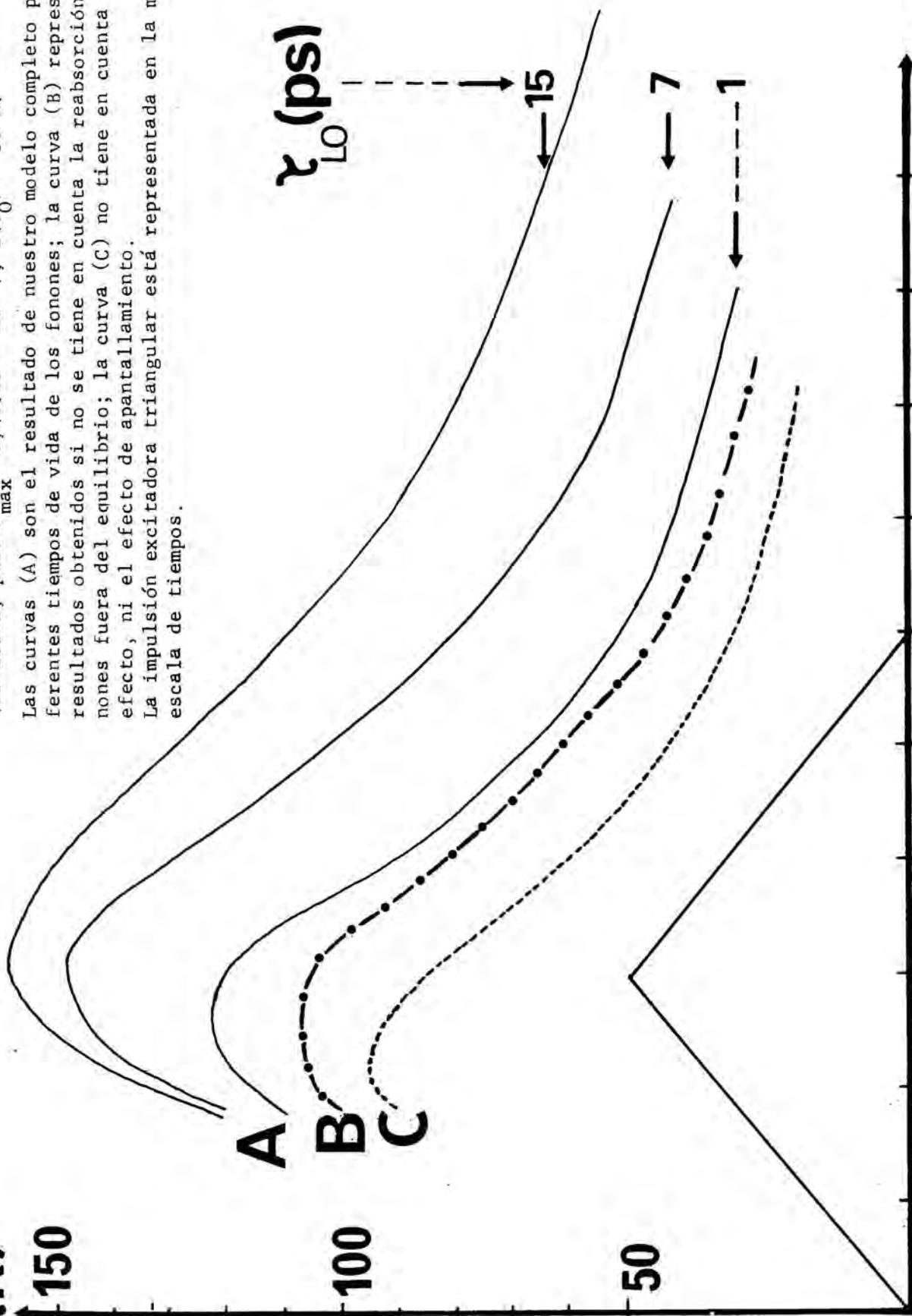
60

80

100 t (ps)

Figura 11: Cinética de la temperatura del plasma para $P_M = 1 \text{ GW/cm}^2$ (es decir, para $n_{\text{max}} = 1,41 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $T(t_0) = 50^\circ\text{K}$).

Las curvas (A) son el resultado de nuestro modelo completo para diferentes tiempos de vida de los fonones; la curva (B) representa los resultados obtenidos si no se tiene en cuenta la reabsorción de fonones fuera del equilibrio; la curva (C) no tiene en cuenta ni este efecto, ni el efecto de apantallamiento. La impulsión excitadora triangular está representada en la misma escala de tiempos.



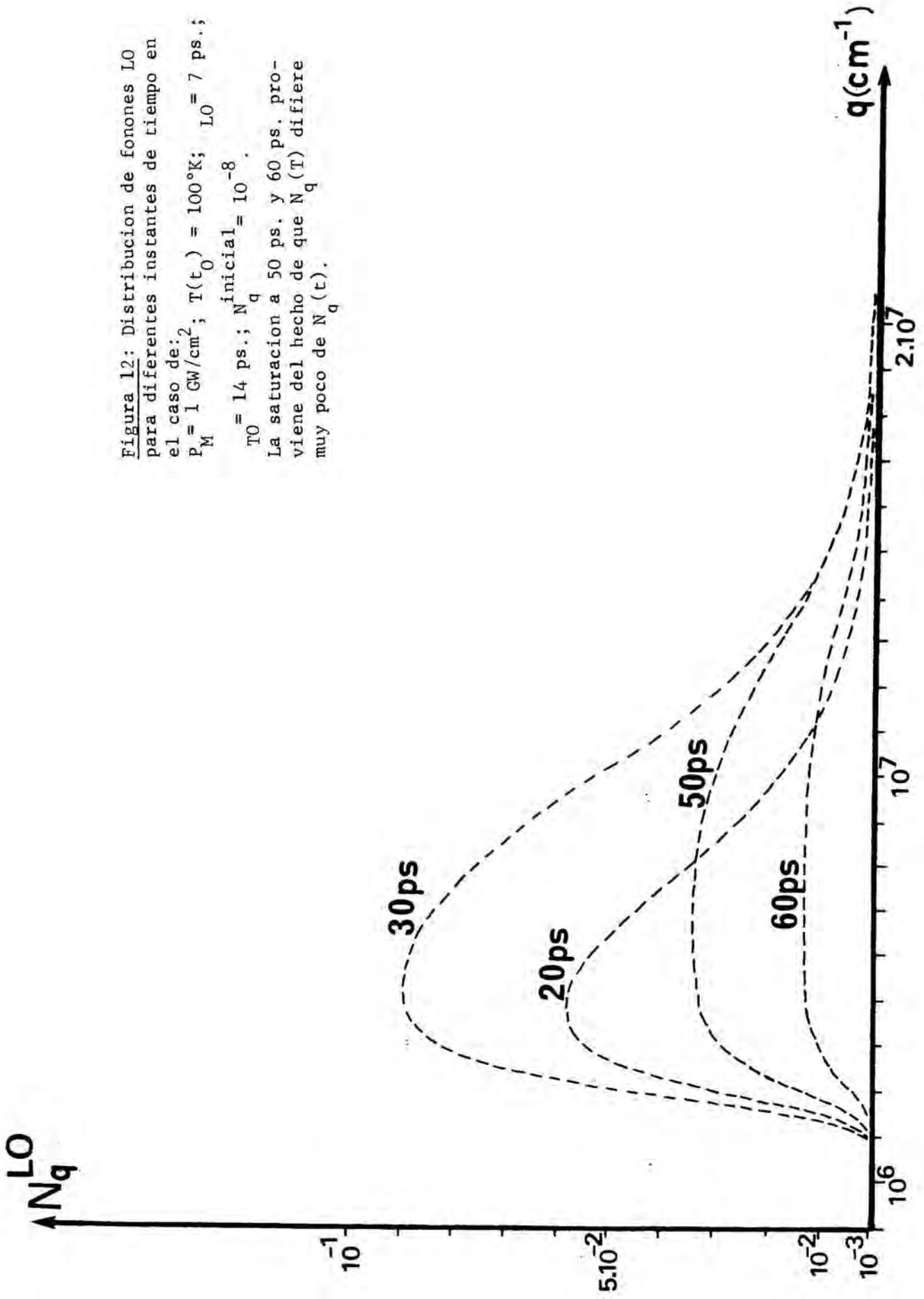


Figura 12: Distribucion de fonones LO para diferentes instantes de tiempo en el caso de:

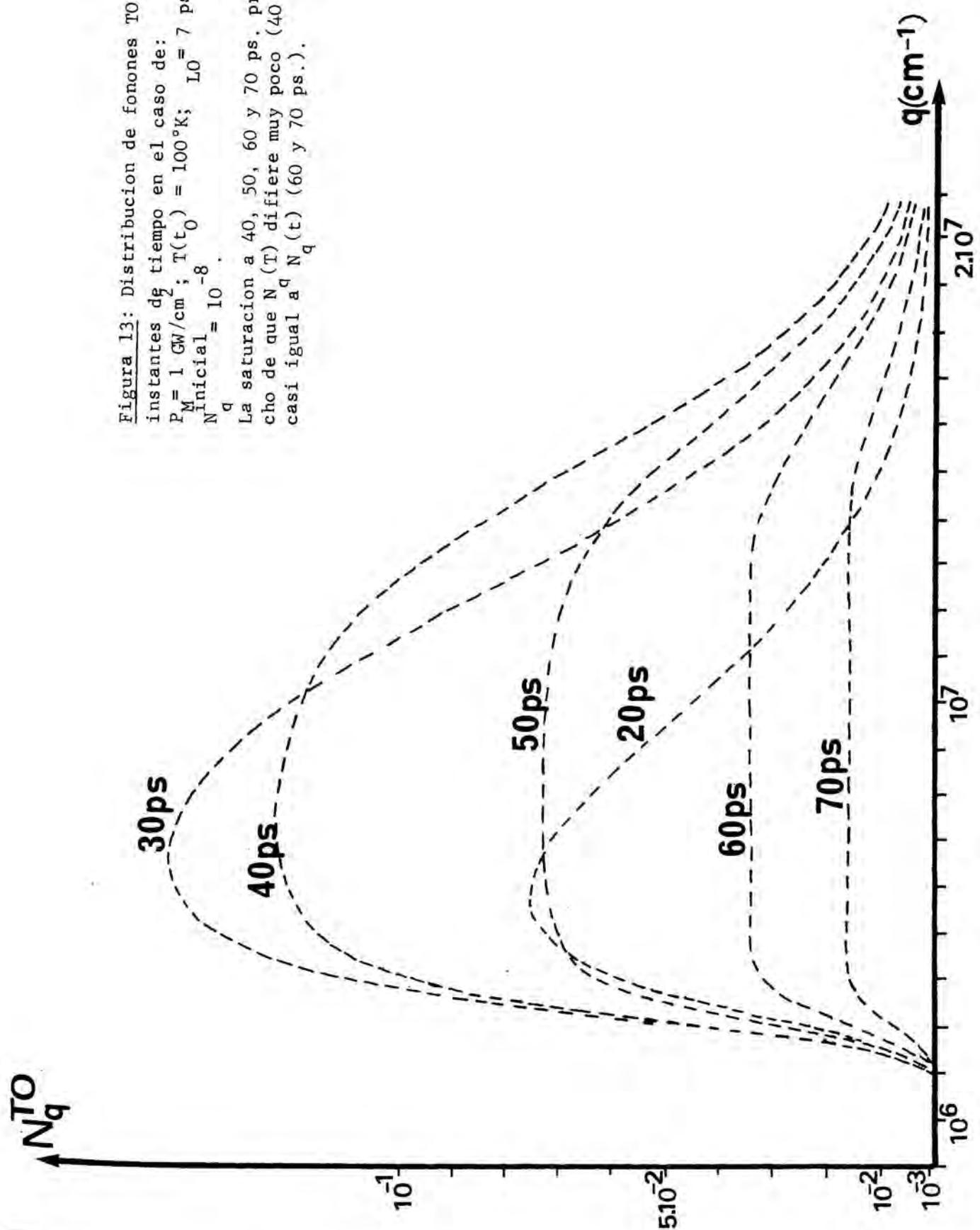
$P_M = 1 \text{ GW/cm}^2$; $T(t_0) = 100^\circ\text{K}$; $L_0 = 7 \text{ ps.}$;

$T_0 = 14 \text{ ps.}$; $N_q^{\text{inicial}} = 10^{-8}$.

La saturacion a 50 ps. y 60 ps. proviene del hecho de que $N_q(T)$ difiere muy poco de $N_q(t)$.

Figura 13: Distribucion de fonones T_0 para diferentes instantes de tiempo en el caso de:
 $P = 1 \text{ GW/cm}^2$; $T(t_0) = 100^\circ\text{K}$; $L_0 = 7 \text{ ps.}$; $T_0 = 14 \text{ ps.}$;
 $N_{\text{inicial}} = 10^{-8}$.

La saturacion a 40, 50, 60 y 70 ps. proviene del hecho de que $N_q(T)$ difiere muy poco (40 y 50 ps.) o es casi igual a $N_q(t)$ (60 y 70 ps.).



caso típico de una potencia cresta de 1 GW/cm^2 ; la temperatura del plasma puede ser relativamente elevada (superior o del orden de 50°K , por ejemplo) y pueden aparecer distribuciones de fonones fuera del equilibrio (aún para $\tau_{\text{LO}} < 10 \text{ pseg.}$). De ello, se deducen dos consecuencias:

- La luminescencia emitida en los 100 o 200 primeros picosegundos, puede estar influenciada por la existencia de distribuciones de fonones fuera del equilibrio. En efecto, sólo los procesos asistidos por fonones LO son visibles en nuestras experiencias (volveremos a discutir este punto en el capítulo III).

- La cinética de la luminescencia del plasma estará afectada por la termalización del plasma con la red en los primeros 100 picosegundos.

A continuación, en el capítulo III trataremos el análisis de los espectros de luminescencia resuelta en tiempo.

Nota 1

Los fonones ópticos pueden desintegrarse en dos fonones acústicos por un proceso a 3 fonones. Procesos a 4 partículas (a priori menos probables) pueden contribuir a redistribuir los momentos de fonones ópticos en el pequeño volumen de la zona de Brioullin donde han sido generados. En la ausencia de resultados experimentales que permitan evaluar el orden de magnitud de estos mecanismos, hemos calculado la cinética de temperatura en el modelo límite; opuesto al precedente que tomaba $N_{\sigma} = \text{constante}$ para $q \in [0, q_m]$ y N_q nulo si $q > q_m$ (q_m^3 define el volumen de la zona de Brioullin donde han sido generados los fonones; $q_m = 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$). El resultado es que, pasados los primeros 50 pseg., la cinética es cercana a la obtenida por el modelo de no relajación de los momentos (menos de 20°K de diferencia para $t > 50 \text{ pseg.}$; figura 11). Ello se explica por la regulación de $\langle dE/dt \rangle$ ya señalada anteriormente.

Además, los resultados experimentales de Von der Linde [21] por difusión Raman en GaAs, muestran que en este material se observan valores de N_q muy elevados durante 30 pseg. después de una excitación caliente (2,16 eV) y de 2,5 pseg. de duración. Este hecho sería inexplicable si admitimos una relajación intra-rama de los fonones en la primera zona de Brioullin.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO II

- 1 H. FROHLICH, H. PELZER, S. ZENIAN
Phil. Mag. 41, 221 (1950)
- 2 G. MAHAN
"Polaron in ionic crystal and polar semiconductor" editado por J. T. Devreese, North-Holland, Amsterdam (1972)
- 3 M. PUGNET
Tesis, Toulouse, Febrero 1981.
- 4 H.J.G. MEIJER, D. POLDER
Physica, XIX, 255 (1953)
- 5 L.J. SHAM, J.M. ZIMAN
"Solid State Physics" editado por F. Seitz y D. Turnbull, Acad. Press New-York, (1963)
- 6 P. VOLG
NATO, Advanced Studies Institutes Series, Serie B: Physics, vol 52, editado por D.K. Ferry, J.R. Baker y C.J. Jacobini.
- 7 M. PUGNET, J. COLLET, A. CORNET
Solid State Com. 38, 531, (1981)
- 8 J. COLLET, A. CORNET, M. PUGNET, T. AMAND, M. BROUSSEAU
Physica Status Solidi (En prensa).
- 9 L. HEDIN, S. LUNDQUIST
Solid State Physics, Vol. 23, Acad. Press, (1969)
- 10 Sh. KOGAN
Soviet Physics Solid State, 4, 1813, (1963)
- 11 E.O. GOEBEL, O. HILDEBRAND
Physica Status Solidi (b), 88, 645, (1978)
- 12 R. ULBRICH
Phys. Rev., 8, 5719, (1973)
- 13 J. SHAH, R.C.C. LEITE
Phys. Rev. Letters, 22, 1304, (1969)
- 14 J. SHAH
Phys. Rev., B 9, 562, (1974)
- 15 J. SHAH
Phys. Rev., 10, 3697, (1974)
- 16 J. SHAH
Solid State Electron., 21, 43, (1978)

- 17 J. SHAH
Solid State Comm., 8, 1089, (1970)
- 18 J.C.V. MATTOS, R.C.C. LEITE
Solid State Comm., 12, 465, (1973)
- 19 C.V. SHANK, R.L. FORK, R.F. LEHENY, J. SHAH
Phys. Rev. Letters, 42, 112, (1979)
- 20 R.F. LEHENY, J. SHAH, R.L. FORK, C.V. SHANK, A. MIGUS
Solid State Comm., 31, 809, (1979)
- 21 D. VON DER LINDE, J. KUHL, H. KLINBERBERG
Phys. Rev. Letters, 44, 1505, (1980)
- 22 E.M. CONWELL
Solid State Physics, Suplemento n° 9, editado por F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, Acad. Press, New-York, (1967)
- 23 M. PUGNET, J. COLLET, A. CORNET
"International Conference of Excited States and Multiresonant non Linear Optical Processes in Solids", Aussois (Francia), Marzo 1981.
- 24 D.K. FERRY
Phys. Rev. B, 9, 4277, (1974).
- 25 R.G. WHEELER, J.O. DIMMOCK
Phys. Rev. 125, 1805, (1962)
- 26 B.R. NAG
Electron transport in Compounds Semiconductors, Springer Verlag, Berlin, (1980)
- 27 M. GRINBERG
Phys. Stat. Solidi (b) 27, 255, (1968)
- 28 K.F. CLINE, H.L. DUNEGAN, G.W. HANDERSEN
J. Appl. Physics 38, 1944, (1967)
- 29 D no ha sido medido experimentalmente. En Ge y en Si, D vale $5 \cdot 10^8$ eV/cm, mientras que en CdTe, $D = 10^9$ eV/cm., valor que hemos tomado como orden de magnitud en nuestros calculos.
- 30 G.E. STILLMAN, D.M. LARSEN, C.M. WOLFE, R.C. BRANDT
Sol. Stat. Communications 9, 2245, (1971)
- 31 A. MOORADIAN, G.B. WRIGHT
Solid State Com. 4, 431, (1966)
- 32 H.R. FETTERMAN, D.M. LARSEN, G.E. STILLMAN, P.E. TANNENWALD, J. WALDMAN
Phys. Rev. Letters 26, 975, (1971)
- 33 D.L. RODE
Phys. Rev. B 2, 1012, (1970)
- 34 J.D. WILEY
Semiconductors and Semimetals, Vol. 10, Editor: R.K. Willardson, A.C. Beer, Acad. Press, (1975)

- 35 T.B. BATEMAN, H.J. Mc SMIKIN, J.M. WHELAN
Journal of Appl. Physics 30, 544, (1959)

CAPITULO III

ESTUDIO DE LA FOTOLUMINESCENCIA DE CdSe Y CdS RESUELTA EN TIEMPO

III.1 INTRODUCCION

Dado que los primeros resultados obtenidos mediante el empleo de técnicas picosegundo, son contradictorios [1,2]; hemos empezado nuestro estudio realizando una serie de espectros integrados en el tiempo para CdS (Figura 1) y CdSe (Figura 2), que nos permiten realizar una conexión con los experimentos hechos en nanosegundo. Nuestros espectros han sido realizados para diferentes potencias de excitación ($75 \text{ MW/cm}^2 < P < 700 \text{ MW/cm}^2$) y a baja excitación, exhiben las mismas características (I_1 , I_2 , M, P, A-LO) de los experimentos nanosegundo [3,4].

En la primera parte de este capítulo, hacemos una estimación de la temperatura de la red en función de la potencia P_m de la excitación y en las restantes partes, estudiamos cuales de los diferentes fenómenos (enunciados en el Anexo III) que pueden dar lugar a bandas de luminescencia cuando la muestra es sometida a fotoexcitación fuerte, permiten interpretar nuestros resultados experimentales. [5,6,7]. Dicho estudio ha sido realizado en función de la potencia de excitación.

Así, a muy alta excitación, observamos la luminescencia de procesos asistidos por fonón LO (excitón-LO, plasma-LO,...). A excitación media, observamos la banda P; interpretada en términos de recombinación de biexcitones. Finalmente, a baja excitación observamos la dinámica de las bandas M y P. En este último caso, nuestras experiencias están en desacuerdo con la interpretación dada por otros autores [8,9] sobre la naturaleza de la línea M.

III.2 CALENTAMIENTO DE LA RED

III.2.1 CALCULO DE LA TEMPERATURA DE LA RED

A continuación, demostraremos que la potencia cedida a la red por los portadores, provoca un calentamiento importante de la red; de manera que los espectros de la figura 2, aunque realizados todos ellos con la muestra inmersa en un baño de He líquido ($T = 4,2^\circ\text{K}$), corresponden a temperaturas de la red diferentes.

Consideremos los instantes comprendidos entre $t = 300 \text{ pseg.}$ y $t = 1,5 \text{ nseg.}$ (el origen del tiempo es el principio de la impulsión excitadora). En estas condiciones, los portadores (o los excitones) se enfrían y los fonones ópticos fuera del equilibrio se desintegran en fonones acústicos; pero éstos aún no han tenido tiempo de llegar a la superficie del cristal puesto que $v_s t \ll l$ (con l espesor de la muestra, $l \approx 50 \mu\text{m.}$ y $v_s = 3.10^5 \text{ m/seg.}$; velocidad del sonido en CdSe). Con lo cual, hay un aporte de calor a la red, dado por:

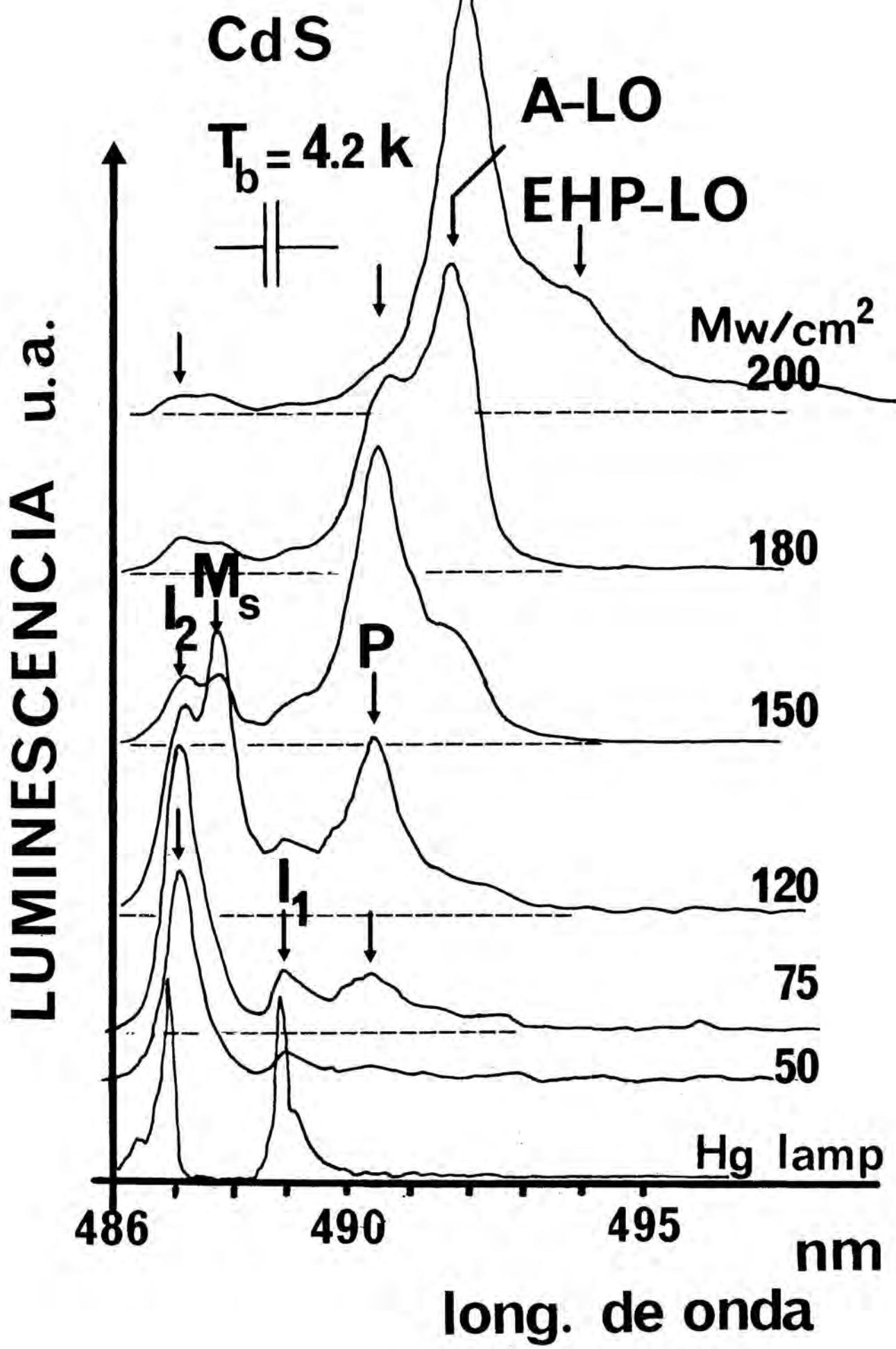


Figura 1: Espectro integrado en tiempo de la luminescencia de CdS; para diferentes potencias de excitación.

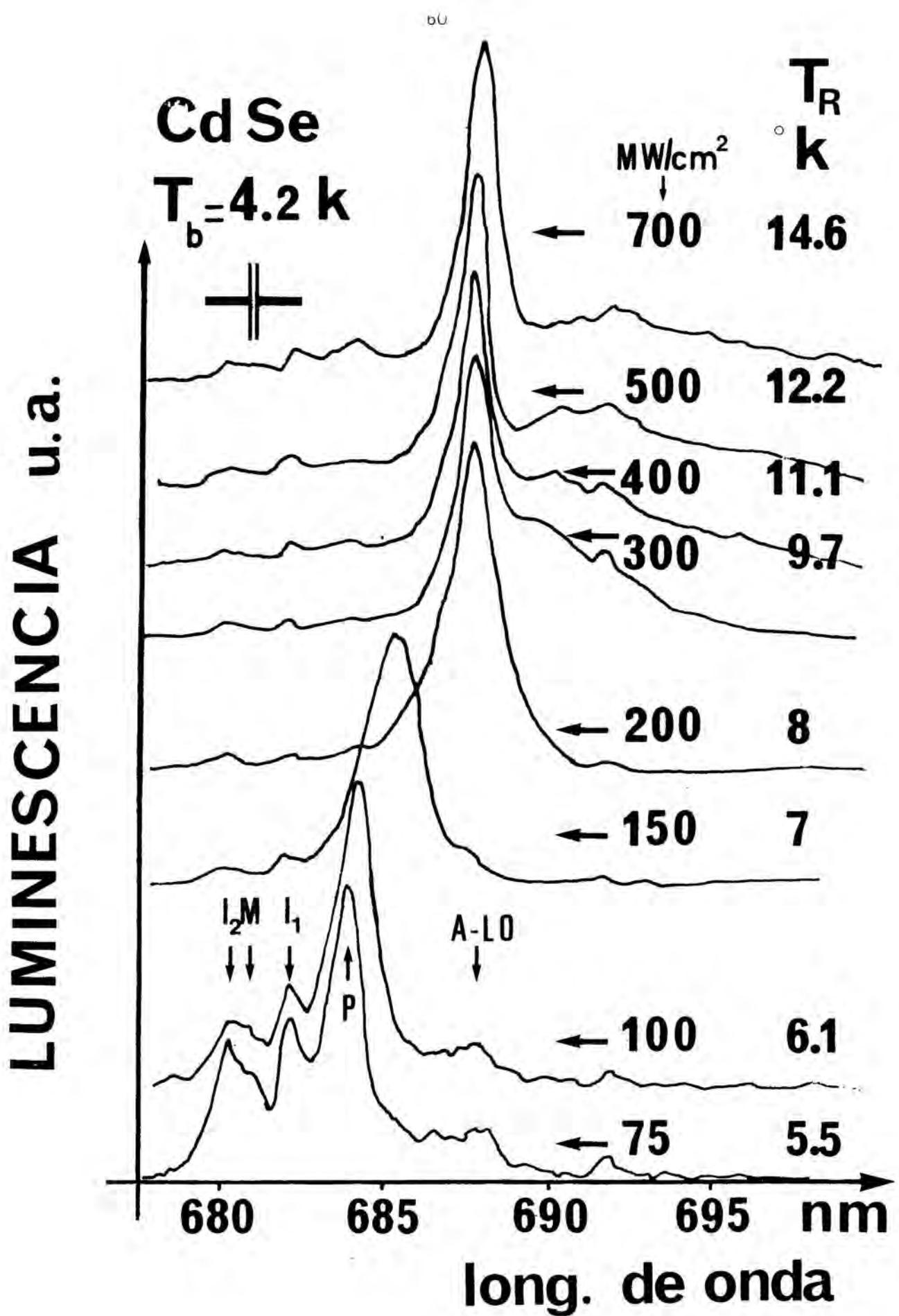


Figura 2: Espectro integrado en tiempo de la luminescencia de CdSe; para diferentes potencias de excitación. Para cada espectro, se indica la temperatura de la red, calculada a partir de consideraciones de calor específico.

$$Q = \alpha \frac{\beta P_m^2 \Delta t}{1 + \beta P_m \ell} \approx \alpha \beta P_m^2 \Delta t \quad (1)$$

donde Δt es la duración de la impulsión, β es el coeficiente de absorción a dos fotones, y $\alpha = (2h\nu - E_g)/2h\nu$ es la parte de la energía de excitación cedida a la red.

Por otra parte; por consideraciones de calor específico, sabemos que el calor aportado a la red, es:

$$Q = \int_{T_b}^{T_R} C_v(T) dT \quad (2)$$

$$\text{con } C_v(T) = \frac{12 n^4}{5} \frac{k\nu}{\theta^3} T^3$$

donde T_b es la temperatura del baño de He, T_R es la temperatura final de la red, 3ν es el número de modos de vibración por cm^3 y θ es la temperatura de Debye de CdSe ($\theta = 180^\circ\text{K}$) [10].

Igualando (1) y (2), obtenemos una estimación de la temperatura T_R de la red al final del calentamiento:

$$T_R = \left\{ \frac{5\alpha\beta\theta^3\Delta t}{3n^4k\nu} P_m^2 + T_b^4 \right\}^{1/4} \quad (3)$$

En la figura 2 se indican las temperaturas T_R calculadas a partir de (3); para las diferentes potencias de excitación.

Además, la figura 3 muestra el espectro de luminescencia resuelto en tiempo de la línea A-LO para una potencia $P_m = 200 \text{ MW/cm}^2$. Con el transcurso del tiempo, la anchura a mitad de altura de la línea disminuye como consecuencia de una disminución de la temperatura excitónica.

En el párrafo siguiente, veremos que el análisis de la cinética de la temperatura del gas de excitones permite estimar una temperatura de la red $T_R > T_b$ que es del mismo orden de magnitud que el resultado del cálculo precedente.

III.2.2 RELAJACION DE LA ENERGÍA DEL EXCITON

Para analizar la forma de la línea A-LO, utilizamos el modelo de V.A. Abramov [11]:

$$I_{A-LO} \propto \int_0^\infty E^{3/2} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{h\nu - E_g}{h\Delta\nu}\right)\right] dE \quad (4)$$

Estudiemos los espectros obtenidos para $P = 200 \text{ MW/cm}^2$ (Figura 3). Cuando $t < 300 \text{ pseg.}$, la forma de la línea experimental no puede ser ajustada por el modelo; en cambio, ello es posible cuando $t > 300 \text{ pseg.}$ El ajuste entre el modelo teórico y las curvas experimentales nos permite trazar una cinética de la temperatura del gas de excitones (Figura 4).

En dicha cinética, vemos que la temperatura asintótica del gas de excitones es $T_R = 12^\circ\text{K}$; siendo del mismo orden de magnitud que $T_R = 8^\circ\text{K}$, calculada a partir de (3).⁽¹⁾

Por otra parte, dado que el gas de excitones es no degenerado, la energía media por partícula es $\langle E \rangle = (3/2)k_B T$ y $\langle dE/dt \rangle = (3/2)k_B (dT/dt)$. Dicha pérdida de energía ha sido representada en la figura 4 en función de la temperatura.

La energía de los excitones calientes es cedida a la red por interacción con los fonones ópticos y acústicos (pero principalmente con estos últimos si $k_B T \ll \hbar\omega_{LO}$; como sucede aquí). El cálculo de la potencia cedida a la red por el gas de excitones puede hacerse según el modelo de S.M. Kogan [12], obteniendo [6]:

$$\frac{1}{N_{\text{ex}}} \frac{d\langle E \rangle_{\text{ac}}}{dt} = \frac{8\sqrt{2} M_{\text{ex}}^{5/2} k_B^{3/2}}{\hbar^4 \rho^{3/2}} (D_C - D_V)^2 T_{\text{ex}}^{1/2} (T_{\text{ex}} - T_R) \quad (5)$$

donde ρ es la densidad del cristal; N_{ex} la densidad de excitones; $M_{\text{ex}} = m_e + m_h$, la masa del excitón; D_C y D_V , los potenciales de deformación acústicos de las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. $|D_C - D_V|$ es anisotrópico y hemos tomado un valor medio $|D_C - D_V| = 2 \text{ eV}$ [13].

Si suponemos que no hay calentamiento de la red ($T_R = 4,2^\circ\text{K}$); para $t = 1 \text{ nseg.}$ (instante en el cual $T_{\text{ex}} = 12^\circ\text{K}$), obtenemos para el primer miembro de (5) un valor de $2 \cdot 10^6 \text{ eV/seg}$; potencia que debe compararse al valor deducido de la experiencia ($4 \cdot 10^5 \text{ eV/seg}$). Si consideramos que el cálculo numérico precedente es una subestimación del valor teórico, debido a que no hemos tenido en cuenta las otras interacciones electrón-fonón; un mejor acuerdo entre la estimación teórica y la experiencia sólo puede obtenerse si escogemos $T_R = 10^\circ\text{K}$. Con lo cual, el análisis de la relajación del gas de excitones está en buen acuerdo con la evaluación del calentamiento de la red efectuada por el cálculo del calor específico.

(1) Hay que señalar que hemos tomado el valor de más bajo de todos los hallados en la literatura; con lo cual, más bien hemos subestimado el calentamiento de la red.

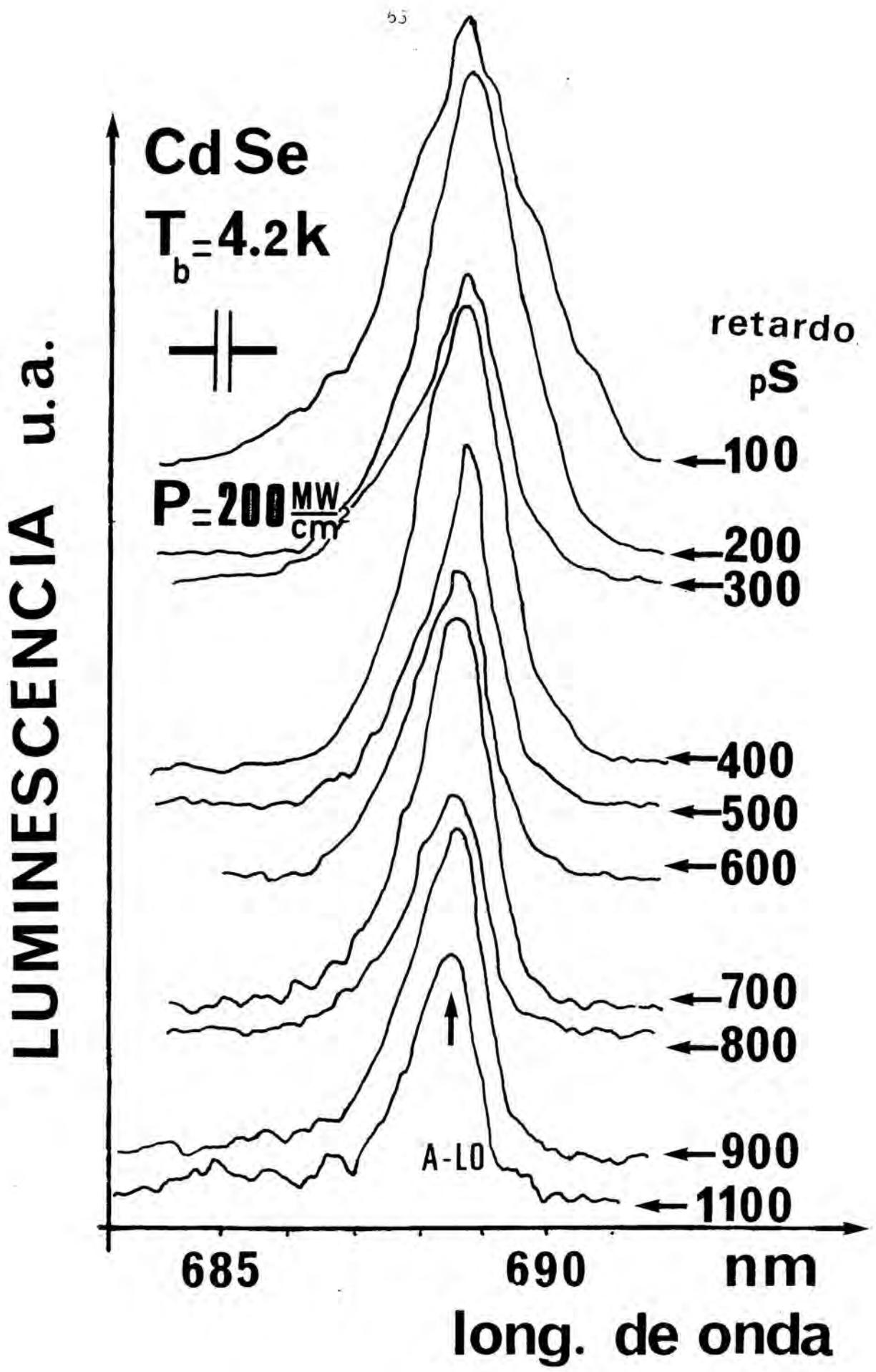


Figura 3: Cinética de la línea A-LO.

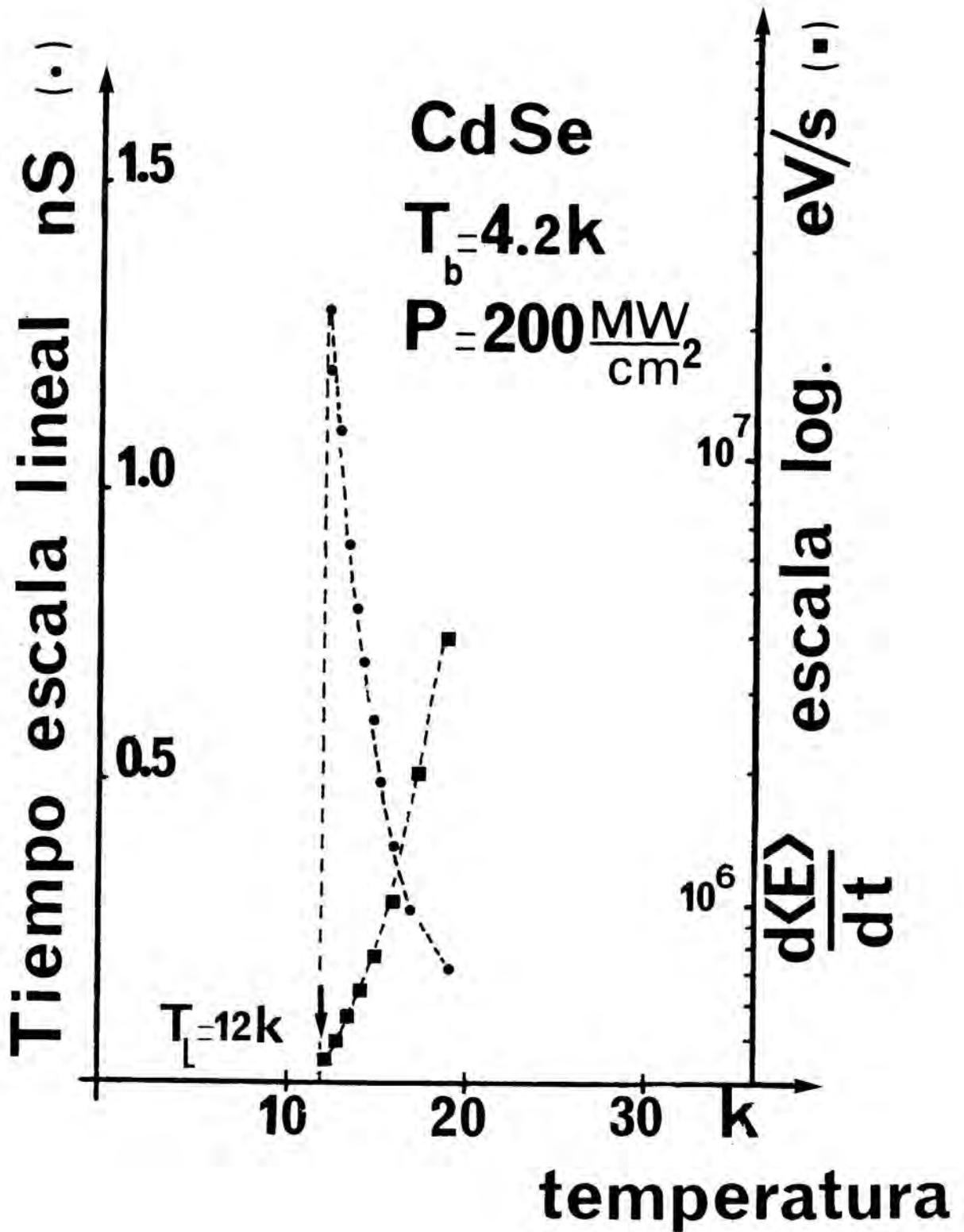


Figura 4: Cinética de la temperatura del exciton y potencia transferida a la red por el exciton. Las temperaturas han sido obtenidas por medio del ajuste de las líneas de la figura 3, con el modelo teorico.

III.3 RECOMBINACION RADIATIVA EN EL PLASMA ASISTIDA POR FONON LO (EHP-LO)

Cuando la potencia incidente sobre CdSe es del orden de 300 MW/cm^2 , al principio de la cinética aparece una banda ancha situada en la region $6880 \text{ \AA} - 6950 \text{ \AA}$ (Figura 5). Al cabo de 1 nanosegundo, esta banda ha desaparecido completamente y solamente se observa la línea A-LO. La posición inicial de la banda depende de la potencia de excitación y se desplaza hacia energías menores cuando la potencia de excitación aumenta. En ningún caso, la parte alta energía de dicha banda sobrepasa el límite alta energía de la línea A-LO.

Para explicar la naturaleza de la banda EHP-LO pueden considerarse dos interpretaciones posibles:

- Recombinación directa de un par electrón-hueco de un plasma.
- Recombinación de un par electrón-hueco asistida por fonón LO.

La primera interpretación puede ser rechazada por las siguientes razones:

A) El primer argumento se basa en una estimación del coeficiente de ganancia-absorción y de la renormalización de la banda prohibida para los dos procesos citados.

1°) Coeficiente de ganancia-absorción para una transición banda a banda directa y para una transición banda a banda asistida por fonón LO

a) Para una transición directa, el coeficiente de ganancia-absorción puede escribirse:

$$\begin{aligned} \alpha(h\nu) &= \alpha_0 \left[f_e(E_C) f_h(E_V) - (1 - f_e(E_C)) (1 - f_h(E_V)) \right] = \\ &= \alpha_0 \left[f_e(E_C) + f_h(E_V) - 1 \right] \end{aligned} \quad (6)$$

donde α_0 es una función de $h\nu$ y de n ;

$$f_e(E_C) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_C - E_F^e}{k_B T}} \quad \text{y} \quad f_h(E_V) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_V - E_F^h}{k_B T}}$$

son las funciones de Fermi para los electrones y los huecos, respectivamente;

E_C y E_V son las energías cinéticas de los electrones y los huecos, respectivamente; dadas por:

$$E_C = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (h\nu - E_g^i) \quad \text{y} \quad E_V = \frac{\hbar^2}{2m_h^*} (h\nu - E_g^i)$$

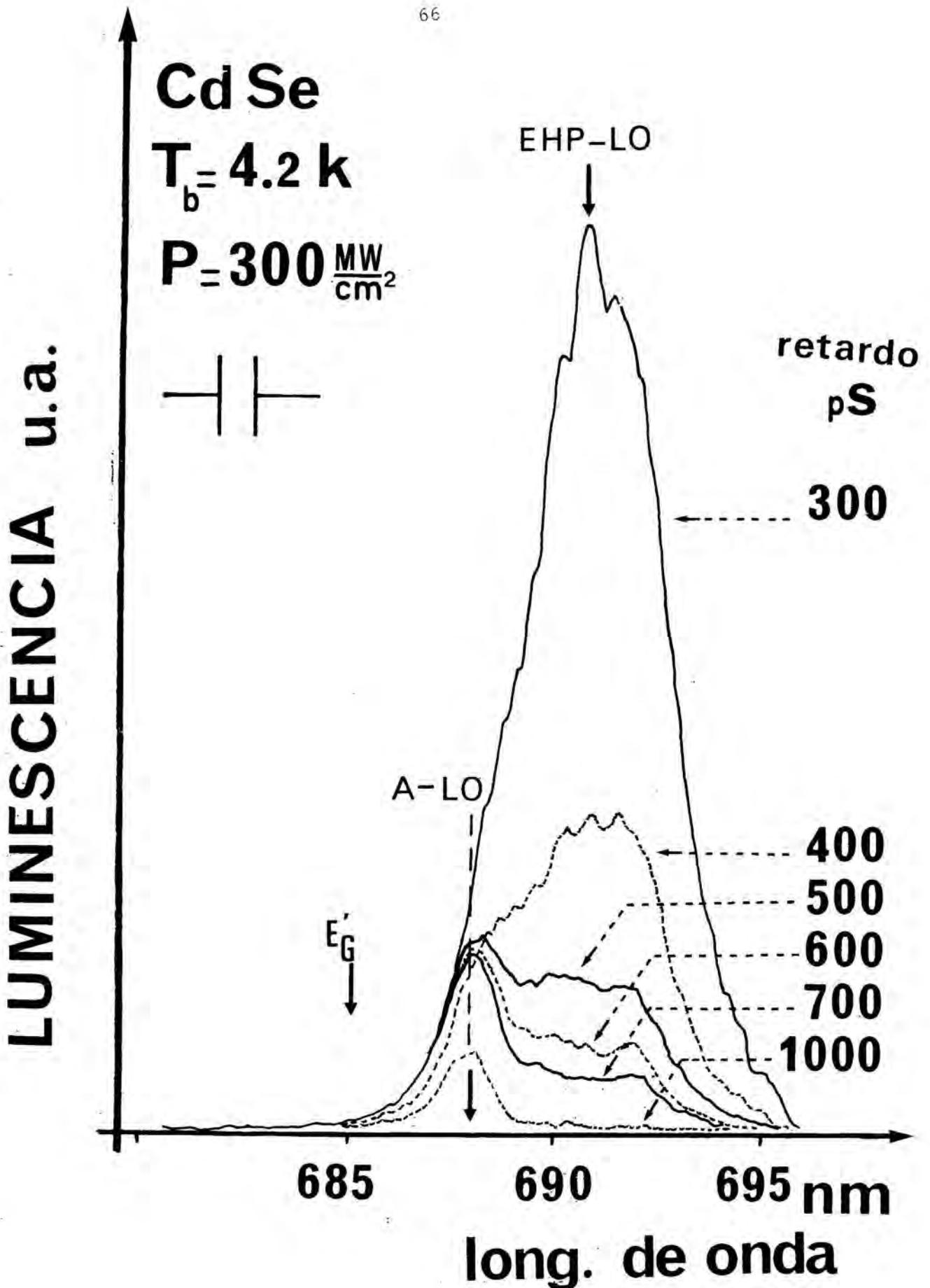


Figura 5: Cinética de la luminescencia de CdSe en condiciones de fuerte excitación.

con E'_g la banda prohibida renormalizada (Anexo III) y $\mu = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ la masa reducida del par electrón-hueco.

En el caso de una excitación fría (o cuando el plasma está suficientemente frío), f_e y f_h toman valores próximos a la unidad para las energías situadas cerca de los extremos de banda y la estimulación es importante porque se ha realizado bien la inversión de población. Sin embargo, con una excitación caliente, no puede haber inversión de población y por ello, la luminescencia banda a banda es parcialmente reabsorbida.

b) Para una transición banda a banda asistida por fonón LO y si se verifica $E'_g - \hbar\omega_{LO} < h\nu < E'_g$; $\alpha(h\nu)$ es de la forma:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_1 \int_0^{h\nu + \hbar\omega_{LO} - E'_g} dE_C \sqrt{E_C} \sqrt{E_V} \left\{ f_e(E_C) f_h(E_V) (1 + N_q) - (1 - f_e(E_C))(1 - f_h(E_V)) N_q \right\} \quad (7)$$

donde α_1 es función de $h\nu$, de n y de la interacción electrón-fonón LO.

También puede escribirse como:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_1 \int_0^{h\nu + \hbar\omega_{LO} - E'_g} dE_C \sqrt{E_C} \sqrt{E_V} \left\{ f_e(E_C) f_h(E_V) + (f_e(E_C) + f_h(E_V) - 1) N_q \right\} \quad (7')$$

donde $E_V = h\nu + \hbar\omega_{LO} - E'_g - E_C$.

Precisemos que N_q es función de E_C en el caso de una distribución de fonones ópticos fuera del equilibrio.

2°) Estimación numérica de la banda prohibida renormalizada E'_g

Dicha estimación de E'_g a $T = 0^\circ\text{K}$ se basa en el método utilizado precedentemente por J. Shah [15].

Calculemos el potencial químico a $T = 0^\circ\text{K}$ y a volumen constante; mediante la expresión $\mu_0 = E(n) + n \frac{\partial E(n)}{\partial n}$ donde $E(n)$ es la energía media por par electrón-hueco y n es la densidad. A continuación, hallemos el valor de $E'_g(T = 0^\circ\text{K})$ dado por:

$$E'_g(T = 0) = \mu_0 - E_F^0$$

$$\text{con } E_F^0 = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) n^{2/3}$$

Utilizando los cálculos de G. Beni y T.M. Rice [14]; para una densidad de

$n = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (correspondiente al caso de la figura 5), encontramos

$$E_g^{(T_R=0)} - E'_g{}^{(T_R=0)} = 28,5 \text{ meV.} \quad (8)$$

Si queremos conocer el valor de la banda prohibida a una temperatura diferente, debemos aplicar la fórmula siguiente:

$$E_g^{(T_R=0+\Delta T)} = E_g^{(T_R=0)} + \frac{\partial E_g}{\partial T} \Delta T$$

En nuestro caso, la temperatura de la red (determinada en el párrafo III.2) es de 10°K, con lo cual obtenemos:

$$E_g^{(T_R=10)} = 1,840 \text{ eV}$$

y generalizando el resultado hallado en (8), encontramos como valor numérico de la banda prohibida renormalizada:

$$E'_g{}^{(T_R=10)} = 1,811 \text{ eV.}$$

3°) Discusión

La posición energética de la banda EHP-LO (situada a energía más baja que E'_g) nos permite eliminar la hipótesis de una recombinación directa banda a banda. Sin embargo, está en acuerdo con una recombinación radiativa asistida por fonón LO.

Además, esta línea aparece en el espectro de luminescencia cuando $P_m = 300 \text{ MW/cm}^2$; lo cual corresponde a una densidad de $n = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ que esta completamente en acuerdo con la densidad de Mott (densidad a la cual ocurre la transición entre el gas de excitones y el plasma electrón-hueco) estimada por N.V. Volovik y otros [3]. También vemos que a lo largo de la cinética, la disminución progresiva de dicha línea está acompañada (a partir de un cierto instante, que depende de la excitación) por un aumento de la línea A-LO; lo cual es compatible con una transición de fase plasma-gas de excitones.

Creemos que la razón por la cual la línea de recombinación directa del plasma no aparece en nuestras experiencias, es que el factor $[f_e(E_C) + f_h(E_V) - 1]$ de la fórmula 6 es negativo debido a la elevada temperatura del plasma. Sin embargo, para la misma temperatura, el factor $\left\{ f_e(E_C) f_h(E_V) + [f_e(E_C) f_h(E_V) - 1] N_q \right\}$ de la fórmula 7 puede ser positivo para $h\nu < E'_g$.

Por ejemplo, si la temperatura del plasma es $T = 45^\circ\text{K}$ y tenemos una densidad de plasma cercana al valor de la densidad de Mott ($n = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$); encontramos para la luminescencia directa en el extremo de banda un valor $\left[f_e(E_C) + f_h(E_V) - 1 \right] \approx -0,02$; mientras que el factor $\left\{ f_e(E_C) f_h(E_V) + \left[f_e(E_C) + f_h(E_V) - 1 \right] N_q \right\} = 0,11$ para una transición asistida en el extremo de banda (En este último caso, se ha tomado un valor de $N_q = 0,1$; sobrestimado).

En estas condiciones, el cálculo numérico a partir de las formulas 6 y 7, nos muestra que la luminescencia banda a banda directa es reabsorbida; mientras que la luminescencia banda a banda asistida por fonón LO es estimulada cuando $h\nu < E'_g$. Al contrario, para $h\nu > E'_g$ (aproximadamente) la línea plasma-LO es también reabsorbida. Esto nos conduce a una anchura total de la línea plasma-LO igual a $h\omega_{LO}$ (con un error de 2,6 meV en la figura 5). En esta situación experimental, es importante señalar que la anchura de la línea del proceso plasma-LO no está determinada por el nivel de Fermi E_F (contrariamente a lo que sucede en el caso de un plasma frío).

B) La banda EHP-LO se observa siempre a una energía menor que la línea del excitón (línea A) y no se desplaza hacia dicha línea A cuando existe la relajación de los pares electrón-hueco. Por lo tanto, los pares electrón-hueco formarían una fase líquida⁽¹⁾ (EHL) caracterizada por una energía de enlace muy alta ($\mathcal{V} = 35 \text{ meV}$). Pero este alto valor de \mathcal{V} está completamente en desacuerdo con todos los cálculos teóricos realizados hasta el presente en CdSe ($\mathcal{V} < 0 \text{ meV}$) [14] que; sin embargo, dan resultados completamente satisfactorios para los semiconductores de gap indirecto.

C) La formación de un líquido es un proceso dinámico (requiriendo un tiempo grande con relación a la escala picosegundo) que se realiza difícilmente en materiales de gap directo debido al corto tiempo de vida que tienen los pares electrón-hueco en dichos materiales.

Los cálculos teóricos muestran que, con una excitación picosegundo y aún situándose en el caso más favorable de excitación fría, sólo pueden formarse pequeñas gotas. Por lo tanto, en nuestras condiciones de excitación caliente, donde

(1) En efecto, una de las características de una fase líquida es que, debido a que las gotas que la componen tienen una densidad constante, la anchura de la línea de luminescencia (relacionada con la densidad) a que dan lugar al recombinarse radiativamente, también permanecerá constante hasta que finalice la recombinación de todos los pares electrón-hueco que constituían dicha fase.

preveemos un sistema de pares electrón-hueco caliente⁽¹⁾ ($T > 30^\circ\text{K}$, en acuerdo con los cálculos del capítulo II), la formación de gotas es muy poco probable.

Debido a todos estos argumentos; la interpretación de la línea EHP-LO como proveniente de recombinación directa es difícil. Por lo tanto, nosotros asignamos la banda EHP-LO a una recombinación radiativa en un plasma de pares electrón-hueco asistida por la emisión de fonones LO.

Los argumentos que citamos a continuación, confirman esta interpretación:

- La banda EHP-LO se desplaza hacia energías más bajas cuando la potencia de excitación aumenta; de acuerdo con la reducción del gap que tiene lugar cuando aumenta la densidad de pares electrón-hueco.

- La cinética de la línea A-LO (especialmente para $\delta t > 400$ pseg.), es consistente con la formación transitoria de excitones a partir del plasma; cuya densidad decrece hasta depasar la densidad de Mott.

- La banda EHP-LO se detecta siempre en la región baja energía del proceso A-LO y desaparece en esta banda de manera muy similar a los resultados ya observados en semiconductores de gap indirecto [19].

III.4 ESPECTRO RESUELTO EN TIEMPO A EXCITACION MEDIA

Los espectros resueltos en tiempo de CdS y CdSe a excitación media, presentan las mismas características (Figuras 8 y 10); es decir:

- La línea EHP-LO cesa de ser detectada.

- Durante los primeros picosegundos que siguen a la excitación, la línea A-LO domina el espectro y después, va disminuyendo en intensidad al mismo tiempo que aparece la línea P que; finalmente, pasará a dominar el espectro.

- Además, a excitación más baja, la línea A-LO no se detecta y en cambio, se observan la línea P y una nueva banda M_D que a lo largo del tiempo, se desplaza hacia la línea I_2 situada a energía más alta.

Para poder interpretar correctamente la línea P, hemos realizado un estudio completo de los espectros de luminescencia de CdSe (Figuras 6,7,8,9) para diferentes potencias de excitación. Hay que señalar que, aunque las muestras presentan la misma luminescencia, la excitación necesaria para obtener un mismo espec-

(1) Generalmente, en las experiencias picosegundo se crean plasmas calientes [16, 17]. En nuestro caso, la temperatura del sistema electrón-hueco al principio ($\delta t < 400$ pseg.) de la cinética, puede estimarse a partir de la temperatura de los excitones formados mas tarde ($t > 500$ pseg.). A partir del análisis de A-LO, deducimos $T = 20^\circ\text{K}$ para $t = 500$ pseg. Por lo tanto, la estimación de $T_p > 30^\circ\text{K}$ para $t < 400$ pseg., es muy razonable [18].

tro, cambia de una muestra a la otra, lo cual explica las diferencias entre los espectros de las figuras 3 y 8; obtenidos para muestras diferentes.

El comportamiento simultáneo en cinética de las líneas P y A-LO en CdSe, no está en acuerdo (como veremos en el apartado A) con la interpretación de la línea P en términos de una colisión excitón-excitón o de un plasma electrón-hueco. Para explicar dicho comportamiento, proponemos la interpretación de la línea P en términos de una molécula biexcitónica.

Dicha interpretación está confirmada por el estudio en temperatura y en condiciones de baja excitación de la línea P en CdS (apartado B) y por el comportamiento simultáneo de las líneas P y M_D en CdS (apartado III.5).

III.4.A ESTUDIO EN FUNCION DE LA POTENCIA DE EXCITACION DE LA LINEA P EN CdSe

Comentario y discusión de los resultados experimentales

Figura 6: $P_m = 100 \text{ MW/cm}^2$. A lo largo de toda la cinética, sólo detectamos la línea P. Durante la relajación, la posición del máximo se desplaza 1,3 meV., hacia energías más altas y finalmente se estabiliza a 6843 Å.

Figura 7: $P_m = 175 \text{ MW/cm}^2$. La línea A-LO aparece 100 picosegundos después de finalizar la excitación, pero desaparece rápidamente. A partir de $t = 300 \text{ pseg.}$, sólo existe la línea P. Con relación a la figura 6, hay un pequeño desplazamiento hacia energías más bajas. Para $t > 900 \text{ pseg.}$, la posición del pico se estabiliza a 6848 Å.

Figura 8: $P_m = 200 \text{ MW/cm}^2$. La línea A-LO aparece enseguida y decrece más lentamente que en el caso anterior. Entre 200 y 300 pseg., la línea P crece y después, decrece lentamente. En la figura 11, se representan las cinéticas simultáneas de las líneas P y A-LO.

Figura 9: $P_m = 275 \text{ MW/cm}^2$. Aquí, la situación es más compleja, porque 100 pseg. después de la excitación, se observan simultáneamente las líneas A-LO y EHP-LO (estudiadas en III.3). La línea A-LO domina el espectro durante toda la cinética y desaparece sin desplazamiento. La línea P no se detecta.

Vemos que en función de la potencia de excitación (y por lo tanto, del calentamiento de la red), la formación; a lo largo de la cinética; de la línea P, es acelerada (figura 7), retardada (figura 8) o impedida (figura 9).

Otra observación importante es que, cuando las líneas P y A-LO pueden ser observadas simultáneamente, la línea P decrece más lentamente que la línea A-LO; más aún, crece cuando la línea A-LO decrece (figura 11).

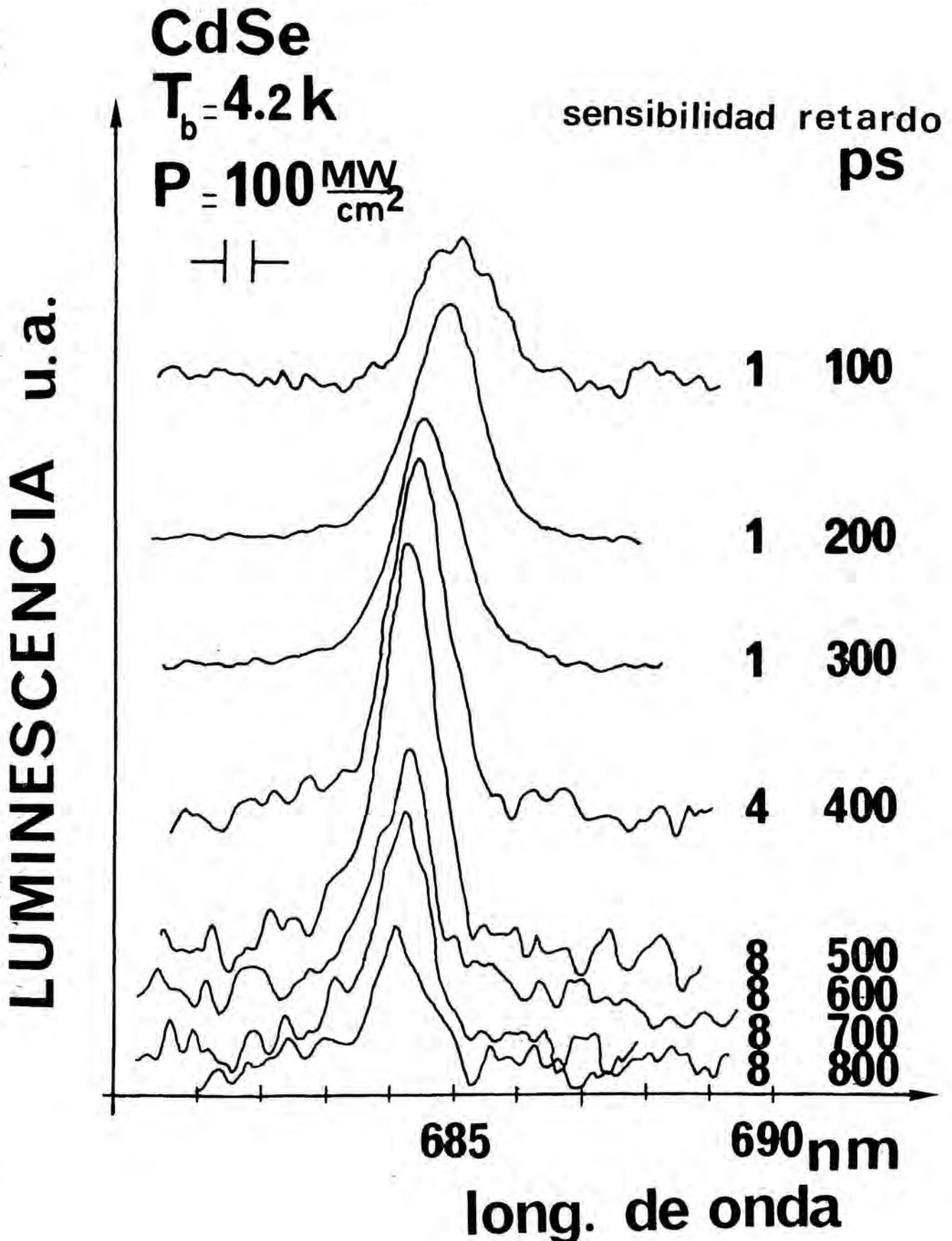


Figura 6: Cinética de la luminescencia de CdSe para $P_M = 100 \text{ MW/cm}^2$.

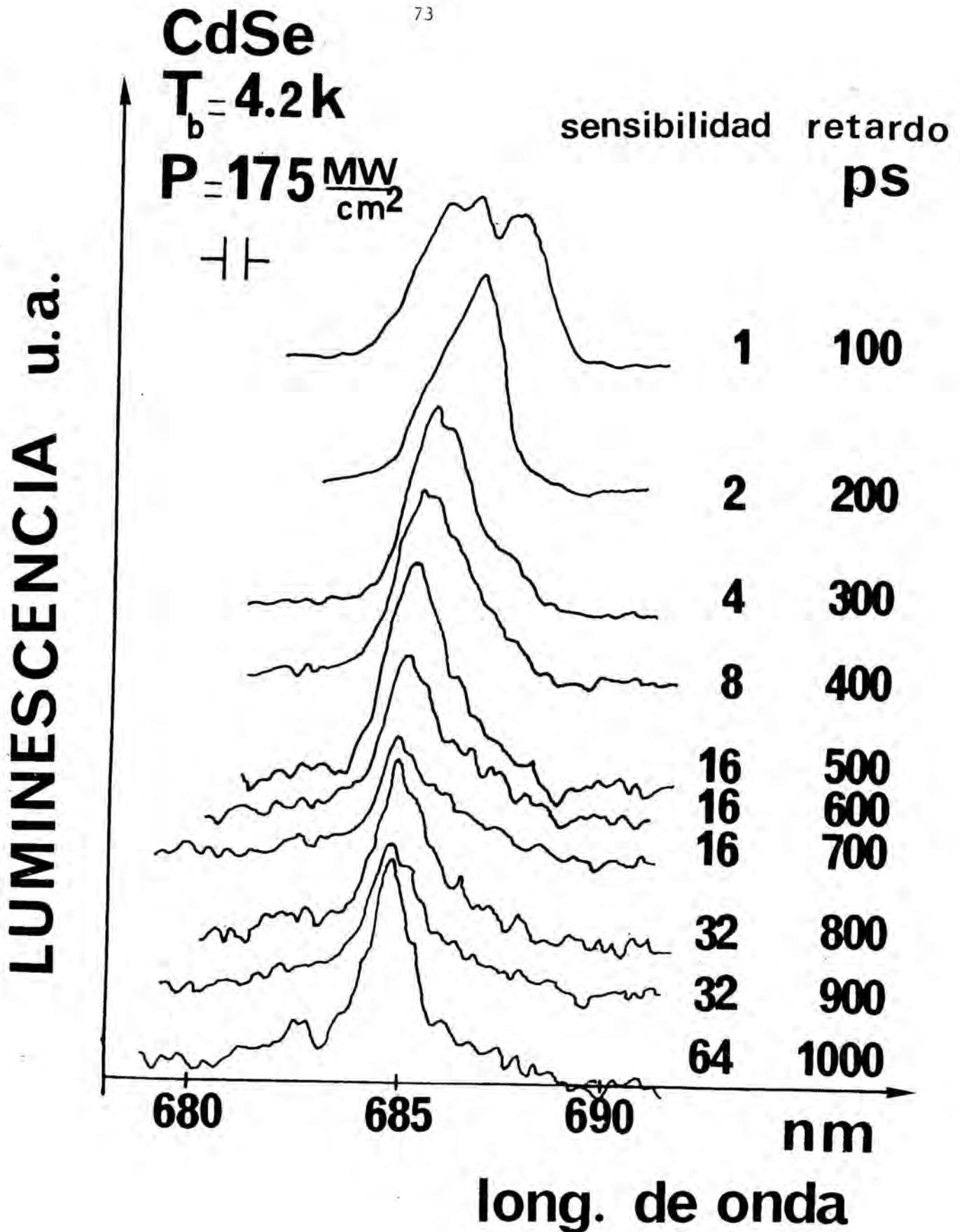


Figura 7: Cinética de la luminescencia de CdSe para $P_M = 175 \text{ MW/cm}^2$.

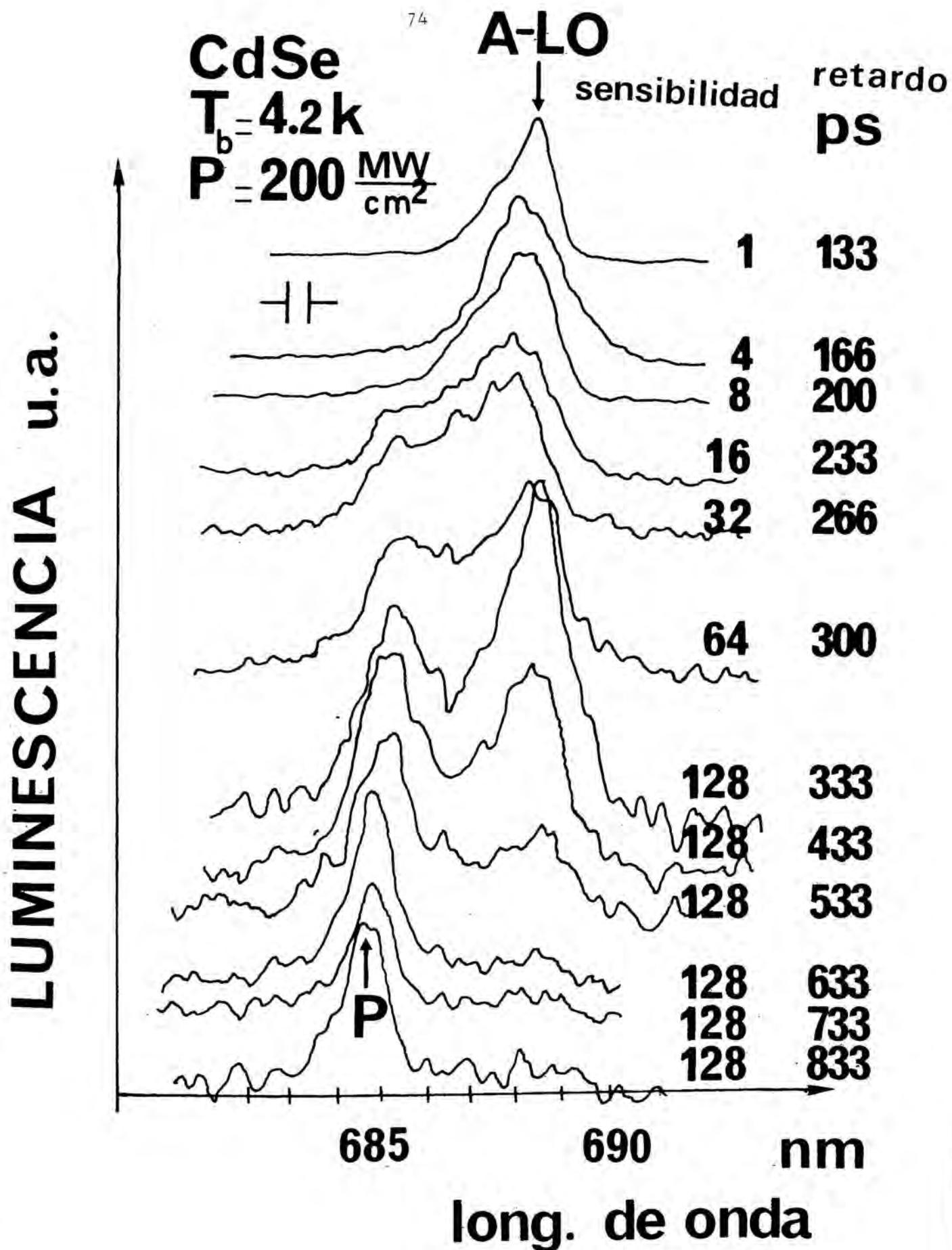


Figura 8: Cinética de la luminescencia de CdSe para $P_M = 200 \text{ MW/cm}^2$.

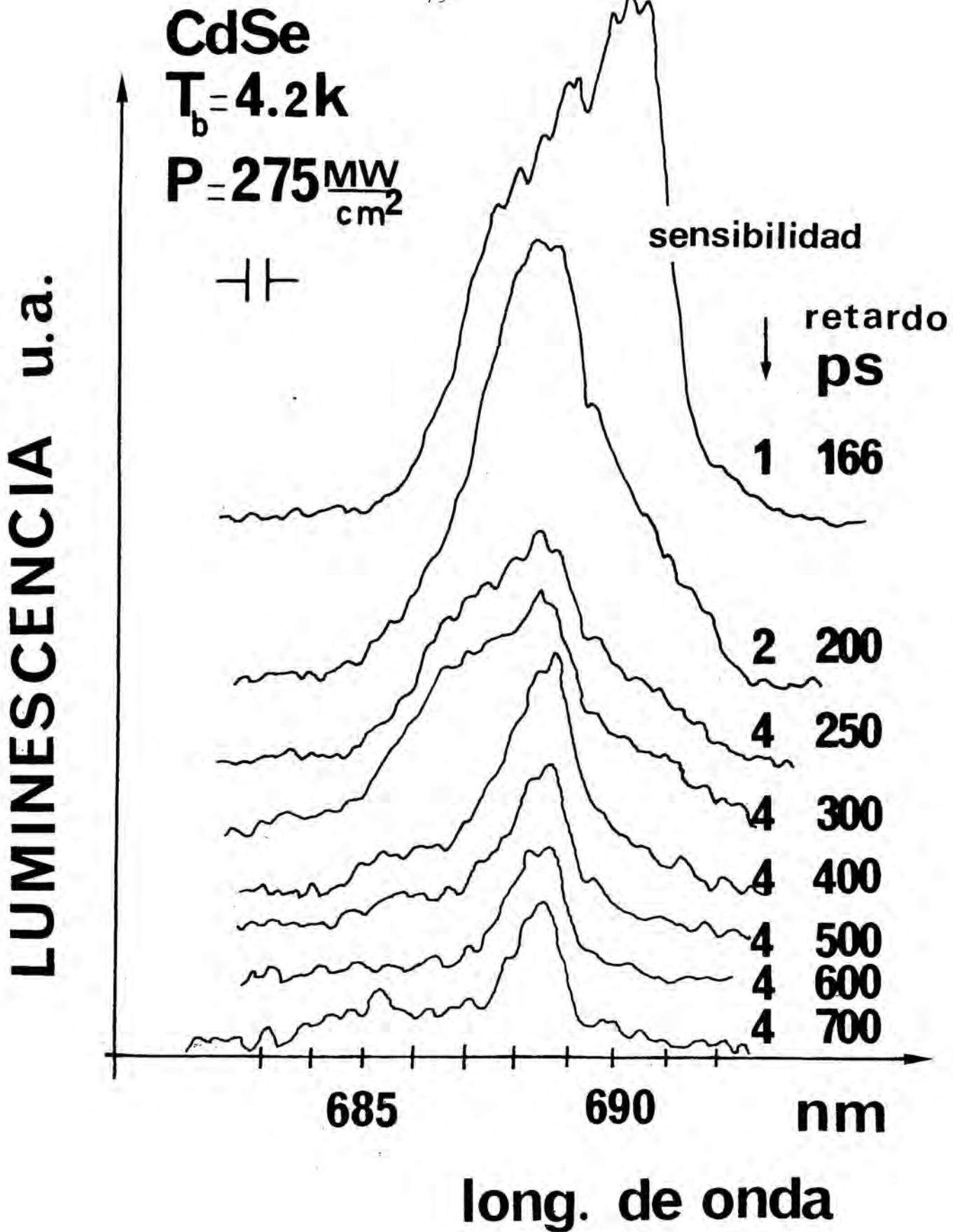


Figura 9: Cinética de la luminescencia de CdSe para $P_M = 275 \text{ MW/cm}^2$.

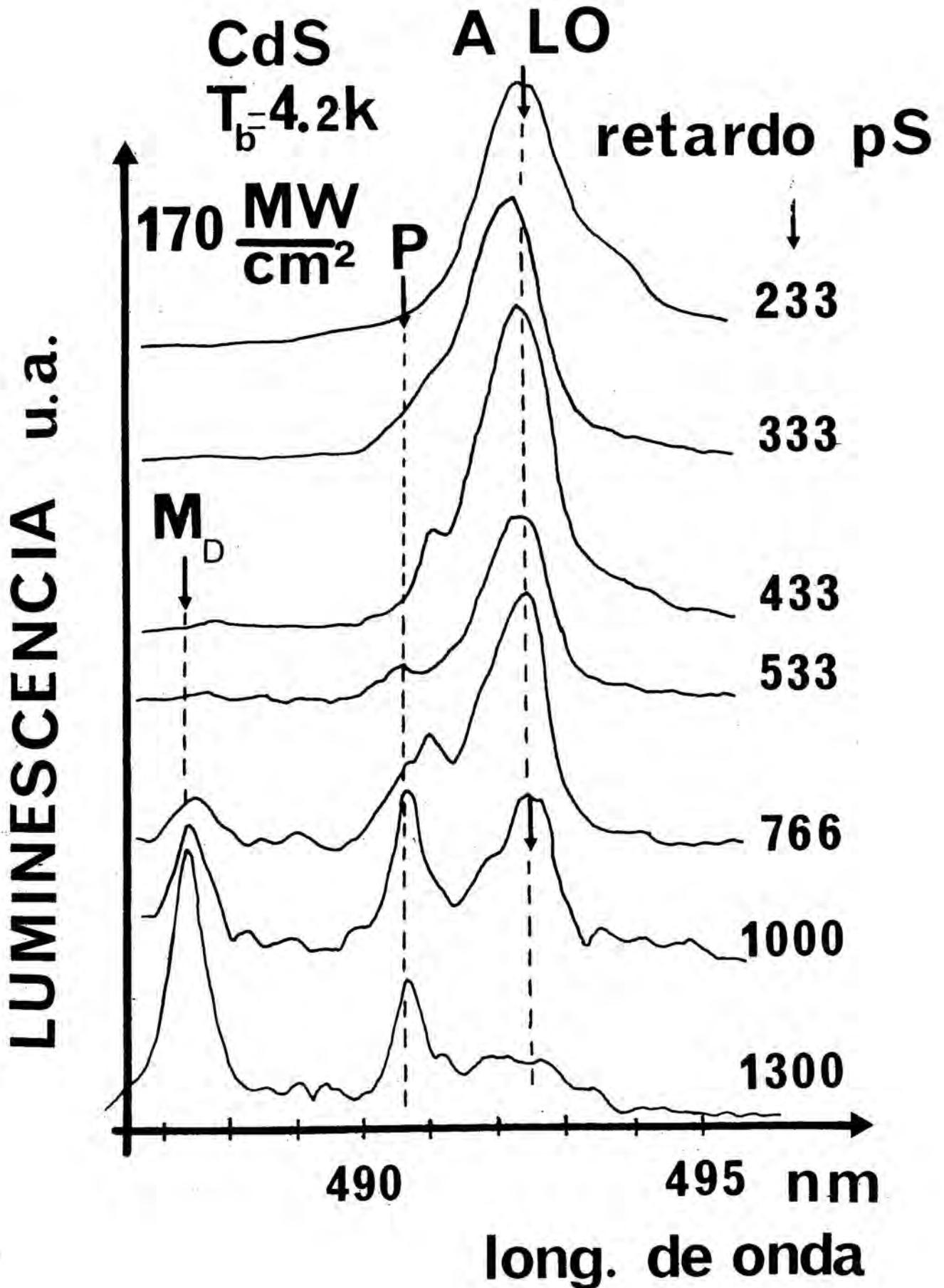


Figura 10: Cinética de la luminescencia de CdS a excitación media.

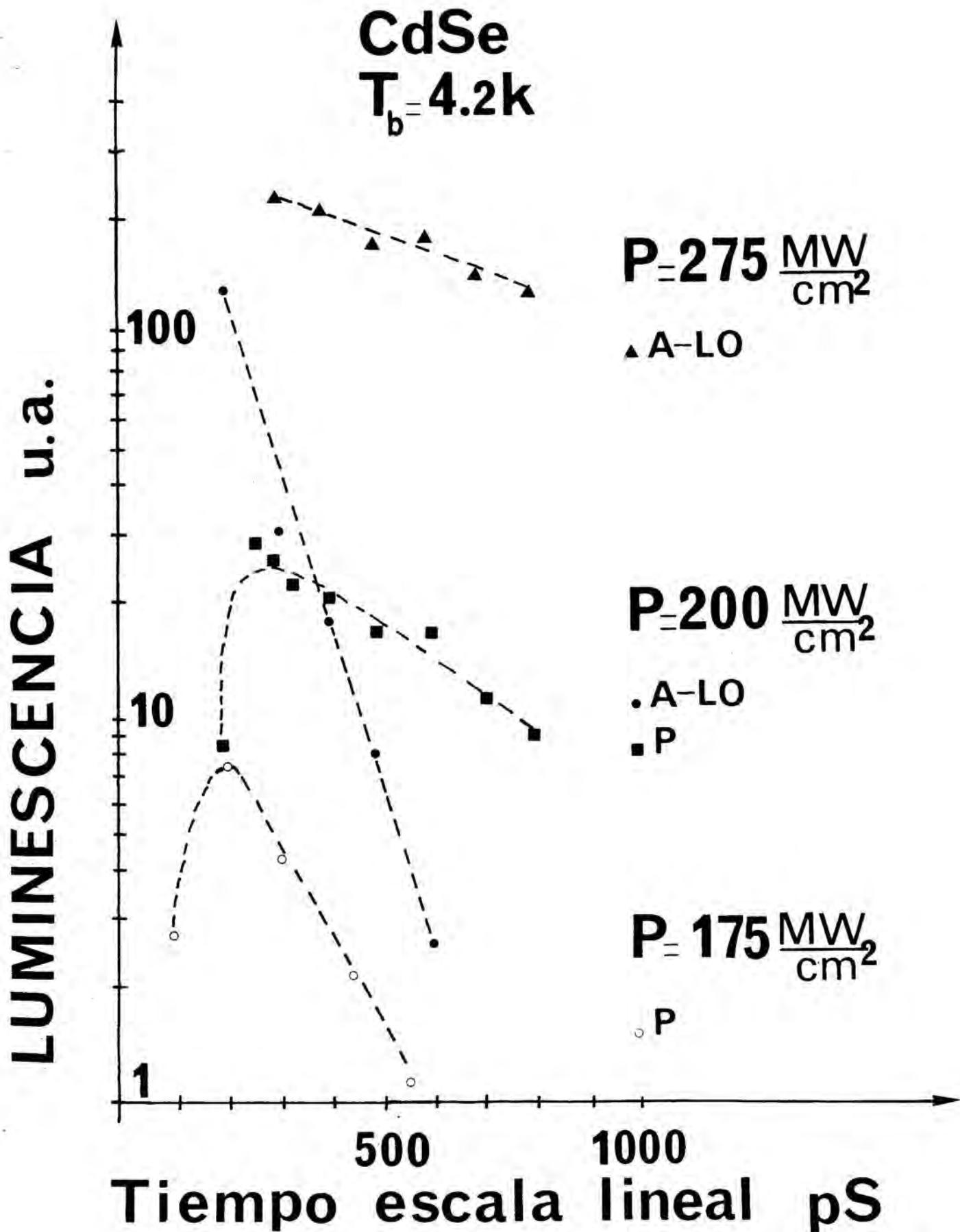


Figura 11: Evolución; en función del tiempo; del máximo de las líneas P y A-LO en CdSe para diferentes potencias de excitación.

Durante mucho tiempo, la línea P ha sido interpretada en términos de un proceso de colisiones excitón-excitón [20,21]. Sin embargo, los resultados obtenidos en experiencias más recientes [22,23] no concuerdan con esta interpretación.

En nuestras experiencias, las cinéticas simultáneas de las líneas P y A-LO tampoco pueden ser explicadas por este modelo. En efecto, según este modelo, la disminución de la línea P debería de ser más rápida que la de la línea A-LO; cosa que nunca ha sido observada⁽¹⁾ (figura 11). Por el contrario, al principio de la cinética, vemos que la línea P crece mientras que la línea A-LO decrece.

En conclusión; en nuestras condiciones experimentales, la línea P no es debida a un proceso radiativo de colisiones excitón-excitón; aunque ello no excluye la posibilidad de que tal mecanismo exista a más alta temperatura [24].

Examinemos ahora los modelos alternativos propuestos a menudo en los trabajos realizados a fuerte excitación.

1°) Recombinación radiativa de pares electrón-hueco en un plasma (EHP)

Si queremos explicar los resultados de nuestras experiencias mediante dicho modelo, nos encontramos con dos dificultades muy importantes:

- Los excitones se forman antes que el plasma (Ejemplo, cinética de la figura 8).

- Cuando se aumenta la potencia incidente, sólo se forman excitones y el plasma desaparece.

Sin embargo, el comportamiento general de nuestros espectros resueltos en tiempo, podría estar en acuerdo con una transición de fase. Por ello, vamos a estudiar un segundo modelo:

2°) Recombinación radiativa de pares electrón-hueco en las gotas (EHL)

En este caso, el enfriamiento del gas de excitones por debajo de la temperatura crítica, permite la condensación de los excitones en gotas; como se ha observado en Ge y en Si [25,26].

(1) Si la excitación fuera homogénea, la línea P debería desaparecer (en escala logarítmica) 3 veces más rápidamente que la línea A-LO (figura 11). Una eventual estimulación de la línea P, debería aumentar aún mucho más este efecto.

Cuando la excitación aumenta de $P_m = 100$ a 300 MW/cm^2 , la temperatura de la red (estimada según III.2) pasa de $T_R = 6,1$ a $9,7^\circ\text{K}$ que es mayor que la temperatura crítica del líquido. Ello permite explicar la disminución del porcentaje de excitones que condensan en gotas (figuras 6 a 9) y finalmente, la desaparición del líquido para $P_m = 275 \text{ MW/cm}^2$. En este modelo, la energía de ligazón de las gotas, deducida del límite alta energía de la línea P, es $\varphi = 12 \text{ meV}$; y la temperatura crítica es $T_{Cr} = 10^\circ\text{K}$.

Esta interpretación de la línea P como una luminescencia proveniente de un líquido, presenta dos inconvenientes:

- La anchura de la línea P depende fuertemente de las condiciones experimentales y varía a lo largo de la misma cinética (figura 12); lo cual está en desacuerdo con el modelo de recombinación de pares electrón-hueco en las gotas.

- A partir de nuestras experiencias, deducimos una energía de enlace $\varphi = 12 \text{ meV}$, que es mucho más importante que el valor teórico. En efecto, M. Roler y R. Zimmermann [27] encuentran $\varphi = 5 \text{ meV}$, mientras que Beni y Rice [14] encuentran que el estado ligado no es estable ($\varphi = -4 \text{ meV}$).

A continuación, presentamos una última interpretación; que es la que nos da una mejor explicación de nuestras experiencias de espectroscopía resuelta en tiempo.

3°) Transición radiativa del biexcitón en el estado fundamental Γ_1 hacia el excitón en el estado $n=2$

En este modelo, nuestras experiencias ponen en evidencia el enfriamiento del gas de excitones (cuya temperatura tiende a la de la red) y la formación de biexcitones. La disminución de la anchura de la línea P a lo largo de la relajación, proviene del enfriamiento de la población de biexcitones. Aunque la estimulación no esté bien caracterizada, hemos deducido la temperatura T_{biex} y la energía de ligazón E_{biex} del biexcitón a partir del ajuste de la forma de línea experimental con una función de Boltzmann. En realidad, para tener en cuenta el "damping" del biexcitón [28], hay que hacer el producto de convolución de la función boltzmaniana con una lorentziana; obteniendo la forma de línea siguiente (Anexo III):

$$I(h\nu) \propto \int_0^{\infty} \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\Gamma}{(E - \vartheta)^2 + \Gamma^2} dE \quad (9)$$

donde $\vartheta = h\nu_M - h\nu$; con $h\nu_M$ deducido a partir de la conservación de la energía en

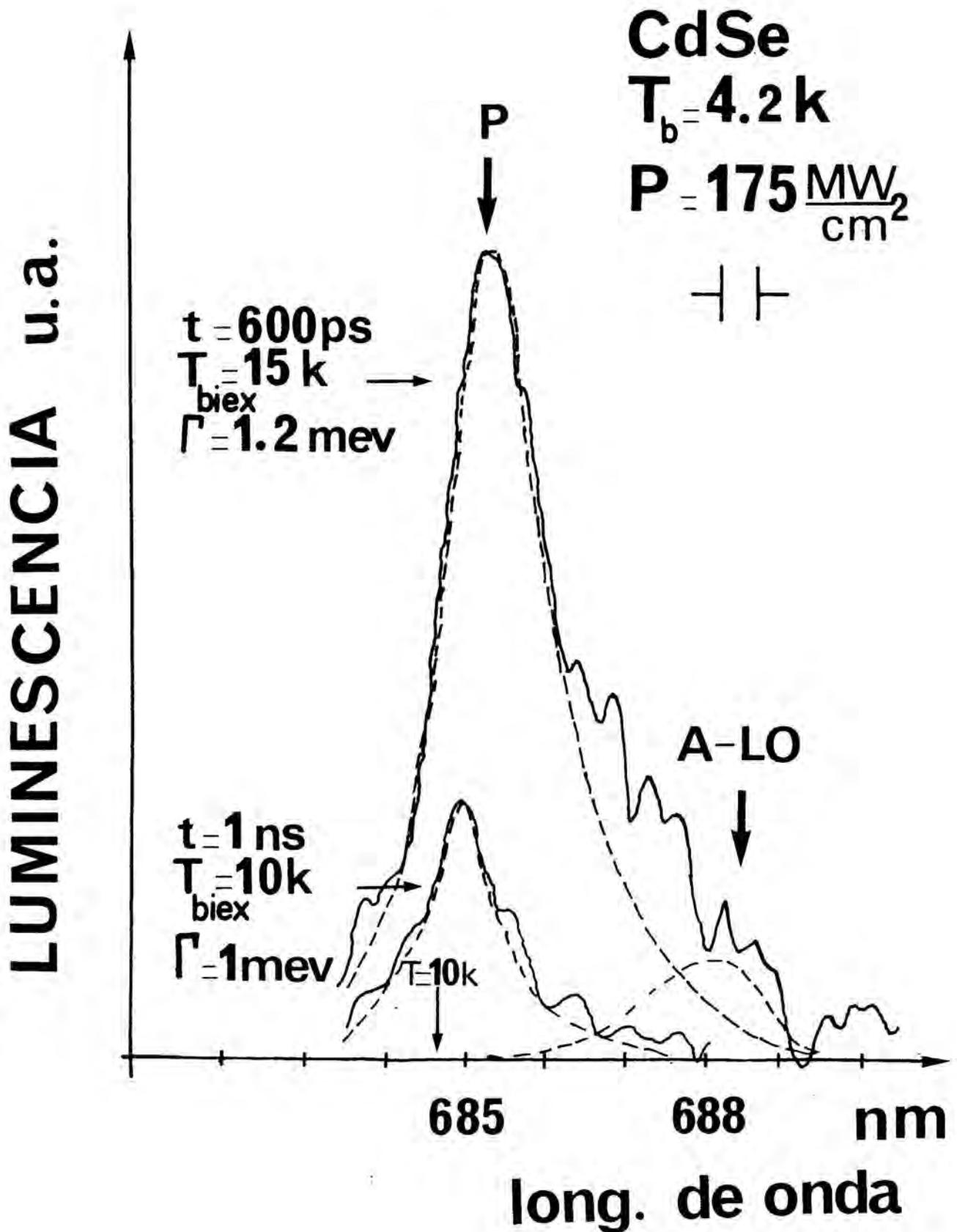


Figura 12: Ajuste de los espectros experimentales por medio del modelo de recombinación del biexcitón (línea a trazos). En el caso de $t = 600 \text{ ps}$, también se indica la contribución de A-LO.

la transición $(\Gamma_1)_{\text{biex}} \rightarrow h\nu + (\text{Exc})^{n=2}$ a $\vec{k}=0$ y dado por:

$$h\nu_M = E_g(T_R) - 2 E_{\text{ex}}^{n=1} + E_{\text{ex}}^{n=2} - E_{\text{biex}} \quad (10)$$

donde $E_g(T_R)$ es la banda prohibida a la temperatura de la red y $E_{\text{ex}}^{n=1}$ es la energía de ligazón del excitón $1 S_T$ ($E_{\text{ex}}^{n=1} = 15,7$ meV.) [30].

A continuación, se hace el producto de convolución de $I(h\nu)$ con una función rectangular de anchura $2a$ para tener en cuenta la poca resolución de nuestras experiencias. Finalmente, los espectros experimentales se ajustan por medio de (Anexo III):

$$I(h\nu) \propto \int_0^{\infty} dE \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{1}{2a} \left\{ \arctg\left(\frac{E - \theta + a}{\Gamma}\right) - \arctg\left(\frac{E - \theta - a}{\Gamma}\right) \right\} \quad (11)$$

donde $2a$ es el ensanchamiento de la línea debido al monocromador (aquí, $2a = 1,32$ meV.).

La determinación precisa del par $(E_{\text{biex}}, \Gamma)$ que, en principio, es independiente de las condiciones experimentales, es de hecho delicada [8]. La figura 12 nos muestra que es posible ajustar la forma de la línea dada por este modelo con nuestros espectros resueltos en tiempo.

Así, para $t = 1$ nseg. deducimos $T_{\text{biex}} = 11^\circ\text{K}$ y $\Gamma = 1$ meV. Si admitimos una temperatura idéntica para la red ($T_R = 11^\circ\text{K}$, en acuerdo con la estimación efectuada a partir de la fórmula 3), podemos utilizar para la energía del excitón $1 S_T$, el valor $1,824$ eV [11]. Este dato, junto con el valor alta energía $h\nu_M$ de la luminiscencia del proceso P, permite deducir (a partir de la fórmula 10):

$$E_{\text{biex}} = 1,6 \text{ meV.}$$

La principal incertidumbre proviene del mal conocimiento de $E_{\text{ex}}^{n=1}$, deducido de [29].

Para $t = 600$ pseg., y por el mismo método, deducimos $T_{\text{biex}} = 15^\circ\text{K}$, $\Gamma = 1,2$ meV. y $E_{\text{biex}} = 1,6$ meV. El mal ajuste de la curva en la región situada alrededor de 6880 \AA , es debido a la contribución de la línea A-LO; como vemos en la figura 12. La energía de ligazón encontrada está en acuerdo con el valor experimental determinado por B.S. Razbirin [23] y con el valor teórico dado por D. Akimoto y E. Hanamura [30].

Nuestro ajuste muestra que los biexcitones se forman a partir de excitones calientes y que las distribuciones de excitones y biexcitones están termalizadas

con la red al cabo de 1 nseg. La figura 7 muestra que la temperatura del biexcitón pasa de 15°K a 11°K en 400 pseg. y la figura 3 nos indica que el gas de excitones se enfría de 18 a 12°K en 1 nseg.

Cuando se aumenta la excitación de $P_m = 175 \text{ MW/cm}^2$ a $P_m = 275 \text{ MW/cm}^2$, se reduce fuertemente la formación de biexcitones; llegando finalmente a ser suprimida (Ver figuras 6 a 9). Nosotros atribuimos este comportamiento a dos causas:

1) El calentamiento de la red es más importante a $P_m = 275 \text{ MW/cm}^2$ y por ello, la temperatura excitónica es más elevada a lo largo de la cinética. Nosotros hemos estimado que $T_R = 11^\circ\text{K}$ a 175 MW/cm^2 y $T_R = 16^\circ\text{K}$ a 275 MW/cm^2 . En este último caso, la temperatura tiende a este valor de 16°K a lo largo de la cinética; la energía de ligazón del excitón que hemos determinado experimentalmente ($E_{\text{biex}} = 1,6 \text{ meV.}$) es, entonces, igual a $k_B T_R$. Ello nos hace pensar que para $T_R \approx 16^\circ\text{K}$, el porcentaje de formación de biexcitones a partir de excitones será pequeño a causa de la disociación térmica de los biexcitones.

2) La existencia de una interacción repulsiva entre los excitones a fuerte densidad. En nuestras experiencias, para $175 \text{ MW/cm}^2 < P < 300 \text{ MW/cm}^2$, el gas de excitones es muy denso, y próximo a la densidad de Mott; como puede observarse en el espectro de la figura 9 (presencia en dicho espectro de la línea EHP-LO, analizada en el apartado: III.3). Cuando la potencia incidente aumenta de 175 a 275 MW/cm^2 , la densidad de pares electrón-hueco creados pasa de $n_M/4$ a n_M . En tales condiciones, la interacción excitón-excitón es repulsiva en los semiconductores polares [31]; de manera que los estados ligados no se pueden formar. Entonces, el coeficiente de formación del biexcitón es nulo y ello explica el por qué no se observa la línea P.

III.4.B ESTUDIO DE LA DEPENDENCIA EN TEMPERATURA DE LA LÍNEA P EN CdS

Como complemento a estos experimentos picosegundo, hemos estudiado; por medio de técnicas nanosegundo; la dependencia en temperatura de la línea P, cuando la muestra es excitada mediante un laser de N_2 ($P = 2,5 \text{ KW/cm}^2$).

Como vemos en la figura 13, a estas bajas potencias de excitación, la línea P desaparece cuando $T = 30^\circ\text{K}$. Este resultado, difiere del obtenido por otros autores [30] para una potencia de excitación mayor.

La energía de disasociación de la línea P deducida a partir de la figura 13, es de $2 \text{ meV.} < E < 3 \text{ meV.}$ y es mucho menor que la energía de disasociación del electrón en las colisiones excitón-excitón radiativas ($E = 31 \text{ meV.}$).

Esta dependencia en temperatura nos aporta un argumento adicional contrario a la interpretación de la línea P como debida a una colisión excitón-excitón y favorable; en cambio; a nuestro modelo de una recombinación radiativa del biex-

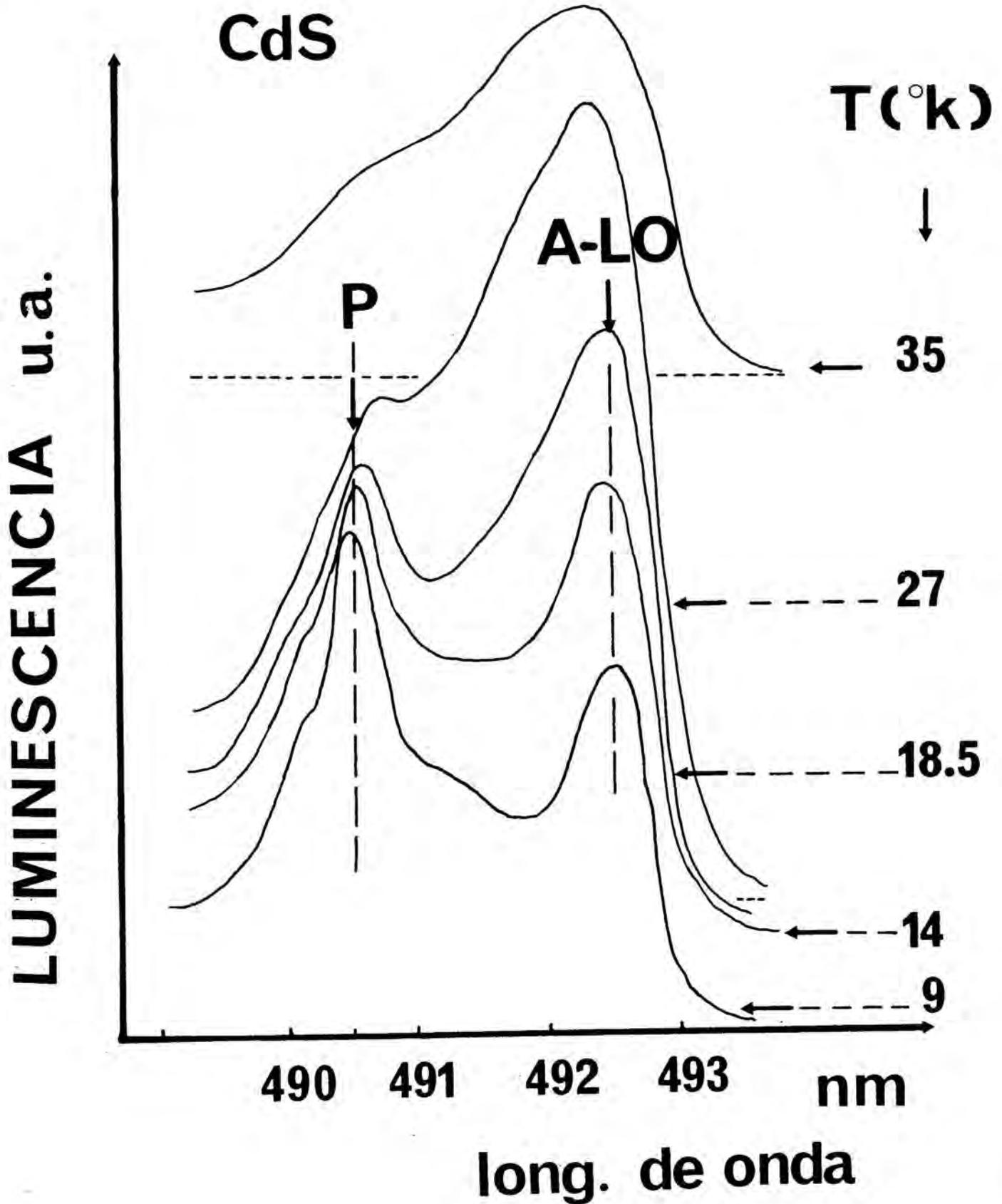


Figura 13: Evolución de la línea P en función de la temperatura.

citón pasando a un estado 2P del excitón.

El último argumento para confirmar nuestra interpretación de la línea P, necesita de un previo análisis de los resultados obtenidos a baja excitación para CdS.

III.5 ESPECTRO RESUELTO EN TIEMPO A BAJA EXCITACION

Aunque antes le hayamos calificado como espectro a excitación media, empezaremos este apartado comentando el espectro de la figura 10 ($P = 170 \text{ MW/cm}^2$); porque en él empieza a aparecer la línea llamada M_D (D de dinámica) que va a dominar los espectros de CdS a baja excitación.

En esta figura, vemos que la línea M_D aparece en la región $4870 \text{ \AA} < \lambda < 4875 \text{ \AA}$, y en el transcurso de la cinética, se desplaza hacia la línea I_2 ; situada a energía más alta. A tal valor de la potencia de excitación, la intensidad de la línea M_D es constante durante un gran intervalo de tiempo δt ($\delta t > 800 \text{ pseg.}$); al mismo tiempo que la línea P decrece fuertemente. Este comportamiento será discutido más tarde (figura 14).

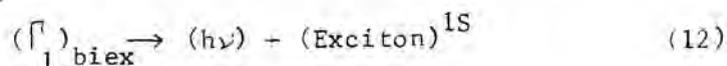
Con una potencia de excitación todavía más baja ($P = 100 \text{ MW/cm}^2$), observamos sucesivamente (figura 15):

1) Una banda fuertemente estimulada situada a $4880 \text{ \AA} < \lambda < 4900 \text{ \AA}$ y que desaparece rápidamente cuando $\delta t > 266 \text{ pseg.}$ La interpretación de dicha banda por medio de técnicas de luminescencia es muy difícil debido a la estimulación; y serían necesarias otras experiencias complementarias (ganancia-absorción) para caracterizar de manera precisa el proceso que la provoca.

2) La formación de la línea M_D , que no cesa de disminuir significativamente a lo largo de la cinética (en contraste con el comportamiento observado a excitación mayor) y que se desplaza hacia la línea I_2 ; hasta confundirse con ella al final de la cinética ($\delta t > 1800 \text{ pseg.}$ en la figura 16).

Discusión de los resultados obtenidos a baja excitación

Los resultados encontrados, no sostienen la primera interpretación propuesta de la línea M_S como debida a la recombinación radiativa de un biexcitón [8,9]; según el proceso:



y; como veremos; también está en contra de la interpretación de la línea P como debida a colisión excitón-excitón.

LUMINESCENCIA u.a.

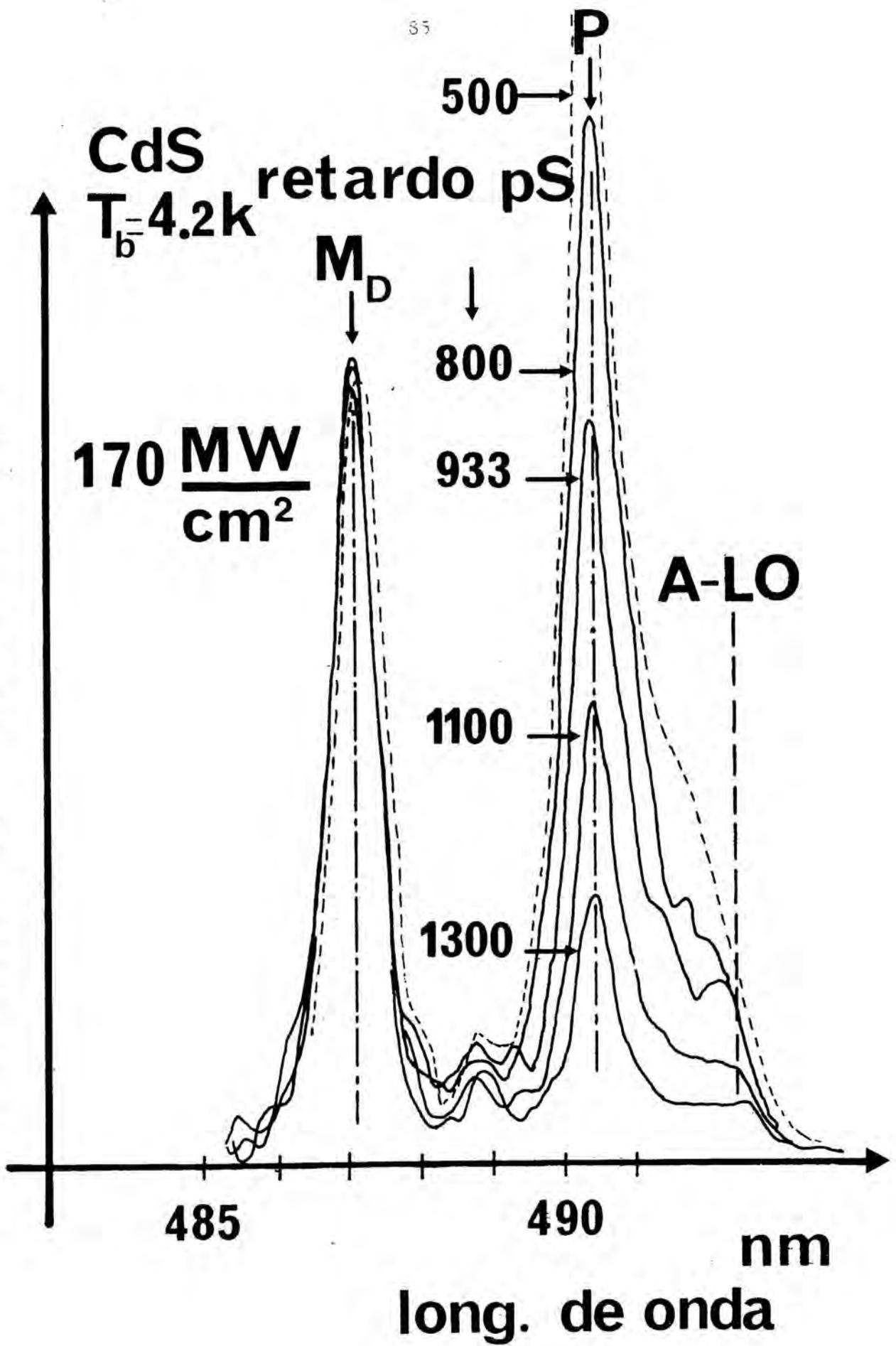


Figura 14: Cinética de la luminescencia de CdS para $P_M = 170 \text{ MW/cm}^2$.

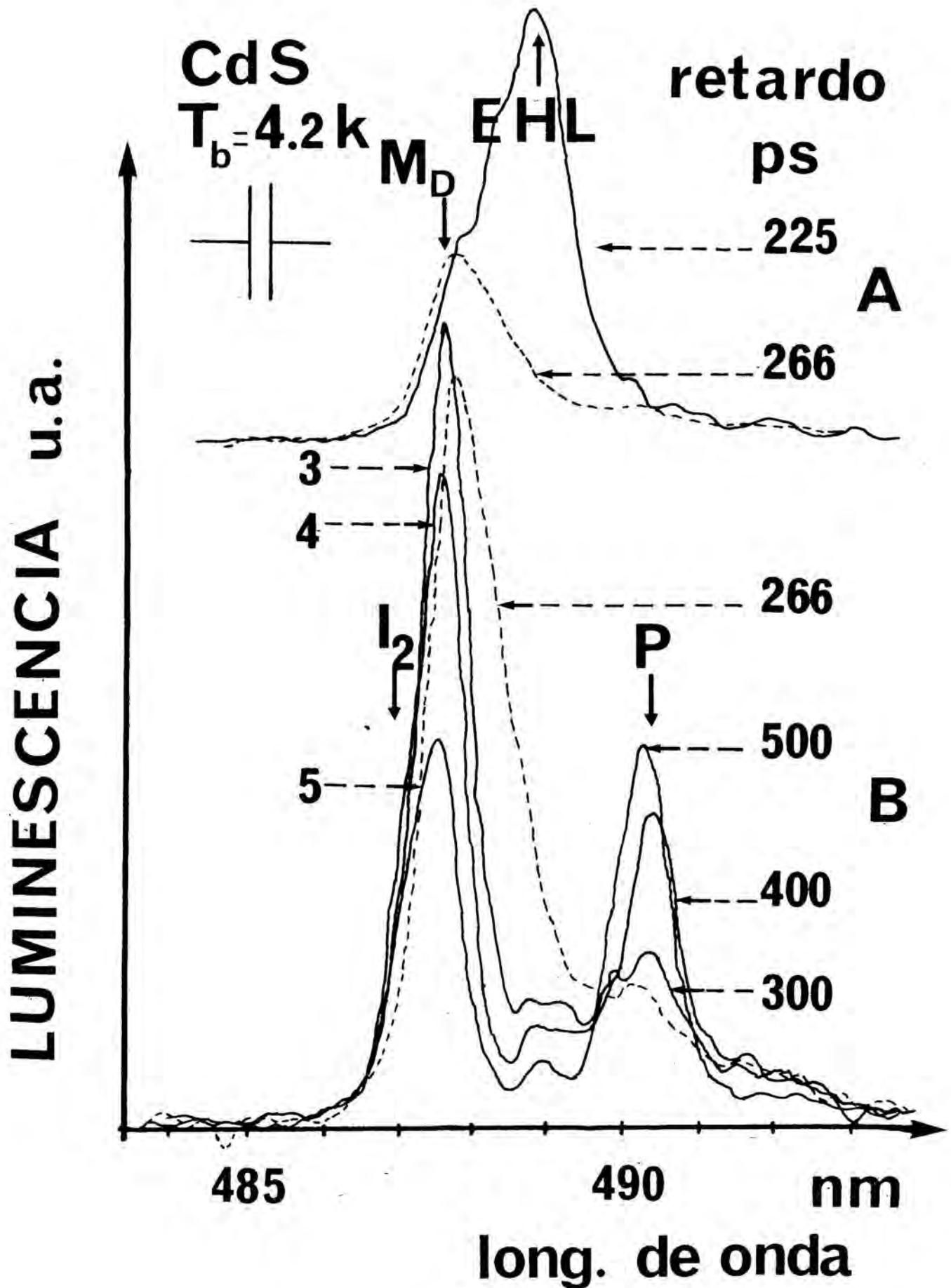


Figura 15: Cinética de la luminescencia de CdS para $P_M = 100 \text{ MW/cm}^2$.

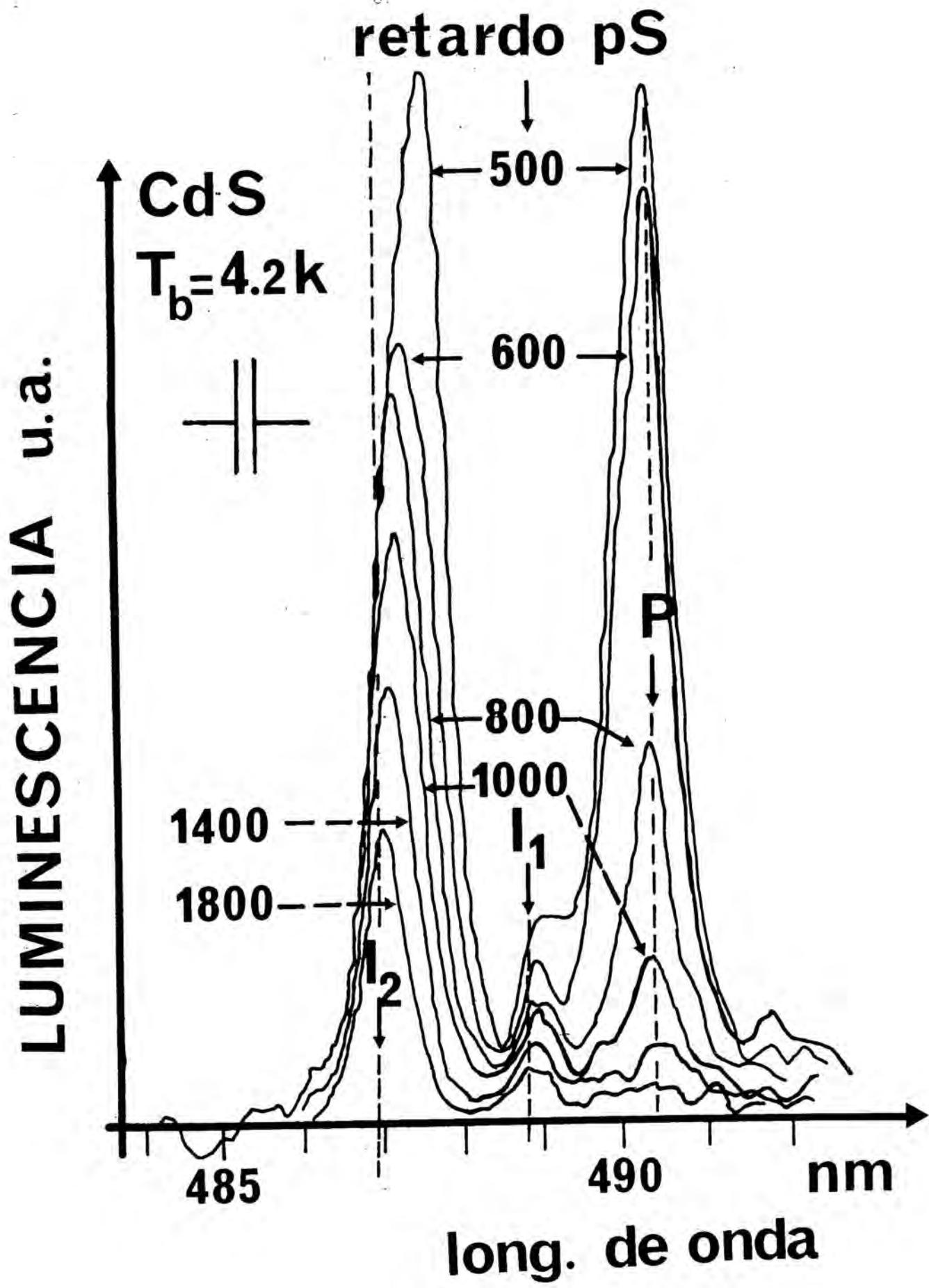


Figura 16: Cinética de la luminescencia de CdS para $P_M = 100 \text{ MW/cm}^2$.

En nuestras experiencias, hemos obtenido los siguientes resultados:

1) En espectroscopía resuelta en tiempo (figuras 15 y 16), la forma de la línea M_D no puede ajustarse nunca mediante la formula standard propuesta para describir la luminescencia proveniente de una recombinación biexcitónica (Anexo III):

$$I(h\nu) \propto \sqrt{E_{\text{ex}} - E_{\text{biex}} - h\nu} \exp\left(-\frac{E_{\text{ex}} - E_{\text{biex}} - h\nu}{k_B T}\right)$$

Sin embargo, hay que señalar que en espectroscopía integrada en tiempo, dos diferentes líneas "fantasmas" (I_2 y M_S) podrían ser detectadas debido al desplazamiento dinámico de la línea M_D . En estas condiciones, la línea M_S podría ser ajustada por medio de la ecuación 12; aunque la espectroscopía resuelta en tiempo demuestra que este resultado no tiene ningún fundamento, ya que la línea M_S no tiene existencia propia sino que es el resultado de la integración en el tiempo del desplazamiento dinámico de la línea M_D .

Por lo tanto, hay que poner en duda los argumentos basados en el análisis de la forma de la línea M_S por medio de experimentos nanosegundo(y además, con excitación a un fotón⁽¹⁾).

En conclusión, nuestro análisis dinámico de la forma de la línea M_D está en contradicción con la interpretación de dicha banda como debida a la recombinación radiativa de un biexcitón.

2) La dinámica simultánea de las líneas P y M_D (figuras 15 y 16) no puede describirse por las ecuaciones de conservación de los biexcitones acoplados con excitones, dada por:

$$\frac{dn_{\text{biex}}}{dt} - \frac{n_{\text{biex}}}{\tau_{\text{biex}}} = \gamma n_{\text{ex}}^2 \quad (13)$$

donde n_{biex} es la densidad de biexcitones, τ_{biex} es el tiempo de vida del biexcitón, n_{ex} es la densidad de los excitones y γ es el coeficiente de ligazón del excitón en biexcitones.

A partir de esta ecuación, donde los biexcitones se forman por medio de una colisión excitón-excitón, se deduce la siguiente relación:

$$\Phi_M(t) = C \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right) \int_0^t \Phi_P(\lambda) \exp\left(-\frac{\lambda}{\tau_b}\right) d\lambda \quad (14)$$

(1) Ver Introducción.

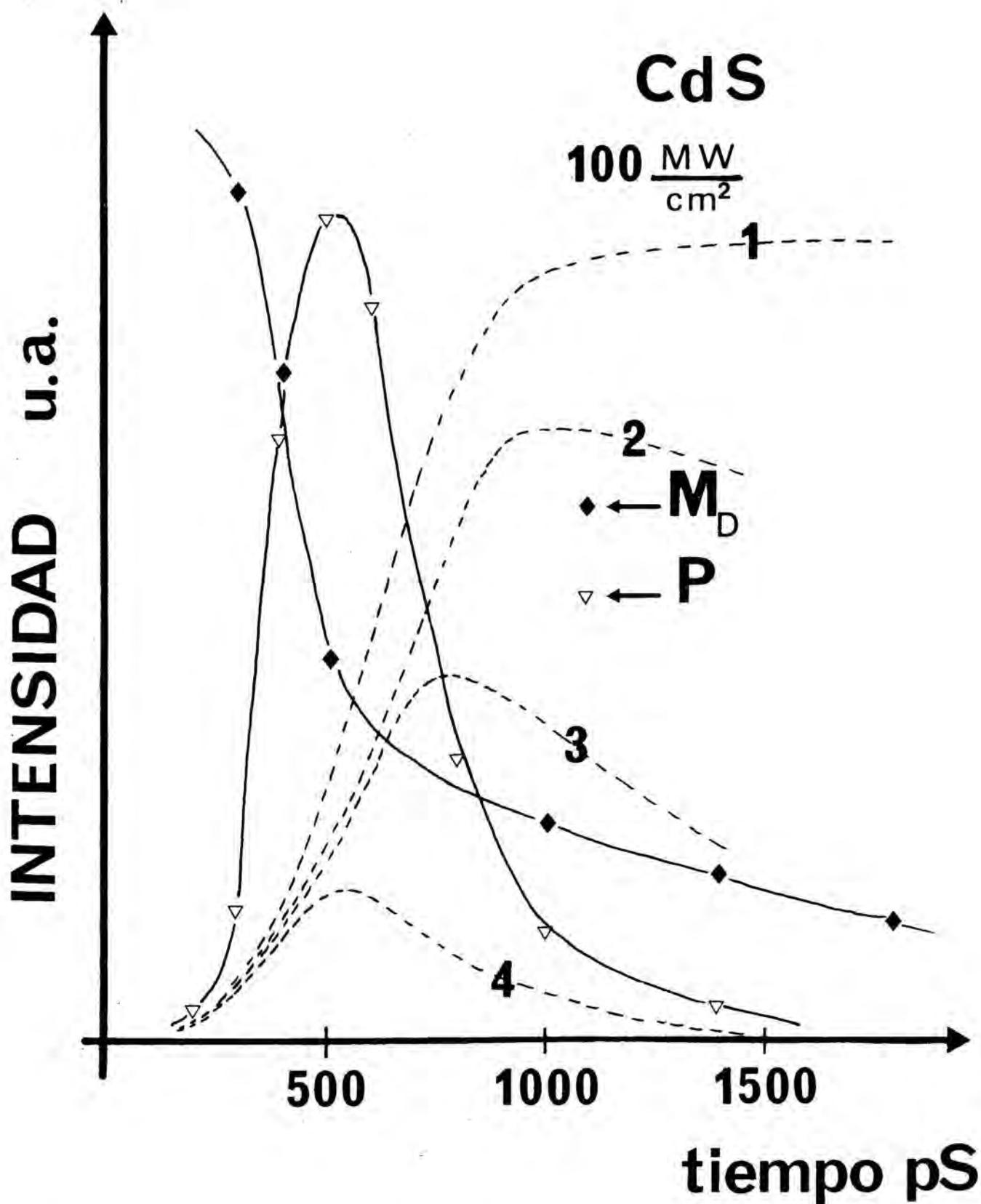


Figura 17: Evolución; en función del tiempo; del máximo de las líneas P y M_D en CdS. Las líneas a trazos indican el comportamiento que tendría la línea M_D si ella proviniera de una recombinación de biexcitones y la línea P de un proceso de colisión de excitones. Los datos de las diferentes líneas, son:
 1) $\tau_{\text{biex}} = \infty$; 2) $\tau_{\text{biex}} = 3 \text{ ns.}$; 3) $\tau_{\text{biex}} = 1 \text{ ns.}$ 4) $\tau_{\text{biex}} \ll 1 \text{ ns.}$

donde Φ_M es la luminescencia del biexcitón (suponiendo que la línea M_D esté en acuerdo con el proceso descrito en la fórmula 12) y Φ_P es la luminescencia de las colisiones excitón-excitón (si la línea P correspondiera a tal proceso de colisiones).

El punto fundamental es que, si sustituimos en $\Phi_P(t)$ de la fórmula 14 la cinética experimental de la línea P, no encontramos nunca el comportamiento experimental de la línea M_D . Así, si a partir de los resultados de la figura 16 (donde la banda P aumenta uniformemente durante los primeros 500 pseg.) calculamos; por medio de la fórmula 14; el comportamiento de $\Phi_M(t)$, obtenemos un aumento de la luminescencia $\Phi_M(t)$ en contradicción con los resultados experimentales (figura 17). Por lo tanto, concluimos que la interpretación de las líneas P y M_D según el modelo de recombinación de colisiones excitón-excitón y de biexcitones, respectivamente, no es consistente con nuestros resultados experimentales.

Sin embargo, todas estas dificultades para explicar nuestros resultados desaparecen si asignamos la línea M_D a procesos de alta excitación asociados con estados donores (poliexcitones ligados a I_2) y la línea P al proceso ya enunciado en el apartado III.4. En tal interpretación, no existe ninguna ecuación restrictiva del estilo de la ecuación 13 que conecte las líneas M_D y P entre sí, y que conduzca a cinéticas "teóricas" que estén en conflicto con el comportamiento observado experimentalmente.

Veamos ahora como la interpretación de M_D en términos de poliexcitones atrapados en centros donores, permite explicar las cinéticas observadas:

- A alta excitación, y debido a la gran eficiencia que tienen las trampas en los materiales del grupo II-VI, los sitios vacantes existentes en los centros donores pueden llegar a saturarse dando lugar a una luminescencia casi-estacionaria; como hemos observado experimentalmente (figura 14; durante 1 nseg. no hay cambio en la intensidad de la línea M_D).

- A excitación más baja, no hay saturación y la línea M_D desaparece con un tiempo de caída del orden de 1,4 nseg., muy próximo al valor obtenido para I_2 en CdS [33]. Además, debido a la desaparición de poliexcitones que tiene lugar durante la relajación, la línea M_D se desplaza y, finalmente, acaba por situarse exactamente en la posición de la línea I_2 .

Cuando $\int t > 400$ pseg. y debido a que ya hay muchos donores ocupados, puede aparecer la línea P debida al biexcitón.

III. 6 CONCLUSION

En este capítulo, hemos presentado una serie de experiencias de fotoluminiscencia realizadas mediante el empleo de técnicas picosegundo y reuniendo una serie de condiciones experimentales (excitación homogénea, haz laser de dimensiones reducidas, espectroscopía resuelta en tiempo) que nos han permitido clarificar las controversias existentes sobre la interpretación de las líneas que aparecen en el espectro de luminiscencia de los semiconductores II-VI.

A partir de nuestros resultados experimentales, hemos estudiado los siguientes problemas:

1) El calentamiento de la red y la cinética de la temperatura de las casi-partículas del sistema electrón-hueco (excitón, biexcitón, plasma ...) bajo el efecto de una excitación picosegundo. Hemos mostrado que las casi-partículas se termalizan con la red en el nanosegundo que sigue a la excitación.

2) La renormalización del gap y el coeficiente de ganancia-absorción en los procesos directos o asistidos por fonón LO. Nuestros resultados muestran que a fuerte excitación, aparece una banda de luminiscencia que interpretamos como debida a la recombinación radiativa de un plasma de pares electrón-hueco asistida por la emisión de fonones ópticos.

3) Análisis de la línea P. Dicho análisis nos ha conducido a abandonar la interpretación de la línea P en términos de colisiones excitón-excitón y a reforzar la idea de que dicha línea es debida a la recombinación radiativa de un biexcitón según el modelo $(\Gamma_1)_{\text{biex}} \rightarrow h\nu + (\text{Exc.})^{n=2}$. Aplicando dicho modelo, hemos deducido una energía de ligazón del biexcitón de $E_{\text{biex}} = 1,6 \text{ meV}$.

Los argumentos que nos han conducido a adoptar este modelo, son:

- La cinética simultánea de las líneas P y A-LO.
- El estudio de la forma de la línea P.
- El estudio del comportamiento de la línea P en función de la temperatura.
- La cinética simultánea de las líneas P y M_D .

4) Dinámica de la línea M_D . Hemos mostrado que, aunque en experiencias de tiempo integrado puedan observarse dos líneas ficticias (I_2 y M_D); en realidad, sólo existe el desplazamiento dinámico de una sola línea M_D . Dicha línea no puede ser interpretada nunca en términos de la recombinación de un biexcitón y nosotros proponemos un modelo basado en la recombinación radiativa de poliexcitones atrapados por átomos donores.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO III

- 1 H. SAITO, M. HAYASHI, S. SHIONOYA
Solid State Comm. 24, 837, (1977)
- 2 T. DALY, H. MAHR
Solid State Comm. 25, 323, (1978)
- 3 N. VOLOVIK, M. STRASHINOVA
Sov. Phys. Solid State 20, 94, (1978)
- 4 N.X. AKAPIAN, E. GROSS, B.S. RAZBIRIN
Sov. Phys. J.E.T.P. Letters 12, 251, (1970)
- 5 M. PUGNET, A. CORNET, J. COLLET, M. BROUSSEAU, B.S. RAZBIRIN, G. MICHAÏLOV
Solid State Com. 36, 85, (1980)
- 6 J. COLLET, M. PUGNET, A. CORNET, M. BROUSSEAU, B.S. RAZBIRIN, G. MICHAÏLOV
Phys. Stat. Solidi (b) 103, 367, (1980)
- 7 M. PUGNET, J. COLLET, A. CORNET
Solid State Com. 38, 531, (1981)
- 8 R. PLANEL, C. BENOIT A LA GUILLAUME
Phys. Rev. B 15, 1192, (1977)
- 9 S. SHIONOYA, H. SAITO, E. HANAMURA, O. AKIMOTO
Solid State Com. 12, 223, (1973)
- 10 C.F. CLINE, H. DUNEGAN, G.W. HENDERSEN
J. of Appl. Physics 38, 1944, (1967)
- 11 V.A. ABRAMOV, S.A. PERMOGOROV, B.S. RAZBIRIN, A.I. EKIMOV
Phys. Stat. Solidi 42, 627, (1970)
- 12 S.M. KOGAN
Sov. Phys. Solid State 4, 1813, (1963)
- 13 M. GRYNBERG
Phys. Stat. Solidi 27, 255, (1968)
- 14 G. BENI, T.M. RICE
Phys. Rev. B 18, 768, (1978)
- 15 J. SHAH, R.F. LEHENY, W. WIEGMANN
Phys. Rev. 16, 1577, (1977)
- 16 R.F. LEHENY, J. SHAH, R.L. FORK, C.V. SHANK, A. MIGUS
Solid State Com. 31, 809, (1979)
- 17 D. VON DER LINDE, D. KUHL, K. LAMBRICH
Phys. Rev. Letters 42, 1090, (1979)

- 18 S. TANAKA, H. KOBAYASHI, H. SAITO, S. SHIONOYA
Journal of Phys. Soc. of Japan 49, 1051, (1981)
- 19 A.F. DITE, V.G. LISENKO, V.B. TIMOFEEV
Physica Status Solidi (b) 66, 53, (1974)
- 20 C. BENOIT A LA GUILLAUME, J.M. DEBEVER, F. SALVAN
Phys. Rev. 117, 567, (1969)
- 21 H. KURODA, S. SHIONOYA
Journal of Phys. Soc. of Japan 36, 476, (1974)
- 22 K. BOHNERT, G. SCHMIEDER, S. EL DESSUKI, C. KLINGSHRIN
Solid State Com. 27, 295, (1978)
- 23 B.S. RAZBIRIN, I.N. URAL'TSEV, G.V. MICHAILOV
Solid State Com. 25, 799, (1978)
- 24 G.A. BOIKO, V.S. DNIEPROVSKII, M.V. KRAENSKI, K. MARINOVA, S.A. OAK, E.K. SILINA, V.S. FOKN
Phys. Stat. Solidi (b) 85, 111, (1978)
- 25 J.L. STACHLI
Phys. Stat. Solidi (b) 75, 451, (1976)
- 26 J. COLLET, J. BARRAU, M. BROUSSEAU, H. MAAREF
Phys. Stat. Solidi (b) 80, 461, (1977)
- 27 M. ROSLER, R. ZIMMERMANN
Phys. Stat. Solidi (b) 83, 85 (1977)
- 28 E. HANAMURA, M. INOUE
Proceeding on the 11th International Conference on the Physics of Semi-
conductors. P.W.N. Polish Scientific Publ.(Warszawa). 1, 711 (1972)
- 29 R.G. WHEELER, J.O. DIMMOCK
Phys. Rev. 125, 1805, (1962)
- 30 O. AKIMOTO, E. HANAMURA
Solid State Com. 10, 253, (1972)
- 31 H. HAUG, D.B. TRAN THOAT
Proceeding on the 13th Conference on the Physics of Semiconductors, pag.
829, (1976) Editor F.G. Fumi.

CONCLUSION

El objeto de nuestro trabajo ha sido analizar la relajación de energía que tiene lugar en un semiconductor cuando ha sido excitado de manera homogénea; para comprender mejor el comportamiento dinámico de los espectros resueltos en tiempo de los materiales II-VI.

Primero, hemos calculado la potencia cedida a la red cristalina por el enfriamiento de un plasma de pares electrón-hueco creado por fotoexcitación; en CdSe, CdS y GaAs. Este cálculo ha sido realizado dentro de un formalismo muy general; definido por Kogan en 1963; pero teniendo en cuenta dos fenómenos particularmente importantes en nuestras experiencias de fotoexcitación picosegundo a fuerte potencia:

- El efecto del apantallamiento de los portadores libres sobre la interacción electrón-fonón.

- La existencia de distribuciones de fonones ópticos fuera del equilibrio.

Sobre esta base hemos elaborado un modelo simple para describir la temperatura del plasma durante y después de la excitación picosegundo. Comparado con las estimaciones anteriores; que no tenían en cuenta los dos fenómenos citados; hay un fuerte retardo en el enfriamiento del plasma. Este retardo, junto con la existencia de distribuciones de fonones ópticos fuera del equilibrio, nos han permitido comprender cualitativamente el comportamiento de la línea plasma-LO en los primeros 300 picosegundos que siguen a la excitación.

A continuación, hemos estudiado la cinética de temperatura del gas de excitones; mediante el ajuste a cada instante ($t > 300$ pseg.) de la forma de línea por un modelo adecuado. La temperatura asintótica obtenida cuando $t = 1,3$ nseg. está en acuerdo con la temperatura de la red calculada por medio de consideraciones de calor específico. El calentamiento de la red es muy importante y jugará un papel fundamental en nuestra interpretación de la línea P.

Hemos demostrado que el modelo de recombinación de biexcitones es el que explica mejor nuestros resultados experimentales sobre la línea P. Por el contrario, este modelo no puede explicar el comportamiento de la línea M_D que más bien se adapta a un modelo de poliexcitones atrapados en centros donores. También hemos demostrado que la línea M_S que es visible en experiencias nanosegundo, es el resultado del desplazamiento dinámico de la línea M_D y que, por lo tanto, no tiene existencia propia.

Para confirmar de manera definitiva la naturaleza de la línea P, es necesario realizar otras experiencias que nos den informaciones complementarias. Dichas experiencias son: la aplicación de un campo magnético (efecto Zeeman) para ver su influencia sobre los procesos de luminescencia; y la excitación fría con

potencias de excitación fuertes. Sobre todo esta última, parece tener un gran futuro para los estudios de espectroscopía picosegundo de los semiconductores a gap directo, debido principalmente a dos razones:

- El plasma así creado está a baja temperatura (comparado con las altas temperaturas del plasma en este trabajo). Esto puede permitir, por ejemplo, la formación de una fase líquida que no puede manifestarse en nuestro caso por ser la energía térmica del plasma muy superior a la energía de ligazón. Además, puede observarse la luminescencia directa del plasma ya que al estar los extremos de banda más llenos, puede haber ganancia allí donde antes había absorción.

- Se evita la distribución de fonones ópticos fuera del equilibrio, lo cual disminuye la estimulación de la luminescencia asistida por fonones LO.

En el caso de CdS, pueden obtenerse informaciones complementarias por el método de "sonda y excitación". En dicho método, una sonda policromática de baja potencia (proveniente del efecto Raman estimulado que tiene lugar en una cuba de H_2O al ser atravesada por la impulsión laser picosegundo) atraviesa la muestra a diferentes instantes de tiempo después de que ésta haya sido excitada. El estudio de la transmisión de dicha sonda policromática a través de muestras delgadas, permite trazar las curvas de ganancia-absorción para CdS sometido a fuerte excitación y; a partir de ellas; llegar a caracterizar de manera precisa los diferentes procesos que dan lugar a líneas en el espectro de luminescencia.

ANEXO I

INTERACCION EFECTIVA ENTRE DOS ELECTRONES POR INTERCAMBIO DE UN FONON

Supongamos que tenemos dos electrones (de vectores de onda k_1 y k_2 , respectivamente) que interactúan, por medio de un potencial de Coulomb. (figura 1a). Después de la interacción, sus vectores de onda serán k_1+q y k_2-q , respectivamente; y la transformada de Fourier del potencial de interacción culombiano, es:

$$\frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (1)$$

Figura 1 : Representación de la interacción entre dos electrones por medio de diagramas. a) Interacción coulombiana, b) Interacción por intercambio de un fonón.

Análogamente, dos electrones pueden interactuar entre ellos por medio del intercambio de un fonón (figura 1b). En este caso, el potencial de interacción; calculado mediante la teoría de perturbaciones de 2° orden; es:

$$V_{if} = \sum_I \frac{\langle f | H_{el-f} | I \rangle \langle I | H_{el-f} | i \rangle}{E_i - E_I} \quad (2)$$

donde i y f son los estados inicial y final del electrón, respectivamente; I es el estado virtual que contiene el estado fonón que es creado o destruido en el proceso de intercambio; y H_{el-f} es el hamiltoniano de interacción entre electrón y fonón, dado por:

$$H_{el-f} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k,q} M_{\lambda}(q) c_{k+q,\sigma}^+ c_{k,\sigma} (a_{q\lambda} + a_{-q\lambda}^+) \quad (3)$$

donde λ representa las diferentes polarizaciones del fonón (LO, TO, LA, TA); c_{k_i,σ_i}^+ y c_{k_i,σ_i} son, respectivamente, los operadores de creación y destrucción de

un electrón en el estado caracterizado por el vector de onda k_i y espín σ_i ; y $a_{q_i, \lambda}^+$ y $a_{q_i, \lambda}$ son, respectivamente, los operadores de creación y destrucción de un fonón λ en el estado q_i .

Para simplificar los cálculos, haremos las siguientes suposiciones:

- Inicialmente, sólo hay dos electrones en el sistema; uno en el estado k_1 y el otro en el estado k_2 .

- La población de fonones en el estado q es n_q .

Con lo cual, el estado inicial del sistema de electrones y fonones es:

$$|i\rangle = c_{k_1, \sigma_1}^+ c_{k_2, \sigma_2}^+ |0\rangle |n_q, n_{-q}\rangle \quad (4)$$

donde $|0\rangle$ es el estado fundamental.

Si sobre el estado $|i\rangle$ hacemos actuar el hamiltoniano de la interacción electrón-fonón, obtenemos (después de aplicar las reglas de conmutación) 4 estados intermedios:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\substack{q, k', \\ \lambda, \sigma'}} M_{\lambda}(q) c_{k'+q, \sigma'}^+ c_{k', \sigma'} (a_{q\lambda} + a_{-q\lambda}^+) |i\rangle = \\ & \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{q, \lambda} M_{\lambda}(q) \left\{ c_{k_1+q, \sigma_1}^+ c_{k_2, \sigma_2}^+ |0\rangle (\sqrt{n_q} |n_q - 1, n_{-q}\rangle + \sqrt{n_{-q}+1} |n_q, n_{-q} + 1\rangle) + \right. \\ & \left. + c_{k_1, \sigma_1}^+ c_{k_2-q, \sigma_2}^+ |0\rangle (\sqrt{n_{-q}} |n_q, n_{-q} - 1\rangle + \sqrt{n_q+1} |n_q + 1, n_{-q}\rangle) \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

Estos cuatro estados corresponden a la emisión o destrucción de un fonón por alguno de los dos electrones. Si a continuación, hacemos actuar de nuevo la interacción electrón-fonón, obtendremos un número muy elevado de términos; de los cuales nosotros sólo retendremos aquellos que están en el estado final deseado, dado por:

$$|f\rangle = c_{k_1+q, \sigma_1}^+ c_{k_2-q, \sigma_2}^+ |0\rangle |n_q, n_{-q}\rangle$$

Finalmente, incluyendo la energía $E_i - E_f$ en el denominador, obtenemos para (2) la siguiente expresión:

$$V_{if} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} |M_{\lambda}(q)|^2 \left\{ \frac{n_q}{\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_1+q} + \hbar\omega_{\lambda}(q)} + \frac{n_{-q}+1}{\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_1+q} + \hbar\omega_{\lambda}(q)} + \frac{n_{-q}}{\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_2-q} + \hbar\omega_{\lambda}(q)} + \frac{n_q+1}{\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_2-q} - \hbar\omega_{\lambda}(q)} \right\} \quad (6)$$

Simplifiquemos este resultado. Como hay conservación de la energía, no hay ni destrucción ni creación de fonones; así que:

$$\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_1+q} = -\varepsilon_{k_2} + \varepsilon_{k_2-q} = \hbar\omega$$

Además, tomando el promedio térmico $\langle n_{q\lambda} \rangle = \langle n_{-q\lambda} \rangle = N_{q\lambda}$ (función de distribución de Bose-Einstein), llegamos a una expresión simplificada de la interacción:

$$V_f(q, \omega) = \frac{1}{V\hbar} \sum_{\lambda} |M_{\lambda}(q)|^2 \frac{2\omega_{\lambda}(q)}{\omega^2 - \omega_{\lambda}(q)^2} \quad (7)$$

donde $V_f(q, \omega)$ es la interacción efectiva existente entre dos electrones cuando interactúan mediante el intercambio de un fonón; y el factor entre corchetes, es la función de Green para fonones.

POLARIZACION DEL ELECTRON LIBRE

Consideremos ahora la interacción electrón-electrón simple por medio de la cual, dos electrones; con estados k_1 y k_2 ; son dispersados por interacción mutua hacia los estados k_1+q y k_2+q . Como hemos dicho en el apartado anterior, el elemento de matriz de dicha interacción es $\frac{4\pi e^2}{q}$. Sin embargo, este resultado proviene

de cálculos realizados usando la teoría de perturbaciones de 1^{er} orden que, a veces, es insuficiente. Por lo tanto, a continuación, evaluaremos dicho proceso en la teoría de perturbaciones de 2^o orden.

Consideremos el caso donde solo hay dos electrones en el sistema. Entonces, el estado inicial del sistema viene representado por:

$$|i\rangle = c_{k_1, \sigma_1}^+ c_{k_2, \sigma_2}^+ |0\rangle$$

Si hacemos actuar la interacción electrón-electrón⁽¹⁾ sobre dicho estado, obtenemos el estado intermedio:

$$(1) \quad H_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1, k_2, q \\ \sigma_1, \sigma_2}} \frac{4\pi e^2}{q^2} c_{k_1+q, \sigma_1}^+ c_{k_2-q, \sigma_2}^+ c_{k_1, \sigma_1} c_{k_2, \sigma_2}$$

$$H_{el-el} |i\rangle = \frac{1}{V} \sum_{q'} \frac{4\pi e^2}{q'^2} c_{k_1+q, \sigma_1}^+ c_{k_2-q, \sigma_2}^+ |0\rangle \quad (8)$$

y si actuamos de nuevo, obtenemos al final:

$$\frac{1}{V^2} \sum_{q'} \frac{4\pi e^2}{q'^2} \frac{4\pi e^2}{(q-q')^2} c_{k_1+q, \sigma_1}^+ c_{k_2-q, \sigma_2}^+ |0\rangle \quad (9)$$

Por lo tanto, en la aproximación de 2° orden, tenemos:

$$V_{if} = \frac{1}{V^2} \sum_{q'} \frac{4\pi e^2}{(q')^2} \frac{4\pi e^2}{(q-q')^2} \frac{1}{\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_1+q} - \varepsilon_{k_2-q}} \quad (10)$$

Esta interacción esta ilustrada en la figura 2, donde la línea de trazos representa el potencial de interacción columbiano $V_1 = \frac{4\pi e^2}{q}$.

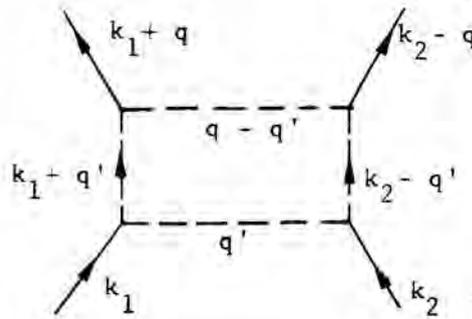


Figura 2: Interacción de dos electrones en la teoría de perturbaciones de 2° orden.

Supongamos ahora que, además de los dos electrones que interactúan, el sistema esta formado por otros electrones que pueden estar involucrados en el proceso de dispersión. Entonces, el estado inicial del sistema está formado por muchos electrones en estados diferentes. Si hacemos actuar el hamiltoniano H_{el-el} sobre el estado inicial, tendremos:

$$H_{el-el} |i\rangle = \frac{1}{2V} \sum_{\substack{k_3, k_4, q_1 \\ \sigma_3, \sigma_4}} \frac{4\pi e^2}{q_1} c_{k_3+q_1, \sigma_3}^+ c_{k_4-q_1, \sigma_4}^+ c_{k_4, \sigma_4} c_{k_3, \sigma_3} |i\rangle \quad (11)$$

Entonces, pueden suceder diferentes procesos. Uno de ellos, es que el estado k_1 sea dispersado hacia el estado k_1+q ; mientras que un tercer electrón lo sea de k_3 hacia k_3-q . El estado intermedio resultante de dicho proceso, es:

$$\frac{4\pi e^2}{q} \sum_{k_3, \sigma_3} c_{k_3-q, \sigma_3}^+ c_{k_1+q, \sigma_1}^+ c_{k_1, \sigma_1} c_{k_3, \sigma_3} |i\rangle \quad (12)$$

Si a continuación, hacemos actuar otra vez H_{el-el} sobre este estado intermedio, podemos producir el estado final buscado; es decir: el electrón k_2 es dis-

persado hacia el estado $k_2 - q$, mientras que el electrón $k_3 - q$ regresa a su estado inicial k_3 . Este proceso en dos tiempos, conduce a una interacción efectiva dada por:

$$\left(\frac{4\pi e^2}{q^2 V}\right)^2 \sum_{k_3, \sigma_3} \frac{n_{k_3} (1 - n_{k_3 - q})}{\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_3} - \varepsilon_{k_1 + q} - \varepsilon_{k_3 - q}} \quad (13)$$

donde n_{k_i} es la probabilidad de ocupación del estado k_i ; y donde se incluye el factor $n_{k_3} (1 - n_{k_3 - q})$ porque el proceso antes citado sólo es posible si el estado k_3 está ocupado y el estado $k_3 - q$ vacío.

Otro proceso posible es que en un primer paso, el electrón k_2 sea dispersado hacia $k_2 - q$ mientras que k_4 lo es hacia $k_4 + q$, y a continuación; en un segundo paso el electrón k_1 pase a $k_1 + q$, mientras que $k_4 + q$ regresa a k_4 . Esto conduce a una interacción efectiva:

$$\left(\frac{4\pi e^2}{q^2 V}\right)^2 \sum_{k_4, \sigma_4} \frac{n_{k_4} (1 - n_{k_4 + q})}{\varepsilon_{k_2} + \varepsilon_{k_4} - \varepsilon_{k_2 - q} - \varepsilon_{k_4 + q}} \quad (14)$$

El resultado neto, se obtendrá sumando las dos contribuciones (13) y (14):

$$V_{if} = \left(\frac{4e^2}{q^2 V}\right)^2 \sum_{\substack{k_3, \sigma_3 \\ k_4, \sigma_4}} \frac{n_{k_3} (1 - n_{k_3 - q})}{\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_1 + q} + \varepsilon_{k_3} - \varepsilon_{k_3 - q}} + \frac{n_{k_4} (1 - n_{k_4})}{\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_2 - q} + \varepsilon_{k_4} - \varepsilon_{k_4 + q}} \quad (15)$$

Este proceso está representado en la figura 3a.

Si tenemos en cuenta que:

$$\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_1 + q} = -(\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_2 - q}) = \hbar\omega$$

y que en el segundo término de (15) podemos hacer el cambio de variables siguiente: $k_4 = k_3 - q$; podemos combinar los dos términos de (15) para encontrar el resultado final:

$$V_{if} = \frac{1}{V} \left(\frac{4\pi e^2}{q^2}\right)^2 \Gamma^{(0)}(q, \omega) \quad (16)$$

$$\text{con} \quad \Gamma^{(0)}(q, \omega) = \frac{2}{V} \sum_{k_3} \frac{n_{k_3} - n_{k_3 - q}}{\hbar\omega + \varepsilon_{k_3} - \varepsilon_{k_3 - q}} \quad (17)$$

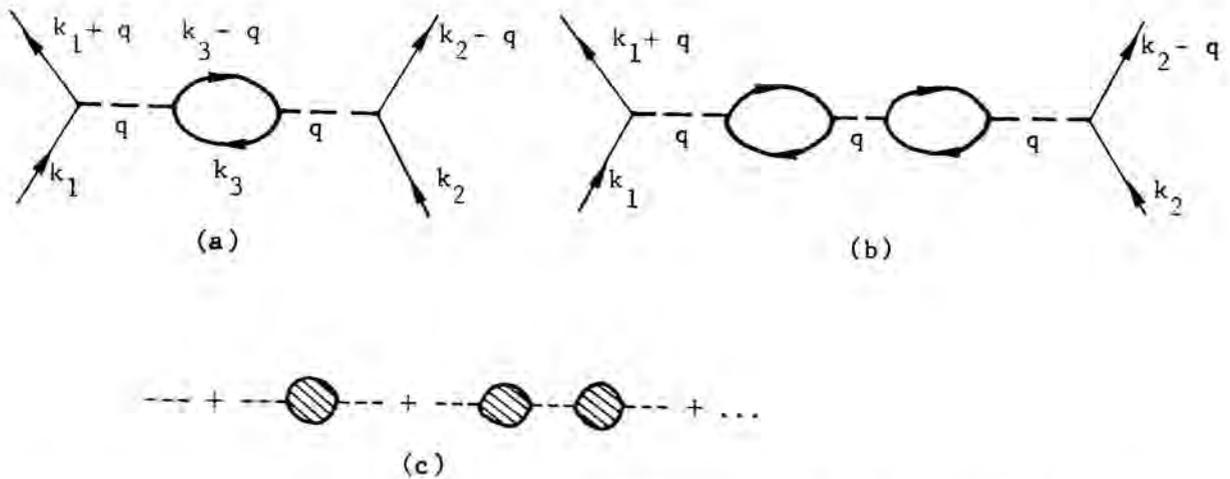


Figura 3: Interacción de dos electrones con polarización de los otros electrones. El bucle corresponde a los electrones polarizados. a) Polarización simple. b) Polarización doble. c) Esquema de la serie.

La cantidad $\Pi^{(0)}(q, \omega)$ es llamada operador de polarización, aunque no sea un operador sino una función de q y de ω . El factor 2 proviene de la sumación sobre el espín.

Aquí, nosotros hemos encontrado la contribución de primer orden $\Pi^{(0)}(q, \omega)$. Para hallar el operador total de polarización $\Pi(q, \omega)$ habría que sumar las contribuciones de los diferentes ordenes (figura 3b). Sin embargo, nuestros cálculos han sido realizados dentro de la aproximación de la fase aleatoria (R.P.A.), en la cual se aproxima Π por $\Pi^{(0)}$.

Entonces, combinando las contribuciones de primer y de segundo orden al potencial de interacción V_{if} , obtenemos:

$$V_{if} = \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \left[1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi^{(0)}(q, \omega) \right] \quad (18)$$

Si evaluáramos la contribución del tercer orden de perturbaciones, obtendríamos:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} \right)^2 \Pi^{(0)}(q, \omega)^2 \quad (19)$$

representada en el diagrama de la figura 3b.

Es decir, V_{if} puede escribirse como la suma de la siguiente serie geométrica (esquemmatizada en la figura 3c):

$$V_{if} = \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{q^2} \left[1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi^{(0)} + \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi^{(0)} \right)^2 + \dots \right]$$

La suma de dicha serie es:

$$V_{if} = \frac{1}{V} \frac{4ne^2}{q^2 \left(1 - \frac{4ne^2}{q^2} \Pi(0) \right)} \quad (20)$$

que puede escribirse:

$$V_{if} = \frac{V_1}{1 - V_1 \Pi} \quad (21)$$

$$\text{con } V_1 = \frac{4ne^2}{q^2} .$$

Entonces, vemos que para tener en cuenta el efecto del apantallamiento en las interacciones electrón-electrón, hay que añadir al potencial de interacción (1),

el factor $\left[1 - \frac{4ne^2}{q^2} \Pi(q, \omega) \right]$; llamado función dieléctrica y que, en el caso

citado solo incluye las interacciones electrón-electrón.

EFECTO DEL APANTALLAMIENTO CUANDO SE TIENEN EN CUENTA LAS INTERACCIONES ELECTRON-FONON

Hemos visto en el apartado anterior, el efecto que produce el apantallamiento sobre la interacción coulombiana entre dos electrones. En este apartado, veremos las modificaciones que hay que introducir cuando, además, se tienen en cuenta las interacciones electrón-fonón.

En el análisis de diagramas de la figura 4, las interacciones electrón-fonón, están representadas por una línea quebrada (\sim); mientras que la interacción coulombiana entre dos electrones lo es por medio de una línea a trazos ($---$). Entonces, la figura 4a, representa la interacción de dos electrones por medio de un potencial coulombiano, y la figura 4b, la de dos electrones que interactúan por intercambio de un fonón; ambas en el caso de que no haya apantallamiento.

Como hemos visto, el apantallamiento es debido a la polarizabilidad del gas de electrones, y para tenerlo en cuenta, hay que introducir un núcleo de polarización $\Pi(q, \omega)$. Este núcleo de polarización tiende a mezclar las interacciones electrón-electrón y electrón-fonón; como puede verse en la figura 4c, donde la introducción de un término de polarización conduce a cuatro mecanismos diferentes de interacción entre los electrones.

Entonces, procediendo de manera análoga al apartado anterior, llegamos a que la interacción efectiva entre dos electrones es la suma de la serie diagramática de la figura 4d; siendo el resultado final de la suma de dicha serie:

$$V_{ef} = \frac{V_1 + V_2}{1 - (V_1 + V_2) \Gamma}$$

que nos da el potencial efectivo de interacción entre los electrones; teniendo en cuenta las interacciones coulombiana y electrón-fonón. Dicho potencial intervendrá en los cálculos del apartado II.B.

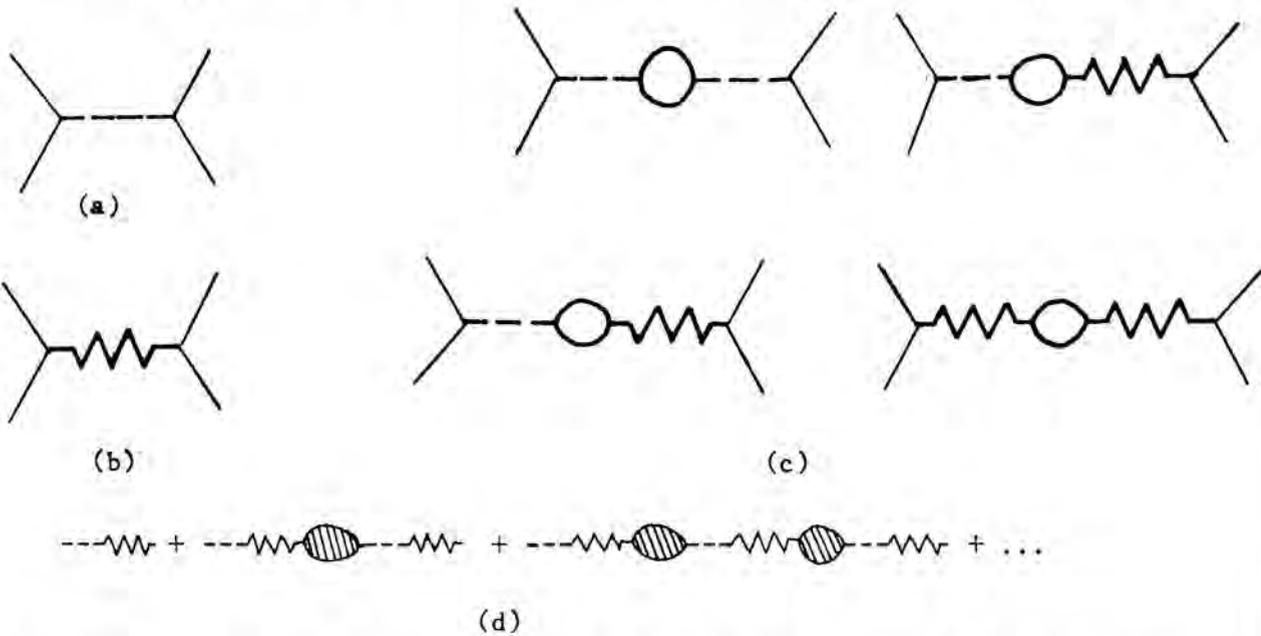


Figura 4: a) Interacción coulombiana simple. b) Interacción simple de dos electrones por intercambio de un fonón. c) Efecto del apantallamiento. d) Esquema de la serie.

ANEXO II

ESTUDIO DE LA INTERACCION DE LOS ELECTRONES CON LOS MODOS MIXTOS PLASMON-FONON

Los electrones pueden interactuar entre ellos por interacción coulombiana ($\frac{4\pi e^2}{q}$) que representaremos por medio de (---), y también por intercambio de fonones LO; cuyo potencial de interacción electrón-fonón ($\frac{4\pi e^2}{q} \frac{\hbar\omega_{LO}}{2} (\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s})$)

$$(1) \quad \frac{2\omega_{LO}}{\omega^2 - \omega_{LO}^2}, \text{ representaremos por medio de } (\sim\sim\sim).$$

La interacción renormalizada V_r electrón-electrón, se obtiene sumando la serie diagramática (Ver Anexo I):

$$V_r(q, \omega) = \text{---} + \sim\sim\sim + (\text{---} + \sim\sim\sim) \otimes (\text{---} + \sim\sim\sim) + (\text{---} + \sim\sim\sim) \otimes (\text{---} + \sim\sim\sim) \otimes (\text{---} + \sim\sim\sim) + \dots$$

donde \otimes es el núcleo de polarización.

Sumando esta serie geométrica de razón $(\text{---} + \sim\sim\sim) \otimes$, obtenemos:

$$V_r(q, \omega) = \frac{\text{---} + \sim\sim\sim}{1 - (\text{---} + \sim\sim\sim) \otimes} \quad (1)$$

Desarrollemos ahora $\text{---} + \sim\sim\sim$:

$$\text{---} + \sim\sim\sim = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} + \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} + \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{\omega_L^2}{\omega^2 - \omega_L^2} \right)$$

y, utilizando la relación de Lyddane-Sachs-Teller $\left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}\right) \omega_L^2 = \omega_T^2$, tendremos:

$$\text{---} + \sim\sim\sim = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left(\frac{\omega^2 - \omega_T^2}{\omega^2 - \omega_L^2} \right)$$

(1) Notación en este anexo: e es la carga del electrón, q es el vector de onda intercambiado en la colisión de dos electrones, ϵ_∞ es la constante dieléctrica infinita y ϵ_s la estática, $\hbar\omega_{LO}$ es la energía del fonón LO, $\hbar\omega$ es la energía intercambiada en la colisión, $\hbar\omega_T$ es la energía del fonón TO, ω_p es la frecuencia plasmón, m_0 es la masa del electrón, m_C y m_V , las masas relativas de la banda de conducción y valencia, respectivamente.

y sustituyendo en (1):

$$V_{\mathbf{r}}(q, \omega) = \left(\frac{\omega^2 - \omega_T^2}{\omega^2 - \omega_L^2} \right) \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{\omega^2 - \omega_T^2}{\omega^2 - \omega_L^2} \right) \frac{4\pi e^2}{q^2}} \right]$$

de donde deducimos una expresión para la constante dieléctrica $\epsilon(q, \omega)$:

$$\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} = \frac{1}{\omega^2 - \omega_L^2 - \frac{4\pi e^2}{\epsilon_{\infty} q^2}} \quad (2)$$

Ahora bien, en la aproximación del polo-plasmón dominante:

$$\frac{4\pi e^2}{q^2} \approx - \frac{\omega_0^2}{\omega_P^2 - \omega_0^2 - \omega^2}$$

con $\omega_0^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_{\infty} m_0} \left(\frac{1}{m_C^*} + \frac{1}{m_V^*} \right)$ y $\omega_P^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{q^2}{q_D^2} \right)$; siendo q_D la longitud

del apantallamiento de Debye.

Sustituyendo estas expresiones en (2), obtenemos:

$$\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} = \frac{1}{\frac{\omega^2 - \omega_L^2}{\omega^2 - \omega_T^2} + \frac{\omega_0^2}{\omega_P^2 - \omega_0^2 - \omega^2}}$$

y efectuando algunas operaciones simples:

$$\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} = 1 + \frac{(\omega_T^2 - \omega_L^2)(\omega_P^2 - \omega_0^2 - \omega^2) - \omega_0^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_L^2 - \omega^2)(\omega_P^2 - \omega_0^2 - \omega^2) + \omega_0^2(\omega_T^2 - \omega^2)} \quad (3)$$

Los polos de la función $(1/\epsilon)$ verifican la ecuación siguiente:

$$\omega^4 - \omega^2(\omega_L^2 + \omega_P^2) + \omega_L^2 \omega_P^2 - \omega_0^2(\omega_L^2 - \omega_T^2) = 0.$$

cuyas soluciones, son:

$$(\omega_{\pm}^q)^2 = \frac{\omega_L^2 + \omega_P^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_L^2 - \omega_P^2}{2}\right)^2 + \omega_0^2 (\omega_L^2 - \omega_T^2)} \quad (4)$$

Si ahora llamamos ω^+ y ω^- a las dos soluciones obtenidas, podemos expresar (3) de la manera siguiente:

$$\frac{1}{\mathcal{E}(q, \omega)} = 1 + \frac{f(q)}{(\omega^2 - \omega_+^2)(\omega^2 - \omega_-^2)} = 1 + \frac{A_+}{\omega^2 - \omega_+^2} + \frac{A_-}{\omega^2 - \omega_-^2}$$

donde $A_+ = \frac{f(\omega_+)}{\omega_+^2 - \omega_-^2}$ y $A_- = \frac{f(\omega_-)}{\omega_-^2 - \omega_+^2}$

con $f(\omega_\lambda) = (\omega_T^2 - \omega_L^2)(\omega_P^2 - \omega_0^2 - \omega^2) - \omega_0^2(\omega_T^2 - \omega^2)$; donde $\lambda = +, -$.

Pero, por (3) sabemos que: $\omega_P^2 - \omega_0^2 - \omega^2 = -\frac{\omega_0^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_L^2 - \omega^2)}$; con lo

cual, obtenemos:

$$f(\omega_\lambda) = -\frac{\omega_0^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{\omega_L^2 - \omega^2} \quad (5)$$

y, finalmente:

$$A_\lambda = \lambda \frac{\omega_0^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_L^2)(\omega_+^2 - \omega_-^2)} \quad (6)$$

ANEXO IIIPROCESOS DE LUMINESCENCIA EN SEMICONDUCTORES DE GAP DIRECTO EXCITADOS FUERTEMENTE

Cuando se crean altas concentraciones de portadores y excitones en los cristales, la interacción entre dichas partículas es muy importante. La interacción más simple es la unión de dos excitones para formar una molécula excitónica o biexcitón. La existencia del biexcitón ha sido demostrada en el estudio de la recombinación radiativa de algunas sustancias como CuCl, CdS y CdSe.

Sin embargo, si la interacción colectiva es más importante que la interacción de ligazón de electrones y huecos en excitones y biexcitones, hay formación de una fase condensada consistente en un plasma de pares electrón-hueco caracterizado por propiedades metálicas. Hasta el presente, no existe evidencia clara de que tal fase líquida exista en semiconductores de gap directo.

Además de los procesos citados, a las altas concentraciones a que trabajamos, hay que tener en cuenta la recombinación radiativa proveniente de colisiones inelásticas entre portadores, excitones y biexcitones.

A continuación, detallaremos (de manera simple) los diferentes procesos de luminescencia que pueden presentarse en el curso de nuestras experiencias de fotoluminescencia. Un tratamiento más completo será dado cuando; en el texto; nos intereseamos por alguno de ellos en particular.

A. EXCITONES

Cuando excitamos un semiconductor con un fotón de energía $h\nu$ superior al gap E_g , provocamos la transición de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Los electrones y huecos creados de esta manera, son libres y pueden desplazarse independientemente por el cristal. Sin embargo, debido a la atracción de Coulomb existente entre un electrón y un hueco, puede haber formación de estados estables donde las dos partículas están ligadas. La energía del fotón, susceptible de formar tal par a partir de la banda de valencia, es inferior a E_g .

Un excitón es la casi-partícula formada por un electrón y un hueco ligados. Esta casi-partícula puede desplazarse por el cristal transportando la energía de excitación; pero no la carga. Es por lo tanto, un estado neutro, excitado y móvil, perteneciente al cristal.

Segun la teoría de Mott-Wannier, la energía del excitón con respecto a la banda de valencia, es:

$$E_{\text{ex, val}} = E_g - \frac{R}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}$$

donde R es la energía de Rydberg; n representan los diferentes niveles excitados y el ultimo término representa la energía cinética del centro de masas con k vector de onda del excitón, m_e masa del electrón y m_h masa del hueco.

Generalmente, se llama energía de ligazón del excitón a la diferencia de energía entre el estado fundamental con $k=0$, y el gap. Es decir, $E_{\text{ex}} = R$; como vemos en la figura 1 que nos da el diagrama de energías del estado excitónico en función del vector de onda.

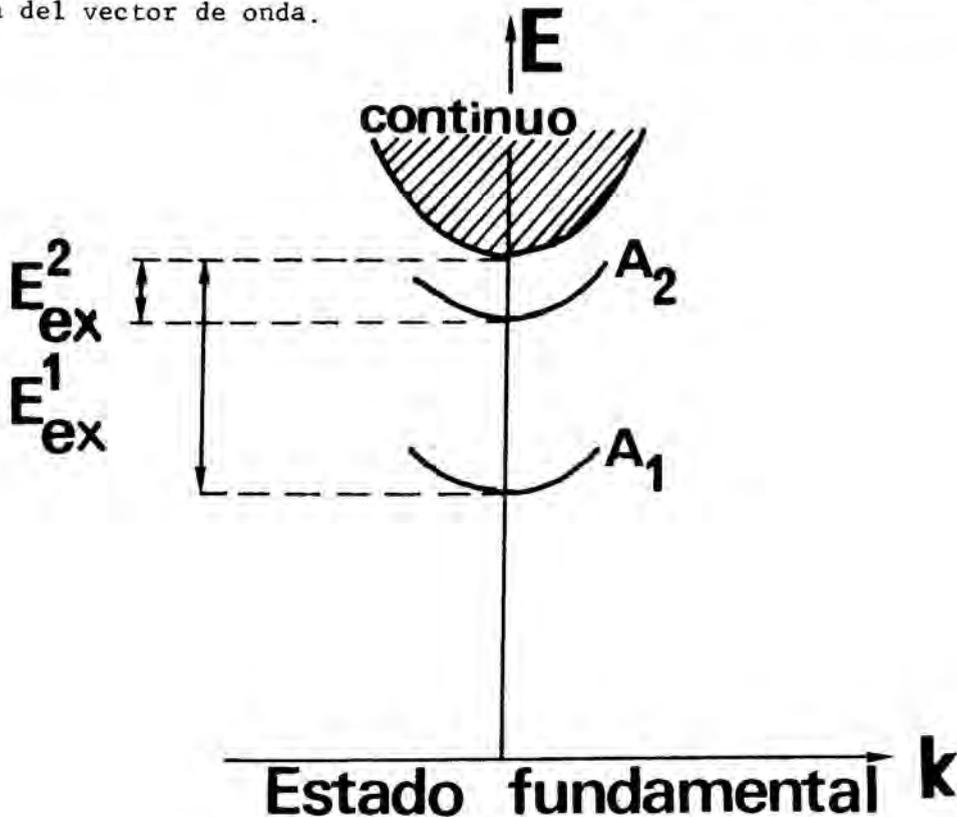


Figura 1: Estructura de banda esquemática de los excitones.

Los excitones juegan un papel muy importante en la desexcitación radiativa de un cristal cuando ha sido excitado débilmente [1].

Los excitones libres, pueden recombinarse:

1) No radiativamente (proceso Auger)

2) Radiativamente, según:

a) Un proceso directo que da lugar a la emisión del excitón libre. Esta emisión resonante, es fuertemente reabsorbida.

Este proceso se representa por: Excitón \rightarrow fotón; y la energía del fotón emitido es $h\nu = E_g - E_{ex}$.

b) Por un proceso indirecto con emisión simultánea de uno o más fonones longitudinales ópticos $LO^{(1)}$. Esta emisión, Excitón \rightarrow fotón + fonón; es débilmente reabsorbida[2].

La energía del fotón emitido será, $h\nu = E_g - E_{ex} - \hbar\omega_{LO}$, con $\hbar\omega_{LO}$ la energía del fonón.

Los excitones también pueden ser atrapados por centros de impureza; aceptores o donores; ionizados o neutros. La energía de ligazón E_D de los excitones con estos centros es generalmente pequeña. Por lo tanto, esta recombinación solamente será importante a bajas temperaturas. Estos excitones ligados, recombinarán:

1) No radiativamente (proceso Auger) [3 a 5]

2) Radiativamente, según:

a) Proceso directo: Excitón ligado \rightarrow fotón, con

$$h\nu = E_g - E_{ex} - E_D$$

b) Proceso indirecto: Excitón ligado \rightarrow fotón + fonón, con:

$$h\nu = E_g - E_{ex} - E_D - \hbar\omega_{LO}$$

Cuando el cristal es fuertemente excitado, se observan nuevos fenómenos de emisión relacionados con la recombinación de moléculas excitónicas o con la recombinación por colisión inelástica de excitones, moléculas excitónicas o de electrones con excitones. Nosotros sólo nos interesaremos por los procesos en los que intervienen moléculas excitónicas y colisiones inelásticas de excitones; ya que los otros no intervienen en nuestras experiencias.

Forma de la línea de emisión del excitón

La intensidad de la luz emitida para un fotón de energía $h\nu$, debida a la recombinación de excitones, es:

$$I(h\nu) = A \int_0^{\infty} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

En general, se procede a la convolución de esta expresión con una gaussiana de anchura; a mitad de altura; ΔE . Así, el espectro viene dado por [6]:

(1) También pueden intervenir fonones acústicos transversales TA y longitudinales La; pero no los tratamos porque no aparecen en nuestras experiencias.

$$I(h\nu) = A \int_0^{\infty} (E)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{(4 \ln 2)(E - h\nu)^2}{E^2}\right) dE$$

B. MOLECULAS EXCITONICAS

En 1958, Lampert [3] y Moskalenko [7]; independientemente; enunciaron la posibilidad de existencia de la molécula excitónica o estado ligado de 2 excitones.

Más tarde, las nuevas líneas de emisión que aparecen en los espectros de luminescencia de CuCl [8,9] y CuBr cuando son excitados fuertemente; fueron identificadas; sin ambigüedad posible; como la recombinación radiativa de la molécula excitónica (EM) y dieron la evidencia experimental de la existencia de tales moléculas.

El mecanismo de recombinación asumido para explicar la aparición de esta nueva línea en CuCl, es un proceso Auger en el cual uno de los excitones de la molécula es dispersado hacia el estado $n=1$ del excitón libre, mientras que el otro lo es hacia un estado fotón; como vemos en la figura 2.

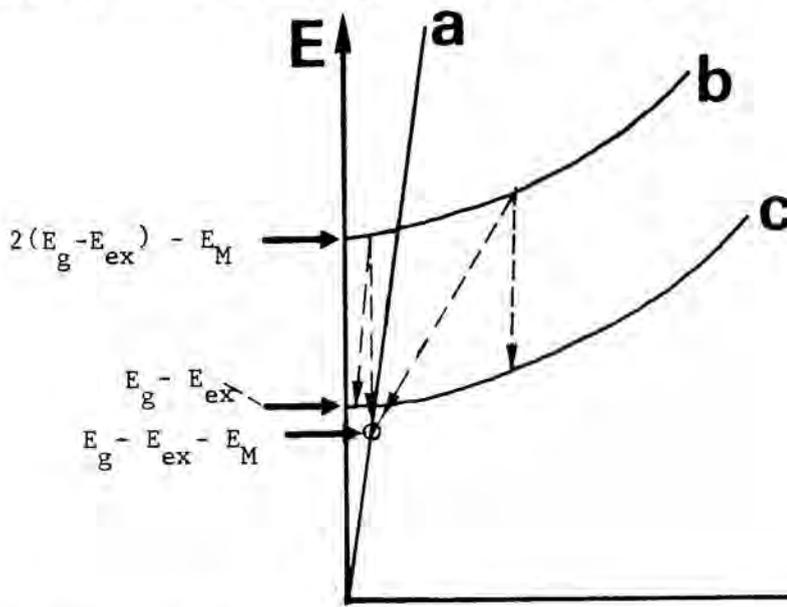


Figura 2: Mecanismo de recombinación de la molécula excitónica. En esta figura, a, b y c son las curvas de dispersión del fotón, de la molécula y del excitón; respectivamente. Las líneas a cruces representan las transiciones posibles.

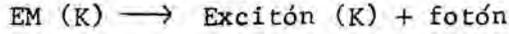
La conservación del momento en este proceso, viene dada por la relación:

$$K = K' + q \approx K'$$

donde K y K' son los vectores de onda del biexcitón y del excitón, respectivamente; y q es el vector de onda del fotón (generalmente, muy pequeño).

Por lo tanto, cada molécula con vector de onda K , puede recombinar transfiriendo su vector de onda al excitón restante.

El balance de energía de este proceso, es el siguiente:



Para calcular la energía del fotón emitido, debemos tener en cuenta:

- La energía del excitón $E_{\text{ex}}(K)$, dada por:

$$E_{\text{ex}}(K) = E_g - E_{\text{ex}} + \frac{\hbar^2 K^2}{2 M_{\text{ex}}}$$

donde M_{ex} es la masa del excitón.

- La energía de la molécula $EM(K)$, dada por:

$$EM(K) = 2(E_g - E_{\text{ex}}) - EM + \frac{\hbar^2 K^2}{4 M_{\text{ex}}}$$

donde EM es la energía de ligazón de la molécula excitónica.

Por lo tanto, la energía del fotón emitido, será:

$$h\nu = E_g - E_{\text{ex}} - EM - \frac{\hbar^2 K^2}{4 M_{\text{ex}}} \quad (1)$$

La longitud de onda de máxima energía corresponderá al proceso donde la energía cinética es nula, con:

$$h\nu_M = E_g - E_{\text{ex}} - EM$$

Por lo tanto, podemos escribir (1) como:

$$h\nu = h\nu_M - \frac{\hbar^2 K^2}{4 M_{\text{ex}}}$$

Vemos que para moléculas con vectores de onda pequeños, el fotón emitido está desplazado de una cantidad EM hacia las energías menores, con respecto a la línea correspondiente al estado $n=1$ del excitón. Para moléculas con K grande, los fonones emitidos tendrán energías menores debido a la diferencia en las curvas de dispersión de la molécula y del excitón libre (figura 2).

Forma teórica de la línea de emisión

La intensidad de la luz emitida a una energía dada $h\nu$, debida a las transiciones directas permitidas entre los niveles EM y los niveles del excitón, viene dada por:

$$I(h\nu) \propto \int_0^{\infty} |M|^2 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \sqrt{E} \delta(E - h\nu_M + h\nu) dE \quad (2)$$

con E, energía cinética del biexcitón; M, elemento de matriz de la transición; y el factor exponencial representa la distribución térmica de las moléculas excitónicas dada por la función de Maxwell-Boltzmann.

Si en una primera aproximación, suponemos que el elemento de matriz M es independiente de K, la forma de línea vendrá dada por una distribución de Boltzmann invertida:

$$I(h\nu) \propto \sqrt{h\nu_M - h\nu} \exp\left(-\frac{h\nu_M - h\nu}{k_B T}\right)$$

En realidad, hay que hacer el producto de convolución con una lorentziana de parámetro Γ , para tener en cuenta el "damping" o alargamiento de la línea introducido por la temperatura y por la relación de incertidumbre $\Delta E \Delta \nu \approx \hbar$.

Para ello, en la expresión (2) hay que reemplazar $\delta(E - \theta)$; con $\theta = h\nu - h\nu_M$; por $\frac{\Gamma}{(E - \theta)^2 + \Gamma^2}$, obteniendo:

$$I(h\nu) \propto \int_0^{\infty} \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{\Gamma}{(E - \theta)^2 + \Gamma^2} dE \quad (3)$$

Corrección experimental

Para tener en cuenta el alargamiento experimental, hacemos la convolución con la curva de respuesta del monocromador.

En efecto, si analizáramos la señal con un monocromador de ventanas infinitamente abiertas, tendríamos:

$$I(h\nu_0) = \int_{-\infty}^{\infty} I(h\nu) \delta(h\nu - h\nu_0) d(h\nu)$$

Para tener en cuenta la resolución del monocromador, sustituimos la δ de Dirac por una función cuadrada $U(h\nu_0 - a, h\nu_0 + a)$ normalizada, que vale $1/2a$ entre $h\nu_0 - a$ y $h\nu_0 + a$ y es nula para otras longitudes de onda. Entonces, la intensidad observada para una longitud de onda $h\nu$, será:

$$I_{\text{obs}}(h\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{U(h\nu_0 - a, h\nu_0 + a)}{2a} I(h\nu) d(h\nu)$$

Si en esta expresión, sustituimos $I(h\nu)$ encontrado en (3), tenemos:

$$I_{\text{obs}}(h\nu) = \int_0^{\infty} dE \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{1}{2a} \left\{ \text{arctg}\left(\frac{h\nu_0 + a - h\nu_M + E}{\Gamma}\right) - \text{arctg}\left(\frac{h\nu_0 - a - h\nu_M + E}{\Gamma}\right) \right\}$$

que nos da la forma de la línea para ajustar nuestros resultados experimentales.

C. COLISIONES INELASTICAS

En condiciones de alta excitación, las colisiones inelásticas son procesos de recombinación radiativos muy importantes [10,11]. Aquí, nos limitaremos al estudio de las colisiones entre excitones, por ser el único proceso que interviene en nuestros resultados.

Colisiones excitón-excitón

Cuando se excitan mediante un laser de alta potencia, materiales como CdS, CdSe y ZnO; aparece en el espectro de luminescencia una nueva banda de emisión, llamada línea P y que ha sido identificada como proveniente de un proceso de colisión excitón-excitón.

Benoit à la Guillaume [10] fué el primero en proponer esta interpretación. En la colisión, uno de los excitones es dispersado hacia un estado excitónico o un estado disociado, mientras que el otro lo es hacia un estado fotónico; como vemos en la figura 3.

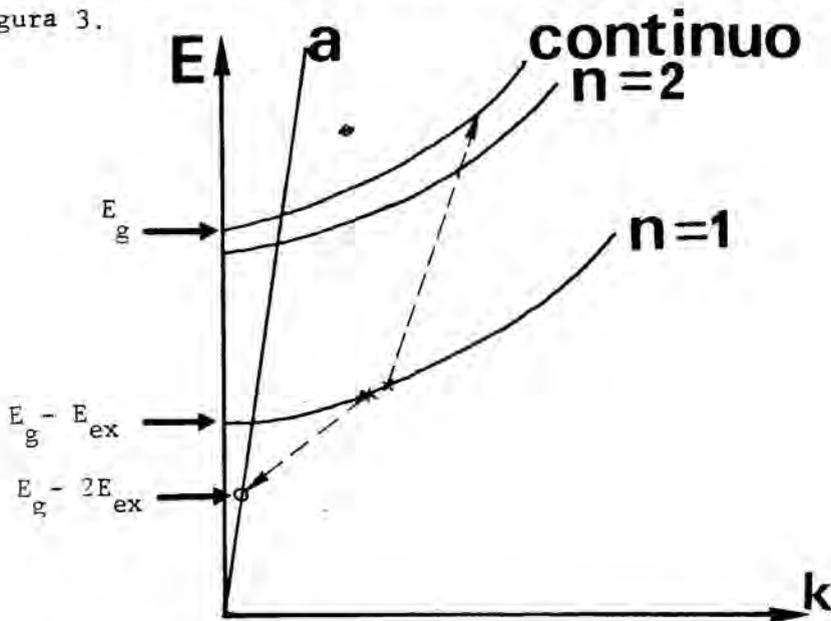


Figura 3: Mecanismo de recombinación de una colisión excitón-excitón, con uno de los excitones pasando a estado disociado. $n=1$ y $n=2$, son las curvas de dispersión del excitón en el estado $n=1$ y $n=2$; respectivamente. a) es la curva de dispersión del fotón y la línea a trazos representa la transición efectuada.

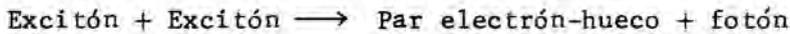
La ecuación de conservación del momento, es:

$$K + K' = q + K''$$

donde K y K' son los vectores de onda de los dos excitones que colisionan y K'' , el del excitón o del par libre electrón-hueco que se forman después de la colisión; q es el momento del fotón emitido.

Como q es pequeño, el par electrón-hueco que queda; o el excitón; tienen un vector de onda igual a la suma de los excitones que colisionan.

El balance energético de este proceso, es:



y la energía del fotón emitido, será:

$$h\nu_p = E_g - 2E_{ex} - E_{e,h}^C$$

donde $h\nu_p$ es la energía del fotón emitido, E_{e-h}^C es la energía cinética del par libre (o excitón) creado durante la colisión, y donde se ha despreciado la energía cinética del excitón.

D. PLASMA ELECTRON-HUECO

Cuando la densidad de excitones creados es tan fuerte que la distancia interpartículas llega a ser más pequeña que el radio de Bohr del excitón, pasamos de tener una fase con excitones libres a una fase constituida por un plasma con dos componentes (electrones y huecos) en interacción. Debido a esta interacción entre partículas, hay una renormalización de las bandas de energía y el nuevo valor del intervalo de energía prohibida entre las bandas de conducción y valencia (E'_g), viene dado por:

$$E'_g = E_g - \varphi - E_{ex}$$

donde φ es la energía de ligazón del plasma con respecto al excitón.

En estas condiciones de fuerte excitación, aparece una nueva línea a energía más baja que la de los excitones libres. Esta línea de luminescencia se ha interpretado como proveniente de la recombinación de los pares electrón-hueco que constituyen el plasma [12] y, para que dicha fase exista, es preciso que la energía del estado fundamental sea por lo menos igual que la energía del excitón libre.

Por lo tanto si llamamos E_C la energía cinética del par electrón-hueco, el fotón emitido tiene una energía:

$$h\nu = E_C + E_g - E_{ex} - \varphi - E_F$$

donde E_F es la suma de las energías de Fermi de los electrones y de los huecos (Ver figura 4).

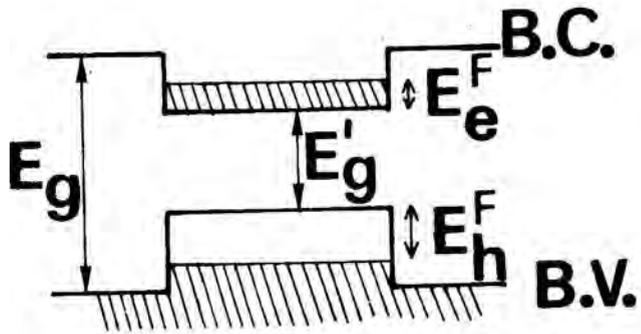


Figura 4 : Renormalización de las bandas de energía debido a la fuerte densidad de portadores creados.

BIBLIOGRAFIA DEL ANEXO III

- 1 J. BROSER
Journal de Physique 28, C3, 117, (1967)
- 2 E.F. GROSS, S.A. PERMOGOROV, B.S. RAZBIRIN
Sov. Physics-Solid State 8, 1180, (1966)
- 3 M.A. LAMPERT
Phys. Rev. Letters 1, 450, (1958)
- 4 J.R. HAYNES
Phys. Rev. Letters 4, 361, (1960)
- 5 D.G. THOMAS, J. HOPFIELD
Phys. Rev. 128, 2135, (1962)
- 6 J. COLLET
Tesis. Toulouse, Marzo 1978.
- 7 S.A. MOSKALENKO
Optika i Spect. 5, 147, (1958)
- 8 A. MYSYROWICZ, J.B. GRUN, R. LEVY, A. BIVAS, S. NIKITINE
Phys. Rev. Letters 26, 615, (1968)
- 9 T. GOTO, H. SOUMA, M. UETA
Journal of Lum. 1, 231, (1970)
- 10 C. BENOIT A LA GUILLAUME, J.M. DEBEVER, F. SALVAN
Phys. Rev. 177, 567, (1969)
- 11 H. SAITO, S. SHIONOYA, E. HANAMURA
Solid State Com. 12, 227, (1973)
- 12 YA POKROVSKII
Phys. Stat. Solidi (a) 11, 385, (1972)

