



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

MODELOS DE CONFINAMIENTO CUÁNTICO
APLICADOS A NANOCÚMULOS DE SILICIO Si
EMBEBIDOS EN NITRURO DE SILICIO SiN_x

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

P R E S E N T A :

ALEJANDRO RUEDAS ACOSTA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

2015



Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Ruedas

Acosta

Alejandro

5545430591

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

407057306

2. Datos del Tuto

Dr.

Juan Carlos

Alonso

Huitrón

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Doroteo

Mendoza

López

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Juan Carlos

Cheang

Wong

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Arturo

Rodríguez

Gómez

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Francisco

Morales

Leal

7. Datos del trabajo escrito

Modelos de Confinamiento Cuántico Aplicados a Nanocúmulos de Silicio Si_i embebidos en Nitruo de Silicio

SiN_x

55 p

2015

A mis padres

La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad.

Julio Verne

Agradecimientos

Primero, agradecer a mis padres; Rosa Aurora Acosta Fernández y Alejandro Ruedas Dueñas por su apoyo incondicional durante todos estos años, por ser una base sólida durante toda mi vida, una fuente inagotable de amor y un ejemplo constante. A mi hermana Agni por mostrarme, con el ejemplo, que uno nunca debe rendirse. Verónica Álvarez González gracias por tu paciencia, por escucharme y sobre todo por tu gran amor. Un sincero agradecimiento al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por estar siempre abierto a nuevas ideas, por su disposición a discutir todo nuevo planteamiento y por su apoyo durante este último paso. Por último, agradecer a PAPIIT por su apoyo en la realización de esta tesis con clave de proyecto: IG00614, así como al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Índice general

Introducción	VII
1. Fotónica del Silicio	1
1.1. Procesos y Eficiencia de la Fotoluminiscencia	2
1.2. Descubrimiento de la Fotoluminiscencia y Primeros Trabajos	2
2. Modelos Para Explicar la Fotoluminiscencia	5
2.1. Emisión de la Matriz de Nituro de Silicio	5
2.2. Estados de Superficie	6
2.3. Confinamiento Cuántico	6
2.4. Polémica respecto a los Valores del Parámetro de Confinamiento	7
3. Modelos Clásicos de Confinamiento Cuántico	11
3.1. Análisis Usual de los Resultados Experimentales	11
3.2. Modelos y Criterio de Confinamiento	13
3.3. Valores de las Masas Efectivas para Pozos Infinitos	16
3.4. Valores de las Masas Efectivas para Pozos Finitos	18
4. Propuesta de Análisis	21
4.1. E_{gB} en Bulto y Profundidad del Confinamiento V_0	21
4.2. Confinamiento	23
4.3. Parámetro de Confinamiento	24
4.4. Límite de Confinamiento	27
4.5. Masa Reducida y Fotoluminiscencia	27
4.6. Criterio de Confinamiento	30
5. Conclusiones	33
6. Anexos	35
6.1. Partícula Confinada en un Pozo de Potencial Unidimensional Infinito	35
6.2. Partícula en un Pozo de Potencial Cúbico Unidimensional Finito	39
6.3. Partícula en un Pozo de Potencial Cúbico Tridimensional Finito	43
6.4. Partícula en un Pozo de Potencial Esférico Infinito	45
6.5. Partícula en un Pozo de Potencial Esférico Finito	49

Introducción

El Silicio **Si** es el material semiconductor más importante en la industria y la microelectrónica. Cerca del 95 % de los dispositivos electrónicos y circuitos integrados que se usan en los dispositivos electrónicos se hacen con Silicio [1]. La importancia de este material en la industria es debida a sus propiedades como material semiconductor, a sus propiedades como dieléctrico y a la estabilidad química de sus compuestos aislantes como el Dioxido de Silicio SiO_2 y el Nitruro de Silicio SiN_x y además de ser el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (con un 27.7 %) después del oxígeno. Todos estos dispositivos son fabricados con alguna forma alotrópica del silicio como son *Silicio Cristalino (c-Si)*, *Policristalino (μ c-Si)* ó *Silicio Amorfo (a-Si)* ya sea en forma de obleas, cintas ó películas delgadas, junto con películas delgadas de materiales aislantes como el *Nitruro de Silicio Amorfo ($a-Si_3N_4$)* ó *Dióxido de Silicio Amorfo ($a-SiO_2$)* [14].

En la actualidad ha surgido un gran interés en los nanocúmulos de diferentes materiales, dentro de ellos el **Si**. Incluso se les ha llegado a conocer como *Átomos Artificiales* debido a sus propiedades ópticas que prometen aplicaciones interesantes tanto en las áreas de la Fotónica, Electrónica y Biomédicas [2]. Estas estructuras ya han comenzado a mostrar potencial al interactuar directamente con Átomos uno a uno [3] [4] y representan el futuro de la nueva generación de pantallas [5]. Es por ello, que estas estructuras, y en especial la del **Si**, debido a su gran presencia, resultan de gran interés en la investigación. Sin embargo, aun sigue existiendo problemas y dudas al respecto del mecanismo de la fotoluminiscencia del silicio en sus diferentes formas.

Objetivos

La finalidad principal de este trabajo de tesis es el de realizar un estudio de los modelos de confinamiento cuánticos empleados hasta el momento para explicar los cambios en la banda prohibida de energía, explorando las razones de la utilización de estos modelos, así como las suposiciones empleadas en cada uno de ellos. Y en base a esto proponer un posible modelo más realista para explicar la fotoluminiscencia en los nanocúmulos de Silicio embebidos en matrices de Nitruro de Silicio (SiN_x), contrastando los resultados con los datos experimentales obtenidos por otros investigadores en anteriores trabajos.

Capítulo 1

Fotónica del Silicio

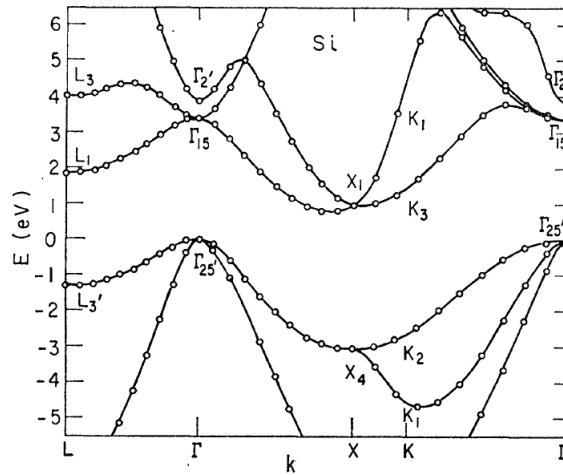


Figura 1.1: Estructura de Bandas del Silicio Cristalino [6]

A pesar del dominio del silicio sobre otros semiconductores en la industria microelectrónica y fotovoltaica, su uso para aplicaciones optoelectrónicas aun no disfruta del mismo nivel de dominio debido a que el c -Si en bulto es un emisor de luz muy ineficiente. La razón para esto es que el c -Si tiene un banda prohibida indirecta de 1.12 eV y por lo tanto la recombinación electrón-hueco después de la excitación es básicamente no radiativa, y la ineficiente recombinación radiativa está en la región del infrarrojo (**IR**). Sin embargo, en paralelo al desarrollo de la industria microelectrónica y fotovoltaica, se ha emprendido un esfuerzo sustancial para obtener emisión de luz del silicio, con el propósito de desarrollar dispositivos optoelectrónicos de bajo costo enteramente de silicio, tales como diodos emisores de luz (**LEDs**), láseres y otros dispositivos electroluminiscentes (**ELDs**) compatibles con la tecnología de los circuitos integrados basados en el silicio. Así como algunos especialistas en microelectrónica y optoelectrónica han pronosticado, de ser posible crear un láser enteramente de silicio e integrado en un chip de silicio, revolucionaría las computadoras, a un costo razonable, para operar más rápido al remplazar conexiones eléctricas con ópticas [7].

1.1. Procesos y Eficiencia de la Fotoluminiscencia

La luminiscencia o la emisión espontánea de luz por algunos semiconductores puede ser activada al irradiar una muestra con un láser o una lámpara que proporciona fotones con energía ($h\nu$) mayor que la energía de la brecha prohibida, E_g . En este caso, el proceso de emisión de fotones se llama Fotoluminiscencia **FL**, y puede ser considerado como el suceso de tres posibles eventos. Primero, el fotón proveniente de la fuente de excitación es absorbido y generan pares excitados de electrones-huecos, esto es, hay una inyección de electrones en estados superiores (estados excitados) en la banda de conducción y huecos en estados excitados en la banda de valencia. Segundo, los electrones y huecos pierden ó se relajan disminuyendo su energía por la emisión de fotones a través de una rápida secuencia de eventos de dispersión, terminando en el fondo de la banda de conducción y lo más alto de la banda de valencia, respectivamente.

Ya que el acoplamiento electrón-fonón y hueco-fonón es muy fuerte, estos eventos de dispersión toman lugar en tiempos y escalas tan cortas como $\sim 10^{-13}$ s. Finalmente, los electrones y huecos acumulados en los bordes de las respectivas bandas se recombinan por transiciones radiativas (luminiscencia) ó por mecanismos no radiativos. En las transiciones radiativas, fotones son emitidos cuando un electrón del fondo de la banda de conducción cae al nivel del hueco en lo más alto de la banda de valencia. Para procesos de recombinación no radiativos no son emitidos fotones.

Puesto que las transiciones radiativas con un tiempo de vida, τ_r , o probabilidad de ocurrencia, $P_r = 1/\tau_r$, está en competencia directa con procesos no radiativos con tiempos de vida τ_{nr} , o probabilidad $P_{nr} = 1/\tau_{nr}$, la eficiencia cuántica interna de la **FL** (η_{FL}) está dada por

$$\eta_{FL} = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} = \frac{1}{1 + \tau_r/\tau_{nr}} \quad (1.1)$$

Esta expresión claramente muestra que la eficiencia de la luminiscencia requiere que el tiempo de vida radiativa sea mucho más pequeña que el tiempo de vida no radiativa [8].

La mala reputación del *c-Si* en bulto como emisor de luz visible está íntimamente asociada con su estructura electrónica de bandas, que es representada convencionalmente por la relación de dispersión, $E(k)$, la cual expresa la energía de un electrón (o hueco) en el borde de las bandas, en términos del momento en el cristal o vector de onda, k , en la primera zona de *Brillouin* (**BZ**). De acuerdo con los datos obtenidos de E vs. k de métodos pseudopotenciales empíricos [6]. El silicio posee una estructura tipo diamante, y es un material de banda prohibida indirecta Fig. 1.1. El máximo de la banda de valencia (E_v) está localizado en el centro de la **BZ** ($k = 0$), y cada uno de los 6 mínimos equivalentes de la banda de conducción (E_c) está localizado a $k_0 = 0.86\pi/a$, donde a es la constante de red o parámetro de red del *c-Si* $a = 0.543$ nm. Bajo la *Aproximación de Masa Efectiva* (**EMA**), los electrones y huecos en el fondo de la banda de conducción y en máximo de la banda de valencia, respectivamente, pueden ser considerados como portadores libres, y la densidad de estados será de forma parabólica.

La banda prohibida del *c-Si*, definida como $E_g = E_c(k = k_0) - E_v(k = 0)$, es definida experimentalmente como la energía en la que ocurre un fuerte aumento en el coeficiente de absorción óptica (*Borde Óptico de Absorción*) y tiene el valor de $E_g = 1.12$ eV a temperatura ambiente (300 K), y $E_g = 1.17$ a ~ 0 K [9]. De acuerdo con la ecu. (1.1) la competencia del lento proceso de recombinación radiativa con el rápido proceso no radiativo resulta en una muy baja eficiencia cuántica interna de la luminiscencia del silicio en bulto. ($\eta_L \approx 10^{-6}$), incluso a temperatura de Helio Líquido (4.2 K) [9].

1.2. Descubrimiento de la Fotoluminiscencia y Primeros Trabajos

Una de las primeras investigaciones en el efecto del tamaño de confinamiento cuántico en las propiedades ópticas y de **FL** de las nanoestructuras basadas en *Si* fue hecha en 1983 por Abeles y Tiedje [10]. El trabajo de Abeles y Tiedje estaba dirigido a investigar los efectos del tamaño de confinamiento cuántico en la *Absorción Óptica* y **FL** de una serie de materiales de superredes de silicio amorfo hidrogenado $a-Si$ ($a-Si : H$, $a-SiN_x : H$) con un espesor de película de $a-SiN_x : H$ fijo (2.7 nm) y un rango de espesores de películas

de $a - Si : H$ variando de 120 a 0.8 nm. La alternancia de películas de $a - Si : H$ y $a - SiN_x : H$ fueron depositadas en un sustrato de cuarzo por depósito de vapor químico de plasma mejorado (**PECVD**) usando SiH_4 puro, y una mezcla al 20 vol. % SiH_4 y 80 vol. % NH_3 respectivamente. La existencia de películas bien definidas para periodos de superred de 6.8 nm $a - Si : H, a - SiN_x : H$ fue confirmado por el pico de difracción de rayos X.

La banda prohibida de la superred fue determinada mediante el ajuste de los datos del coeficiente de absorción óptica α contra la energía del fotón $h\nu$ por la relación de *Tauc* [10]. Ellos encontraron un incremento significativo en la banda prohibida E_g , de la película de espesor L de $a - Si : H$ conforme ésta disminuía. Por ejemplo, para la película con el menor espesor de 0.8 nm, la banda prohibida es de 2.2 eV comparado con el valor en bulto de 1.7 eV. Estos cambios fueron explicados en términos del efecto del tamaño de confinamiento cuántico de los portadores de carga en las películas de $a - Si : H$ de escalas de espesor nanométrico, *ensandwichadas* entre películas de $a - SiN_x : H$, con un ancho de banda prohibida mayor ($E_G = 3.87$ eV). Usando un modelo de pozo cuántico de una partícula en una caja (electrón o hueco) se explicó la gran banda prohibida y la **FL** de las películas de $a - Si : H$.

En 1984, DiMaria y otros [11] obtuvieron picos de electroluminiscencia, en un rango de energías de 1.5 a 5 eV, a partir de pequeños precipitados de silicio embebidos en capas de dióxido de silicio SiO_2 formando una estructura metal-aislante-semiconductor. Las películas de óxido de silicio contenían *islas* pequeñas de silicio que fueron depositadas a $700^\circ C$ usando un *Deposito por Vapor Químico* (**CVD**). Los resultados experimentales mostraron corrimientos de los picos de electroluminiscencia del espectro hacia mayores energías con la disminución del contenido de *Si* en las películas de óxido de silicio (probablemente un mayor tamaño de isla). El efecto de tamaño cuántico, similar a aquellos observados en superredes de semiconductor, fueron propuestas para explicar ese comportamiento. En éste caso las energías emitidas fueron calculadas teóricamente asumiendo un confinamiento de pozos cuánticos tridimensional, donde el diámetro de las pequeñas islas de *Si* variaba de 2 a 1.5 nm. Con lo cual obtuvieron que las energías calculadas estaban en buen acuerdo con los correspondientes picos de electroluminiscencia experimentales.

En 1988, Furukawa y Miyasato [12] observaron una ampliación de la brecha prohibida óptica (arriba de 2.4 eV) en películas microcristalinas de silicio hidrogenado ($Si : H$) preparadas por medio de la técnica de **Sputtering** reactivo con una temperatura de sustrato de $\sim 100K$. la ampliación de la brecha prohibida fue explicada por un efecto de pozo cuántico tridimensional en las pequeñas partículas de $c - Si$ rodeadas por átomos de hidrógeno, cuyo diámetro fue de 2 – 3 nm. En éste caso, ellos usaron la **EMA** y asumieron el confinamiento de electrones con masas efectivas m_e^* en un pozo esférico tridimensional con diámetro D y una profundidad infinita.

En 1990, Takagi y otros [13] observaron **FL** visible a temperatura ambiente, después de un tratamiento de oxidación en una atmósfera húmeda de cristalitos de *Si* depositados por *Descomposición de Microondas de Plasma* (**MPD**) de SiH_4 y H_2 . En este caso, también se observó que la energía de emisión dependía del tamaño del cristalito, el cual fue determinado por la micrografía del *Microscopio Electrónico de Transmisión* (**TEM**), fue en el rango de 2.8 a 5 nm. La relación inversa entre la energía de emisión y el cuadrado del tamaño del cristalito, obtenido en este trabajo, indicaba que el confinamiento de los portadores en los microcristales de *Si* era el origen de su **FL**. Después de todos estos años se han seguido realizando experimentos para mejorar la **FL** mostrada por el Silicio y entender por completo el mecanismos de **FL** de estas estructuras.

Capítulo 2

Modelos Para Explicar la Fotoluminiscencia

A lo largo de los años se han recurrido a diferentes modelos para explicar la luminiscencia del silicio en sus diferentes formas ya sea el Silicio Cristalino $c-Si$, el Silicio Amorfo $a-Si$, el Silicio Poroso PS , Nanocristales de Silicio $Si-nc$ y $Si-nc$ embebidos en Nitruro de Silicio SiN_x o Dióxido de Silicio SiO_2 . Pero se pueden dividir en tres principales enfoques:

- Emisión de la Matriz de Nitruro de Silicio ó No Efecto Cuántico
- Estados de Superficie
- Confinamiento Cuántico

Cada uno de estos enfoques presenta características de los métodos de fabricación empleados y es por ello, que aquellos métodos que son fácilmente incorporables a las técnicas presentes de producción en la industria actual son de un mayor interés.

2.1. Emisión de la Matriz de Nituro de Silicio

Existe un pequeño número de trabajos que han atribuido la **FL** del Si no a los nanocúmulos presentes en las muestras sino a la matriz que rodea a éstos. Estos trabajos aseguran observar la misma **FL** en las muestras sin presencia alguna de nanocúmulos de cualquier tamaño y que esta **FL** puede ser igualmente ajustada dentro de todo el rango visible. La explicación de la **FL** es atribuida a la cola de las bandas de la matriz de *Nitruro de Silicio* y aseguran explicar todos los aspectos de la **FL** observada. El modelo empleado para la **FL** es el propuesto por *D. J. Dunstan y F. Boulitrop* [15].

$$\Phi_{FL}(E_T - \epsilon) \approx \exp(-\beta_L \epsilon) (1 - (-\beta_L \epsilon))^N \quad (2.1)$$

Donde el espectro de emisión Φ_{FL} es el producto de los estados excitables y la probabilidad de emisión. Dunstan y Boulitrop permiten una termalización entre $N + 1$ estados vecinos y espera que la luminiscencia de los más bajos de estos estados de energía ϵ por debajo de la brecha óptica E_T y definen un β_L que depende linealmente de la pendiente de la cola de absorción exponencial [16]. Sin embargo estos trabajos han sido desestimados debido a no explican satisfactoriamente aspectos fundamentales de la fotoluminiscencia, ya que sólo reproducen cualitativamente los espectros **FL**, y explican los cambios de la intensidad en la **FL**.

2.2. Estados de Superficie

A comienzos de los años 1990's estudios realizados por Canham *et. al* [17] demostraron que la eficiencia de emisión de luz generada por el *Silicio Poroso PS* podía ser controlada muy por encima de la del silicio cristalino a través del incremento en el grado de porosidad del material, cerca de un 80% y sugirió que el corrimiento de la energía era debido al efecto de confinamiento cuántico de los portadores en las pequeñas regiones del cristal. Debido a la fácil producción el silicio poroso y su alta eficiencia a temperatura ambiente, generaron una amplia especulación mundial de que la optoelectrónica basada en el silicio estaba a la mano. Sin embargo, serios problemas comenzaron a surgir, en este concepto, tales como; la alta fragilidad de las capas de **SP**, la incompatibilidad de su fabricación con la industria del silicio. Debido a que el **SP** se fabrica por una técnica de Grabado Electroquímico Húmedo hay una rápida degradación (reducción de la intensidad) de la eficiencia de la emisión fotolumínica con el tiempo [18]. Estudios combinados de la **FL** y espectroscopía infrarroja mostraron que el alto grado de eficiencia óptica era debido a que existía un alto grado de densidad de hidrógeno los cuales pasivan los enlaces sueltos de la superficie de los alambres de Silicio [19]. Estos estudios también demostraron que la degradación en la eficiencia Fotolumínica del SP estaba asociada con la pérdida de hidrogeno, lo cual deja una alta densidad de defectos o enlaces sueltos que actúan como centros de recombinación no radiativos [19]. Se trató de mejorar la estabilidad de la **FL** a través de un proceso de oxidación de alta temperatura ($\geq 900^\circ C$) para crear una mejor pasivación en el SiO_2 de las superficies porosa. Sin embargo debido al carácter aislante del SiO_2 , el costo que se obtiene es un alto voltaje de operación en los dispositivos [18].

2.3. Confinamiento Cuántico

Este modelo recurre a un fenómeno de confinamiento de las partículas (electrones y huecos) para explicar la **FL** de las muestras, así como, el corrimiento en la longitud de onda de la luz emitida en función del tamaño de las nanopartículas. Para ello, a partir del modelo de bandas de energía, se establece un confinamiento para los electrones en la banda de conducción y un confinamiento de los huecos en la banda de valencia debido a la matriz que circunda los nanocúmulos Fig.(2.1). De tal modo que la banda prohibida se ensancha por un factor que depende de las dimensiones del sistema [8].

$$E_{qcg} = E_{bg} + \Delta E_c + \Delta E_v \quad (2.2)$$

Donde se considera a la energía de la banda prohibida del Silicio en bulto como $E_{bg} = E_c - E_v$. Para el cálculo del corrimiento ΔE_v y ΔE_c , en el caso más simple se asume un efecto de confinamiento sobre los electrones en la banda de conducción y sobre los huecos en la banda de valencia debido a un pozo cuántico unidimensional con una profundidad $V_0 = \infty$ y una anchura a . Haciendo uso de la *Aproximación de Masas Efectivas (EMA)* para electrones m_e^* y huecos m_h^* se obtiene que:

$$\Delta E_v = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h^* a^2} \quad (2.3)$$

Y

$$\Delta E_c = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* a^2} \quad (2.4)$$

De tal modo que la **FL** con dichas expresiones queda como

$$E_{FL} \approx E_{qcg} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.5)$$

De aqui se define una cantidad importante que es el **Parámetro de Confinamiento C**

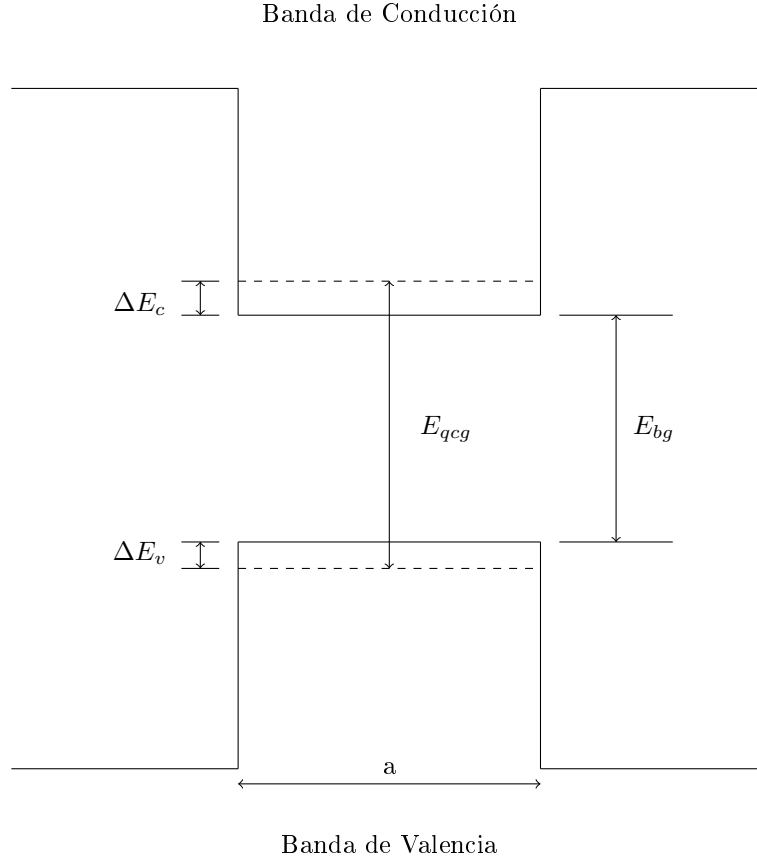


Figura 2.1: Diagrama Esquemático de los Niveles Cuantizados de la Energía

$$C = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.6)$$

En el caso de un confinamiento tridimensional de las bandas por un pozo cúbico infinito, el parámetro de confinamiento es

$$C = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.7)$$

De tal modo que la **FL** de los nanocúmulos es debida a los electrones confinados dentro de los pozos que decaen en una transición radiativa y cuya energía de la transición depende del tamaño del confinamiento a

$$E_{FL} \approx E_{qcg} = E_g + \frac{C}{a^2} \quad (2.8)$$

2.4. Polémica respecto a los Valores del Parámetro de Confinamiento

A lo largo de los años se han realizado un gran número de estudios para investigar la **FL** de nanocables y nanocúmulos de Silicio en matrices de Oxido de Silicio SO_x ó silicio Poroso SP [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Sin

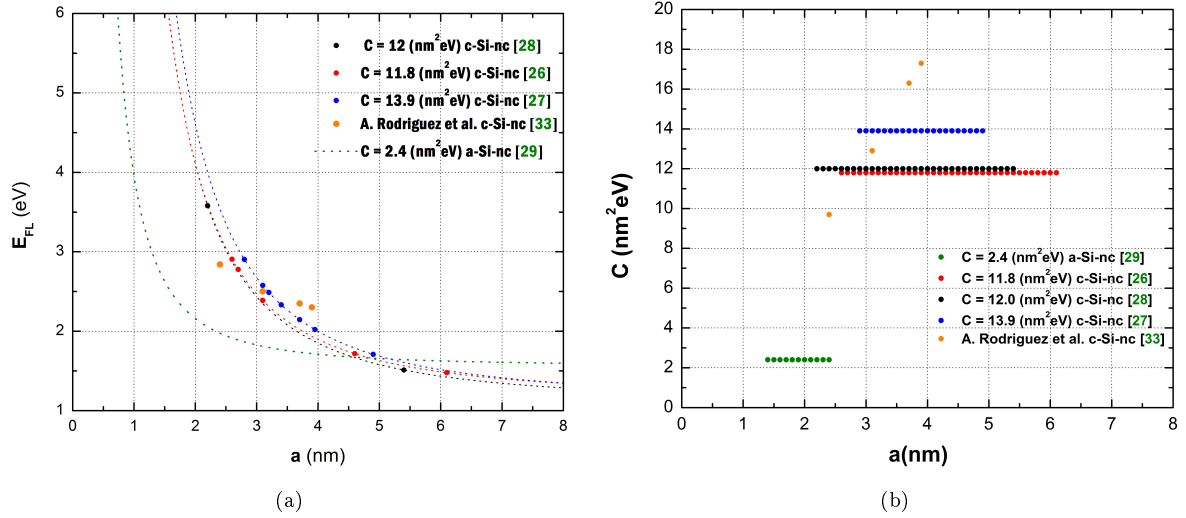


Figura 2.2: a) Ecuaciones Empíricas propuestas para varios experimentos con nanocúmulos cristalinos [26, 27, 28, 33] comparados con los reportados para amorfos [20, 21, 22], como función del diámetro a del nanocúmulo. b) Valores del Parámetro de Confinamiento obtenidos en diferentes experimento con nanocúmulos de silicio cristalino [26, 27, 28, 33], comparados con el obtenido para nanocúmulos amorfos [20, 21, 22].

embargo, existen pocos estudios sobre el origen fundamental y las características de la **FL** de los nanocúmulos de Silicio embebidos en matrices de Nitruro de Silicio SiN_x . A pesar de ello existe un amplio consenso respecto a que el Efecto de Confinamiento Cuántico proporciona la mejor explicación de la **FL** observada en los nanocúmulos de Silicio embebidos en Nitruro de Silicio. En la gran mayoría de los trabajos se a utilizado el modelo simplificado de confinamiento de pozo cuántico tridimensional en una caja rígida cúbica, es decir, $V_0 \rightarrow \infty$. Expresado por la relación

$$E_{FL} \approx E_g + \frac{3\pi^2\hbar^2}{2a^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] = E_g + \frac{C}{a^2} \quad (2.9)$$

Donde el *Parámetro de Confinamiento* en tres dimensiones es

$$C = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.10)$$

A traves de esta idea se ha intentado correlacionar las energías de los picos de **FL** con los tamaños de Nanocúmulos de Silicio. Algunos de estos estudios que relacionan los tamaños de nanocúmulos con los picos de **FL** que han salido a lo largo de los años relacionan los tamaños de nanocumulos que van de; 2.6 a 6.1 nm [26], 2.9 a 4.9 nm [27] y mas recientemente 2.2 a 5.4 nm [28] con valores de la constante de confinamiento de 11.8, 13.9 y 12 $nm^2 eV$ respectivamente. Con lo cual propusieron las siguientes ecuaciones empíricas para describir el comportamiento de la **FL** de los nanocúmulos en su respectivas películas de Nitruro de Silicio:

$$E_{FL} = 1.16 + \frac{11.8}{a^2} \quad (2.11)$$

$$E_{FL} = 1.13 + \frac{13.9}{a^2} \quad (2.12)$$

$$E_{FL} = 1.10 + \frac{12.0}{a^2} \quad (2.13)$$

Estos valores han sido contrastantes con los obtenidos para $a - Si$, donde las constantes de confinamiento toman valores de alrededor de $2.4 \text{ nm}^2 eV$, para nanocúmulos de entre 1 a 5 nm [29]. Esta discrepancia ha sido atribuida generalmente a la dependencia de C respecto de las masas efectivas de los portadores de carga (m_{e^*} y m_{h^*}), ec. 2.10, que a su vez, depende de las curvas de las bandas correspondientes, bajo la *Aproximación de Masa Efectiva*, y que es afectada por la estructura, tamaño y estado de pasivación de los nanocúmulos de Silicio embebidos en matrices de Nitruro de Silicio.

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad \text{Masa Efectiva} \quad (2.14)$$

Algunos otros trabajos teóricos han atribuido la discrepancia del Parámetro de Confinamiento calculado aumenta a medida que el tamaño a del nanocúmulo de Si disminuye por debajo de 1.5 nm , y que la dependencia de la brecha prohibida y/ó de la energía del pico de **FL** con respecto del tamaño del nanocúmulo de Si no sigue una ley de a^{-2} derivada a partir de la **AME**; en su lugar, sigue una ley con un exponente menor $a^{-1.37}$, $a^{-1.39}$, para tamaños de nanocúmulos de 4 nm y 2 – 3 nm [30, 31]. El estudio más reciente reporta valores de C de 3.72 y 3.08 $\text{nm}^2 eV$ con exponentes de $a^{-1.52}$ y $a^{-1.46}$ [32]. Por último, el trabajo que motivó esta tesis y con el cual se compararán los resultados obtenidos no ha proporcionado un único valor de C , sino que se calculó un valor para cada uno de los picos de **FL** [33], y que se pueden observar en la Fig. 2.2b.

Capítulo 3

Modelos Clásicos de Confinamiento Cuántico

3.1. Análisis Usual de los Resultados Experimentales

La técnica empleada para hacer crecer Nanocúmulos de Silicio ha sido la de *El Depósito por Vapor Químico CVD* [26]. Ya sea con la variante de *Depósito por Vapor Químico Mejorado por Plasma PECVD* [27, 33] ó la de *Depósito por Vapor Químico Mejorado por Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP-CVD* [28]. Estas técnicas usan como precursor químico una mezcla de gases de Silano SiH_4 con Amonia NH_3 [28, 27], ó de Argón Ar diluido con Silano al 10% con Nitrogeno de alta pureza 99,9999% [26], ó una mezcla de $SiH_2Cl_2/NH_3/H_2/Ar$ [33]. Cada uno de los experimentos varían la velocidad del flujo de alguno de los componentes de la mezcla; generalmente el que suele variarse es el flujo del precursor que contiene el Nitrógeno como la NH_3 . Con la variación en la velocidad del flujo de estos gases se encuentra un corrimiento de los picos de **FL** asociado a un cambio en el tamaño de los nanocúmulos depositados. El grosor de las películas obtenidas con presencia de Nanocúmulos de Silicio varia de entre 30 – 100 nm [27, 28, 33]. Ésto también con el fin de evitar fenómenos de interferencia producto del tamaño de las películas demasiado gruesas y que generaron por algún tiempo polémica respecto a la **FL** observada [34].

Para medir la **FL** de las muestras, se emplea como fuente de excitación un laser, ya sea; $He - Cd$ 325 nm [26, 27, 33], ó Ar^+ 514 nm [28]. Todas estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente y en cuartos oscuros. Uno de los aspectos más importantes en estos experimentos ha sido la verificación de la presencia de Nanocúmulos de Silicio en las muestras. Esto representa un gran obstáculo, puesto que, los nanocúmulos son de sílicio; amorfo ó cristalino y se encuentran embebidos en una matriz de Nitruro de Silicio. Es por ello que se ha recurrido a la técnica de *Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución* ó (**HRTEM**) por sus siglas en inglés. En las Fig. 3.1 se pueden observar las imágenes obtenidas por esta técnica para algunos de los trabajos anteriormente citados. Como se puede observar existe una amplia variedad en los tamaños de los nanocúmulos. Esto obliga a que se haga una estadística de los tamaños, para así poder determinar el tamaño promedio y la distribución de los nanocúmulos. Una vez establecido el tamaño promedio de cada una de las muestras, se le asocia el pico de **FL** observado a la correspondiente muestra. De ésto se pudo comprobar, en todos los estudios, que al disminuir el tamaño promedio a del nanocúmulo, el pico de **FL** se corre hacia longitudes de onda más pequeñas.

El modelo más empleado para explicar este fenómeno ha sido el *Modelo de Efecto por Confinamiento Cuántico* ó **QCE**. Para ello partimos de que la **FL** puede ser expresada como

$$E_{FL} \approx E_{SiBulk} + \Delta E \quad (3.1)$$

Todo el fenómeno de confinamiento cuántico se encuentra expresado en el término ΔE que es conocido como

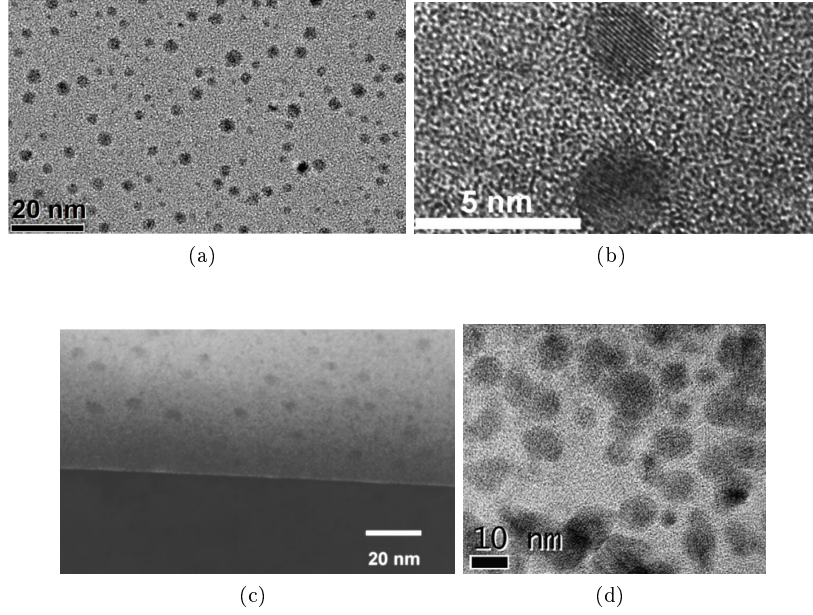


Figura 3.1: Imágenes obtenidas por la técnica de HRTEM y publicadas en los trabajos: [28, 27, 26, 33]

la *Energía de Confinamiento*.

Esta energía de confinamiento dependerá inversamente del cuadrado del tamaño del nanocúmulo y directamente del *Parámetro de Confinamiento C*.

$$\Delta E = \frac{C}{a^2} \quad (3.2)$$

A partir de las mediciones de la **FL** y las estadísticas para determinar los tamaños promedios de nanocúmulos en cada muestra, junto con el ajuste de una ecuación empírica es como se ha determinado usualmente los valores de C . Sin embargo, éste no ha sido el único procedimiento, por ejemplo, el artículo que dio pie a esta tesis es *Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films* publicado en el 2012 [33]. No propone una ecuación empírica para describir la **FL** con un único valor de C , sino que para cada una de sus muestras y para espectro de emisión medido le corresponde un valor C , Tabla 3.1, directamente de la relación 3.2 y suponiendo un valor de $E_{SiBulk} = 1.16 \text{ eV}$

$$C = (E_{FL} - E_{SiBulk})a^2 \quad (3.3)$$

Algo destacado de esto es que se puede observar un cambio notable en el valor de C , en una pequeña región de tamaños, aumentando de 9.7 a 17.3 $eVnm^2$ a medida que el tamaño del nanocúmulo aumenta de 2.4 a 3.9 nm . Este cambio tan significativo muestra que el Parámetro de Confinamiento no se puede considerar como un Parámetro constante, sino que es un parámetro variable, que se modifica conforme cambian los tamaños promedios de los nanocúmulos, los cuales a su vez dependen de las condiciones de depósito. Al igual que en los demás artículos este cambio es atribuido a la variación en las masas efectivas de los portadores de carga y del cual depende explícitamente el Parámetro de Confinamiento. Ya sea proponiendo un único valor de C o varios, para cada una de las muestras. Estos valores del Parámetro de Confinamiento siguen siendo tema de discusión y han carecido de una prueba concluyente, de que, como se supone, estos valores tan altos son atribuibles a los cambios en las masas efectivas de los portadores de carga.

$a(\text{nm})$	E_{FL}	$C(\text{eVnm}^2)$
3.9	2.30	17.3
3.7	2.35	16.3
3.1	2.50	12.9
2.4	2.84	9.7

Tabla 3.1: Parámetros de Confinamiento obtenidos para diferentes muestras [33]

3.2. Modelos y Criterio de Confinamiento

Con el tiempo se han desarrollado un gran número de modelos para explicar la aportación a la **FL**, provenientes del fenómeno de confinamiento. Estos modelos han surgido de la necesidad de explicar fenómenos similares observados en diferentes materiales y atribuidos al confinamiento de las partículas [38, 40]. La gran mayoría de estos modelos hacen uso de la Aproximación de Masa Efectiva (**EMA**). Otros como el *Modelo de Enlace Fuerte Empírico* **ETBM** emplean bandas de energía no parabólicas lejos de la zona central de Brillouin. Este Modelo fue desarrollado en 1991 por Wang y Herron [39] y usado experimentalmente obteniendo parámetros de ajuste. Otros modelos que han sido desarrollados son más específicos para sistemas de semiconductores particulares como el *Modelo de Seudopotencial Empírico* **EPM** [41] ó el *Modelo de Orden de Enlace Efectivo* (**EBOM**) que incluye modificaciones para semiconductores II-VI [42] los cuales hacen uso de la **EMA**. Todos estos modelos hacen uso en una u otra forma del modelo desarrollado por Kayanuma en los años ochentas [43, 44]. Este modelo considera pozos esféricos de paredes muy altas pero finitas debido a la forma observada de los nanocúmulos en los diversos experimentos, también toma la *Interacción Coulombiana* debido a los portadores de carga y la *Corrección de Correlación* entre los diferentes electrones presentes en el nanocúmulo.

$$E(r) = E_g + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2}}_{E. C.} - \underbrace{3.572 \left[\frac{a_B E_{Ry}}{r} \right]}_{C. Coulombiana} - \underbrace{0.248 E_{Ry}}_{C. Correlación} \quad \text{M. de Kayanuma} \quad (3.4)$$

Como se puede ver de la ecuación derivada para las energías, encontramos que el primer término corresponde a la energía de la brecha prohibida del material en bulto, el segundo corresponde a la energía debido al efecto de confinamiento del excitón. Los valores de 3.572 y 0.248 de los dos últimos términos son obtenidos de las condiciones asintóticas de la función de onda propuesta como solución [43]. Podemos ver que la *Energía de Confinamiento* es aproximada a la de un pozo esférico de paredes infinitas, esto debido a que se considera al pozo de paredes muy altas, pero finitas y depende inversamente de la masa reducida μ . La *Corrección Coulombiana* y de *Correlación* depende de las constantes a_B y E_{Ry} que son el *Radio de Bohr Efectivo* del excitón y la *Energía de Efectiva de Rydberg* respectivamente, y vienen expresadas por

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad \text{Masa Reducida} \quad (3.5)$$

$$a_B = \frac{4\pi \hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} \quad \text{Radio de Bohr del Excitón} \quad (3.6)$$

$$E_{Ry} = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \quad \text{Energía de Rydberg} \quad (3.7)$$

Al igual que ocurre con la *Energía de Confinamiento* las demás correcciones terminan dependiendo del valor de la masa del excitón o la partícula confinada de forma implícita. La mayoría de los Modelos que hacen uso de la Ec. 3.4 suelen despreciar la corrección debida a la *Correlación* puesto que ésta es muy pequeña y resulta

despreciable incluso para nanocúmulos muy pequeños [40]. Otra cosa importante que se observa es que las correcciones tendrán sentido únicamente cuando el tamaño de los nanocúmulos se reduce hasta un cierto radio. En base a estas observaciones se definieron dos principales estados de confinamiento; Confinamiento fuerte, y débil. Todos ellos en función del radio del nanocúmulo y el *Radio de Bohr Efectivo*. El régimen de confinamiento débil es aquel en el cual a es mayor que el *Radio de Bohr Efectivo del Excitón* en bulto a_B . El régimen de confinamiento fuerte es aquel en el cual $a < a_B$ y $a < a_e, a_h$. Donde a_h y a_e son los *Radios de Bohr Efectivos* del hueco y el electrón, respectivamente. También se suele considerar un régimen de confinamiento moderado cuando el *Radio de Bohr Efectivo del Excitón* y el tamaño del nanocúmulo son aproximadamente iguales; $a_h < a < a_e$. Los valores de los Radios de Bohr Efectivos para el electrón y el hueco son

$$a_e = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon}{m_e^*e^2}, \quad a_h = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon}{m_h^*e^2} \quad (3.8)$$

Donde \hbar es la Constante de Planck, e la carga elemental, m_e^* , m_h^* las masas efectivas y ϵ es la permitividad del material, en nuestro caso, el silicio tiene un valor de $\epsilon = 11.3\epsilon_0$ [36] con $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{C^2}{Jm}$ la permitividad del vacío. Podemos ver que estos radios depende inversamente de los valores de las masas, esto quiere decir que para masas más pequeñas se tienen radios más grandes. Para estos criterios de confinamiento se suele suponer que la Energía de Confinamiento corresponde con la Energía del Pozo Esférico Infinito, donde lo único que cambian es el carácter de la partícula confinada, el cual se ve reflejado en su masa. Es así como se definen las *Energías de Confinamiento* como [38]

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2MR^2} \quad \text{Confinamiento Débil} \quad (3.9)$$

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2} \quad \text{Confinamiento Fuerte} \quad (3.10)$$

Con $M = m_e^* + m_h^*$ y R los radios promedios de los nanocúmulos. Como hemos visto de todo lo anterior, para determinar tanto los Regímenes de Confinamiento; ya sea fuerte o débil, así como las *Energía de Confinamiento* para cualquiera de los modelo empleados es necesario tener claramente definidos los valores de las masas efectivas de los electrones y huecos que son nuestras partículas confinadas. Resultando un parámetro fundamental dentro de este modelo de *Confinamiento Cuántico*.

Se ha propuesto también que cuando el nanocúmulo es muy pequeño en ese caso, existirá una gran diferencia entre la masa efectiva del electrón y la masa efectiva del hueco mucho más pesado. De tal modo que la masa reducida μ puede ser ahora remplazada por la del electrón m_e^* .

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \approx \frac{1}{m_e^*} \quad \text{Para } m_h^* \gg m_e^* \quad (3.11)$$

Es en este momento en el que el comportamiento del electrón es confinado y el hueco únicamente interactúa a través del potencial Coulombiano [40]. Teniendo que la *Energía Confinamiento* será

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_e^*R^2} \quad \text{Nanocúmulos muy Pequeños} \quad (3.12)$$

Los valores de estas masas efectivas; m_e^* y m_h^* se esperan que sean diferentes en el sistema confinado, comparado con el del cristal en bulto, y han sido estimadas en base a observaciones experimentales de los tamaños promedios de nanocúmulos, proponiendo valores de $m_e^* = 0.19$, $m_h^* = 0.286$ y $\mu = 0.11$ [38], [40]. Estos valores resultan ciertamente diferentes de los valores del cristal en bulto medidos experimentalmente; $m_e^* = 1.09$, $m_h^* = 1.15$ y $\mu = 0.56$ a $T = 300 \text{ K}$ [37]. Con estas masas efectivas propuestas es posible calcular los valores de los *Radios de Bohr efectivos*, y la *Energía Efectiva de Rydberg*, los cuales tendrán un valor de:

$$a_B = 5.238 \text{ nm}, \quad a_e = 3.315 \text{ nm}, \quad a_h = 2.09 \text{ nm} \quad E_{R_y} = 0.012 \text{ eV} \quad (3.13)$$

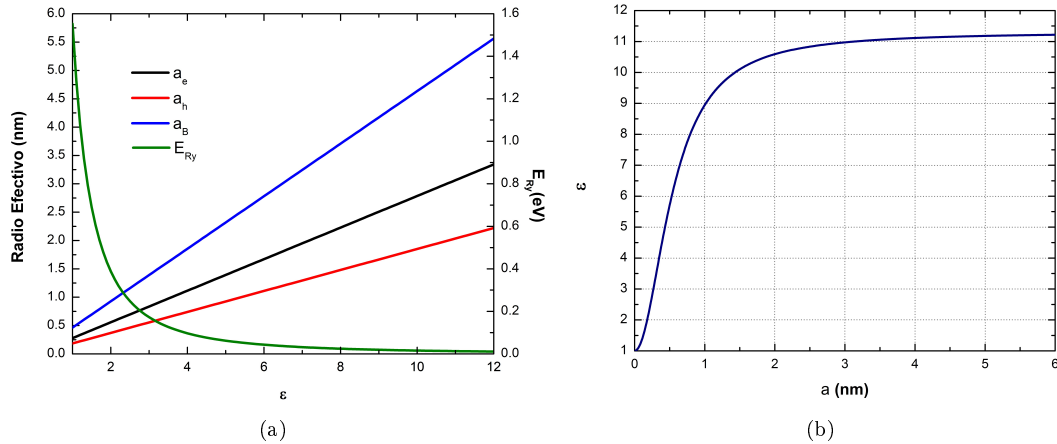


Figura 3.2: (a) *Radios Efectivos de Bohr y Energía Efectiva de Rydberg* en Función de la Permitividad. (b) Permitividad como función del radio del nanocúmulo

De estos radios podemos ver que en la mayoría de los experimentos los nanocúmulos se encuentran en el régimen de *Confinamiento Fuerte* en base a que los diámetros reportados por estos experimentos se encuentran entre $2 - 6 \text{ nm}$ [28, 26, 27, 33], lo cual implicará radios de entre $1 - 3 \text{ nm}$. Podemos observar que la constante de la *Corrección Coulombiana* tiene un valor de $3.572a_B E_{Ry} = 0.22 \text{ eV nm}$ lo cual significa una corrección de una décima para nanocúmulos de radios de 1 nm . Por último, podemos calcular la *Corrección por Correlación* con un valor de 0.003 eV , que es de una milésima y ésta es la principal razón por la que suele despreciarse en la mayoría de los cálculos.

Tanto los criterios de confinamiento como las Correcciones a la Energía de la **FL** no sólo dependen de los valores de las masas efectivas, sino que también dependen de otro parámetro característico, que es la *Permitividad* ϵ . Como se puede observar de la Fig. 3.2a los Radios Efectivos de Bohr resultan ser bastante sensibles al cambio de este parámetro; en cambio el valor de la E_{Ry} , aumenta rápidamente sólo cuando este valor es muy próximo al del vacío $\epsilon \approx \epsilon_0$. La permitividad se ha estudiado por bastante tiempo y se ha llegado a encontrar buenas descripciones de su comportamiento como función del tamaño para los semiconductores [35]. En el caso del Silicio (Fig. 3.2b), se ha encontrado que la permitividad sólo cambia cuando las dimensiones de los nanocúmulos son cercanas al parámetro de red $a \approx 0.543 \text{ nm}$ [36]. Esto querrá decir que tanto *Energía* como los *Radios Efectivos* no cambiarán significativamente, lo cual se puede observar en la Fig. 3.3a. Con todo esto podemos ver que la *Masa Efectiva* es un valor importante a determinar, y es por ello, que se le atribuye el gran cambio en el *Parámetro de Confinamiento*. También se puede observar que es la *Energía de Confinamiento* la que domina, y los demás términos son correcciones pequeñas y no modifican de manera significativa los valores de las energías para nanocúmulos pequeños ó grandes. Esto queda claro al observar la Fig. 3.3b, donde podemos ver que el término debido a la interacción Coulombiana comienza a ser significativo sólo para diámetros del orden del parámetro de confinamiento $a = 0.543 \text{ nm}$ y el término debido a la Correlación resulta despreciable para cualquier tamaño de nanocúmulo. Al despreciar la Corrección de Correlación tendremos que el único término que depende de la masa efectiva será el de la *Energía de Confinamiento* ya que se supone el $E_{gSiBulk}$ como un valor constante. Si bien es cierto que se espera que los valores de las masas efectivas difieran de los valores en bulto, también es cierto que resulta razonable esperar que los valores de las masas efectivas para nanocúmulos que disminuyen cada vez más su tamaño tienda a la masa del electrón libre y que a medida que estos nanocristales aumentan su tamaño, el valor de las masas tienda aun mas al valor de las masas efectivas en bulto. A partir de este razonamiento podemos calcular las masas efectivas que resultan como producto de las mediciones estadísticas de los tamaños

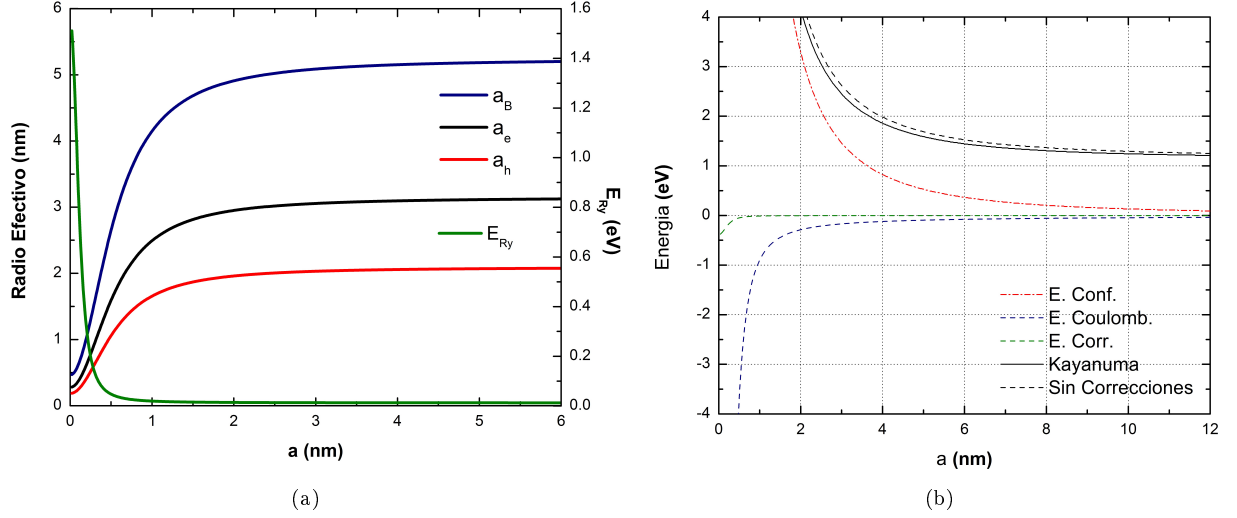


Figura 3.3: (a) *Radios Efectivos de Bohr y Energía Efectiva de Rydberg* en función del Radio del Nanocúmulo tomando en consideración el cambio de la permitividad. (b) Modelo de Kayanuma; **FL** en función del diámetro del nanocúmulo, con masas de $m_e^* = 0.19$ y $m_h^* = 0.286$ y considerando el cambio en la permitividad en función del diámetro del nanocúmulo.

promedios de los nanocúmulos y los *Parámetros de Confinamiento* asociados a éstos Ec. 2.11,2.12,2.13 y Tab. 3.1.

3.3. Valores de las Masas Efectivas para Pozos Infinitos

Los Modelos de Confinamiento Cuántico usados en la gran mayoría de los trabajos suelen utilizar para determinar la *Energía de Confinamiento* ΔE de las partículas *El Modelo del Pozo Cúbico Simétrico Infinito* y el *Modelo de Pozo Esférico Infinito* [[20] - [28]]. Una de las principales razones para hacer uso de estos modelos ha sido la facilidad que proporcionan a la hora de determinar los valores de las energías, y la asociación de éstas con el tamaño promedio de nanocúmulo de las muestras. De tal modo que las *Energías de Confinamiento* para cada modelo quedarán como:

$$\Delta E = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2a^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad \text{M. Cúbico} \quad (3.14)$$

$$\Delta E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{a^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad \text{M. Esférico} \quad (3.15)$$

Dado que se supone que se encuentran en el *Régimen de Confinamiento Fuerte* se hace uso de la μ , con lo cual, tendremos que las *Energías de Confinamiento* quedarán como

$$\Delta E = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2a^2\mu} \quad \text{M. Cúbico} \quad (3.16)$$

$$\Delta E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{a^2\mu} \quad \text{M. Esférico} \quad (3.17)$$

$C(\text{eVnm}^2)$	M. Cúbico		M. Esférico	
	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$
11.8	0.10	0.19	0.13	0.25
13.9	0.08	0.16	0.11	0.22
12.0	0.09	0.19	0.13	0.25

Tabla 3.2: Masas Reducidas μ y Masas Efectivas m_e^* y m_h^* . Derivadas de las Constantes de Confinamiento para los Modelos Cúbico y Esféricos Infinitos

Lo primero que se observa es que existe una diferencia entre estas energías y es tan sólo un término de $\frac{4}{3}$ debido únicamente a la geometría del confinamiento. Intuitivamente podemos observar de estas expresiones que a medida que disminuimos el tamaño del nanocúmulo, la *Energía de Confinamiento* aumenta, lo cual reproduce el hecho observado. Podemos calcular los valores de las masas reducidas μ y efectivas tanto de electrones como de huecos m_e^* , m_h^* de los nanocúmulos que se obtendrían de las mediciones, tomando en cuenta los valores de confinamiento C reportados ec. 2.11, 2.12, 2.13 y Tab. 3.1. Si partimos de la energía de confinamiento para cada uno de los modelos; Cúbico y Esférico Infinitos tendremos que la constante de confinamiento para cada uno de ellos serán

$$C_c = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2\mu} \quad \text{Modelo Cúbico Infinito} \quad (3.18)$$

$$C_e = \frac{2\pi^2\hbar^2}{\mu} \quad \text{Modelo Esférico Infinito} \quad (3.19)$$

Con lo cual tendremos que las masas reducidas μ quedarán como

$$\mu = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2C_c} \quad (3.20)$$

$$\mu = \frac{2\pi^2\hbar^2}{C_e} \quad (3.21)$$

Podemos observar de esto que las masas reducidas diferirán sólo en un término de $\frac{4}{3}$ al igual que ocurrió con los valores de las energías de confinamiento entre los dos modelos. Ahora, si suponemos que las masas efectivas cumplen con $m_e^* \approx m_h^*$, es decir que las masas efectivas de electrones y huecos sean aproximadamente iguales, entonces tendríamos que:

$$m_e^* \approx m_h^* \approx 2\mu \quad (3.22)$$

Podemos observar también que el valor de las masas reducidas y las masas efectivas disminuirán a medida que aumenta el valor del *Parámetro de Confinamiento*. Cuanto más grande sea este valor medido empíricamente menor será la masa. En la Tabla 3.2 se tabulan los valores obtenidos a partir de los *Parámetros de Confinamiento* de la ecuaciones empíricas. Podemos observar que en el caso de la ecuaciones empíricas donde se propone un único valor de C los valores de las masas reducidas y las masas efectivas se aproximan, con ambos modelos, a las propuestas por Yoffe [38] y Trwoga [40]; $m_e^* = 0.19$, $m_h^* = 0.286$ y $\mu = 0.11$. Estos números pueden resultar, en un principio, alentadores para estas propuestas, sin embargo cuando se calculan los valores de las masas reducidas y efectivas en base a las constantes determinadas para cada muestra, y que reflejan un comportamiento más dinámico de C , y por ende, de las masas efectivas (Tabla. 3.3). Se observa un rápido cambio de los valores de las masas. A medida que el nanocúmulo aumenta de tamaño los valores de las masas disminuyen. Este hecho resulta

$a(\text{nm})$	$C(\text{eVnm}^2)$	M. Cúbico		M. Esférico	
		μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$
3.9	17.3	0.065	0.130	0.087	0.174
3.7	16.3	0.069	0.138	0.092	0.185
3.1	12.9	0.087	0.175	0.117	0.233
2.4	9.7	0.116	0.233	0.155	0.310

Tabla 3.3: Masas Reducidas μ y Masas Efectivas m_e^* y m_h^* . Derivadas de las Constantes de Confinamiento Calculadas

contradictorio al esperado, puesto que uno esperaría, que a medida que el nanocúmulo crece éste va obteniendo cada vez más las propiedades del Si en bulto, es decir que las masas efectivas medidas se correspondan con las del Si en bulto de $m_e^* = 1.09$, $m_h^* = 1.15$ y $\mu = 0.56$.

3.4. Valores de las Masas Efectivas para Pozos Finitos

Uno podría atribuir esta gran discrepancia con el hecho de que los electrones y huecos se suponen confinados en pozos infinitos cuando una suposición más realista sería el proponer pozos finitos dado que las paredes de los pozos tienen cuando mucho un par de electronvoltios de altura; ya sean para nanocúmulos amorfos o cristalinos.

Las energías de los Modelos de *Pozo Cúbico Finito* y *Pozo Esférico Finito* dependerán ahora de un parámetro ν ec. 6.62 y γ ec. 6.125, respectivamente. Los cuales llevan dentro de sí propiedades fundamentales del pozo a la hora de determinar el valor de la energía ligada al pozo; como la profundidad V_0 , tamaño a y la masas de la partícula confinada μ . Las *Energías de Confinamiento* vendrán dadas por la ecuaciones (6.82 y 6.131) obtenidas en los **Anexos 6.3 y 6.5**:

$$\Delta E = \frac{2\hbar^2}{\mu} \left[\frac{\nu_x^2}{a_x^2} + \frac{\nu_y^2}{a_y^2} + \frac{\nu_z^2}{a_z^2} \right] \quad \text{Modelo de Pozo Cúbico Finito} \quad (3.23)$$

$$\Delta E = \frac{2\gamma^2\hbar^2}{\mu a^2} \quad \text{Modelo de Pozo Esférico Finito} \quad (3.24)$$

Donde a representa el ancho o el diámetro del nanocúmulo respectivamente. Si suponemos que el pozo cubico, esto es; $a_x = a_y = a_z = a$ y por consiguiente $\nu_x^2 = \nu_y^2 = \nu_z^2 = \nu^2$, la *Energía de Confinamiento* quedará como:

$$\Delta E = \frac{6\nu^2\hbar^2}{\mu a^2} \quad \text{Modelo Pozo Cúbico Simétrico Finito} \quad (3.25)$$

$$\Delta E = \frac{2\gamma^2\hbar^2}{\mu a^2} \quad \text{Modelo de Pozo Esférico Finito}$$

De aquí podemos extraer los *Parámetro de Confinamiento* de los Modelos

$$C_{cf} = \frac{6\nu^2\hbar^2}{\mu} \quad (3.26)$$

$$C_{ef} = \frac{2\gamma^2\hbar^2}{\mu} \quad (3.27)$$

El parámetro ν del cual depende explícitamente C_{cf} es un parámetro que cumple, que cuando $V_0 \rightarrow \infty$ el parámetro $\nu \rightarrow \frac{\pi}{2}$, con lo cual se recuperará la expresión ec. 3.18; en el caso del parámetro γ del C_{ef} , el valor límite cuando $V_0 \rightarrow \infty$ tenderá a $\gamma \rightarrow \pi$ recuperando la expresión (3.19). La masa reducida por tanto podrá calcularse una vez que se ha determinado el valor del parámetro ν y γ .

$$\mu = \frac{6\nu^2\hbar^2}{C_{cf}} \quad (3.28)$$

$$\mu = \frac{2\gamma^2\hbar^2}{C_{ef}} \quad (3.29)$$

Sin embargo, estos parámetros dependen implícitamente de la masas de la partícula confinada (Ec.6.62 y 6.129), que es, justamente lo que queremos averiguar. Lo que si sabemos es que al ser un pozo finito se deberá cumplir que $0 < \nu < \frac{\pi}{2}$ y $\frac{\pi}{2} < \gamma < \pi$ al tener el pozo una profundidad finita. Ésto querrá decir que las masas efectivas deberán tener un valor menor al de las obtenidas anteriormente para los modelos de pozos infinitos. En la Tabla 3.4 y 3.5 se tabulan los valores para las masas efectivas obtenidas con diferentes valores de ν y γ , de estos valores podemos observar que las masas efectivas disminuyen conforme los valores de ν y γ decrecen. Cuando el valor de $\nu = \frac{\pi}{2}$ y $\gamma = \pi$, esto es, que el pozo es muy profundo o muy ancho, se recuperarán los valores obtenidos en la Tabla 3.2 y 3.3 respectivamente, con los Modelos de Pozos Infinitos. Los valores que se encuentran por debajo de los valores de $\nu = \frac{\pi}{2}$ y $\gamma = \pi$ pueden ser considerados más realistas debido al hecho de que el pozo tiene una profundidad de un par de eV cuando mucho. Podemos ver que estos valores obtenidos son menores de los anteriormente calculados con los modelos Infinitos como era de esperarse. Algo importante de notar es que en el Modelo de Pozo Esférico Finito el valor de $\gamma = \frac{\pi}{2}$ representa un límite importante. Este límite es en el que el nanocúmulo dejará de tener estados ligados, es decir, independientemente de la masa que tenga la partícula confinada a medida que se reduce el nanocúmulo, éste tendrá menos estados ligados hasta tener un único estado, el estado base, el cual irá aumentando el valor de la energía hasta ser muy próxima al valor de la barrera V_0 . Esto quiere decir que para los nanocúmulos más pequeños, justo antes de que dejen de tener estados ligados, y que emiten con la menor longitud de onda, ó lo que es lo mismo, con la mayor energía, podemos asociarles el valor de $\gamma = \frac{\pi}{2}$. Esto querrá decir que para estos nanocúmulos las masas obtenidas de éste deberán estar muy próximas a los valores reales. De lo anterior podemos ver que las masas reducidas y efectivas diferirán no sólo de los valores en bulto de $m_e^* = 1.09$, $m_h^* = 1.15$ y $\mu = 0.56$ sino que también tendrán una variación importante respecto a los valores propuestos por Yoffe y Trwoga de $m_e^* = 0.19$, $m_h^* = 0.286$ y $\mu = 0.11$ [38, 40]. Todos estos valores hacen, al menos, cuestionarse a qué se debe este gran cambio en las masas efectivas y si es consecuencia exclusivamente de las dimensiones de los nanocúmulos o si quizá exista otra explicación.

Pozo Cúbico Finito

ν	11.8(eVnm ²)		13.9(eVnm ²)		12.0(eVnm ²)	
	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$
$\frac{\pi}{2}$	0.096	0.191	0.081	0.162	0.094	0.188
$\frac{\pi}{3}$	0.042	0.085	0.036	0.072	0.042	0.084
$\frac{\pi}{4}$	0.024	0.048	0.020	0.041	0.024	0.047
$\frac{\pi}{5}$	0.015	0.031	0.013	0.026	0.015	0.030

Pozo Esférico Finito

γ	11.8(eVnm ²)		13.9(eVnm ²)		12.0(eVnm ²)	
	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$
π	0.127	0.255	0.108	0.216	0.125	0.251
$\frac{3\pi}{4}$	0.072	0.143	0.061	0.122	0.071	0.141
$\frac{2\pi}{3}$	0.057	0.113	0.048	0.096	0.056	0.111
$\frac{\pi}{2}$	0.032	0.064	0.027	0.054	0.031	0.063

Tabla 3.4: Masa reducida μ y masas efectivas m_e^* y m_h^* , obtenidas a partir del Modelo de Pozo Cúbico Finito y el Modelo Esférico Finito aplicado a los datos experimentales [26, 27, 28]

Pozo Cúbico Finito

ν	17.3(eVnm ²)		16.3(eVnm ²)		12.9(eVnm ²)		9.7eVnm ²	
	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$
$\frac{\pi}{2}$	0.065	0.130	0.069	0.138	0.087	0.175	0.116	0.233
$\frac{\pi}{3}$	0.029	0.058	0.031	0.062	0.039	0.078	0.052	0.103
$\frac{\pi}{4}$	0.016	0.033	0.017	0.035	0.022	0.044	0.029	0.058
$\frac{\pi}{5}$	0.010	0.021	0.011	0.022	0.014	0.028	0.019	0.037

Pozo Esférico Finito

γ	17.3(eVnm ²)		16.3(eVnm ²)		12.9(eVnm ²)		9.7eVnm ²	
	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$	μ	$m_e^* \approx m_h^*$
π	0.087	0.174	0.092	0.185	0.117	0.233	0.155	0.310
$\frac{3\pi}{4}$	0.049	0.098	0.052	0.104	0.066	0.131	0.087	0.174
$\frac{2\pi}{3}$	0.039	0.077	0.041	0.082	0.052	0.104	0.069	0.138
$\frac{\pi}{2}$	0.022	0.043	0.023	0.046	0.029	0.058	0.039	0.078

Tabla 3.5: Masa reducida μ y masas efectivas m_e^* y m_h^* , obtenidas a partir de los Modelos de Pozo Cúbico y Esférico Finito aplicado a los datos experimentales [33]

Capítulo 4

Propuesta de Análisis

4.1. E_{gB} en Bulto y Profundidad del Confinamiento V_0

En el capítulo anterior se vió que los valores de E_{gB} son siempre *ajustados* dentro del rango del Silicio Cristalino de $1.1 eV$, como una suposición de que los nanocúmulos más grandes parecen mostrar una estructura cristalina. Sin embargo este valor no tienen porqué ser *ajustado*, sino que puede ser extraído directamente de los datos experimentales. En la Fig. 4.1a podemos observar los espectros de **FL** correspondientes a diferentes muestras [33]. Si partimos que este fenómeno es debido al **Confinamiento Cuántico** debe cumplirse entonces

$$E_{gc} \approx E_{gB} + \Delta E = E_{gB} + \frac{C}{a^2} \quad (4.1)$$

Uno de los primeros valores límites que podemos calcular de esta expresión es cuando $a \gg 1nm$

$$E_{gc} \approx E_{gB} + \frac{C}{a^2} \approx E_{gB} \quad (4.2)$$

$$\boxed{E_{gc} \approx E_{gB}} \quad (4.3)$$

Este límite corresponde a cuando se tiene un nanocúmulo muy grande, de tal manera que el efecto de confinamiento desaparece y se observarán las propiedades del material en bulto. De las gráficas de **FL** es posible establecer con precisión en qué punto ocurre; en la Fig. 4.1a podemos ver que este límite se encuentra del lado izquierdo, correspondiente a menores energías y donde se extingue la **FL**. De las mediciones podemos ver que E_{gB} que se obtienen, que se encuentran tabuladas en la Tabla 4.1, no se corresponden con el Silicio Cristalino de $E_{gB} = 1.1 eV$ tiene un valor mayor, el cual coincide mejor con el del **Silicio Amorfo** que va de $1.5 - 1.8 eV$ [45]. Esta observación representa un cambio importante, puesto que el valor no es *ajustado* sino directamente obtenido de las gráficas de **FL** y para cada una de las muestras y aplicando nuestro modelo de confinamiento. Esto muestra que no es posible ajustar una única *Curva de Confinamiento* para todo el conjunto de muestras y menos aun dar un único valor de E_{gB} para todas ellas puesto que el cambio entre muestras es significativo. Este valor es modificado por la velocidad del flujo, que muestra cómo la técnica de preparación se refleja en las propiedades de los nanocúmulos depositados, teniendo una variación en la E_{gB} de hasta $0.16 eV$ para muestras preparadas entre 100 y $500 sccm$. En la Fig. 4.1b se puede observar la E_{gc} obtenida con diferentes valores de E_{gB} y considerando una *Energía de Confinamiento* ΔE de un pozo esférico infinito y con $m_e^* = m_h^* = m_e$ que ilustra como este cambio en E_{gB} en las diferentes muestras ocasiona que nanocúmulos de igual tamaño emitan **FL** con diferentes energías. Podemos ver que estas diferencias son más marcadas para nanocúmulos de mayor tamaño y de menor energía que para los que tienen un menor tamaño. Esto muestra claramente porque no debe ser *ajustado* el valor de E_{gB} sino obtenido directamente de las mediciones y para cada una de las muestras.

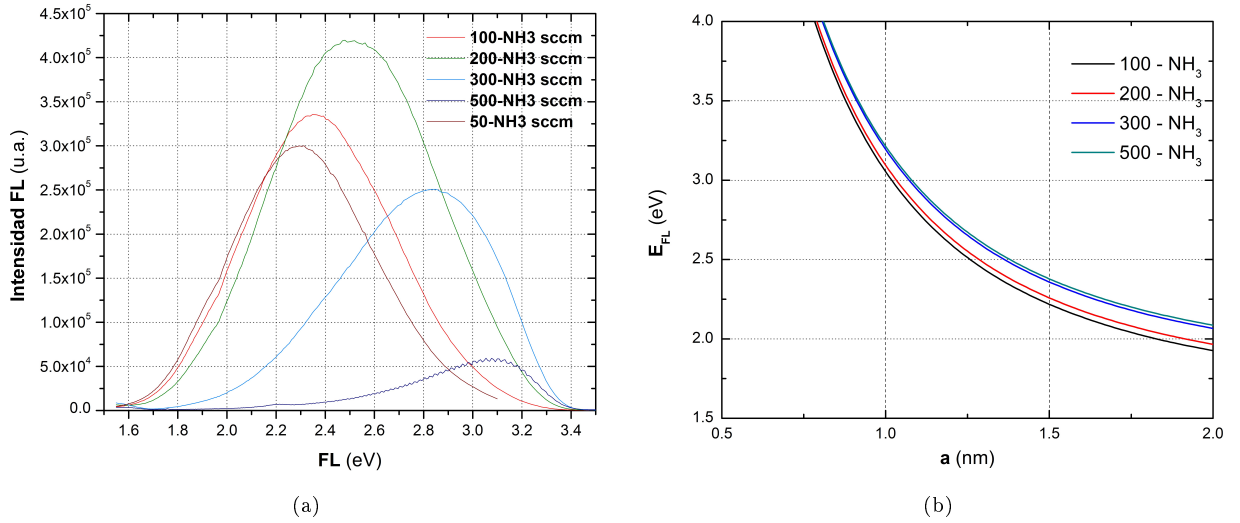


Figura 4.1: (a) Espectro de **FL** para películas ($\sim 80nm$) con nanocúmulos depositados con velocidades de flujo de NH_3 de 50 – 500sccm [33]. (b) Gráfica de la E_{FL} con diferentes valores de E_{gB} obtenidos experimentalmente.

Muestra (NH_3)sccm	E_{gB} (eV)
100	1.55
200	1.59
300	1.69
500	1.71

Tabla 4.1: Valores obtenidos de E_{gB} para las diferentes muestras

De igual modo es necesario obtener una *Curva de Confinamiento* para cada una de las muestras. Un hecho importante de esto es que la suposición de que los nanocúmulos responsables de la **FL** son los nanocúmulos cristalinos se puede descartar, si bien los nanocúmulos de mayor tamaño y que parecen tener una estructura cristalina podrían no ser responsables de las emisiones, sino que los nanocúmulos responsables de la **FL** tienen las características de un Amorfo.

Otro punto importante de definir es la profundidad de los pozos, esta profundidad la podemos obtener de las bien conocida gráficas de $Tauc$ que muestra $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ Figura 4.2a. Podemos ver que la absorción de los nanocúmulos se observan en la región de 1.5 – 3.5 eV, donde se observa la **FL**, y la mayor absorción debido a la matriz se encuentra por arriba de los 3.5 eV. Conociendo ésto, los valores E_{gB} para cada muestra y viendo la Figura 4.2b podemos establecer la profunda del pozo para el electrón y el hueco como:

$$V_0 = \frac{1}{2}(E_{gM} - E_{gB}) \quad (4.4)$$

Con los datos de este artículo tendremos que las profundidades de los pozos V_0 serán las mostradas en la Tabla 4.2. Como se puede ver, a medida que la velocidad del flujo aumenta la profundidad de los pozos es mayor, lo cual implicará que es posible alcanzar mayores energías. De esto podemos ver también que la profundidad del pozo está entre 1.1 – 1.5 eV lo cual está lejos de considerarse una profundidad infinita y que estos cambios se

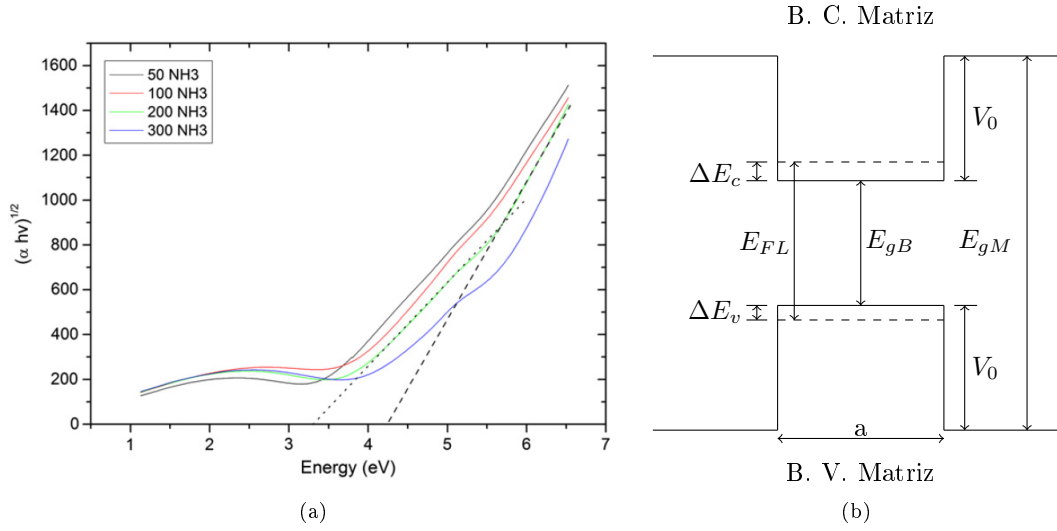


Figura 4.2: (a) Gráfica de Tauc para las diferentes muestras obtenido experimentalmente [33]. (b) Esquema de Confinamiento de las Bandas para huecos y electrones.

Muestra (NH_3) <i>sccm</i>	E_{gB} (eV)	E_{gM} (eV)	V_0	N/Si
100	1.55	3.8	1.125	0.91
200	1.59	4.2	1.305	1.05
300	1.69	4.5	1.405	1.16

Tabla 4.2: Valores obtenidos de E_{gB} , E_{gM} y V_0 a partir de los datos experimentales, junto con la proporción de Nitruro para las diferentes muestras reportadas experimentalmente [33]

verán reflejados en las energías emitidas por nanocúmulos de igual tamaño en diferentes muestras. Los valores obtenidos de E_{gM} de Nitruro de Silicio Amorfo $a - SiN_x$ están dentro de los valores reportados de entre $3.7 - 5.3 \text{ eV}$ [46] A mayores flujos de NH_3 hay una mayor presencia de *Nitruro*, lo que ocasiona un aumento de la profundidad de los pozos.

4.2. Confinamiento

Una partícula confinada en un **Pozo Esférico Finito** tendrá una Energía debido al Confinamiento ΔE_p que dependerá del diámetro de pozo a , la masa de la partícula m^* y de un parámetro γ que, a su vez, dependerá de a y m^* y la profundidad del pozo. Es importante recordar que los valores que puede tomar γ están restringidos al intervalo $(\pi/2 - \pi)$ sin importar qué tan grande ó profundo sea el pozo o cuán pesada sea la partícula confinada.

$$\Delta E_p = \frac{2\gamma^2 \hbar^2}{m^* a^2} \quad (4.5)$$

La *Energía de Confinamiento* ΔE de un nanocúmulo viene del efecto de confinamiento sobre los electrones y los huecos dentro de las bandas de conducción ΔE_c y de valencia ΔE_v de tal modo que

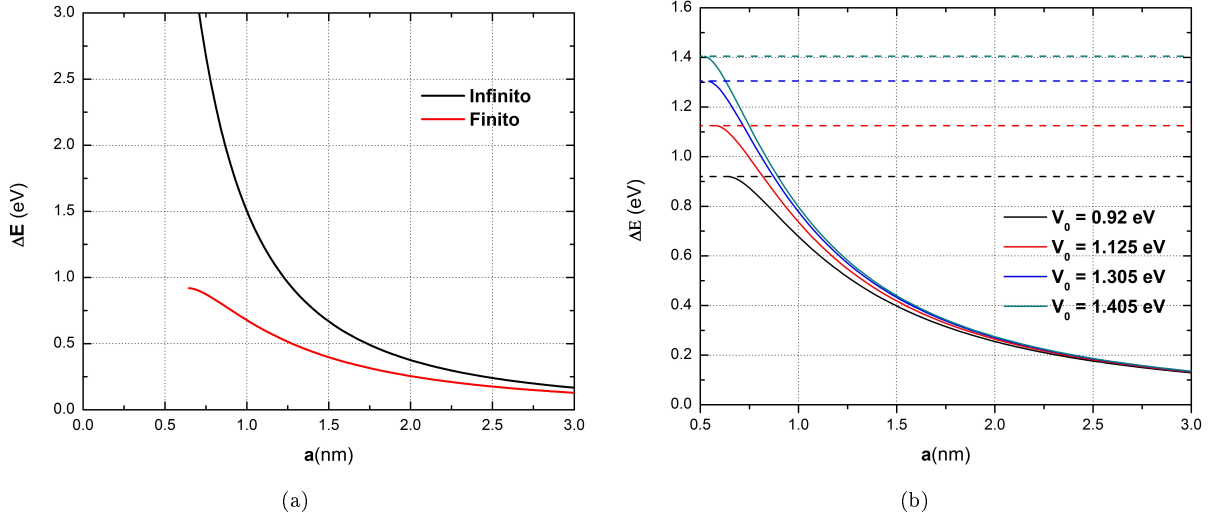


Figura 4.3: (a) Energía de Confinamiento de un electrón para un pozo con profundidad de $V_0 = 0.9$ eV y otro con profundidad Infinita. (b) Partícula de masa $m^* = 1$ confinada en pozos de diferente profundidad.

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_v \quad (4.6)$$

Esto es la Energía total de confinamiento del nanocúmulo será la suma de las energías de confinamiento debida a cada partícula. Como se vio en el capítulo anterior se suele considerar a los electrones y huecos confinados dentro de un pozo infinito, sin embargo esta suposición no resulta realista. Para este análisis se considera un **Pozo Esférico Finito** debido a la geometría observada en los nanocúmulos de mayor tamaño y a las profundidades estimadas de los pozos. Podemos ver que al considerar un Pozo Infinito no sólo se sobrestima el valor de la *Energía de Confinamiento*, sino que también cambia la región de tamaños en la cual se encuentran los picos de **FL**. En la Fig. 4.3a se muestra la gráfica de una partícula de masa $m^* = 1$ dentro de un pozo finito y otro infinito, así vemos que para nanocúmulos de un tamaño de 1 nm la *Energía de Confinamiento* difiere, en el caso del Pozo Finito esta es de $\Delta E = 0.7$ eV mientras que para un Pozo Infinito será de $\Delta E = 1.5$ eV lo cual es más del doble del Pozo Finito. Podemos ver que al asumir Pozos Infinitos se origina un error muy grande a la hora de asignar el tamaño de nanocúmulo que le corresponda dicha emisión. En la Fig. 4.3b podemos ver que incluso al considerar Pozos Finitos el cambio en las energías entre diferentes muestras, que poseen profundidades diferentes, es apreciable, de tal modo que nanocúmulos de igual tamaño pero de diferente muestra emitirán con diferente energía lo cual debe ser considerado al asignar los picos de **FL** en cada muestra. Y siendo ésta una razón más para no asignar una única curva de confinamiento, ni hacer un *ajuste* de dichos valores.

4.3. Parámetro de Confinamiento

El *Parámetro de Confinamiento (PC)* se ha tomado en la mayoría de los casos como un valor constante para todos los nanocúmulos, e igual para todas las muestras. Pocos trabajos han considerado un cambio en este valor. Esto ha sido principalmente porque se consideran pozos infinitos. Podemos ver de la Ec. 4.5 que el **PC** lo podemos definir como

$$C = \frac{2\gamma_e^2 \hbar^2}{m_e^*} + \frac{2\gamma_h^2 \hbar^2}{m_h^*} \quad (4.7)$$

Este parámetro lo podemos separar en dos términos correspondientes a las contribuciones de huecos y electrones como

$$C = C_e + C_h \quad (4.8)$$

Donde C_e y C_h quedan definidos como

$$C_e = \frac{2\gamma_e^2 \hbar^2}{m_e^*} \quad \text{y} \quad C_h = \frac{2\gamma_h^2 \hbar^2}{m_h^*} \quad (4.9)$$

Para conocer el valor del **PC** es necesario determinar los valores de γ_e y γ_h ambos valores se obtienen a partir de la solución gráfica de las respectivas ecuaciones trascendentales

$$-\tan(\gamma_e) = \frac{\gamma_e}{\sqrt{\gamma_{0e}^2 - \gamma_e^2}} \quad \text{y} \quad -\tan(\gamma_h) = \frac{\gamma_h}{\sqrt{\gamma_{0h}^2 - \gamma_h^2}} \quad (4.10)$$

Con

$$\gamma_e = \sqrt{\frac{m_e^* a^2}{2\hbar^2} (V_0 - |E_e|)}, \quad \gamma_{0e} = \sqrt{\frac{m_e^* a^2}{2\hbar^2} V_0}, \quad \gamma_h = \sqrt{\frac{m_h^* a^2}{2\hbar^2} (V_0 - |E_h|)}, \quad \gamma_{0h} = \sqrt{\frac{m_h^* a^2}{2\hbar^2} V_0} \quad (4.11)$$

La obtención de estas ecuaciones se explica con mayor detalle en el *Anexo 6.5*, pero algo importante que podemos observar es que γ_e y γ_h no sólo dependen de las masas de las partículas m_e^* y m_h^* sino que también dependen del diámetro del nanocúmulo a y de la profundidad del pozo V_0 de tal modo que el **PC** dependerá a su vez de estas dos importantes propiedades de los nanocúmulos. Inmediatamente podemos ver que tanto el valor de C_e y C_h no son constantes y por lo tanto tampoco lo será C . Esto porque γ_e y γ_h cambian para cada diámetro de nanocúmulo. Sin embargo los valores de γ_e y γ_h estarán entre $(\frac{\pi}{2}, \pi)$. Si consideramos la contribución del electrón C_e (para la contribución del hueco la discusión es la misma) podemos calcular cuánto cambia esta contribución, es decir, cuánto cambia C_e . El menor valor que puede tomar C_e corresponde a cuando $\gamma_e = \frac{\pi}{2}$ y se refiere al nanocúmulo con la emisión más energética o el nanocúmulo con el diámetro a_{min} (Ec. 4.18). El límite superior será cuando $\gamma = \pi$ que corresponde a nanocúmulos de un diámetro muy grande. Las cuales los podemos expresar por

$$C_{e_{min}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^*} \quad \text{y} \quad C_{e_{max}} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e^*} \quad (4.12)$$

Vemos ahora que el valor máximo y mínimo de las contribución es del electrón únicamente dependerán de su masa m_e^* . Podemos ver que cuando la masa disminuye estos valores aumentan, esto se ve más claro en la Fig. 4.4a donde podemos ver que la región encerrada entre las dos curvas (negra y roja) corresponde a los valores posibles que puede tomar C_e . Como se observa, cuanto menor sea la masa mayor será el rango de los valores que puede tomar. De esto podemos ver también, que al considerar el **PC** como un valor constante, o en el mejor de los casos que no cambia mucho, están considerando implícitamente unas masas para huecos y electrones $m_e^* \gg 1, m_h^* \gg 1$ que contradice a los valores calculados en el capítulo anterior. Esta es una razón más para no considerar una única ecuación de confinamiento con un **PC** constante puesto que este valor cambia significativamente. Otra cosa interesante que se puede calcular es qué tanto cambia C_e y para ello podemos definir este cambio como

$$\Delta C_e = C_{e_{max}} - C_{e_{min}} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m_e^*} \quad (4.13)$$

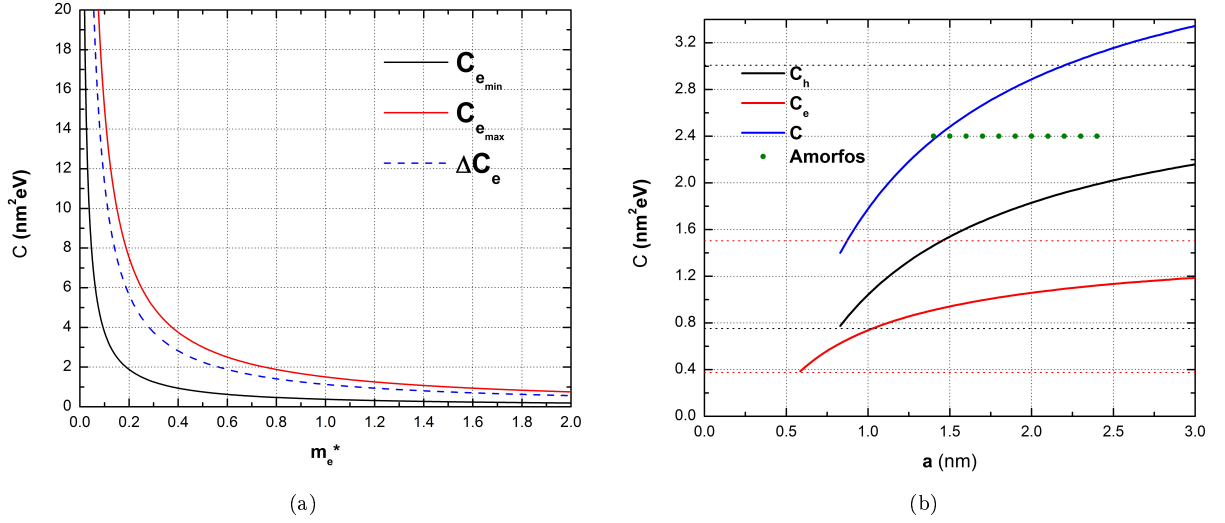


Figura 4.4: (a) Contribución máxima y mínima del electrón $C_{e_{\max}}$, $C_{e_{\min}}$ al **PC** del nanocúmulo C en función de la masa m_e^* y el cambio de esta contribución ΔC_e . (b) Cálculo de C mostrando de forma independiente la aportación de C_e y C_h para la muestra de 100NH_3 que tiene una profundidad de pozo de $V_0 = 1.125\text{eV}$ y comparados con los obtenidos experimentalmente [22].

Este cambio sigue dependiendo solamente de la masa m_e^* . En la Fig. 4.4a vemos representado este valor, incluso para un valor de $m_e^* = 1$ habrá un cambio en este parámetro de $\Delta C_e = 1.12\text{nm}^2\text{eV}$. Este cambio será debido únicamente al electrón, sin embargo el hueco contribuirá con valor que dependerá de su masa m_h^* , de tal modo que el cambio total del **PC** será la suma de estos cambios

$$\Delta C = \Delta C_e + \Delta C_h \quad (4.14)$$

De los valores de las masas encontrados a partir de los **PC** reportados (Tabla 3.2) experimentalmente y que se encuentran entre 0.22 y 0.25 el cambio esperado en el **PC** estaría entre $8.98 - 10.20\text{nm}^2\text{eV}$. Para esta propuesta de análisis usaremos los valores de las masas del Silicio Amorfo de $m_e^* = 1$ y $m_h^* = 0.5$, con esto podemos calcular los valores máximos y mínimos, así como la variación de cada una de las aportaciones:

$$\begin{aligned} C_{e_{\min}} &= 0.376\text{nm}^2\text{eV}, & C_{e_{\max}} &= 1.504\text{nm}^2\text{eV}, & \Delta C_e &= 1.128\text{nm}^2\text{eV} \\ C_{h_{\min}} &= 0.752\text{nm}^2\text{eV}, & C_{h_{\max}} &= 3.008\text{nm}^2\text{eV}, & \Delta C_h &= 2.256\text{nm}^2\text{eV} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Esto nos dará una posible variación total de este parámetro de $\Delta C = 3.384\text{nm}^2\text{eV}$. En la Fig. 4.4b se pueden ver por separado las contribuciones del electrón y el hueco junto con el valor total calculado para la muestra de 100NH_3 que tiene una profundidad en los pozos de $V_0 = 1.125\text{eV}$. Las líneas punteadas definen los valores máximo y mínimo para C_e y C_h , respectivamente. Como se observa, el valor para todo el nanocúmulo C está acotado por el de la partícula de menor masa, en nuestro caso el hueco m_h^* . Como sucedió con la **FL** y la *Energía de Confinamiento del Nanocúmulo* este punto está asociado con el diámetro mínimo de los nanocúmulos a_{\min} .

4.4. Límite de Confinamiento

El *Límite de Confinamiento* (**LC**) tiene que ver con el tamaño mínimo que debe tener un nanocúmulo para que éste posea al menos un estado ligado. Ésta es una de las consecuencias al considerar pozos finitos y esféricos, no todos los nanocúmulos tendrán un estado ligado y por tanto, no todos los nanocúmulos emitirán. Aquellos nanocúmulos que tengan un diámetro muy próximo al **LC** serán los nanocúmulos que presentarán la máxima energía de confinamiento.

$$\Delta E_{max} = \frac{2\gamma^2 \hbar^2}{m^* a_{min}^2} \rightarrow a_{min} = \sqrt{\frac{2\gamma^2 \hbar^2}{m^* \Delta E_{max}}} \quad (4.16)$$

Podemos ver de la Fig. 4.2b la $\Delta E_{max} \approx V_0$ con lo cual tendremos que

$$a_{min} \approx \sqrt{\frac{2\gamma^2 \hbar^2}{m^* V_0}} \quad (4.17)$$

Como vemos, el diámetro a_{min} aún depende de γ , sin embargo sabemos que el valor que toma en el límite inferior es de $\gamma = \frac{\pi}{2}$ con lo cual tendremos que

$$a_{min} \approx \sqrt{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* V_0}} \quad (4.18)$$

Este valor nos permitirá acotar la región de interés de los nanocúmulos, proporcionándonos el tamaño **mínimo** a partir del cual los nanocúmulos comenzarán a emitir. Los nanocúmulos que tengan dicho diámetro emitirán con la mayor energía posible limitada por la profundidad del pozo. Podemos ver en la Fig. 4.3b que para las profundidades de los pozos encontramos que las a_{min} se aproximan mucho entre si. Al ir aumentando el diámetro de los nanocúmulos a partir de este punto, estos nanocúmulos de mayor tamaño emitirán pero cada vez con una menor energía. De esta ecuación podemos ver que cuanto mayor sea la profundidad del pozo, menor será el tamaño necesario para dejar de tener estados ligados, esto se puede observar más claramente en la Fig. 4.5a donde vemos que los a_{min} serán cada vez menores para pozos más profundos. También se observa de la Ec. 4.18 que para partículas confinadas de diferentes masas m^* , pero en pozos de igual profundidad, el tamaño mínimo cambiará. A medida que la masa disminuye. Esto es, para tener energía máxima de confinamiento en un nanocúmulo con un diámetro de 3 nm y una profundidad de pozo de $V_0 = 1 \text{ eV}$ es necesario que la masa de la partícula confinada sea de $m^* = 0.042$; por el contrario si el diámetro fuera de 1 nm la masa efectiva necesaria sería de $m^* = 0.377$. De todo esto podemos ver que para las masas propuestas en el capítulo anterior por Yoffe y Trwoga [38, 40] de $m_e^* = 0.19$ y $m_h^* = 0.286$ las a_{min} de un pozo con la profundidad de una de las muestras experimentales $V_0 = 1.405$, serían de $a_{min}^e = 1.18 \text{ nm}$ y $a_{min}^h = 0.96 \text{ nm}$ para electrones y huecos, respectivamente. Estos valores resultan menores a los obtenidos con el criterio del *Radio de Bohr Efectivo* que eran de $a_e = 3.315 \text{ nm}$ y 2.09 nm Ec. 3.13 lo que implica diámetros de 6.63 nm y 4.18 nm respectivamente. Lo cual hace cuestionar si éste criterio de los radios de Bohr resulta conveniente a la hora de estimar los diámetros en los cuales emite el nanocúmulo.

4.5. Masa Reducida y Fotoluminiscencia

Como se dijo anteriormente la *Energía de Confinamiento* ΔE del nanocúmulo dependerá tanto de la energía de confinamiento en la Banda de Valencia ΔE_v como la de la Banda de Conducción ΔE_c ; al considerar un confinamiento de un Pozo Esférico Finito estas energías vendrán dadas por

$$\Delta E_c = \frac{2\gamma_e^2 \hbar^2}{m_e^* a^2} \quad \text{y} \quad \Delta E_v = \frac{2\gamma_h^2 \hbar^2}{m_h^* a^2} \quad (4.19)$$

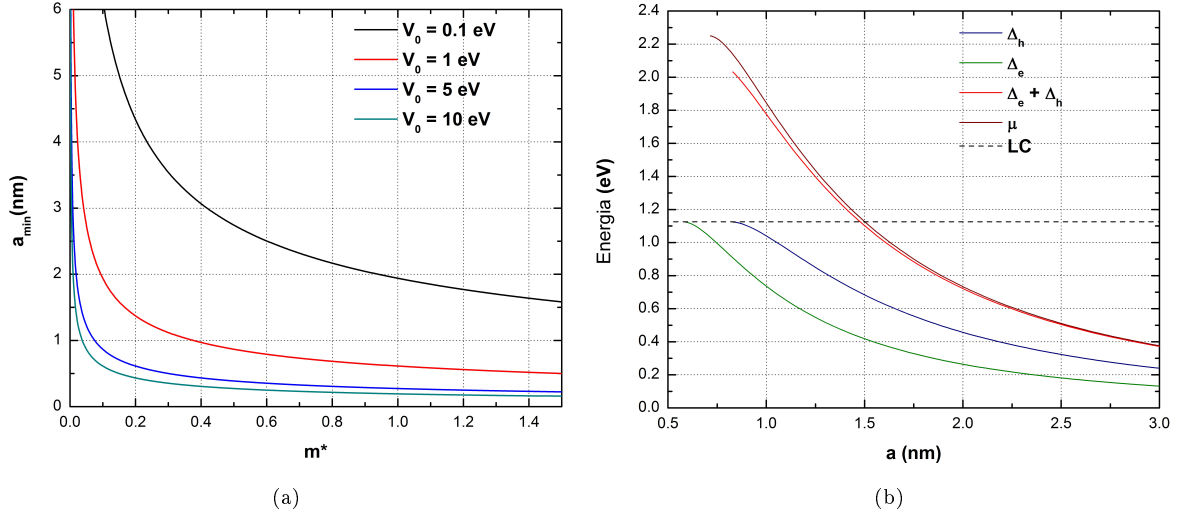


Figura 4.5: (a) Diámetro mínimo a_{min} como función de la masa efectiva m^* para diferentes profundidades de pozos (b) Energías de Confinamiento de las Bandas por separado; para electrones y huecos. *Energía de Confinamiento del Nanocúmulo* que resulta de la suma de estas dos y la *Energía de Confinamiento de un Excitón* con una masa de μ , suponiendo $\gamma_e = \gamma_h$.

De tal modo que la *Energía de Confinamiento del nanocúmulo* será

$$\Delta E = \frac{2\gamma_e^2 \hbar^2}{m_e^* a^2} + \frac{2\gamma_h^2 \hbar^2}{m_h^* a^2} \quad (4.20)$$

Tanto en el caso de silicio cristalino como amorfo las masas efectivas de huecos y electrones son diferentes $m_e^* \neq m_h^*$ esto implicará que $\gamma_e \neq \gamma_h$ por lo cual la *Energía de Confinamiento del Nanocúmulo* sólo se podrá reducir a

$$\Delta E = \frac{2\hbar^2}{a^2} \left[\frac{\gamma_e^2 m_h^* + \gamma_h^2 m_e^*}{m_e^* m_h^*} \right] \quad (4.21)$$

Como podemos ver ya no es válido hacer la suposición de que la energía de confinamiento dependerá de una masa reducida μ (Ec. 3.5) debido al hecho de que $\gamma_e \neq \gamma_h$ y éstas, sólo serán iguales si y sólo si $m_e^* = m_h^*$. En el caso del silicio amorfo las masas efectivas que se reportan son de $m_e^* = 1$ y $m_h^* = 0.5$ [47]. Tomando estas masas efectivas podemos calcular las energías de confinamiento de cada una de las bandas (Δ_v y Δ_c) y sumarlas para obtener la *Energía de Confinamiento del Nanocúmulo* ΔE . En la Fig. 4.5b se pueden ver los valores obtenidos por separado para los electrones y huecos, y la *Energía de Confinamiento del Nanocúmulo* que resulta de su suma. Esta energía es comparada con la de un *Excitón* de masa μ ; podemos ver que la Energía del Excitón resulta ser mayor y difiere del valor de la suma de energías por separado. Esto es claro del hecho de que $\gamma_e \neq \gamma_h$. Otra cosa que se puede observar es que la *Energía de Confinamiento del Nanocúmulo* está limitada por la partícula de menor masa, en este caso el hueco m_h^* , pues ésta es la que deja de tener estados ligados antes que el electrón. En la Fig. 4.6a se observan las *Energías de Confinamiento* de todo el nanocúmulo para cada una de las muestras, la gráfica muestra que esta contribución a la **FL** es diferente para cada una de las muestras y esta diferencia es mayor para nanocúmulos de menor diámetro.

Una vez mostrada la necesidad de considerar de manera independiente la contribución de huecos y electrones y no como una única partícula con masa igual a la masa reducida μ , podemos calcular las diferentes curvas para

Muestra (NH_3)	N/Si
50	0.70
100	0.91
200	1.05
300	1.16

Tabla 4.3: Proporciones de Nitruro y Silicio en cada muestra [33]

cada una de las muestras Fig. 4.6b. Los puntos rojos sobre cada una de las curvas representan los picos de **FL** observados en la muestra correspondiente, como se observa si se tuviera una única curva de confinamiento, estos puntos se moverían a nanocúmulos de mayor o menor tamaño dependiendo de la curva, lo cual nos asociaría incorrectamente diámetros de nanocúmulos para dichos picos. En la gráfica se observan unos puntos azules que corresponden a la *Máxima FL Observada* $E_{FL_{obs}}$ podemos ver que de las curvas calculadas pueden haber aun emisiones con mayor energía que la $E_{FL_{obs}}$ por nanocúmulos de menor diámetro. Sin embargo, esta **FL** no se observa y esto puede deberse a que el tamaño más pequeño de nanocúmulo *depositado* en cada muestra es de este tamaño. Lo que implicaría que a mayores velocidades de flujo, mayor es el tamaño del nanocúmulo depositado, lo cual permitiría explicar parte del cambio en los picos de **FL** para las diferentes muestras, junto con los cambios observados en E_g , E_M y las profundidades en los pozos V_0 .

Se han realizado trabajos para calcular la emisión de **FL** de nanocúmulos de $\sim 1\text{ nm}$ de Silicio pasivados con Nitruro y Cloro, a través de métodos más sofisticados [48]; uno de ellos ha sido el de la *Teoría del Funcional de la Densidad* ó **DFT**, por sus siglas en inglés, que permite calcular la brecha **HOMO-LUMO** donde HOMO se refiere a *El Orbital Molecular de Mayor Energía Ocupado* y el LUMO *El Orbital Molecular de Menor Energía Desocupado*. Se ha calculado que para un nanocúmulo de $\sim 1\text{ nm}$ de diámetro que contiene 35 átomos de *Si*, 36 de *N* y 72 de Hidrógeno $Si_{35}(NH_2)_{36}$, la brecha es de 3.2 eV . En el artículo que se usó como base se determinaron las proporciones de Silicio y Nitruro en las muestras (N/Si) [33], las cuales se enlistan en la Tabla 4.3. Podemos ver que para el cálculo de $Si_{35}(NH_2)_{36}$ tendremos una proporción de $N/Si = 1.028$; esto querrá decir que dichos nanocúmulos se podrían encontrar entre las muestras con velocidades de flujo entre 100 y 200 NH_3 ; podemos ver que para nanocúmulos de 1 nm la emisión esperada por el *Modelo de Confinamiento Cuántico* es de 3.32 y 3.51 eV para las muestras de 100 y 200 NH_3 , respectivamente, de esto podemos ver que los valores obtenidos por el Modelo de Confinamiento Cuántico se encuentran muy próximos a los calculados por la **DFT**. La diferencia entre los valores calculados por cada metodo puede deberse a que en las muestra experimentales hay una mayor proporción de Hidrogeno debido al flujo de NH_3 . Otro antecedente que apoya este análisis viene por los primeros trabajos realizados por Abeles y Tiedje [10] mencionados en la introducción de este trabajo. Estas primeros trabajos que alternaban películas de $a - Si : H$ y $a - SiN_x : H$ encontraron que el mayor pico de emisión ocurría en películas de $a - Si : H$ de un espesor de 0.8 nm obteniendo una emisión de hasta 2.2 eV . Como podemos ver, si bien esta emisión es de menor energía, ésto es, debido a que el confinamiento de las películas es en una sola dimensión y no tridimensional como ocurre en los nanocúmulos. Pero lo más importante que podemos ver es que la región de espesores que encontraron en la que es importante el confinamiento es entre 1 y 2 nm , lo que concuerda con nuestra región de diámetros de nanocúmulos. Otra cosa importante de mencionar del trabajo de Abeles y Tiedje es que ellos usaron un Modelo de Pozo Finito cuya profundidad fue de 1.05 eV , el cual está dentro de los valores encontrados en las muestras analizadas. Con esto podemos ver que la región de interés se encuentra entre 1 y 2 nm y no entre 2 y 6 nm como sostienen otros trabajos [26, 27, 28, 33].

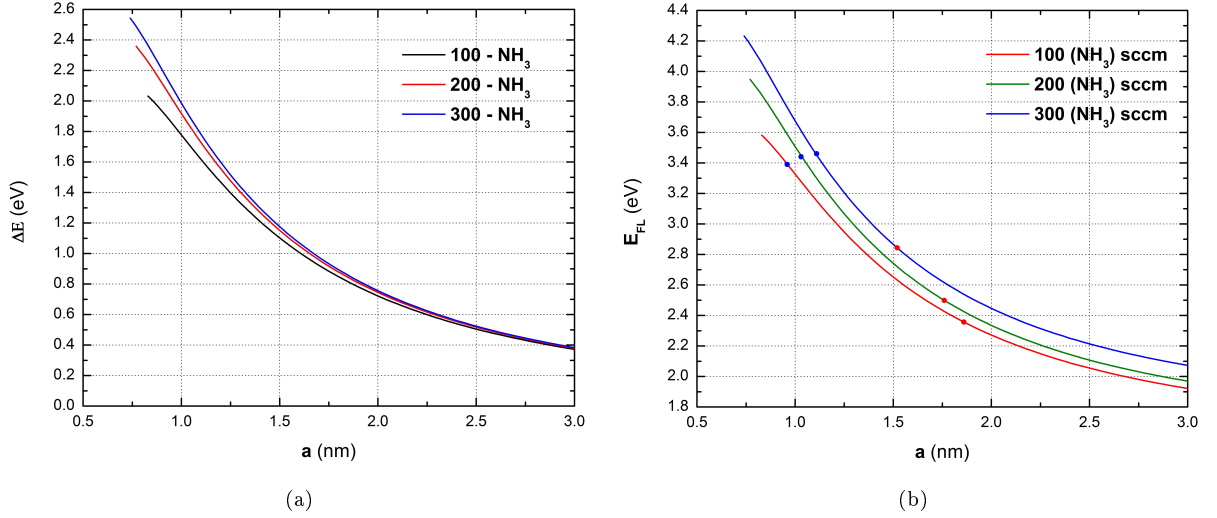


Figura 4.6: (a) Energías de Confinamiento ΔE para cada una de las muestras en función del tamaño de nanocúmulo. (b) Curva de FL para cada una de las muestras tomando en cuenta los cambios en E_g , E_M y V_0 . Picos de FL (círculos rojos) y FL máxima observada $E_{FL_{obs}}$ (círculos azules).

4.6. Criterio de Confinamiento

El valor de a_{min} tanto para electrones como huecos nos proporciona un primer criterio de confinamiento para establecer hasta qué punto existirá emisión por parte de los nanocúmulos; podemos definir que el nanocúmulo más pequeño debe tener un diámetro a tal que sea mayor que el mínimo del electrón y mayor que el mínimo del hueco; $a_{emin} > a$ y $a_{hmin} > a$. Si consideramos el principio de incertidumbre de Heisenberg, nos dice que si confinamos una partícula en una región del espacio una distancia Δx entonces introducimos una incertidumbre en el momento dado por

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (4.22)$$

Por otra parte, si la partícula es libre y tiene una masa m el confinamiento en la dirección x da una energía adicional de magnitud

$$E_c = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \quad (4.23)$$

Esta energía será significativa si es comparable o más grande que la energía cinética de la partícula debido a su movimiento térmico en la dirección x .

$$E_c \sim \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} > \frac{1}{2} \kappa_B T \quad (4.24)$$

Con lo cual tenemos que el efecto de confinamiento es importante si [49]

$$\Delta x \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{m \kappa_B T}} \quad (4.25)$$

Este valor nos proporciona un diámetro donde el **Confinamiento** comienza a cobrar importancia. Como vemos, este valor ya no depende de la *permitividad* que es un parámetro que depende de las dimensiones del nanocúmulo, como sucede con el *Radio Efectivo de Bohr*. Otro aspecto importante es que sólo depende de la masa de la partícula confinada y de las condiciones del experimento (temperatura T). Una vez con el criterio para el *límite superior* para los nanocúmulos podemos definir la zona de interés de los nanocúmulos. Para ellos necesitamos que los diámetros de los nanocúmulos a , cumplan con las dos siguientes condiciones.

$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{\hbar^2}{m^* \kappa_B T}} \quad a < \Delta x \quad (4.26)$$

Y

$$a_{min} \approx \sqrt{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* V_0}} \quad a > a_{min} \quad (4.27)$$

Estos dos criterios toman en consideración los dos aspectos más importantes en el confinamiento; la profundidad del pozo V_0 y la masa de las partículas confinadas m_e^* y m_h^* . En la Figura 4.7b se grafican simultáneamente los criterios. Se puede ver de esta gráfica que ambos criterios definen un región para cada valor de m^* donde el efecto de confinamiento es relevante. Podemos ver que para nanocúmulos cuya profundidad de pozo es mayor, esta región aumenta, lo cual tiene sentido puesto que en un mayor rango de diámetros siguen existiendo estados confinados. Como se mencionó anteriormente a_{min} estará definido por la partícula de menor masa pues esta será la que determine cuando se deja de tener estados ligados en el nanocúmulo. En cuanto al criterio de Δx este valor nos dirá para qué diámetros el confinamiento resulta importante para cada una de las partículas confinadas. De igual modo podemos ver que al disminuir la temperatura la región de interés se ensancha. Por ejemplo, en el caso que se ha venido calculando, donde la masa de menor tamaño es la del hueco que tiene un valor de $m_h^* = 0.5$, podemos ver que nos da una región de nanocúmulos que va de 0.82 a 2.43 nm. Podemos ver de las Fig. 4.6a y 4.6b que en esta región la E_{FL} disminuye de un valor inicial de 3.58 a 2.08 eV, lo que significa una disminución del 41.9%; en cuanto a la *Energía de Confinamiento* pasa de 2.03 a 0.52 eV, lo que implica una disminución de un 74.4%, lo que quiere decir que esta región contiene los nanocúmulos que aportan la mayor contribución en cuanto al confinamiento. De todo ésto podemos ver que este par de criterios permiten acotar la zona de interés de una forma sencilla para los nanocúmulos.

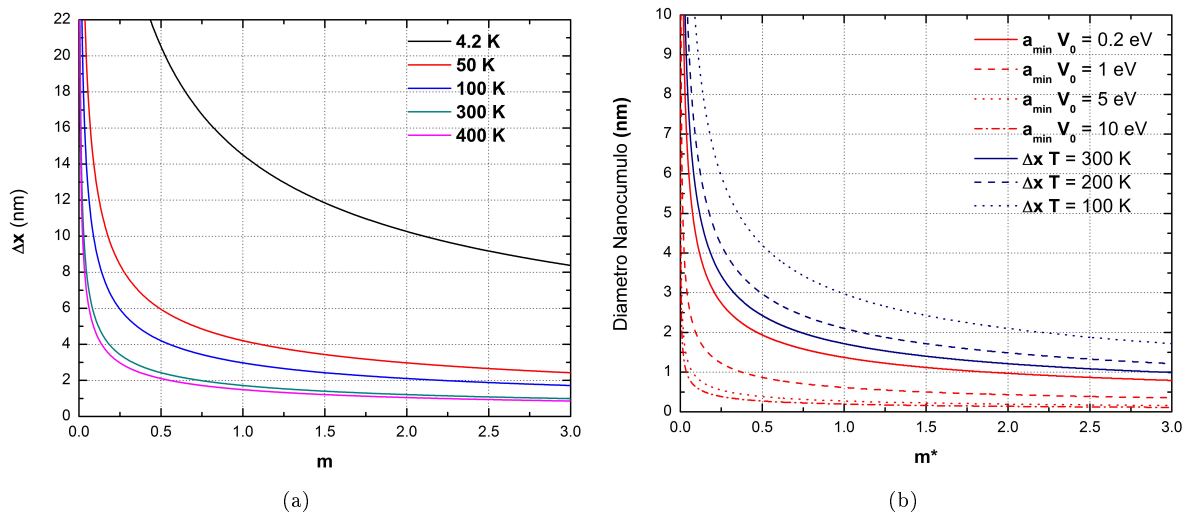


Figura 4.7: (a) Δx como función de la masa y para diferentes temperaturas (b) Se muestran gráficamente los dos criterios propuestos, como función de la masa, para estimar la región de nanocúmulos que emiten

Capítulo 5

Conclusiones

El modelo más utilizado hasta ahora para explicar la luminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en nitruro de silicio, por efectos de confinamiento cuántico, es el modelo de pozos cúbicos infinitos o de barreras infinitas. A pesar de ser un modelo idealizado, la razón principal de su uso es su simplicidad y que proporciona expresiones analíticas para calcular los estados de energía ligados de los electrones y huecos de los nanocúmulos. Sin embargo, su aplicación para correlacionar la energía de la luz emitida con el tamaño de los nanocúmulos, ha resultado controversial ya que, dentro de este modelo el parámetro de confinamiento cuántico, C , no depende explícitamente del tamaño del nanocúmulo, sino de la masa reducida efectiva de los electrones y huecos, sin embargo, existe una variación o dispersión considerable de los valores empíricos de C , ya que estos dependen de cómo se prepararon los nanocúmulos, y de la región de tamaños en la que se encuentran distribuidos. La tendencia que se observa empíricamente de valores grandes de C para nanocúmulos de mayor tamaño y de la reducción del valor de C al disminuir el tamaño de nanocúmulos, también resulta controversial y difícil de explicar en términos de cambios en las masas efectivas de los electrones y huecos en los nanocúmulos. Del análisis hecho en este trabajo, se concluye que precisamente por ser un modelo ideal, al realizar un ajuste de los valores de E_{gB} y C y, por tanto, obtener una única curva de confinamiento dentro de este modelo, se ignoran los cambios entre muestras que reflejan las condiciones de depósito de cada una de ellas, y que implican cambios en las alturas de las barreras (V_0), que a su vez producen cambios en los valores de las energías de los estados ligados.

El modelo de pozos cuánticos esféricos y finitos, además de ser más apegado a la situación real de los nanocúmulos de silicio embebidos en la matriz de nitruro de silicio, permite una mejor estimación de los estados de energía ligados y de su correlación con los tamaños de los nanocúmulos. Con la aplicación del modelo de pozo esférico finito y el análisis propuesto en este trabajo, los valores de E_{gB} y V_0 pueden ser obtenidos directamente de las mediciones de **FL** y **Tauc** teniendo como base el Modelo de Confinamiento Cuántico. Al hacer uso de este modelo la implementación de la masa reducida μ para describir toda la energía de confinamiento ya no es válido, puesto que en un confinamiento finito, debido a la diferencia de masas, se genera una diferencia entre los valores de γ_e y γ_h de los cuales depende las energías de los estados ligados ΔE . Los valores obtenidos para C a partir de este análisis resultan ser menores a los del análisis con pozos infinitos y coinciden mejor con las reportadas para silicio amorfo. Además, al considerar finitos los pozos, se explican el cambio en los valores de C sin la necesidad de recurrir a un cambio en el valor de las masas efectivas. A partir de este modelo de análisis se pueden establecer un par de criterios de confinamiento, uno de ellos directamente del valor de la Energía de Confinamiento ΔE como límite inferior, llamado a_{min} y el otro que permita estimar la región donde esta energía comienza a ser importante, a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg, llamado Δx . Estos dos criterios establecen una región más acotada que al hacerlo a través de los Radios de Efectivos de Bohr y son independientes de propiedades como la permitividad ϵ . Este análisis del modelo de pozo finito esférico concuerda mejor con los resultados obtenidos por otros Modelos más sofisticados, con los primeros análisis y experimentos realizados en películas delgadas a base de silicio y nitruro de Silicio.

Capítulo 6

Anexos

6.1. Partícula Confinada en un Pozo de Potencial Unidimensional Infinito

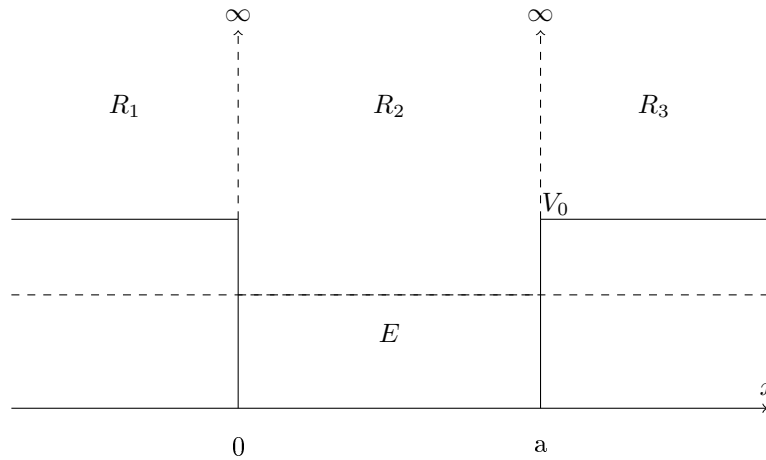


Figura 6.1: Pozo Unidimensional Infinito

Consideremos primero un pozo rectangular dividido en tres regiones diferentes Fig. 6.1 donde dos regiones se encuentran fuera del pozo y una interior. Para considerar a la partícula confinada debemos tomar en cuenta el hecho de que $E < V_0$ es decir que la energía de la partícula es menor que la del potencial.

Una vez establecido esto se parte de la ecuación de Schrödinger unidimensional.

$$\varphi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\varphi = 0 \quad (6.1)$$

Donde podemos definir dos parámetros importantes

$$\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E \quad (6.2)$$

$$q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) \quad (6.3)$$

Esto para la región en la que la energía $0 < E < V_0$, con lo cual tendremos que para cada una de las regiones obtendremos que:

$$R1 : \varphi_1'' - q^2 \varphi_1 = 0 \quad (6.4)$$

$$R2 : \varphi_2'' + \kappa^2 \varphi_2 = 0 \quad (6.5)$$

$$R3 : \varphi_3'' - q^2 \varphi_3 = 0 \quad (6.6)$$

Las soluciones generales a las ecuaciones son:

$$S1 : \varphi_1 = A_1 e^{-qx} + B_1 e^{qx} \quad (6.7)$$

$$S2 : \varphi_2 = A_2 \sin(\kappa x) + B_2 \cos(\kappa x) \quad (6.8)$$

$$S3 : \varphi_3 = A_3 e^{q(x-a)} + B_3 e^{-q(x-a)} \quad (6.9)$$

Ahora analicemos estas soluciones generales, ya que debemos de imponer la condiciones físicas del problema, la primera de estas condiciones es que la integral sobre todo el espacio de la función de onda debe ser finita con lo cual tendremos que como x no es acotada en la Región 1 y $x < 0$ por lo tanto $A_1 = 0$ y siguiendo el mismo argumento tendremos que $A_3 = 0$ Con lo cual nuestras soluciones se reducen a:

$$S1 : \varphi_1 = B_1 e^{qx} \quad (6.10)$$

$$S2 : \varphi_2 = A_2 \sin(\kappa x) + B_2 \cos(\kappa x) \quad (6.11)$$

$$S3 : \varphi_3 = B_3 e^{-q(x-a)} \quad (6.12)$$

Si se considera un pozo infinito, esto físicamente quiere decir que $V_0 \rightarrow \infty$ con lo cual tendremos que $q \rightarrow \infty$ Como necesitamos que nuestra función de onda sea finita esto implicará que $\varphi_1 = \varphi_3 = 0$

Es necesario que nuestra función cumpla con las condiciones de continuidad en cada una de las regiones, esto es, que cumpla las siguientes cuatro condiciones:

$$\begin{aligned} \varphi_1(0) &= \varphi_2(0) \\ \varphi_2(a) &= \varphi_3(a) \\ \varphi_1'(0) &= \varphi_2'(0) \\ \varphi_2'(a) &= \varphi_3'(a) \end{aligned} \quad (6.13)$$

De la primera ecuación tendremos que

$$\varphi_1(0) = 0 = A_2 \sin(0) + B_2 \cos(0) = B_2 \quad (6.14)$$

$$\rightarrow B_2 = 0$$

De la segunda condición de (6.13) tendremos que

$$\varphi_2(a) = A_2 \sin(\kappa a) = 0 \quad (6.15)$$

De aquí observamos que $A_2 \neq 0$ porque si no obtendríamos una solución trivial y lo cual implica que $\sin(\kappa a) = 0$ y esto ocurre si $\kappa a = 0$ entonces κ solo podrá tomar los valores

$$\kappa = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \quad (6.16)$$

Tomando en cuenta esta última condición y la (6.2) obtendremos las Energías de la partícula confinada es

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (6.17)$$

De aquí podemos observar que el espectro de energías es discreto para los estados ligados a él. Con esto podemos definir al primer estado ligado $n = 1$ como el Estado Base.

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (6.18)$$

Las eigenfunciones para los estados confinados de la partícula serán por tanto

$$\varphi_n = A_n \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right) \quad (6.19)$$

A través de la condición de normalización, se puede calcular el valor de la constante de normalización A_n

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_n|^2 dx = 1 \quad (6.20)$$

Dado que la función de onda se encuentra confinada al pozo

$$\int_{-\infty}^0 |\varphi_n|^2 dx = 0 \quad y \quad \int_a^{\infty} |\varphi_n|^2 dx = 0 \quad (6.21)$$

Por lo cual solo queda la región interior al pozo y tomando en cuenta que $\varphi_n = \varphi_n^*$, ya que las funciones de onda son funciones reales

$$\begin{aligned} \int_0^a |\varphi_n|^2 dx &= \int_0^a \varphi_n \varphi_n^* \\ &= \int_0^a \varphi_n \varphi_n \\ &= |A_n|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi n}{a} x\right) dx \end{aligned} \quad (6.22)$$

Haciendo el cambio de variable $y = \frac{\pi n x}{a}$ y suponiendo el coeficiente de normalización real obtenemos que

$$\begin{aligned} A_n^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi n}{a} x\right) dx &= A_n^2 \frac{a}{\pi n} \int_0^{\pi n} \sin^2(y) dy \\ &= A_n^2 \frac{a}{\pi n} \int_0^{\pi n} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2y) dy \end{aligned} \quad (6.23)$$

Haciendo uso de la identidad trigonométrica $\sin^2(y) = \frac{1}{2} - \cos(2y)$. Integrando obtenemos que

$$\begin{aligned} A_n^2 \frac{a}{\pi n} \int_0^{\pi n} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2y) dy &= A_n^2 \frac{a}{\pi n} \left[\frac{1}{2} y - \frac{1}{4} \sin(2y) \right]_0^{\pi n} \\ &= A_n^2 \frac{a}{\pi n} \left[\frac{1}{2} \pi n - \frac{1}{4} \sin(2\pi n) \right] \end{aligned} \quad (6.24)$$

Ya que para cualquier valor de n el segundo término siempre es cero $\frac{1}{4} \sin(2\pi n) = 0$, esto se reduce a

$$A_n^2 \frac{a}{\pi n} \left[\frac{1}{2} \pi n - \frac{1}{4} \sin(2\pi n) \right] = A_n^2 \frac{a}{\pi n} \left[\frac{\pi n}{2} \right] = 1 \quad (6.25)$$

$$\rightarrow A_n^2 = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (6.26)$$

De tal modo que las Eigenfunciones para los estados ligados quedan normalizadas como

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x n}{a}\right) \quad (6.27)$$

Partícula Confinada en un Pozo de Potencial Cúbico Infinito

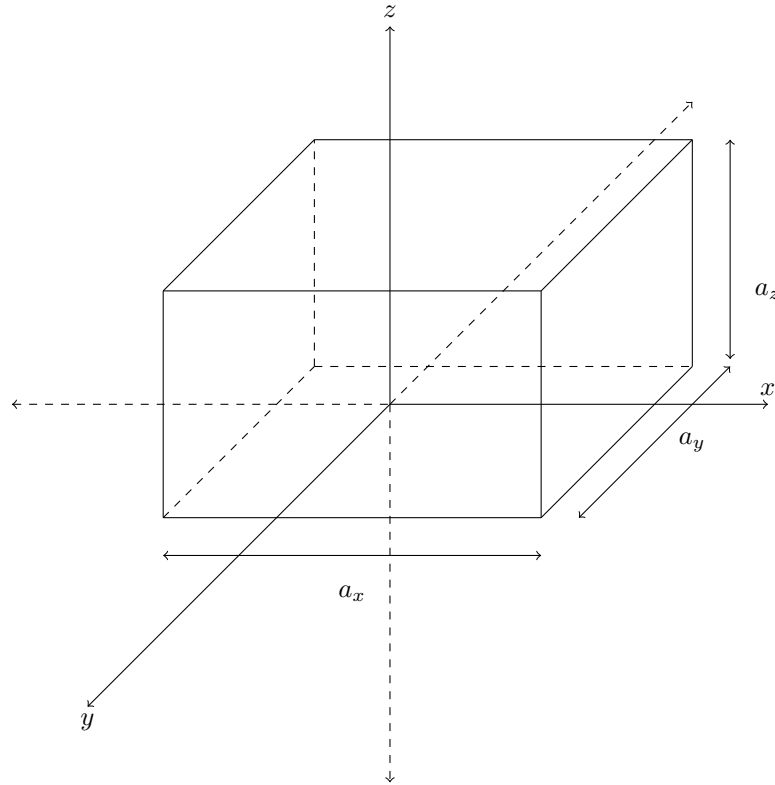


Figura 6.2: Pozo Tridimensional Infinito

Considerando un pozo tridimensional de lados a_x , a_y y a_z y E_x , E_y y $E_z < V_0$ es decir que la partícula se encuentra confinada dentro de la caja, como se muestra en la Fig. 6.2. La ecuación de Schrödinger tridimensional será

$$\Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 \quad (6.28)$$

Debido a la simetría del sistema podemos proponer que la solución al problema es una función separable, tal que

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (6.29)$$

Con lo cual la energía de la partícula confinada será

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right] \quad (6.30)$$

Y las funciones de onda serán

$$\Psi(x, y, z)_{n_1 n_2 n_3} = \sqrt{\frac{8}{a_1 a_2 a_3}} \sin\left(\frac{\pi n_1}{a_1} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_2}{a_2} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_3}{a_3} z\right) \quad (6.31)$$

Ahora si suponemos que $a_x = a_y = a_z$ tendremos que la energía del pozo tridimensional será

$$E = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (6.32)$$

Con las funciones de onda correspondientes

$$\Psi(x, y, z)_n = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin^3\left(\frac{\pi n}{a} x\right) \quad (6.33)$$

Podemos observar que las energías de la partícula Ec. 6.32 sólo se ven modificadas por un factor de 3 en comparación con el pozo unidimensional 6.17

6.2. Partícula en un Pozo de Potencial Cúbico Unidimensional Finito

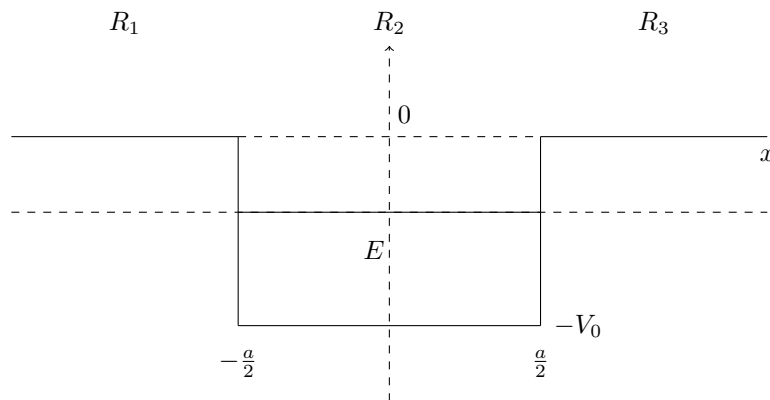


Figura 6.3: Pozo Unidimensional Finito

Considerando a las partículas que pueden quedar ligadas al pozo es decir aquellas que cumplen $-V_0 < E < 0$ redefinimos los parámetros κ^2 y q^2 como

$$\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |E| = -\frac{2m}{\hbar^2} E \quad (6.34)$$

Y

$$q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - |E|) \quad (6.35)$$

De tal modo que las ecuaciones a resolver serán:

$$R_1 : \varphi_1'' - \kappa^2 \varphi_1 = 0 \quad (6.36)$$

$$R_2 : \varphi_2'' + q^2 \varphi_2 = 0 \quad (6.37)$$

$$R_3 : \varphi_3'' - \kappa^2 \varphi_3 = 0 \quad (6.38)$$

Cuyas soluciones:

$$S_1 : \varphi_1 = A_1 e^{\kappa x} + B_1 e^{-\kappa x} \quad (6.39)$$

$$S_2 : \varphi_2 = A_2 \sin(qx) + B_2 \cos(qx) \quad (6.40)$$

$$S_3 : \varphi_3 = A_3 e^{\kappa x} + B_3 e^{-\kappa x} \quad (6.41)$$

Tomando en cuenta que φ debe de cumplir el ser acotada en todo punto tendremos que los coeficientes $B_1 = 0$ y $A_3 = 0$ lo cual nos reduce a las ecuaciones:

$$S_1 : \varphi_1 = A_1 e^{\kappa x} \quad (6.42)$$

$$S_2 : \varphi_2 = A_2 \sin(qx) + B_2 \cos(qx) \quad (6.43)$$

$$S_3 : \varphi_3 = B_3 e^{-\kappa x} \quad (6.44)$$

Ahora imponemos las condiciones de continuidad de φ y φ' en las fronteras $x = -\frac{a}{2}$ y $x = \frac{a}{2}$

$$\varphi_1\left(-\frac{a}{2}\right) = A_1 e^{-\kappa \frac{a}{2}} = A_2 \sin\left(-q\frac{a}{2}\right) + B_2 \cos\left(-q\frac{a}{2}\right) = \varphi_2\left(-\frac{a}{2}\right) \quad (6.45)$$

$$\varphi_1'\left(-\frac{a}{2}\right) = -\kappa A_1 e^{-\kappa \frac{a}{2}} = q \left[A_2 \cos\left(-q\frac{a}{2}\right) - B_2 \sin\left(-q\frac{a}{2}\right) \right] = \varphi_2'\left(-\frac{a}{2}\right) \quad (6.46)$$

$$\varphi_2\left(\frac{a}{2}\right) = A_2 \sin\left(q\frac{a}{2}\right) + B_2 \cos\left(q\frac{a}{2}\right) = B_3 e^{-\kappa \frac{a}{2}} = \varphi_3\left(\frac{a}{2}\right) \quad (6.47)$$

$$\varphi_2'\left(\frac{a}{2}\right) = q \left[A_2 \cos\left(q\frac{a}{2}\right) - B_2 \sin\left(q\frac{a}{2}\right) \right] = -\kappa B_3 e^{-\kappa \frac{a}{2}} = \varphi_3'\left(\frac{a}{2}\right) \quad (6.48)$$

Haciendo uso del hecho de que $\sin(-x) = -\sin(x)$ y $\cos(-x) = \cos(x)$ obtenemos las siguientes cuatro relaciones:

$$A_1 e^{-\kappa \frac{a}{2}} = -A_2 \sin\left(q\frac{a}{2}\right) + B_2 \cos\left(q\frac{a}{2}\right) \quad (6.49)$$

$$\kappa A_1 e^{-\kappa \frac{a}{2}} = q \left[A_2 \cos\left(q\frac{a}{2}\right) - B_2 \sin\left(q\frac{a}{2}\right) \right] \quad (6.50)$$

$$A_2 \sin\left(q\frac{a}{2}\right) + B_2 \cos\left(q\frac{a}{2}\right) = B_3 e^{-\kappa \frac{a}{2}} \quad (6.51)$$

$$q \left[A_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right) - B_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right) \right] = -\kappa B_2 e^{-\kappa \frac{a}{2}} \quad (6.52)$$

De las primeras dos relaciones obtenemos que

$$\kappa \left[-A_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right) + B_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right) \right] = q \left[A_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right) + B_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right) \right] \quad (6.53)$$

De la tercera y cuarta ecuación obtendremos

$$q \left[A_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right) - B_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right) \right] = -\kappa \left[A_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right) + B_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right) \right] \quad (6.54)$$

De la ecuación 6.53 podemos despejar A_2

$$A_2 = B_2 \frac{\kappa \cos \left(q \frac{a}{2} \right) - q \sin \left(q \frac{a}{2} \right)}{\kappa \sin \left(q \frac{a}{2} \right) + q \cos \left(q \frac{a}{2} \right)} \quad (6.55)$$

Análogamente podemos despejar B_2 de la ecuación 6.54

$$B_2 = -A_2 \frac{\kappa \sin \left(q \frac{a}{2} \right) + q \cos \left(q \frac{a}{2} \right)}{\kappa \cos \left(q \frac{a}{2} \right) - q \sin \left(q \frac{a}{2} \right)} \quad (6.56)$$

De modo que podemos observar que

$$A_2 B_2 = -A_2 B_2 \quad (6.57)$$

$$\rightarrow A_2 B_2 = 0$$

Si tomamos simultáneamente $A_2 = B_2 = 0$ se tendría la solución trivial, por lo tanto, tendremos dos soluciones. Una de ellas será cuando $A_2 = 0$ y φ_2 se reduce a una función par $\varphi_2 = B_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right)$ y la otra solución cuando $B_2 = 0$ y φ_2 es una función impar $\varphi_2 = B_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right)$. Para el primer caso tomemos $A_2 = 0$ con lo cual las relaciones 6.53 y 6.54 ser reducen

$$\kappa \left[B_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right) \right] = q \left[B_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right) \right] \quad (6.58)$$

y

$$q \left[-B_2 \sin \left(q \frac{a}{2} \right) \right] = -\kappa \left[B_2 \cos \left(q \frac{a}{2} \right) \right] \quad (6.59)$$

De lo cual se debe de cumplir que

$$q \sin \left(q \frac{a}{2} \right) = \kappa \cos \left(q \frac{a}{2} \right) \quad (6.60)$$

O lo que es lo mismo

$$\tan \left(q \frac{a}{2} \right) = \frac{\kappa}{q} \quad (6.61)$$

Observando esto podemos definir la variable adimensional ν como

$$\begin{aligned} \nu = q \frac{a}{2} &= \frac{a}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E|)} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2} (V_0 - |E|)} \end{aligned} \quad (6.62)$$

De igual modo es posible incluir la variable κ en una expresión adimensional partiendo de una expresión similar

$$\frac{a}{2}\kappa = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}|E|} \quad (6.63)$$

Sumando y restando V_0 dentro de la expresión

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}(|E| + V_0 - V_0)} = \sqrt{\frac{2ma^2}{4\hbar^2}(V_0 + |E| - V_0)} \quad (6.64)$$

Pero como $-\nu^2 = \frac{ma^2}{2\hbar^2}(|E| - V_0)$ entonces nuestra expresión queda como

$$\sqrt{\frac{2ma^2}{4\hbar^2}(V_0 + |E| - V_0)} = \sqrt{\frac{2ma^2}{4\hbar^2}V_0 - \nu^2} \quad (6.65)$$

Con lo cual podemos definir la segunda variable adimensional ν_0 como

$$\nu_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}V_0} \quad (6.66)$$

A partir de la ecuación 6.61 y usando ν podemos obtener que

$$\begin{aligned} q \tan(\nu) = \kappa &\rightarrow \frac{a}{2}q \tan(\nu) = \frac{a}{2}\kappa \\ &\rightarrow \nu \tan(\nu) = \sqrt{\nu_0^2 - \nu^2} \end{aligned} \quad (6.67)$$

Lo que se obtiene es una ecuación trascendental

$$\boxed{\tan(\nu) = \frac{\sqrt{\nu_0^2 - \nu^2}}{\nu}} \quad (6.68)$$

La forma más común de obtener las soluciones a esta ecuación es por el método gráfico, es decir, graficando conjuntamente $\tan(\nu)$ y $\sqrt{\nu_0^2 - \nu^2}/\nu$

Ahora si tomamos la solución par, esto es $B_2 = 0$ las ecuaciones 6.53 y 6.54 se reducirán a

$$-\kappa A_2 \sin\left(q\frac{a}{2}\right) = qA_2 \cos\left(q\frac{a}{2}\right) \quad (6.69)$$

Esto es

$$\cot\left(q\frac{a}{2}\right) = -\frac{\kappa}{q} \quad (6.70)$$

Ó, lo que es lo mismo, haciendo uso de las variables adimensionales ν y ν_0

$$-\cot(\nu) = \frac{\sqrt{\nu_0^2 - \nu^2}}{\nu} \quad (6.71)$$

Dado que $\cot(x) = \tan\left(\frac{\pi}{2} - x\right)$ se puede redefinir la relación como

$$\boxed{\tan\left(\frac{\pi}{2} + \nu\right) = \frac{\sqrt{\nu_0^2 - \nu^2}}{\nu}} \quad (6.72)$$

Tendremos que la energía mediada a partir de la base del pozo $E^* = V_0 - |E|$ la podemos obtener a partir de la ecuación 6.62

$$E^* = \frac{2\nu^2 \hbar^2}{ma^2} \quad (6.73)$$

6.3. Partícula en un Pozo de Potencial Cúbico Tridimensional Finito

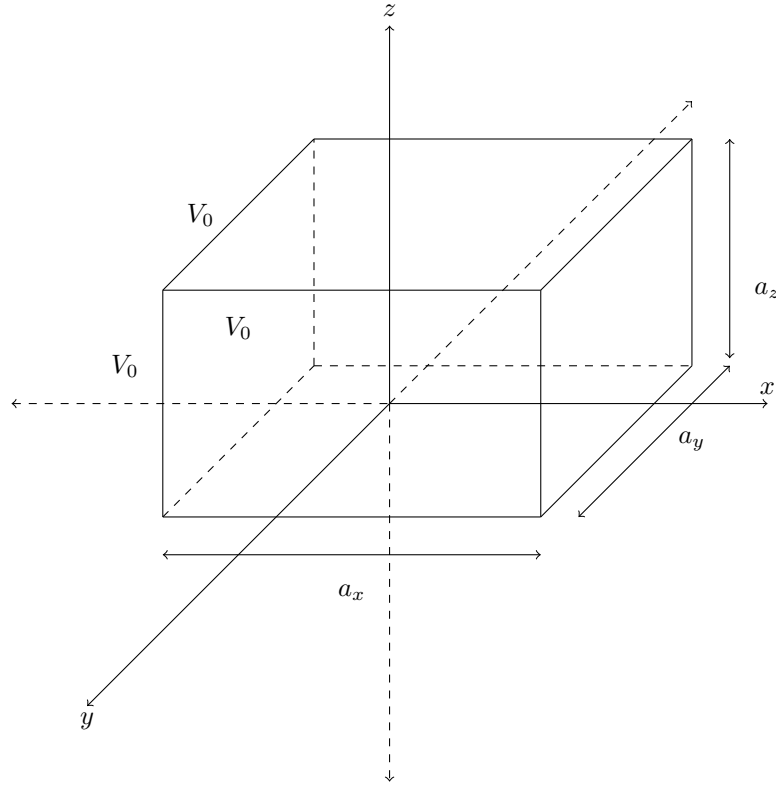


Figura 6.4: Pozo Tridimensional Finito

Ahora consideremos un Pozo Cúbico Finito y cuyas paredes del pozo se encuentran en los puntos $-a_x/2$, $a_x/2$, para la dirección x ; $-a_y/2$, $a_y/2$, para la dirección y y $-a_z/2$, $a_z/2$ para la dirección z y todas ellas tienen una misma altura de V_0 como se muestra en la Fig.6.4. Consideramos las partículas que se encuentran ligadas a este pozo deben cumplir que $E < V_0$. Tendremos que la ecuación de Schrödinger tridimensional será

$$\Psi''(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 \quad (6.74)$$

Tendremos que la solución será una función separable de la forma

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (6.75)$$

Y tendremos 9 ecuaciones a resolver para las tres diferentes regiones del espacio en cada una de las direcciones del confinamiento.

$$\begin{aligned}
X''(x) - \kappa_x^2 X(x) &= 0, & x < -\frac{a_x}{2} \\
Y''(y) - \kappa_y^2 Y(y) &= 0, & y < -\frac{a_y}{2} \\
Z''(z) - \kappa_z^2 Z(z) &= 0, & z < -\frac{a_z}{2} \\
X''(x) + q_x^2 X(x) &= 0, & -\frac{a_x}{2} < x < \frac{a_x}{2} \\
Y''(y) + q_y^2 Y(y) &= 0, & -\frac{a_y}{2} < y < \frac{a_y}{2} \\
Z''(z) + q_z^2 Z(z) &= 0, & -\frac{a_z}{2} < z < \frac{a_z}{2} \\
X''(x) - \kappa_x^2 X(x) &= 0, & x > \frac{a_x}{2} \\
Y''(y) - \kappa_y^2 Y(y) &= 0, & y > \frac{a_y}{2} \\
Z''(z) - \kappa_z^2 Z(z) &= 0, & z > \frac{a_z}{2}
\end{aligned} \tag{6.76}$$

Y definimos para cada una de las regiones los parámetros

$$\begin{aligned}
\kappa_x^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} |E_x| = -\frac{2m}{\hbar^2} E_x, & q_x^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E_x|) \\
\kappa_y^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} |E_y| = -\frac{2m}{\hbar^2} E_y, & q_y^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E_y|) \\
\kappa_z^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} |E_z| = -\frac{2m}{\hbar^2} E_z, & q_z^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E_z|)
\end{aligned} \tag{6.77}$$

Las soluciones a las ecuaciones 6.76 serán de la forma

$$\begin{aligned}
X(x) &= A_x e^{\kappa_x x} + B_x e^{-\kappa_x x}, & x < -\frac{a_x}{2} \\
Y(y) &= A_y e^{\kappa_y y} + B_y e^{-\kappa_y y}, & y < -\frac{a_y}{2} \\
Z(z) &= A_z e^{\kappa_z z} + B_z e^{-\kappa_z z}, & z < -\frac{a_z}{2} \\
X(x) &= C_x \sin(q_x x) + D_x \cos(q_x x), & -\frac{a_x}{2} < x < \frac{a_x}{2} \\
Y(y) &= C_y \sin(q_y y) + D_y \cos(q_y y), & -\frac{a_y}{2} < y < \frac{a_y}{2} \\
Z(z) &= C_z \sin(q_z z) + D_z \cos(q_z z), & -\frac{a_z}{2} < z < \frac{a_z}{2} \\
X(x) &= E_x e^{\kappa_x x} + F_x e^{-\kappa_x x}, & x > \frac{a_x}{2} \\
Y(y) &= E_y e^{\kappa_y y} + F_y e^{-\kappa_y y}, & y > \frac{a_y}{2} \\
Z(z) &= E_z e^{\kappa_z z} + F_z e^{-\kappa_z z}, & z > \frac{a_z}{2}
\end{aligned} \tag{6.78}$$

Donde $B_x = B_y = B_z = E_x = E_y = E_z = 0$ debido a las condiciones de finitud de la Función de Onda. Podemos proceder de igual forma a lo que hicimos en el Pozo Unidimensional Finito y de las condiciones de continuidad de $X(x)$, $X'(x)$, $Y(y)$, $Y'(y)$, $Z(z)$ y $Z'(z)$ en los puntos $-a_x/2$, $a_x/2$, $-a_y/2$, $a_y/2$ y $-a_z/2$, $a_z/2$ respectivamente, podemos encontrar las Condiciones de Cuantización de la Energía 6.68 y 6.72 de las funciones Pares e Impares, respectivamente, para cada una de las dimensiones de confinamiento. Esto nos dará un conjunto de Ecuaciones Trascendentales.

$$\begin{aligned}
\tan(\nu_x) &= \frac{\sqrt{\nu_{x0}^2 - \nu_x^2}}{\nu_x}, & \tan\left(\frac{\pi}{2} + \nu_x\right) &= \frac{\sqrt{\nu_{x0}^2 - \nu_x^2}}{\nu_x} \\
\tan(\nu_y) &= \frac{\sqrt{\nu_{y0}^2 - \nu_y^2}}{\nu_y}, & \tan\left(\frac{\pi}{2} + \nu_y\right) &= \frac{\sqrt{\nu_{y0}^2 - \nu_y^2}}{\nu_y} \\
\tan(\nu_z) &= \frac{\sqrt{\nu_{z0}^2 - \nu_z^2}}{\nu_z}, & \tan\left(\frac{\pi}{2} + \nu_z\right) &= \frac{\sqrt{\nu_{z0}^2 - \nu_z^2}}{\nu_z}
\end{aligned} \tag{6.79}$$

Con los parámetros adimensionales

$$\begin{aligned}
\nu_x &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2ma_x^2}{\hbar^2} (V_0 - |E_x|)}, & \nu_{x0} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2ma_x^2}{\hbar^2} V_0} \\
\nu_y &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2ma_y^2}{\hbar^2} (V_0 - |E_y|)}, & \nu_{y0} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2ma_y^2}{\hbar^2} V_0} \\
\nu_z &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2ma_z^2}{\hbar^2} (V_0 - |E_z|)}, & \nu_{z0} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2ma_z^2}{\hbar^2} V_0}
\end{aligned} \tag{6.80}$$

A partir de estos parámetros y como se realizó en Pozo Unidimensional Finito 6.73 podemos obtener los valores de la energía para cada dimensión de confinamiento, medidas desde la base del pozo:

$$E_x^* = \frac{2\nu_x^2 \hbar^2}{ma_x^2}, \quad E_y^* = \frac{2\nu_y^2 \hbar^2}{ma_y^2}, \quad E_z^* = \frac{2\nu_z^2 \hbar^2}{ma_z^2} \tag{6.81}$$

De tal modo que el valor de la energía de los estados ligados debido al confinamiento de las tres dimensiones será

$$E = \frac{2\hbar^2}{m} \left[\frac{\nu_x^2}{a_x^2} + \frac{\nu_y^2}{a_y^2} + \frac{\nu_z^2}{a_z^2} \right] \tag{6.82}$$

6.4. Partícula en un Pozo de Potencial Esférico Infinito

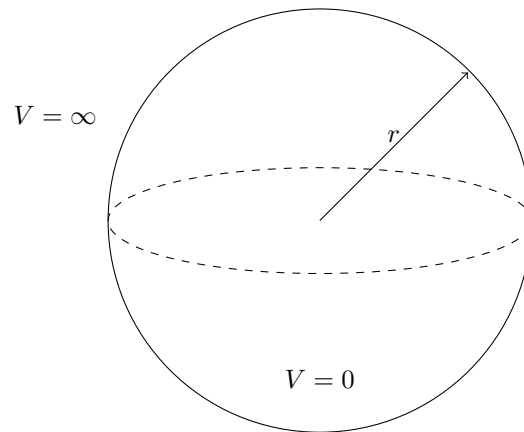


Figura 6.5: Pozo Esférico Infinito

Consideremos ahora una partícula de masa m en un Pozo Infinito Esférico, esto es, la partícula está sometida a un potencial central $V = V(r)$. La ecuación de Schrödinger será

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V(r)\Psi = E \quad (6.83)$$

Donde nuestra función Ψ ser una función de r , θ y ϕ , esto es $\Psi = \Psi(r, \theta, \phi)$ y el operador Laplaciano ∇^2 estará dado en coordenadas esféricas por

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (6.84)$$

Con lo cual tendremos que nuestra ecuación a resolver será de la forma

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi(r, \theta, \phi) + V(r)\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \quad (6.85)$$

Podemos Proponer que la función de Onda $\Psi = \Psi(r, \theta, \phi)$ sea una función separable, esto es, una parte radial y otra que dependa exclusivamente de la parte angular.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (6.86)$$

Y tendremos

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] R(r)Y(\theta, \phi) + V(r)R(r)Y(\theta, \phi) = ER(r)Y(\theta, \phi) \quad (6.87)$$

Si de esta ecuación la multiplicamos por $1/R(r)$ tendremos la ecuación de la parte angular.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) + (V(r) - E)Y(\theta, \phi) = 0 \quad (6.88)$$

Y la condición es que esta sea igual a una constante que usualmente se toma como

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = l(l+1)Y(\theta, \phi) \quad (6.89)$$

La solución a estas ecuaciones son las bien conocida como Armónicos Esféricos [50]

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \exp^{im\phi} \quad (6.90)$$

Para valores de $m \geq 0$, para los valores de $m < 0$ tomaremos la convención de *Condon y Shortley*

$$Y_l^m = (-1)^m Y_l^{-m} \quad (6.91)$$

Estas funciones $Y_l^m(\theta, \phi)$ nos proporcionarán toda la solución angular del problema. Lo que falta es encontrar la solución a la parte radial de la ecuación, para ello multiplicaremos la ecuación 6.87 por $1/Y(\theta, \phi)$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + V(r)R(r) = ER(r) \quad (6.92)$$

Ahora, tenemos que de las condiciones del problema y tomando a como el radio del pozo esférico

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < a \\ \infty & \text{si } r > a \end{cases} \quad (6.93)$$

En base a ésto la ecuación radial quedará como

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) - ER(r) = 0 \quad (6.94)$$

Si ahora multiplicamos todo por $-\hbar^2/2m$ y definimos el parámetro

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (6.95)$$

Tendremos que nuestra ecuación queda como

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + k^2 R(r) = 0 \quad (6.96)$$

Si ahora proponemos una función de $R(r)$ como

$$R(r) = \frac{u(r)}{\sqrt{r}} \quad (6.97)$$

$$\begin{aligned} & \rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du(r)r^{-1/2}}{dr} \right) - \frac{l(l+1)u(r)r^{-1/2}}{r^2} + k^2 u(r)r^{-1/2} \\ & = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 (u'(r)r^{-1/2} - \frac{1}{2}u(r)r^{-3/2}) \right) - \frac{l(l+1)u(r)r^{-1/2}}{r^2} + k^2 u(r)r^{-1/2} \\ & = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(u'(r)r^{3/2} - \frac{1}{2}u(r)r^{1/2} \right) - l(l+1)u(r)r^{-5/2} + k^2 u(r)r^{-1/2} \\ & = \frac{1}{r^2} \left(u''(r)r^{3/2} + \frac{3}{2}u'(r)r^{1/2} - \frac{1}{2}u'(r)r^{1/2} - \frac{1}{4}u(r)r^{-1/2} \right) - l(l+1)u(r)r^{-5/2} + k^2 u(r)r^{-1/2} \\ & = \left(u''(r)r^{-1/2} + u'(r)r^{-3/2} - \frac{1}{4}u(r)r^{-5/2} \right) - l(l+1)u(r)r^{-5/2} + k^2 u(r)r^{-1/2} \\ & = u''(r) + u'(r)r^{-1} - \frac{1}{4}u(r)r^{-2} - l(l+1)u(r)r^{-2} + k^2 u(r) \\ & = u''(r) + u'(r)r^{-1} - \frac{1}{4}u(r)r^{-2} - l^2 u(r)r^{-2} - lu(r)r^{-2} + k^2 u(r) \\ & = u''(r) + u'(r)r^{-1} - u(r)r^{-2} \left(l^2 + l + \frac{1}{4} \right) + k^2 u(r) = 0 \end{aligned} \quad (6.98)$$

$$r^2 u''(r) + r u'(r) + \left[r^2 k^2 - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] u(r) = 0 \quad (6.99)$$

Esta es conocida como la Ecuación Diferencial de Bessel de orden $l + \frac{1}{2}$ [50]. Las dos soluciones linealmente independientes a esta ecuación son las conocidas como *Funciones de Bessel Esféricas*; j_l y n_l y están relacionadas a las funciones Ordinarias de Bessel J_l y N_l por las siguientes relaciones.

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x) \quad (6.100)$$

$$n_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} N_{l+1/2}(x) = (-1)^{(l+1)} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{-l-1/2}(x) \quad (6.101)$$

Nos quedarán dos soluciones linealmente independientes y serán

$$u(r) = J_{l+1/2}(kr) + N_{l+1/2}(kr) \quad (6.102)$$

Sin embargo debido a que $N_{l+1/2}$ diverge en el origen, esta solución es rechazada, con lo cual la solución nos quedará como

$$u(r) = J_{l+1/2}(kr) \quad (6.103)$$

Tendremos una solución diferente para cada valor de l y una condición diferente de cuantización para cada valor. Si tomamos $l = 0$, es decir las soluciones con momento angular igual a cero, dentro de las cuales se encuentra el estado base, tendremos la ecuación

$$u(r) = J_{1/2}(kr) \quad (6.104)$$

Debido a nuestra segunda condición de frontera $R(a) = 0$ que implicará que $u(a) = 0$

$$u(a) = J_{1/2}(ka) = \sqrt{\frac{2ka}{\pi}} j_0 \quad (6.105)$$

Por inducción matemática se ha establecido las *Formulas de Rayleigh*

$$j_l(x) = (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \left(\frac{\sin x}{x} \right) \quad (6.106)$$

Para el caso en el que $l = 0$

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \quad (6.107)$$

Con lo cual tendremos que

$$\sqrt{\frac{2ka}{\pi}} \frac{\sin ka}{ka} = \sqrt{\frac{2}{\pi ka}} \sin ka = 0 \quad (6.108)$$

Esto quiere decir que se debe de cumplir que $ka = n\pi$ y de la ecu.(6.95) tendremos que

$$\frac{2mE}{\hbar^2} a = n^2 \pi^2 \quad (6.109)$$

Finalmente la Energía quedará como

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (6.110)$$

Podemos dar la Energía en términos del diámetro d como

$$E = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{md^2} n^2 \quad (6.111)$$

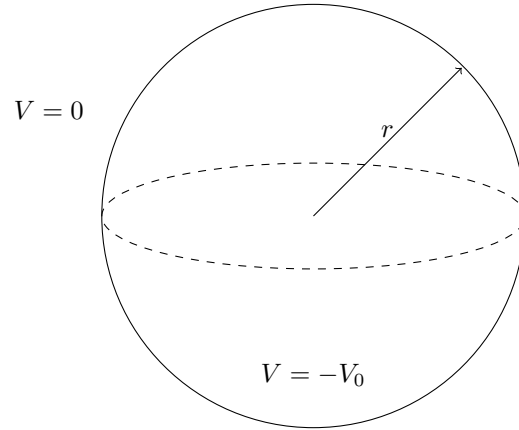


Figura 6.6: Pozo Esférico Finito

6.5. Partícula en un Pozo de Potencial Esférico Finito

Podemos abordar este problema como lo hicimos con el pozo esférico Infinito para las partes angulares ecu. (6.90) debido a su simetría, hasta llegar a la expresión para ecuación radial (6.92). Donde nuestras nuevas condiciones de frontera serán:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } r < a \\ 0 & \text{si } r > a \end{cases} \quad (6.112)$$

Estas condiciones nos representan un Pozo Esférico con una profundidad V_0 .

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + V(r)R(r) = ER(r) \quad (6.113)$$

Si ahora sustituimos en la ecuación radial $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ llegamos a la expresión

$$\frac{\hbar^2}{2m} u''(r) + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) - Eu(r) = 0 \quad (6.114)$$

De esta expresión podemos ver algo interesante y es que la partícula de masa m se moverá en un potencial efectivo

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (6.115)$$

Para calcular el estado base, esto es, imponer la condición de $l = 0$. Ahora tendremos que las ecuaciones se reducen para las dos regiones $r < a$ y $r > a$ como

$$\frac{\hbar^2}{2m} u_1''(r) + (V(r) - E)u_1(r) = 0 \quad \text{para } r < a \quad (6.116)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} u_2''(r) - |E|u_2(r) = 0 \quad \text{para } r > a \quad (6.117)$$

Puesto que buscamos soluciones con energías negativas $E = -|E|$. Definimos los parámetros

$$K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) - |E|) \quad \text{y} \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |E| \quad (6.118)$$

Tendremos que las ecuaciones a resolver quedarán como

$$u_1''(r) + K^2(V(r) - E)u_1(r) = 0 \quad \text{para } r < a \quad (6.119)$$

$$u_2''(r) - \kappa^2|E|u_2(r) = 0 \quad \text{para } r > a \quad (6.120)$$

Las respectivas soluciones serán

$$\begin{aligned} u_1 &= A \sin(Kr) + B \cos(Kr) \\ u_2 &= Ce^{(-kr)} + De^{(kr)} \end{aligned} \quad (6.121)$$

Tomando en cuenta la condición de que la función debe ser finita, esto implica que $B = D = 0$ para que sea una solución físicamente aceptable.

$$\begin{aligned} u_1(r) &= A \sin(Kr) \\ u_2(r) &= Ce^{(-kr)} \end{aligned} \quad (6.122)$$

Tomando las condiciones de continuidad de las funciones; $u_1(a) = u_2(a)$ y $u_1'(a) = u_2'(a)$ tendremos que

$$\begin{aligned} u_1(a) &= A \sin(Ka) = Ce^{(-\kappa a)} = u_2(a) \\ u_1'(a) &= KA \cos(Ka) = -\kappa Ce^{(-\kappa a)} = u_2'(a) \end{aligned} \quad (6.123)$$

Dividiendo la primera ecuación por la segunda tendremos

$$\frac{1}{K} \frac{\sin(Ka)}{\cos(Ka)} = \frac{1}{-\kappa} \rightarrow -\tan(Ka) = -\frac{K}{\kappa} \quad (6.124)$$

Definimos los parámetros adimensionales γ y γ_0

$$\gamma = Ka = \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}(V_0 - |E|)} \quad \text{y} \quad \gamma_0 = \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}V_0} \quad (6.125)$$

De tal modo que

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{K}{\kappa} &= \frac{Ka}{\kappa a} = \frac{\gamma}{\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}|E|}} = \frac{\gamma}{\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}(|E| + V_0 - V_0)}} \\ &= \frac{\gamma}{\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}(V_0 + |E| - V_0)}} = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma_0^2 - \gamma^2}} \end{aligned} \quad (6.126)$$

Con lo cual tendremos que la ecuación quedará como

$$-\tan(\gamma) = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma_0^2 - \gamma^2}} \quad (6.127)$$

Podremos medir la energía medida desde el fondo del pozo $E = V_0 - |E|$ como

$$\boxed{E = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2ma^2}} \quad (6.128)$$

Podemos redefinir el valor de la energía ahora en términos de diámetro d . Teniendo cuidado de redefinir los parámetros adimensionales como

$$\gamma' = K \frac{d}{2} = \sqrt{\frac{md^2}{2\hbar^2}(V_0 - |E|)} \quad \text{y} \quad \gamma'_0 = \sqrt{\frac{md^2}{2\hbar^2}V_0} \quad (6.129)$$

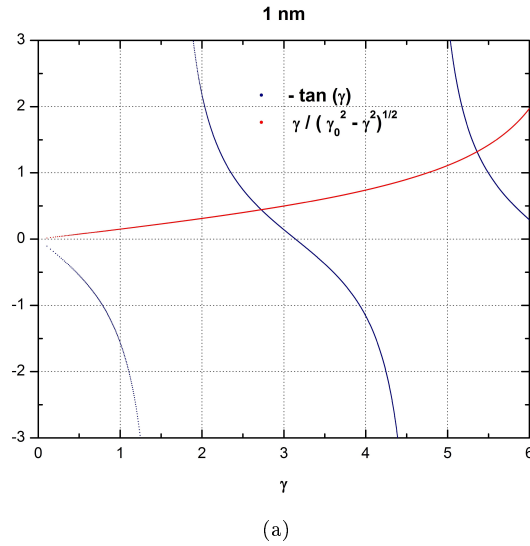


Figura 6.7: Solución gráfica para un electrón confinado en un pozo esférico de 1 nm de radio y con una profundidad de 1 eV.

Dado que $r = \frac{d}{2}$, procediendo similarmente para encontrar la ecuación trascendental tendremos que ésta será

$$-\tan(\gamma') = \frac{\gamma'}{\sqrt{\gamma_0^2 - \gamma'^2}} \quad (6.130)$$

Con lo cual finalmente tendremos que la energía en función del diámetro será

$$E = \frac{2\gamma'^2 \hbar^2}{md^2} \quad (6.131)$$

Bibliografia

- [1] *Physics of Semiconductor Devices*, S. M. Sze, 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [2] *Artificial atoms for quantum optics* R. Bratschitsch & A. Leitenstofer *Nature Materials* 5, 11, 855-856 (2006)
- [3] *Single Dot Meets Single Ion* Nika Akopian *Physics* Vol. 8, p. 27 (2015)
- [4] *Direct Photonic Coupling of a Semiconductor Quantum Dot and a Trapped Ion* H. M. Meyer, R. Stockill, M. Steiner, C. Le Gall, C. Matthiesen, E. Clarke, A. Ludwig, J. Reichel, M. Atatüre & M. Kohl *Phys. Rev. Lett.* 114, 123001 (2015)
- [5] *Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing* Kim Tae-Ho, Cho Kyung-Sang, Lee Eun Kyung, Lee Sang Jin, Chae Jungseok, Kim Jung Woo, Kim Do Hwan, Kwon Jang-Yeon, Amaratunga Gehan, Lee Sang Yoon *Nature Photonics* Vol. 5, No. 3, p. 176-182 (2011)
- [6] *Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zincblende Structures* Marvin L. Cohen & T. K. Bergstresser *Phys. Rev.* Vol. 141, No. 2, (1966)
- [7] *Light Emission from Silicon* S. S. Iyer and Y.-H. Xie *Science* 260, 40 (1993)
- [8] *Luminescent Silicon Nanoclusters in SiN_x Thin Layers* J. C. Alonso, G. Santana, A. Benami, B. M. Monroy *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. X, p. 1-31 (2009)
- [9] *Optical Properties of Si Nanocrystals* D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, & F. Koch *physica status solidi (b)* Vol. 215, No. 2, p. 871-932 (1999)
- [10] *Amorphous Semiconductor Superlattices* B. Abeles & T. Tiedje *Phys. Rev. Letters* 51, 21 (1983)
- [11] *Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands* D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan et al. *Journal of Applied Physics* Vol. 56, No 2, p. 401-416. (1984)
- [12] *Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si* : H Shoji Furukawa & Tatsuro Miyasato *Phys. Rev. B* Vol. 38, No. 8 (1988)
- [13] *Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles* H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, & T. Nakagiri *Appl. Phys. Lett.* 56, 2379 (1990)
- [14] *CVD of SiO₂ and Related Materials: an Overview* A. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 101 (1996)
- [15] *Photoluminescence in hydrogenated amorphous silicon*, D. J. Dunstan, F. Boulitrop, *Phys. Rev. B* 30, 10 (1984)

- [16] *Photoluminescence from silicon nitride—no quantum effect*, J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert, J. H. Werner, *J. Appl. Phys.* 110, 023520 (2011)
- [17] *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers* L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
- [18] R. T. Collins, P. M. Fauchet, and M. A. Tischler, *Phys. Today* 50, 24 (1997).
- [19] R. T. Collins and M. A. Tischler, *IEEE Circuits Dev.* 9, 22 (1993).
- [20] *Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell*, Yoshihiko Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi & K. Takeda *Phys. Rev. B* 48, 4883 (1993).
- [21] *Light-emitting silicon materials*, Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* 53, 13515 (1996).
- [22] *Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures*, Y. Kanemitsu *J. Lumin.* 100, 209 (2002).
- [23] *Hydrogenated Si clusters: Band formation with increasing size*, S. Y. Ren & J. D. Dow *Phys. Rev. B* 45, 6492 (1992).
- [24] *First-Principles Calculations of the Electronic Properties of Silicon Quantum Wires*, A. J. Read, R. J. Needs, K. J. Hash, L. T. Canham, P. D. Calcott & A. Qteish *Phys. Rev. Lett* 69, 1232 (1992)
- [25] *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials*, T. Takagahara and K. Takeda, *Phys. Rev. B* 46, 15578 (1992).
- [26] *Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films* T. Y. Kim, N. M. Park, K. H. Kim, G. Y. Sung, Y. W. Ok, T. Y. Seong & C. J. Choi. *Appl. Phys. Lett.* 85, 5355 (2004).
- [27] *Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH_4 and NH_3* T. W. Kim, C. H. Cho, B. H. Kim, and S. J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 88, 123102 (2006).
- [28] *Self-assembled nc - Si/a - SiN_x : H quantum dots thin films: An alternative solid-state light emitting material* Basudeb Sain, Debajyoti Das *J. Lumin.* 158 11–18 (2015)
- [29] *Formation of silicon nano-dots in luminescent silicon nitride* Z. Pei and H. L. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* 212–213, 760 (2003).
- [30] *Electronic Structure Pseudopotential Calculations of Large (-1000 Atoms) Si Quantum Dots* L. Wang and A. Zunger, *J. Phys. Chem.* 98, 2158 (1994).
- [31] *Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon* J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett* 61, 1948 (1992).
- [32] *Quantum size effects on the optical properties of nc - Si QDs embedded in an a - SiO_x matrix synthesized by spontaneous plasma processing* Debajyoti Das & Arup Samanta *Chem. Phys.*, 17, 5063 (2015)
- [33] *Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films* A. Rodriguez, J. Arenas, J.C. Alonso, *J. Lumin.* 132, 9 (2012)
- [34] *Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films* A. Rodriguez-Gómez, A. García-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski & J. C. Alonso-Huitrón *J. Appl. Phys.* 113, 233102 (2013)
- [35] *Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors* D. Penn *Phys. Rev.* 128, 5 (1962).

- [36] *Simple model for the dielectric constant of nanoscale silicon particle* R. Tsu, D. Babić, & L. Ioriatti *J. Appl. Phys.* 82, 1327 (1997)
- [37] *Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon* M. A. Green *J. Appl. Phys* 67, 2944 (1990)
- [38] *Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems* A.D. Yoffe *Adv. Phys.*, 42:2, 173-262 (1993)
- [39] *Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties* Y. Wang & N. Herron *J. Phys. Chem.*, 95, 525-532 (1991)
- [40] *Modeling the Contribution of Quantum Confinement to luminescence from silicon nanoclusters* P. F. Trwoga, A. J. Kenyon and C. W. Pitt *J. Appl. Phys.* 7, 83 (1998)
- [41] *Quantum Confinement Effects in CdSe Quantum Dots* B. Zorman, M. V. Ramakrishna and R. A. Friesner *J. Phys. Chem.* 99, 7649-7653 (1995)
- [42] *Confinement of excitons in quantum dots* G.T. Einevoll *Phys, Rev. B* 45, 7 (1992)
- [43] *Wannier exciton in microcrystals* Y. Kayanuma *Solit State Commun.*, 59, 6, 405-408 (1986)
- [44] *Incomplete confinement of electrons and holes in microcrystals* Y. Kayanuma and H. Momiji *Phys. R. B*, 41, 14 (1990)
- [45] *Interference-Free Determination of the Optical Absorption Coefficient and the Optical Gap of Amorphous Silicon Thin Films* Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, Y. Kuwano *Japanese Journal of Applied Physics* - 30, 5, 1008-1014, (1991)
- [46] *Electronic structure of silicon nitride* J. Robertson *Philosophical Magazine Part B*, 63, 1, 47-77 (1991)
- [47] *Quantum Well Model of Hydrogenated Amorphous Silicon* M. H. Brodsky, *Solid State Comm.* 36 55-59, (1980)
- [48] *Electronic Structure of Silicon Nanocrystals Passivated with Nitrogen and Chlorine* Ana Martínez, Juan C. Alonso, Luis. E. Sansores & Roberto Salcedo *J. Phys. Chem. C* 114, 12427-12431 (2010)
- [49] *Optical Properties of Solids* Mark Fox, 1st Ed. Oxford University Press (2001)
- [50] *Mathematical Methods for Physicists* G. B. Arfken, H. J. Weber *Elsevier* 6º Edición (2005)