DESDE 2013
https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/icbi/issue/archive
Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI
ISSN: 2007-6363

Publicación Semestral, Vol. 13, No. Especial (2025) 166-176

Modelado de confinamiento cuántico para nanocristales de semiconductores
Quantum confinement modelling for semiconductor nanocrystals

A. Hernández-Hernández [a,*], L. Alberto Hernández-Hernández [a], J. de J. Pelayo-Cárdenas [a], P. A. López-Pérez [a], F. J. Martínez-Farias [b], M. Meléndez-Lira [c]

[a] *Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Apan-Calpulalpan Km 8, C.P 43920 Apan, Hidalgo, México.*

[b] *Hospital Juárez de México, Av. Instituto Politécnico Nacional 5160, Magdalena de las Salinas, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07760 CDMX, México.*

[c] *Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN 2508, Gustavo A. Madero, 610101 CDMX, México.*

Resumen

Este estudio presenta el modelado de nanocristales de silicio en una matriz de SiO_2 para aplicaciones optoelectrónicas, destacando el confinamiento cuántico. Utilizando la teoría $k \cdot p$ en la aproximación isotrópica, se analizan las propiedades electrónicas de estos nanocristales. La función envolvente de los electrones y huecos se describe mediante la ecuación de Schrödinger en la aproximación de masa efectiva, considerando una barrera de potencial abrupta y esférica. Los estados propios se obtienen numéricamente, proporcionando una descripción detallada de la estructura electrónica. El cálculo de los niveles de energía se realiza encontrando los ceros de una ecuación no trivial, y se determinan parámetros analíticos que limitan el tiempo de cálculo en función del radio del nanocristal. Este enfoque teórico permite obtener el gap electrónico en función del radio del nanocristal, validado con muestras experimentales. El objetivo es mostrar la utilidad de la mecánica cuántica en la predicción del comportamiento de los materiales, incentivando a ingenieros en materiales y nanotecnólogos a comprender su relevancia.

Palabras Clave: Confinamiento cuántico, teoría $k \cdot p$, nanocristales semiconductores, optoelectrónica.

Abstract

This study presents the modeling of silicon nanocrystals in a SiO_2 matrix for optoelectronic applications, highlighting quantum confinement. Using the $k \cdot p$ theory in the isotropic approximation, the electronic properties of these nanocrystals are analyzed. The envelope function of electrons and holes is described by the Schrödinger equation in the effective mass approximation, considering an abrupt and spherical potential barrier. The eigenstates are obtained numerically, providing a detailed description of the electronic structure. The calculation of energy levels is performed by finding the zeros of a non-trivial equation, and analytical parameters are determined to limit the computation time as a function of the nanocrystal radius. This theoretical approach allows obtaining the electronic gap as a function of the nanocrystal radius, validated with experimental samples. The objective is to demonstrate the utility of quantum mechanics in predicting the behavior of materials, encouraging materials engineers and nanotechnologists to understand its relevance.

Keywords: Quantum confinement, $k \cdot p$ theory, semiconductor nanocrystals, optoelectronics.

1. Introducción

La relevancia de las energías renovables, especialmente la energía solar fotovoltaica, es indiscutible. A pesar de los altos costos de producción, esta fuente de energía es prometedora debido a su abundancia. Los esfuerzos actuales se centran en hacerla más competitiva mediante la reducción de costos de fabricación, el aumento de la eficiencia y la mejora de la vida útil de las células fotovoltaicas. En este contexto, los nanocristales semiconductores, particularmente los de silicio, juegan un papel crucial. Estos nanocristales tienen propiedades ajustables que pueden mejorar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas. Sin embargo, enfrentan desafíos significativos como la dificultad para dopar, la baja movilidad de cargas, la alta densidad de defectos de superficie y una comprensión incompleta de los mecanismos de transporte y recombinación. Este artículo se enfoca en el modelado de nanocristales de silicio en una matriz de SiO_2, con aplicaciones en emisores,

*Autor para la correspondencia: arturo_hernandez@uaeh.edu.mx
Correo electrónico: arturo_hernandez@uaeh.edu.mx (Arturo Hernández-Hernández), lalberto_hernandez@uaeh.edu.mx (Luis Alberto Hernández-Hernández), josedejesus_pelayo@uaeh.edu.mx (José de Jesús Pelayo-Cárdenas), pablo_lopez@uaeh.edu.mx (Pablo Antonio López-Pérez), francisco.martinez@salud.gob.mx (Francisco Javier Martínez-Farías), miguel.melendez@cinvestav.mx (Miguel Ángel Meléndez-Lira).

Historial del manuscrito: recibido el 27/09/2024, última versión-revisada recibida el 13/12/2024, aceptado el 08/01/2025, publicado el 26/04/2025. **DOI:** https://doi.org/10.29057/icbi.v13iEspecial.13830

detectores y celdas fotovoltaicas. Para ello, utilizamos la Teoría $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$, que ofrece ventajas significativas sobre otras aproximaciones. El método $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$, un enfoque teórico para estudiar la estructura electrónica de los nanocristales, tiene tres ventajas principales: puede manejar cualquier altura de barrera de túnel en la interfaz entre el nanocristal y la matriz, cualquier tamaño de nanocristal, y permite obtener una forma cerrada de las funciones de onda de los electrones y huecos en la matriz y los nanocristales. Siendo más específicos la teoría k.p es una herramienta crucial en la física de semiconductores para modelar las propiedades electrónicas y ópticas de diversos materiales, incluyendo nanoestructuras. Su relevancia en nanotecnología radica en su capacidad para capturar los efectos del confinamiento cuántico y la tensión, esenciales en dispositivos a nanoescala. Por ejemplo, entre las aplicaciones destacadas se incluyen: Simulación de la estructura de bandas de energía en nanoestructuras (Garigapati, 2023, Renner, 2023, Gawarecki, 2022), cálculo de niveles de energía confinados, proporcionando información sobre propiedades electrónicas y ópticas, determinación de la masa efectiva de electrones y huecos, la cual puede diferir significativamente del material bulto debido al confinamiento cuántico y la tensión, análisis del acoplamiento espín-órbita, crucial en las propiedades electrónicas y ópticas, además del estudio de la ganancia óptica en nanoestructuras semiconductoras.

Como ejemplos de aplicaciones relevantes que se presentan en la literatura reciente tenemos que la teoría k.p también permite calcular la masa efectiva en diferentes direcciones cristalinas y bajo diversas condiciones de tensión (Navya 2023, Gawarecki 2022, Tripathi 2024). Esta información es crucial para modelar el transporte de portadores en dispositivos nanoelectrónicos. Por ejemplo, en el germanio hexagonal, un modelo k.p de 10 bandas se utiliza para calcular la masa efectiva en diferentes direcciones, considerando la elipticidad del tensor de masa efectiva (Gawarecki, 2022). Además, la teoría k.p puede incluir efectos de separación de espín y transiciones ópticas dependientes del espín (Gawarecki 2022, Wu 2024a, Wu 2024b, Hayashida 2022), así como calcular la ganancia óptica en pozos cuánticos y otras nanoestructuras, considerando confinamiento cuántico, tensión y densidad de portadores de carga (Zitouni, 2024).

En este trabajo, utilizamos el modelo $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$ de n bandas para simplificar el problema, con $n = 1$ para la aproximación de la masa efectiva para los electrones y $n = 3$ para los huecos. Una vez determinados los elementos de la matriz $H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$, se pueden calcular numéricamente los estados propios $\{u_{n\mathbf{k}}\}$ y valores propios $\{E_{nk}\}$ al diagonalizar la matriz. El silicio, con su estructura cristalina tipo diamante y un gap indirecto, es de particular interés en este estudio. Las simetrías del cristal, o más bien la teoría de grupos, determinan muchas de las propiedades de los estados electrónicos de interés.

Presentamos un estudio detallado del modelado de nanocristales semiconductores confinados en una matriz dieléctrica. El objetivo principal es mostrar la relación y utilidad de la mecánica cuántica en la predicción del comportamiento de los materiales al cambiar sus dimensiones. Así, incentivamos a los ingenieros en materiales y nanotecnólogos a comprender la relevancia de la mecánica cuántica en el desarrollo de materiales avanzados y nanotecnología, contrastando los resultados experimentales con la aproximación del fenómeno de confinamiento cuántico.

2. Metodología

En este artículo, abordamos el modelado de nanocristales de silicio confinados en una matriz de SiO_2, los cuales son de gran interés para aplicaciones optoelectrónicas como emisores, detectores y celdas fotovoltaicas.

Comenzamos con el hamiltoniano no-relativista e independiente del tiempo que describe el material, presentado en la ecuación (1). Este hamiltoniano incluye términos que representan la energía cinética de electrones y núcleos, la repulsión entre núcleos, la atracción electrón-núcleo y la repulsión electrón-electrón.

$$
\begin{aligned}
H = & \overbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}}^{\text{Energía cinética de los electrones}} \\
& + \overbrace{\sum_j \frac{P_j^2}{2M_j}}^{\text{Energía cinética de los núcleos}} \\
& + \frac{1}{2}\sum_{j,j'\neq j} \overbrace{\frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}\right|}}^{\text{Repulsión entre núcleos}} \\
& - \sum_{i,j} \underbrace{\frac{Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\right|}}_{\text{Atracción electrón-núcleo}} \\
& + \frac{1}{2}\sum_{i,i'\neq i} \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}\right|}}_{\text{Repulsión electrón-electrón}}
\end{aligned}
\tag{1}
$$

En este hamiltoniano p_i (P_j) es la cantidad de movimiento del i-esimo electrón (del j-esimo núcleo), m_i (M_j) es la masa del i-esimo electron (del j-esimo núcleo), r_i (R_j) es la posición del i-esimo electrón (del j-esimo núcleo), $-e$ es la carga del electrón, Z_j es el número de protones en el j-esimo núcleo y ε_0 es la permitividad del vacío. Para simplificar la solución de este hamiltoniano, separamos los electrones de valencia de los electrones internos. Los electrones internos, altamente localizados alrededor del núcleo, junto con sus respectivos núcleos, forman iones con carga positiva. Los electrones de valencia participan en los enlaces químicos y sus funciones de onda cambian en comparación con un átomo aislado. Debido a la diferencia de masa entre electrones e iones, desacoplamos su movimiento utilizando la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer. Esta aproximación permite reescribir el hamiltoniano en términos de la estructura electrónica, la estructura fonónica y la interacción electrón-fonón.

$$
\begin{aligned}
H = & \underbrace{H_e\left(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0}\right)}_{\text{Estructura Electrónica}} + \underbrace{H_{ph}\left(\mathbf{R}_j\right)}_{\text{Estructura Fonónica}} \\
& + \underbrace{H_{e-ph}\left(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_j\right)}_{\text{Interacción electrón-fonón}}
\end{aligned}
\tag{2}
$$

Donde a partir de estas aproximaciones, el movimiento de los iones que forman el cristal, cuyo desplazamiento con respecto a la posición de equilibrio R_{j0} se denota como s_j.

Mientras que el primer término $H_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0})$ que nos brinda la información para la estructura electrónica resulta de la siguiente forma:

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i,i'\neq i} \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}}_{Repulsión\ electrón-núcleo} - \sum_{i,j} \underbrace{\frac{Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}}_{Atracción\ electrón-núcleo} \quad (3)$$

En el estudio de la estructura electrónica de los nanocristales, existen varias aproximaciones de un solo electrón para resolver la ecuación de Schrödinger, como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por su significado en ingles *Density Functional Theory*), los pseudo-potenciales (PP) y los enlaces fuertes (Tight-Binding, TB). Todas estas aproximaciones presentan inconvenientes. La DFT, aunque precisa, es limitada en sistemas con interfaces, computacionalmente intensiva y requiere una base de orbitales atómicos. Los PP son eficientes pero empíricos y presentan problemas en interfaces. El TB es detallado pero también tiene problemas con interfaces. Debido a estas limitaciones, se opta por la teoría $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$, que maneja cualquier altura de barrera de túnel y tamaño de nanocristal, y permite obtener funciones de onda cerradas. La teoría $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$ resuelve la ecuación de Schrödinger en términos de funciones de Bloch, proporcionando una descripción detallada de la estructura electrónica. Esta aproximación destaca por su rigor y flexibilidad en el estudio de nanocristales de silicio en una matriz dieléctrica.

Las funciones de Bloch obtenidas mediante la teoría $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$ se utilizan para calcular los estados propios y los valores propios del hamiltoniano. Una vez determinados estos elementos, podemos calcular numéricamente las funciones de onda de los electrones y huecos en el nanocristal y la matriz.

3. Modelado de nanocristales semiconductores mediante el cálculo en la Teoría $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$.

Para describir este método, partimos de la ecuación de Schrödinger para un electrón independiente en un cristal:

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V_{cristal}(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (4)$$

Para el caso de la aproximación mediante $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$, tenemos que $V_{cristal}(\mathbf{r})$ específicamente se aproxima el potencial en términos de las funciones de Bloch y sus propiedades de simetría, es decir, se utiliza la periodicidad del cristal y el teorema de Bloch para simplificar la descripción del potencial. Dado que la estructura cristalina es invariante ante la traslación, el teorema de Bloch permite escribir los estados propios como:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathrm{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathrm{k}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

donde el estado propio es el producto de una onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ y una función de Bloch $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que tiene la misma periodicidad que la estructura cristalina. Al sustituir estas funciones de Bloch en la ecuación de Schrödinger (4), obtenemos:

$$\left(\mathrm{H} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}\right)u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Donde

$$H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} = \mathrm{H} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$$

Las funciones $\{u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ son funciones propias de $H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$. En principio, las funciones $\{u_{n0}\}$ forman una base para $\{u_{n\mathbf{k}}\}$, por lo que podemos escribir el hamiltoniano $H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$ en esta base, suponiendo que las simetrías y energías $\{E_{n0}\}$ son conocidas, generalmente obtenidas de resultados experimentales. La base de $\{u_{n0}\}$ limita a un número finito (n) de bandas para simplificar el problema, denominándose modelo $\mathrm{k}\cdot\mathrm{p}$ de (n) bandas, con $(n = 1)$ para la aproximación de masa efectiva utilizada para los electrones y $(n = 3)$ para los huecos.

Una vez determinados los elementos de la matriz $H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}$, podemos calcular numéricamente los estados propios $\{u_{n\mathbf{k}}\}$ y valores propios $\{E_{n\mathbf{k}}\}$ al diagonalizar la matriz. La determinación de los términos no diagonales es una dificultad de este método, especialmente para considerar el efecto de las bandas que no son parte de la base. Sin embargo, nos enfocamos en la función envolvente que modula, en un nanocristal, las funciones de onda del cristal infinito mostradas en la ecuación (5), y que contiene la información necesaria para el cálculo de la transferencia por tunelamiento. De manera general:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

donde las funciones $\{\psi_n(\mathbf{r})\}$ son funciones envolventes que varían lentamente sobre las funciones $\{u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$, con (n) como el índice de banda. Antes de describir el método para obtener la función envolvente de los electrones y huecos, consideremos que el silicio tiene una estructura cristalina tipo diamante y un gap indirecto. El grupo puntual de simetría del silicio es $\boldsymbol{O_h}$, el cual incluye todas las transformaciones que dejan invariante el cristal manteniendo un punto fijo, es decir, las operaciones de simetría permitidas. Estas operaciones de simetría determinan muchas propiedades de los estados electrónicos de interés, en particular los estados mínimos de la banda de conducción y los estados electrónicos (tanto huecos como electrones) en el centro de la primera zona de Brillouin $(k = 0)$ que definen la brecha del silicio. Las propiedades de interés son las funciones base de la representación irreducible asociada a un estado electrónico, ya que las funciones de onda de los estados electrónicos tienen las mismas simetrías que las funciones base. Aunque no se conozca la base exacta, se puede determinar la simetría de cada vector de la base. Las características de las simetrías de los estados en el centro de la primera zona de Brillouin indican que los estados en $k = 0$ tienen la simetría del grupo $\boldsymbol{O_h}$ (estructura de diamante) en el

caso del silicio. Para k [001], las operaciones de simetría que dejan k inalterado forman un subgrupo de $\boldsymbol{O_h}$, que es $\boldsymbol{C_{4v}}$.

3.1. Electrones

En esta sección, se describen los pasos para obtener la expresión analítica de la función de envoltura de electrones en la banda de conducción.

Las funciones de onda electrónicas no son degeneradas, lo cual es razonable al considerar la banda de conducción como base del hamiltoniano $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ en el modelo de masa efectiva (Fishman, 2010). Existen seis mínimos equivalentes a $|\mathbf{k}| = 0.85(2\pi/a_0)$ con $a_0 = 0.543\,nm$ para el silicio en las direcciones [100], [$\bar{1}$00], [010], [0$\bar{1}$0], [001] y [00$\bar{1}$], todas en $< 100 >$ (véase la Figura 1).

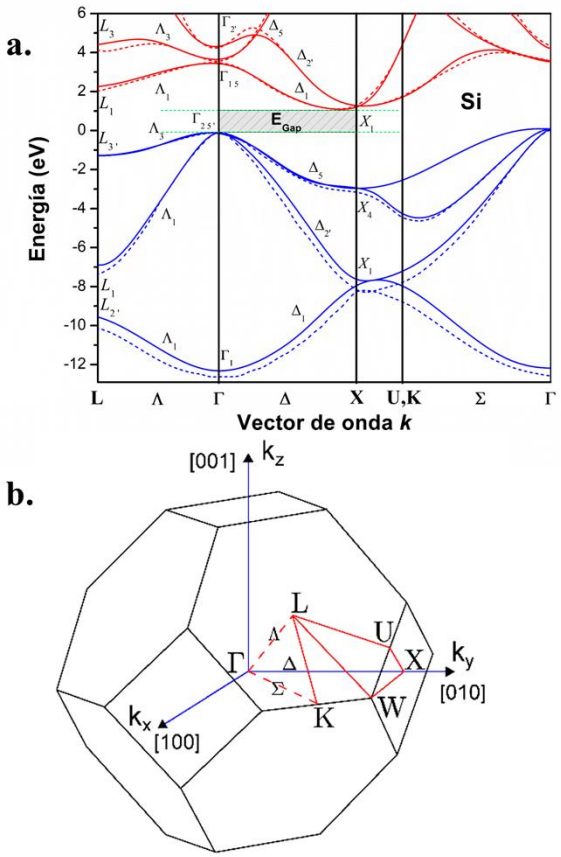

Figura 1: a) Estructura de bandas del silicio calculada mediante el método de pseudo-potenciales (local y no local). b) La primera zona de Brillouin con los puntos de alta simetría y las superficies de iso-energías en el mínimo de las bandas de conducción.

La longitud de onda de cada función en su mínimo se expresa como:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})u_{c,\nu}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k_{0,\nu}r}} \qquad (8)$$
$$(\nu = \pm x, \pm y, \pm z)$$

donde la función envolvente $\psi(\mathbf{r})$, que depende del radio del nanocristal esférico, es la solución de la ecuación de Schrödinger en la aproximación de masa efectiva:

$$\left(-\frac{\hbar}{2}\nabla[m]^{-1}\nabla + U(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \qquad (9)$$

$U(\mathbf{r})$ describe la barrera de potencial abrupta, esférica y finita en la interfaz del radio del nanocristal R y la matriz aislante:

$$\mathrm{U}(r) = \begin{cases} 0 & Si\ r < R \\ U_{conf} & Si\ r \geq R \end{cases} \qquad (10)$$

$U_{conf} = 3.1\ eV$ para los electrones en la interfaz Si/SiO_2. El tensor de masa efectiva $[m]^{-1}$ se simplifica a una masa efectiva isotrópica:

$$m^*_{Si} = 3\left(\frac{1}{m_L} + \frac{2}{m_T}\right)^{-1} \qquad (11)$$

Con la masa efectiva longitudinal $m_L = 1.640\,m_0$ (dirección [100]) y la masa efectiva transversal $m_T = 0.82\,m_0$ (direcciones [010] y [001]) para el silicio. En esta aproximación, cada función envolvente es degenerada 12 veces debido a los 6 valles del silicio y el espín. Gracias a la simetría esférica del hamiltoniano (9), los estados propios se escriben como:

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (12)$$

Donde R_{nl} es la parte radial del hamiltoniano esférico y Y_{lm} es la parte angular. La estructura electrónica de la función envolvente de los nanocristales esféricos se aproxima a la de un átomo hidrogenoide (Cohen-Tannoudji, 1977). Estas funciones envolventes se identifican por varios números cuánticos: el número cuántico principal $n \in \mathbb{N}^*$, el número cuántico del momento angular $l \in \mathbb{N}(l < n)$, el número cuántico magnético $m \in \mathbb{Z}(-l \leq m \leq l)$ y el espín $s = \pm\frac{1}{2}$.

Esta notación se utiliza en las Figuras 2 y 3, con los estados $l = 0$ denotando s y los estados $l = 1$ denotados p. Los armónicos esféricos Y_{lm} se definen por:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_{lm}(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad (13)$$

Donde P_{lm} son los polinomios asociados de Legendre. Esta descripción permite obtener una forma analítica para la parte radial R_{nl} de la función envolvente en el nanocristal y en el óxido, esencial para el cálculo de la transferencia por túnel:

$$R_{nl}(r) = \begin{cases} Aj_l(\alpha r) & \text{Para } r < R \\ Bk_l(\beta r) & \text{Para } r \geq R \end{cases} \qquad (14)$$

Donde A y B son las constantes de normalización, j_l y k_l son las funciones de Bessel esféricas (de primer tipo) y las funciones de Bessel esféricas modificadas (de doceavo tipo) respectivamente, y con:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m_{Si}^* E_{nl}}{\hbar^2}} \qquad (15)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2m_{fuera}^* \left(U_{conf} - E_{nl}\right)}{\hbar^2}}$$

La masa efectiva m_{fuera}^* es igual a $0.5\, m_0$ para un electrón en el óxido de silicio (SiO_2). Las expresiones analíticas de la función envolvente deben determinar los valores propios $\{E_{nl}\}$ y las constantes de normalización A y B. Los valores propios de $\{E_{nl}\}$ se obtienen al aplicar las condiciones de frontera:

$$Aj_l(\alpha R) = Bk_l(\beta R) \qquad (16)$$

$$\frac{A}{m_{fuera}^*}\left(\frac{\partial j_l(\alpha r)}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{B}{m_{Si}^*}\left(\frac{\partial k_l(\beta r)}{\partial r}\right)_{r=R}$$

Esto se traduce en la obtención de los ceros de la ecuación (Anchala, 2011):

$$\gamma\alpha \frac{j_{l-1}(\alpha R)}{j_l(\alpha R)} = -\beta \frac{k_{l-1}(\beta R)}{k_l(\beta R)} + \frac{(l+1)(\gamma-1)}{R} \qquad (17)$$

$$\text{con} \quad \gamma = m_{fuera}^*/m_{Si}^*$$

Una vez obtenidos numéricamente los niveles de energía a partir de los ceros de la ecuación anterior, es posible determinar las constantes A y B utilizando las condiciones de normalización:

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1 \qquad (18)$$

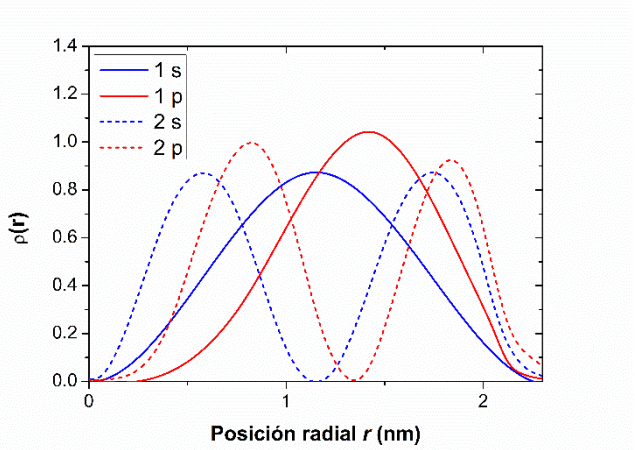

Figura 2: Densidad radial de probabilidad de presencia $\rho_{nl}(r) = r^2|R_{nl}(r)|^2$ para diferentes niveles electrónicos dependiendo de la posición radial r para nanocristales de radio ~ 2 nm en una matriz de SiO_2.

Puesto que los armónicos esféricos (13) se normalizan, esta condición se puede escribir como:

$$\int_0^R |Aj_l(\alpha r)|^2 r^2 dr + \int_R^\infty |Bk_l(\beta r)|^2 r^2 dr = 1 \qquad (19)$$

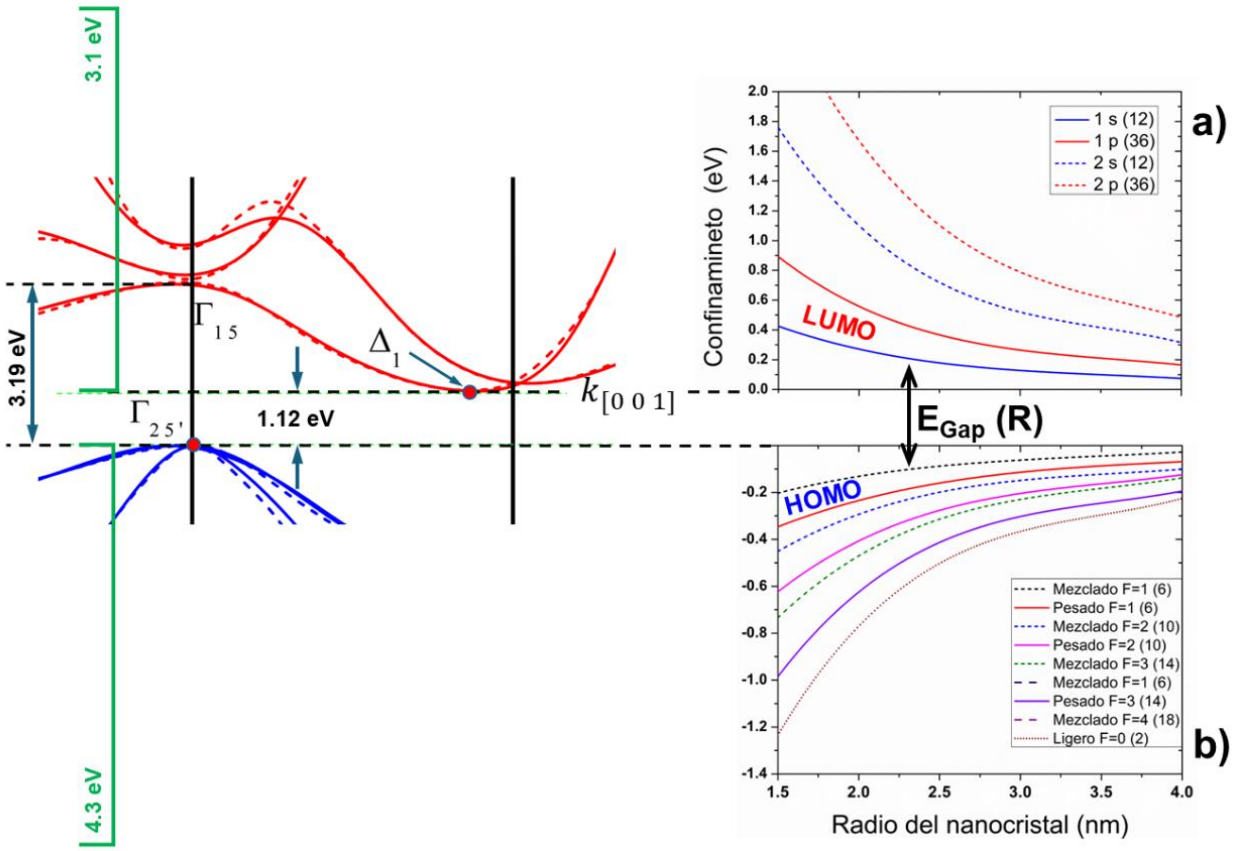

Figura 3: Estructura electrónica de un nanocristal esférico en función de su radio en comparación con la estructura de banda del silicio en bulto (a la izquierda). a. Confinamiento cuántico para los estados electrónicos en el mínimo de la banda de conducción. b. Confinamiento cuántico para los huecos. Los valores entre paréntesis corresponden a la degeneración de los niveles electrónicos.

Utilizando las primeras condiciones de frontera en los límites (16):

$$|\mathrm{B}|=\left[\left|\frac{k_l(\beta R)}{j_l(\alpha R)}\right|^2 \int_0^R |j_l(\alpha r)|^2 r^2 dr+\int_R^\infty |k_l(\beta r)|^2 r^2 dr\right]^{-1/2} \qquad (20)$$
$$|A|=\left|B\frac{k_l(\beta R)}{j_l(\alpha R)}\right|$$

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 2 y 3.

3.2. Huecos

En la sección anterior resolvimos el caso de los electrones; sin embargo, el cálculo de los huecos es más complejo. A diferencia de la teoría de electrones, donde k · p se reduce al modelo de masa efectiva considerando una sola banda, en el caso de los huecos en el máximo de la banda de valencia, los niveles electrónicos accesibles se dividen en tres: dos bandas de huecos pesados y una banda de huecos ligeros. El hamiltoniano para describir los huecos debe proyectarse en estas tres bandas debido a su acoplamiento, lo cual es crucial. Para describir los estados accesibles de la banda de valencia (huecos), es necesario usar la teoría k · p para semiconductores en bulto y la teoría de Sercel-Vahala (Sercel, 1990) para nanocristales esféricos, utilizando resultados de la literatura (Moskalenko, 2007). Usando el formulismo de Luttinger (Luttinger, 1956), basado en la teoría de grupos, se describe la banda de valencia Γ_5^+ (véase la Figura 1) por el hamiltoniano de Luttinger 3 × 3 mostrado a continuación (21). Este resulta ser el Dresselhaus-Kip-Kittel (Dresselhaus, 1955) en esta aproximación:

$$H_{k.p} = (\gamma_1 + 4\gamma_2)\frac{p^2}{2m_0} - \frac{3\gamma_2}{m_0}\left(p_x^2 J_x^2 + p_y^2 J_y^2 + p_z^2 J_z^2\right) - \frac{6\gamma_3}{m_0}\left[\{p_x p_y\}\{J_x J_y\} + \{p_y p_z\}\{J_y J_z\} + \{p_z p_x\}\{J_z J_x\}\right] \qquad (21)$$

Con $\{ab\} = (ab + ba)/2$ y los parámetros empíricos de Luttinger para el Si: $\gamma_1 = 4.22$, $\gamma_2 = 0.53$ y $\gamma_3 = 1.38$; y para la matriz de SiO_2: $\gamma_1 = 1/5$, $\gamma_2 = 0$ y $\gamma_3 = 0$. Además, en la última expresión (21), los operadores matriciales de momento angular J_x, J_y y J_z correspondientes a un momento $J = 1$ se escriben como:

$$J_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}, J_y = \frac{i}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix}, J_z = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix} \qquad (22)$$

Estos estados de valencia se denominan estados $L = 1$, caracterizados por ser tres veces degenerados, similar a los estados $l = 1$ del átomo de hidrógeno, que es un pseudo momento orbital según la teoría de grupos. Para abordar el problema de una nanoestructura esférica, se descompone el hamiltoniano de Luttinger en varios términos hasta el término esférico, que no depende de la dirección de **k** sino solo de su norma (Baldereschi, 1973). Si aplicamos esta consideración y solo conservamos ese término en el hamiltoniano de Luttinger (21), es decir, si consideramos que $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_s$ con $\gamma_s = \frac{3\gamma_3 + 2\gamma_2}{5}$, que es la aproximación esférica o isotrópica como para los electrones utilizando una masa efectiva isotrópica. En estas condiciones (sin acoplamiento espín-órbita, aproximación isotrópica), el hamiltoniano de Luttinger se escribe (Moskalenko, 2007):

$$H_{\mathrm{k\cdot p}} = (A + 2B)\mathbf{p}^2 - 3B(\mathbf{p}\cdot\mathbf{J})^2 \qquad (23)$$

Con

$$A = -\frac{1}{4}\frac{m_h + m_1}{m_h m_1}, \quad B = -\frac{1}{4}\frac{m_h - m_1}{m_h m_1} \qquad (24)$$
$$m_h = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma}, \; m_1 = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma}, \; \gamma_s = \frac{1}{5}(3\gamma_3 + 2\gamma_2)$$

Haciendo a un lado el acoplamiento espín-órbita ($\Delta \to 0$ justificado en el caso del silicio, donde este acoplamiento es débil $\Delta \approx 0.04$ eV), el acoplamiento entre la banda de valencia y la banda de conducción, y por la aproximación esférica, podemos escribir el hamiltoniano de los huecos k · p como un hamiltoniano 3 × 3 sumando un potencial de modelado de los nanocristales en la matriz:

$$H_{\mathrm{k.p}} = (A + 2B)\mathbf{p}^2 - 3B(\mathbf{p}\cdot\mathbf{J})^2 + U(r) \qquad (25)$$

Donde $U(r)$ se retoma de la expresión (10) pero con $U_{conf} = 4.3\ eV$, para los huecos en la interfaz Si/SiO_2. Llegando así a la solución general del problema como en la expresión (7):

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r})u_{n,0}(\mathbf{r}) = \sum_{J,J_z} \psi_{J,J_z}(\mathbf{r})|J,J_z\rangle \qquad (26)$$

En esta ecuación se eligió la notación $u_{n,0} = |J,J_z\rangle$. Por analogía con el acoplamiento espín-órbita, el momento angular total $F = J + L$, que es la suma del momento angular J de la función de Bloch y el momento angular de la función envolvente L, se conserva (Baldereschi, 1973) (Sercel, 1990). En comparación con el acoplamiento espín-órbita donde $S = 1/2$ con $J = L + S$, aquí $F = L + J$ con $J = 1$, caracterizando los estados Γ_5^+. Por lo tanto, en comparación con el acoplamiento espín-órbita, el papel de los orbitales atómicos es desempeñado por la función envolvente y el del espín por las funciones de Bloch. El hamiltoniano tiene simetría esférica en el espacio acoplado de las funciones envolventes y las funciones de Bloch. Las funciones de onda $\Psi(\mathbf{r})$, vectores propios del hamiltoniano, pueden entonces escribirse como el producto de la parte radial $R(r)$ y de una función $\mathbf{Y}(\theta,\varphi)$ que debe ser función propia del momento angular total en una forma $\mathbf{F}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{J})^2$ y de su proyección F_z.

En estas condiciones, podemos definir **F**, **L**, **M**, m_1, m_2 como los números cuánticos que definen los valores propios de los operadores $\mathbf{F^2}$, $\mathbf{L^2}$ (debemos decir que **L** solo actúa sobre la función de envolvente), F_z, L_z y J_z, respectivamente, siguiendo la correspondiente teoría de momento angular, obteniendo una base de estados propios de **F** y F_z:

$$\mathbf{Y}_{FM}^{L}(\theta,\varphi) = \sum_{m_1=-L}^{L}\sum_{m_2=-1}^{1} C_{Lm_1 1m_2}^{FM} Y_{Lm_1}(\theta,\varphi)u_{m_2} \qquad (27)$$

Donde $C^{FM}_{Lm_1 1m_2}$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan, y los Y_{Lm_1} son los armónicos esféricos de los vectores propios de $\mathbf{L^2}$ y u_{m_2} son los vectores propios de $\mathbf{J^2}$ con:

$$\begin{aligned} u_{-1} = |1,-1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}(X - iY) \\ u_0 = |1,0\rangle &= Z \\ u_1 = |1,1\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{2}}(X + iY) \end{aligned} \tag{28}$$

$X = yz$, $Y = xz$ y $Z = xy$ de la representación Γ_5^+. Debido a que en su representación irreductible en notación Koster Γ_5^+ es par y pertenece al grupo de simetría O_h (sin espín), con representación irreductible $\Gamma_{25'}$ en la notación BSW con 3 dimensiones correspondiente a la banda de valencia con $k = 0$, y su función de base es $\{yz, zx, xy\}$. Además, el acoplamiento que llamamos "Bloch-envolvente" (que corresponde al último término del hamiltoniano (23)) acoplará los estados $\Delta L = 0, \pm 2$, es decir, los estados con la misma paridad, ya que el hamiltoniano conmuta con el operador de paridad (Efros, 1992), y sigue las reglas de adición de momentos angulares ($|L-1| \le F \le |L+1|$ y $M = m_1 + m_2$), obteniéndose las soluciones generales del hamiltoniano (23) (Baldereschi, 1973) (Moskalenko, 2007):

$$\begin{aligned} &\Psi^{F-1,F+1}_{FM}(r,\theta,\varphi) = \\ &R_F^{F-1}(r)Y^{F-1}_{FM}(\theta,\varphi) + R_F^{F+1}(r)Y^{F+1}_{FM}(\theta,\varphi) \quad (F \ge 1) \\ &\Psi^{F}_{FM}(r,\theta,\varphi) = R_F^{F}(r)Y^{F}_{FM}(\theta,\varphi) \quad (F \ge 1, \quad L = F) \\ &\Psi^{1}_{00}(r,\theta,\varphi) = R_0^{1}(r)Y^{1}_{00}(\theta,\varphi) \quad (F = 0,\ L = 1) \end{aligned} \tag{29}$$

Estos tres tipos de estados son calificados como "huecos mezclados", huecos pesados y ligeros, respectivamente. Debemos notar que este enfoque ha sido aplicado para otros semiconductores además del silicio, en particular para nanocristales de CdSe (Efros, 1996).

Ahora debemos determinar las expresiones de la parte radial de las funciones de onda. Esto se hace mediante la sustitución de la función de onda $\psi^{F-1,F+1}_{FM}$ en la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano (25), obteniéndose las siguientes ecuaciones para las funciones radiales (Boichuk, 2010):

$$\begin{aligned} &\mathrm{A}\begin{pmatrix} C_1 B^-_{F-2} B^-_{F-1} & C_2 B^-_F B^-_{F+1} \\ C_2 B^+_F B^+_{F-1} & C_3 B^-_{F+2} B^+_{F+1} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} R_F^{F-1} \\ R_F^{F+1} \end{pmatrix} \\ &\quad + (U(r) - E)\begin{pmatrix} R_F^{F-1} \\ R_F^{F+1} \end{pmatrix} = 0 \\ &A(1-\mu)(\Delta_F R_F^F) + (U(r) - E)R_F^F = 0 \\ &A(1+2\mu)(\Delta_1 R_0^1) + (U(r) - E)R_0^1 = 0 \end{aligned} \tag{30}$$

En las últimas ecuaciones, E es la energía del hueco y se introduce la siguiente notación:

$$\begin{aligned} \Delta_L &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L(L+1)}{r^2}, \\ B_L^+ &= \frac{d}{dr} - \frac{L}{r}, \quad B_L^- = \frac{d}{dr} + \frac{L+1}{r} \\ \mu &= \frac{B}{A}, \quad C_1 = 1 + \frac{F-1}{2F+1}, \\ C_2 &= -\frac{3\sqrt{F(F+1)}}{2F+1}\mu, \quad C_3 = 1 + \frac{F+2}{2F+1}\mu \end{aligned} \tag{31}$$

Las soluciones de estas ecuaciones nos dan como resultado las funciones radiales dentro y fuera del nanocristal:

$$\begin{aligned} &(R_F^{F-1})^{dentro} = Cj_{F-1}(\lambda r/R) + Dj_{F-1}(\lambda\beta r/R) \\ &(R_F^{F+1})^{dentro} = \\ &-\sqrt{\frac{F}{F+1}}Cj_{F+1}(\lambda r/R) + \sqrt{\frac{F+1}{F}}Dj_{F+1}(\lambda\beta r/R) \\ &(R_F^{F})^{dentro} = C' j_F(\lambda r/R) \\ &(R_0^{1})^{dentro} = C'' j_1(\lambda\beta r/R) \end{aligned} \tag{32}$$

Y

$$\begin{aligned} &(R_F^{F-1})^{fuera} = (C_0 + D_0)k_{F-1}(kr/R) \\ &(R_F^{F+1})^{fuera} = \\ &\left(-\sqrt{\frac{F}{F+1}}C_0 + \sqrt{\frac{F+1}{F}}D_0\right)k_{F+1}(kr/R) \\ &(R_F^{F})^{fuera} = C_0' k_F(kr/R) \\ &(R_0^{1})^{fuera} = C_0'' k_1(kr/R) \end{aligned} \tag{33}$$

En estas ecuaciones, las constantes C, D, C', C'', C_0, D_0, C_0', C_0'' son las constantes de normalización, y j y k son las funciones de Bessel (como para los electrones), cuyos parámetros se definen por:

$$\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{\frac{ER^2}{A_{dentro}\hbar^2(1-\mu)}} \qquad \text{con } E < 0 \\ \kappa &= \sqrt{\frac{-(E + U_{conf})R^2}{A_{fuera}\hbar^2}} \qquad \text{con } E < 0 \\ \beta &= \sqrt{\frac{1-\mu}{1+2\mu}} \qquad \text{con } \mu = \frac{B_{dentro}}{A_{dentro}} \end{aligned} \tag{34}$$

Donde $A_{dentro}(B_{dentro})$ y $A_{fuera}(B_{fuera})$ corresponden a los parámetros A (B) definidos por las relaciones (24) en el nanocristal y en la matriz respectivamente, y se calculan con los parámetros de Luttinger antes dados. Antes de determinar las constantes de normalización, los valores propios $\{E\}$ se determinan a partir de las condiciones de contorno llamadas de Bastard, lo que implica que la función envolvente $R(r)$ y el producto de $\mathbf{V}R(r)$ sean continuos a través de la interfase, $V = \frac{1}{i\hbar}[\mathbf{r}, H_{k.p}]$ siendo este el operador de velocidad (Yu, 2010). Estas condiciones se traducen en la resolución de los ceros de las siguientes ecuaciones

$$\left\{\nu\kappa\left[\frac{F-1}{2F-1}\frac{\kappa_{F-2}(\kappa)}{\kappa_{F-1}(\kappa)}+\frac{F}{2F-1}\frac{\kappa_F(\kappa)}{\kappa_{F-1}(\kappa)}\right]j_{F-1}(\lambda)+\left(1+\frac{F-1}{2F+1}\mu\right)\lambda\left[\frac{F-1}{2F-1}j_{F-2}(\lambda)-\frac{F}{2F-1}j_F(\lambda)\right]+\mu\left[\frac{3}{2}\frac{F-1}{2F+1}j_{F-1}(\lambda)+\frac{3F(F+2)}{2F+1}j_{F+1}(\lambda)\right]+\frac{3F}{2F+3}\mu\lambda\left[\frac{F+1}{2F+3}j_F(\lambda)-\frac{F+2}{2F+3}j_{F+2}(\lambda)\right]\right\}\left\{\frac{F+1}{F}\nu\kappa\left[\frac{F+1}{2F+3}\frac{\kappa_F(\kappa)}{\kappa_{F+1}(\kappa)}+\frac{F+2}{2F+3}\frac{\kappa_{F+2}(\kappa)}{\kappa_{F+1}(\kappa)}\right]j_{F+1}(\lambda\beta)-\frac{3(F+1)}{2F+1}\mu\lambda\beta\left[\frac{F-1}{2F-1}j_{F-2}(\lambda\beta)-\frac{F}{2F-1}j_F(\lambda\beta)\right]+\mu\left[\frac{3(F^2-1)}{2F+1}j_{F-1}(\lambda\beta)+\frac{3}{2}\frac{(F+1)(F+2)}{F(2F+1)}j_{F+1}(\lambda\beta)\right]+\frac{F+1}{F}\left(1+\frac{F+2}{2F+1}\mu\right)\lambda\beta\left[\frac{F+1}{2F+3}j_F(\lambda\beta)-\frac{F+2}{2F+3}j_{F+2}(\lambda\beta)\right]\right\}-\left\{\nu\kappa\left[\frac{F-1}{2F-1}\frac{\kappa_{F-2}(\kappa)}{\kappa_{F-1}(\kappa)}+\frac{F}{2F-1}\frac{\kappa_F(\kappa)}{\kappa_{F-1}(\kappa)}\right]j_{F-1}(\lambda\beta)+\left(1+\frac{F-1}{2F+1}\mu\right)\lambda\beta\left[\frac{F-1}{2F-1}j_{F-2}(\lambda\beta)-\frac{F}{2F-1}j_F(\lambda\beta)\right]+\mu\left[\frac{3}{2}\frac{F-1}{2F+1}j_{F-1}(\lambda\beta)-\frac{3(F+1)(F+2)}{2F+1}j_{F+1}(\lambda\beta)\right]-\frac{3(F+1)}{2F+1}\mu\lambda\beta\left[\frac{F+1}{2F+3}j_F(\lambda\beta)-\frac{F+2}{2F+3}j_{F+2}(\lambda\beta)\right]\right\}\left\{-\nu\kappa\left[\frac{F+1}{2F+3}\frac{\kappa_F(\kappa)}{\kappa_{F+1}(\kappa)}+\frac{F+2}{2F+3}\frac{\kappa_{F+2}(\kappa)}{\kappa_{F+1}(\kappa)}\right]j_{F+1}(\lambda)-\frac{3(F+1)}{2F+1}\mu\lambda\left[\frac{F-1}{2F-1}j_{F-2}(\lambda)-\frac{F}{2F-1}j_F(\lambda)\right]+\mu\left[\frac{3(F^2-1)}{2F+1}j_{F-1}(\lambda)-\frac{3}{2}\frac{(F+2)(F+2)}{2F+1}j_{F+1}(\lambda)\right]-\left(1+\frac{F+2}{2F+1}\mu\right)\lambda\left[\frac{F+1}{2F+3}j_F(\lambda)-\frac{F+2}{2F+3}j_{F+2}(\lambda)\right]\right\}=0 \quad (35)$$

$$(1-\mu)\lambda\left[\frac{F}{2F+1}j_{F-1}(\lambda)-\frac{F+1}{2F+1}j_{F+1}(\lambda)\right]-\frac{3}{2}\mu j_F(\lambda)+\nu\kappa j_F(\lambda)\left[\frac{F}{2F+1}\frac{\kappa_{F-1}(\kappa)}{\kappa_F(\kappa)}+\frac{F+1}{2F+1}\frac{\kappa_{F+1}(\kappa)}{\kappa_F(\kappa)}\right]=0 \quad (36)$$

$$(1+2\mu)\lambda\beta[j_0(\lambda\beta)-2j_2(\lambda\beta)]\kappa_1(\kappa)+9\mu j_1(\lambda\beta)\kappa_1(\kappa)+\nu\kappa j_1(\lambda\beta)[\kappa_0(\kappa)+2\kappa_2(\kappa)]=0 \quad (37)$$

para los estados mezclados, de huecos pesados y ligeros, respectivamente, con $\nu = A_{fuera}/A_{dentro}$ (35), (36) y (37) (Moskalenko, 2007).

Así que solo queda normalizar las funciones envolventes para los huecos, sabiendo que las funciones $\mathbf{Y}_{FM}^{L}(\theta,\varphi)$ son ortonormales. El método es idéntico al caso de los electrones para los huecos pesados y ligeros, pero para el caso mixto el método se vuelve más complejo debido a la condición de normalización que nos lleva a un sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} k_{F-1}(\kappa) \\ \sqrt{\dfrac{F+1}{F}}k_{F+1}(\kappa) \\ A_{fuera}\left(\dfrac{dk_{F-1}(\kappa r)}{dr}\right)_{r=R} \end{pmatrix} \quad (38)$$

Cuyos elementos se calculan con (39).

La solución de este sistema permite escribir, con la condición de normalización dada en la expresión (40).

En este momento ya se tiene lo necesario tanto para los huecos como para los electrones: una expresión analítica para las ecuaciones de la función envolvente, con la cual resta encontrar los ceros numéricamente para obtener los niveles de energía electrónica (ver Figura 3) y las expresiones de las constantes de normalización. Así, el coste numérico es limitado, lo cual es fundamental cuando se considera un sólido de nanocristales. Por último, a partir de estos resultados, se puede obtener la brecha prohibida para un nanocristal en función de su radio (véase Figura 4).

$$\begin{gathered} a_{11}=j_{F-1}(\lambda) \\ a_{12}=j_{F-1}(\lambda\beta) \\ a_{13}=-k_{F-1}(\kappa) \\ a_{21}=-\sqrt{\tfrac{F}{F+1}}j_{F+1}(\lambda) \\ a_{22}=\sqrt{\tfrac{F+1}{F}}j_{F+1}(\lambda\beta) \\ a_{23}=\sqrt{\tfrac{F}{F+1}}k_{F+1}(\kappa) \end{gathered} \quad (39)$$

$$a_{31}=\left(A_{dentro}+\frac{B_{dentro}(F-1)}{2F+1}\right)\left(\frac{dj_{F-1}(\lambda r)}{dr}\right)_{r=R}+\frac{3B_{dentro}(F-1)}{(2F+1)2R}j_{F-1}(\lambda)+\frac{3B_{dentro}\sqrt{F(F+1)}}{2F+1}\sqrt{\frac{F}{F+1}}\left(\left(\frac{dj_{F+1}(\lambda r)}{dr}\right)_{r=R}+\frac{F+2}{R}j_{F+1}(\lambda)\right)$$

$$a_{32}=\left(A_{dentro}+\frac{B_{dentro}(F-1)}{2F+1}\right)\left(\frac{dj_{F-1}(\lambda\beta r)}{dr}\right)_{r=R}+\frac{3B_{dentro}(F-1)}{(2F+1)2R}j_{F-1}(\lambda\beta)+\frac{3B_{dentro}\sqrt{F(F+1)}}{2F+1}\sqrt{\frac{F}{F+1}}\left(\left(\frac{dj_{F+1}(\lambda\beta r)}{dr}\right)_{r=R}+\frac{F+2}{R}j_{F+1}(\lambda\beta)\right)$$

$$\begin{aligned} D_0=&\left[\int_0^R\left|a_1j_{F-1}(\lambda r)+a_2j_{F-1}(\lambda\beta r)+a_1\sqrt{\frac{F}{F+1}}j_{F+1}(\lambda r)+a_2\sqrt{\frac{F+1}{F}}j_{F+1}(\lambda\beta r)\right|^2r^2dr\right]^{-1/2} \\ &+\int_R^\infty\left|(a_3+1)k_{F-1}(\kappa r)-a_3\left(\sqrt{\frac{F}{F+1}}+\sqrt{\frac{F+1}{F}}\right)k_{F+1}(\kappa r)\right|^2r^2dr \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{gathered} C=a_1D_0 \\ D=a_2D_0 \\ C_0=a_3D_0 \end{gathered}$$

3.3. Electrones en Γ_4^-

Para calcular las probabilidades de absorción óptica, es necesario determinar los estados electrónicos en el centro de la zona de Brillouin, es decir, en el punto Γ. Estos estados tienen la simetría Γ_4^- y están tres veces degenerados. Se puede aplicar el mismo tratamiento que para los huecos, solo cambian los parámetros (Prokofiev, 2009): $A = 0.58/m_0$ y $B = -0.85/m_0$, lo que da $m_l = -0.45m_0$ y $m_h = 0.35m_0$. Además, el potencial de confinamiento cambia a $U_{conf} = 1.03\,eV$. Los resultados se muestran en la Figura 5. Es importante destacar que en los análisis previos no se ha considerado el efecto de un campo eléctrico externo en el cálculo de las funciones de onda, conocido como efecto Stark confinado cuánticamente. Además, la masa efectiva puede sobrestimar el efecto del confinamiento; para lo cual sería ideal considerar una masa

efectiva dependiente de las dimensiones del sistema con lo cual se podría hacer una corrección al problema (Nehari, 2008).

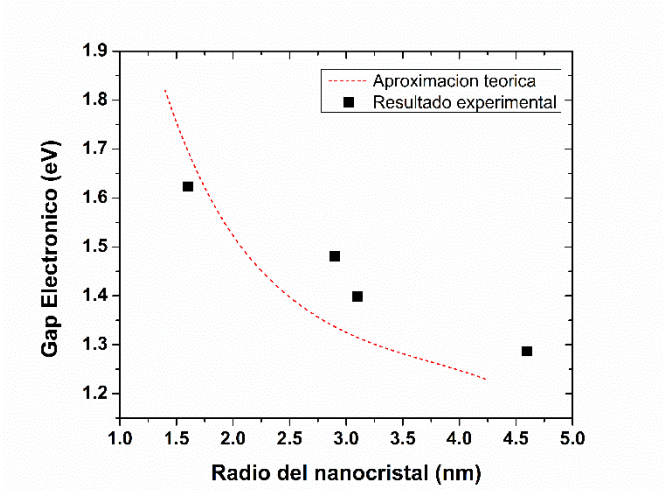

Figura 4: La línea roja punteada presenta el cálculo del ancho de brecha prohibida electrónica para nanocristales esféricos de silicio en una matriz de SiO_2 en función de su radio (aproximadamente igual a la brecha óptica). Los resultados son comparables a los obtenidos en las muestras fabricadas mediante el procedimiento descrito en la sección 4 (Dispersión de puntos mostrados en gráfico).

4. Fabricación y caracterización de nanopartículas de Si confinadas en una matriz de SiO_2.

Con el objetivo de demostrar la aproximación teórica, se llevaron a cabo una serie de experimentos para la fabricación de puntos cuánticos de silicio mediante la implementación de la erosión catódica reactiva asistida por radiofrecuencia. Utilizando un procedimiento propuesto por nuestro grupo de investigación, modulamos la rugosidad superficial de las muestras de SiO_2 mediante el control de las mezclas de gases $Ar+O_2$. El control de esta rugosidad permite influenciar el tamaño de la partícula confinada (Hernández 2011, Hernández 2012, Hernández 2011, Rangel 2013, Hernández 2016, Hernández 2024). Para la fabricación de estos sistemas de nanopartículas, se siguió el procedimiento descrito a continuación: se fabricó un conjunto de heterocapas de SiO_2/nc-Si/SiO_2 las cuales fueron sintetizadas utilizando un sistema de pulverización catódica por magnetrón de RF. Las muestras se crecieron utilizando un blanco de silicio policristalino (pureza del 99.999%) sobre sustratos de Si tipo p (1 1 1) a 400 °C. Las heteroestructuras se crecieron de la siguiente manera: inicialmente se depositó una capa de SiO_2, seguida de 3 capas ultradelgadas de Si, separadas por 1 capa ultradelgada de SiO_2 entre cada capa, y se finalizó con otra capa de SiO_2. Después del depósito de cada capa, se apagó el plasma y se evacuó la cámara hasta alcanzar una presión de aproximadamente 2×10^{-6} Torr. Las películas de óxido de silicio se crecieron mediante pulverización reactiva utilizando una mezcla de oxígeno y argón. La capa de Si se creció en una atmósfera de Ar. La presión total del gas en la cámara se mantuvo constante en 20 mTorr durante el crecimiento de la heteroestructura. El espesor de las capas se controló mediante el tiempo de depósito, el cual fue de 15 minutos para el depósito de la primera capa de óxido de silicio, seguido por el depósito intermedio de 3 capas de silicio depositadas durante dos minutos, separadas por capas de SiO_2 que tuvieron 1 minuto de depósito. Después se cerró el sistema con una capa de dióxido de silicio que se fabricó durante 15 minutos. La potencia de RF aplicada al blanco de silicio fue de 100 W. Se prepararon cuatro muestras, empleando diferentes presiones parciales de oxígeno (PPO) para crecer las capas de óxido de silicio: 33% (muestra PPO33), 50% (muestra PPO50), 66% (muestra PPO66) y 75% (muestra PPO75). Después de finalizar el crecimiento, las muestras se mantuvieron dentro del sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente. El espesor de cada capa depositada es el siguiente: la primera capa de SiO_2, depositada durante 15 minutos, tiene un espesor aproximado de 48 ± 3 nm, modulándose con el tiempo de depósito y con una tasa estimada de 3.2 ± 0.2 nm/min. Las capas intermedias de Si se depositan durante 2 minutos cada una, mientras que la capa final de SiO_2, también depositada durante 15 minutos, es decir con un espesor aproximado de 48 ± 3 nm. En condiciones donde la proporción de argón en el plasma es menor que la de oxígeno, la muestra alcanza tasas superiores de depósito, aproximadamente 60 ± 4 nm. Este procedimiento ha sido ampliamente estudiado por nuestro grupo de investigación, habiendo trabajado con sistemas de confinamiento cuántico en matrices dieléctricas, implementando el control de la rugosidad para modular el tamaño de las partículas embebidas, incluyendo nanopartículas de Si, Ge y CdTe. La rugosidad en películas delgadas de SiO_2, que actúan como matriz de confinamiento para las nanopartículas, se controla principalmente mediante la presión parcial de oxígeno (OPP) durante el proceso de deposición por sputtering reactivo. A medida que aumenta la OPP, también lo hace la rugosidad de la superficie de la película de SiO_2, debido a los procesos de re-erosión que se intensifican con una mayor presencia de iones de oxígeno en el plasma de erosión. La re-erosión, en este contexto, se refiere al proceso en el que los iones del plasma impactan la superficie de la película en crecimiento, eliminando átomos y creando una topografía irregular. La relación entre la rugosidad y la OPP se puede observar experimentalmente a través de mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM), que proporcionan imágenes de la topografía de la superficie y permiten cuantificar la rugosidad mediante la rugosidad cuadrática media (RMS). Diversos estudios han demostrado que la rugosidad de la película de SiO_2 aumenta de manera consistente con el incremento de la OPP (Hernández 2011, Hernández 2024). Este control preciso de la rugosidad es esencial para modular las propiedades de confinamiento cuántico en las nanopartículas embebidas. En resumen, la OPP es la variable clave para ajustar la rugosidad de la película de SiO_2 en el proceso de erosión catódica reactiva, permitiendo obtener una amplia gama de texturas superficiales, desde superficies muy lisas hasta superficies altamente rugosas, y así controlar de manera precisa el tamaño, la distribución y la estructura cristalina de las nanoparticulas que se embeben. Las mediciones de PL se realizaron con una técnica estándar de bloqueo utilizando un espectrómetro simple Acton 275M equipado con una rejilla de 1200 líneas/mm con un máximo de eficiencia a 500 nm y un fotomultiplicador de silicio como detector; el ancho de ambas

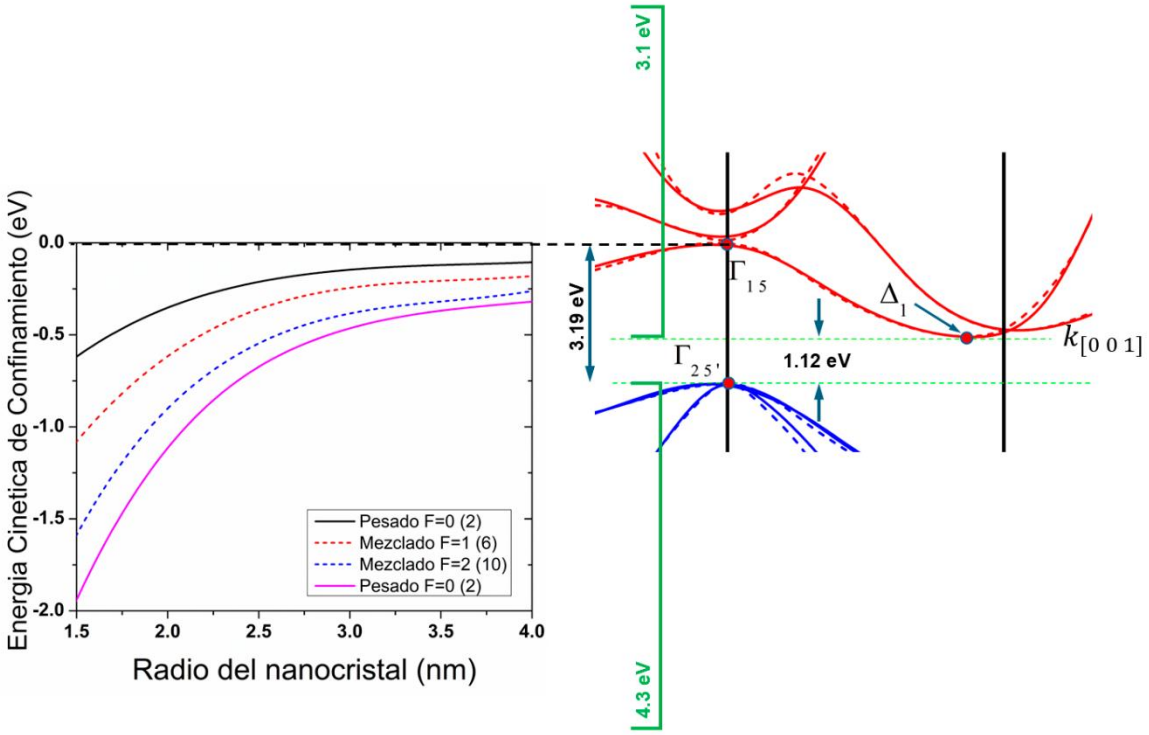

Figura 5: Confinamiento cuántico en un nanocristal esférico en función del radio para los estados electrónicos en el centro de la zona de Brillouin en comparación con la estructura de banda del silicio en bulto (a la izquierda), los valores entre paréntesis corresponden a la degeneración de los niveles electrónicos. Nota: para radios demasiado pequeños, los estados del mínimo de la banda de conducción (ver la Figura 3) pueden tener una energía superior a los estados de la banda de conducción en el centro de la zona de Brillouin, lo cual no tiene sentido, se observa aquí un límite de esta modelización de los estados electrónicos.

rendijas se fijó en 100 µm. La fuente de excitación fue un láser de estado sólido bombeado por diodo de 473.8 nm. La estructura de las muestras se observó mediante TEM utilizando un sistema JEOL2010 operado a 200 kV; las películas se despegaron utilizando un bisturí.

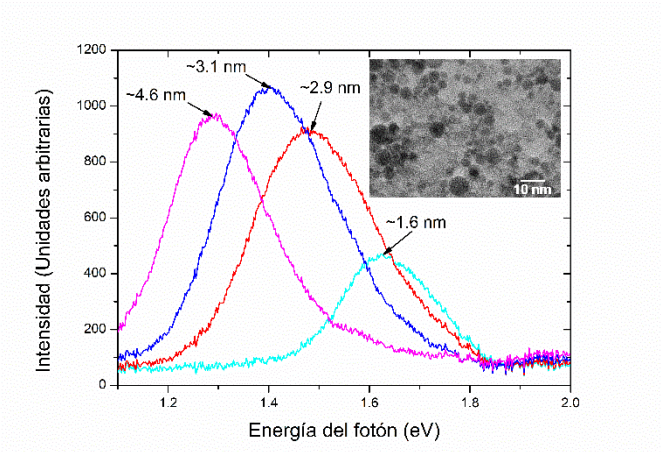

Figura 6: Espectros de fotoluminiscencia de estructuras de SiO2/nc-Si/SiO2 con diferentes radios de cristal (r). Inserto: imagen TEM de una muestra con r≈2.9nm

La Figura 6 muestra los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las estructuras de SiO_2/nc-Si/SiO_2. El máximo de la banda de fotoluminiscencia se desplaza de aproximadamente ~1.3±0.1 eV a ~1.6±0.1 eV mientras que el radio de las partículas r disminuye de ~4.6±0.1 nm a 1.6±0.1 nm. Este desplazamiento es resultado de la modulación de los defectos superficiales, presentando un menor tamaño de partícula con una mayor presión parcial de oxígeno (muestra PPO75) y un mayor tamaño de partícula en la muestra PPO33.

La fotoluminiscencia intrínseca de los nc-Si se explica comúnmente por la recombinación radiativa de excitones confinados en nc-Si, mientras que el desplazamiento espectral dependiente del tamaño se atribuye al efecto de confinamiento cuántico. Una anchura considerable de la banda de PL puede explicarse por la distribución de tamaños de nc-Si, así como por la recombinación asistida por fonones de electrones y huecos. La micrografía TEM presentada en el inserto de la Figura 6 corresponde a una muestra fabricada con una proporción de gases en la mezcla de erosión de 50±5% Ar y 50±5% O_2. Esta imagen tiene como propósito principal demostrar la existencia de puntos de Si. No se realiza un análisis profundo de la homogeneidad y distribución del tamaño de las partículas en esta micrografía, ya que el enfoque del artículo es mostrar la utilidad de la física en aproximar los resultados esperados experimentalmente, más que en un estudio exhaustivo de las evidencias experimentales en la fabricación de nanopartículas. Sin embargo, estas muestras son útiles para evidenciar los efectos del cambio de tamaño de la partícula y sus efectos en las propiedades electrónicas, así como la buena aproximación que puede proporcionar el modelo para casos como estos.

Los resultados experimentales evidenciados mediante la caracterización por fotoluminiscencia son consistentes con nuestro modelo teórico como se evidencia en la figura 4.

Conclusiones

Este artículo ha sintetizado resultados esenciales de la literatura para el cálculo de los estados electrónicos (electrones y huecos) de un nanocristal esférico en una matriz de SiO_2, utilizando la teoría de la función envolvente $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ en la aproximación isotrópica. El cálculo de los niveles de energía

requiere encontrar los ceros de una ecuación no trivial, lo cual se ha abordado mediante la aplicación de condiciones de contorno específicas y la resolución de sistemas de ecuaciones lineales.

Se han determinado los parámetros de una ecuación analítica que permite limitar el tiempo de cálculo de los niveles electrónicos en función del radio del nanocristal. Las formas analíticas de las funciones envolventes obtenidas tanto en el nanocristal como en la matriz permiten calcular las transiciones ópticas y las probabilidades de túnel entre nanocristales. Estos resultados son fundamentales para la comprensión del comportamiento de los nanocristales semiconductores y su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Además, se ha demostrado que el enfoque teórico utilizado es aplicable a semiconductores y que es posible obtener el gap electrónico de un nanocristal en función de su radio. Los resultados teóricos obtenidos son comparables a los que se evidencian mediante muestras experimentales, lo cual valida la aproximación teórica presentada.

Finalmente, se sugiere que futuras investigaciones se centren en la aplicación de este modelo para el cálculo de las probabilidades de absorción óptica en el punto Γ de la zona de Brillouin, así como en la consideración del efecto de un campo eléctrico externo en el cálculo de las funciones de onda, conocido como efecto Stark confinado cuánticamente. Estos estudios adicionales permitirán una comprensión más completa y precisa del comportamiento de los nanocristales semiconductores y su potencial en el desarrollo de materiales avanzados y nanotecnología.

Referencias

Anchala, S. P. Purohit, K. C. Mathur, 2011. Photoabsorption and photoelectric process in Si nanocrystallites. Appl. Phys. Lett. 98 (4), 043106. https://doi.org/10.1063/1.3548861

Baldereschi, A., Lipari, N. O., 1973. Spherical Model of Shallow Acceptor States in Semiconductors. Phys. Rev. B 8 (6), 2697-2709. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.2697

Boichuk, V. I., Bilynskyi, I. V., Leshko, R. Ya., 2010. Hole, impurity and exciton states in a spherical quantum dot. Condensed Matter Physics 13 (1), 13702:1-12. https://doi.org/10.5488/CMP.13.13702

Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloë, F., 2020. Quantum Mechanics, Volume 1: Basic Concepts, Tools, and Applications, 2nd Edition. Wiley-VCH, Weinheim.

Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloë, F., 2019. Quantum Mechanics, Volume 2: Angular Momentum, Spin, and Approximation Methods, 2nd Edition. Wiley-VCH, Weinheim.

Dresselhaus, G., Kip, A. F., Kittel, C., 1955. Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals. Phys. Rev. 98 (2), 368-384. https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.368

Efros, A. L., 1992. Luminescence polarization of CdSe microcrystals. Phys. Rev. B 46 (12), 7448-7458. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.7448

Efros, A. L., Rosen, M., Kuno, M., Nirmal, M., Norris, D. J., Bawendi, M., 1996. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. Phys. Rev. B 54 (7), 4843-4856. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.4843

Fishman, G., (2010). Semiconducteurs: les bases de la théorie k.p. Ecole Polytechnique.

Garigapati, N. S., Lind, E., 2023. 8-band k · p modeling of strained InxGa(1−x)As/InP heterostructure nanowires. J. Appl. Phys. 133 (1), 015701. https://doi.org/10.1063/5.0133229

Gawarecki, K., Scharoch, P., Wiśniewski, M., Ziembicki, J., Mączko, H. S., Gładysiewicz, M., Kudrawiec, R., 2022. Invariant expansion of the 30-band $k \cdot p$ model and its parameters for III-V compounds. Phys. Rev. B 105, 045202. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.045202

Hayashida, K., Akera, H., 2022. Spin splitting of the conduction band by exchange interaction in the valence band through a $k \cdot p$ interband process in ferromagnetic semiconductors. Phys. Rev. B 105, 235203. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.235203

Hernandez-Hernandez, A., Rangel-Kuoppa, V. T., Plach, T., De Moure-Flores, F., Quiñones-Galvan, J. G., Nieto Zepeda, K. E., Zapata-Torres, M., Meléndez-Lira, M., (2011). Efros-Shkovskii Hopping, Ge Nanocrystals, Light Emitting, Reactive RF Sputtering. Solid State Phenomena, 178-179, 61-66. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.178-179.61

Hernández-Hernández, A., Rangel-Kuoppa, V. T., Plach, T., De Moure-Flores, F., Quiñones-Galván, J. G., Santoyo-Salazar, J., Zapata-Torres, M., Hernández-Hernández, L. A., Meléndez-Lira, M., (2012). Synthesis of visible light emitting self-assembled Ge nanocrystals embedded within a SiO2 matrix. Journal of Applied Physics, 111(4), 044327. DOI: https://doi.org/10.1063/1.3688023

Hernández-Hernández, A., Hernández-Hernández, L. A., Marel Monroy, B., Santoyo-Salazar, J., Santana-Rodríguez, G., Márquez-Herrera, A., Gallardo-Hernández, S., Mani-González, P. G., Meléndez-Lira, M., (2016). Synthesis of self-assembled Ge nanocrystals employing reactive RF sputtering. Revista Mexicana de Física, 62(6), 558-564. Available in: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57048164010

Hernández-Hernández, L. A., Meléndez-Lira, M., Rubio-Ponce, A., et al., (2024). Modeling rough surfaces as a strategy to control the crystal quality, spatial and size distribution in semiconductor nanoparticles growth: A theoretical-experimental approach. MRS Communications, 14, 410-418. DOI: https://doi.org/10.1557/s43579-024-00561-4

Luttinger, J. M., (1956). Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory. Phys. Rev., 102(4), 1030–1041. DOI: 10.1103/PhysRev.102.1030

Moskalenko, A. S., Berakdar, J., Prokofiev, A. A., Yassievich, I. N., (2007). Single-particle states in spherical Si/SiO2 quantum dots. Phys. Rev. B, 76(8), 085427. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.085427

Prokofiev, A., Moskalenko, A., Yassievich, I., de Boer, W., Timmerman, D., Zhang, H., Buma, W., Gregorkiewicz, T., (2009). Direct bandgap optical transitions in Si nanocrystals. JETP Letters, 90, 758–762.

Rangel-Kuoppa, V. T., Plach, T., Hernandez-Hernandez, A., De Moure-Flores, F., Quiñones-Galván, J. G., Hernández-Hernandez, L. A., Melendez-Lira, M., (2013). Temperature dependent transport study of the system. AIP Conference Proceedings, 1566(1), 221-222. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4848365

Renner, M., Linn, T., Jungemann, C., 2023. An Accurate k*p Approximation of the Empirical Pseudopotential Hamiltonian for Confined States in Silicon Double Gate MOSFETs. 2023 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), Kobe, Japan, pp. 269-272. https://doi.org/10.23919/SISPAD57422.2023.10319613.

Sercel, P. C., Vahala, K. J., (1990). Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation. Phys. Rev. B, 42, 3690–3710.

Tripathi, G. S., 2024. Theory of k·p electronic structure and effective masses of ultra-wide bandgap wurtzite aluminum nitride. Phys. Scr. 99, 025915. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad14db

Wu, M., Meng, D., 2024a. Multiband k·p theory for monolayer AsP: Symmetry, strain and spin-orbit coupling. Physica B: Condensed Matter, 680, 415847. https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415847

Wu, M., Meng, D., 2024b. Multiband k·p model for Monalayer SnX2(X=S,Se). Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 157, 115873. https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115873

Yu, P. Y., Cardona, M., (2010). Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties. Graduate Texts in Physics. Springer.

Zitouni, O., Mastour, N., Ridene, S., 2024. Mid-Infrared Emission in Ge/Ge1-xSnx/Ge Quantum Well Modeled Within 14-Band k.p Model. Electronics 13, 4142. https://doi.org/10.3390/electronics13214142