

Tesis Doctoral
Carrera del Doctorado en Física

Amplificación de la dispersión Raman en sistemas nanoestructurados

Lic. Axel E. Bruchhausen

Director: **Dr. Alejandro Fainstein**

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Laboratorio de Propiedades Ópticas – Centro Atómico Bariloche
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina.

S.C. de Bariloche, 7 de abril de 2008

a mi madre,

y en memoria de mi abuelo
*J. P. E. Ellinger (*1909–†1998)*

Resumen

En este trabajo se estudiaron diferentes vías en las que es posible amplificar el proceso de dispersión inelástica de luz (Raman) debido a fonones en heteroestructuras de dimensiones nanométricas. El proceso fundamental de dispersión Raman es regido principalmente por dos interacciones: fotón–electrón y electrón–fonón. En consecuencia se siguieron dos lineamientos diferentes, centrando la atención en cada una de estas interacciones, con el objetivo de modificar e intensificar los estado fotónicos, vibracionales, el acoplamiento entre ambos, y por ende el proceso de dispersión.

Por un lado se estudió la amplificación Raman en microcavidades ópticas basadas en semiconductores del tipo II–VI. Mediante estos dispositivos se puede modificar la densidad de estados fotónicos, creando un modo aislando monoenergético de fotones, cuyo campo eléctrico se encuentra confinando y amplificando en el interior de la cavidad. Esta amplificación permite aumentar significativamente el acoplamiento ente luz y materia. En particular se estudió el proceso Raman en el régimen de acoplamiento fuerte entre ese modo de fotones de cavidad y los estados electrónicos (excitones) de pozos cuánticos ubicados en el interior de la cavidad. Este régimen tiene como principal característica un fuerte desdoblamiento de los modos cuando la energía de ambos estados, el fotónico y el excitónico, se sintonizan en resonancia. Este desdoblamiento da lugar a nuevos autoestados del sistema fuertemente mezclados, parte luz y parte excitón, denominados “polaritones”. Se muestra que el proceso fundamental de dispersión Raman es conceptualmente diferente ya que, bajo este régimen, la interacción fotón–excitón no puede ser tenida en cuenta perturbativamente como es el caso usual en semiconductores y aislantes, sino que debe ser resuelto exactamente. En este contexto se estudió la dispersión inelástica de luz resonante con los estados polaritónicos debido a fonones ópticos. Se investigó la amplificación de la intensidad dispersada variando las componentes fotónica y excitónica de los polaritones intervinientes, comparando los resultados experimentales con modelos desarrollados obteniendo acuerdos cuantitativos muy buenos. Asimismo fueron analizados los efectos sobre la intensidad Raman de la vida media de los polaritones intermediarios. Como demostración de la amplificación obtenida por este sistema, son estudiadas las vibraciones ópticas confinadas en pozos cuánticos aislados en el interior de una microcavidad, pudiendo establecer del análisis de la dispersión de estos fonones el perfil composicional de los pozos que actúan como potencial de confinamiento.

Por otro lado, se ha investigado el acoplamiento entre la luz y el hipersonido (en el rango de los THz) en sistemas que permiten modificar los estados fonónicos en su distribución espectral y espacial. Esto se logra mediante dispositivos (reflectores de Bragg, nanocavidades

acústicas) que están basados en el apilamiento de materiales con impedancias acústicas diferentes. En este sentido, se estudiaron las propiedades de estas nanoestructuras de muy alta calidad monocristalina crecidas con óxidos ferroeléctricos tipo perovskita (BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO) por depósito de haces moleculares reactivos. Se evidencia la superioridad de las propiedades acústicas de estos materiales en comparación con los semiconductores, y se comprueba la factibilidad de crecer reflectores acústicos de muy alta eficiencia. Los estudios se realizaron implementando la espectroscopía Raman extendida al rango del ultravioleta, esencial para el estudio de estas delgadas muestras ($\lesssim 200 \text{ nm}$) con gaps electrónicos muy grandes ($3 - 6 \text{ eV}$). Mediante esta técnica se estudiaron los efectos sobre las propiedades ferroeléctricas al reducir los tamaños a la nanoescala, y como cambia la interacción entre luz y fonones debido a la presencia de la polarización eléctrica espontánea. Por un lado, los resultados indican la importancia fundamental de las condiciones de contorno tanto electrostáticas impuestas por el contacto entre materiales ferroeléctricos y paraeléctricos muy polarizables, como mecánicas determinadas por las deformaciones impuestas por el crecimiento conmensurado con las capas adyacentes y sustratos con parámetros de red diferentes. Esto permite, variando la relación de espesores de las capas, sintonizar la temperatura de Curie de las nanoestructuras en $\sim 500 \text{ K}$. Por otro lado, el proceso por el que las vibraciones acústicas se acoplan con la luz es conceptualmente diferente al caso de materiales sin propiedades ferroeléctricas. En este caso el mecanismo no ocurre a través de la interacción de potencial deformación (como es el caso usual en semiconductores), sino que se realiza en forma indirecta a través de la modulación de la polarización generada por las distorsiones de la red provocadas por las vibraciones. Este novedoso mecanismo que acopla luz, carga y vibraciones se estudió detalladamente realizando mediciones de dispersión Raman ultravioleta en función de temperatura, y fue complementado proponiendo un modelo que da una muy razonable explicación de las observaciones experimentales.

Índice general

Resumen	I
Índice general	V
Motivación	1
1. Propiedades ópticas de semiconductores y aislantes	7
1.1. Procesos de interacción radiación-materia	8
1.1.1. Procesos de absorción y emisión	10
1.1.2. Procesos de dispersión inelástica de luz: Raman scattering	12
1.1.3. Espectroscopía Raman: detalles experimentales	16
1.2. Confinamiento Óptico	19
1.2.1. Reflectores de Bragg (DBR)	19
1.2.2. Microcavidades Ópticas	21
1.3. Excitones: excitaciones elementales en semiconductores intrínsecos	26
1.3.1. Excitones confinados en pozos cuánticos	28
1.4. Polaritones excitónicos en materiales masivos	29
2. Proceso Raman mediado por polaritones	31
2.1. Polaritones de cavidad	33
2.1.1. Modelo de autoestados “perfectos”	34
2.1.2. Observaciones experimentales y detalles de diseño	38
2.2. Modelo de dispersión Raman mediado por polaritones de cavidad	44
2.2.1. Dispersión Raman en semiconductores masivos: antecedentes	45
2.2.2. Teoría de dispersión Raman en cavidades ópticas	47
2.3. Evidencias experimentales de RRS mediada por polaritones	51
2.3.1. Descripción de las muestras estudiadas y otros detalles experimentales	52
2.3.2. Experimentos de dispersión Raman	58
2.4. Vida media polaritónica y su efecto en la dispersión Raman	69
2.4.1. Comparación con datos experimentales	74
2.5. Modelo de RRS: Un acercamiento mediante funciones de Green	78
2.6. Conclusiones parciales	83

3. Fonones ópticos confinados en QW's, estudiados por Raman amplificado en cavidades ópticas	85
3.1. Introducción y motivación	85
3.2. Detalles experimentales	88
3.3. Resultados	90
3.4. Cálculos y su comparación con los experimentos	94
3.4.1. Modos vibracionales ópticos en aleaciones	94
3.4.2. Vibraciones LO en cristales polares: modelo macroscópico	95
3.5. Conclusiones parciales	100
4. Dispersión Raman UV en Nanoestructuras de Óxidos Ferroeléctricos	101
4.1. Ferroelectricidad: generalidades	102
4.2. Reducción de las dimensiones a la nanoescala: efectos sobre la ferroelectricidad	104
4.3. Detalles experimentales y descripción de las muestras	105
4.3.1. Crecimiento de las muestras por reactive-MBE	105
4.3.2. Espectroscopía Raman ultravioleta (UV)	110
4.4. Región Vibracional Óptica: variaciones con temperatura y transición fer-	
roeléctrica	115
4.4.1. Comparación experimento-cálculos	118
4.4.2. Conclusiones parciales	120
4.5. Vibraciones Acústicas	121
4.5.1. Modelo de Rytov	122
4.5.2. Superredes finitas	127
4.5.3. Cavidades acústicas	129
4.5.4. Modelo macroscópico de dispersión Raman por fonones acústicos en	
superredes	130
4.5.5. Propiedades acústicas de los óxidos ferroeléctricos	133
4.5.6. Evidencias experimentales de fonones replegados en DBR's acústicos	
de materiales óxidos	136
4.5.7. Estudio sistemático de los fonones acústicos replegados en superre-	
des de óxidos	139
4.5.8. Dispersión Raman UV de alta resolución: modo triple aditivo	141
4.5.9. Dispersión Raman en geometrías de forward- y back-scattering	144
4.6. Acoplamiento entre luz y vibraciones acústicas inducido por ferroelectricidad	146
4.6.1. Modelo de dispersión Raman por inducción ferroeléctrica para	
fonones acústicos	150
4.7. Conclusiones parciales	155
5. Conclusiones	157
Bibliografía	177

A. Muestras	179
A.1. Cavidades ópticas de semiconductoras	179
A.2. Nanoestructuras de óxidos ferroeléctricos	183
B. Modelo de polaritones de cavidad con vida media	185
B.1. Método de Weisskopf-Wigner	185
B.1.1. Motivación	185
B.1.2. Perturbaciones dependientes del tiempo	185
B.1.3. Método Weisskopf-Wigner	186
B.2. Polaritones de cavidad con vida media	189
B.2.1. Algunas consideraciones sobre los estados involucrados y el hamiltoniano	189
B.2.2. Los estados polaritónicos con vida media	190
B.2.3. Vida media polaritónica	192
C. Consideraciones acerca del nodo inicial en el proceso Raman mediado por polaritones	195
D. Modelo de segregación, en el crecimiento por MBE	197
E. Modelo macroscópico “completo” de dispersión Raman por fonones acústicos	201
E.1. Luz dispersada por los fonones	201
E.2. Matrices de transferencia	203
E.3. Heteroestructuras	204
E.3.1. Condiciones en los extremos de una muestra finita	204
E.4. Intensidad de luz dispersada	204
E.5. Comparación con el modelo simplificado	206
Publicaciones asociadas a esta Tesis	209
Publicaciones anexas, realizadas durante el período de la Tesis	211
Agradecimientos	213

Motivación

En el presente trabajo se estudia la dispersión inelástica de luz (*proceso Raman*) debida a vibraciones acústicas y ópticas en heteroestructuras. El proceso Raman debido a fonones es, dentro de los procesos de dispersión, un proceso relativamente poco intenso. Es así que, en general por cada 10^6 ó 10^7 fotones dispersados elásticamente (Rayleigh scattering), del orden de un sólo fotón es dispersado inelásticamente. Sin embargo, pese a esta baja eficiencia, la espectroscopía Raman ha mostrado a lo largo de los últimos 40 años, con la aparición del láser, ser un instrumento tanto de investigación como de caracterización de una importancia enorme en las diversas ramas de la ciencia y la tecnología, y muchos esfuerzos son dedicados en tratar de aumentar la sensibilidad de esta técnica. En particular esta tesis centra su interés en la modificación y amplificación de la interacción entre la luz y las vibraciones a través de la “ingeniería” de los estados fotónicos, los estados vibracionales de los materiales, así como el acoplamiento entre ambos.

Una manera eficiente de modificar los estados fotónicos que intervienen en el proceso Raman se logra cambiando la densidad de estados de los fotones, respecto de su estado en el vacío, mediante el confinamiento del campo eléctrico. Esto puede realizarse mediante dispositivos denominados microcavidades ópticas. Estos dispositivos constan básicamente de dos reflectores planos (espejos) separados por un espaciador del orden de la longitud de onda. El confinamiento de la luz lleva a un modo fotónico espectralmente aislado, y a un significativo aumento en la intensidad del campo eléctrico en el interior de la cavidad (típicamente un factor 20), aumentando de esta manera la interacción de esta luz confinada con el medio en la cavidad.

Un claro ejemplo de esto ocurre cuando la energía del modo de una microcavidad óptica se sintoniza en resonancia con las excitaciones electrónicas ópticamente activas del material embebido en ella (por ejemplo el excitón de un pozo cuántico). El resultado no es meramente aditivo, sino que por el contrario resulta mucho más interesante gracias a la fuerte interacción entre campo eléctrico confinado e intenso y los excitones en el pozo cuántico (QW). En este régimen el fotón confinado y el excitón del QW no pueden ser tratados independientemente, sino que ambos estados se acoplan fuertemente dando lugar a excitaciones mixtas denominados “polaritones de cavidad” [1]. Estos nuevos estados mixtos luz–materia, gracias a sus propiedades quasi-bosónicas, son la base de novedosos fenómenos (condensados de Bose [2–5]) y dispositivos semiconductores emisores de luz (amplificador coherente de materia-luz (boser) [6–8], amplificadores paramétricos [9], entre otros [10]).

Otra consecuencia del confinamiento óptico logrado en microcavidades es la amplificación de los procesos de dispersión Raman. En relación a ello, en los últimos años, se ha demostrado [11, 12] la utilización de estos novedosos dispositivos como una interesante vía para aumentar significativamente la sección eficaz del proceso Raman debido a fonones tanto ópticos como acústicos [13, 14]. Valiéndose de la considerable intensificación del campo eléctrico en el interior de las microcavidades, acoplándose en forma resonante con los fotones confinados en su interior, e implementando una novedosa técnica denominada doble resonancia óptica, ha sido posible lograr bajo estas condiciones amplificaciones en las señales Raman típicamente de 10^5 [11, 12]. Esto permite la investigación y realización de espectroscopía en materiales cuyos tamaños y secciones eficaces Raman son muy reducidos, como es el caso de las nanoestructuras.

La gran mayoría de los experimentos de amplificación Raman en cavidades se han realizado en sistemas en los que los estados electrónicos relevantes están lejos de la energía del modo de la cavidad óptica. En este caso se ha demostrado que el proceso es muy bien descrito mediante un tratamiento perturbativo del acoplamiento entre luz y materia, en donde el único efecto del confinamiento resulta ser una amplificación de campo y cambios de las reglas de selección debido al carácter estacionario del mismo [13, 15]. Cabe hacerse entonces la pregunta fundamental de cómo se modifica el proceso mismo de dispersión Raman en microcavidades en cercanías de los estados excitónicos y en el régimen de acoplamiento fuerte, es decir, en presencia de estos nuevos estados polaritónicos [16–19]. A diferencia de lo que ocurre en el caso usual, en donde los procesos de dispersión inelástica de luz son mediados por excitones, en este caso el proceso es conceptualmente diferente ya que ahora será mediado por polaritones y el tratamiento perturbativo ya no resulta válido. La interacción entre estados fotónico y excitónicos debe ser resuelta exactamente de manera que el proceso pasa a ser de primer orden en perturbaciones en la interacción polaritón–fonón [20].

En este trabajo se ha estudiado experimentalmente el proceso fundamental de dispersión inelástica de luz debido a fonones mediado por polaritones. La virtud de estos sistemas de cavidad es que, mediante el diseño de las muestras, su método de fabricación, y modificando las condiciones experimentales, es posible variar la interacción entre fotones y excitones, de manera que se puede sintonizar continuamente el carácter de los polaritones desde muy fotónico a muy excitónico, regulando así también su acoplamiento con fonones. Los resultados experimentales evidencian de manera transparente la participación de los polaritones. Estos son confrontados con un modelo desarrollado para describir el proceso Raman, y que describe muy bien los principales rasgos de las observaciones en forma cualitativa. El proceso de dispersión Raman, siendo un proceso inherentemente coherente, es muy sensible a los efectos de amortiguamiento de los estados resonantes intermediarios. La comparación del modelo sencillo que no considera las vidas medias polaritónicas con los resultados experimentales, permite analizar la influencia sobre los espectros Raman de estos mecanismos de relajación. Ante la necesidad de incluir los efectos de “damping” en la teoría, se estudia la extensión del modelo simple incluyendo las vidas medias de las componentes fotónica y excitónica, lo cual permite reproducir cuantitativamente tanto los perfiles de resonancia del proceso de dispersión como la amplificación Raman resonante.

Como ejemplo de la amplificación del proceso de dispersión Raman mediada por polaritones se estudiaron por primera vez las vibraciones ópticas confinadas en pozos cuánticos aislados de semiconductores II-VI, crecidos en el interior de una microcavidad óptica. En un QW, si la frecuencia de estas vibraciones ópticas no se superpone con las frecuencias de las bandas ópticas de los materiales que forman las barreras, las vibraciones en el pozo no pueden propagarse hacia las barreras y, en forma similar a lo que ocurre con electrones en un QW, estas excitaciones vibracionales se confinan. Relacionado con ello, se estudiaron estos estados vibracionales confinados en los QW's analizando su distribución en energía. Dado que las vibraciones ópticas son muy sensibles a cambios composicionales de los materiales es posible derivar a partir de experimentos de espectroscopía Raman el perfil composicional del pozo, que sirve como potencial efectivo de confinamiento de los fonones. Para ello fue desarrollado un modelo sencillo basado en una teoría macroscópica del continuo elástico, mediante el cual es posible analizar los distintos procesos que son pertinentes en el crecimiento por depósito de haces moleculares (MBE) de los pozos cuánticos (segregación e interdifusión de los materiales), y que dan lugar a interfaces no abruptas y a perfiles desviados de los rectangulares nominales. En este proceso es esencial la amplificación que aportan ambas componentes del polaritón, la resonante óptica en combinación con la componente resonante electrónica (excitónica), que amplifican la señal Raman permitiendo ver por primera vez estas débiles y ricas señales provenientes de unos pocos QW's.

Otra manera de cambiar el acoplamiento entre luz y las vibraciones, es modificar los estados fonónicos. Recientemente la ciencia de los fonones acústicos ha introducido el concepto de “nanofonónica”, definido como una nueva disciplina dentro de la nanociencia dedicada al estudio de las propiedades vibracionales y térmicas a escala nanométrica, y que busca por medio del diseño específico, la ingeniería y la concepción de estructuras artificiales, modificar la distribución espectral y espacial de los campos vibracionales, y manipular sonido (en el rango de los THz y GHz) y calor a esa escala. Algunos aspectos que son perseguidos por esta disciplina emergente comprenden la generación y el control de fonones coherentes [21–27, 27–29], la estimulación de fonones [30–35], y el control de la interacción entre las vibraciones acústicas y estados electrónicos y fotónicos [27, 28, 36].

En este aspecto se ha estado trabajando en el Laboratorio de Propiedades Ópticas (Instituto Balseiro & Centro Atómico Bariloche) en modificar vibraciones con el objeto de confinarlas espacialmente y amplificarlas. Esto fue logrado, mediante el diseño e implementación de nanocavidades acústicas [37]. Estos resonadores acústicos están basados en la interferencia que sufren las ondas acústicas transmitidas y reflejadas al propagarse a través de diversas interfaces entre materiales con impedancias acústicas diferentes, similar a lo que ocurre con ondas electromagnéticas propagándose en heteroestructuras con índices de refracción diferentes (reflectores distribuidos de Bragg). La amplificación y la manipulación de los campos fonónicos lograda mediante estas nanocavidades es una interesante vía para aumentar los procesos de interacción de vibraciones con excitaciones electrónicas en los materiales y por lo tanto también con la luz, ya que la interacción directa de las vibraciones

con la luz es despreciable. Utilizando estos dispositivos se ha estudiado como cambia el acoplamiento entre luz e hiper-sonido, demostrando un incremento de hasta cinco ordenes de magnitud [38]. En particular, se ha investigado la conjunción de ambos efectos sobre los procesos intervinientes cuando se confinan tanto las excitaciones vibracionales como los fotones, en dispositivos combinados de microcavidades ópticas conteniendo nanocavidades acústicas [39]. En este contexto, la búsqueda de nuevos materiales, más versátiles (como son las perovskitas), y con “nuevas” propiedades, sumado a los importantes avances en el crecimiento epitaxial, han motivado el diseño y el estudio de las posibilidades que pueden ofrecer los óxidos ferroeléctricos y piezoeléctricos en este área de la nanociencia de los fonones acústicos. Resultan particularmente interesantes los óxidos (BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO , etc.) por sus altos contrastes de impedancias acústicas, en comparación con los materiales semiconductores. Hemos estudiado las propiedades de estos óxidos, y gracias a las posibilidades sin precedentes de crecer por reactive-MBE nanoestructuras monocristalinas de muy alta calidad, hemos comprobado experimentalmente por primera vez la factibilidad de crecer reflectores acústicos de muy alta eficiencia. A esta conclusión se ha arribado luego de haber llevado a cabo una caracterización exhaustiva por espectroscopía Raman de diversas muestras crecidas con estos materiales.

Un obstáculo que hubo que sobrepasar es que la espectroscopía Raman visible usual no puede ser utilizada debido a la alta transparencia de los óxidos en esta región espectral. Los tamaños y los espesores muy reducidos de las muestras ($\lesssim 200 \text{ nm}$) y consecuentemente su muy baja eficiencia Raman y la gran penetración de la luz, sólo permite la observación de las señales abrumadoras provenientes del sustrato. Para poder realizar los experimentos fue necesario ampliar el rango de la técnica existente en Bariloche al del ultravioleta. Esto ubica la excitación óptica levemente por encima de los gaps electrónicos de los materiales permitiendo, en conjunto con posibles efectos resonantes, disminuir la penetración de la luz y aumentar la eficiencia Raman de manera de poder detectar señales vibracionales de muestras extremadamente delgadas (de hasta $\sim 24 \text{ nm}$).

Por otro lado, lo interesante de estos materiales óxidos es que las vibraciones y la carga están íntimamente relacionados por tratarse de materiales ferroeléctricos y altamente polarizables. En estos últimos años, motivado en gran parte por los avances en las técnicas de fabricación y las implicancias tecnológicas de estos materiales [40–42], se han volcado muchos esfuerzos en el estudio de los cambios que sufren las propiedades de estos óxidos al reducir sus tamaños y dimensiones. Diversos trabajos muy recientes refieren a este nuevo campo de investigación, abordando el problema tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista experimental [40, 43–52].

En este contexto, relacionado con la confección de superredes (que actúan como reflectores acústicos) y otros dispositivos para manipular hipersonido, surge la pregunta de cómo influye y cambia la interacción entre luz y fonones debido a la presencia de la polarización ferroeléctrica de estos materiales. Esto motivó el estudio de las propiedades ferroeléctricas de estas heteroestructuras por medio de espectroscopía Raman ultravioleta, y los efectos sobre estas propiedades al reducir los tamaños a la nanoescala. Los resultados indican la importancia fundamental de las condiciones de contorno tanto electrostáticas (por las interacciones del tipo dipolo–dipolo entre las capas ferroeléctricas), como de las condiciones

de contorno mecánicas (por el crecimiento completamente conmensurado, y las deformaciones y tensiones impuestas por las capas adyacentes o los sustratos). Hemos demostrado que el control de estas condiciones permite variar las propiedades ferroeléctricas ya sea la magnitud de la ferroelectricidad o la temperatura de Curie del sistema.

Debido a la importante relación entre las vibraciones, las polarizaciones espontáneas e inducidas, y los grados de libertad electrónicos en estas muestras, surge la pregunta de si la manera en que las vibraciones se acoplan con la luz es o no conceptualmente diferente al caso de materiales sin propiedades ferroeléctricas. La razón de ello es justamente que la interacción entre la luz y los fonones es mediada por la interacción electrón–fonón. La dispersión Raman es interesante ya que, por la naturaleza misma del proceso inelástico de la luz, este tipo de interacción es sensada directamente. Hemos encontrado que en el caso de estos materiales ferroeléctricos el mecanismo que origina la dispersión de la luz no es mediada por los estados electrónicos directamente a través de la interacción de potencial de deformación (como es el caso usual), sino que lo hace en forma indirecta a través de la modulación de la polarización generada por las distorsiones de la red provocadas por las vibraciones. Hemos estudiado este novedoso mecanismo de interacción entre luz, carga y vibraciones realizando mediciones de dispersión Raman ultravioleta de los fonones característicos de las nanoestructuras, en función de temperatura, en un rango amplio que va desde los 4 K a los 900 K de manera de analizar la evolución de las muestras en sus estados ferroeléctricos, paraeléctricos, y en la región de las transiciones de fase. Los resultados experimentales son complementados con el desarrollo de un modelo, basado en una teoría electromagnética y elástica macroscópica, que da una explicación muy razonable de lo observado.

En resumen, en este trabajo se han estudiado esencialmente dos sistemas: el primero, en el que existe un acoplamiento “fuerte” entre la luz y los estados electrónicos de los materiales, el cual es logrado por medio de las microcavidades, y en las cuales es posible sintonizar la fuerza de este acoplamiento. Y en segundo lugar, se ha estudiado el acoplamiento también fuerte entre los electrones y las vibraciones, como es el caso en las nanoestructuras de óxidos ferroeléctricos. Estos dos pasos, interacción fotón–electrón y electrón–fonón, constituyen los dos elementos constitutivos del proceso fundamental de dispersión Raman.

La tesis está diagramada de la siguiente manera: En primer lugar, en el capítulo 1 se introducen los conceptos principales de interacción entre la luz y la materia. Se hará mención de los procesos de absorción y emisión en semiconductores y aislantes, y se hará principal énfasis en los procesos de dispersión inelástica de luz por fonones, que constituyen el eje central de la tesis. En relación a esto, se comentará el modelo microscópico perturbativo por el que se describe usualmente la probabilidad del proceso Raman. Como último punto en este capítulo, y como introducción al siguiente, se hará alusión a los estados electrónicos en semiconductores, esenciales en la descripción correcta de los procesos ópticos en estos materiales. En el capítulo 2 se describen los sistemas a estudiar (microcavidades ópticas), las cuales permiten el confinamiento y la amplificación de los campos fotónicos, y la in-

teracción fuerte de la luz con los estados electrónicos, dando lugar a los estados híbridos denominados polaritones de cavidad. Una vez introducido este concepto, se pasará a discutir el tema central de este aspecto de la tesis: la dispersión Raman mediada por polaritones. Luego de hacer mención de los detalles experimentales pertinentes, se presentarán los diversos resultados experimentales, confrontándolos primeramente con un modelo sencillo que no considera las vidas medias de los polaritones. Luego se mostrarán los lineamientos desarrollados para incorporar en la teoría de dispersión Raman la contribución de estos efectos de relajación de los estados polaritónicos. En el capítulo 3 se muestra un ejemplo de la amplificación Raman debido a la mediación resonante por estados polaritónicos, aplicada al estudio de fonones ópticos confinados en pozos cuántico aislados. Los resultados son analizados en base a un modelo continuo elástico, analizando los perfiles composicionales originados por los principales procesos de segregación e interdifusión iónica, que ocurren al momento del crecimiento por MBE de las muestras. Estos determinan los potenciales efectivos de confinamiento a los que son sometidos los fonones ópticos. El capítulo 4 refiere al segundo aspecto de la Tesis, es decir el estudio del acoplamiento fuerte entre los grados de libertad de cargas y polarización y los estados vibracionales en nanoestructuras de materiales ferroeléctricos. El capítulo está separado de la siguiente manera: en primer lugar, se presentan las generalidades de estos óxidos ferroeléctricos, y como se modifican sus propiedades al reducir los tamaños a escalas nanométricas. Luego se explicará la forma de fabricación (reactive-MBE) utilizada para crecer las muestras, especificando los métodos empleados para caracterizarlas. También se detallará el método de dispersión Raman ultravioleta implementado, mediante el cual fueron realizados los estudios. Los resultados se dividen esencialmente en dos secciones principales dependiendo del rango de las energías de las vibraciones analizadas: por un lado la región de vibraciones ópticas, las cuales reflejan el estado ferroeléctrico de las nanoestructuras; y por otro, la región de vibraciones de menor energía, en la que se muestran las interesantes propiedades acústicas de estas estructuras que evidencian las interacciones entre luz, carga y vibraciones. Por último, se resumen las conclusiones principales de la tesis.

Capítulo 1

Propiedades ópticas de semiconductores y aislantes

La luz al incidir desde el vacío sobre la superficie de un medio material, sufre diferentes procesos de interacción con el medio. Principalmente, dependiendo de su índice de refracción parte de la luz será reflejada en la superficie, y la otra parte será transmitida hacia el interior siguiendo las relaciones de Fresnel [53, 54]. Parte de esa luz transmitida, puede ser absorbida y eventualmente reemitida con energías menores a la incidente en forma de luminiscencia. A su vez otra parte de esa luz transmitida puede sufrir procesos de dispersión en el material. La proporción de estos procesos está gobernada por los diferentes tipos de interacción de la radiación con la materia, y que definen las *propiedades ópticas* de los materiales. En la figura 1.1 se esquematizan estos procesos.

La dispersión de la luz en el medio se debe a su interacción con “inhomogeneidades”.

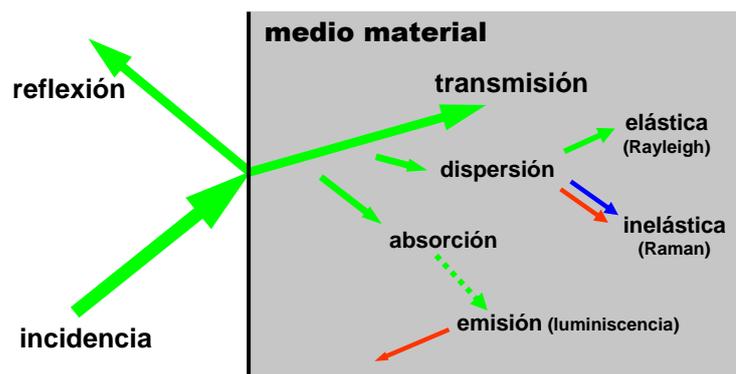


Figura 1.1: Esquema de los principales procesos ópticos que ocurren al hacer incidir una onda electromagnética sobre la superficie de una material: Una parte de la luz incidente es reflejada, y otra es transmitida hacia el interior del medio. Dependiendo de las propiedades del material, una parte puede ser absorbida y eventualmente reemitida, y otra parte sufre procesos de dispersión. Estos procesos pueden ser de naturaleza elástica, que conservan energía (scattering Rayleigh), o pueden ser de naturaleza inelástica. Este ultimo tipo de dispersión inelástica de luz se la conoce por el nombre de *scattering Raman*.

Los procesos que conservan la energía de la luz incidente, es decir los procesos de dispersión elástica con imperfecciones de la red cristalina (defectos como p.ej. dislocaciones, vacancias, impurezas, etc.) se denominan *dispersión Rayleigh*. Aquellos procesos de dispersión, usualmente mucho menos probables, que *no* conservan la energía de los fotones incidentes, es decir procesos inelásticos con excitaciones elementales del material (p.ej. fonones, plasmones, magnones, etc.) son conocidos por los nombres de dispersión Brillouin y *dispersión Raman*. Este proceso de dispersión inelástica de luz (Raman) debida a fonones ópticos y acústicos es el eje central de esta Tesis.¹

Este capítulo está dividido en tres partes principales: en primer lugar (Sec.§1.1), se discutirán algunos conceptos pertinentes relacionados con los procesos básicos de interacción de luz con materia. Entre ellos se describirán brevemente los mecanismos de absorción y emisión. Se discutirá en mayor detalle el mecanismo de dispersión inelástico de luz debido a fonones (Sec.§1.1.2), así como los instrumentos experimentales que permiten hacer espectroscopía de estas excitaciones. En segundo lugar (Sec.§1.2), se presentará una estructura denominada microcavidad óptica planar. Este dispositivo, que funciona de forma esencialmente equivalente a un interferómetro de Fabry-Pérot, consta de dos reflectores distribuidos de Bragg (DBR). Algunos aspectos y características principales de los DBR's serán introducidos en §1.2.1. Y en §1.2.2 se particularizará la discusión en las propiedades de confinamiento óptico de las microcavidades. Este confinamiento tiene asociado características interesantes como la amplificación y localización del campo eléctrico en el interior de la cavidad, y hace de estas estructuras un medio atractivo para amplificar la interacción radiación-materia, por ejemplo para investigar procesos débiles de interacción como el scattering Raman. Estas microcavidades son concebidas usualmente de materiales semiconductores (p.ej. GaAs, CdTe, etc.), por lo que discutiremos en la últimas secciones (Sec.§1.3 y §1.4) los estados electrónicos en estos materiales, con el objetivo de entender sus procesos ópticos fundamentales de transmisión, absorción y emisión de luz.

1.1. Procesos de interacción radiación-materia

El Hamiltoniano de una carga q con masa m moviéndose en un potencial $V(\mathbf{r})$ tiene la forma:

$$\mathcal{H}_M = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) . \quad (1.1)$$

Los efectos de un campo electromagnético (e.m.) dinámico externo actuando sobre la partícula se incorporan extendiendo el momento canónico conjugado (\mathbf{p}) de la forma [55–57]

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) , \quad (1.2)$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ corresponde al potencial vector del campo e.m. Se supuso en esta sustitución que el potencial $V(\mathbf{r})$ no cambia debido a la presencia del campo, de manera que los autoestados relacionados con la carga permanecen los mismos que los de \mathcal{H}_M . Considerando

¹En lo que sigue se utilizará en forma indistinta el término en inglés “scattering” para referirse a dispersión.

también la contribución del campo e.m. libre, el hamiltoniano total del sistema queda definido como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_{R-M} \quad (1.3)$$

donde \mathcal{H}_R refiere al hamiltoniano de la radiación, \mathcal{H}_M al de la materia (estados electrónicos, iónicos, etc.), y \mathcal{H}_{R-M} representa el hamiltoniano de *interacción radiación-materia* desarrollándose de la siguiente forma

$$\mathcal{H}_{R-M} = \mathcal{H}'_{R-M} + \mathcal{H}''_{R-M} \quad (1.4)$$

$$\mathcal{H}'_{R-M} = \frac{-q}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p} \quad (1.5)$$

$$\mathcal{H}''_{R-M} = \frac{q^2}{2m^2 c^2} |\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (1.6)$$

Introduciendo la forma del campo $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ en segunda cuantización, el término \mathcal{H}'_{R-M} queda definido en función de los operadores de creación y destrucción fotónicos ($a_{k,\sigma}^\dagger$ y $a_{k,\sigma}$) como [55]

$$\mathcal{H}'_{R-M} = \sum_{k,\sigma} \frac{-q}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} \left[a_{k,\sigma}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \hat{e}_{k,\sigma}^* \cdot \mathbf{p} + \text{h.c.} \right], \quad (1.7)$$

donde (k, σ) representan el estado del fotón de energía ω_k , definido por su vector de onda k , su estado de polarización σ , y $\hat{e}_{k,\sigma}$ corresponde al versor de polarización. Se puede ver que este Hamiltoniano de interacción contiene sólo términos lineales en $a_{k,\sigma}^\dagger$ y $a_{k,\sigma}$, es decir involucra procesos de creación y destrucción de un fotón. Por el contrario \mathcal{H}''_{R-M} , al introducir la segunda cuantización en la descripción del campo e.m. quedará como función de términos bilineales en los operadores fotónicos es decir proporcionales a $a_{k,\sigma}^\dagger a_{k',\sigma'}^\dagger$, $a_{k,\sigma} a_{k',\sigma'}$, $a_{k,\sigma}^\dagger a_{k',\sigma'}$, y $a_{k,\sigma} a_{k',\sigma'}^\dagger$. Esto implica la presencia de procesos en los cuales intervienen dos fotones, y son por lo tanto de mayor orden. En procesos de óptica lineal y/o de campos e.m. chicos, por lo general es suficiente considerar únicamente procesos de un sólo fotón, despreciando la contribución de segundo orden en \mathbf{A} dada por \mathcal{H}''_{R-M} .²

Otra aproximación adicional usual es la denominada *dipolar eléctrica* [55], la que consiste en desarrollar en serie las exponenciales en (1.7) como función de $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \ll 1$, de manera que $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \simeq 1$. Este desarrollo es justificado para el caso de luz en el rango NIR-VIS-NUV³ ($\lambda \sim 300\text{--}1000\text{ nm}$), ya que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx \frac{2\pi}{\lambda} a \ll 1$ siendo $a \sim 1\text{ \AA}$ del orden del parámetro de red. En esta aproximación \mathcal{H}'_{R-M} queda [55]

$$\mathcal{H}_{R-M}^{dipolar} = \sum_{k,\sigma} \frac{-q}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} \left[a_{k,\sigma}^\dagger \hat{e}_{k,\sigma}^* \cdot \mathbf{p} + \text{h.c.} \right]. \quad (1.8)$$

Una expresión equivalente a la anterior que se utiliza con frecuencia, y que evidencia la proporcionalidad con el campo eléctrico de la interacción es [59, 60]

$$\mathcal{H}_{R-M}^{dipolar} \propto \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}. \quad (1.9)$$

²Existen varios casos en los que este término *no* puede ser despreciado (ver p. ej. Refs.[58], pero en lo concierne a este trabajo (scattering Raman por fonones) esta aproximación es muy buena.

³Según las sigas en inglés near-infrared-visible-near-ultraviolet: infrarrojo cercano-visible-ultravioleta cercano.

Para obtener este Hamiltoniano de interacción en segunda cuantización para el caso de procesos entre electrones y fotones, se puede desarrollar el operador \mathbf{p} como función de los operadores de creación-destrucción ($c_{p,s}^\dagger, c_{p,s}$) de los estados electrónicos (p.ej. estados atómicos, estados de Bloch en un sólido, estados excitónicos, etc.), pudiéndose reescribir la ec.(1.8) como [61, 62]

$$\mathcal{H}_{R-M}^{dipolar} = \sum_{k,\sigma,p,s} \left[\Omega_{p,s,p',s'}^{k,\sigma} (c_{k-p,s'}^\dagger c_{p,s}) a_{k,\sigma}^\dagger + \text{h.c.} \right], \quad (1.10)$$

donde $\Omega_{p,s,p',s'}^{k,\sigma}$ es el elemento de matriz dipolar entre los estados electrónicos definidos por $(k-p, s')$ y (p, s) .

1.1.1. Procesos de absorción y emisión

Los procesos de absorción involucran la destrucción de fotones, con la consecuente promoción de un estado electrónico a un estado excitado. Refiriendo a lo expuesto en la sección anterior, el Hamiltoniano del sistema esta formado por los estados electrónicos del material interactuando con los fotones, y es dado por la expresión (1.3).

Si el campo e.m. es chico se puede hacer un tratamiento perturbativo del último término de interacción $\mathcal{H}_{R-M} \equiv \mathcal{H}_{R-el}$. En tal caso, los autoestados del sistema serán producto directo de los estados de \mathcal{H}_R y \mathcal{H}_{el} . La probabilidad de transición por unidad de tiempo de un estado electrónico inicial $|i\rangle$ a otro $|f\rangle$ puede ser calculada mediante perturbaciones dependientes del tiempo a primer orden (regla de oro de Fermi) [60, 63, 64] como

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_{R-el} | i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (1.11)$$

Si hay inicialmente (n_k) fotones con vector de onda k , en la aproximación dipolar dada por (1.8), la probabilidad de *absorción* de un fotón será [59]

$$P_{i \rightarrow f}^{abs} = \frac{(2\pi e)^2}{V\omega_k m^2} \underbrace{|\langle n_k - 1 | a_{k,\sigma} | n_k \rangle|^2}_{n_k} |\langle \phi_f | \hat{e}_{k,\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle|^2 \rho(E_{\phi_f}) \delta(E_{\phi_f} - E_{\phi_i} - \hbar\omega_k), \quad (1.12)$$

donde ϕ_j representan los estados electrónicos del material (p.ej. electrones de Bloch, excitones), y $\rho(E)$ la densidad de estados finales. La conservación de energía dictará que E_{ϕ_f} será un estado de mayor energía que E_{ϕ_i} . De manera análoga, si inicialmente hay n_k fotones, y el sistema electrónico se encuentra excitado ($E_{\phi_i} > E_{\phi_f}$), la probabilidad de *emisión* de un fotón sera [59]

$$P_{i \rightarrow f}^{emi} = \frac{(2\pi e)^2}{V\omega_k m^2} \underbrace{|\langle n_k + 1 | a_{k,\sigma}^\dagger | n_k \rangle|^2}_{n_k+1} |\langle \phi_f | \hat{e}_{k,\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle|^2 \rho(E_{\phi_f}) \delta(E_{\phi_f} - E_{\phi_i} + \hbar\omega_k), \quad (1.13)$$

Notar que esta probabilidad de emisión es proporcional a $n_k + 1$, por lo que se puede descomponer en dos sumandos distribuyendo en $P_{i \rightarrow f}^{emi} = P_{est}^{emi} + P_{esp}^{emi}$. El primer sumando que queda de forma similar a la probabilidad de absorción, corresponde a la probabilidad de *emisión estimulada* o *inducida*. Es proporcional al número de fotones inicialmente presentes (n_k) y por ello sólo ocurre únicamente en presencia de campo. El segundo término

en cambio, el que no depende del número fotones, existe aún si $n_k = 0$ y el proceso es conocido como *emisión espontánea*.

Un aspecto a notar son los elementos de matriz dipolar

$$\langle \phi_f | \hat{e}_{k,\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle, \quad (1.14)$$

correspondientes al valor de expectación entre los estados electrónicos inicial y final del operador de impulso multiplicado escalarmente por los vectores de polarización del fotón intervinientes ($\hat{e}_{k,\sigma} \cdot \mathbf{p}$). Estos elementos de matriz son los que gobiernan las *reglas de selección* del proceso y determinan qué transiciones son ópticamente permitidas o prohibidas. Es importante recordar que bajo la aproximación dipolar realizada, en el proceso el vector de onda del fotón es considerado como $k \approx 0$, por lo que las transiciones con verticales en el espacio recíproco.

Un proceso frecuente e importante en sólidos (en particular en semiconductores) es el llamado fotoluminiscencia, en íntima relación con los procesos de absorción y emisión referidos en esta sección. La luminiscencia denota la absorción de energía por parte de un medio material y su posterior reemisión en forma de luz (visible, infrarroja, UV). Si la fuente de excitación es una corriente eléctrica se denomina electro-luminiscencia, si la energía absorbida proviene de un haz de electrones, cátodo-luminiscencia. Y en particular, si la excitación es óptica, o sea que la energía absorbida proviene del “bombardeo” con fotones, el proceso se denomina *foto-luminiscencia*.

Lo que caracteriza un material semiconductor o aislante, es su estructura de bandas, y en particular una brecha o gap que se encuentra entre $0.7 eV$ y $6 eV$. Por ejemplo, los materiales semiconductores tipo IV (Si, Ge, C), los del tipo III-V (GaAs, AlAs, ...) y los II-VI (CdTe, CdS, ZnSe, ...) tienen en su estado fundamental la banda de valencia (BV) totalmente ocupada, mientras que la banda de conducción (BC) se encuentra vacía.

La absorción de un fotón, implica por lo tanto la promoción de electrones desde su estado fundamental en la BV hacia la BC, dejando un estado libre (un electrón de menos) en la banda de valencia al que se denomina hueco (h^+). Este proceso de creación de pares $e^- - h^+$, sólo puede ocurrir si la energía del fotón incidente es mayor a la del gap. Caso contrario, el material será transparente a la luz incidente.

En la figura 1.2, se muestra un esquema de los pasos del proceso de fotoluminiscencia:

- (1) Absorción de un fotón ($\hbar\omega_{abs}$) y la consecuente creación de un par electrón-hueco ($e^- - h^+$).
- (2) La relajación y termalización, por medio de procesos no radiativos (como pueden ser mecanismos de scattering con fonones), del e^- y del h^+ independientemente hacia estados de menor energía en la BC y la BV respectivamente.
- (3) Luego de su tiempo de vida media radiativa, se produce la recombinación del par $e^- - h^+$ con la emisión de un fotón ($\hbar\omega_{emi}$).

La energía del fotón reemitido es característica de cada material. Es importante remarcar que este fotón resultante por los procesos de relajación, no guarda correlación alguna con el fotón inicial. Sólo depende de los estados finales del e^- y el h^+ en sus respectivas

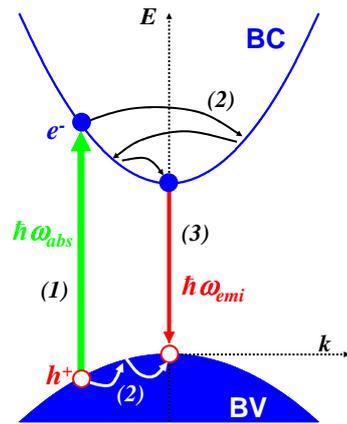


Figura 1.2: Esquema del proceso de fotoluminiscencia. Se muestran las dos bandas del semiconductor: bandas de conducción (BC) y de valencia (BV). El proceso se entiende mediante la secuencia de tres pasos: (1) absorción del fotón ($\hbar\omega_{abs}$) incidente, con la consecuente creación de un par $e^- - h^+$; (2) relajación y termalización en forma independiente de los e^- y h^+ hacia estados de menor energía en sus respectivas bandas; y (3) recombinación radiativa de los pares, dando lugar a un fotón emitido ($\hbar\omega_{emi}$).

bandas, de manera que un análisis de los mismos aporta información importante tanto de la estructura electrónica de bandas (masas efectivas, gap, correlación entre el e^- y h^+ , etc.), como de estados de impureza, defectos, etc.

1.1.2. Procesos de dispersión inelástica de luz: Raman scattering

Nos referiremos ahora a la pequeña fracción de luz que es dispersada en forma inelástica, y que obedece a un mecanismo descubierto experimentalmente por C. V. Raman [65].⁴ El proceso Raman se puede entender mediante el esquema mostrado en la figura 1.3(a) y (b), en donde se muestra el estado inicial que corresponde a un fotón de energía $\hbar\omega_i$, y un estado final que se compone de un fotón de energía $\hbar\omega_f \neq \hbar\omega_i$, y donde durante el proceso se ha creado (proceso Raman Stokes) o se ha destruido (proceso Raman anti-Stokes) una excitación elemental del medio de energía $\hbar\omega_\nu$, bien definida (p.ej. fonones, magnones, etc.). La conservación de la energía establece consecuentemente que $\hbar\omega_f = \hbar\omega_i \mp \hbar\omega_\nu$ según se trate del proceso Raman Stokes ($f = S$) o anti-Stokes ($f = A$), respectivamente. Ambos procesos coexisten, con la diferencia que el segundo necesita de la existencia previa de las excitaciones elementales. El esquema de un espectro típico se muestra en la figura 1.3(c), y está compuesto por un pico central intenso correspondiente a la dispersión elástica (Rayleigh) con energía $\hbar\omega_i$, y en forma simétrica hacia uno y otro lado, separados por $\hbar\omega_\nu$ los picos Raman en $\hbar\omega_S$ y $\hbar\omega_A$ a menor y mayores energías respectivamente. Es importante hacer notar que la posición de los picos Raman respecto del pico central están correlacionada con la energía $\hbar\omega_i$. Por ejemplo para fonones ópticos, cuya dispersión es muy leve, las diferencias $\hbar\omega_i - \hbar\omega_S$ y $\hbar\omega_i - \hbar\omega_A$ permanecen esencialmente iguales sin importar la energía de excitación $\hbar\omega_i$. Esto contrasta con lo que ocurre en procesos de luminiscencia, donde la fundamental diferencia es que el pico asociado está fijo en energía dependiendo

⁴Independientemente fue descubierto por G. Landsberg y L. Mandelstam [66].

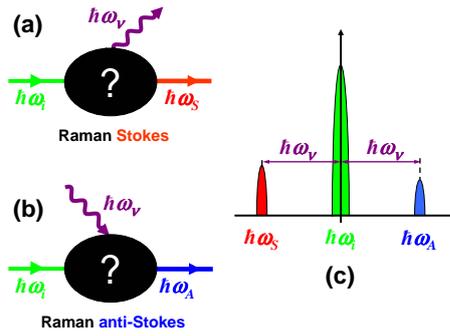


Figura 1.3: Esquema de los estados iniciales y finales involucrados en los procesos Raman Stokes (a) y anti-Stokes (b). En el primero se crea y en el segundo se destruye una excitación elemental. El interrogante corresponde a la interacción entre la luz y el medio que da lugar al proceso Raman, y dependerá del tipo de excitación de energía $\hbar\omega_v$ que se esté analizando. (c) esquema de un espectro típico, compuesto por un pico central correspondiente a la dispersión elástica (Rayleigh), y dos picos satélite simétricos en su posición, que corresponden a los picos Raman Stokes y anti-Stokes hacia menores y mayores energías absolutas respectivamente. Las intensidades *no* están a escala.

únicamente de la estructura electrónica del material, y es básicamente independiente de la energía de excitación.

Las interacciones que originan los procesos de dispersión Raman son *a priori* un interrogante, y dependerán principalmente del tipo de excitaciones involucradas. Nos limitaremos en este trabajo a considerar la dispersión inelástica de luz debido a fonones, por lo que para una adecuada descripción del procesos, se deben tener en cuenta los tres sistemas involucrados con sus interacciones: por un lado los fotones, por otro los estados electrónicos del sólido, y finalmente la parte fonónica. Por lo tanto el Hamiltoniano completo queda de la siguiente manera

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{fon} + \mathcal{H}_{R-el} + \mathcal{H}_{el-fon} + \mathcal{H}_{R-fon} . \quad (1.15)$$

Los tres primeros términos corresponden a los Hamiltoniano de fotones, electrones y fonones libres, el cuarto término el descrito en aproximación dipolar por (1.10). El término \mathcal{H}_{el-fon} , que acopla electrones y fonones dependerá del tipo (ζ) de fonones (longitudinal o transversal, acústico u óptico), y en función de sus operadores bosónicos de creación-destrucción ($b_{q,\zeta}^\dagger$, $b_{q,\zeta}$), este Hamiltoniano de interacción se puede escribir de la forma [67, 68]

$$\mathcal{H}_{el-fon} = \sum_{p,s,s',q,\zeta} \left[\mathcal{M}_{p,s,p',s'}^{q,\zeta} c_{p',s'}^\dagger c_{p,s} (b_{-q,\zeta}^\dagger + b_{q,\zeta}) \right] , \quad (1.16)$$

donde $\mathcal{M}_{p,s,p',s'}^{q,\zeta}$ son los elementos de matriz que gobiernan la interacción electrón-fonón. Algunas de estas interacciones son: la de *potencial de deformación*, presente en la mayoría de los materiales; la interacción tipo *Fröhlich*, importante en materiales polares (p.ej. semiconductores tipo zinc-blenda: CdTe, GaAs, etc.) cuando se analizan fonones longitudinales ópticos; y otros potenciales como los piezoeléctricos, etc.

Finalmente resta el último término de ec.(1.15), el que acopla en forma directa a fotones

y fonones (\mathcal{H}_{R-fon}). Si bien a primera vista este término en el proceso de dispersión de luz por fonones pareciera el más importante, resulta que para las frecuencias de los fotones involucradas (luz en el rango NIR-VIS-NUV) la fuerza de este término es muy débil, y recién se hace importante cuando fotones y fonones tienen energías comparables, es decir en el rango de energías del infrarrojo. Por lo tanto será despreciado en lo que sigue.

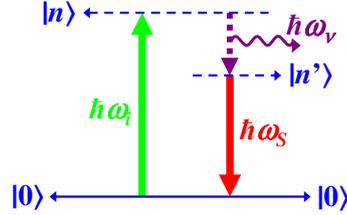


Figura 1.4: Esquema proceso Raman Stokes debido a fonones: el proceso es mediado por estados virtuales electrónicos intermedios $|n\rangle$ y $|n'\rangle$. Un fotón ($\hbar\omega_i$) incide excita virtualmente el sistema al estado electrónico $|n\rangle$, este es dispersado hacia otro estado electrónico virtual $|n'\rangle$ vía la interacción \mathcal{H}_{el-fon} emitiendo un fonón ($\hbar\omega_v$), por último el estado $|n'\rangle$ decaen con la emisión de el fotón dispersado ($\hbar\omega_s$). Notar que el estado electrónico inicial y final es el mismo estado fundamental $|0\rangle$.

Bajo esta última consideración, la dispersión de la luz debida a fonones únicamente es posible en forma indirecta *mediada por estados electrónicos* a través de la interacción electrón-fonón. Una forma gráfica de visualizarlo se muestra en el esquema de la figura 1.4 para el proceso Stokes:

1. El fotón ($\hbar\omega_i$) incide, e interactuando vía \mathcal{H}_{R-el} crea un estado electrónico virtual $|n\rangle$ (p.ej. un par $e^- - h^+$, un excitón, etc.).
2. Este estado virtual $|n\rangle$ es dispersado hacia otro estado electrónico virtual $|n'\rangle$ vía la interacción \mathcal{H}_{el-fon} emitiendo un fonón ($\hbar\omega_v$).
3. Finalmente el estado virtual $|n'\rangle$ decae radiativamente, emitiendo el fotón dispersado ($\hbar\omega_s$).

Es importante remarcar que los estados intermedios son *virtuales* y que el estado electrónico del material en el estado inicial y en el estado final es el mismo.

Siempre que las interacciones involucradas sean pequeñas, la probabilidad de dispersión debido a un fonón entre un estado inicial $|i\rangle$ y uno final $|f\rangle$, puede ser descrita mediante teoría de perturbaciones a *tercer orden*. Utilizando el método de propagadores de Feynman, el proceso consta de seis diagramas, que permutan las tres interacciones [$\mathcal{H}_{R-el}(\omega_i)$, \mathcal{H}_{el-fon} , $\mathcal{H}_{R-el}(\omega_s)$]. Uno de los diagramas principales para el caso Raman Stokes se muestra en la figura 1.5. La probabilidad de dispersión Raman Stokes, teniendo en cuenta los seis diagramas, puede ser calculada mediante la regla de oro de Fermi de la forma [57, 59, 69–71]

$$P_{fon}(\omega_S) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\mathcal{P}} \sum_{n, n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{R-el}(\omega_i) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{el-fon} | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{R-el}(\omega_S) | f \rangle}{(E_i - E_n - i\gamma_n)(E_s - E_{n'} - i\gamma_{n'})} \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_S - \omega_\nu), \quad (1.17)$$

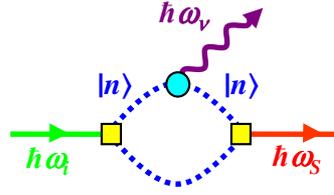


Figura 1.5: Diagrama principal del proceso Raman Stokes para energías del láser próximas a transiciones electrónicas del material.

donde $E_i(E_s)$ es la energía del estado inicial (final) del sistema, y E_n y $E_{n'}$ la de los estados intermedios, γ_n y $\gamma_{n'}$ corresponden al ancho de línea de estos estados intermedios, determinado por su vida media. $\sum_{\mathcal{P}}$ simboliza la sumatoria sobre las seis permutaciones de las interacciones. Recordando que los estados electrónicos de los estados inicial y final son iguales, $\delta(E_i - E_s) = \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_\nu)$. Teniendo en cuenta la conservación del vector de onda total del proceso Raman Stokes, resulta

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{q}_\nu, \quad (1.18)$$

donde \mathbf{q}_ν corresponde al vector de onda del fonón creado, y $\mathbf{k}_i(\mathbf{k}_s)$ al del fotón incidente (dispersado). \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_s son definidos por la geometría de dispersión, por lo que el valor máximo que puede asumir \mathbf{q}_ν es cuando \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_s son paralelos y de sentido opuesto, es decir en “backscattering” (retro-dispersión). Teniendo en cuenta que $|\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}$ y recordando que $\omega_\nu \ll (\omega_i, \omega_s)$, se llega a que

$$q_\nu = k_i + k_s \simeq 2k_i. \quad (1.19)$$

Una consideración que es usual hacer al analizar la dispersión inelástica de luz debida a fonones, cuando se trabaja con excitaciones ω_i en el rango visible ($\lambda \sim 5000\text{\AA}$), es que $k_i = \frac{2\pi}{\lambda}$ es mucho menor que máximo vector de onda $q_\nu \simeq \frac{\pi}{a}$ que puede tener un fonón, donde a es del orden del parámetro de red del material $\sim 1\text{\AA}$. Por lo tanto teniendo (1.19) en cuenta resulta

$$q_\nu \approx 0. \quad (1.20)$$

Esto implica que los fonones a los que se acopla la luz para dar origen a la dispersión inelástica, son esencialmente excitaciones vibracionales muy cercanas al centro de zona de Brillouin ($q_\nu = 0 \equiv \Gamma$).

Dispersión Raman resonante

Un análisis de la probabilidad de dispersión dado por la ec.(1.17), sugiere la existencia de singularidades para determinadas energías. Estas singularidades ocurren cuando la energía de un fotón incidente o saliente coincide con la energía de uno de los estados intermedios. En el primer caso, en el que se sintoniza $E_i \simeq E_n$ se estará frente a una resonancia entrante (“incoming resonance”). Y en el segundo caso, cuando $E_s \simeq E_{n'}$ se estará frente a una resonancia saliente (“outgoing resonance”). Estos casos se logran experimentalmente sintonizando la energía de los fotones incidentes o salientes con energías correspondientes a

estados excitónicos reales, como por ejemplo transiciones interbanda, estados excitónicos, etc. En el caso resonante, uno de los diagramas de Feynman predomina, en particular aquel mostrado en la figura 1.5, y la probabilidad (1.17) puede aproximarse por [59]

$$P_{fon}(\omega_S) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{R-el}(\omega_i) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{el-fon} | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{R-el}(\omega_S) | f \rangle}{(\hbar\omega_i - E_n - i\gamma_n)(\hbar\omega_i - \hbar\omega_\nu - E_{n'} - i\gamma_{n'})} + C \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_S - \omega_\nu), \quad (1.21)$$

donde la constante C engloba todos los términos de la ec.(1.17) fuera de resonancia.

Para finalizar, comentaremos un detalle que es importante mencionar y que se desprende de un análisis de los numeradores de las probabilidades de dispersión dadas por (1.17) y (1.21). Notar que el primero y el último de los elementos de matriz, corresponden a los elementos de interacción radiación–materia discutidos en la Sec.§(1.1), y que en la aproximación dipolar son equivalentes a ec.(1.14). Como se puede ver, respecto de la polarización de los fotones que intervienen en el proceso, los versores en la dirección incidente (\hat{e}_i) y dispersado (\hat{e}_s), el término completo en el interior del módulo cuadrado se comporta como un tensor $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}$ (*tensor Raman*) de segundo orden, pudiendo ser reescrita la probabilidad como

$$P_{fon}(\omega_S) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \hat{e}_s \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{R}} \cdot \hat{e}_i \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_S - \omega_\nu). \quad (1.22)$$

De forma similar a lo que ocurre en los procesos de absorción y emisión, la presencia de ambos elementos de matriz dipolares dará origen a *reglas de selección Raman*. Como es de esperar, estas reglas dependerán de diversos factores, en particular de los estados electrónicos y vibracionales, que dependerán de la estructura cristalina del material. Esto implica que la luz incidente no siempre se pueda acoplar con los modos vibracionales del material, y dependiendo de su simetría cristalina habrá modos *Raman permitidos* o *activos* y modos *prohibidos* o *inactivos* para una dada configuración de polarizaciones \hat{e}_i y \hat{e}_s .

1.1.3. Espectroscopía Raman: detalles experimentales

Son varias las consideraciones experimentales que se deben tener en cuenta para realizar mediciones de scattering Raman. En primer lugar lo que se controla experimentalmente es la energía de los fotones incidentes (ω_i) eligiendo convenientemente la fuente de luz. En la sección anterior se ha hecho referencia a la correlación energética que guarda el fotón dispersado con los fotones incidentes. Consecuentemente, para que el ancho de línea del espectro de fotones dispersados observados no dependa de la fuente de luz, es deseable tener una fuente monocromática. Es por ello que se utilizaron láseres como fuentes de excitación. Como la eficiencia del proceso Raman es muy baja, típicamente en materiales masivos $\leq 10^{-6} - 10^{-7} \text{ sterad}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [59, 69], una ventaja adicional de usar láseres es que son fuentes de alta intensidad de luz con polarización controlable, y suficientemente monocromáticas y colimadas. En este trabajo se utilizaron láseres en el rango espectral de infrarrojo cercano–visible–ultravioleta cercano (NIR-VIS-NUV), que serán detalladas particularmente en cada capítulo.

Otro obstáculo importante, es que las señales Raman son típicamente 4-6 órdenes de magnitud menos intensas que la luz del láser dispersada elásticamente (scattering

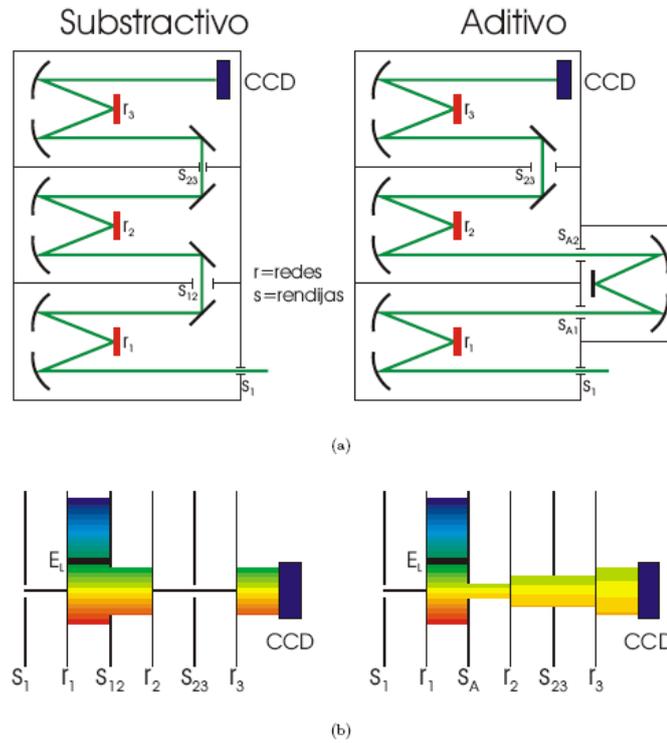


Figura 1.6: Diagrama mostrando los modos *substractivo* y *aditivo* del espectrómetro triple utilizado. r_j refiere a redes de difracción, S_j rendijas, los segmentos rectos indican espejos planos y los curvos espejos parabólicos. (a) muestra el camino óptico que recorre la luz en cada uno de los modos. (b) Muestra el funcionamiento “espectral” en cada uno de los modos. E_L corresponde a la energía del láser, y las franjas de color corresponden a la apertura espectral en cada etapa. Ver el texto para mayores detalles. (figura gentileza de G. Rozas [72])

Rayleigh). Al mismo tiempo, la diferencia de energía de los fotones dispersados con los fotones incidentes, que dan la señal Raman, es muy baja ya que está gobernada por la energía de las excitaciones analizadas. Para el caso de dispersión por fonones, esto ronda el orden de los pocos $0.5\text{--}30\text{ meV}$. Por ello es necesario utilizar espectrómetros especialmente preparados para este tipo de espectrometría. Por un lado para poder deshacerse de la intensa luz dispersada elásticamente en forma espúrea (“stray-light”), y por otro para tener un poder de resolución suficiente para observar satisfactoriamente las estructuras espectrales de las excitaciones analizadas. El espectrómetro triple *Jobin Yvon T64000* utilizado consta de tres etapas, y puede operar en dos modos diferentes: modo substractivo y modo aditivo. El esquema del camino óptico y cómo actúa espectralmente cada etapa se muestra en la figura 1.6 para ambos modos de operación.

En el *modo substractivo* las dos primeras etapas funcionan como filtro espectral. Esencialmente la primera etapa, definida entre las rendijas S_1 y S_{12} abre el espectro por medio de la red de difracción (r_1). El rango espectral de interés que se desea analizar es seleccionado mediante la rendija S_{12} , dejando “afuera” la energía del láser. La segunda etapa básicamente invierte el camino óptico del rango espectral seleccionado, presentando a la entrada

de la tercera etapa (rendija S_{23}) una imagen de la entrada (S_1) pero filtrada ópticamente por S_{12} . La tercer etapa funciona como un monocromador simple, con la importante diferencia que el “color” del láser ha sido eficientemente filtrada por las dos etapas anteriores. Esto permite distinguir espectralmente señales con energías relativas al láser muy bajas (típicamente algunos $\sim cm^{-1} \simeq 0.12 meV$, dependiendo del rango espectral).

En *modo aditivo* se modifica el camino óptico, de manera que las tres etapas del espectrómetro funcionan como tres monocromadores en “tándem”, abriendo secuencialmente el espectro. La ventaja de este modo es que se logra un aumento de resolución (típicamente un factor 3). Y la principal desventaja es que se carece del filtro que proporcionaban las dos primeras etapas (esto es reemplazado parcialmente por las rendijas intermedias S_{A1} , S_{A2} , y S_{12}), restringiendo la energía relativa al láser a la que se puede llegar. Esto último depende fuertemente de las condiciones de stray-light, superficies de las muestras, lentes utilizadas, y del rango espectral en el que se trabaja.

Por último, el detector debe ser eficiente en el rango amplio de energías utilizado. En este caso se utilizó un detector CCD (Charge-Coupled Device), enfriado a temperatura de nitrógeno líquido para disminuir el ruido electrónico, y optimizado para trabajar el rango de interés (“UV enhanced open electrode CCD”). Este “array de detectores” traduce –calibración de por medio– una separación espacial del espectro, en información de longitud de onda o energía de la luz [ver esquema de la figura 1.6(b)]

Un esquema del dispositivo experimental completo utilizado, se muestra en la figura 1.7. La luz, provista por el láser, se acondiciona mediante filtros (p.ej. para filtrar de líneas de plasma), y se la conduce hacia la muestra ubicada en un crióstato/horno, focalizando la

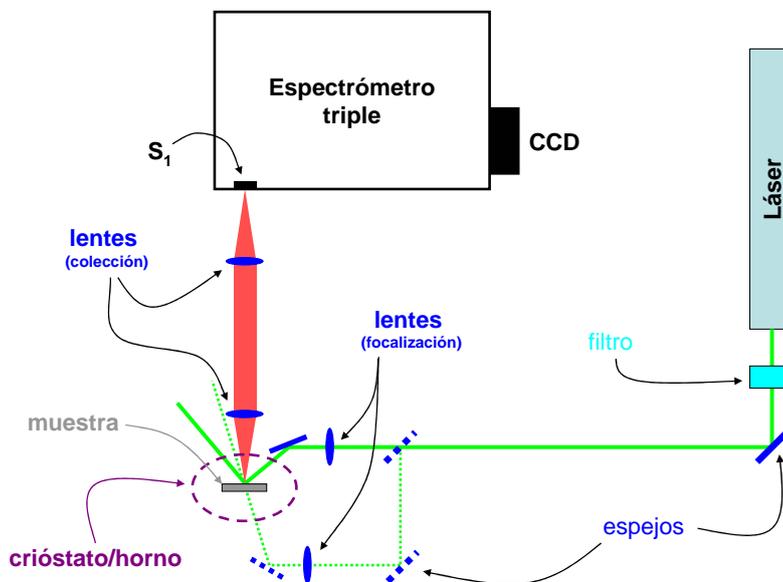


Figura 1.7: Esquema del dispositivo experimental utilizado. La luz del láser luego de ser filtrada es focalizada sobre la muestra, y la luz dispersada es colectada e ingresada en el espectrómetro para su análisis espectral. Se ilustran las geometrías típicas de “backscattering” y “forward scattering” (variante en el camino de focalización indicada por la línea punteada).

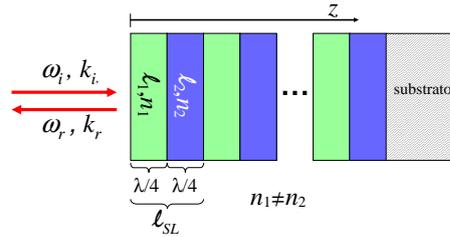


Figura 1.8: Esquema de la estructura de un reflector de Bragg, formado por N períodos de materiales dieléctricos de índices de refracción diferentes n_1 y n_2 , y respectivos anchos ℓ_1 y ℓ_2 .

luz en un foco (spot) de tamaño $\varnothing \sim 50 - 150 \mu m$. Evitando colectar la reflexión especular del láser sobre la muestra, se colecta la luz dispersada mediante un sistema de lentes, y se la hace incidir en el espectrómetro a través de la rendija de entrada (S_1 , ver Fig.1.6), donde se analiza espectralmente. Se puede variar la dirección de incidencia de la luz sobre la muestra, desviando el láser mediante espejos, como se muestra mediante líneas punteadas. En la figura se ilustran las geometrías típicas de “backscattering” y “forward scattering”.

1.2. Confinamiento Óptico

En esta sección estudiaremos los efectos del confinamiento óptico en microcavidades semiconductoras. En la primera parte se presentarán las principales propiedades ópticas de las estructuras periódicas denominadas reflectores de Bragg, elementos constitutivos esenciales en la concepción de las microcavidades. En la segunda parte analizaremos en detalle las propiedades ópticas de las microcavidades. Se mostrará como el confinamiento óptico en la cavidad conduce a un cambio en la densidad de estados de los fotones, logrando una importante amplificación del campo eléctrico en el interior, y una característica direccionalidad de emisión y absorción de la luz.

1.2.1. Reflectores de Bragg (DBR)

Un reflector o espejo de Bragg (DBR⁵) es un dispositivo formado por un arreglo periódico de materiales dieléctricos, como se muestra en la figura 1.8, con un marcado contraste de índices de refracción (n), o lo que es equivalente de la función dieléctrica ($\varepsilon = n^2$).

Para una onda electromagnética incidiendo desde el vacío en forma perpendicular sobre esta estructura, como resultado de las múltiples reflexiones que sufre en las interfaces, y como consecuencia de las interferencias, este dispositivo funciona efectivamente como un espejo de alta reflectividad en una región espectral limitada. En la figura 1.9(a) se muestra el cálculo de la reflectividad (R) de una estructura como la mostrada en la figura 1.8 con los parámetros de la tabla 1.1.

Se puede observar la región de muy alta reflectividad $R \simeq 1$ indicada como “stop-band”. En la figura 1.9(b) se muestra el perfil del módulo cuadrado del campo eléctrico $|E(z)|^2$ de una onda incidiendo perpendicularmente sobre ese DBR con una energía correspondiente

⁵Del inglés: “distributed Bragg reflector”

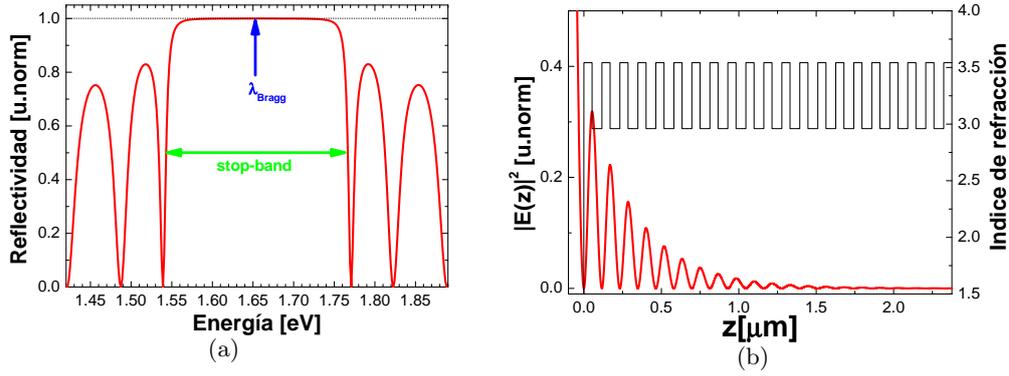


Figura 1.9: (a) Cálculo de la reflectividad espectral de un DBR, similar al mostrado en la Fig.1.8, formada por 20 períodos de los materiales semiconductores GaAs/AlAs cuyos parámetros se muestran en la tabla 1.1. Se indica el ancho de la banda prohibida (stop-band), y su longitud de onda central (λ_{Bragg}). Se puede observar una muy alta reflectividad $R \simeq 1$ en esta región. (b) Módulo cuadrado del campo eléctrico $|E(z)|^2$ de una onda de amplitud uno y longitud de onda λ_{Bragg} , incidiendo perpendicularmente sobre la estructura, como función de la dirección de apilamiento z . Superpuesto de muestra el perfil de los índices de refracción de la estructura. La onda en el interior evanescer en forma exponencial.

a la longitud central λ_{Bragg} del “stop-band”. Se observa el decaimiento evanescente en el interior de la estructura. La longitud de onda central de la banda prohibida (λ_{Bragg}) puede ser sintonizada convenientemente, y el ancho del stop-band optimizado, ajustando la relación entre el espesor (ℓ_1, ℓ_2) y los índices de refracción (n_1, n_2) que conforman el DBR, siguiendo la siguiente relación [73]

$$\frac{\lambda_{\text{Bragg}}}{4} = n_1 \ell_1 = n_2 \ell_2 . \quad (1.23)$$

material	n	λ	l [nm]
GaAs	3.541	211.80	52.95
AlAs	2.96	253.38	63.34

Cuadro 1.1: Parámetros utilizados para los DBR’s de GaAs/AlAs. Los parámetros son: el índice de refracción (n), la longitud de onda en cada material ($\lambda = \frac{\lambda_{\text{Bragg}}}{n}$), y los respectivos espesores (l) de cada capa en un período del DBR. Los espesores son tales que la longitud central de los DBR’s formados por el apilamiento periódico corresponde a $\lambda_{\text{Bragg}} = 750 \text{ nm} \equiv 1.653 \text{ eV}$.

La reflectividad (R) así como la definición del stop-band ($\Delta\lambda_{\text{stop-band}}$) aumentan rápidamente con el número de períodos (N) que conforman el DBR. En la figura 1.10 se ejemplifica para el DBR de GaAs/AlAs mostrado en las figuras precedentes, modificando el número de períodos. Para el caso en que $n_1 < n_2$ y el número de períodos sea grande ($N \gg 1$), se puede demostrar que la reflectividad para la longitud de onda λ_{Bragg} toma la

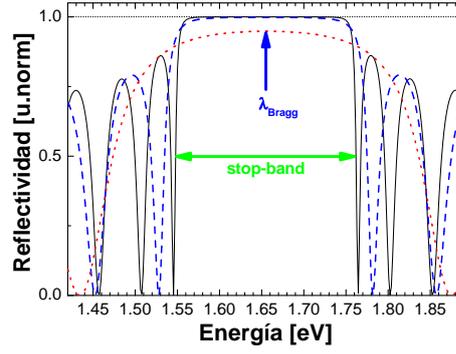


Figura 1.10: Reflectividades para DBR's iguales (ver tabla 1.1), pero aumentando el número N de períodos repetidos. Se puede ver que tanto el stop-band como el máximo de la reflectividad se definen al aumentar N . Se muestra: $N = 5$ (curva punteada), $N = 15$ (curva entrecortada), y $N = 25$ (curva llena).

forma [73]

$$R_{DBR} \cong 1 - 4 \frac{n_{ext}}{n_s} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}, \quad (1.24)$$

donde n_{ext} y n_s corresponden a los índices de refracción del exterior y del sustrato respectivamente. De manera similar, también para estas condiciones ($N \gg 1$), el ancho del stop-band toma la forma [73]

$$\Delta \lambda_{stop-band} = \frac{2 \lambda_{Bragg} \Delta n}{\pi n_{eff}}, \quad (1.25)$$

donde $\Delta n = |n_1 - n_2|$ y el índice de refracción efectivo de un período (n_{eff}) se define mediante el promedio de las funciones dieléctricas de cada medio, ponderadas por sus espesores correspondientes [73, 74]

$$n_{eff}^2 = \varepsilon_{eff} = \frac{\ell_1 \varepsilon_1 + \ell_2 \varepsilon_2}{\ell_1 + \ell_2}. \quad (1.26)$$

Como fue mostrado en la figura 1.9(b), el campo eléctrico para las ondas electromagnéticas con energías dentro del stop-band decae exponencialmente. Para caracterizar este decaimiento se define la *longitud de penetración* del campo en el DBR, y para una onda de longitud de onda λ_{Bragg} se puede aproximar por [74]

$$\ell_{DBR} = \frac{\lambda_{Bragg}}{1} \frac{n_1 n_2}{n_s (n_1 + n_2)}. \quad (1.27)$$

1.2.2. Microcavidades Ópticas

Una microcavidad óptica se constituye enfrentando dos reflectores dieléctricos de iguales características, y separados por un “espaciador” de ancho ℓ_c de un material, de índice de refracción n_c . Un esquema de tal estructura se muestra en la figura 1.11, donde se indican el DBR superior y el inferior similares a los mostrados en la figura 1.8. Ambos por separado tendrán una espectro de reflectividad similar al mostrado en la figura 1.9(a).

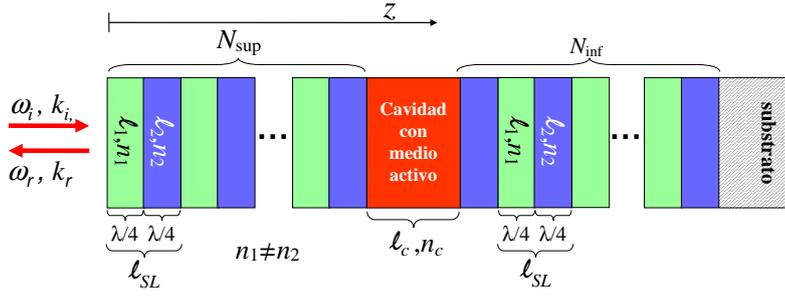


Figura 1.11: Esquema de la estructura de una microcavidad óptica típica. Se indican los dos reflectores de Bragg (DBR's) el superior y el inferior similares al mostrado en la figura 1.8, formados respectivamente por N_{sup} y N_{inf} períodos conformados por dos capas de ancho $\lambda/4$. La cavidad se construye con el espaciador de ancho ℓ_c e índice de refracción n_c , conteniendo el medio activo. El ancho de la cavidad optimizado para que el modo confinado caiga centrado en el stop-band de los DBR, corresponde a $\ell_c = m \frac{\lambda_{Bragg}}{2n_c}$, con $m \in \mathbb{N}$.

Sin embargo, al enfrentarlos, para energías dentro del stop-band, para una longitud de onda igual a

$$\lambda_c = 2 \ell_c n_c / m \quad m \in \mathbb{N}, \quad (1.28)$$

y como resultado de las interferencias provenientes de las reflexiones de uno y otro DBR, aparece una marcada resonancia (“modo de cavidad”) en el espectro de reflectividad como se muestra en la figura 1.12(a). Este modo *aislado* en la zona de reflectividad muy alta, corresponde a un estado cuyo campo electromagnético de longitud de onda λ_c forma dentro de la cavidad una onda estacionaria en la dirección \hat{z} perpendicular a los planos, y *confinada* entre los dos espejos (ver Fig.1.12(b)). Esta estructura funciona esencialmente en forma equivalente a un interferómetro de Fabry-Pérot [75]. Para ondas incidentes con esa longitud de onda (λ_c), la reflectividad es $R \simeq 0$, y consecuentemente en una visión estacionaria y si no hay absorción, la transmisión de esta estructura es $T \simeq 1$. Como consecuencia del confinamiento, se determina el vector de onda en esta dirección

$$k_z = \frac{2\pi}{\lambda_c}. \quad (1.29)$$

Por lo general es deseable que el modo confinado o resonante se ubique centrado en el stop-band de los reflectores, de manera que $\lambda_c \equiv \lambda_{Bragg}$. Por lo tanto, a partir de ec.(1.28) se desprende la condición

$$\ell_c = m \frac{\lambda_{Bragg}}{2n_c}, \quad \text{con } m \in \mathbb{N}, \quad (1.30)$$

donde m es el número de semi-longitudes de onda contenidas en la cavidad. En la figura 1.12(b) se muestra el cálculo del módulo cuadrado del campo eléctrico $|E(z)|^2$ para fotones con energía correspondiente al modo óptico confinado para una cavidad con $m = 1$, es decir una cavidad denominada $\tilde{\lambda}/2$, donde $\tilde{\lambda} = \lambda_{Bragg}/n_c$. Para fotones que cumplen con esa condición de *resonancia óptica*, se observa que el campo eléctrico se encuentra *localizado* y *amplificado* dentro de la cavidad (típicamente un factor $\times 20$ para $N_{inf} = N_{sup} = 20$).

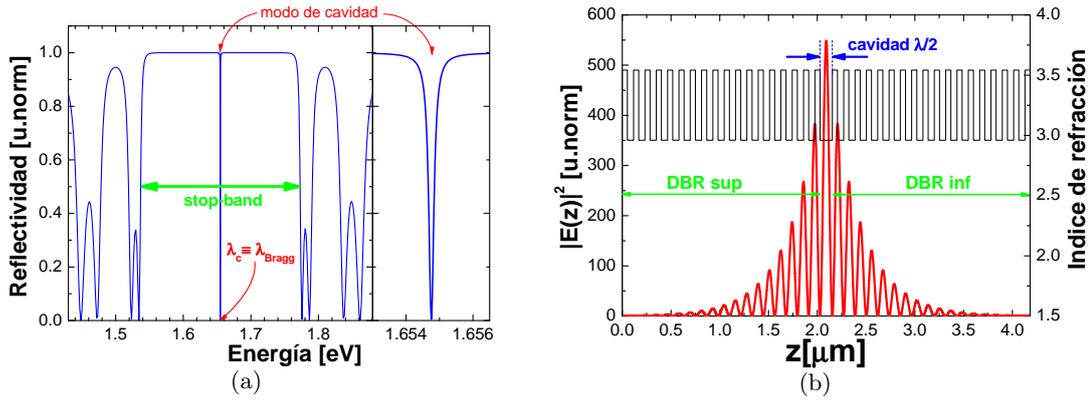


Figura 1.12: (a) Cálculo de la reflectividad espectral bajo incidencia normal realizado para una cavidad óptica de ancho $\lambda/2$, como la mostrada en la Fig.1.11. La cavidad está formada por períodos de los materiales semiconductores GaAs/AlAs cuyos parámetros se muestran en la tabla 1.1. En el centro del stop-band se puede distinguir el modo permitido de cavidad de energía correspondiente a la longitud de onda λ_c . A la derecha se muestra el detalle de la región del modo. (b) Se muestra el módulo cuadrado del campo eléctrico $|E(z)|^2$ de una onda de amplitud uno y longitud de onda correspondiente al modo de cavidad, incidiendo perpendicularmente sobre la estructura, como función de la dirección de apilamiento z . Superpuesto se muestra el perfil de los índices de refracción de la estructura. Se puede apreciar la localización y la amplificación del campo eléctrico máxima en la región central de la cavidad, representando una amplificación del campo en un factor $\sim \times 20$.

El confinamiento y la amplificación del campo dentro de la cavidad trae importantes consecuencias en los procesos ópticos. La interacción entre luz y materia (\mathcal{H}_{R-M}) es proporcional al campo eléctrico [ec.(1.8) y (1.10)]. Por lo tanto la amplificación dentro de la cavidad, llevará a un aumento muy importante de esta interacción. Un ejemplo de ello es el proceso Raman. Como se ha discutido en la ec.(1.17), la sección eficaz Raman contiene dos elementos de matriz \mathcal{H}_{R-M} , por lo que en el medio activo en el interior de la cavidad y para energías en resonancia con el modo de la cavidad, esta puede ser aumentada en un factor importante respecto de la situación sin cavidad, típicamente $\sim 2 \times 10^5$ para $N = 20$ [11].

Si bien la reflectividad de los espejos es muy alta (típicamente $R \approx 0.995$), no es perfecta. Esto hace que los fotones confinados en el interior de la cavidad tengan una cierta probabilidad no nula de transmitirse hacia el exterior, con una consecuente reducción en su tiempo de vida (τ_c) dentro de la cavidad. El tiempo de vida, es decir el tiempo que permanecen los fotones dentro de la cavidad antes de ser transmitidos por efecto tunel hacia el exterior, está relacionado con el ancho del modo como $\gamma_c = \frac{\hbar}{\tau_c}$, y dependerá de las reflectividades de ambos DBR's el inferior (R_{inf}) y superior (R_{sup}) de la siguiente manera [74]

$$\gamma_c = -\frac{\hbar c \ln(\sqrt{R_{inf} R_{sup}})}{n_c \ell_{eff}}, \quad (1.31)$$

donde $\ell_{eff} = \ell_c + \ell_{DBR}$ es el ancho efectivo de la cavidad, y resulta mayor que el ancho

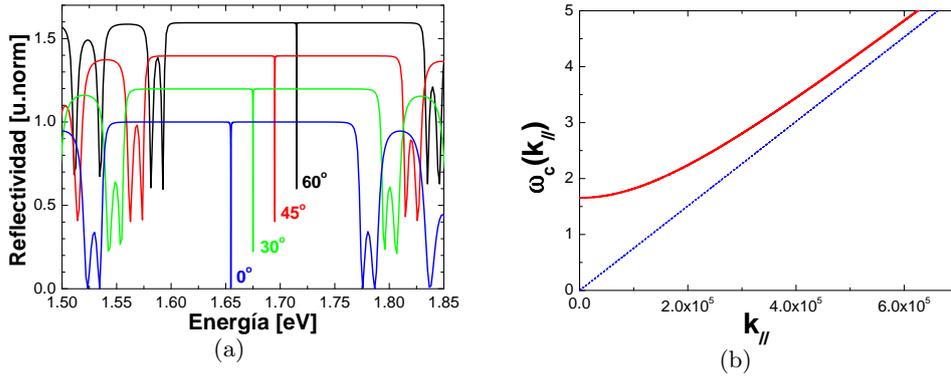


Figura 1.13: (a) Reflectividad calculada para la misma muestra que en el caso de la figura 1.12, pero variando el ángulo de incidencia, es decir cambiando el k_{\parallel} . Se observa que el modo sufre una dispersión hacia mayores energías. Las curvas han sido corridas verticalmente por claridad. (b) Dispersión de la energía del modo, en función de k_{\parallel} . Para valores de k_{\parallel} grande, el modo tiende a la relación de dispersión lineal de una onda propagándose en un medio de índice de refracción $n_{c_{eff}}$ (indicado por la línea punteada).

de la cavidad ℓ_c debido a la penetración del campo eléctrico en los DBR's [ℓ_{DBR} dado por la ec.(1.27)].

Otra propiedad importante resultará de analizar cómo cambia la dispersión de los fotones en el medio debido a la presencia de la cavidad. En la figura 1.13(a) se muestra como varía la reflectividad y en particular la energía del modo de cavidad confinado (graficado en la Fig.1.13(b)), al variar el ángulo de incidencia, lo que es equivalente a modificar la componente del vector de onda paralela al plano. Se puede ver que al aumentar el ángulo, el modo se corre hacia mayores energías. Descomponiendo el vector de onda (en vacío) en sus componentes normal y paralelas a la superficie de la muestra $\mathbf{k} = \vec{k}_z + \vec{k}_{\parallel}$, recordando que el vector de onda de la cavidad está cuantizado respecto de la dirección z de la forma ec.(1.29), y teniendo en cuenta que la energía de la onda en el medio está dada por $\omega_c \hbar = \frac{|\mathbf{k}|}{n_{c_{eff}}} c \hbar$ se llega a la expresión

$$\omega_c(k_{\parallel}) = \sqrt{\omega_o^2 + \left(\frac{ck_{\parallel}}{n_{c_{eff}}}\right)^2}, \quad (1.32)$$

donde $\omega_o = m \frac{\pi c}{\ell_c n_c}$ con $m \in \mathbb{N}$ es la energía del modo bajo incidencia normal ($k_{\parallel} = 0$). Vemos de la ec.(1.32), que la energía del modo confinado resulta con pendiente nula en $\omega_c(0) = \omega_o$, y tiene una dependencia cuadrática para k_{\parallel} pequeños. Esta dependencia se muestra en la figura 1.13(b). En esta figura se puede ver como cambian los fotones confinados respecto a los libres (en ausencia de cavidad), acercándose asintóticamente al caso de fotón libre en el medio para vectores en el plano grandes ($k_{\parallel} \rightarrow \infty$). Dado que k_z es fijado por el ancho y el índice de refracción de la cavidad, cada k_{\parallel} define un sólo cono de energía constante y bien definida. Esto da lugar a una gran selectividad en energía en la emisión o absorción del medio activo ubicado en la cavidad, dependiendo del ángulo de

colección o incidencia, respectivamente, del fotón involucrado.

Los cambios fundamentales que resultan debido a la presencia de la microcavidad óptica se pueden resumir como:

- En la *densidad de estados de los fotones* aparece un modo confinado y aislado (*fotones de cavidad*), cuya energía se encuentra dentro de la banda prohibida (stop-band) de los espejos (DBR).
- El *campo eléctrico* de los fotones se encuentra espacialmente *localizado* y *amplificado* dentro de la cavidad, con importantes consecuencias en la interacción radiación–materia.
- La *direccionalidad* de emisión y absorción surge de la dependencia de la energía de los fotones confinados con su vector de onda paralelo a la superficie de la cavidad.

Por lo general, para los estudios que se realizan utilizando la amplificación del campo en el interior de las cavidades, es importante tener una cierta versatilidad y poder variar la energía del modo en un rango relativamente amplio de valores, con el fin de poder sintonizar la energía con los procesos a estudiar. Por ejemplo, procesos de emisión y absorción, o el acoplamiento resonante con estados electrónicos del medio activo que conforma el espaciador, estudio de fonones por medio de dispersión Raman resonante, etc. A partir de un análisis de la dispersión del modo confinado dado por la ec.(1.32) se puede ver que hay dos formas de variar experimentalmente la energía del modo. La primera, es la de variar el ángulo de incidencia. Este modo es interesante ya que la variación que se logra con el ángulo, es decir cambiando el k_{\parallel} , es bien definida e independiente de la muestra que se esté analizando. La segunda forma de sintonizar la energía del modo confinado es modificando la energía ω_o del modo bajo incidencia normal ($k_{\parallel} = 0$). Si recordamos la forma explícita $\omega_o = m \frac{\pi c}{\ell_c n_c}$, vemos que es posible modificar esta magnitud variando continuamente el ancho de la cavidad ℓ_c . La solución práctica encontrada para lograr esto es crecer la estructura completa, tanto el ancho de la cavidad como el de las capas que forman los DBR's con un cierto gradiente. Esto que se esquematiza en la figura 1.14 permite, desplazando la posición de observación sobre la muestra, sintonizar continuamente el modo a incidencia normal, y adicionalmente realizar experimentos en función del ángulo para una posición fija sobre la muestra. Debido a la forma de deposición, por lo general por MBE⁶, la forma del gradiente no es controlada en forma precisa, de ahí que puede variar de muestra en muestra, dependiendo de las velocidades de deposición y de los elementos utilizados. En los experimentos mostrados en los capítulos siguientes, por la complejidad de las mediciones y por trabajar a bajas temperaturas utilizando un crióstato con una doble ventana óptica, la óptica de focalización y colección hacen dificultoso el trabajar sintonizando el ángulo. Es por ello que todos los experimentos en cavidades ópticas son realizados desplazando la muestra, es decir el punto de observación (x) o foco de la óptica (spot) sobre la misma.

⁶del inglés: Molecular Beam Epitaxy (deposición por haces moleculares)

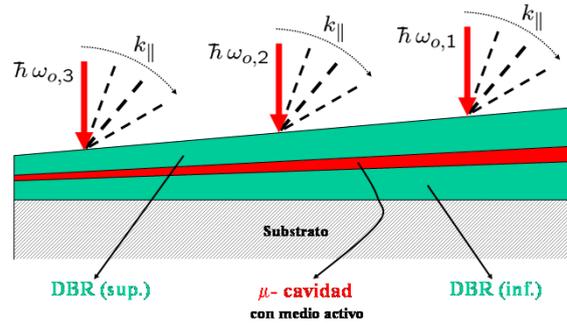


Figura 1.14: Esquema de una cavidad crecida con un gradiente de espesores. Esto permite variar la energía ω_o de la cavidad simplemente desplazando el spot (la posición x de observación) sobre la muestra. Para cada posición x es posible variar el ángulo, siguiendo una dispersión del modo con $k_{||}$ según la ec.(1.32).

1.3. Excitones: excitaciones elementales en semiconductores intrínsecos

Los procesos de interacción entre fotones y los materiales son logrados mediante la transición del sistema electrónico desde su estado fundamental a un estado excitado (ya sea virtual o real). Por lo tanto es fundamental, para entender y analizar los procesos ópticos en semiconductores, tener una descripción adecuada de los estados electrónicos excitados. En la visión sin correlaciones descrita en las secciones §1.1.1, la radiación electromagnética excita al material, llevando un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un electrón faltante en la BV, el cual puede describirse como una partícula independiente denominada hueco (h^+) [76]. Estas dos partículas se mueven independientemente el uno del otro con masas efectivas m_e^* y m_h^* , en el fondo de la BC y en el tope de la BV respectivamente, recombinándose luego de su tiempo de vida media. Este modelo de partícula independiente o de electrón(hueco) casi-libre en semiconductores intrínsecos, no se ajusta a la realidad, en especial para la descripción de sus propiedades ópticas. Para una correcta descripción, es necesario considerar efectos de interacción entre electrones. De la inclusión de estos términos resulta una fuerza coulombiana atractiva efectiva entre el electrón en la BC y los $(N-1)$ electrones en la BV [77, 78]. En la representación de par ($e^- - h^+$) la interacción es más evidente, ya que ambos tienen cargas opuestas. Esta atracción ocasiona que el movimiento de ambas partículas sea correlacionado, dando lugar a una cuasi-partícula conocida como *excitón* (X).

En la mayoría de los semiconductores, la interacción coulombiana efectiva es débil, por lo que e^- y h^+ están relativamente poco ligados ($E_{e^- - h^+}^{Coulomb} \ll E_{Gap}$). Excitones de este tipo se encuentran deslocalizados en el espacio real y son los denominados de *Wannier-Mott* [77].⁷ Las propiedades de estos excitones pueden ser calculados considerando la aproximación de masa efectiva [77], añadiendo el término de correlación coulombiano del

⁷El otro caso es el extremo en el cual los pares $e^- - h^+$ se encuentran localizados en espacio real. Excitones de este tipo son los denominados de *Frenkel* [77, 78].

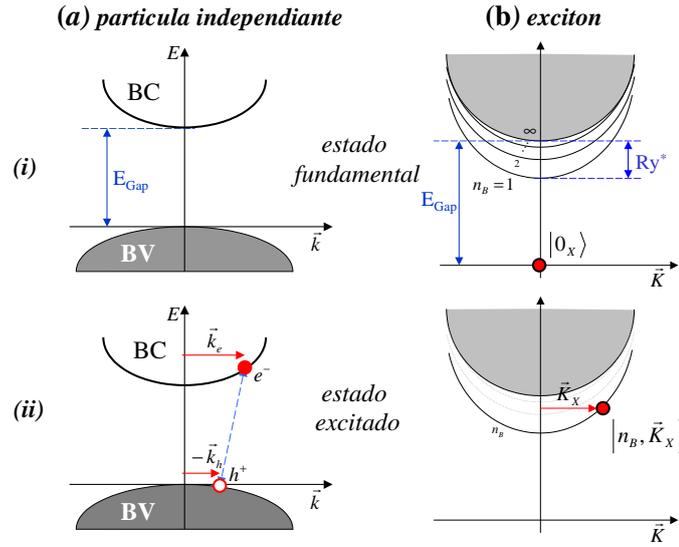


Figura 1.15: Comparación de los dos modelos de partícula independiente (par $e^- - h^+$) (a), y el de dos partículas interactuantes (excitón) (b). De ambos casos se presentan el estado fundamental (i), y un estado excitado (ii). La interacción coulombiana entre e^- y h^+ en el caso (a,ii) se indica simbólicamente uniendo ambos mediante una flecha punteada. En el caso excitónico se pueden notar los niveles discretos con energías menores a E_{Gap} , y el estado ocupado se indica mediante un punto.

tipo [79]

$$V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \quad (1.33)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica efectiva del medio.

Este problema de dos cuerpos con un potencial de interacción central, puede ser descompuesto en dos: uno describiendo el movimiento de centro de masa (CM) y otro describiendo el movimiento relativo al CM. Debido a la simetría traslacional del sistema, en la aproximación de masa efectiva el CM del excitón tendrá un movimiento tipo partícula casi-libre, con una masa efectiva M_X^* y vector de onda \mathbf{K}_X . Y la parte del movimiento relativo dará lugar a grados de libertad internos que por el tipo de potencial de interacción dado por la ec.(1.33), resultan estados ligados tipo átomo hidrogenoide.

La energía total del estado electrónico excitado, es decir del excitón, será entonces [77, 80]:

$$E_X(n_B, \mathbf{K}_X) = E_{Gap} + \frac{|\mathbf{K}_X|^2}{2M_X^*} - \frac{Ry^*}{n_B^2}, \quad (1.34)$$

donde $M_X^* = m_e^* + m_h^*$, $\mathbf{K}_X = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$, $n_B = 1, 2, 3, \dots$ es el número cuántico principal, $Ry^* = Ry\mu/\epsilon^2$ es el Rydberg efectivo, y $\mu = \frac{m_e^*m_h^*}{m_e^*+m_h^*}$ es la masa reducida. También se puede definir un radio de Bohr excitónico de la forma $a_B^* = a_B \epsilon m_e^*/\mu$.

Analizando (1.34), se puede ver que la energía respecto de la visión $e^- - h^+$ independientes se ve disminuida en cantidades discretas por el tercer término. Este último corresponde a una serie de Rydberg, y se debe al efecto de correlación. Cuando $n_B \rightarrow \infty$, al igual que ocurre en el átomo hidrogenoide, el excitón pasa de un estado ligado a uno libre. En este caso se recupera un estado similar al de par ($e^- - h^+$), donde la energía

corresponde a la del gap más la energía cinética del excitón no ligado. Notar sin embargo que el estado no corresponde al de partículas libres ya que se trata de un estado no ligado tipo hidrogenoide, en donde la interacción dada por (1.33) sigue actuando.

En la figura 1.15 se muestra la equivalencia del modelo de una partícula (par e^-h^+ libres en sus respectivas bandas) y el modelo de dos partículas correlacionadas (excitón) para el estado fundamental [figura 1.15(i)] y un estado excitado [figura 1.15(ii)]. Es importante señalar que en el modelo de partícula independiente [figura 1.15(a)] el sistema e^-h^+ correlacionado no tiene representación y la interacción es simbólicamente incorporada mediante la unión de electrón y hueco por una flecha punteada.

En la representación de segunda cuantización es usual definir operadores de creación y destrucción para los electrones ($c_{\mathbf{k}_e}^\dagger$, $c_{\mathbf{k}_e}$) en la BC y huecos ($d_{\mathbf{k}_h}^\dagger$, $d_{\mathbf{k}_h}$) en la BV [67]. De la combinación de ambos, resultan los operadores de creación y destrucción de excitones. Por ejemplo el operador de creación de un excitón (B_{K,n_B}^\dagger) de momento \mathbf{K} y número cuántico n_B , se construye sumando sobre todos los posibles operadores de creación de pares e^-h^+ [56, 77]

$$B_{K,n_B}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \mathcal{X}_{K,n_B}^{k_e, k_h} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h) c_{\mathbf{k}_e}^\dagger d_{\mathbf{k}_h}^\dagger, \quad (1.35)$$

donde $\mathcal{X}_{K,n_B}^{k_e, k_h}$ son coeficientes relacionados con la función de onda del excitón. El hamiltoniano electrónico se reescribe en la representación de estos nuevos operadores excitónicos, y queda de la forma [61]

$$\mathcal{H}_{el} \rightarrow \mathcal{H}_X = \sum_{K, n_B} E_{K, n_B} B_{K, n_B}^\dagger B_{K, n_B}, \quad (1.36)$$

donde E_{K, n_B} es la energía del excitón en el estado $n_B = 1, 2, \dots$ y con impulso \mathbf{K} . Se puede demostrar que los B_{K, n_B}^\dagger conmutan como *bosones*, corregido por un término dependiente de la densidad de excitones [61, 78]. Por lo tanto a bajas excitaciones pueden ser descriptos con buena aproximación como partículas que obedecen la estadística de Bose (*cuasi-bosones*) [77, 80].

El Hamiltoniano de interacción dipolar dado por ec.(1.10) entre fotones y electrones, toma en la representación de operadores excitónicos la forma [62, 81]

$$\mathcal{H}_{R-X} = \sum_{k, s} \left[\frac{\Omega_{k, s}}{2} B_{k, s}^\dagger (a_k^\dagger + a_{-k}) + \text{h.c.} \right], \quad (1.37)$$

donde $\Omega_{k, s}$ corresponde al elemento de matriz ahora con estados excitónicos, y se han obviado los restantes índices (polarización del fotón, tipo de excitón, spin, etc.).

1.3.1. Excitones confinados en pozos cuánticos

En el caso de confinamiento electrónico en pozos cuánticos de materiales semiconductores, los efectos excitónicos también son importante. En el caso límite (para pozos muy angostos) se puede considerar una interacción del tipo coulombiana bidimensional (2D), que correlaciona a los electrones excitados y los huecos en la banda de valencia. El resultado será un estado ligado e^-h^+ del tipo hidrogenoide (ahora 2D), y la cuasi-partícula (excitón 2D) se podrá mover con simetría de traslación en forma perpendicular

a la dirección de confinamiento. La energías se verán modificadas de la siguiente forma

$$E_{X_{2D}}(n_B, \zeta, \mathbf{K}_{\parallel}) = E_{Gap} + E_{z,\zeta} + \frac{\hbar^2 |\mathbf{K}_{\parallel}|^2}{2 M_{\parallel}^*} + E_{n_B} \quad (1.38)$$

donde E_{Gap} es la energía del gap del material masivo, $E_{z,\zeta}$ es la componente adicional debido al confinamiento electrónico en z (expresión aproximada), $E_{n_B} = -Ry^*/(n_B + \frac{1}{2})$ con $n_B = 0, 1, 2, \dots$, y la parte cinética del CM se restringe al plano. Notar que la masa efectiva M_{\parallel}^* es también la correspondiente al plano.

Para semiconductores tipo zinc-blenda, el estado correspondiente al tope de la banda de valencia se encuentra degenerado. Las ramas degeneradas en este punto tienen “curvaturas” diferentes, por lo que dentro del marco del modelo de masas efectivas esto implica que huecos pertenecientes a una u otra rama tienen masas efectivas diferentes. La degeneración se rompe gracias al confinamiento electrónico y da lugar a dos tipos de huecos, que por su diferencia de masa efectiva se los llama huecos livianos (light-holes, LH) o huecos pesados (heavy-holes, HH). En consecuencia los dos tipos de huecos originan dos tipos de excitones: excitones livianos (formados por el hueco liviano y el electrón en la BC) y excitones pesados (formados por el hueco pesado y el electrón en la BC). Es usual utilizar la siguiente nomenclatura para referirse a excitones en sistemas confinados: por ejemplo E1-HH1(1s) indica el estado excitónico formado por el primer estado confinado en z del hueco pesado con el primer estado confinado electrónico en el estado excitónico hidrogenoide 1s. Análogamente E1-LH1(1s) para el hueco liviano.

1.4. Polaritones excitónicos en materiales masivos

Conceptualmente la absorción óptica por excitones es diferente a la visión de absorción en el marco de e^- y h^+ independientes. La conversión de un fotón en un excitón implica la conservación tanto de energía como del vector de onda, y esta condición ocurre en el punto en donde las relaciones de dispersión del fotón y del excitón se intersectan, es decir están degenerados como se muestra en la figura 1.16. La fundamental diferencia es que ahora, al tratarse de estados *discretos* que interactúan, la regla de oro de Fermi *no* es aplicable. En otras palabras, la imagen perturbativa de la interacción radiación–materia carece de validez, y el régimen cambia al denominado *régimen de acoplamiento fuerte*. Al estar acoplados por el término \mathcal{H}_{R-X} dado por (1.37), por pequeña que sea esta interacción, es necesario resolver el sistema de autovalores exactamente, se produce un desdoblamiento energético en el lugar de la degeneración, y consecuentemente existen nuevos autoestados que describen al sistema. Estos autoestados, fotón–excitón acoplados, son conocidos como *polaritones excitónicos*, o simplemente polaritones.

Si se analiza el caso ideal, al introducir el concepto de polaritón, la luz propagándose en el material *no* se absorberá, sino que sufrirá una conversión de fotón a excitón y viceversa con una frecuencia característica llamada frecuencia de nutación de Rabi.⁸ Para explicar la absorción de energía bajo este tratamiento, es necesario introducir mecanismos

⁸Llamada así por la analogía existente con el sistema con dos niveles atómicos en interacción con una fuente de luz monocromática [82].

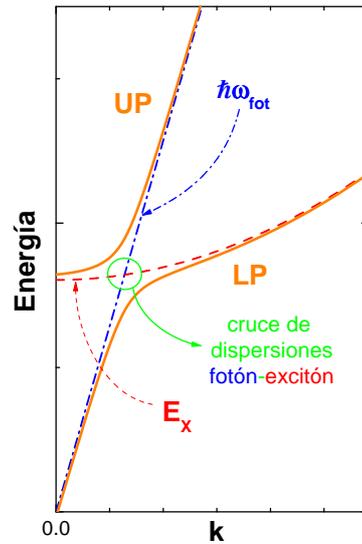


Figura 1.16: Relación de dispersión de los polaritones masivos. Se indican las relaciones de dispersión los estados de partícula libre (fotón y excitón). Se remarca el punto de intersección de ambas dispersiones, punto en el que se produce el desdoblamiento, dando lugar a los estados polaritónicos inferior (LP) y superior (UP).

de relajación de las nuevas cuasi-partículas. De no existir esta relajación, el polaritón se propagaría hasta la siguiente superficie donde se reconvierte en fotón para ser reemitido al exterior de la muestra. La relajación de los polaritones se dará principalmente vía su componente excitónica, y su vida media estará gobernada esencialmente por la de los excitones (τ_X) debida a interacciones disipativas con defectos de la red, impurezas, dispersión por fonones, etc. En la mayoría de los casos los efectos de amortiguamiento de los estados excitónicos son importantes, por lo tanto el acoplamiento fotón-excitón será débil, y la utilización de la descripción perturbativa dada por la ec.(1.12) es una excelente aproximación [79]. Los efectos polaritónicos se hacen importantes en cristales de ultra-alta pureza, donde los tiempos de vida de los excitones son largos comparado con la velocidad de reconversión (nutación). En estos casos se observan diferencias importantes en los espectros de absorción y luminiscencia que son asociados a un comportamiento polaritónico [59, 83].

Un punto no menor y muy complejo en el marco de polaritones, es la inclusión de efectos de superficie. La principal razón de ello proviene de la rotura de la simetría de translación. La componente k_z (perpendicular a la superficie) del fotón no se conserva al atravesar la superficie, por lo que encuentra dos posibles ramas polaritónicas en las cuales puede propagarse. Esta situación no está contemplada por las clásicas condiciones de contorno deducidas a partir de las ecuaciones de Maxwell, y es necesario introducir condiciones de contorno adicionales (ABC's: "additional boundary conditions" [59, 84–87]. Estas definen el comportamiento excitónico en cercanías de la superficie. Los resultados para los diferentes enfoques de las ABC's son muy diferentes, y no existe hasta el momento un criterio unificado en su determinación.

Capítulo 2

Proceso Raman mediado por polaritones

Como hemos discutido en la (Sec.§1.1.2) el proceso Raman usual de dispersión de luz por fonones ópticos es mediado por estados electrónicos intermedios [15, 88, 89]. La descripción usual del proceso en materiales masivos semiconductores y en estructuras confinadas (QW, dots, etc.) corresponde a un proceso secuencial de tres etapas que involucra la creación de estados excitónicos de interbanda virtuales, la dispersión inelástica de estos estados por vibraciones de la red, y finalmente la recombinación acompañada por la emisión del fotón dispersado. En este marco, la sección eficaz del proceso se realiza por medio de un proceso de perturbaciones de *tercer* orden (segundo orden en interacción radiación-materia, y primer orden en electrón-fonón).

Sin embargo como también hemos visto en la sección anterior, la luz estrictamente no se propaga en el interior de los materiales semiconductores de alta pureza como un campo electromagnético puro, sino que lo hace como partículas compuestas denominadas polaritones, siendo estos efectos esencialmente importantes para fotones con energías cercanas a los estados excitónicos discretos[90]. En el marco polaritónico, es decir, teniendo en cuenta estos autoestados, el proceso de dispersión inelástico es *conceptualmente* diferente: debe incorporar la transformación del fotón en la superficie del sólido a un estado polaritónico conservando energía y vector de onda. Este estado es el que se propaga en el interior de la muestra, y es consecuentemente susceptible a sufrir el proceso de dispersión inelástica por las vibraciones de la red hacia otro estado polaritónico. Este estado polaritónico se propaga en el sólido, y puede eventualmente en la superficie del material ser convertido (transmitido) hacia el exterior como fotón dispersado, nuevamente conservando energía y vector de onda [62, 87, 91–94]. La principal diferencia entre la descripción usual y la polaritónica es que la interacción radiación-materia debe ser tenida en cuenta *exactamente*. Consecuentemente el proceso, que en la descripción excitónica es de tercer orden, se reduce a un proceso de *primer* orden de perturbaciones, teniendo adicionalmente en cuenta la conversión a polaritón de los fotones y viceversa en las superficies de la muestra.

La dispersión Brillouin¹ resonante con estos estados polaritónicos ha mostrado ser una

¹Dispersión inelástica de luz por fonones acústicos

técnica muy adecuada para el estudio de los fenómenos de interacción fuerte excitón-fotón en semiconductores masivos, y en especial muy apropiada para derivar la dispersión polaritónica [20, 95–98]. Esto se debe a la dispersión lineal de las excitaciones acústicas, lo cual conduce a una dependencia del corrimiento del pico de Brillouin con la energía del láser. Esta dependencia en energía básicamente “mapea” las ramas polaritónicas [96, 97].

Por el contrario, la dispersión Raman por fonones ópticos es esencialmente diferente, ya que las excitaciones vibracionales ópticas prácticamente no tienen dispersión para vectores de onda pequeños. Consecuentemente resulta que el espectro Raman por fonones ópticos no da lugar a corrimientos en función de la energía del láser, como ocurre con los fonones acústicos, sino que la participación de los polaritones excitónicos en el proceso de dispersión inelástica de luz está escondida más sutilmente dentro de la intensidad del pico Raman resonante. En definitiva, resulta que para sólidos masivos, los perfiles de resonancia Raman son bien descritos dentro del modelo de excitones que incluyen estados tanto discretos como continuos, sin la necesidad real de depender de los efectos polaritónicos.[62, 81, 91, 92, 99, 100] Esta situación es radicalmente diferente en microcavidades semiconductores con pozos cuánticos (QW’s) en el interior [101, 102]. En estas estructuras tanto la componente z de la función de onda de los excitones del QW como la de los fotones de cavidad están confinadas. La componente del vector de onda paralela a la superficie (k_{\parallel}) es conservada en la transmisión del fotón hacia el interior de la cavidad, implicando que cualquier fotón del exterior se acopla a uno y sólo un modo polaritónico de igual k_{\parallel} e igual energía. Una inmediata y cualitativa diferencia con los materiales masivos es que el espectro óptico está caracterizado por un gap polaritónico que se encuentra en el rango de $\sim 3\text{--}25\text{ meV}$ en microcavidades semiconductores, y que puede llegar hasta $\sim 160\text{ meV}$ en estructuras orgánicas [103]. Además, en microcavidades tanto el acoplamiento excitón-fotón, como las fuerzas excitónica y fotónica pueden ser controladas por parámetros externos o por el diseño propio de la muestra. Finalmente, como cuestión adicional, las “condiciones de contorno adicionales” (ABCs) (ver Sec.§1.4 esenciales en bulk [84], no son requeridas reduciendo la incertidumbre del proceso microscópico involucrado.

Son sólo algunos pocos los trabajos sobre Raman resonante en microcavidades semiconductoras que han sido publicados con anterioridad a esta Tesis [11, 16–19]. En la Ref.[16] marcadas diferencias en la dependencia angular de la intensidad Raman resonante en los regímenes polaritónico y fotónico puro [11] han provisto de evidencia de la participación de polaritones (en oposición a excitones desacoplados) en el proceso de resonante de dispersión. Tribe *et al.* [17], por otro lado, han realizado experimentos de dispersión Raman en resonancia simple tipo entrante y saliente (“ingoing” y “outgoing”) de polaritones de cavidad. Un aspecto interesante que fue mostrado es que una amplificación por resonancia mucho menor fue observada para el estado polaritónico superior, en comparación con el estado polaritónico inferior, implicando la importancia de la pérdida de coherencia en el proceso de dispersión Raman. Recientemente, Stevenson *et al.* [19] informaron observaciones de dispersión mediada por excitones desacoplados en microcavidades en el régimen de acoplamiento fuerte, lo cual es consistente con la

dependencia angular de la dispersión mediada por polaritones reportada en la Ref.[16]. Estos estudios fueron realizados todos en cavidades basadas en semiconductores del tipo III-V en los que los efectos polaritónicos son relativamente pequeños. Por otro lado, un sólo estudio preliminar de la dependencia de la intensidad Raman con el “detuning” fotón-excitón en experimentos de resonancia simple en cavidades ópticas del tipo II-VI, materiales con efectos polaritónicos marcadamente mayores, ha sido informado en la Ref.[18].

El estudio de la dispersión Raman en cavidades semiconductoras es interesante ya que, en contraposición a lo que ocurre en materiales masivos, una descripción utilizando el marco polaritónico es esencial en el caso de las cavidades. Las cavidades proporcionan un sistema “modelo” sumamente interesante mediante el cual es posible estudiar e investigar los fundamentos de la dispersión inelástica de luz en un régimen con acoplamiento fuerte. Como interés adicional de estos sistemas, en este tipo de muestras es posible modificar y controlar con gran flexibilidad la interacción y el acoplamiento entre excitones y fotones, así como sintonizar las componentes excitónica y fotónica de los estados polaritónicos involucrados por medio de parámetros externos y por medio de la ingeniería y el diseño de las muestras.

Este capítulo está estructurado de la siguiente forma: primero presentaremos brevemente el sistema de polaritones-excitónicos de cavidad, presentando un modelo simple para describir los estados polaritónicos. A continuación se mostrarán algunos ejemplos de sistemas reales, mostrando el grado de manipulación que se puede lograr en estos sistemas por medio del diseño adecuado de las estructuras. Una vez presentados los conceptos, se presentará un modelo sencillo para la descripción del proceso de dispersión Raman debido a fonones ópticos, mediado por polaritones de cavidad, tema que es el eje central de este capítulo. Se presentarán los resultados experimentales obtenidos para muestras basadas en semiconductores del tipo II-VI. Y por último, se mostrarán dos lineamientos que permiten incorporar en la descripción del proceso de dispersión inelástica los efectos de vida media finita de los estados polaritónicos intermediarios.

2.1. Polaritones de cavidad

En una cavidad óptica de alto ‘Q’, el modo aislado de cavidad tiene una dispersión muy bien determinada, y su vida media (cuanto tiempo un fotón queda confinado en la cavidad), está básicamente definida por la reflectividad de los espejos (DBR). Si este modo de cavidad² se encuentra en resonancia con un estado excitónico, o en cercanías de uno, en forma similar a lo que ocurre en el caso bulk, los excitones y fotones interactúan fuertemente. Nuevamente el resultado de esta interacción fuerte son “nuevos” autoestados mixtos, caracterizados por oscilaciones de Rabi entre los estados excitónico y fotónico. Para diferenciarlos del caso bulk se los denomina *polaritones de cavidad*. En una visión estacionaria, este fenómeno se manifiesta por el desdoblamiento (Rabi-splitting o Rabi-

²Recordar que está caracterizado por su campo eléctrico confinado y amplificado.

gap) entre los nuevos modos, proporcional a la fuerza de interacción excitón–fotón.

Los efectos polaritónicos para caso de un QW aislado están ausentes. La razón de esto se adscribe a la no conservación del vector de onda en la dirección de confinamiento excitónico (z), lo cual permite el acoplamiento de los excitones de QW con un continuo de estados fotónicos (para diferentes k_z), originando una vida media radiativa intrínseca y un consecuente decaimiento o desfase de los estados excitónicos de la muestra. Sin embargo, para el caso de QW's dentro de una cavidad óptica, se recupera el caso bulk (con estados polaritónicos bien definidos). Esto es así, gracias al fuerte confinamiento en z también de los fotones de dentro de la cavidad. El estado excitónico del QW con un vector de onda en el plano (k_{\parallel}) bien definido, puede acoplarse únicamente con fotones de cavidad cuyo vector de onda en z se encuentran también confinado y que tienen el mismo k_{\parallel} . De esta manera, un estado excitónico puede acoplarse uno a uno *solamente* con fotones del mismo k_{\parallel} . El fuerte confinamiento y la amplificación del campo eléctrico tienen como consecuencia una amplificada interacción entre los fotones y excitones bidimensionales, la cual puede exceder la tasa de decaimiento de los excitones y fotones de cavidad separadamente, de manera que se recuperan las condiciones para la existencia de acoplamiento fuerte y por lo tanto los efectos polaritónicos.

2.1.1. Modelo de autoestados “perfectos”

Por el hecho de que para un QW en una cavidad un estado excitónico de un dado k_{\parallel} sólo se acopla con un fotón del mismo k_{\parallel} , la imagen sencilla de los polaritones delineada en §1.4 es igualmente aplicable al caso de polaritones de cavidad. El modelo elemental presentado a continuación, que no incluye las vidas medias de los estados, captura lo esencial de la física y puede ser resuelto exactamente, obteniendo simples y útiles expresiones para las funciones de onda de los polaritones en función del “detuning”. Los estados que están involucrados ahora son: el estado fotónico de cavidad y el estado excitónico del QW dentro de la cavidad con el mismo k_{\parallel} cuyos grados de libertad en la dirección de confinamiento están restringidos, y se acoplan mediante la interacción radiación–materia [101, 104].

El Hamiltoniano del sistema considera en esta descripción simple básicamente tres elementos para describir el problema fotón–excitón, y es de la forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_X + \mathcal{H}_{R-M} = \sum_k \mathcal{H}_k = \sum_k \left[\mathcal{H}_k^R + \mathcal{H}_k^X + \mathcal{H}_k^{R-M} \right], \quad (2.1)$$

donde los subíndices R y X corresponden a los hamiltonianos de partícula libre fotón y excitón respectivamente, y el subíndice $R - M$ al de interacción radiación–materia (fotón–excitón). La parte fotónica \mathcal{H}_k^R corresponde a los estados que describen al modo fotónico de cavidad (F_c) para *un* k_{\parallel} determinado, y su Hamiltoniano no interactuante toma la siguiente forma, en función de sus operadores de creación y destrucción (a_k^\dagger y a_k respectivamente)

$$\mathcal{H}_k^R = \hbar \omega_{c,k} \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right), \quad (2.2)$$

donde $\omega_{c,k}$ es la dispersión dada por la expresión (1.32).³

³Por simplicidad se obviarán en adelante la contribución de los términos constantes irrelevantes (p.ej. ‘1/2’ en la ec.(2.2)).

La parte excitónica \mathcal{H}_k^X , describe únicamente aquellos estados excitónicos X_s de los pozos cuánticos (QWs) dentro de la cavidad, que interactúan fuertemente con el modo fotónico (F_c) de igual vector de onda paralelo al plano k_{\parallel} . Y en función de sus operadores de creación y destrucción ($B_{k,s}^{\dagger}$ y $B_{k,s}$ respectivamente) se representa como

$$\mathcal{H}_k^X = \sum_s E_{k,s}^X B_{k,s}^{\dagger} B_{k,s} , \quad (2.3)$$

donde $E_{k,s}^X$ representa la energía del estado excitónico, y s indica el estado cuántico (p.ej.: 1s, 2s, etc.). Como sólo tendremos en cuenta un número finito (s_M) de estados interactuantes excitónicos en el sistema, $s = 1, \dots, s_M$.

Por último, \mathcal{H}_k^{R-M} representa la interacción de estos estados excitónicos (X_s) y el modo de cavidad (F_c), y es el término responsable de mezclar estos $s_M + 1$ estados. Es suficiente considerar simplemente la forma dipolar [ver ec.1.37], y resulta de la forma[62, 81, 99, 104]

$$\mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M} = \sum_s \left[\frac{\Omega_{k,s}}{2} B_{k,s}^{\dagger} (a_k^{\dagger} + a_{-k}) + \text{h.c.} \right] , \quad (2.4)$$

donde $\frac{\Omega_{k,s}}{2}$ es el elemento de matriz dipolar excitón-fotón [104] que tiene en cuenta el confinamiento en la dirección z (epitaxial) tanto del fotón en la cavidad como de los excitones en los pozos cuánticos, y que depende del estado interno del excitón (si es 1s, 2s etc.). En lo que sigue se desprecian los términos que no conservan el número de bosones ($B_{k,s}^{\dagger} a_k^{\dagger}$, etc.). Estos pueden ser incluidos sin mayores complicaciones [105], pero su efecto es pequeño para las energías y condiciones experimentales de baja potencia de excitación.

Siendo cuadrático en los operadores, es posible diagonalizar el hamiltoniano \mathcal{H}_k formalmente mediante una transformación unitaria del tipo Bogoliubov [62, 67] definiendo nuevos operadores bosónicos de creación-destrucción ($p_{\nu,k}^{\dagger}$, $p_{\nu,k}$) que cumplen con la ecuación de movimiento

$$\left[\mathcal{H}_k , p_{\nu,k}^{\dagger} \right] = E_{k,\nu} p_{\nu,k}^{\dagger} . \quad (2.5)$$

Los nuevos operadores *polaritónicos* están relacionados con los operadores no interactuantes, mediante la combinación lineal

$$p_{\nu,k}^{\dagger} = A_F^{\nu,k} a_k^{\dagger} + \sum_s A_{X_s}^{\nu,k} B_{k,s}^{\dagger} , \quad (2.6)$$

siendo $A_F^{\nu,k}$ la componente fotónica y $A_{X_s}^{\nu,k}$ la correspondiente componente excitónica tipo X_s del polaritón de la rama ν y momento en el plano k .

El Hamiltoniano de la ec.(2.1) representado en función de estos nuevos operadores tiene la forma diagonal [62, 90, 105]

$$\mathcal{H}_k = \sum_{\nu} E_{k,\nu} p_{\nu,k}^{\dagger} p_{\nu,k} . \quad (2.7)$$

Es conveniente, para aliviar la notación y por lo que se discutirá en secciones siguientes, definir un set de operadores generales β^{\dagger} de manera que ec.(2.6) se reescriba como

$$p_{\nu,k}^{\dagger} = \sum_{\ell} A_{\ell}^{\nu,k} \beta_{k,\ell}^{\dagger} , \quad (2.8)$$

donde $\ell = 1, \dots, s_M + 1$, y $\beta_{k,\ell}^\dagger$ será a_k^\dagger o $B_{k,s}^\dagger$ según corresponda. Como debe ocurrir en una transformación unitaria, se cumplen las condiciones de orto-normalización de los elementos de la matriz “cambio de base”

$$\sum_{\ell} (A_{\ell}^{\nu,k})^* A_{\ell}^{\nu',k} = \delta_{\nu\nu'} \quad y \quad \sum_{\nu} (A_{\ell}^{\nu,k})^* A_{\ell'}^{\nu,k} = \delta_{\ell\ell'} . \quad (2.9)$$

En resumen, los autoestados polaritónicos del sistema acoplado serán $|\lambda_{k,\nu}\rangle$, y cumplen con

$$\mathcal{H}_k |\lambda_{k,\nu}\rangle = E_{k,\nu} |\lambda_{k,\nu}\rangle , \quad E_{k,\nu} = \hbar\omega_{k,\lambda_{\nu}} , \quad (2.10)$$

$$|\lambda_{k,\nu}\rangle = A_F^{\nu,k} |F_c\rangle + \sum_s A_s^{\nu,k} |X_s\rangle = \sum_{\ell} A_{\ell}^{\nu,k} \beta_{k,\ell}^\dagger |0\rangle = p_{\nu,k}^\dagger |0\rangle , \quad (2.11)$$

$$\sum_{\ell} |A_{\ell}^{\nu,k}|^2 = 1 . \quad (2.12)$$

Sistema de dos estados (fotón de cavidad y estado excitónico $1s$):

A continuación se ejemplificará este procedimiento aplicado a un sistema simple en el que interactúan el fotón de cavidad y un estado excitónico (por ejemplo el $1s$). Este es un caso muy sencillo, y cabe destacar que es de interés ya que es muy frecuente en sistemas de cavidades reales. El espacio de Hilbert del sistema puede ser representado para un determinado k_{\parallel} por la base $\{|F_c\rangle, |X_{1s}\rangle\}$, donde el estado “fotón de cavidad” es $|F_c\rangle = a_{k_{\parallel}}^\dagger |0\rangle$ y el “estado excitón de QW” es $|X_{1s}\rangle = B_{k_{\parallel},1s}^\dagger |0\rangle$. Según esta base el hamiltoniano ec.(2.1) para ese k_{\parallel} puede representarse en forma matricial como

$$H_{k_{\parallel}} = \begin{pmatrix} \hbar\omega_c & \frac{\Omega_{F-1s}}{2} \\ \frac{\Omega_{F-1s}^*}{2} & E_{1s} \end{pmatrix} . \quad (2.13)$$

La energía ω_c corresponde a la dispersión del modo de cavidad (dado por la ec.1.32), E_{1s} es la del estado excitónico X_{1s} del QW, y se han obviado los subíndices k_{\parallel} . Diagonalizando el sistema, los autovalores de energía son de la forma [82, 106]

$$E_{(LP)}^{UP} = \frac{1}{2} \left[\hbar\omega_c + E_{1s} \pm \sqrt{\delta_{F-1s}^2 + \Omega_{F-1s}^2} \right] , \quad (2.14)$$

donde se define el “detuning” fotón–excitón como

$$\delta_{F-1s} = \hbar\omega_c - E_{1s} . \quad (2.15)$$

En este caso, como es de esperar, resultan dos ramas $\nu = UP, LP$: La rama polaritónica superior UP (“upper polariton”) y la inferior LP (“lower polariton”). Las relaciones de dispersión correspondientes, resultantes del acoplamiento se muestran en el esquema de la Fig.2.1 como función de k_{\parallel} . Mediante las líneas punteadas se indican las dispersiones de los estados libres (no interactuantes): excitón de QW (guiones) y fotón de cavidad (guiones–puntos). Como se deduce a partir de la ec.(2.14), la separación $\Delta_{k_{\parallel}} = E_{UP} - E_{LP}$ de los modos es mínima exactamente en $\delta_{F-1s}(k_{\parallel}) = 0$, y su separación en esta condición es igual a la energía de acoplamiento Ω_{F-1s} o “Rabi-splitting”.

Los autoestados $|\lambda_{UP}\rangle = p_{UP}^\dagger |0\rangle$ y $|\lambda_{LP}\rangle = p_{LP}^\dagger |0\rangle$ que diagonalizan ec.(2.13) resultan de la forma[82, 106]

$$\begin{aligned} |\lambda_{UP}\rangle &= A_F^{UP} |F_c\rangle + A_{X_{1s}}^{UP} |X_{1s}\rangle \\ |\lambda_{LP}\rangle &= A_F^{LP} |F_c\rangle + A_{X_{1s}}^{LP} |X_{1s}\rangle, \end{aligned}$$

donde las componentes fotónica y excitónica de cada rama están dadas por los coeficientes que definen la combinación lineal ec.(2.6), y resultan

$$\begin{aligned} A_F^{UP} &= A_{X_{1s}}^{LP} = \frac{\delta_{F-1s} + \sqrt{\delta_{F-1s}^2 + \Omega_{F-1s}^2}}{\mathcal{N}}, \\ A_F^{LP} &= -A_{X_{1s}}^{UP} = \frac{\Omega_{F-1s}}{\mathcal{N}}, \\ \mathcal{N}^2 &= \left[\delta_{F-1s} + \sqrt{\delta_{F-1s}^2 + \Omega_{F-1s}^2} \right]^2 + \Omega_{F-1s}^2. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Como veremos más adelante, es útil y usual definir las componentes de *fuerza* (“strength”) para referirse al carácter (fotónico o excitónico) de cada rama. Esta fuerza se define como el módulo cuadrado de la proyección del estado polaritónico sobre el de partícula libre.

$$\begin{aligned} S_F^\nu &= |\langle F_c | \lambda_\nu \rangle|^2, & S_{X_s}^\nu &= |\langle X_s | \lambda_\nu \rangle|^2 \\ S_F^\nu &= |A_F^\nu|^2, & S_{X_s}^\nu &= |A_{X_s}^\nu|^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

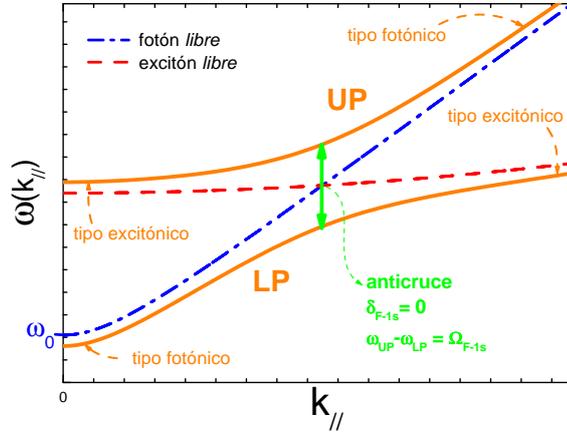


Figura 2.1: Relación de dispersión con $k_{||}$ de los polaritones de cavidad (UP: rama superior polaritón y LP: rama inferior). Las curvas entrecortadas son las correspondientes a fotón de cavidad libre y excitón libre. Está indicado el comportamiento asintótico de cada una de las ramas. El punto donde ambas curvas “libres” se cruzan es el de detuning nulo ($\delta_{F-1s} = 0$), y es aquí donde está marcado el Rabi-splitting.

Para detuning (δ_{F-1s}) grandes, los modos polaritónicos conservan propiedades similares a los modos desacoplados, pero en cercanías de la degeneración de los modos desacoplados, los modos polaritónicos tienen un carácter fuertemente mezclado y desdoblado (como se muestra en la figura 2.1). De hecho exactamente cuando $\delta_{F-1s} = 0$, para este sistema de dos estados, las fuerzas son todas iguales a $S_\nu^F = S_\nu^{X_{1s}} = \frac{1}{2}$. Esto es así ya que ambas ramas tienen la mismas componentes fotónica y excitónica. Como está indicado en Fig.2.1, para $\delta < 0$ ($\hbar\omega_c < E_{1s}$) en el caso de la rama polaritónica superior (UP) resulta $S_{UP}^F < S_{UP}^{X_{1s}}$. Por el contrario para detuning positivo $\delta_{F-1s} > 0$ ($\hbar\omega_c > E_{1s}$) el

comportamiento se revierte siendo $S_{UP}^F > S_{UP}^{X_{1s}}$, y consecuentemente al aumentar δ_{F-1s} la rama UP adquiere un carácter fotónico (*tipo fotónico*). El caso de la rama inferior (LP) es complementario y ocurre lo opuesto.

2.1.2. Observaciones experimentales y detalles de diseño

Apartándonos por un momento del marco teórico, mostraremos algunos ejemplos experimentales de cavidades que presentan un régimen de acoplamiento fuerte excitón-fotón, y se discutirán algunos detalles experimentales y de diseño de las muestras. La esencial y principal diferencia con el caso bulk, es que los muchos parámetros que originan el acoplamiento y la aparición de los efectos polaritónicos son controlables “externamente”. Como mostraremos a continuación esto se logra por medio de la elección de los materiales, el diseño propio de las cavidades, y la elección de los métodos y condiciones experimentales.

Por un lado, como ya hemos mostrado en el capítulo §1.2.2, el modo de cavidad puede ser sintonizado variando la posición del spot y del punto de observación sobre la muestra, en cavidades crecidas con un gradiente (en forma de cuña), o bien realizando experimentos en función del ángulo, aprovechando la dispersión del modo de cavidad con el vector de onda en el plano k_{\parallel} . Por otro lado, la energía del estado excitónico confinado en el QW, puede modificarse ya sea cambiando el ancho del pozo, o mediante la aplicación de campos externos, tanto eléctricos como magnéticos[102].

Otro aspecto importante, es que el acoplamiento está básicamente determinado por la fuerza de oscilador entre excitones y fotones [ver ec.(2.4)], la amplitud del campo eléctrico confinado dentro de la cavidad,⁴ la cantidad de pozos cuánticos dentro de la cavidad, y la superposición espacial del campo eléctrico confinado y los QW presentes dentro de la cavidad. Esto permite, a través del diseño, controlar tanto la magnitud del acoplamiento como las vidas medias de los fotones y excitones involucrados.

A diferencia del caso “bulk”, las consecuencias sobre las propiedades ópticas son dramáticas, gracias a la modificación en la densidad de estados de las cuasipartículas y sus funciones de onda. El cambio más evidente, es la aparición del “Rabi-splitting”, donde las dispersiones para un k_{\parallel} de los fotones y excitones no interactuantes tendrían una degeneración energética. Este desdoblamiento se ve reflejado como un anticruce entre los modos, en lugar de un cruce como ocurriría en el caso *no* acoplado o sobre-amortiguado. Este anticruce se observa muy bien en cavidades planares en experimentos en los cuales es sintonizando el modo de cavidad, midiendo la luminiscencia emitida por los QW’s, o la reflectividad[9, 101, 102].

En las figura 2.2-2.3 se comparan dos muestras, que servirán para ilustrar el grado de “manipulación por diseño” de los efectos mencionados. Ambas muestras basadas en semiconductores del tipo III-V, fueron crecidas con excepcional calidad. Los detalles de las estructuras pueden verse en el apéndice §A.1. En la figura 2.2(a) se muestra el perfil de índices de refracción de la muestra 79A49 en función de la dirección epitaxial (z). Esta es una cavidad λ de GaAs, en cuyo centro se ubica un único pozo cuántico de $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$. Superpuesto al perfil, se muestra el modulo cuadrado del campo

⁴“regulado” por el diseño de los DBRs

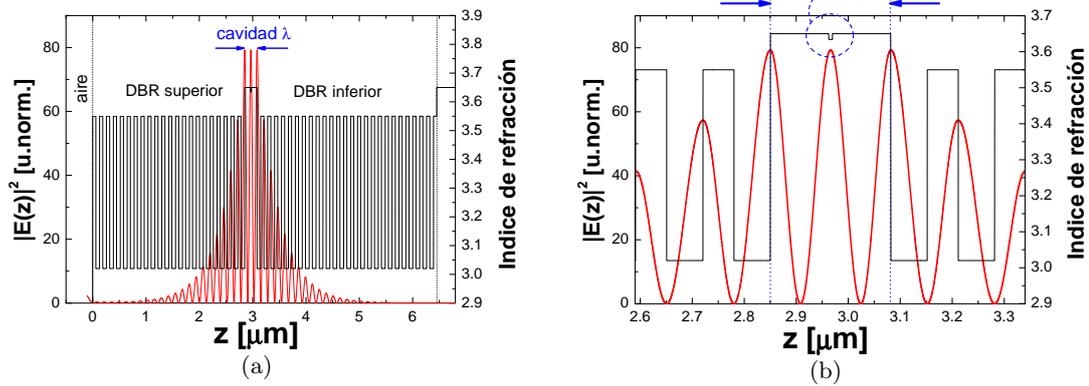


Figura 2.2: (a) Perfil del módulo cuadrado del campo eléctrico correspondiente al modo confinado calculado para la cavidad 79A49, en función de la dirección de crecimiento epitaxial z . Superpuesto se muestra el perfil de índices de refracción. En (b) se muestra un detalle de la región de la cavidad. Se indica el pozo cuántico único (SQW) ubicado exactamente en el antinodo del campo eléctrico.

eléctrico ($|E(z)|^2$), calculado para la energía del modo confinado. En la figura 2.2(b) se aprecia un acercamiento restringido a la región del modo de cavidad. Como puede verse, el pozo cuántico (SQW) se encuentra centrado en el antinodo de la cavidad, lugar en el cual el campo eléctrico es mayor. Consecuentemente como hemos visto en §1.1 la interacción R-M, que es proporcional al campo eléctrico, es incrementada un factor ~ 9 .

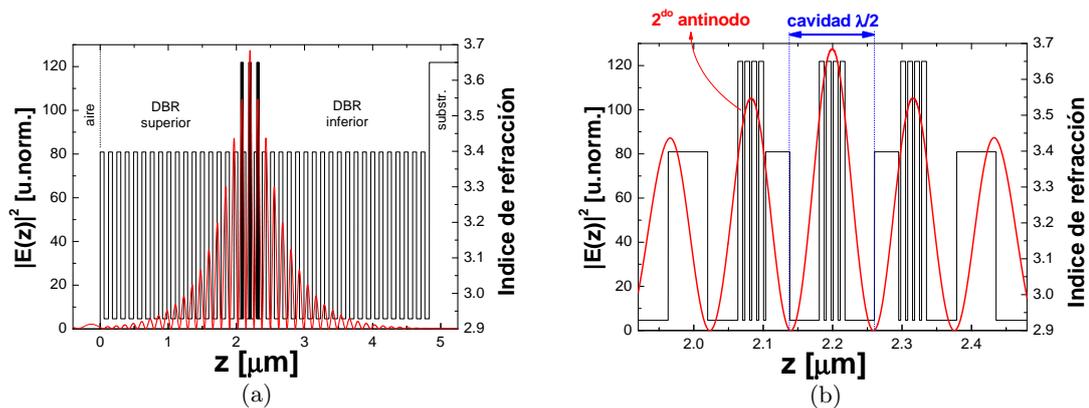


Figura 2.3: (a) Perfil del módulo cuadrado del campo eléctrico correspondiente al modo confinado calculado para la cavidad COG12, en función de la dirección de crecimiento epitaxial z . Superpuesto se muestra el perfil de índices de refracción. En (b) se muestra el acercamiento de la región de la cavidad. Se observa el grupo de cuatro pozos cuánticos centrados en la cavidad en el antinodo central, y dos grupos de cuatro pozos cuánticos ubicados en los dos antinodos secundarios.

Otro ejemplo de ingeniería de microcavidades ópticas con acoplamiento fuerte es el mostrado en la figura 2.3. Esta cavidad (muestra COG12) es una estructura diseñada

para presentar un acoplamiento polaritónico extremadamente fuerte y eficiente. Esto se logra, por un lado aumentando el número de pozos cuánticos en el interior de la cavidad, y por otro añadiendo QWs adicionales en los antinodos del campo eléctrico ubicado en el DBR, para aumentar más aún la interacción. Su perfil de índices de refracción en función de z se muestra en la figura 2.3(a), en conjunto con el correspondiente cálculo de $|\mathbf{E}(z)|^2$. En figura 2.3(b), se observa claramente la posición de los QW centrados en la cavidad, y los 4 pozos de GaAs ubicados a la derecha e izquierda de la cavidad. Esta muestra explota al máximo la interacción R-M.

Como fuera explicado en Sec. §1.2.2, todas las cavidades fueron crecidas con un gradiente en el espesor, permitiendo analizar el comportamiento de los modos de estas cavidades que presentan régimen de acoplamiento fuerte mediante experimentos de luminiscencia, cambiando la energía del modo fotónico de cavidad variando la posición del spot sobre la muestra. Estos experimentos se realizan en colección normal a la superficie. En la figura

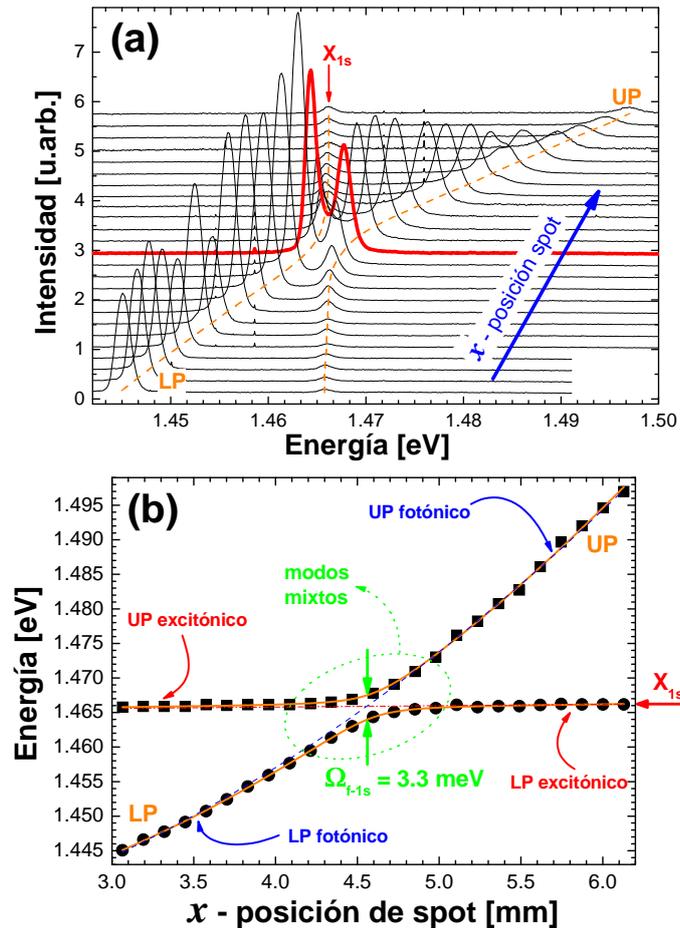


Figura 2.4: (a) Espectros de luminiscencia de la cavidad 79A49 a $T=77$ K, variando la posición x del spot sobre la muestra. El espectro de mínimo acercamiento entre los modos es indicado con trazo grueso. Las líneas punteadas son una guía que indica la posición de los modos superior (UP) e inferior (LP). (b) Dispersión de los modos en función de la posición, derivado de los espectros mostrados en (a). Se indica el carácter fotónico/excitónico de los modos.

2.4(a) se muestra la secuencia de espectros de fotoluminiscencia para diferentes posiciones adquiridos para la muestra 79A49 a $T = 77 K$. Como se puede ver, inicialmente se observan dos picos, uno en $\sim 1.445 eV$ correspondiente al modo de cavidad y el otro en $\sim 1.466 eV$ a la energía del estado excitónico (X_{1s}) del pozo de $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$. Es notable como al modificar la posición de observación, el modo de cavidad aumenta su energía, acercándose a la energía del excitón ($E_{X_{1s}}$). Si embargo, llega hasta un punto de acercamiento máximo (indicado por el espectro de trazo grueso), luego del cual el pico asignado inicialmente al excitón comienza a desplazarse hacia mayores energías. Esto es aún más claro cuando se grafica la evolución de la energía de estos picos en función de la posición [figura 2.4(b)]. Como se observa, el anticruce se produce en $x \sim 4.6 mm$, justo para detuning cero ($\delta_{F-1s} = 0$), en donde la distancia entre modos es mínima, y proporcional a la energía de acoplamiento. Este típico comportamiento de *anticruce* caracteriza las cavidades que presentan acoplamiento fuerte. Otro aspecto que es característico en este tipo de cavidades (en este régimen), es el comportamiento de la intensidad de la luminiscencia en cercanías de estos anticruces. Como puede observarse en la figura 2.4(a), es notable como el modo polaritónico inferior (LP: lower polariton) pierde rápidamente intensidad luego del anticruce. Por el contrario el modo superior (UP: upper polariton) aumenta su intensidad al acercarse al anticruce, produciéndose una especie de “transferencia de intensidad”.

El mismo experimento para la muestra de acoplamiento muy fuerte (COG12) se muestra en las figuras 2.5(a) y 2.5(b). Como se puede ver, los efectos de anticruce son mucho más intensos que en el caso de la muestra anterior. Esto claramente se ve en la forma en la que se desplazan los modos a medida que se mueve el spot, y en el hecho de que el desdoblamiento [2.5(a): curva de trazo grueso] es mucho mayor. Como consecuencia el modo de menor energía se “detiene” mucho más rápido al desplazarse el spot sobre las muestras. De modo contrario ocurre con el modo superior, que “siente” la presencia del acercamiento del modo inferior mucho antes, y hace que se desplace hacia mayores energías. El desdoblamiento entre los modos corresponde a $\Omega \simeq 3.3 meV$ para la primer muestra (79A49), y es mucho mayor para el caso de la segunda muestra (COG12), de $\Omega \simeq 14.8 meV$.

Las curvas que se muestran en las 2.4(b) y 2.5(b) con trazo grueso corresponden al ajuste de los modos polaritónicos, utilizando el modelo descrito al principio de esta sección, utilizando las expresiones ec.(2.14). Es conveniente recordar que en estos experimentos la dependencia con detuning está dada a través de la posición del spot x sobre la muestra. Las dispersiones correspondientes a los modos *no* interactuantes en ec.(2.14) tienen una dependencia con x adicional al vector de onda en el plano (recordar que para estos experimentos $k_{\parallel} \simeq 0$). Las curvas correspondientes a los modos *no* interactuantes en función de la posición fueron modelados mediante curvas parabólicas. El modo de fotón de cavidad libre [$E_F(x) = \hbar\omega_c(x)$], se muestra con curva de punto-guión, y el de excitón libre [$E_{X_{1s}}(x)$] con trazo entrecortado. Como se observa, el ajuste según este modelo es sobresaliente. Notar la leve pendiente que presenta las curvas de excitón libre (trazo entrecortado) al incrementar x , especialmente en la segunda muestra (COG12). Esto se debe al leve pero continuo cambio en el ancho de los pozos al cambiar x , que al igual que los DBRs presenta un leve gradiente de espesor a lo largo de la muestra debido a la técnica

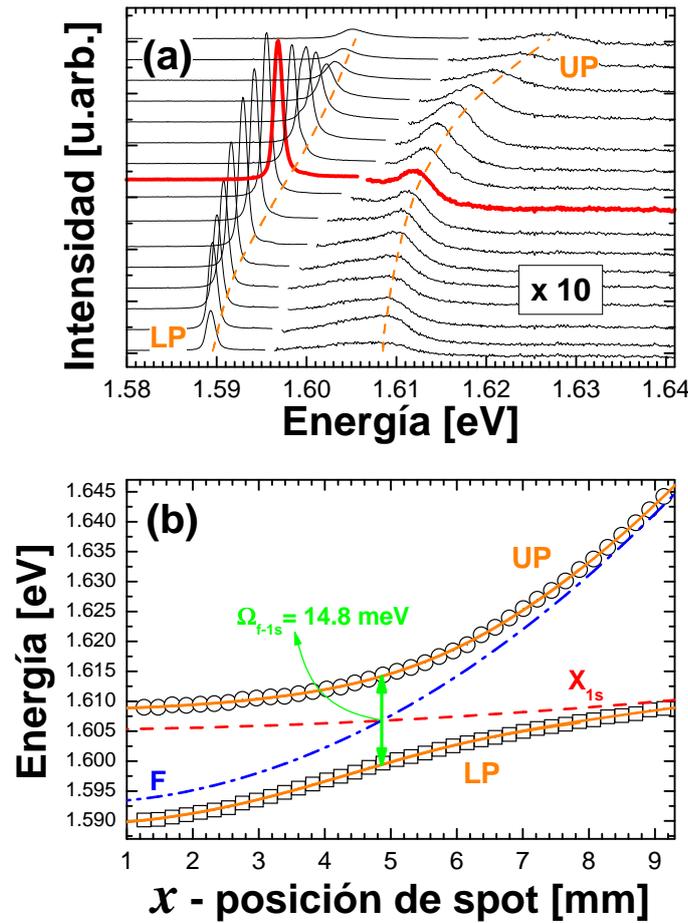


Figura 2.5: (a) Espectros de luminiscencia de la cavidad COG12 a $T=77$ K, variando la posición x del spot sobre la muestra. El espectro de mínimo acercamiento entre los modos es indicado con trazo grueso. Las líneas punteadas son una guía que indica la posición de los modos superior (UP) e inferior (LP) (b) Dispersión de los modos en función de la posición, derivado de los espectros en mostrados en (a). Las curvas (trazo continuo) indicadas por UP y LP corresponden al ajuste realizado mediante el modelo de dos estados Y las curvas indicadas por F y X_{1s} (líneas punteadas) indican la dispersión de los modos no interactuantes fotónico y excitónico, respectivamente.

de crecimiento utilizada.

En el primer caso (Fig. 2.3), podemos observar que las dispersiones “libres” se superponen a las curvas polaritónicas hacia ambos lados del anticruce, lo cual indica que el grado de acoplamiento en estos extremos es baja, y cada uno de los modos tiene propiedades muy fotónicas o muy excitónicas según corresponda. En el caso de la segunda muestra [figura 2.5(b)] es un poco diferente, ya que debido a la gran fuerza de acople, inclusive lejos del anticruce los modos todavía conservan un carácter mezclado (las curvas de partícula libre no llegan a superponerse a las polaritónicas).

Para establecer una comparación más gráfica de la evolución del carácter de los modos polaritónicos en forma independiente de cada muestra, es conveniente comparar la evolución de los modos en función del detuning fotón–excitón. Una medida directa del

carácter fotónico–excitónico está dado por los coeficientes ec.(2.16) y las correspondientes fuerzas ec.(2.17). En las figuras 2.6(a) y 2.6(b) se muestran las fuerzas excitónicas (S_X^{UP}) y fotónicas (S_F^{UP}) correspondientes a los modos UP (el caso LP es inverso) para cada una de las muestras. Como podemos ver para el caso de la primer muestra, las fuerzas llegan a saturar en ~ 0 y 1 [ver Fig.2.6(a)] mientras que para la segunda las ramas conservan un carácter mezclado aún en los extremos de la muestra [ver Fig.2.6(b)]. En el marco superior se indica la posición equivalente del spot sobre la muestra a modo comparativo. Como veremos más adelante estos parámetros de “fuerza” excitónica y fotónica son esenciales en el cálculo y entendimiento del proceso Raman mediado por polaritones.

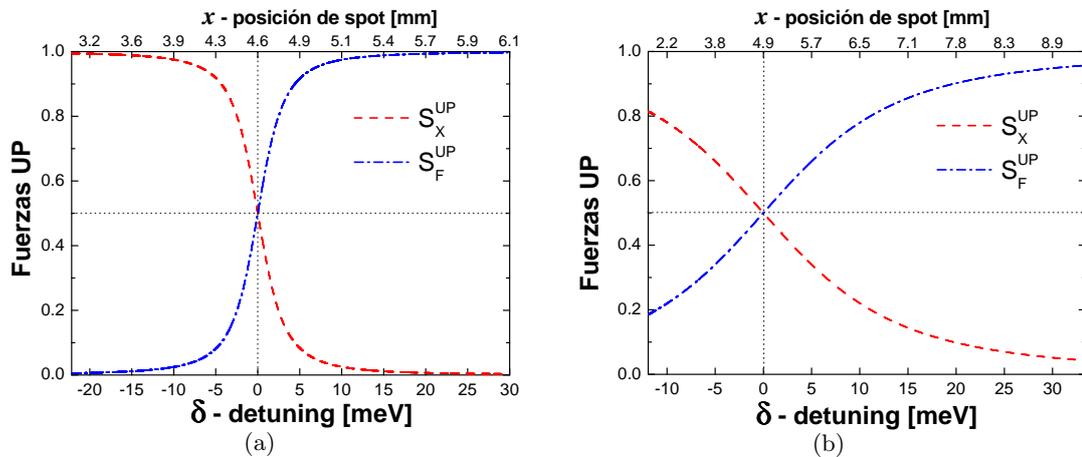


Figura 2.6: Fuerzas excitónica (S_X^{UP}) y fotónica (S_F^{UP}) de los modos polaritónicos superiores (UP) para las muestras (a) 79A49 (b) COG12, en función del detuning fotón–excitón. La posición x correspondiente a cada detuning se indica en el eje superior.

Sistema de múltiples ramas polaritónicas

Para completar esta sección, en las figuras 2.7 se muestra el ejemplo de una cavidad que presenta múltiples modos polaritónicos, es decir, el acoplamiento fuerte entre el modo fotónico de la cavidad y diversos modos excitónicos. El acoplamiento, y la cantidad y el tipo de modos excitónicos (1s, 2s, huecos pesados HH, huecos livianos LH) que se acoplan fuertemente al modo de cavidad depende fuertemente de: los materiales que son utilizados para los pozos cuánticos, sus espesores, y del material utilizado como espaciador de cavidad (que a su vez hace de barreras de los pozos); de la calidad de las muestras; y también fundamentalmente de la temperatura a la cual se realizan los experimentos. Recordemos que los efectos polaritónicos se hacen importantes cuando el ancho energético asociado a las vidas medias de los estados “libres” no acoplados (γ_{X_i} y γ_F) son chicos comparados con la fuerza de acoplamiento (Ω_{F-X_i}). El incremento de temperatura (agitación térmica) abre caminos alternativos de desfase y de decaimiento que desdibujan los efectos de acoplamiento fuerte.

La dispersión mostrada en la figura 2.7(b) corresponde al caso de una cavidad del

tipo II-VI reproducido de la Ref.[107]. Los datos son obtenidos a partir de mediciones de reflectividad a baja temperatura ($T \simeq 4K$), mostrados en la Fig.2.7(a). Los datos correspondientes a la dispersión energética [Fig.2.7(b)] son presentados en función de la posición del borde inferior del espejo de Bragg, lo cual está relacionado con la posición de observación sobre la muestra.

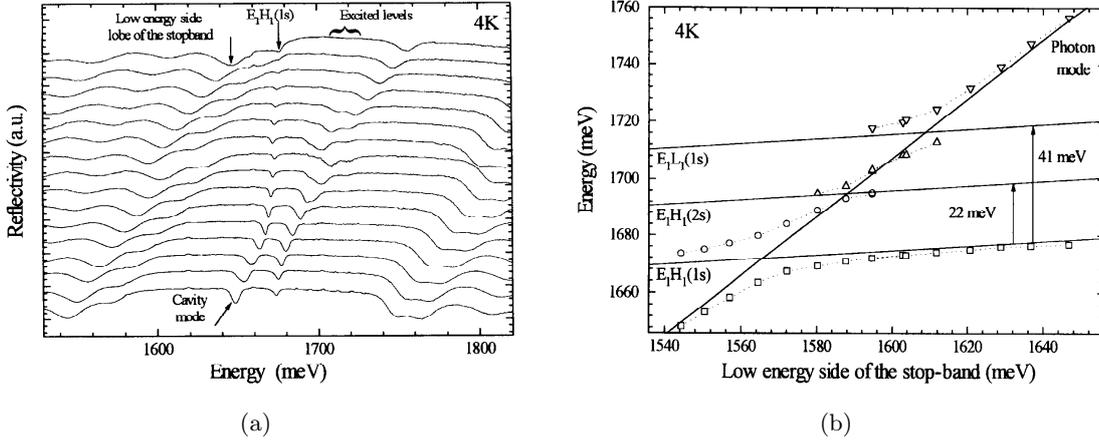


Figura 2.7: Cavidad del tipo II-VI que presenta múltiples anticruces (a) Mediciones de reflectividad a bajas temperaturas $T=4K$. (b) Dispersión de los modos en función de la posición del borde del espejo de Bragg, derivada de los datos de (a). Resultados extraídos de Ref.[107].

El desarrollo presentado en la Sec.§2.1.1 y ejemplificado para el caso simple de dos estados puede extenderse fácilmente al caso de múltiples ramas. Por ejemplo, si son tres los estados interactuantes, es decir, el modo de cavidad interactuando fuertemente con *dos* estados excitónicos, el Hamiltoniano del sistema se puede representar por una matriz (ahora de 3×3) respecto de la base $\{|F\rangle, |X_{1s}\rangle, |X_{2s}\rangle\}$, como

$$H_{k_{\parallel}} = \begin{pmatrix} \hbar\omega_F & \frac{\Omega_{F-1s}}{2} & \frac{\Omega_{F-2s}}{2} \\ \frac{\Omega_{F-1s}^*}{2} & E_{1s} & 0 \\ \frac{\Omega_{F-2s}^*}{2} & 0 & E_{2s} \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

El resultado esperable es un sistema con dos anticruces y con tres ramas, la polaritónica superior (UP), la inferior (LP), y la intermedia (MP: middle polariton). La obtención de los autoestados de energía y sus autofunciones es analíticamente menos inmediata, pero en esencia idéntica al caso de dos estados.

2.2. Modelo de dispersión Raman mediado por polaritones de cavidad

Como hemos visto en la sección precedente, la física de las transiciones ópticas en microcavidades ópticas es radicalmente diferente a lo que ocurre en semiconductores masivos, y los importantes cambios que se producen en los autoestados se evidencian en los

experimentos de luminiscencia y absorción. Como veremos en las siguientes secciones, el proceso de dispersión inelástica de luz (Raman scattering) debida a fonones, con excitaciones en cercanías de las resonancias polaritónicas, también difiere cualitativamente de la dispersión Raman usual descrita en la Sec. §1.1.2. Veremos que es esencial la inclusión de la interacción fuerte luz-materia en el proceso, por lo que el proceso perturbativo dado por ec.(1.17) resulta insuficiente. En esta sección se esbozará un modelo simple de dispersión Raman mediada por polaritones de cavidad, que contiene los ingredientes principales y cualitativos que describen el proceso, y que servirán de base en secciones posteriores para construir modelos más elaborados. Este modelo no tiene en cuenta las vidas medias polaritónicas, y los considera consiguientemente como “autoestados perfectos” (según lo visto en Sec.§2.1.1).

2.2.1. Dispersión Raman en semiconductores masivos: antecedentes

El primer intento de introducir el concepto de interacción fuerte en cristales masivos, haciendo notar que un tratamiento perturbativo de la interacción excitón-fotón en procesos de dispersión inelástica es incorrecta, se le atribuye a Hopfield [90]. Casi contemporáneamente Ganguly y Birman [61] proponen un modelo que incluye por primera vez la interacción $e^- - h^+$ en los estados intermedios, conduciendo así a una descripción excitónica pero sin desligarse del tratamiento perturbativo. Finalmente en trabajos posteriores se arriba al tratamiento no perturbativo, diagonalizando exactamente el Hamiltoniano del sistema electrón-fotón, e introduciendo el concepto de estado polaritónico en los procesos de scattering [20, 62, 84, 87, 94, 97, 108]. Son principalmente dos los formalismos existentes para la descripción de la sección eficaz de la dispersión Raman mediado por polaritones excitónicos.

El primer lineamiento, iniciado por Birman, Zeyher y Brenig [84, 108] hace una compleja descripción del scattering Raman (RS) considerando un proceso unificado que tiene en cuenta todos los mecanismos de interacción R-M (reflexión, absorción y dispersión) para un sistema cristalino semi-infinito, considerando los límites asintóticos correctos en los cuales el fotón (estado del vacío) se convierte en los polaritones involucrados (estado del cristal) en la cercanía de la superficie. Este es un tratamiento del RS esencialmente exacto, pero de extremadamente difícil implementación a la hora de confrontar la teoría con el experimento.

El segundo tratamiento, convencional e intuitivo, está basado en la “aproximación por factorización” para eventos de scattering secuenciales. Esta descripción, tratada extensamente por Bendow, Ulbrich, Matsushita y otros [20, 62, 87] considera el proceso de RS como una sucesión de los tres pasos mostrados esquemáticamente en la figura 2.8(a):

- (i) La transmisión del fotón incidente $(\omega_i, \vec{k}_i^{ext})$ a través de la interfase (y consecuente transformación) como estado polaritónico inicial (ω_i, \vec{k}_i) .
- (ii) Propagación del polaritón dentro del cristal, y dispersión inelástica de ese estado polaritónico inicial a otro final (ω_s, \vec{k}_s) con la emisión (Stokes) o absorción (anti-Stokes) de un fonón (ω_q, \vec{q}) , con la conservación de energía y vector de onda.

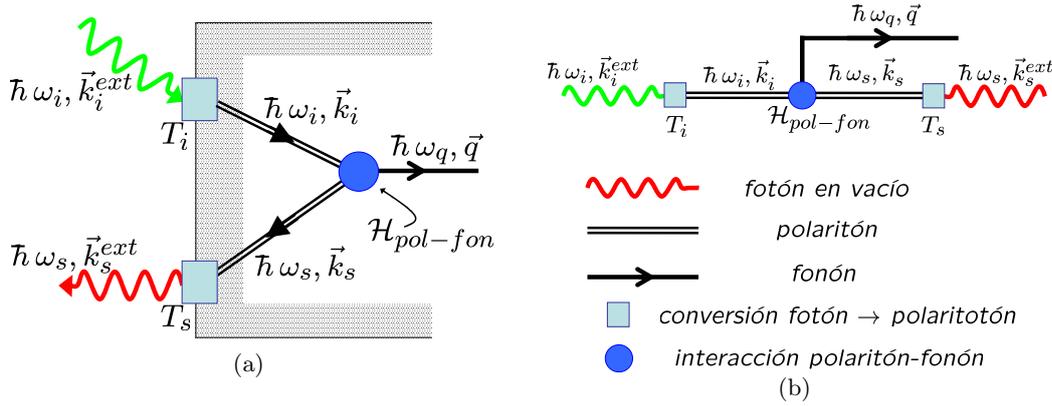


Figura 2.8: (a) Esquema del proceso secuencial de dispersión Raman Stokes en bulk. Se muestra: (i) la transición del fotón incidente (\vec{k}_i^{ext}) y su transformación al estado polaritónico inicial \vec{k}_i . (ii) la dispersión inelástica, con la creación de un fotón q , al estado final polaritónico \vec{k}_s . (iii) y la eventual transmisión hacia el exterior de la muestra como fotón \vec{k}_s^{ext} . (b) diagrama de Feynman correspondiente al proceso de dispersión Raman debido a fonones, mediada por polaritones.

(iii) La posterior propagación del polaritón dispersado, y su eventual transmisión en la superficie del cristal a un estado fotónico del continuo ($\omega_s, \vec{k}_s^{ext}$), el cual es posteriormente detectado.

La sección eficaz conjunta observada fuera del cristal estará factorizada como el producto de las transmisiones de los fotones incidentes (T_i) y los dispersados (T_s), y la sección eficaz de la dispersión de los polaritones en el interior del cristal. Para completar esta aproximación se deben incluir en los pasos (i) y (iii) los efectos del cambio en el ángulo sólido de la luz dispersada en la superficie del cristal y, lo que no es menos importante las condiciones adicionales de contorno (ABC's) mencionadas en la sección §1.4. La implementación de esta teoría es relativamente simple en materiales masivos, salvo por la fuerte dependencia con las ABC's que no están unívocamente determinadas. Detalles sobre ABC's se pueden extraer por ejemplo de [84–87]. Artículos de revisión exponiendo ambos tratamientos se encuentran en los trabajos [20, 62, 87]

Ha sido posible estudiar efectos polaritónicos extensamente mediante mediciones de Brillouin scattering [85, 86, 109] (dispersión inelástica debida a fonones acústicos), en los que los efectos polaritónicos se reflejan más claramente en el espectro mismo observado. Para conocer detalles, ver por ejemplo [96], y en particular para materiales semiconductores del tipo II-VI [83, 85, 86, 98]. Por el contrario, no se han informado evidencias experimentales definitivas en las que se hayan observado efectos de mediación por polaritones del proceso Raman debido a fonones ópticos en materiales semiconductores masivos. En efecto, no es necesario introducir los efectos de interacción fuerte, y un tratamiento del tipo perturbativo del proceso dentro del modelo excitónico, que tenga en cuenta tanto los estados excitónicos ligados como los del continuo, resulta suficiente para una buena descripción y confrontación con los resultados experimentales [20, 81, 99, 109]. Esencialmente es así, porque los gaps polaritónicos efectivos (Rabi-splitting) en estos materiales masivos

son muy chicos ($\sim 10\mu eV$) en comparación con los anchos de los estados polaritónicos originados por los significativos efectos de desfase y decaimiento.

Como contraposición al caso masivo y como hemos visto en la sección anterior §2.1, la conservación del vector de onda del fotón en el plano y su acoplamiento únicamente con excitones que tienen ese mismo k_{\parallel} da lugar a estados polaritónicos más estables y definidos, y por otro lado evita la necesidad de introducir las ABC's en la descripción del proceso Raman resonante debido a fonones en microcavidades ópticas en el régimen de acoplamiento fuerte.

2.2.2. Teoría de dispersión Raman en cavidades ópticas

Para la descripción de la eficiencia Raman por fonones ópticos en microcavidades se seguirá esencialmente el modelo de factorización, es decir el segundo lineamiento presentado en la subsección anterior.

Siguiendo este enfoque de factorización, el primer paso, que describe la transmisión de un fotón inicial incidente sobre la muestra, y su posterior “transformación” en polaritón $|\lambda_i\rangle$, puede ser representado mediante un factor de transmisión inicial T_i . Como segundo paso sigue la dispersión inelástica (Raman) propiamente dicha, la cual ocurre en el interior de la cavidad entre este estado polaritónico inicial $|\lambda_i\rangle$ y uno final $|\lambda_f\rangle$, con la consecuente “emisión” o “destrucción” de un fonón óptico según se trate de un proceso Stokes o anti-Stokes respectivamente. La probabilidad ($w_{i\rightarrow f}$) de este proceso (en el *interior* de la muestra) puede ser calculada, mediante perturbaciones a primer orden utilizando para ello la *regla de oro* de Fermi. Una vez ocurrido el proceso inelástico, el estado polaritónico se transmite hacia el exterior de la cavidad, acoplándose con los fotones del continuo mediante un segundo factor de transmisión T_f .

La eficiencia total del proceso Raman (η) es proporcional a la probabilidad ($\tilde{w}_{i\rightarrow f}$) correspondiente a la dispersión de un fotón incidente a uno dispersado *fuera* de la muestra, con la emisión/absorción de un fonón, y puede ser descrito en este marco como:[20, 70, 71, 81]

$$\eta(\omega) \propto \sum_f \tilde{w}_{i\rightarrow f} . \tag{2.19}$$

Esta probabilidad considera todos los estados finales (f) posibles, de manera que integra todas las direcciones de dispersión. La amplitud de probabilidad *fuera* de la muestra, se relaciona con la probabilidad de dispersión inelástica ($w_{i\rightarrow f}$) propiamente dicha *dentro* de la cavidad por medio de la relación

$$\tilde{w}_{i\rightarrow f} = T_i w_{i\rightarrow f} T_f . \tag{2.20}$$

Es conveniente sin embargo analizar la expresión de la eficiencia diferencial (por ángulo sólido), que es la magnitud medida en los experimentos

$$\frac{d\eta}{d\Omega} \propto \frac{d}{d\Omega} \sum_f \tilde{w}_{i\rightarrow f} . \tag{2.21}$$

Los estados finales $|f\rangle$ en el proceso de scattering Raman considerado están definidos por su estado de vector de onda \vec{k}_s . Por lo tanto la sumatoria sobre f puede ser reemplazada

por una integral en el espacio de los \vec{k}_s posibles:

$$\sum_f \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{V_{\vec{k}_s}} d^3 k_s = \frac{V}{(2\pi)^3} \int k_s^2 dk_s d\Omega, \quad k_s = |\vec{k}_s|, \quad (2.22)$$

donde V es del volumen de dispersión, y los vectores de onda \vec{k}_s corresponden a los estados fotónicos *fuera* de la muestra. Bajo estas consideraciones

$$\frac{d\eta}{d\Omega} \propto \int k_s^2 dk_s \sum_{s'} \tilde{w}_{i \rightarrow f} \quad (2.23)$$

En una microcavidad $k_s = \sqrt{k_{\parallel}^2 + k_z^2}$, donde k_z es constante y está fijado por la geometría de confinamiento de la cavidad (ancho efectivo λ_c). Haciendo el siguiente cambio de variables:

$$\left. \begin{aligned} k_s^2 &= k_{\parallel}^2 + k_z^2 \\ dk_s &= \frac{k_{\parallel} dk_{\parallel}}{\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_z^2}} \end{aligned} \right\} \implies k_s^2 dk_s = g(k_{\parallel}) dk_{\parallel}, \quad g(k_{\parallel}) = k_{\parallel} \sqrt{k_{\parallel}^2 + k_z^2}, \quad (2.24)$$

donde el término $g(k_{\parallel})$ es la densidad de estados en k_{\parallel} . Los límites de la integral en (2.23) están definidos por el cono centrado en k_{\parallel}^o de colección $[k_{\parallel}^o, k_{\parallel}^o + \Delta k_{\parallel}]$, el cual es determinado por el dispositivo experimental

$$\frac{d\eta}{d\Omega} \propto \int_{k_{\parallel}^o}^{k_{\parallel}^o + \Delta k_{\parallel}} dk_{\parallel} g(k_{\parallel}) \left[\sum_{s'} \tilde{w}_{i \rightarrow f} \right]_{k_{\parallel}}. \quad (2.25)$$

Para el caso de experimentos de back-scattering como los realizados, con incidencia y colección normales a la superficie de la muestra $k_{\parallel}^o = 0$. Para un cono de colección Δk_{\parallel} muy pequeño y constante, asumiendo que el elemento $[\sum_{s'} \tilde{w}_{i \rightarrow f}]_{k_{\parallel}}$ varía poco con k_{\parallel} en el intervalo, es posible considerarlo como aproximadamente constante y evaluarlo en $k_{\parallel} \simeq 0$. Mediante este procedimiento, efectuando la integral de $g(k_{\parallel})$ explícitamente, queda para Δk_{\parallel} chicos

$$\frac{d\eta}{d\Omega} \propto \frac{k_z (\Delta k_{\parallel})^2}{2} \left[\sum_{s'} \tilde{w}_{i \rightarrow f} \right]_{k_{\parallel} \simeq 0}. \quad (2.26)$$

En un caso más general, en experimentos que varían los ángulos de colección e incidencia, la variación de $[\sum_{s'} \tilde{w}_{i \rightarrow f}]_{k_{\parallel}}$ con k_{\parallel} y el factor $g(k_{\parallel})$ deben ser tenidos en cuenta. Esencialmente este factor $g(k_{\parallel})$ tiene en cuenta el número de estados finales con k_{\parallel} delimitado por el cono de colección. Esto dependerá de la relación de dispersión en energía de estos estados finales, y del ancho homogéneo de los mismos. En todos los experimentos realizados el cono de colección es elegido pequeño, de manera que el ancho observado es el ancho homogéneo de los estados polaritónicos y no está determinado por su dispersión en k_{\parallel} .

Como mencionamos anteriormente, la probabilidad de dispersión “interna” ($w_{i \rightarrow f}$) se obtiene a primer orden en perturbaciones dependientes del tiempo según la regla de oro de Fermi, y resulta [63, 106]

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | \mathcal{H}_{pol-fon} | f \rangle|^2 \rho_f \Big|_{E_f = E_i}, \quad (2.27)$$

donde $|i\rangle = p_{\lambda_i}^\dagger |0\rangle$ y $|f\rangle = p_{\lambda_f}^\dagger b^\dagger |0\rangle$ representan, por ejemplo para el caso Raman Stokes el estado inicial con un polaritón (λ_i), y el estado final de un polaritón dispersado (λ_f) y un fonón, respectivamente. El operador $\mathcal{H}_{pol-fon}$ representa el Hamiltoniano de interacción polaritón-fonón (p.ej.: interacciones tipo Fröhlich, potencial de deformación, etc.) y ρ_f la densidad de estados finales o densidad espectral. Explicitando la conservación de la energía, para el caso del proceso Raman Stokes, si $E_i = \hbar\omega_i$ es la energía del fotón (polaritón) incidente (inicial), $E_s = \hbar\omega_s$ es la energía del fotón (polaritón) dispersado (final), y $\hbar\omega_\nu$ la energía del fonón creado, la ecuación de conservación resulta $\hbar\omega_i = \hbar\omega_s + \hbar\omega_\nu$.

Teniendo en cuenta las expresiones (2.20), (2.26) y (2.27), obviando por simplicidad la suma sobre s' , la eficiencia diferencial del proceso Raman toma la forma

$$\frac{d\eta}{d\Omega} \propto T_i \left| \langle i | \mathcal{H}_{pol-fon} | f \rangle \right|^2 \rho_f T_f \Big|_{E_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_\nu, k_{\parallel} = 0} . \quad (2.28)$$

En el caso considerado y descrito en la Sec. §2.1.1, en que los estados polaritónicos del sistema son autoestados perfectos, la densidad ρ_f es distinta de cero sólo si $\hbar\omega_s$ coincide exactamente con un estado polaritónico E_{λ_s} . Es decir $\rho_f(\omega) = \sum_s \delta(\hbar\omega - E_{\lambda_s})$.

A diferencia de lo que ocurre en el caso masivo, en donde la definición de la forma específica de los factores de transmisión (T_i y T_f) es un procedimiento complejo que involucra las ABC's [20, 59, 62, 87], en microcavidades ópticas esta situación se torna mucho más sencilla. En el caso masivo las ABC's, surgen por la necesidad de tener en cuenta la existencia de más de una rama polaritónica por encima de las energías excitónicas, así como de la correcta descripción de los estados excitónicos en las superficies de los cristales. En el caso de las cavidades este problema está ausente, gracias a que sólo *un* estado polaritónico existe y es accesible a acoplarse con un fotón exterior incidente o dispersado con una determinada energía E_i y vector de onda en el plano k_{\parallel} .

En el caso de una resonancia simple saliente, como será el caso estudiado, el fotón incidente ingresa en la cavidad fuera de resonancia, a través de la transmisión residual de los reflectores de Bragg (DBR). Por lo tanto el factor de transmisión inicial T_i puede ser tomado como constante y proporcional a esta transmisión residual. Por el contrario la colección es resonante, por lo que el estado polaritónico final $|\lambda_s\rangle$ se acopla con los estados fotónicos $|k_s^{ext}\rangle$ en el exterior de la cavidad a través de su componente fotónica. Por lo tanto el elemento de transmisión final T_f puede describirse como la proyección del estado polaritónico final sobre el estado fotónico exterior, resultando

$$T_f \propto |\langle \lambda_s | k_s^{ext} \rangle|^2 = |A_F^s|^2 = S_F^s , \quad (2.29)$$

donde S_F^s representa la fuerza fotónica del polaritón dispersado.

Por otro lado, los estados polaritónicos interactúan con fonones únicamente a través de sus componentes excitónicas. Ya que el canal incidente se encuentra fuera de resonancia, el estado polaritónico inicial es principalmente de carácter excitónico y constante en los experimentos. Por esto, elemento de matriz $\langle i | \mathcal{H}_{pol-fon} | f \rangle$ en ec.(2.28) será esencialmente proporcional a la componente excitónica (A_X^s) del polaritón dispersado (λ_s). En consecuencia

$$|\langle i | \mathcal{H}_{pol-fon} | f \rangle|^2 \propto |A_X^s|^2 = S_X^s , \quad (2.30)$$

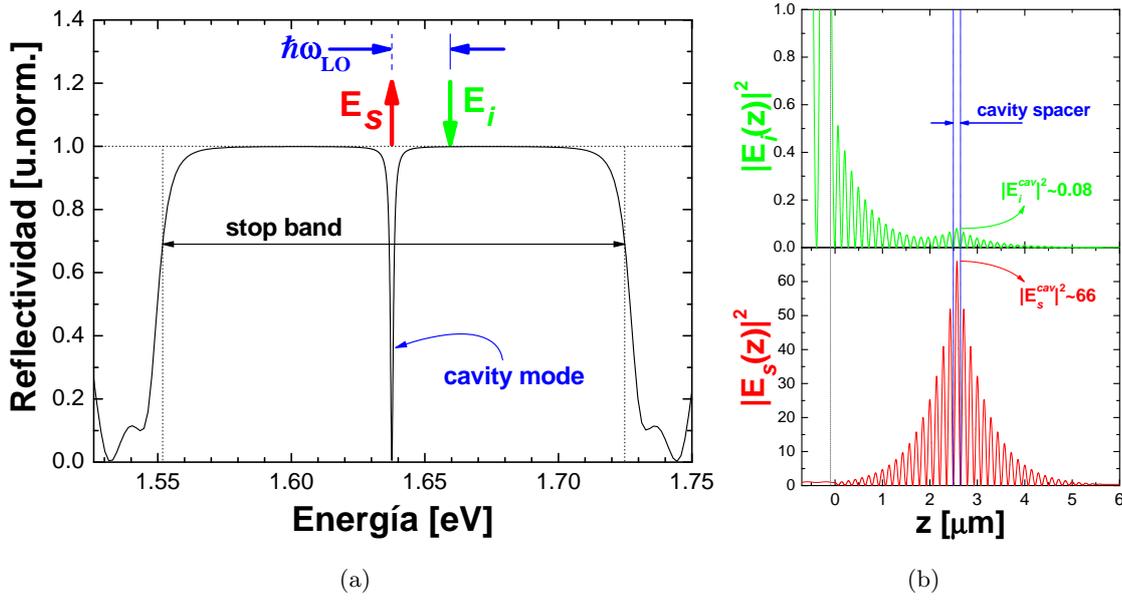


Figura 2.9: (a) Reflectividad óptica calculada para una cavidad óptica (sin considerar interacción fuerte). Se indican las energías de los fotones incidente (E_i) y dispersado (E_s) en el caso de experimentos Raman Stokes en resonancia simple (saliente) debido a un fonón LO (b) Campos eléctricos dentro de la cavidad calculados en las energías indicadas en (a).

donde S_x^s corresponde a la fuerza excitónica de $|\lambda_s\rangle$.

Para ilustrar la geometría de scattering investigada, se compara en la figura 2.9 el módulo cuadrado del campo eléctrico en el interior de una cavidad en el caso resonante (con energía correspondiente al modo de la cavidad) y fuera de resonancia (con energía dentro del rango de alta reflectividad). Estos son exactamente las situaciones correspondientes a los factores T_f y T_i respectivamente, en donde la energía del campo del fotón dispersado (E_s), que está exactamente la energía de un fonón LO ($\hbar\omega_{LO}$) por debajo de la energía del campo del fotón incidente (E_i), resuena con el modo de cavidad. Como podemos ver la parte fotónica en el caso resonante, representada por el campo eléctrico, es casi tres órdenes de magnitud mayor al caso no resonante. Esta gran asimetría en los nodos inicial y final justifica la aproximación realizada.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.28), (2.29), y (2.30), consideraremos dos situaciones de interés:

i) RRS en un sistema de dos ramas polaritónicas

Bajo estas consideraciones, para el caso más simple en el cual el sistema sólo presente dos ramas polaritónicas, es decir la interacción fuerte entre el modo de cavidad y un estado excitónico (por lo general X_{1s}), la eficiencia diferencial para el proceso Raman en resonancia saliente con la rama s toma a partir de ec.(2.28) la forma:

$$\frac{d\eta^s}{d\Omega} \propto |A_F^s|^2 |A_{1s}^s|^2 = S_F^s S_X^s. \quad (2.31)$$

ii) RRS en un sistema de múltiples ramas polaritónicas

En el caso más general de un sistema de múltiples Ramas, la generalización a partir de ec.(2.30) es inmediata. Por ejemplo para el caso de tres ramas polaritónicas (la interacción fuerte entre el modo de cavidad y dos estado excitónico X_{1s} y X_{2s}), el elemento de matriz polaritón–fonón toma la forma

$$|\langle i | \mathcal{H}_{pol-fon} | f \rangle|^2 \propto |A_{1s}^s + \alpha A_{2s}^s|^2 \quad (2.32)$$

donde $\alpha = \langle i | \mathcal{H}_{pol-fon} | X_{1s}^s \rangle / \langle i | \mathcal{H}_{pol-fon} | X_{2s}^s \rangle$ considera la relación entre los elementos de matriz de dispersión entre el estado inicial común $|i\rangle$ (predominantemente excitónico) y las componentes excitónicas del estado polaritónico final $|\lambda_s\rangle$. Definiendo el término de interferencia como

$$S_{1s,2s}^2 = [A_{1s}^s]^* A_{2s}^s + A_{1s}^s [A_{2s}^s]^* , \quad (2.33)$$

se puede expresar la eficiencia en función de las fuerzas definidas en ec.(2.17) como

$$\frac{d\eta^s}{d\Omega} \propto |A_F^s|^2 |A_{1s}^s + \alpha A_{2s}^s|^2 = S_F^s (S_{1s}^s + \beta \alpha S_{1s2s}^s + \alpha^2 S_{2s}^s) , \quad (2.34)$$

donde α se supone real, y donde del *factor de coherencia* β (real) ha sido introducido para describir la posible pérdida de coherencia entre la polarización asociada a los niveles excitónicos intervinientes. Este factor introducido en forma *ad hoc*, básicamente define si las contribuciones excitónicas de los estados X_{1s} y X_{2s} deben ser sumados antes o después de realizar el módulo cuadrado en la expresión ec.(2.32) al describir la eficiencia Raman. Una descripción similar ha sido discutida por J. Menéndez y M. Cardona [110], para tener en cuenta la interferencia entre la dispersión Raman por fonones LO via mecanismos de potencial deformación y Fröhlich en el material semiconductor GaAs masivo. Este efecto de decoherencia rompe la interferencia y desacopla las dos contribuciones de los excitones 1s y 2s por la presencia de impurezas o desorden.

Como veremos más adelante, este modelo mediante las expresiones simples ec.(2.31) y (2.34), retiene gran parte de la física relevante y por ello provee un claro entendimiento de los procesos involucrados.

2.3. Evidencias experimentales de RRS mediada por polaritones

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos a partir de experimentos de dispersión Raman, realizados en microcavidades basadas en semiconductores del tipo II-VI. En primer lugar (sec. §2.3.1) se presentarán las características de las muestras estudiadas, en conjunto con los detalles que se tuvieron en cuenta en la realización de los experimentos. En la sección §2.3.2 se explicarán los tipos de experimento Raman realizados. En particular fueron realizados dos tipos de experimento complementarios: *perfiles de resonancia constante* y *perfiles de detuning constante*. Finalmente se mostrarán los resultados obtenidos en cada una de las muestras, y se los comparará con el modelo simple expuesto en la sección precedente.

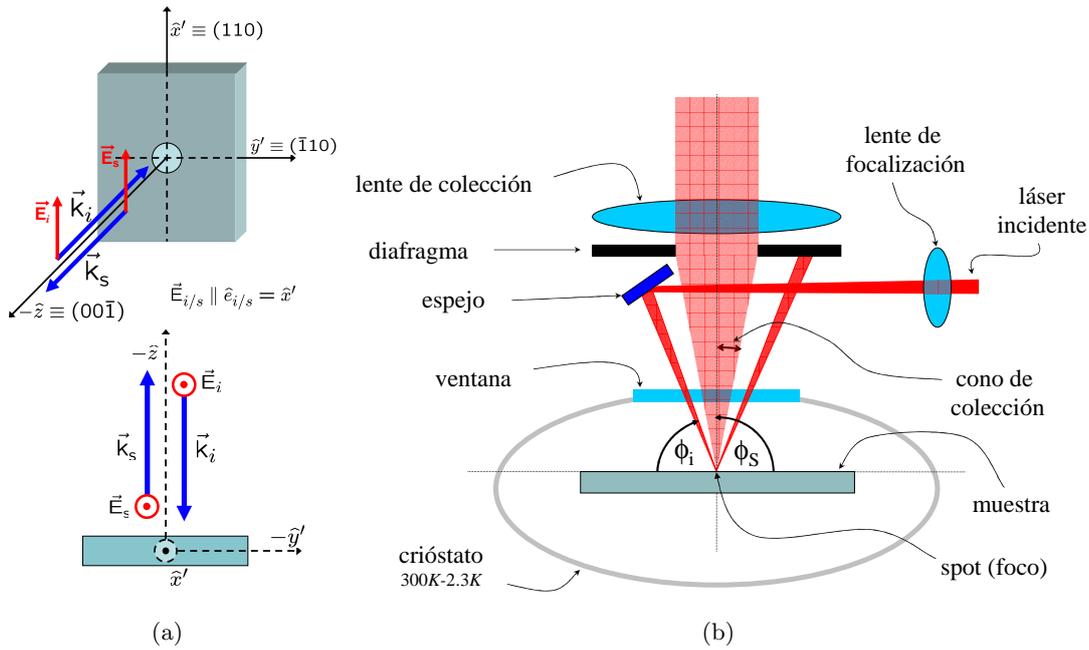


Figura 2.10: (a) Esquema de las direcciones (\vec{k}) y polarizaciones (\vec{E}) (back-scattering) utilizadas en los experimentos de dispersión Raman (b) Detalle del dispositivo experimental utilizado en las mediciones.

2.3.1. Descripción de las muestras estudiadas y otros detalles experimentales

Todos los experimentos de dispersión Raman fueron realizados en microcavidades ópticas diseñadas para presentar régimen de acoplamiento fuerte, y basadas en semiconductores del tipo II-VI de la familia del Teluro de Cadmio ($\text{Cd}_{1-x}\text{B}_x\text{Te}$, con $B = \text{Mg}, \text{Mn}$) con pozos de CdTe. Estas cavidades basadas en CdTe son interesantes ya que las energías de ligadura de los excitones en los pozos cuánticos de CdTe son mucho mayores (del orden de $\sim 25 \text{ meV}$) comparado con aquellos basados en semiconductores tipo III-V, con pozos de GaAs ($\sim 10 \text{ meV}$). Esto se origina en correlaciones entre los electrones y huecos mucho mayores, radios efectivos de Bohr menores (en bulk $a_B(\text{CdTe}) \sim 70 \text{ \AA}$, $a_B(\text{GaAs}) \sim 136 \text{ \AA}$ [20]), lo cual origina estados excitónicos mejor definidos y mucho más estables (con vidas medias mayores). A esto se le suma el carácter más iónico de los compuestos semiconductores II-VI, en comparación con los III-V, lo cual hace que la interacción entre luz y materia sea mucho mayor, y esto lleva a efectos polaritónicos más intensos y marcados, reflejándose en muestras con Rabi gaps mucho más grandes.

Por otro lado, también relacionado con su carácter más iónico, la eficiencia Raman debida a fonones ópticos es igualmente mayor (por la carga involucrada en la interacción tipo Fröhlich). Esto facilita la realización de los estudios, especialmente cuando los fotones dispersados (Stokes) se sintonizan en cercanías de una resonancia polaritónica, energía en la cual la luminiscencia complica su observación.

Un aspecto negativo de estos compuestos es que resultan extremadamente frágiles y delicados. El deterioro superficial al manipular las muestras y al ciclarlas térmicamente,

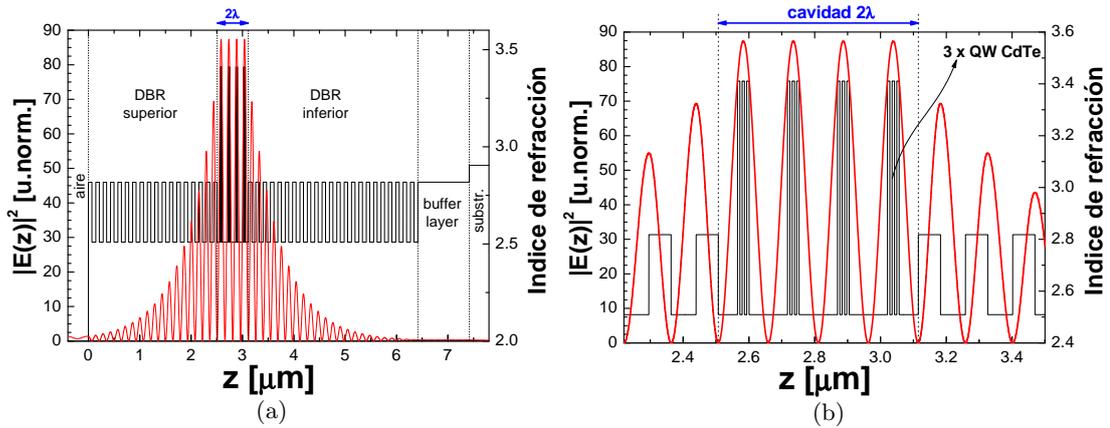


Figura 2.11: (a) Perfil del módulo cuadrado del campo eléctrico del modo de cavidad en función de la dirección epitaxial z , para la muestra M1151. Superpuesto se muestra el perfil de índices de refracción. (b) Acercamiento de la región del espaciador de ancho 2λ . Se pueden ver los 4 grupos de 3 QWs, cada uno ubicado en uno de los antinodos del campo eléctrico.

es a la larga inevitable. Por otro lado, es usual que estos compuestos presenten un leve grado de impurezas (comparado con la ultra-alta calidad de los III-V) las cuales sirven de núcleos que “atrapan” y localizan estados excitónicos. A las bajas temperaturas a las cuales es necesario trabajar, estos estados se ocupan y su luminiscencia dificulta el estudio por medio de espectroscopía Raman de los modos polaritónicos, especialmente cuando las ramas presentan un carácter principalmente excitónico.

Las cavidades estudiadas, fueron crecidas con una orientación (100) mediante MBE (Molecular Beam Epitaxy). Los detalles estructurales de las muestras estudiadas (M1151 y M1150) pueden verse en el apéndice §A.1, y consisten de dos reflectores de Bragg (DBR) de períodos de $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}/\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$, con cada capa de ancho $\lambda/4$, separando una cavidad conteniendo pozos cuánticos de CdTe.

Todos los experimentos Raman fueron realizados en geometría de casi-backscattering definida como $z(x', x')\bar{z}$, es decir bajo incidencia y colección normales a la superficie de la muestra. En esta notación (de Porto), $\vec{k}_i(\hat{e}_i, \hat{e}_s)\vec{k}_s$, los vectores $\vec{k}_i(\vec{k}_s)$ refieren a las direcciones de incidencia (colección), y $\hat{e}_i(\hat{e}_s)$ indican la polarización de la luz incidente (dispersada). Por lo tanto si se define z como la dirección de crecimiento epitaxial (001), la colección se realiza en la dirección (00 $\bar{1}$), como se indica en la figura 2.10(a). En cuanto a las polarizaciones, se eligen incidente y dispersada paralelas, tomando por convención la dirección x' como la dirección cristalina (110).⁵ Bajo esta geometría, los modos de vibración que son Raman permitidos por la interacción excitón-fonón tipo Fröhlich y potencial deformación son los longitudinales ópticos [59]

Un detalle de la geometría utilizada puede verse en la 2.10(b). Los estados excitónicos de los materiales II-VI tienen energías en el rango del infrarrojo cercano (NIR), de manera

⁵La estructura de estos semiconductores corresponde a la estructura tipo ZnS (Zinc-blenda), de manera que las direcciones refieren a la estructura cúbica.

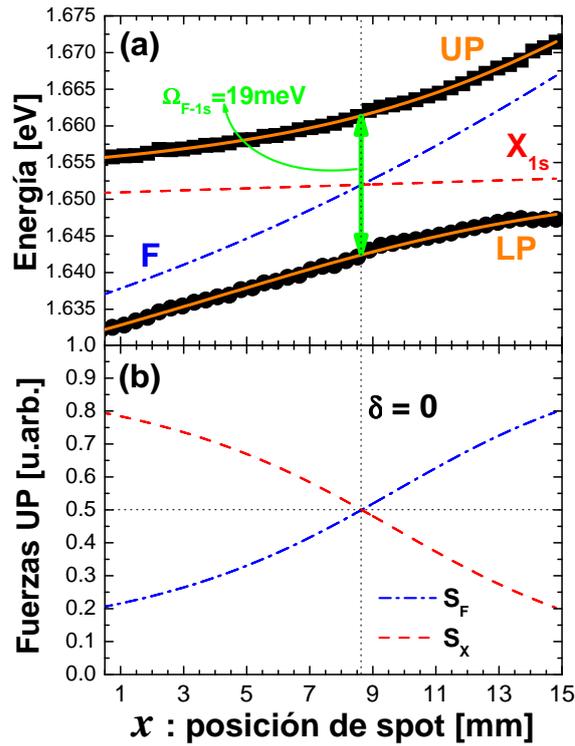


Figura 2.12: (a) Dispersión en energía de los modos polaritónicos superior (UP) e inferior (LP) de la muestra M1151 en función de la posición (x) del spot a lo largo de la muestra, derivada a partir de experimentos de luminiscencia a $T=2.3$ K. La doble flecha vertical indica la posición del Rabi-splitting de $\Omega_{F-1s} \sim 19$ meV. Las líneas corresponden al ajuste mediante el modelo de dos estados, utilizando las curvas de fotón (excitón) no interactuante indicadas con F y X_{1s} (curvas punto-guión y entrecortada, respectivamente). (b) Fuerzas excitónica (S_x) y fotónica (S_F) correspondientes al UP.

que la fuente utilizada para la realización de los experimentos fue provista por un láser de Ti:Zafiro de onda continua (cw), y continuamente sintonizable en el rango de energías de 700 a 1000 nm (1.77 a 1.3 eV) de manera de poder trabajar y sintonizar el láser en cercanías de las resonancias. Se incide sobre la muestra con un ángulo pequeño (respecto de la normal) buscando evitar la colección de la reflexión especular sobre la muestra del haz incidente. El láser es focalizado en un spot de diámetro $\varnothing \simeq 50 \mu\text{m}$ con una potencia de $\approx 50 \mu\text{W}$. La dirección de colección es fijada normal a la superficie de la muestra, definiendo un vector de onda en el plano de $k_{\parallel} \sim 0$. Mediante un diafragma (iris) variable se define el cono de colección de aproximadamente 3 grados alrededor de la normal. Esto equivale a un vector de onda máximo paralelo al plano de $k_{\parallel}^{max} \approx 4.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Es indispensable trabajar a bajas temperaturas (2.5 K - 4.5 K), por un lado para aumentar las vidas medias de los estados involucrados, aumentando y estabilizando los efectos polaritónicos. Y por otro lado, para disminuir los efectos indeseados de las intensas luminiscencias. Para lograr las temperaturas deseadas, las mediciones se realizaron utilizando un crióstato Janis modelo ST-300 con ventanas ópticas, enfriado por He(L) de flujo continuo.

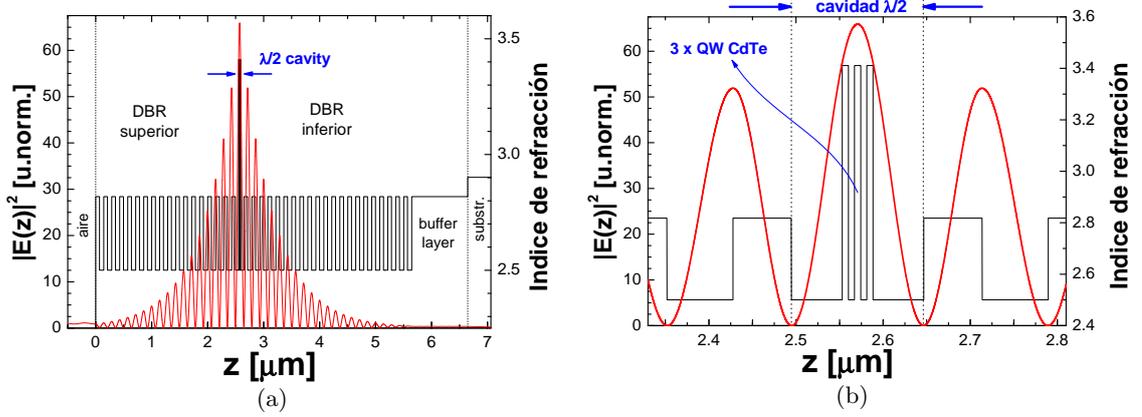


Figura 2.13: (a) Perfil del módulo cuadrado del campo eléctrico del modo de cavidad en función de la dirección epitaxial z , para la muestra M1150. Superpuesto se muestra el perfil de índices de refracción. (b) Acercamiento de la región del espaciador de ancho $\frac{\lambda}{2}$.

Fueron estudiadas dos microcavidades ópticas con características diferentes. La primera (M1151) consiste de una cavidad de ancho 2λ de $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$ encerrada por dos DBR's, y concebida para presentar un acoplamiento fotón–excitón muy alto, resultando en un Rabi-splitting entre el modo de cavidad y el excitón E1-HH1(1s) de $\Omega_{F-1s} \simeq 19 \text{ meV}$. Esto fue logrado ubicando cuatro grupos de tres pozos cuánticos de CdTe de 72\AA de ancho con barreras de 69\AA , dentro de la cavidad (detalles de esta muestra se pueden ver en el apéndice §A.1: M1151). En la figura 2.11(a) se muestra el perfil del módulo cuadrado del campo eléctrico calculado a la energía correspondiente al modo de cavidad, a lo largo de toda la estructura en función de la coordenada epitaxial z , y en forma superpuesta se muestra el perfil de índices de refracción. El detalle de la región de la cavidad se muestra en la figura 2.11(b). Para lograr máximo acoplamiento, cada “paquete” de QWs se ubica centrado en uno de los cuatro antinodos de la cavidad, como se puede ver en la figura 2.11(b). Este sistema al igual que los mostrados con anterioridad fue crecido con un gradiente de espesores, y está caracterizado por la dispersión en energía de los modos a lo largo de la muestra mostrado en la figura 2.12. También se muestra en la figura el resultado de un ajuste simultáneo de los modos mediante el modelo de dos estados [Ecs.(2.14)]. Las líneas entrecortada y punto-guión son las correspondientes dispersiones de partícula no interactuante (libre) utilizados. El cruce de ambas curvas indica la posición de máximo acercamiento, es decir detuning cero, en donde la mezcla fotón–excitón es máxima. El splitting entre los modos se indica mediante la doble flecha (Ω_{F-1s}). Notar que se desplaza el spot a lo largo de $\sim 14 \text{ mm}$, y los modos permanecen básicamente equidistantes el uno del otro, lo cual indica que ambos modos están muy acoplados a lo largo de todo el desplazamiento. Esto se concluye claramente si se analizan los autoestados de cada una de las ramas. En la figura 2.12(b) se muestran las fuerzas excitónica (S_X^{UP}) y fotónica (S_F^{UP}) derivadas del ajuste mostrado en 2.12(a) para el UP [Ecs.(2.17)]. Se observa que aún en

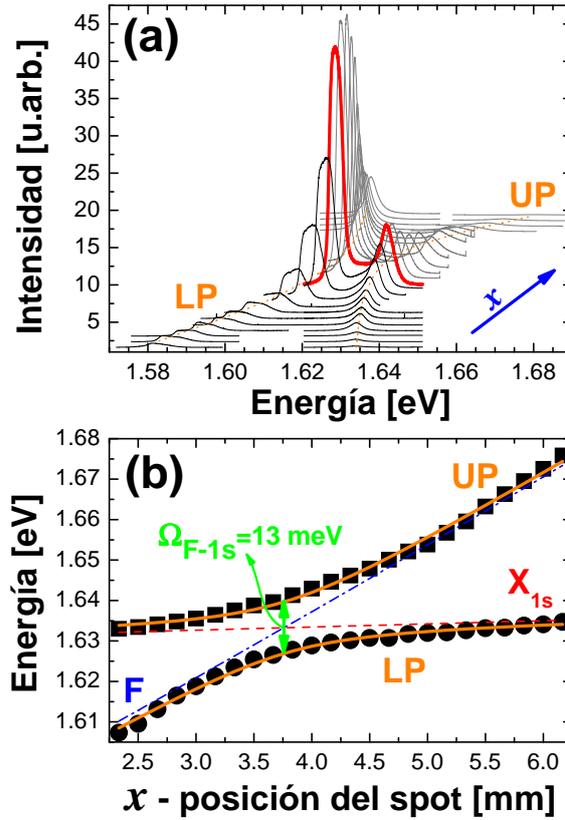


Figura 2.14: (a) Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a $T \simeq 80 \text{ K}$, para diferentes detuning, cambiando la posición x del spot sobre la muestra M1150. (b) Dispersión de los modos, derivado a partir de (a).

los extremos ($\sim 1 \text{ mm}$ y $\sim 15 \text{ mm}$) el UP todavía es fuertemente híbrido y conserva aún un 20% de carácter fotónico o excitónico respectivamente.

Un aspecto interesante de esta muestra es que la interacción entre X_{1s} y F es tan intensa, que el Rabi-splitting es del orden de la energía de ligadura de los estados excitónicos de los pozos, es decir $\Omega_{F-1s} \sim E_{XC}$. Esta condición determina un régimen de acoplamiento denominado acoplamiento *muuy* fuerte. En particular, es posible sintonizar el modo polaritónico superior (UP) de la cavidad por encima del valor de E_{XC} , y seguir su evolución inclusive cuando el UP se encuentra dentro del continuo excitónico, con implicancias importantes en los procesos de dispersión inelástica de la luz.

La segunda muestra (M1150) es una cavidad del tipo $\frac{\lambda}{2}$ de $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$ encerrada entre los dos DBRs, y fue diseñada para presentar un Rabi-splitting menor de $\Omega_{F-1s} \sim 13 \text{ meV}$. Consta de sólo un grupo de tres pozos cuánticos de 72 \AA similares al caso anterior, centrados en el espaciador. En la figura 2.13 se muestra el perfil de la estructura mediante su índice de refracción en función de z , junto con el cálculo de módulo cuadrado del campo eléctrico a la energía del modo de cavidad, y en la figura 2.13(b) se muestra el detalle de la región de la cavidad. La dispersión energética de los polaritones a lo largo de la muestra también fue obtenida por experimentos de fotoluminiscencia, y

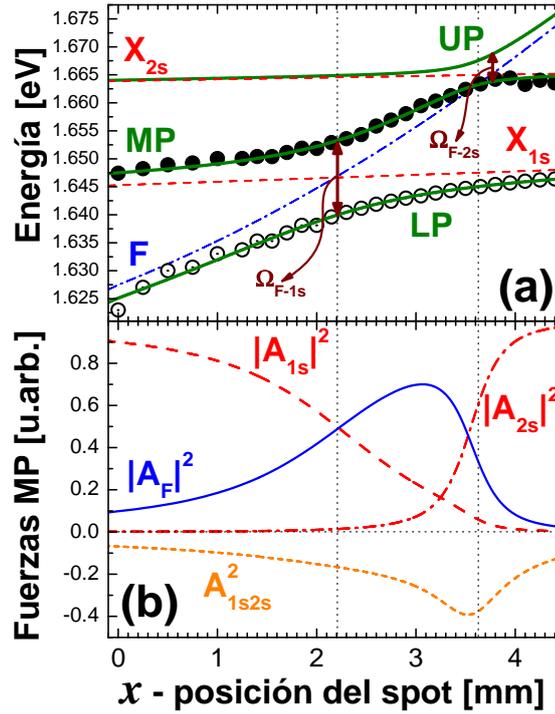


Figura 2.15: (a) Dispersión de los modos polaritónicos de la muestra M1150, a $T=4.5$ K. La muestra desarrolla un doble anticruce a bajas temperaturas. (b) Fuerzas fotónicas ($S_F \equiv |A_F|^2$) y excitónicas ($S_{X_{1s}} \equiv |A_{1s}|^2$ y $S_{X_{2s}} \equiv |A_{2s}|^2$) correspondientes a la rama intermedia (MP). A_{1s2s}^2 corresponde, en el modelo de tres estados, al término excitónico cruzado: $A_{1s2s}^2 = A_{1s} A_{2s}^* + A_{1s}^* A_{2s} \equiv S_{1s2s}$

los resultados se muestran en las figuras 2.14, para mediciones realizadas a $T \simeq 80$ K. En la figura 2.14(a) se muestra la secuencia de intensidades, y en figuras 2.14(b) la energía de los modos en función de la posición x , derivados a partir de los espectros en la figura 2.14(a). Al bajar la temperatura [a temperatura de He(L)], la vida media de los estados involucrados decrece de tal manera que se desarrolla un segundo anticruce, originado por la interacción fuerte entre el modo de cavidad y segundo estado hidrogenoide, es decir el estado excitónico E1-HH1(2s). La dispersión, a baja temperatura ($T = 4.5$ K) se muestra en la figura 2.15(a), donde los círculos indican las energías del LP (círculos) y del MP (círculos llenos) medida por fotoluminiscencia en iguales condiciones que las anteriores. Las curvas de trazo grueso corresponden al ajuste, ahora utilizando un modelo simple de tres estados interactuantes (fotón de cavidad F, X_{1s} , y X_{2s}) [ver ec. (2.18)], y cuyo acoplamiento origina dos Rabi-splitting Ω_{F-1s} y Ω_{F-2s} . Los mejores ajustes se lograron para los valores $\Omega_{F-1s} = 13.4$ meV y $\Omega_{F-2s} = 4.5$ meV. En la figura 2.15(b) se muestran las fuerzas correspondientes a la rama intermedia (MP). Se muestra la componente de fuerza fotónica $S_F \equiv |A_F|^2$, y las dos componentes de fuerza excitónica $S_{X_{1s}} \equiv |A_{1s}|^2$ y $S_{X_{2s}} \equiv |A_{2s}|^2$. También se muestra el término cruzado (de interferencia) [ec.(2.33)]. Notar que es un término negativo, y es una medida de la contribución de la mezcla entre ambos estados excitónicos.

La diferencia en temperatura entre las dispersiones mostradas en las figuras 2.14 y 2.15

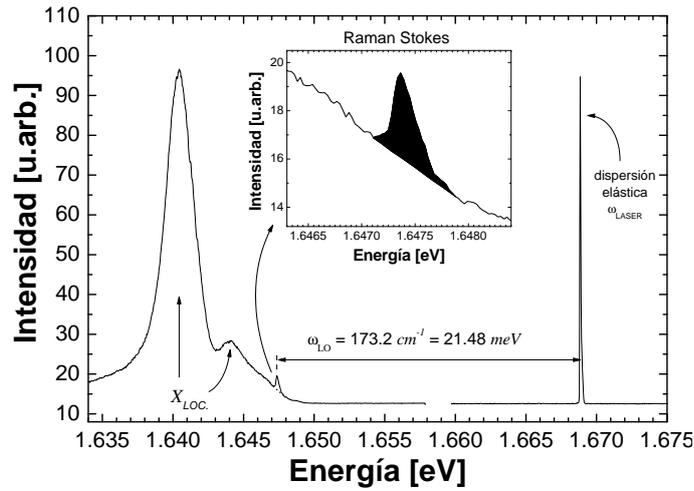


Figura 2.16: Espectro Raman de primer orden típico: se muestra el pico de dispersión elástica (Rayleigh scattering) atenuado varios órdenes de magnitud, y a una distancia ω_{LO} correspondiente a un fonón LO del CdTe el pico de dispersión Raman Stokes (inelástico). Este “piquito” se muestra en detalle en el inset.

es de aproximadamente $\Delta T \sim 75 K$, lo cual equivale a una energía de $\Delta E_T = k_B \Delta T \sim 6 meV$, resultando ser del orden de Ω_{F-2s} . Esto explica la ausencia del segundo anticruce en las mediciones a “alta” temperatura (Fig. 2.14), ya que el mismo desaparece por el incremento en el ancho de vida media de los modos.

La razón por la cual *no* se observan anticruces con estados excitónicos superiores en la primera muestra (M1151) aún a bajas temperaturas, es compatible con los mayores anchos de vida media observados en los modos (en comparación con la segunda muestra M1150). Esto es plausible al tratarse de una cavidad 2λ , mucho más ancha y con un gran número de QWs. Este hecho origina un esperable mayor grado de desorden, lo cual es un factor que contribuye al aumento en los anchos energéticos de los estados, y por lo tanto “desdibuja” el acoplamiento fuerte de los estados excitados.

2.3.2. Experimentos de dispersión Raman

Un ejemplo de espectro Raman típico para este tipo de muestras se puede apreciar en la figura 2.16. En esta figura se muestra el pico correspondiente a la dispersión Rayleigh (elástica), que coincide con la energía de excitación del láser (ω_{Laser}). Por debajo de esta energía, exactamente corrido en la energía del fonón longitudinal óptico (LO) ($\omega_{LO} \simeq 173.2 cm^{-1} = 21.48 meV$) de los pozos cuánticos de CdTe, se observa el pico Raman (ampliado y sombreado en el inset). Este espectro corresponde a la muestra M1150, a $T = 2.5 K$, para un detuning equivalente a la posición $x \simeq 0 mm$ de la muestra (ver Fig.2.15). El pico Raman se encuentra en resonancia saliente con el MP, cuya luminiscencia no se distingue en la figura. El modo LP –no mostrado en la figura– se encuentra muy por debajo en $E_{LP} \simeq 1.623 eV$. Notar que en esta posición el modo MP es muy excitónico. Las luminiscencias indicadas como X_{loc} corresponden a estados de impurezas y estados excitónicos localizados, cuyas energías se encuentran levemente por

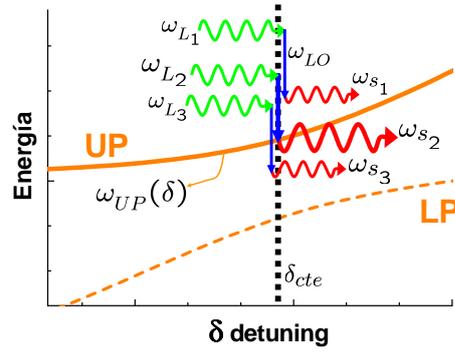


Figura 2.17: Esquema del primer tipo de experimento (*perfil de detuning constante*). Se muestran las dispersiones de los modos polaritónicos, y se indican las energías del fotón incidente ω_{L_i} y del dispersado ω_{s_i} separados por la energía de un fonón LO ω_{LO} . Se muestra tres situaciones diferentes, todos para un detuning $\delta = cte$ (por cuestiones visuales los casos $i=1$ y 3 se encuentran levemente desplazados de la línea punteada). El caso $i=2$ corresponde a la condición de resonancia saliente *exacta* $\omega_{s_2} \equiv \omega_{UP}$.

debajo de la energía del excitón (X_{1s}). Es importante remarcar también que el espectro Rayleigh se encuentra atenuado varios órdenes de magnitud.

Se describirán dos tipos de experimentos de dispersión Raman Stokes de primer orden por fonones ópticos LO, siempre en *resonancia saliente* con los modos polaritónicos de cavidad. Estos se realizaron, ya sea en resonancia con el modo superior (UP) de cavidades que presentan un sólo anticruce (muestra M1151), o con el modo intermedio (MP) de la cavidad que presenta un doble anticruce en un sistema de tres modos (muestra M1150). No nos ha sido posible realizar experimentos en resonancia saliente con el modo inferior (LP) debido a la fuerte luminiscencia existente, la cual es ordenes de magnitud mayor en intensidad que el pico Raman e impide distinguirlo.

El primer tipo de experimento (*perfil de detuning constante*) consiste en barrer con el pico Raman (variando la energía de excitación del láser) la región en la que el proceso entra en resonancia saliente con el modo polaritónico. Este experimento se realiza para un detuning *fijo* ($\delta = cte$, es decir una posición del spot constante), y se analiza el comportamiento de la intensidad del pico Raman al variar su energía en cercanías de la resonancia. Un esquema del experimento se muestra en la figura 2.17, donde se observa la dispersión de los modos con δ , y las energías del fotón incidente ω_{L_i} y, separado por ω_{LO} , la energía del fotón dispersado ω_{s_i} en tres casos. Los caso $i = 1$ y 3 se encuentran fuera de resonancia ($\omega_{s_i} \neq \omega_{UP}$), mientras que en el caso $i = 2$, el proceso Raman resuena ($\omega_{s_s} \equiv \omega_{UP}$). En la figura 2.18 se ejemplifica como se ven típicamente las mediciones. En la Fig.2.18(a) se puede ver el pico Raman (sombreado) moviéndose, al variar el láser, por encima del pico ancho de luminiscencia remanente del modo MP, centrado en $\sim 1.6568 meV$. Se ve que su intensidad crece al entrar en resonancia. El espectro correspondiente a la resonancia

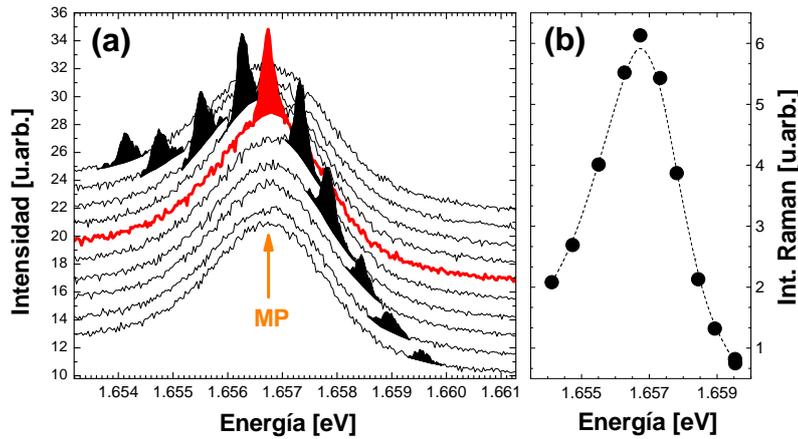


Figura 2.18: (a) Espectros de un experimento típico, mostrando un perfil de resonancia Raman a detuning constante (a $T=4.5$ K): se varía la energía del láser de manera de barrer con el pico Raman (sombreado) el modo polaritónico. Se puede ver como el pico aumenta su intensidad y resuena al acercarse a la energía del modo (MP), que se ve como un pico ancho de luminiscencia remanente a esa temperatura. El espectro correspondiente a la situación de resonancia exacta, donde la energía del fotón dispersado coincide con la del modo (MP) se muestra con una línea de trazo grueso. (b) Intensidad Raman derivada a partir de los espectros de (a).

exacta esta indicado con una línea de trazo grueso. En la figura contigua (Fig.2.18b) se muestra la intensidad de los picos Raman en función de su energía. Se ve claramente que la mayor intensidad se da a la energía MP, donde la amplificación es mayor.

El segundo tipo de experimentos (*perfil de resonancia constante*) se esquematiza en la figura 2.19. Mediante este experimento se estudia la amplificación del proceso en resonancia con la rama polaritónica al variar el detuning entre fotón y excitón. Es decir, cuando el fotón dispersado es sintonizado en *exacta* resonancia saliente con el modo polaritónico, la intensidad del pico Raman es analizada al variar continuamente su carácter, de excitónico puro, a fuertemente mezclado, y finalmente a fotónico puro (en el caso de resonancia con el UP). Esto se realiza del mismo modo que en los experimentos de luminiscencia mostrados anteriormente: desplazando el spot sobre la muestra, siempre incidiendo normalmente a la superficie, y colectando la luz retro-dispersada. Es importante destacar, que para cada detuning se modifica la energía de excitación buscando en cada paso sintonizar el fotón dispersado en exacta resonancia con el modo (como fue explicado en el experimento anterior). En la figura 2.19 se muestra un esquema: el fotón incidente ($\hbar\omega_{L_i}$), que se debe ajustar para *cada* detuning (cada paso sobre la muestra) de manera que esté exactamente $\hbar\omega_{LO}$ (energía del fonón LO) por sobre la energía del estado polaritónico $\hbar\omega_{UP_i}(\delta_i)$ (UP en el caso esquematizado). Cada paso i corresponde a la situación del caso $i = 2$ en el esquema de Fig.2.17, y al espectro de trazo grueso en la figura 2.18(a).

A continuación, se mostrarán los resultados de los experimentos de dispersión Raman

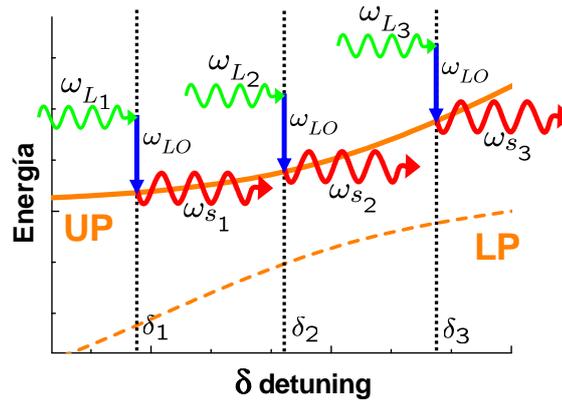


Figura 2.19: Esquema del segundo tipo de experimento Raman (*perfil de resonancia constante*). Se muestran las dispersiones de los modos polaritónicos, y se indican el fotón incidente ω_{L_i} y el dispersado $\omega_{s_i} = \omega_{L_i} - \omega_{LO}$, para diferentes casos. Todos los casos corresponden al caso $i = 2$ de la figura 2.17 de resonancia saliente exacta [$\omega_{s_i} \equiv \omega_{UP}(\delta_i) \forall i$], pero variando el detuning.

realizados en las dos muestras presentadas en la sección anterior. En primer lugar, se mostrará el análisis de la dependencia de la dispersión Raman resonante (RRS) en función de detuning realizado en la cavidad (M1151) con acoplamiento muy fuerte (sec.§A). Luego, en sec.§B, se expondrán los resultados de los perfiles de resonancia constante realizados en la cavidad que presenta múltiples ramas polaritónicas. Y por último para esta misma muestra, se mostrarán los perfiles de resonancia para detuning fijo (sec.§C)

A) Dependencia del RRS con detuning: Rabi-splitting muy grande

En la figura 2.20(a) presentamos los espectros Raman en resonancia (RRS) tomados sobre la muestra M1151 de Rabi-gap $\Omega_{F-1s} \simeq 19 meV$, para varios valores de detuning (esto es, posición del spot sobre la muestra). Los espectros corresponden al segundo tipo de experimento explicado anteriormente: en cada espectro la energía del láser es variada de manera que el fotón-Stokes (dispersado) está siempre en exacta situación de resonancia con el modo polaritónico superior (UP). En la figura 2.20(b) se muestra la intensidad de los picos Raman extraída de los espectros de Fig.2.20(a) en función de la energía del modo UP. Para independizar los datos de la evolución específica en esta muestra de los modos en función de la posición de observación (del spot), en la figura 2.21(a) y 2.21(b) se muestran los datos de las figuras 2.12(a) y 2.20(b), respectivamente, en función del detuning (δ).

Varias características pueden ser comentadas de estos datos: (i) El perfil de intensidad Raman resonante muestra un máximo ancho en un entorno de $\delta \sim 0$ [ver figura 2.21(b)], y decae hacia detunings positivos y negativos. (ii) La luminiscencia del modo polaritónico también tiene un máximo pero a una energía diferente, la cual identificamos con el primer estado excitónico (X_{2s}) [ver Fig. 2.20(a)]. No hay evidencia observada de un acoplamiento (anticrossing) entre el polaritón superior (UP) y el nivel X_{2s} en la muestra. (iii) El perfil de resonancia es asimétrico, decayendo más abruptamente hacia detunings positivos.

Notar que, aunque muy débilmente, la luminiscencia del polaritón superior (UP)

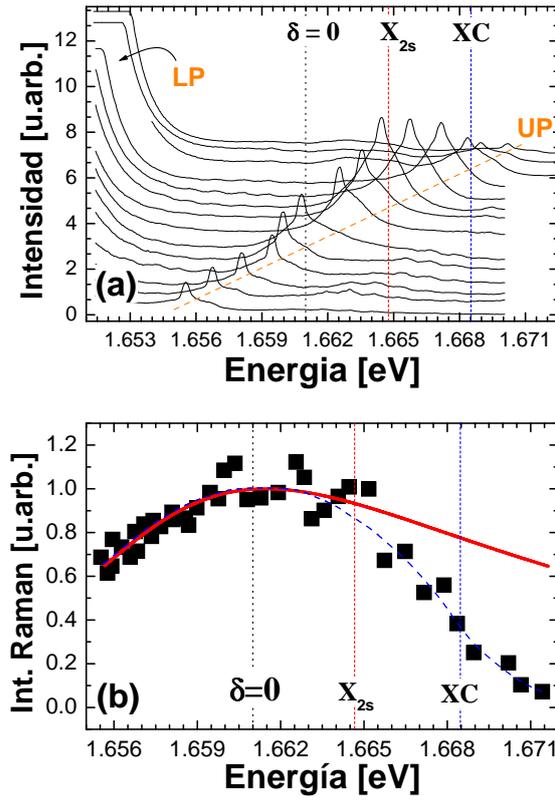


Figura 2.20: (a) Espectros Raman en exacta resonancia saliente con el polaritón superior (UP) para la muestra M1151, a $T=2.3$ K, para diferentes valores de detuning (posición del spot sobre la muestra). Se observa la rama inferior (LP) acercarse desde la izquierda al aumentar el detuning. X_{2s} (XC) indica la posición del estado excitónico $2s$ (continuo). (b) Se muestra la intensidad Raman derivada de los espectros de (a) en función de la energía de la rama polaritónica (UP) sobre la cual el fotón dispersado se encuentra en resonancia. La curva punteada es una guía para el ojo. También se muestra mediante una curva gruesa la eficiencia Raman dependiente del detuning calculada utilizando el modelo de factorización expuesto en la Sec. §2.2.2, ec.(2.31). Esta curva fue obtenida utilizando las fuerzas excitónica y fotónica mostradas en la Fig.2.15(b), y escaleando para ajustar el máximo de los datos experimentales.

[mostrado en la figura 2.20(a)] puede seguirse en una región grande de energía. Su intensidad es tres órdenes de magnitud menor que aquella proveniente del polaritón inferior. Para una separación entre picos de ~ 19 meV esto correspondería a una temperatura de los portadores de $T \sim 30$ K. Esto implica que, a 2.5 K, los portadores no están totalmente termalizados cuando recombinan. Esto condice con informes anteriores acerca de la termalización en microcavidades fuertemente acopladas (ver p. ej. la discusión y las referencias en el artículo de Stanley *et al.* [111]).

En la figura 2.20(b) y 2.21(b) también presentamos con una curva continua, la dependencia de la eficiencia Raman correspondiente al modelo sencillo esbozado en la sección §2.2.2, ec.(2.31) $\eta \propto S_F S_X$. Esta curva fue calculada utilizando las fuerzas excitónicas y fotónicas mostradas en la figura 2.12(b), y escaleadas para que el máximo ajuste los datos experimentales. Notar que el comportamiento general es reproducido cualitativamente, y

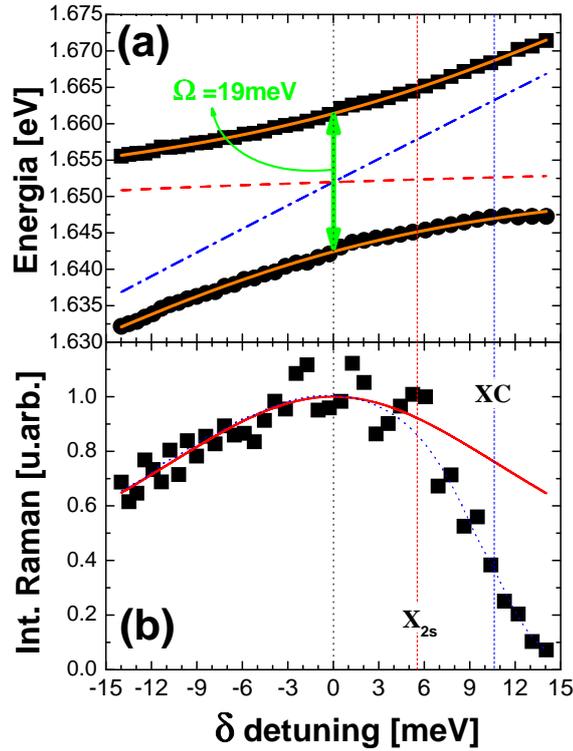


Figura 2.21: (a) Dispersión de los modos polaritónicos de la muestra M1151 mostrados en la figura 2.12(a), y (b) Intensidad Raman mostrada en Fig.2.20(b), ambos mostrados aquí en función del detuning.

un muy buen acuerdo es obtenido para detunings negativos. Una imagen simple de lo que ocurre es la siguiente: como la interacción del polaritón con los fonones ópticos se produce a través de su parte excitónica, el proceso inelástico se ve favorecido cuando la componente excitónica del polaritón es grande. Por otro lado, el polaritón Stokes dispersado (y corrido en energía) puede ser detectado *únicamente*, cuando este es transmitido hacia el exterior de la muestra. Como su acoplamiento con el continuo de fotones en el exterior de la cavidad es provisto por medio de la parte fotónica del polaritón, el proceso Raman es igualmente favorecido cuando esta componente también es grande. Bajo estas consideraciones, el proceso total es optimizado cuando un compromiso entre ambas situaciones es encontrado. Este compromiso ocurre en cercanías de los anticruces, es decir a aquellas energías en las cuales la diferencia $E_{UP} - E_{LP}$ presenta un mínimo. Por lo tanto, en esta imagen simplificada del proceso es allí donde la eficiencia de la RRS (dispersión Raman resonante) es maximizada, y consecuentemente la intensidad dispersada decrece hacia los límites en los que el polaritón tiende a la situación de excitón y fotón puro.

Es interesante que el máximo en la dispersión es obtenido para $\delta \sim 0$ y la eficiencia Raman *decrece* cuando el polaritón se aproxima a la energía del excitón (detuning negativo $\delta < 0$). Esto contrasta con lo que ocurre para semiconductores *sin* confinamiento óptico, para los cuales el máximo en la eficiencia ocurre precisamente a la energía del excitón [81, 99, 112]. Esta diferencia se debe al hecho que, en microcavidades, los

polaritones con carácter principalmente excitónico no pueden escapar eficientemente de la cavidad. Notar, por otro lado, que un claro apartamiento del modelo es observado para energías por encima del nivel X_{2s} , y en cercanías del comienzo del continuo excitónico ($XC = X_{1s} + E_b$). Esto se puede deber a la aparición de canales adicionales de relajación, por ejemplo la interacción del polaritón con estados excitónicos superiores y/o del continuo [113], y al incremento en el “tamaño” del excitón que forma parte del polaritón [114] del polaritón superior al acercarse a XC. Estos mecanismos, no tenidos en cuenta en el modelo sencillo presentado, cambian la vida media del estado polaritónico final en esta cavidad con acoplamiento muy fuerte e influyen significativamente en la intensidad de dispersión Raman detectada. Esto será discutido más adelante con mayor detalle.

Notar también que solamente es evidente una modesta amplificación en el perfil de resonancia, el cual exhibe un comportamiento más bien ancho. Esto se explica por el enorme desdoblamiento de Rabi, y el consecuente relativo poco cambio en el carácter (excitónico – fotónico) del polaritón con detuning. Para ser capaces de poder modificar significativamente el carácter polaritónico con detuning, realizamos experimentos similares pero sobre la segunda muestra (M1150), caracterizada por un gap de Rabi menor $\Omega \sim 13 \text{ meV}$ (ver figura 2.14b). Estos resultados serán presentados a continuación.

B) RRS en muestras con múltiples ramas polaritónicas

En esta sección consideraremos experimentos Raman de primer orden en resonancia saliente, similares a los mostrados en la subsección anterior, pero en la estructura que muestra acoplamiento entre el modo de cavidad, y el primero y el segundo estado excitónico (1s y 2s) (ver la Fig.2.15). Los experimentos fueron realizados en resonancia saliente con la rama polaritónica intermedia (MP), variando el detuning al desplazar el punto x de observación sobre la muestra. Espectros típicos para los experimentos de RRS se muestran en la figura 2.22, para diferentes energías del modo MP, es decir para diferentes posiciones del spot del láser. El pico Raman puede distinguirse por encima de la luminiscencia del MP. Nuevamente para cada espectro la resonancia exacta con el MP es sintonizada variando la energía de excitación de manera de maximizar la intensidad del pico Raman. Los mismos espectros son reproducidos en la figura 2.23(b), con los picos Raman sombreados. Para bajas energías del MP, se distingue la luminiscencia [indicada como X_{loc}] correspondiente a estados excitónicos localizados (*no*-acoplados) debido a impurezas [18]. Aumentando en la energía del MP, la luminiscencia abrumadora proveniente del LP se distingue apareciendo desde la izquierda. No se ha observado evidencia concluyente de luminiscencia proveniente de la rama polaritónica superior (UP) del sistema, hecho posiblemente relacionado a la muy baja temperatura y consecuentemente el bajo poblamiento de estos estados. Como consecuencia del anticruce del modo de cavidad con el excitón 2s, al acercarse a la energía identificada como X_{2s} (en $\sim 1.665 \text{ eV}$) el MP evoluciona aumentando su energía hasta detenerse [ver figura 2.15(a)].

En el panel inferior de la figura 2.23, se muestra el perfil de la intensidad Raman en resonancia como función de la energía del MP. La curva punteada es una guía para el

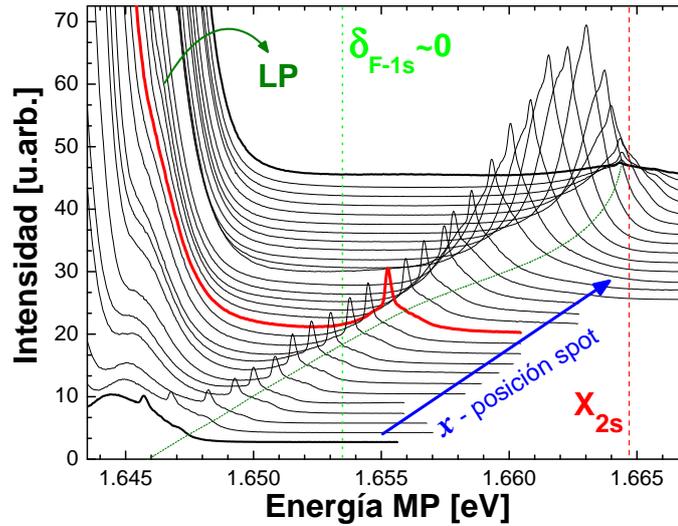


Figura 2.22: Espectros Raman en exacta resonancia con el MP variando el detuning. Notar el incremento de la luminiscencia del MP, llegando a su máximo en energías levemente inferiores a la del estado X_{2s} (indicado mediante una línea vertical entrecortada). Se encuentran indicados en la figura: la luminiscencia del LP, que aparece a la izquierda para detuning positivos (incrementando x); mediante una línea punteada vertical, la posición de mínimo acercamiento entre el MP y el LP ($\delta_{F-1s} \sim 0$); la línea entrecortada es una guía indicativa de la evolución de MP con x ; y el espectro correspondiente a la máxima intensidad Raman es mostrado con una línea de trazo grueso.

ojo. En el panel superior [Fig. 2.23(a)] se grafica la diferencia entre las energías de los modos MP y LP medidos (círculos rellenos). Las líneas de trazo continuo (entrecortado) corresponden al cálculo de la diferencia entre las energías $E_{MP} - E_{LP}$ ($E_{UP} - E_{MP}$), a partir del ajuste de la figura 2.15, utilizando el modelo de tres estados acoplados. Las líneas punteadas verticales indican las posiciones de los correspondientes anticruces, es decir, el mínimo de las diferencias entre las respectivas energías.

Las características a hacer notar de la figura 2.23(c) son las siguientes: (i) El perfil Raman en resonancia constante presenta un máximo principal bien definido en cercanías del primer anticruce, y un segundo máximo en cercanías del segundo anticruce. (ii) Como indican las flechas, ambos máximos se encuentran corridos hacia mayores ($\sim 2 \text{ meV}$) y menores ($\sim 1 \text{ meV}$) energías respecto de la posición de los respectivos anticruces. (iii) La intensidad cae muy abruptamente hacia la izquierda del primer máximo y hacia la derecha del segundo máximo donde el carácter del MP es más excitónico.

En la sección §2.2.2 fue presentado el modelo simple para el cálculo la intensidad de RRS. Para el caso de un sistema de tres estados acoplados (uno fotónico y dos excitónicos) la intensidad está dada por la ec. (2.34), utilizando las componentes A_v^{MP} derivadas del ajuste en la Fig. 2.15(a). El resultado del cálculo es mostrado en la Fig. 2.23(c), mediante la línea de trazo continuo.⁶ Como se observa, el perfil calculado

⁶Considerando el caso de $\alpha = 1$ y $\beta = 0$, donde α y β son la relación entre elementos de matriz polatiton-fonón y el término de interferencia, respectivamente.

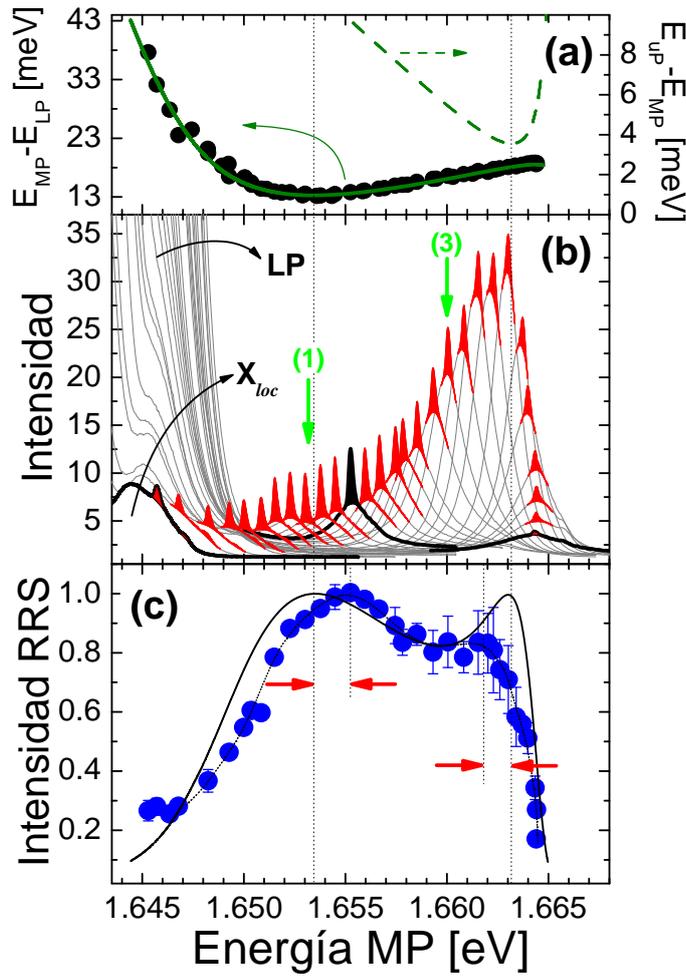


Figura 2.23: (a) Diferencia experimental entre las energías de los modos MP y UP (círculos), y las diferencias calculadas a partir de los ajustes en Fig.2.12(a) (b) Espectros Raman en exacta resonancia con el MP, variando el detuning. Los picos Raman se indican con las áreas sombreadas. Se encuentran indicados: la luminiscencia del LP que aparece a la izquierda para detunings positivos (incrementando la energía del MP); y la luminiscencia proveniente de estados excitónicos localizados (X_{loc}) a detuning muy negativos (bajas energías del MP). (1) y (3) indican la posición en la que fueron realizados los perfiles a detuning constante mostrados respectivamente en las Figs. 2.24 y 2.25.(c) Intensidad de RRS, derivada de los espectros en (b). La curva de trazo continuo corresponde al cálculo de la eficiencia Raman dada por la ec.(2.34). La curva punteada es una guía para el ojo; y las flechas indican el corrimiento de $\sim 2\text{ meV}$ y $\sim 1\text{ meV}$ entre los máximos experimentales y teóricos.

presenta dos máximos, coincidentes con las energías de ambos anticruces (comparar con los mínimos en la Fig. 2.23(a) utilizando las líneas verticales punteadas), y decrece rápidamente (al igual que los datos experimentales) hacia mayores y menores detuning. Esto puede entenderse analizando las correspondientes fuerzas de la rama MP [graficadas en Fig. 2.15(b)]. El primer anticruce ($x \sim 2.2\text{ mm}$) ocurre cuando $\delta_{F-1s} = E_{MP} - E_{LP} \simeq 0$, lugar en donde $S_F = |A_F|^2 \simeq S_{1s} = |A_{1s}|^2$ ya que la fuerza $2s$ en esta posición es

extremadamente pequeña. El segundo anticruce ($x \sim 3.4 \text{ mm}$) ocurre levemente antes de $\delta_{F-2s} = E_{UP} - E_{MP} = 0$, donde la parte excitónica total iguala a la parte fotónica. Como mencionamos anteriormente, en estos puntos es logrado el compromiso de la máxima fuerza fotónica y excitónica simultáneamente, y según este modelo simple se esperan máximos en la intensidad dispersada. Como se observa de la Fig. 2.23(c), para este caso más complejo de dos anticruces polaritónicos, el modelo también describe cualitativamente bien el comportamiento general del proceso.

Sin embargo, varios rasgos de los experimentos claramente *no* son reproducidos de manera cuantitativa. En primer lugar, el primer máximo experimental aparece corrido ($\sim 2 \text{ meV}$) hacia mayores energías respecto del cálculo [indicado por las flechas en Fig. 2.23(c)]. Algo similar ocurre con el segundo máximo, el cual aparece menos intenso (quedando en forma de hombro) también corrido levemente ($\sim 1 \text{ meV}$) hacia menores energías. Estas sutiles pero importantes discrepancias veremos que están relacionadas con la vida media de los estados polaritónicos que no están incluidos en el modelo. Conceptualmente, si la vida media del polaritón intermedio (MP) está principalmente determinada por el tiempo de desfasaje o damping excitónico (τ_x), y no por la vida media del fotón de cavidad (τ_F), es esperable que el máximo en la eficiencia del proceso Raman será logrado no para $\delta = 0$ ($S_F = S_x$), sino para un estado polaritónico con un detuning tal que $S_F > S_x$ (para un estado de carácter más fotónico), ya que en este caso la vida media del estado polaritónico será mayor. A partir de este argumento de plausibilidad (que será sustentado en las secciones siguientes), y teniendo en cuenta las fuerzas mostradas en Fig. 2.15(b), se prevé que el efecto de tener $\tau_x < \tau_F$ es una reducción de la separación de los picos del perfil de RRS (hacia componentes más fotónicas), en concordancia con los resultados experimentales.

C) Perfiles de resonancia para detuning fijos

Finalmente, en las figuras 2.24 y 2.25 se muestran dos perfiles Raman, barriendo las energías en cercanías de la resonancia saliente con el MP de la muestra M1150, para dos posiciones diferentes (similar al que se ha mostrado en la Fig. 2.18). La primera corresponde a una posición del spot sobre la muestra de $x \simeq 2.2 \text{ mm}$ (posición del primer anticruce), y la segunda a $x \simeq 3.1 \text{ mm}$ (posición de máxima componente fotónica, es decir S_F máximo) [ver Fig. 2.15(a)], equivaliendo a energías del MP de $\simeq 1.6533 \text{ eV}$ y $\simeq 1.660 \text{ eV}$ respectivamente. Se observa el pico Raman moviéndose por encima del pico ancho, proveniente de la luminiscencia del MP, y se puede ver el incremento de la intensidad del pico al sintonizarse en resonancia. Las flechas en la figura 2.23(b) indicados mediante (1) y (3), corresponden a los espectros en resonancia que se muestran con líneas más gruesas en estas figuras 2.24(a) y 2.25(a) respectivamente. Notar que el fondo de luminiscencia en ambos casos presentados difiere considerablemente. Esto también se observa claramente en figura 2.23(b). La leve asimetría hacia menores energías, particularmente del perfil mostrado en 2.24(b), es atribuido a la fuerte presencia del LP. El primer perfil de resonancia a detuning constante corresponde a la posición del anticruce.

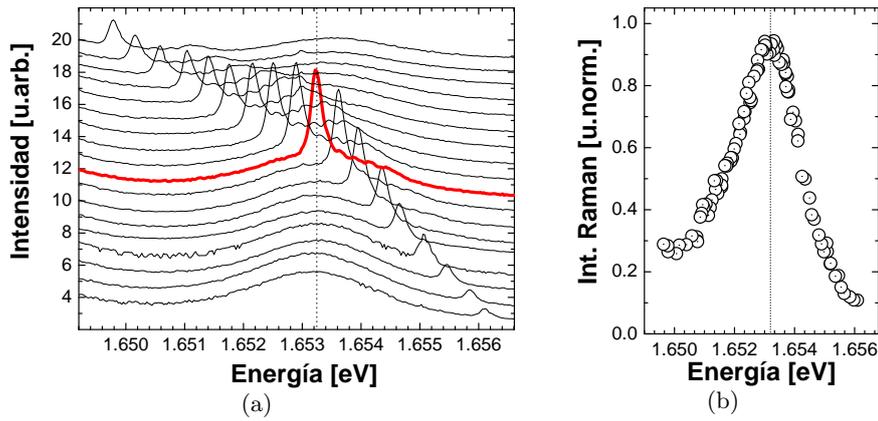


Figura 2.24: (a) Perfil de resonancia Raman a detuning constante en cercanías del MP de la muestra M1150, a $T=4.5$ K. El detuning correspondiente al barrido es indicado con (1) en la Fig.2.23(b), y corresponde a una posición $x \simeq 2.2$ mm en la figura 2.15(a). (b) Intensidad Raman derivada a partir de los espectros de (a). Notar la leve asimetría del perfil de resonancia.

En esta situación los modos LP y MP están más próximos entre sí, y al variar la energía del fotón dispersado hacia menores energías es posible que se sumen contribuciones a la resonancia saliente del LP, y también de estados excitónicos desacoplados del proceso polaritónico (“dark states” [115, 116]). Por el contrario, en el caso del segundo perfil la distancia entre modos es mayor, por lo que la contribución principal a la resonancia sólo viene del MP, dando lugar a un perfil más simétrico. Como veremos en la sección siguiente

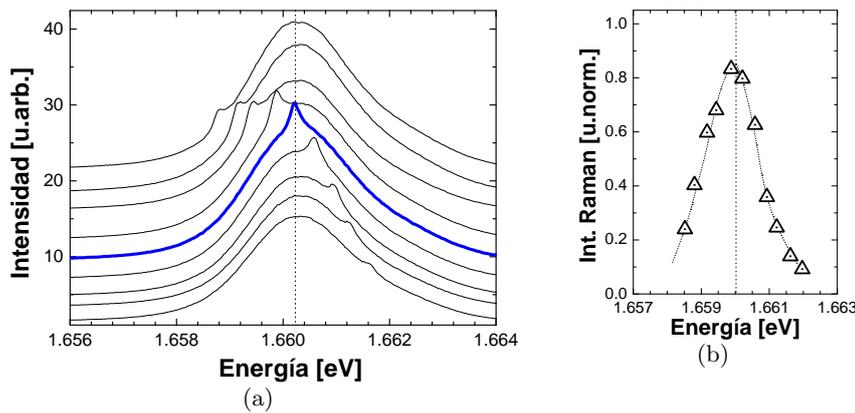


Figura 2.25: (a) Perfil de resonancia Raman a detuning constante en cercanías del MP de la muestra M1150, a $T=4.5$ K. El detuning correspondiente al barrido es indicado con (3) en la Fig.2.23(b), y corresponde a una posición $x \simeq 3,1$ mm en la figura 2.15(a). (b) Intensidad Raman derivada a partir de los espectros de (a).

los anchos de estos perfiles de resonancia con el MP aportan importante información acerca del ancho espectral del modo polaritónico para el particular detuning al cual se realiza el experimento.

En resumen, tanto en el caso de la cavidad con múltiples anticruces como en el caso precedente de una cavidad con un sólo anticruce el modelo sencillo esbozado en la Sec. §2.2.2 [Ecs.(2.31) y (2.34)] reproduce cualitativamente los resultados experimentales de RRS. Sin embargo, como hemos remarcado, características sistemáticas se desvían de este modelo simple, y hacen imprescindible el desarrollo de una teoría de dispersión Raman mediada por polaritones de cavidad la cual incluya formalmente las vidas medias de los estados intermedios. La vida media del polaritón puede obtenerse del ancho del modo medido en experimentos en detuning constante. En lo que resta del capítulo se presentarán dos acercamientos teóricos en los que se incluirán los efectos de las vidas medias polaritónicas en la descripción del proceso Raman.

2.4. Vida media polaritónica y su efecto en la dispersión Raman

Como hemos mencionado en secciones anteriores, el proceso de dispersión Raman es un proceso inherentemente coherente, y como tal es muy sensible a efectos de amortiguamiento de los estados resonantes intermediarios. Por esto mismo, el estudio de la eficiencia Raman es de interés adicional al poner en evidencia los mecanismos de relajación de los polaritones. Estos son de importancia desde el punto de vista fundamental, y para las posibles aplicaciones de los polaritones en dispositivos. En el modelo discutido hasta el momento, los estados polaritónicos fueron considerados como estados perfectos cuyas vidas medias son infinitas, y únicamente pueden destruirse al acoplarse con un modo fotónico en el exterior de la cavidad. Si bien este modelo simplificado describe en forma aceptable la física involucrada, como hemos discutido en la sección anterior al confrontar esta teoría con los experimentos surge la necesidad de considerar efectos de decoherencia y damping en el proceso de dispersión Raman.

Son varios los procesos físicos que contribuyen a la pérdida de coherencia de los estados polaritónicos. Estos estados son fuertemente mixtos, y dependiendo del detuning puede predominar su componente fotónica o excitónica. La vida media de la componente fotónica, es decir cuanto tiempo el fotón “vive” dentro de la cavidad, está esencialmente determinada por las características de la cavidad óptica, es decir por la calidad de los espejos, y por las absorciones espúreas que pudiera sufrir por estados electrónicos (p.ej. excitónicos) que no intervienen en el proceso de oscilaciones coherentes de Rabi. Efectivamente la vida media del excitón tiene dos partes, la radiativa, y todos los otros procesos de decoherencia y damping relacionados con la presencia de impurezas, scattering con defectos, rugosidades en las interfaces, fluctuaciones en los anchos de los QWs, desorden composicional, etc.[112, 117]. La vida media radiativa es lo que da lugar a la interacción con el modo de cavidad y a la formación del polaritón. Los otros procesos determinan la vida media de este último y se reflejan en el ancho del modo.

En esta sección discutiremos primero fenomenológicamente la forma en la cual se pueden tener en cuenta estos procesos en la descripción de los estados polaritónicos en la descripción del proceso Raman mediado por ellos. En una sección posterior se intro-

ducirá un modelo más formal, el cual posibilita una descripción cuantitativa de los experimentos realizados.

En el caso más realista, en que los polaritones sufren procesos de decoherencia antes de ser transmitidos hacia el exterior, estos estados tienen un ancho energético (γ_λ) asociada a la vida media. En gran parte, este ancho es “heredado” de los estados no-interactuantes (fotones y excitones) que los forman (γ_F y γ_{X_i} respectivamente). Para considerar este ancho γ_λ en la eficiencia Raman η para el caso considerado de experimentos en cercanías de la resonancia saliente con las ramas polaritónicas, debemos reanalizar la forma dada por la ec. (2.28).

En particular, es necesario reconsiderar la forma explícita de la densidad de estados finales. En presencia de vidas medias finitas, la elección realizada para el caso de autoestados perfectos $\rho(\omega) = \sum_\lambda \delta(\hbar\omega - E_\lambda)$ deja de ser válida. El estado polaritónico λ_ℓ se encuentra ensanchado alrededor de la energía $E_\lambda = \hbar\omega_\lambda$, por lo que existen estados accesibles también a energías diferentes a E_λ . Para describir correctamente $\rho(\omega)$ debe ser tenido en cuenta la distribución en energía de estos estados polaritónicos finales, es decir su *densidad espectral*. Esta puede ser descripta en forma fenomenológica suponiendo un decaimiento exponencial de estos estados en el tiempo, lo que corresponde en energía a una función Lorentziana de ancho γ_λ , centrada en ω_λ . En los apéndices §B.1 y §B.2 se describe la forma de obtener esta expresión incorporando la vida media en los estados excitónicos mediante el método de Weisskopf-Wigner [118–121]. De esta manera la densidad de estados finales debe ser reemplazada por:

$$\rho(\omega) = \sum_\lambda \mathcal{P}_{\omega_\lambda, \gamma_\lambda}(\omega) = \sum_\lambda \frac{\gamma_\lambda/\pi}{(\hbar\omega - E_\lambda)^2 + \gamma_\lambda^2}. \quad (2.35)$$

El ancho del estado λ resulta en esta aproximación una combinación lineal de los anchos de las partículas no interactuantes pesado por las correspondientes fuerzas (ver Apéndice §B.2)

$$\gamma_\lambda = S_{F_c, \lambda} \gamma_{F_c} + \sum_\ell S_{X_\ell, \lambda} \gamma_{X_\ell}. \quad (2.36)$$

Donde las $S_{X_\ell, \lambda}$ son las fuerzas definidas en la Ecs.(2.17). Como se puede ver en este modelo, la vida media polaritónica es fuertemente dependiente del detuning a través de estos coeficientes de fuerza. Para un detuning fijo, variando la energía inicial (o de excitación) ω_i continuamente en un entorno de $\omega_s = \omega_i - \omega_{LO} \simeq \omega_\lambda$, lo que describe $\frac{d\eta^\lambda}{d\Omega}$ es esencialmente la distribución espectral de la rama del polaritón λ , de forma Lorentziana y ancho dado por la ec.(2.36). Este procedimiento para obtener γ_λ representa básicamente los experimentos del tipo Raman, mostrados en la Sec.§2.3.2, en los cuales se barre con el fotón dispersado (ω_s) en cercanías de la resonancia exacta de la rama polaritónica ω_λ . Analizando el perfil experimental [ver figura 2.18(b)] para diferentes detuning (variando las componentes fotónicas y excitónicas del polaritón), es posible mapear el ancho de vida del modo. Notar que en el límite de vida media nula $\gamma_\lambda \rightarrow 0$, las funciones Lorentzianas son aproximantes de la distribución “delta” [$\delta(\omega - \omega_\lambda)$], de manera que se recupera la expresión anterior desarrollada en la Sec.§2.2.

Dispersión Raman en resonancia exacta

Como se ve de la ec.(2.35) para el caso de resonancia exacta, es decir en el caso en que $\omega_s = \omega_\lambda$, la función Lorentziana resulta proporcional al tiempo de vida polaritónico (τ_λ). De esta manera el efecto del “damping” en la expresión para la eficiencia de dispersión Raman resonante se reduce simplemente a agregar el factor correspondiente a la inversa de la vida media (γ_λ^{-1}), dependiente de detuning a través de las fuerzas fotónica y excitónica.

En particular para el caso descrito en la Sec.§2.3.2, de un sistema de tres estados interactuantes (F , X_{1s} , y X_{2s}), la eficiencia del proceso Raman en resonancia con el MP se modifica teniendo en cuenta las expresiones ec.(2.28), (2.35), (2.34), y (2.32) simplemente como

$$\frac{d\eta^\nu}{d\Omega} \propto \gamma_\nu^{-1} S_F^\nu (S_{1s}^\nu + \beta \alpha S_{1s2s}^\nu + \alpha^2 S_{2s}^\nu) , \quad (2.37)$$

En la figura 2.26 se ilustra como influye la inclusión de la vida media de las partículas no interactuantes para el caso de un sistema de tres estados interactuantes. Este sistema, corresponde al caso observado experimentalmente de múltiples ramas polaritónicas presentado en Secs.§2.3.1 y §2.3.2.B. En la Fig. 2.26(a) se muestran las dispersiones de los tres modos polaritónicos (LP, MP, y UP). Asimismo se muestran mediante líneas de trazo entrecortado los estados libres foton (F), y ambos excitónicos (X_{1s} y X_{2s}). Se modeló el sistema utilizando una dispersión lineal para F, y constantes para X_{1s} y X_{2s} . Los desdoblamiento de Rabi se eligieron de forma comparable al caso experimental mostrado en la Sec.§2.3.1 [Fig. 2.15(a)] respectivamente $\Omega_{F-1s} = 13 meV$ y $\Omega_{F-2s} = 4 meV$. En la Fig. 2.26(b) se muestran las fuerzas fotónica y excitónicas (S_F , y S_{1s} y S_{2s} respectivamente) para la rama polaritónica intermedia (MP), en conjunto con el término de interferencia ($S_{1s,2s}$). La forma en la que actúa el factor de amortiguamiento γ_{MP}^{-1} en la expresión de la eficiencia Raman puede verse analizando el producto $\gamma_{MP}^{-1} S_F$, el cual se muestra mediante la curva de trazo grueso normalizado para que coincida con el máximo de S_F . El efecto consiste esencialmente en “afinar” la contribución fotónica y correr la intersección con S_X hacia detuning positivos o negativos, para el caso del primer y el segundo anticruce respectivamente. Los valores (realistas) utilizados para los anchos de línea de los estados no interactuantes son $\gamma_F = 0.4 meV$, $\gamma_{X_1} = 1 meV$, y $\gamma_{X_2} = 1 meV$.

Finalmente en la figura 2.26(c) se muestran los cálculos de la eficiencia Raman resonante con la rama MP, realizados utilizando las fuerzas mostradas en la Fig. 2.26(b). La curva gruesa corresponde a la forma dada por la ec.(2.37) considerando efectos de damping, y la curva entrecortada aquella deducida en la Sec.§2.2.2, dada por la ec.(2.34) y que *no* incluye efectos de vida media. Las líneas punteadas verticales indican la posición de los máximos de ambas curvas. Recordamos que la posición de los dos anticruces coincide con la de los máximos de la curva entrecortada, situación en la que se maximiza $S_F S_X$ en ausencia de “damping”. Como bien se puede notar el efecto sobre $d\eta^{MP}/d\Omega$ de tener en cuenta las vidas medias es que ambos máximos se acercan. Claramente los máximos de la curva gruesa se encuentran desplazados hacia un detuning del MP tal que el carácter del modo tenga una componente fotónica superior al 50%. El corrimiento en energía efectivo que sufren los máximos es de $\sim 2 meV$ hacia mayores energías del MP para el primer máximo, y $\sim 1 meV$ hacia menores energías para el caso del segundo máximo.

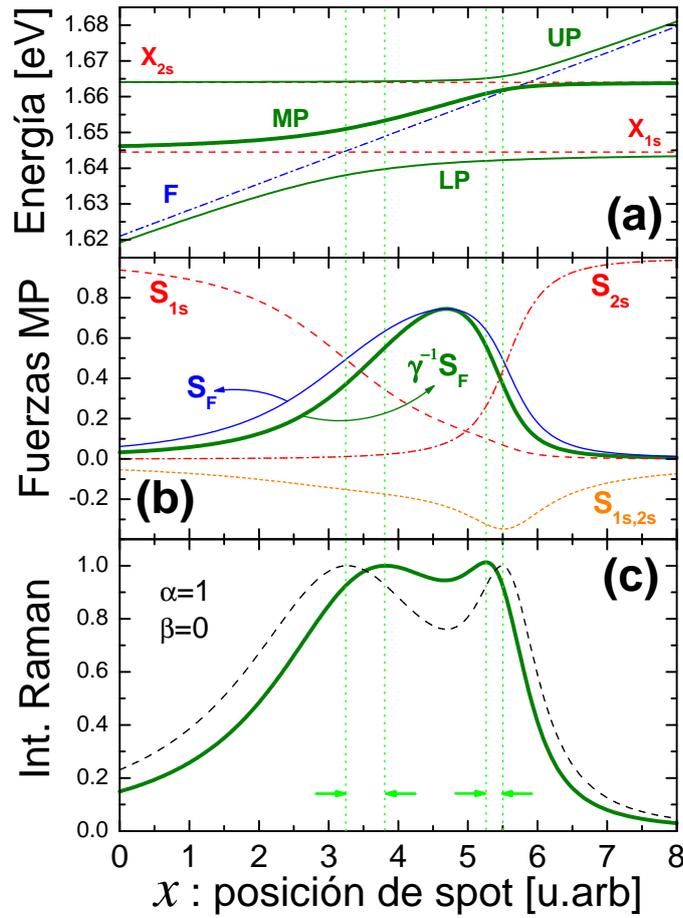


Figura 2.26: (a) Dispersión de las ramas polaritónicas para un sistema de tres estados interactuantes similar al de la muestra M1150. Se indican las ramas polaritónicas UP y LP; y mediante una línea de trazo grueso la rama intermedia MP. También se muestran las dispersiones de los estados no interactuantes (F, X_{1s}, y X_{2s}). (b) Fuerzas fotónica (S_F) y excitónicas (S_{1s} y S_{2s}) correspondientes al MP, S_{1s,2s} representa el término de interferencia. La curva de trazo grueso corresponde a S_F multiplicado por el factor que contempla la vida media γ_{MP}^{-1} (normalizado al máximo de S_F, a modo ilustrativo) (c) Cálculo de las eficiencias Raman teniendo (curva continua) y sin tener (entrecortada) en cuenta el factor de damping γ_{MP}^{-1} . Se supusieron anchos de línea (realistas) de $\gamma_F = 0,4 \text{ meV}$, $\gamma_{x_1} = 1 \text{ meV}$, $\gamma_{x_2} = 1 \text{ meV}$, y $\alpha = 1$, $\beta = 0$. Las líneas punteadas verticales indican la posición de ambos anticruces, y de los máximos de la curva continua en (c).

Estos corrimientos son del orden de los observados experimentalmente en la figura 2.23. Es importante destacar que para el caso considerado las vidas medias excitónicas ($\tau_{X_s} \propto \gamma_{X_s}^{-1}$) son menores que la del modo fotónico de cavidad ($\tau_F \propto \gamma_F^{-1}$). En el caso que ocurriera que $\tau_{X_s} > \tau_F$ el efecto sería el inverso, y los máximos se apartarían. Los cálculos mostrados en la Fig. 2.26(c) fueron realizados a modo ilustrativo, suponiendo la misma interacción de los estados excitónicos con los fonones LO involucrados ($\alpha = 1$), mientras que su contribución al proceso de dispersión Raman fue supuesta como completamente incoherente ($\beta = 0$).

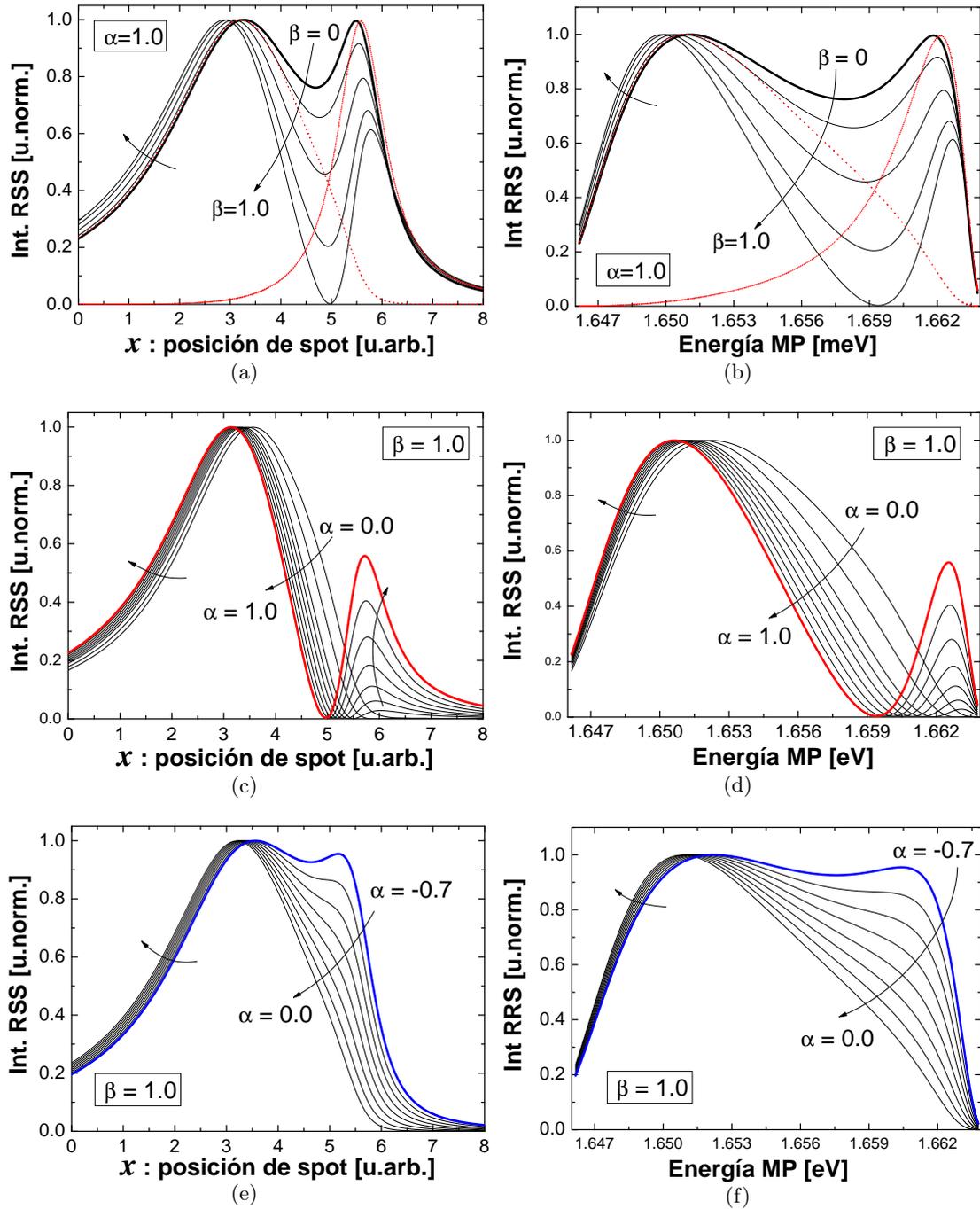


Figura 2.27: Cálculo de la eficiencia Raman en resonancia exacta (RRS) con el MP del sistema mostrado en la Fig. 2.26, variando los parámetros α y β . A la izquierda se muestra la intensidad en función de la posición x y a la derecha en función de la energía del MP (a,b) $\alpha = 1$; $\beta = 1, 0.8, 0.5, 0.2, 0$. (c,d) $\beta = 1$; $\alpha = 0$ a 1 cada 0.1. (e,f) $\beta = 0$; $\alpha = -0.7$ a 0 cada 0.1.

La forma en la que influyen las variaciones de los parámetros α y β en el perfil de resonancias (RRS) sobre el MP calculado se discute en la figura 2.27. En ella se muestran los cálculos de la intensidad RRS para el sistema de la figura 2.26, en la columna de la izquierda como función de la posición x de observación, y en la columna de la derecha en

función de la energía del MP correspondiente. En la Fig. 2.27(a) y 2.27(b) se muestra la evolución con β variando de 0 a 1, para α constante e igual a uno. La dirección de las flechas en las figuras 2.27 indica la dirección de la evolución. El parámetro β esencialmente “regula” la contribución del término negativo cruzado de interferencia $S_{1s,2s}$, por lo que para $\alpha > 0$ reduce la intensidad (eficiencia) en la región de mayor superposición en las componentes excitónicas, haciendo más marcado el valle entre ambos máximos del perfil de intensidad Raman resonante. Con líneas punteada y entrecortada se indican las contribuciones independientes a la intensidad de los términos $S_F S_{1s}$ y $S_F S_{2s}$ respectivamente. En las figuras 2.27(c) a 2.27(f) se muestran las evoluciones al variar α , para una contribución completamente coherente del término $S_{1s,2s}$ ($\beta = 1$), y para $\alpha > 0$ [Figs. 2.27(c),(d)] y $\alpha < 0$ [Figs. 2.27(e),(f)]. El efecto de este parámetro es básicamente el de “regular” la contribución relativa del estado excitónico X_{2s} , aumentando o disminuyendo la intensidad del segundo máximo.

2.4.1. Comparación con datos experimentales

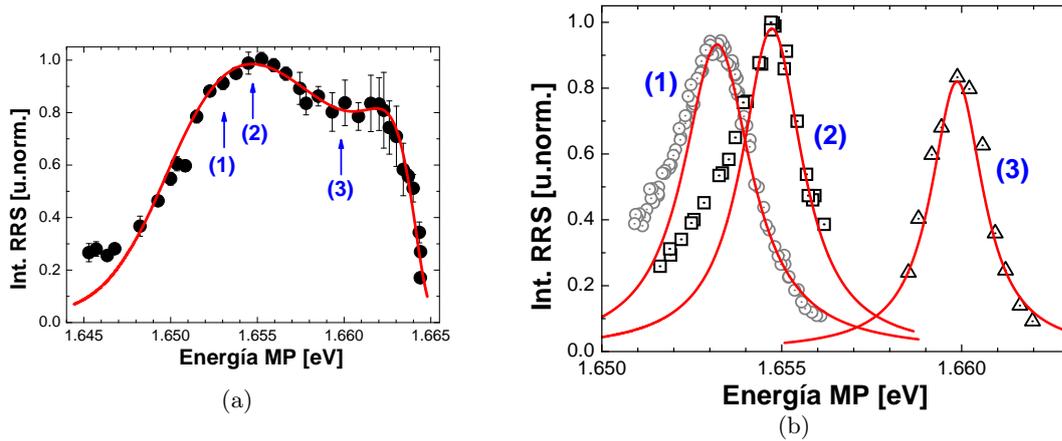


Figura 2.28: Comparación de los resultados experimentales mostrados en la Figs. 2.23 a 2.25 con los del modelo desarrollado en Sec.§2.4, utilizando los parámetros: $\alpha = 1$, $\beta = 0.34$, $\gamma_F = 0.4 \text{ meV}$, $\gamma_{X_1} = 1.8 \text{ meV}$, y $\gamma_{X_2} = 1.9 \text{ meV}$. (a) Perfil de intensidad Raman a resonancia constante (b) Perfiles de resonancia Raman a detuning constante. La flechas en (a) indican la posición de detuning equivalente a la cual se realizaron los respectivos barridos mostrados en (b).

Los experimentos realizados fueron presentados en la Sec.§2.3.2.B. En la figura 2.28(a) se reproducen los datos obtenidos para el perfil resonante [Fig. 2.23(c)] para diferentes detuning, y en la Fig. 2.28(b) los barridos de resonancia Raman realizados para tres detuning fijos variando la energía de excitación. Los barridos indicados por (1) y (3) en esta figura, corresponden a los mostrados en las Figs. 2.24(b) y 2.25(b), y el indicado por (2) a un detuning en el cual el MP resuena en 1.6548 eV [equivale a $x \simeq 2.5 \text{ mm}$ en Fig. 2.15(a)]. Las correspondientes posiciones se indican en Fig. 2.28(a) mediante las flechas.

Para comparar los datos con el modelo es necesario ajustar al mismo tiempo la inten-

sidades de ambos tipos de experimentos, teniendo en cuenta la variación de las fuerzas derivadas a partir del ajuste de la dispersión energética de los modos [ver Fig.2.15(a)].

Se utilizaron diversos criterios, principalmente respecto de los valores propuestos para los parámetros α y β . En el primer caso, cuyos resultados se muestran en la figura 2.28, se determinó la condición $\alpha > 0$. El mejor ajuste simultáneo obtenido bajo esta condición corresponde a los valores $\alpha = 1$, $\beta = 0.34$, $\gamma_F = 0.4 \text{ meV}$, $\gamma_{X_1} = 1.8 \text{ meV}$, y $\gamma_{X_2} = 1.9 \text{ meV}$. En la Fig. 2.28(a) se muestra la curva de RRS, y en la Fig. 2.28(b) las curvas obtenidas para los tres barridos de intensidad Raman. La descripción de los datos resulta excelente.

Para el segundo caso, que se muestra en la figura 2.29, se consideró la ausencia total del término cruzado, fijando $\beta = 0$. El resultado que se muestra corresponde al mejor ajuste obtenido con los parámetros $\alpha = \pm 0.85$, $\beta = 0$, $\gamma_F = 0.7 \text{ meV}$, $\gamma_{X_1} = 1.4 \text{ meV}$, y $\gamma_{X_2} = 1.4 \text{ meV}$. Notar que para este caso, no hay diferencia en elegir $\alpha > 0$ o $\alpha < 0$, ya que según la ec.(2.34), sólo permanece el término con α^2 . El ajuste en este caso es bueno, despegándose la curva teórica de los datos experimentales en la región comprendida entre 1.656 y 1.661 eV.

Por último, en la figura 2.30 se muestran los resultados del ajuste bajo la consideración completa del término de interferencia ($\beta = 1$). El mejor acuerdo con los datos experimentales se logra con los siguientes parámetros: $\alpha = -0.48$, $\beta = 1$, $\gamma_F = 0.75 \text{ meV}$, $\gamma_{X_1} = 1 \text{ meV}$, y $\gamma_{X_2} = 1 \text{ meV}$. Como puede observarse en este caso, el ajuste sigue siendo razonable, pero el apartamiento de los datos experimentales en la región comprendida entre 1.656 y 1.661 eV es un poco más marcada.

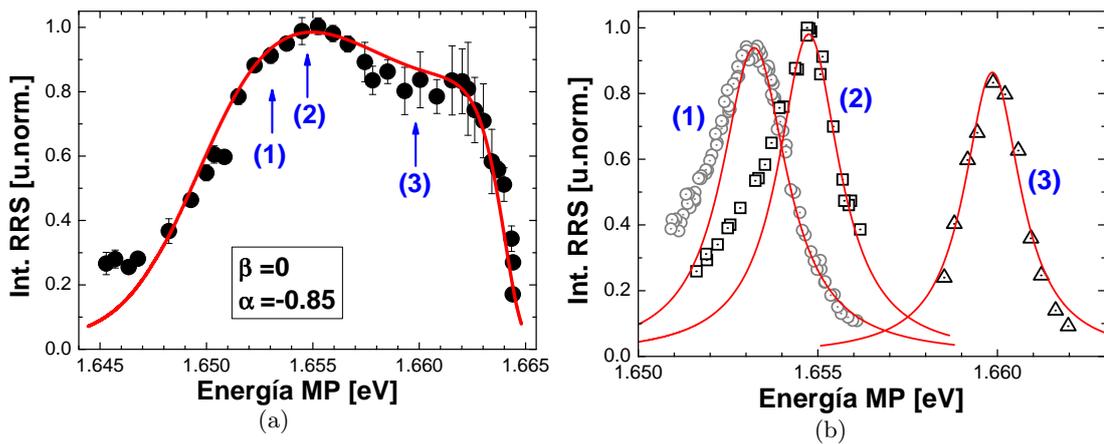


Figura 2.29: Comparación de los resultados experimentales mostrados en la Figs.2.23 a 2.25 con del modelo desarrollado en Sec.§2.4, utilizando los parámetros: $\alpha = -0.85$, $\beta = 0$, $\gamma_F = 0.7 \text{ meV}$, $\gamma_{X_1} = \gamma_{X_2} = 1.4 \text{ meV}$. (a) Perfil de intensidad Raman a resonancia constante (RRS) (b) Perfiles de intensidad Raman a detuning constante.

En cuanto al ajuste simultáneo de los dos tipos de experimento, los tres casos son similares. Todos los resultados son del mismo orden, fijado principalmente por el ancho

experimental en cada detuning. Como se puede observar, comparando las tres figuras de intensidades de RRS, el primer criterio (Fig.2.28) es cuantitativamente el que mejor ajusta simultáneamente los datos experimentales. El tener $\alpha > 0$ hace que el término cruzado actúe negativamente, lo cual hace más pronunciado el valle entre los picos, aproximándose así mejor a los datos de RRS en la región entre los máximos en Fig.2.28(a). La principal desventaja en este caso es la introducción adicional en forma *ad hoc* del parámetro β que, como se deduce de los ajustes presentados, tiene un grado relevante de correlación con la relación entre los elementos de matriz α . En ausencia de este parámetro ($\beta = 1$) como hemos visto en la figura 2.30, el ajuste sigue siendo bueno para las regiones en las que las componentes del polaritón son más excitónicas, y se desvía de la eficiencia experimental en la región en la que la componente fotónica es más influyente.

Estos resultados, demuestran la importancia de considerar las vidas medias excitónica y fotónica dentro de la descripción de los estados polaritónicos intermediarios finales en el proceso de dispersión Raman en cercanías de las resonancias. El comportamiento general, y en particular el corrimiento de los picos respecto de la situación de detuning nulo es predicho correctamente, describiendo adecuadamente las posiciones de los máximos de la eficiencia Raman resonante. Los buenos ajustes simultáneos de ambos tipos de experimentos muestran la consistencia del modelo propuesto, y determinan la condición necesaria para explicar el corrimiento de los máximos $\gamma_F < \gamma_{X_1}, \gamma_{X_2}$, así como el orden de magnitud de sus valores.

Sin embargo, como se deduce de las figuras, existen diversas combinaciones que pueden asumir los parámetros, dentro de un pequeño rango de valores, para los cuales el ajuste simultáneo de los datos experimentales es muy bueno. Las principales razones de

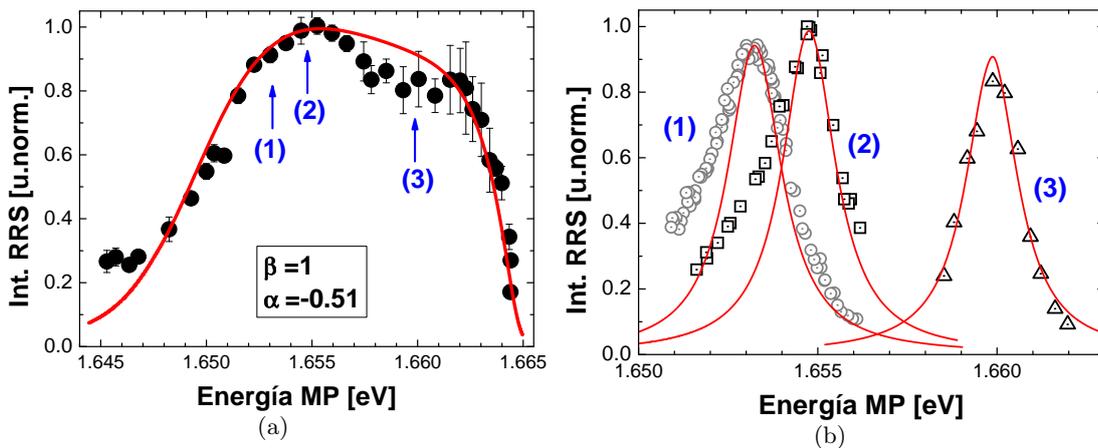


Figura 2.30: Comparación de los resultados experimentales mostrados en las Figs.2.23 a 2.25 con del modelo desarrollado en Sec.§2.4, utilizando los parámetros: $\alpha = -0.48$, $\beta = 1$, $\gamma_F = 0.75 \text{ meV}$, $\gamma_{X_1} = \gamma_{X_2} = 1 \text{ meV}$. (a) Perfil de intensidad Raman a resonancia constante (RRS) (b) Perfiles de intensidad Raman a detuning constante.

ello son: (i) para las tres posiciones elegidas para realizar los perfiles a detuning constante el MP se encuentra muy mezclado, de manera que, según la ec. 2.36, la vida media del MP en esas tres posiciones tiene contribuciones significativas de las componentes fotónica y excitónica aumentando por ello el error relativo [ver Fig.2.15(b)]. Y (ii) el número de variables a ajustar es relativamente grande, en especial si se incorpora en forma *ad hoc* el término de coherencia β .

Una posible solución experimental para encontrar una mejor definición de los anchos de vida media de los estados no-interactuantes γ_j ($j = F, X_i$), es aumentar el número de perfiles Raman a detuning constante a ajustar simultáneamente con el perfil a resonancia constante. En especial es importante elegir adicionalmente detunings del modo polaritónico en las regiones en las cuales las componentes del polaritón adquieren un carácter más fotónico o más excitónico (ya sea del tipo $1s$ o $2s$). Es importante recordar que en el modelo las vidas medias de las partículas libres γ_F , γ_{X_1} , y γ_{X_2} son consideradas como constantes independientes de detuning, y es posible que esta suposición plausible pierda validez en especial en cavidades con muy fuerte acoplamiento, al variar el carácter del polaritón hacia energías cercanas al continuo excitónico [114].

Por otro lado la eficiencia Raman es relativamente dependiente del signo y de la magnitud del factor α . En este sentido, sería deseable una descripción microscópica de este factor. Recordando la forma de α [ec.(2.32)], el considerar su forma explícita sería en alguna medida tener en cuenta el nodo inicial del proceso, es decir los estados polaritónicos iniciales y como se acoplan mediante la emisión de un fonón LO con el estado final, lo cual es sólo descripto fenomenológicamente a través del α en este modelo.

Otro aspecto que no es tenido en cuenta es la contribución a la vida media polaritónica que resulta de considerar los estados como cuasi-partícula misma. En particular estados pertenecientes a ramas superiores (p.ej. MP y UP) pueden decaer hacia estados de menor energía en la rama inferior. En relación con este último punto, es meritorio notar el apartamiento del modelo en los perfiles mostrados en las figuras (b) [Figs.2.28 a 2.30]. La asimetría de los datos experimentales mencionada anteriormente es notable hacia el lado de menor energías sobre todo para los casos (1) y (2). Tribe, *et al.* [17] ha informado en un sistema similar⁷ una amplificación por resonancia ordenes de magnitud menor observada para el estado polaritónico superior, en comparación con el estado polaritónico inferior, implicando la importancia del desfasaje de los estados superiores. Esto se debe a la posibilidad de estos estados a ser dispersados hacia las ramas polaritónicas de menor energía. La asimetría podría ser explicada como la contribución importante de la resonancia con el LP, especialmente en los casos (1) y (2) de las figuras, que corresponden a detuning en los que el modo MP esta más próximo al LP. Asimismo, también pueden ser posibles contribuciones a la resonancia de estados excitónicos *no* acoplados con el modo de cavidad (*dark states*) [19] cuyas energías se encuentran por encima de la correspondiente al LP.

⁷En una cavidad basada en semiconductores dopados del tipo III-V con un campo eléctrico intrínseco (*built-in field*). Este campo eléctrico intrínseco “mata” la luminiscencia permitiendo experimentos de RRS también en el LP. Lamentablemente la presencia de contactos eléctricos no permite la existencia de gradientes en la muestra, los cuales son esenciales para la realización de los experimentos presentados aquí.

Hemos expuesto y discutido en esta sección una forma fenomenológica para la incorporación de efectos de “damping” en la teoría de dispersión Raman mediada por polaritones debido a fonones ópticos, lo cual permite explicar en forma precisa diversas particularidades de los perfiles de resonancia. En la sección siguiente se mostrará un lineamiento que permite incorporar las vidas medias formalmente en el modelo, utilizando funciones de Green.

2.5. Modelo de RRS: Un acercamiento mediante funciones de Green

En esta sección se presentan las ideas básicas de un modelo basado en funciones de Green y que introduce formalmente los mecanismos necesarios para la correcta descripción de las vidas medias tanto de la componente fotónica como de la excitónica de los estados polaritónicos. Este trabajo realizado por Misael León Hilario como parte de su tesis doctoral, forma parte de una colaboración con Armando A. Aligia y Alejandro M. Lobos del Grupo del Teoría de Sólidos (Instituto Balseiro & Centro Atómico Bariloche).

Para un determinado k_{\parallel} el Hamiltoniano considerado para describir el sistema de los polaritones-excitónicos de cavidad es descrito por [113]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_X + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{R-X} . \quad (2.38)$$

El primer término corresponde a la parte fotónica del Hamiltoniano, y se desarrolla como

$$\mathcal{H}_R = \hbar\omega_c a^\dagger a + \sum_p \epsilon_p r_p^\dagger r_p + \sum_p (V_p r_p^\dagger a + \text{h.c.}), \quad (2.39)$$

donde a^\dagger es el operador que crea un fotón de cavidad (FC), el cual se encuentra hibridizado a un continuo de modos radiativos descritos por los operadores r_p^\dagger . El efecto de la inclusión de estos estados radiativos es el de proveer de un ancho de vida media (γ_F) al modo de cavidad, inclusive en ausencia de interacciones con excitones.

En forma similar, la parte excitónica de \mathcal{H} es descrita por

$$\mathcal{H}_X = \sum_i E_{X_i} B_i^\dagger B_i + \sum_{iq} \epsilon_{iq} d_{iq}^\dagger d_{iq} + \sum_{iq} (V_{iq} d_{iq}^\dagger B_i + \text{h.c.}), \quad (2.40)$$

donde B_i^\dagger crea excitones, los cuales se acoplan fuertemente con el modo de cavidad, p.ej. B_1^\dagger crea el estado X_{1s} de energía $E_{X_{1s}}$. Análogamente al caso fotónico, se supone que los modos excitónicos se encuentran acoplados con un continuo de excitaciones bosónicas (descriptas por el operador d_{iq}^\dagger), el cual ensancha su densidad espectral. El efecto de esta interacción es el de introducir la vida media γ_{X_i} de los modos excitónicos, aún sin estar acoplados con la luz.

El tercer término en la ec.(2.38) describe los “restantes” estados excitónicos que *no* se acoplan fuertemente con el FC,

$$\mathcal{H}_c = \sum_k \epsilon_k e_k^\dagger e_k . \quad (2.41)$$

Estos estados excitónicos incluyen tanto a los estados discretos como a los estados de continuo excitónico. Estos últimos corresponden a autoestados del Hamiltoniano excitónico del tipo hidrogenoide, pero son estados no ligados y por lo tanto tienen energía interna positiva [78, 122, 123].

Finalmente, el último término del Hamiltoniano (2.38), describe el acoplamiento entre luz y materia.

$$\mathcal{H}_{R-X} = \sum_i (V_i B_i^\dagger a + \text{h.c.}) + \sum_k (V_k e_k^\dagger a + \text{h.c.}). \quad (2.42)$$

Según la teoría cuántica de la radiación, en la aproximación dipolar [ec.(2.4) y (1.37)], V_k es proporcional a $\langle k_c | p_\sigma | k_v \rangle$, donde p_σ es el operador de momento en la dirección del campo eléctrico, y $|k_c\rangle$ ($|k_v\rangle$) son las funciones de onda correspondientes a los estados de conducción y valencia respectivamente. Por simplicidad, se desprecian los términos que no conservan el número de bosones. Estos pueden ser incluidos sin mayores complicaciones, pero su efecto es pequeño para las energías en cuestión [105].

El Hamiltoniano dado por (2.38) es cuadrático, y en forma similar a lo mostrado en la Sec. §2.1.1, puede ser diagonalizado por una transformación de Bogoliubov llevándolo a la forma [105]

$$\mathcal{H} = \sum_\nu E_\nu p_\nu^\dagger p_\nu, \quad (2.43)$$

donde los operadores polaritónicos p_ν^\dagger están relacionados con los operadores de creación involucrados en ec.(2.38) por la relación lineal

$$p_\nu^\dagger = \sum_j A_{\nu j} \beta_j^\dagger. \quad (2.44)$$

β_j^\dagger representa según corresponda los operadores involucrados en ec.(2.38), y $A_{\nu j}$ son los coeficientes (dependientes de detuning), que dan el peso fotónico o excitónico del correspondiente estado polaritónico ν .

Notar que si en el desarrollo presentado sólo los primeros términos en las ecs.(2.39), (2.40) y (2.42) son considerados, se recupera el modelo simple de estados acoplados, o de autestados “perfectos” discutido y utilizado en las secciones precedentes. En particular el modelo de dos(tres) estados acoplados resulta cuando el FC sólo se acopla fuertemente a los estados excitónicos $i = 1s$ (y $i = 2s$), con los valores de interacción dados por $2V_1 \equiv \Omega_{F-1s}$ (y $2V_2 \equiv \Omega_{F-2s}$).

Como hemos discutido en la Sec §2.2.2, la eficiencia del proceso Raman saliente mediado por polaritones de cavidad puede ser calculada a primer orden en perturbaciones, y es descrita por la ec.(2.28).

Ya que el espacio de Hilbert definido por (2.43) y (2.44) es infinito, es muy complejo trabajar con sus autoestados y autoenergías. Sin embargo no son necesarios para obtener las expresiones para la intensidad del proceso de dispersión Raman. En el modelo desarrollado por León Hilario, Aligia, y Lobos, es suficiente con utilizar las funciones de Green retardadas que únicamente involucran los operadores fotónicos y excitónicos (β_l^\dagger). Estas

funciones $G_{jl}(\omega) = \langle\langle\beta_j; \beta_l^\dagger\rangle\rangle_\omega$ pueden ser obtenidas resolviendo el sistema de ecuaciones derivado a partir de su ecuación de movimiento. Las ecuaciones de movimiento para estas funciones de Green son

$$\omega \langle\langle\beta_j; \beta_l^\dagger\rangle\rangle_\omega = \delta_{jl} + \langle\langle[\beta_j, \mathcal{H}]; \beta_l^\dagger\rangle\rangle_\omega . \quad (2.45)$$

La densidad de estados o densidad espectral $\rho_\nu(\omega)$ es obtenida en función de las funciones $G_{jl}(\omega)$ por la relación [124]

$$\rho_\nu(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\nu\nu}(\omega + i0^+) . \quad (2.46)$$

Como hemos visto, la interacción $\mathcal{H}_{pol-phon}$ es proporcional a la parte excitónica del polaritón final dispersado [ec.(2.30)]. Por ello, por ejemplo para el caso de un sistema en el que sólo sean dos los estados excitónicos que interactúan fuertemente con el FC, la intensidad Raman dada por la ec.(2.28) resulta proporcional a

$$\frac{d\eta(\omega)}{d\Omega} \propto |A_{\nu f}|^2 |A_{\nu e1} + \alpha A_{\nu e2}|^2 \rho_\nu(\omega) . \quad (2.47)$$

En esta expresión hemos despreciado la contribución del continuo de $e^- - h^+$ a H' , y α representa como antes la relación de los elementos de matriz de interacción excitón-fonón LO entre los estados $1s$ y $2s$. Notar que si los efectos de vida media son despreciados, es decir si todos los estados salvo las tres ramas polaritónicas son dejadas, $\rho_\nu(\omega)$ se reduce a $\sum_\nu \delta(\omega - E_\nu)$, para $\nu = LP, MP, \text{ y } UP$, y el modelo simple para la descripción de la intensidad RRS de la ec.(2.34) es recuperado.

Utilizando la representación de Lehman para las funciones de Green [124] se demuestra que

$$\begin{aligned} \rho_{jl}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} [G_{jl}(\omega + i0^+) - G_{jl}(\omega - i0^-)] \\ &= A_{\nu j} \bar{A}_{\nu l} \rho_\nu(\omega) . \end{aligned} \quad (2.48)$$

Teniendo en cuenta que $\sum_j |A_{\nu j}|^2 = 1$, y que $\rho_\nu(\omega) = \sum_j \rho_{jj}(\omega)$, se puede llegar reemplazando estas expresiones en la ec.(2.47) que la expresión deseada para la intensidad Raman es dada por [113]

$$\frac{d\eta(\omega)}{d\Omega} \propto \frac{\rho_{ff} [\rho_{e1,e1} + |\alpha|^2 \rho_{e2,e2} + 2\text{Re}(\alpha \rho_{e2,e1})]}{\sum_j \rho_{jj}} . \quad (2.49)$$

En forma análoga, si el sistema se compone de dos estados interactuando, el FC y un estado excitónico X_{1s} , es inmediato que la intensidad Raman se reduce a la expresión [113, 125]

$$\frac{d\eta(\omega)}{d\Omega} \propto \frac{\rho_{ff} \rho_{e1,e1}}{\sum_j \rho_{jj}} . \quad (2.50)$$

En las Refs.[113, 125, 126] se describe el método para derivar las funciones de Green respectivas.

La comparación del cálculo (curva punteada) del perfil de resonancia constante según este formalismo, con los datos experimentales discutidos en la Sec.§2.3.2.A para la muestra

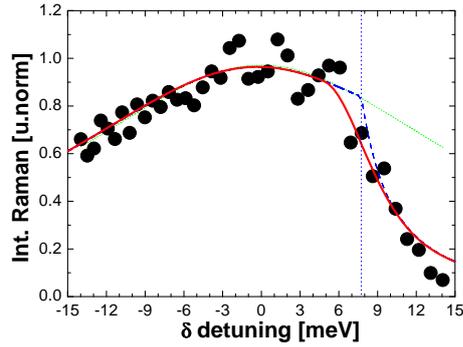


Figura 2.31: Comparación de los datos experimentales (círculos llenos) con la intensidad Raman dispersada calculada según el modelo delineado en esta sección, que tiene en cuenta la presencia del continuo de excitones. La curva entrecortada corresponde al modelo *sin* considerar los estados excitónicos de orden superior ($n > 2s$). La línea punteada vertical indica la posición a la que se debe correr el fondo de la banda E_{Xc} para reproducir el experimento. La curva llena muestra el modelo corregido, que tiene en cuenta los estados ligados muy densos por debajo de E_{Xc} [127].

M1151 [ver Fig.2.21(b)] se muestran en la figura 2.31. Recordar que esta cavidad presenta dos modos polaritónicos y un Rabi-splitting de $\Omega_{F-1s} \simeq 19 \text{ meV}$. Los valores de las energías del modo de cavidad y del excitón X_{1s} en función de detuning fueron obtenidas ajustando las posiciones de los modos [ver Fig.2.21(a)], los valores para γ_F y γ_X fueron fijados como 1 meV .

El modelo simplificado sólo tiene en cuenta los efectos del continuo excitónico. Esto lleva a un perfil de resonancia constante con una derivada primera discontinua, dando lugar al “quiebre” observado en $\delta \sim 8 \text{ meV}$ en la curva punteada de la figura 2.31. Esta energía corresponde al borde inferior del continuo excitónico, y como puede ser observado fue necesario correr su valor hacia menores energías para ajustar correctamente los datos experimentales. Esta discontinuidad puede ser corregida al considerar también los restantes excitones *discretos* que no intervienen en el proceso polaritónico con energías por debajo de E_{Xc} , y que fueron dejados de lado en un principio. Este número infinito de estados ligados, que se hacen extremadamente densos por debajo de E_{Xc} pueden ser tenidos en cuenta formalmente realizando una pequeña corrección al ancho del estado fotónico al acercarse al continuo excitónico [126]. En la figura 2.31 se muestra el resultado del ajuste de los datos utilizando esta corrección (curva llena), y considerando los mismos valores para γ_F y γ_X . Como se puede observar, el modelo reproduce muy bien estos datos experimentales al considerar adicionalmente estos estados discretos.

Por otro lado, para el caso de los experimentos de resonancia Raman con el polaritón intermedio de la muestra M1150 que presenta tres ramas polaritónicas, el efecto de considerar el continuo de excitaciones no es tan importante, ya que la energía de este modo se encuentra relativamente lejos de la energía E_{Xc} . En la figura 2.32 se muestra la comparación del cálculo según este modelo con los datos experimentales tanto para el perfil de resonancia constante [ver Fig.2.23(c)] como los perfiles a detuning constante [ver

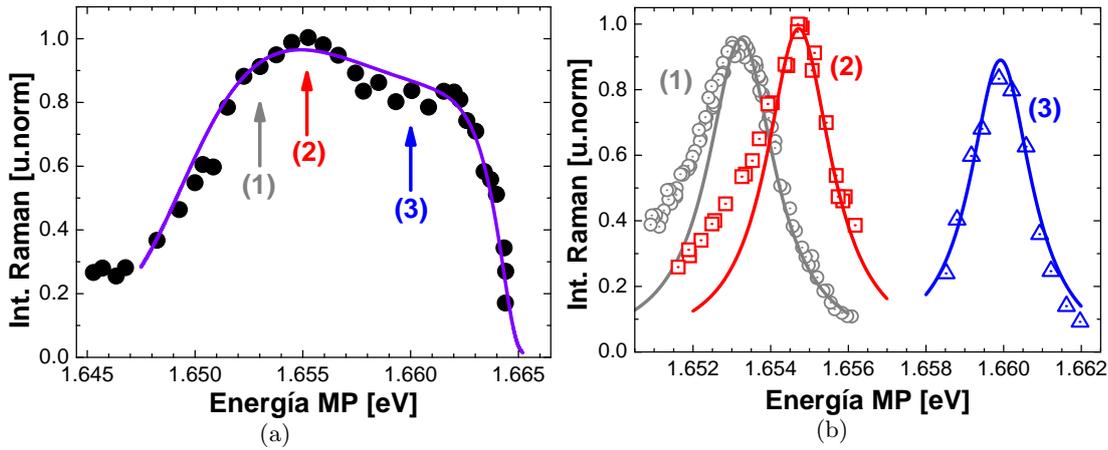


Figura 2.32: Comparación de los resultados experimentales mostrados en las Figs. 2.23 a 2.25 con del modelo desarrollado en Sec. §2.5, utilizando los parámetros: $\alpha = -0.45$, $\gamma_F = 0.9 \text{ meV}$, $\gamma_{X_1} = 1.2 \text{ meV}$, y $\gamma_{X_2} = 0.9 \text{ meV}$. (a) Perfil de resonancia constante (b) Perfil de resonancia a detuning constante. Las posiciones indicadas en (a) como (1), (2), y (3) corresponden a los máximos de los sets indicados respectivamente en (b).

figuras 2.24(b) a 2.25(b)]. En forma análoga al caso anterior, la variación de los valores de las energías del modo de cavidad y de los excitones X_{1s} y X_{2s} en función de detuning fueron obtenidas ajustando las posiciones experimentales de los modos [Fig.2.15(a)], y las curvas mostradas fueron obtenidas ajustando simultáneamente los datos experimentales de ambos tipos de experimento. Los valores para los anchos que mejor reproducen el experimento corresponden a $\gamma_F = 0.9 \text{ meV}$, $\gamma_{X_{1s}} = 1.2 \text{ meV}$, y $\gamma_{X_{2s}} = 0.9 \text{ meV}$, utilizando $\alpha = -0.45$. Como se puede observar el acuerdo que se obtiene con este modelo es muy bueno.

En esta sección se ha delineado brevemente un modelo que sienta las bases para una descripción formal de la teoría de dispersión Raman, mediante el cual es posible introducir en el modelo las vidas medias fotónica y excitónica en forma rigurosa en el marco de la de las funciones de Green. Como se deduce de los ajustes, el resultado de la descripción del proceso mediante este modelo es muy bueno, describiendo simultáneamente tanto el perfil Raman a resonancia constante como los perfiles Raman a detuning constante, donde es meritorio mencionar la ausencia del parámetro de coherencia β . Los resultados de las vidas medias obtenidos a partir de la comparación con los experimentos son muy razonables. Sin embargo el grado de incerteza es similar al expuesto en la sección anterior. Esto está nuevamente relacionado a la cantidad de variables, y principalmente a la fuerte correlación de estos parámetros en los puntos particulares elegidos para analizar los perfiles Raman experimentales a detuning constante. Dentro del desarrollo teórico esto es un indicio de la importancia de realizar una descripción detallada y microscópica del parámetro α , permitiendo eliminar así uno de los parámetros. En cuanto a las soluciones experimentales para salvar este problema, remitimos a lo mencionado en el párrafo final de la sección §2.4.1.

2.6. Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió el proceso de dispersión inelástica de luz debido a fonones ópticos en microcavidades semiconductoras planares que presentan acoplamiento fuerte fotón–excitón, crecidas con semiconductores tipo II-IV (familia del CdTe) conteniendo pozos cuánticos como medio activo. Se analizaron principalmente dos cavidades con diversos grados de acoplamiento: el primer sistema presenta un régimen de acoplamiento muy fuerte entre el modo de cavidad y el estado $1s$, es decir, es un sistema con dos ramas polaritónicas. Y el segundo, presenta tres ramas polaritónicas, es decir existe un doble anticruce entre el modo de cavidad y los estados $1s$ y $2s$.

Los resultados experimentales evidencian que el proceso de scattering Raman resonante (RRS) es mediado por polaritones en lugar de excitones, como es el caso usual en semiconductores sin confinamiento óptico. En particular esto es demostrado por los experimentos Raman en resonancia saliente en función de detuning, en los que se varía el carácter del polaritón mediador desde muy fotónico, pasado por la situación intermedia de gran mezcla en las componentes, a muy excitónico.

Contrario a lo que ocurre en el caso de Raman mediado por excitones, donde el máximo de la resonancia Raman ocurre a la energía del excitón, en el caso analizado en este capítulo los experimentos demuestran que el máximo se da lejos de la energía excitónica, y ocurre cuando el carácter del polaritón es de carácter muy mezclado, mitad fotón y mitad excitón, y disminuyendo fuertemente hacia las situaciones en las cuales las componentes del polaritón tienden hacia las que corresponden al estado fotónico o excitónico puro. La razón de ello es que el proceso de dispersión inelástico se ve favorecido por un lado, cuando es máximo el acoplamiento del polaritón dispersado con el continuo de fotones en el exterior de la cavidad, y por otro cuando el acoplamiento con los fonones es máximo. La primera situación ocurre cuando la componente del polaritón es principalmente fotónica. Y la segunda ocurre, ya que el acoplamiento con fonones es a través de su componente excitónica, cuando esta componente es máxima. Por lo tanto, el compromiso entre ambas situaciones ocurre cuando ambas componentes del polaritón son aproximadamente iguales.

Esto es descrito correctamente por el modelo sencillo de RRS desarrollado, el cual supone a los polaritones como autoestados sin vidas medias, y da un acuerdo cualitativo muy bueno con los datos medidos, reproduciendo los principales rasgos de los perfiles experimentales de resonancia Raman obtenidos.

Sin embargo diversos detalles en los experimentos indican la importancia de incorporar los efectos de vida media de los polaritones en esta teoría de dispersión inelástica de luz. Entre estos se deben mencionar: (i) un decaimiento muy marcado de la intensidad Raman resonante dispersada al acercarse el modo hacia el continuo de estados excitónicos; y (ii) el corrimiento de los máximos de eficiencia de dispersión hacia la dirección en la cual el carácter del polaritón es más fotónico. La incorporación de las vidas medias excitónicas y fotónicas de las respectivas componentes del polaritón es realizada en forma fenomenológica, explicando en forma precisa el comportamiento general, y en particular prediciendo correctamente el corrimiento de los máximos de eficiencia respecto de la situación sin vida media, y ajustando los anchos polaritónicos. Por último se presentó un modelo de

funciones de Green desarrollado por L. M. León Hilario y A. A. Aligia, para introducir formalmente en la teoría de dispersión Raman los mecanismos que permiten incorporar las vidas medias tanto de la componente fotónica como de la excitónica de los estados polaritónicos. Este modelo provee una muy buena descripción de los datos experimentales y de los ensanchamientos de los estados polaritónicos, y adicionalmente de la interacción de estos con el estado de excitones del continuo y los ligados de mayor orden, que no interactúan fuertemente con el modo fotónico de cavidad. Esta última contribución resulta importante para explicar el marcado decrecimiento de la intensidad al acercarse el modo polaritónico al continuo de excitones.

Capítulo 3

Fonones ópticos confinados en QW's, estudiados por Raman amplificado en cavidades ópticas

En este capítulo se presenta un estudio de dispersión Raman debido a fonones ópticos de CdTe confinados en pozos cuánticos (QW's), que hace uso de una microcavidad óptica semiconductor II-VI en régimen de acoplamiento fuerte excitón-fotón para la amplificación de la sección eficaz. El estudio fue realizado en condición de resonancia saliente con los polaritones de cavidad. El fuerte confinamiento óptico de la cavidad, con la consecuente amplificación del campo electromagnético en el interior, sumado a la resonancia excitónica saliente son los factores fundamentales que permiten amplificar la intensidad de luz dispersada inelásticamente, dando acceso a sutiles estructuras en la forma de línea del espectro Raman de fonones ópticos. Vemos que la forma anómala del espectro permite obtener información de los procesos de segregación e interdifusión de átomos en las interfaces de los QW's, formando un potencial parabólico de confinamiento fonónico en lugar del pozo cuadrado característico de los QW's ideales. Un modelo de "masas efectivas" es utilizado para describir el confinamiento de los fonones ópticos, permitiendo obtener información microscópica acerca del perfil composicional de los QW's.

El capítulo está dividido en las siguientes secciones. A continuación, se comentarán las motivaciones y los antecedentes del trabajo, y se situará el marco teórico del problema analizado. En la segunda sección se describirán sintéticamente los detalles experimentales, para pasar luego a mostrar los resultados obtenidos. En la sección tres se presenta el modelo utilizado para describir las vibraciones ópticas en estas heteroestructuras polares, detallando los perfiles composicionales propuestos para explicar las observaciones. Y por último, se discuten y comparan los resultados con los cálculos realizados.

3.1. Introducción y motivación

El confinamiento de vibraciones ópticas en capas individuales de heteroestructuras semiconductoras (como super-redes, pozos cuánticos, y capas aisladas) ha sido objeto de

estudio extensivamente en el pasado [128–138]. El confinamiento en estas heteroestructuras ocurre cuando las frecuencias de los modos ópticos de dos materiales adyacentes difieren considerablemente, impidiendo la propagación de las vibraciones de un material hacia el otro. De ocurrir esto, los fonones ópticos quedan “atrapados” en las respectivas capas de los materiales, y su vector de onda se cuantiza a lo largo de la dirección de crecimiento epitaxial \hat{z} (normal a las capas). Este estará dado, considerando un modelo de confinamiento cuasi-perfecto, por [128, 129]

$$q_z = \frac{\pi}{d + \Delta} m . \quad (3.1)$$

Donde $m = 1, 2, 3 \dots$ indica el índice (orden) de cuantización, d corresponde al ancho de la capa, y Δ es un parámetro introducido fenomenológicamente y cuyo fin es el de relajar la condición de “paredes rígidas” (confinamiento perfecto) y toma en cuenta la pequeña penetración de la vibración óptica hacia las capas vecinas. Usualmente, para materiales de estructura tipo Zinc-Blenda crecidos epitaxialmente a lo largo de la dirección (001), Δ es tomado como una monocapa atómica [59, 128, 137, 138]. Para el caso de semiconductores polares, además de este tipo de condición de contorno mecánica, el movimiento colectivo de las capas iónicas tienen asociado un campo eléctrico macroscópico. Debido al largo alcance de estas fuerzas cuasi-electrostáticas, los modos ópticos (en especial los de orden de confinamiento m -impar) resultan ser de una naturaleza altamente dispersiva al incrementar el vector de onda en el plano (q_{\parallel}) [129–132, 139, 140].

La espectroscopía Raman ha sido utilizada extensamente para el estudio de este tipo de excitaciones vibracionales, particularmente en materiales semiconductores de la familia III-V, y ha demostrado ser una poderosa herramienta para tal propósito [128, 129]. Debido a las simetrías de las interacciones electrón- (excitón-) fonón involucradas en el proceso de dispersión, dos diferentes casos deben ser distinguidos [135]. Para experimentos realizados lejos de resonancias electrónicas (p.ej. con estados excitónicos $1s$), el proceso de dispersión se da principalmente vía la interacción de potencial de deformación, y los modos fonónicos de orden m -impar dominan el espectro Raman en configuración de “backscattering” ($q_{\parallel} = 0$). En este caso, el corrimiento Raman debido a los fonones graficados en función de su vector de onda efectivo [dado por la ec.(3.1)], mapean la dispersión del material masivo (*bulk*) [128, 129, 137]. Si, por otro lado, la energía de excitación es sintonizada a cercanías de un estado electrónico, la situación resulta más compleja. La interacción tipo Fröhlich predomina por sobre la de potencial de deformación, y como la interacción de Fröhlich tiene simetría opuesta a la del potencial de deformación los modos m -pares producen una contribución Raman-activa al peso espectral de dispersión Raman para experimentos en backscattering [135]. Debido a la activación de mecanismos de dispersión elástica (inducidos p.ej. por impurezas o rugosidades) en cercanías de la condición de excitación en resonancia saliente, la relajación de las reglas de selección de conservación del vector de onda permite el acoplamiento con modos de vectores de onda en el plano ($q_{\parallel} \neq 0$) [141, 142]. Consecuentemente la forma del espectro Raman resonante saliente, resulta de la mezcla proveniente de la dispersión con modos *puros* de orden m -par y aquellos modos Raman-activados con q_{\parallel} finito [136–138].

Lo referido en el párrafo anterior se ejemplifica mediante la figura 3.1 para una

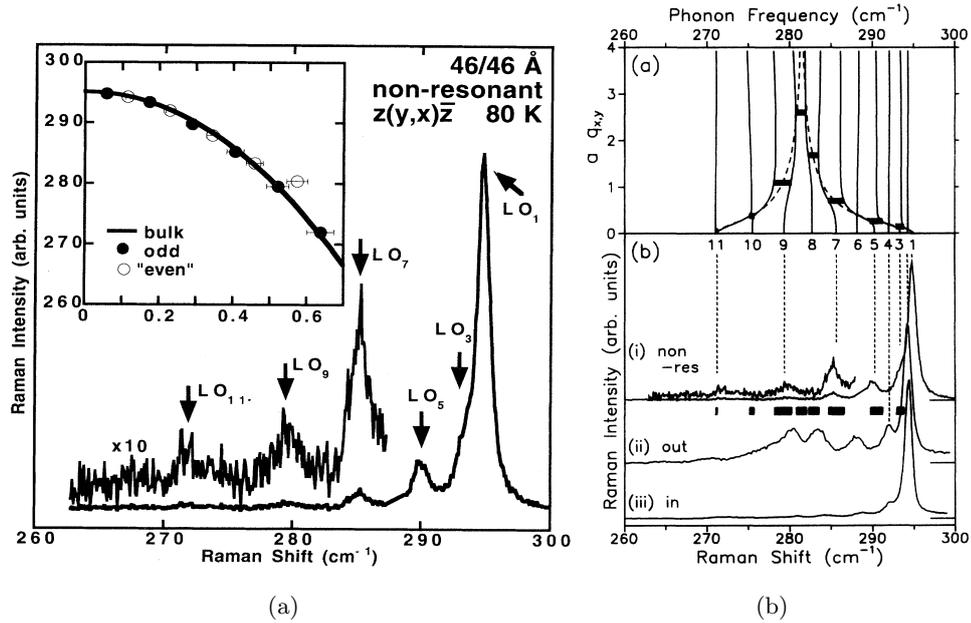


Figura 3.1: (a) Espectro Raman típico de fonones confinados en las capas de GaAs, en una superred de GaAs/AlAs simétrica (46Å/46Å) *fuera* de resonancia con estados electrónicos. Se indican los correspondientes ordenes impares (LO_m , con $m = 1, 3, 5, \dots$). (b) En el panel inferior, (i) reproduce el espectro de (a); (ii) corresponde al espectro Raman en *resonancia saliente* con el estado excitónico E1-LH1(1s); y (iii) espectro Raman en resonancia entrante con el estado excitónico E1-HH1(1s). El panel superior muestra la dispersión de los modos confinados en función del vector de onda en el plano ($q_{\parallel} \equiv q_{x,y}$), y se comparan las energías a $q_{x,y} = 0$, con la posición de los picos observados con la dispersión de los modos confinados de los espectros (i) y (ii). El *inset* de la figura (a) muestra la energía de los picos impares (odd) y pares (even) derivados de los espectros (i), (ii) y (iii), en función de su correspondiente vector de onda efectivo dado por ec.(3.1). Se puede ver que “mapean” la dispersión de GaAs masivo (bulk). Las figuras son extraídas de las Refs. [138] y [137].

superred de GaAs/AlAs simétrica de 46Å/46Å, extraído de las Refs. [137, 138]. En la Fig.3.1(a) y en la Fig.3.1(b) iniciado con (i), se muestra el típico espectro Raman de la región vibracional óptica *fuera* de resonancia, y se indican los modos confinados impares (LO_m , m -impar) de las capas de GaAs. En la Fig.3.1(b) indicado con (ii) se muestra el espectro correspondiente a la situación *en resonancia saliente* con el estado excitónico E1-LH1(1s), y se lo compara con los modos para $q = 0$ de la relación de dispersión calculada para esta superred (panel superior). En el “inset” de la figura 3.1(a) se muestra la energía de los picos pares (even) e impares (odd) derivados de los espectros anteriores, en función de su correspondiente vector de onda efectivo [ec.(3.1)]. Es notable como los puntos “mapean” la dispersión del material GaAs masivo (bulk: curva gruesa).

El hecho de que los fonones ópticos en heteroestructuras son fuertemente influenciadas por el confinamiento, ha llevado a su utilización en la determinación de los potenciales de confinamiento, y mediante ello a la determinación de la forma de los QW’s y de la calidad

de sus interfaces [133, 134, 143–146]. Estos es de alto interés en la búsqueda de QW's delgados de alta calidad con interfaces controladas. De hecho, los perfiles denominados de interfaces normales e invertidas¹ han sido estudiados en materiales III-V y II-VI mediante varias técnicas, las cuales incluyen –aparte de la dispersión Raman– rayos X, técnicas sensibles a la superficie y magneto-ópticas. [143, 147–149]. Dependiendo de los materiales y de la temperatura de crecimiento, uno o ambos de los mecanismos intervinientes (segregación e interdifusión) juegan un rol importante. La segregación produce perfiles del tipo exponencial, los cuales son muy asimétricos respecto de la dirección de crecimiento [134, 145, 147–149]. Y la interdifusión, por el otro lado, lleva a la conformación de perfiles del tipo gaussiano [144, 150].

En este capítulo, se mostrarán resultados de dispersión Raman de primer orden debido a fonones ópticos confinados en QW's de CdTe, encerrados en una microcavidad óptica. Esta cavidad fue diseñada para presentar un acoplamiento fuerte excitón–fotón de cavidad [16, 18, 117]. y este acoplamiento lleva a nuevos autoestados, parte fotón y parte excitón, denominados polaritones (excitónicos) de cavidad. Como fuera extensamente discutido en el capítulo anterior (§2), en el régimen de acoplamiento fuerte, el proceso Raman debido a fonones no es mediado por excitones del QW, sino por polaritones [16, 18, 117]. Los experimentos fueron realizados con la excitación láser sintonizada en resonancia saliente con una de las ramas polaritónicas de la cavidad [117]. La combinación de resonancias involucradas en el proceso Raman, tanto por la presencia de la cavidad (confinamiento fotónico) como electrónica (excitónica), lleva a amplificar fuertemente la eficiencia del proceso de dispersión inelástico de la luz ($\simeq 10^6 - 10^7$) [11]. En las siguientes secciones presentaremos el uso de esta fuerte amplificación para estudiar detalles del espectro de fonones en los pozos cuánticos de CdTe. Debido a la amplificación resonante dada por los polaritones de cavidad, nos fue posible observar fonones confinados hasta un orden de $m = 12$ en estructuras con sólo tres pozos idénticos. Basados en la dispersión fonónica efectiva, analizamos el perfil composicional de los QW's crecido en el interior de la microcavidad óptica.

3.2. Detalles experimentales

Las condiciones experimentales son esencialmente las mismas que las expuestas en la sección §2.3.1 del capítulo anterior, y la muestra estudiada corresponde a la cavidad M1151. Recordamos que esta muestra fue crecida por MBE, y que consiste de un espaciador de $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$ de ancho total $\lambda/2$, con solamente tres pozos de CdTe centrados en la cavidad, de ancho nominal $d_1 = 72 \text{ \AA}$ y separados por barreras de ancho $d_2 = 69 \text{ \AA}$. Este espaciador está encerrado por reflectores de Bragg (distributed Bragg reflectors, DBR's) [ver Apéndice §A.1 y la Sec. §2.3.1 para mayores detalles].

Estos experimentos fueron realizados en configuración de backscattering $z(x, x')z'$. x y x' se refieren a la dirección (110), z a la dirección de crecimiento (001), y $z' \equiv \bar{z}$. Se

¹en el crecimiento epitaxial de semiconductores, no son equivalentes el crecimiento de un material A encima de otro B , y el contrario B encima de otro A . Esta asimetría da origen a lo que se conoce como interfaces *normales* o *invertidas*

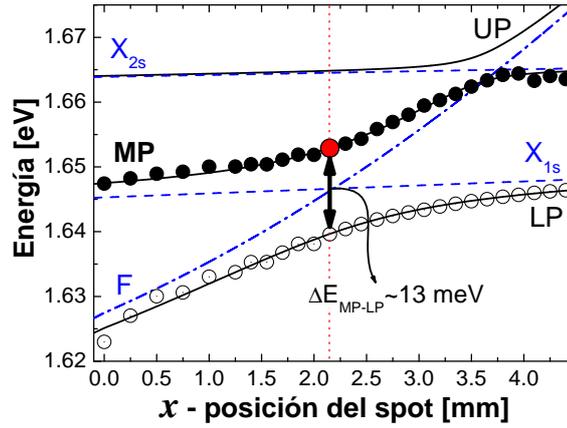


Figura 3.2: Se reproduce de la figura 2.15, la dispersión de los modos polaritónicos correspondientes a la muestra estudiada (M1150), en función de la posición del spot sobre la muestra. Los círculos corresponden a los datos experimentales, las curvas gruesa y las entrecortadas al ajuste utilizando el modelo simple de tres estados (F, X_{1s} , X_{2s}) acoplados (ver Sec.§2.1.2). La línea punteada vertical indica la posición y el detuning correspondientes a los resultados mostrados en esta sección. El punto más grande indica la energía del MP con el que se sintonizaron en resonancia saliente los experimentos.

utilizó el láser sintonizable continuamente de Ti:zafiro en incidencia casi normal, con una potencia de $\sim 50 \mu W$ y focalizado a un spot de $\varnothing \sim 50 \mu m$. El cono de colección normal a la superficie de la muestra fue fijado en $\simeq 3^\circ$. La temperatura fue de $2.3 K$ utilizando un crióstato de LHe. Como fuera mostrado anteriormente, a esta temperatura esta cavidad presenta un doble anticruce entre el modo de cavidad (fotón) y los estados excitónicos $1s$ y $2s$; por lo tanto presenta tres ramas polaritónicas. En la figura 3.2 se reproduce la dispersión de las ramas polaritónica intermedia (MP) e inferior (LP), derivada de espectros de fotoluminiscencia. Las líneas sólidas corresponden al ajuste de los datos experimentales utilizando un modelo simple de tres modos acoplados (Sec.§2.1.2), con desdoblamiento de $\Omega_{F-1s} = 13.4 meV$ y de $\Omega_{F-2s} = 4.5 meV$. Las curvas entrecortada y de guiones-puntos corresponden respectivamente a la dispersiones de los modos no interactuantes excitónicos (X_{1s} y X_{2s}) y de cavidad (F) utilizados en el modelo.[117] La pequeña pendiente positiva en las dispersión de los modos excitónicos no interactuantes se debe al gradiente en los espesores de las capas, y que también afecta levemente a los QWs.

Todos los experimentos informados fueron realizados a detuning entre el fotón de cavidad y estados excitónicos *constante* (una posición fija del spot sobre la muestra), y sintonizado para corresponder a la energía del primer anticruce. Esto corresponde a una separación entre los modos inferior y medio de $\Delta E_{MP-LP} \sim 13 meV$. Los experimentos fueron realizados en situación de resonancia saliente con la rama polaritónica intermedia (MP), como es indicado con un círculo grande en la figura 3.2. Recordamos que en cercanías de este anticruce la eficiencia Raman presenta el máximo, permitiendo trabajar bajo la condición de máxima amplificación. Resultados similares fueron obtenidos también para otros detunings.

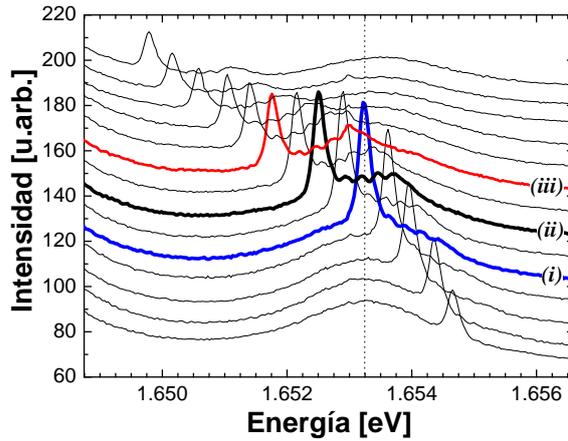


Figura 3.3: Espectros Raman de primer orden debido a fonones LO, adquiridos a $2.3 K$ variando al energía del láser, en resonancia saliente con el modo polaritónico de la rama intermedia, que se ve por su luminiscencia (pico ancho centrado en $\sim 1.6532 eV$). La intensidad Raman resuena a la energía del MP, el cual se ve como un pico ancho, indicada con la línea punteada vertical. Notar, aparte del pico principal, la presencia en el espectro Raman de pequeñas oscilaciones hacia mayores energías. Estas oscilaciones, asignadas a fonones LO confinados, se hacen más evidentes al entrar en resonancia con el MP.

3.3. Resultados

En la figura 3.3 se muestra un típico perfil Raman a detuning constante, en resonancia saliente, en proximidades del polaritón intermedio (MP). Los espectros corresponden a la dispersión de primer orden de fonones LO. En la figura, el pico ancho, centrado en $1.6532 eV$ y que se indica con una línea punteada vertical, corresponde a lumiscencia del MP. Por encima de este se distingue un pico angosto, el cual corresponde a los fotones corridos en energía debido a los fonones LO de los QW's de CdTe. Este pico se corre solidariamente al variar la energía del láser que se encuentra a mayor energía, es decir a la derecha fuera de la figura. El espectro Raman consta de un pico principal, el cual aumenta su intensidad cuando es sintonizado en exacta resonancia saliente con el MP. Algunos de los espectros resonantes se encuentran resaltados mediante líneas gruesas. Aparte del pico LO principal, se distinguen claramente pequeñas oscilaciones hacia energías mayores (corrimientos Raman más pequeños). Estos, al igual que el pico principal, se hacen más intensos (resuenan) cuando su energía coincide con la del MP. Asignamos estas oscilaciones a fonones LO confinados en los pozos cuánticos de CdTe. La cola que se observa hacia menores energías, corresponde a luminiscencia proveniente del LP [117].

Con el propósito de analizar mejor el espectro Raman, los tres espectros seleccionados con líneas de trazo grueso en la figura 3.3, son mostrados en la figura 3.4 en función de su corrimiento Raman (Raman shift)². Es importante tener presente que cada espectro corresponde a diferentes condiciones de resonancia, y por ello las intensidades de los picos

²Recordamos que el corrimiento Raman se define como la energía $\omega_i - \omega_s$ expresada en cm^{-1} , donde ω_i (ω_s) es la energía del fotón incidente (dispersado), por lo que esta diferencia equivale a la energía del fonón LO creado.

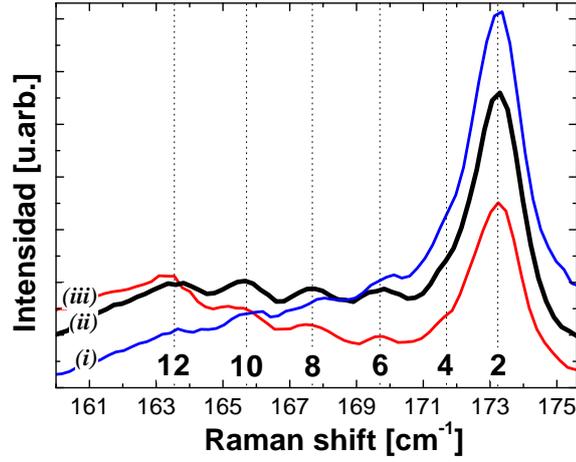


Figura 3.4: Detalle de los tres espectros indicados en la figura 3.3 mediante curvas gruesas y numeradas con los respectivos índices (i) , (ii) y (iii) . Notar que se los presenta en función de su corrimiento Raman-Stokes respecto de la energía del láser, es decir la energía del láser corresponde a 0 cm^{-1} . Las líneas verticales indican el modo fonónico confinado al que cada máximo es asignado.

varían, al igual que el fondo debido a la luminiscencia del MP. Para el espectro (i) el pico principal se encuentra en exacta resonancia con el MP, mientras que (ii) y (iii) se encuentran desintonizados hacia menores energías absolutas. En el acercamiento se distingue claramente la forma de línea del espectro Raman. Como se puede ver, consta del pico principal a 173.25 cm^{-1} , el cual es levemente asimétrico y muestra un “hombro” a 1.41 cm^{-1} hacia menores energías. Siguen las oscilaciones con máximos corridos 3.42 , 5.51 , 7.65 , y 9.83 cm^{-1} hacia menores energías con respecto al pico LO principal. Estos máximos se indican con líneas verticales punteadas, al igual que la posición del hombro y el pico principal. Que la posición de estos picos *no* depende de ω_i demuestra su origen en procesos Raman.

Como los polaritones sólo interactúan con los fonones mediante su componente excitónica [16, 18, 117], se conservan las mismas reglas de selección Raman que en el caso de dispersión inelástica de luz mediada puramente por excitones. Como fue mencionado anteriormente, en condiciones de resonancia la dispersión por fonones LO es mediada por la interacción Fröhlich. El conocimiento establecido indica que esto lleva, para la geometría $z(x', x')\bar{z}$ utilizada, a la observación de fonones confinados en los QW's de orden m -par [135–138]. Una descripción cuantitativa y detallada de la forma de línea del espectro Raman bajo condiciones de resonancia saliente en múltiples QW's de GaAs/AlAs ha sido provista por A. Shields y colaboradores [137]. Cuando se realiza la descripción completa del proceso Raman, resulta que en el caso de una fuerte resonancia saliente la forma de línea del espectro Raman no corresponde solamente a modos confinados m -pares con $q \simeq 0$, sino a una mezcla de estos modos con las bandas de modos altamente dispersivos con vectores de onda en el plano finitos ($q_{\parallel} \neq 0$) [ver panel superior de la Fig.3.1(b)]. Estos últimos se hacen Raman activos (permitidos) debido a procesos elásticos inducidos por rugosidades e impurezas. Estas bandas (debidas a los así llamados *modos de interface*)

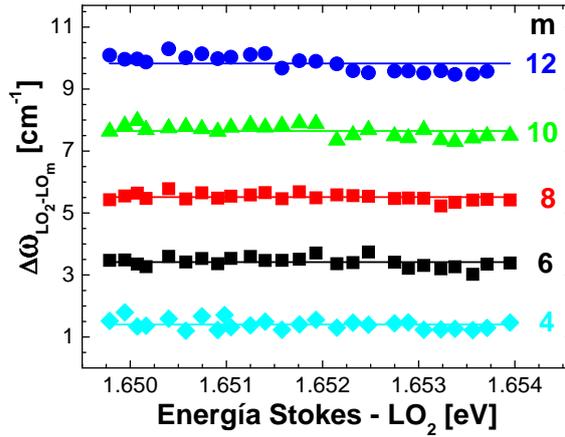


Figura 3.5: Se muestra la diferencia de frecuencias entre el pico Raman principal ($m = 2$, LO_2) y los demás modos confinados pares (LO_m , $m=4-12$) como función de la energía corrimiento Stokes del pico LO_2 , para espectros del perfil Raman a detuning constante como es mostrado en la figura 3.3, y realizado variando la energía del láser. Las líneas gruesas son un ajuste constante de los datos experimentales.

muestran anticruces con los modos confinados m -impares [132, 137, 137]. Consecuentemente en las energías de los anticruces, aparecen mínimos en la intensidad dispersada, quedando máximos entre los m -impares, y dando lugar por lo tanto a picos en las posiciones correspondientes a los modos de fonones confinados con m -par. De esta manera, tanto la dispersión permitida por la interacción Fröhlich, como aquellos procesos inducidos por rugosidades, llevan a la aparición de picos, que en una muy buena aproximación corresponden a las posiciones de los modos fonónicos confinados pares. Por ello se atribuye el pico Raman principal a la dispersión por el primer fonón LO confinado par de CdTe (LO_2), y se asignan los máximos de las oscilaciones a los fonones confinados en el QW de ordenes superiores pares (LO_m , con m par).

En la figura 3.5, se grafican las diferencias entre los máximos de las oscilaciones Raman y el pico LO_2 ($\Delta\omega_{LO_2-LO_m}$ en cm^{-1}), en función de la energía del corrimiento Stokes (en eV) del LO_2 para espectros del perfil Raman a detuning constante como los de la figura 3.3. Dos observaciones deben ser mencionadas a partir de esta figura: Primero, que las diferencias entre máximos de las oscilaciones respecto de pico LO_2 son independientes de la energía de excitación del láser, y por ello deben ser asignadas sin ambigüedad a rasgos provenientes de señales Raman. Y segundo, que las oscilaciones y el hombro son casi equidistantes entre sí. Esto último se desprende de las líneas horizontales en la figura 3.5, las cuales corresponden a un ajuste de los datos experimentales mediante valores constantes.³ A partir de estos ajustes, se obtienen los valores para $\Delta\omega_{LO_2-LO_{m+2}}$ iguales a 2.01, 2.09,

³Notar que para energías por encima de $\sim 1.6525 eV$ los puntos experimentales de $\Delta\omega$ caen sistemáticamente levemente por debajo del valor medio (indicado por las líneas horizontales en la figura 3.5). Este hecho, es probablemente un efecto relacionado con la determinación de la posición de las oscilaciones utilizando el máximo de los picos. Como fue mostrado en la figura 3.3, en condición de resonancia las oscilaciones se mueven encima de la rama del polaritón intermedio (MP). Esto origina la existencia de un fondo inclinado, el cual puede explicar este sutil apartamiento.

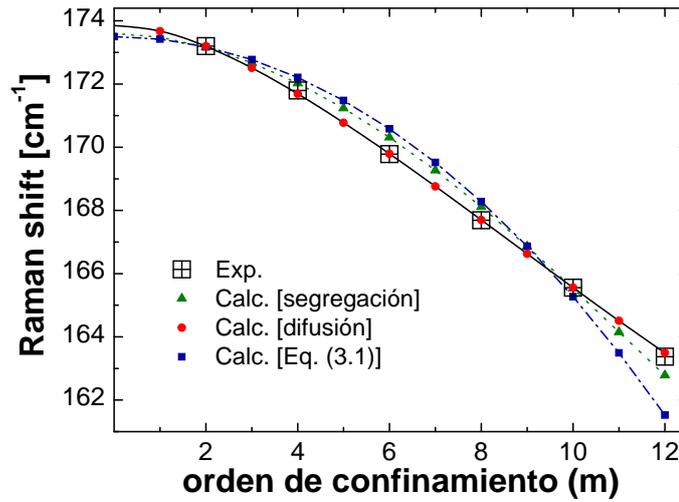


Figura 3.6: Comparación entre los datos experimentales (⊞) y la dispersiones efectivas calculadas para los fonones confinados: los triángulos (▲) y los círculos (●) corresponden respectivamente a las dispersiones obtenidas para los perfiles propuestos mediante los modelos de segregación e interdifusión. Por completitud se muestra también la dispersión de los fonones confinados (■) mediante el modelo de paredes rígidas (confinamiento casi-perfecto). Las líneas llenas y punteadas son interpolaciones a los resultados calculados. Notar la linealidad de los datos experimentales.

2.14, 2.18 cm^{-1} para los valores pares de $m = 4 - 10$ respectivamente (con un error relativo $\approx 5\%$). Esta equidistancia entre modos es contrastante con el comportamiento parabólico usual mostrado en la Fig.3.1(a), y corresponde a un resultado anómalo que será analizado a continuación.

En la figura 3.6, se muestran los valores de los corrimientos Raman (⊞), derivados de la figura 3.5, graficados en función de su correspondiente orden de confinamiento (m). En la misma figura se muestra la dispersión calculada (■) de los fonones confinados asumiendo un confinamiento perfecto, es decir, utilizando el modelo de paredes rígidas descrito por la ecuación (3.1). Notar la linealidad anómala de la dispersión experimental, en contraste con la curva parabólica invertida descrita por el modelo simple. Veremos que este hecho provee una preciada información sobre el potencial de confinamiento fonónico, es decir, del perfil composicional del QW en el interior de la cavidad óptica [133, 134, 146].

Estudios detallados del efecto que tiene la forma del QW sobre la dispersión de los fonones han sido informados por diferentes autores, utilizando técnicas de espectroscopía Raman y de rayos-X, en superredes semiconductoras de tipo III-V [133, 134, 144, 146]. Las observaciones de relaciones de dispersión de fonones que difieren notablemente de aquella predicha por el modelo de potencial de confinamiento rectangular ideal, ha sido interpretado como evidencia de que los QW estudiados están lejos de tener interfaces abruptas entre los materiales, sino que tienden más bien a tener perfiles asimétricos del tipo exponencial (inducidos por segregación), o a tener perfiles del tipo parabólico originados por interdifusión atómica. Para derivar cuantitativamente el tipo de potencial que actúa sobre los fonones de los QW's estudiados, se realizaron cálculos utilizando un modelo de

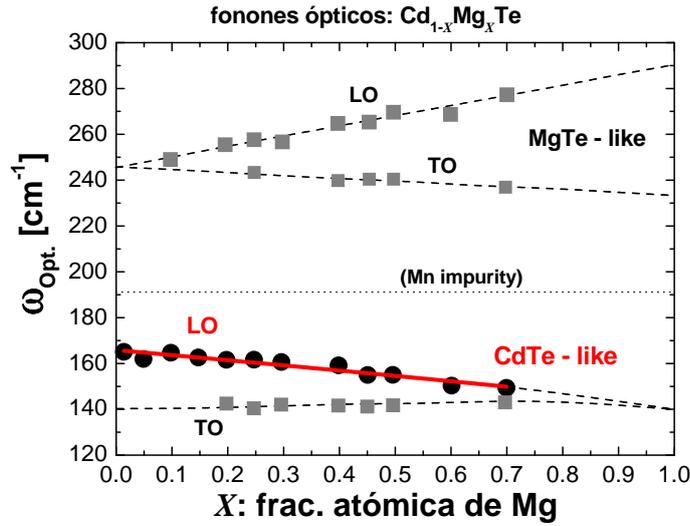


Figura 3.7: Dispersión de los modos ópticos de la aleación Cd_{1-x}Mg_xTe, reproducida de la Ref. [151]. Se observan los dos pares LO y TO de modos CdTe-like y MgTe-like. Se indica la energía del modo de impureza del Mn en este compuesto. Las curvas entrecortadas son una guía para el ojo, y la curva gruesa es una ajuste según se explica en el texto.

masas efectivas para los fonones LO. A continuación se describirán los detalles de este modelo, para lo cual será necesario introducir brevemente la forma en que se modifican las vibraciones ópticas en aleaciones semiconductoras. Luego se presentará el modelo utilizado, en conjunto con los perfiles propuestos para explicar los resultados experimentales.

3.4. Cálculos y su comparación con los experimentos

Antes de entrar en los detalles de los cálculos realizados, es necesario hacer un pequeño paréntesis, y comentar la forma de los modos vibracionales ópticos en aleaciones semiconductoras del tipo $\mathcal{A}_{1-x}\mathcal{B}_x\mathcal{C}$ (como por ejemplo Al_{1-x}Ga_xAs, Cd_{1-x}Mg_xTe y Cd_{1-x}Mn_xTe), como las que conforman las muestras estudiadas.

3.4.1. Modos vibracionales ópticos en aleaciones

En aleaciones del tipo $\mathcal{A}_{1-x}\mathcal{B}_x\mathcal{C}$, los modos ópticos sufren modificaciones respecto de los compuestos puros (\mathcal{AC} y \mathcal{BC}). Esto se puede ver de la siguiente manera sencilla: por ejemplo supongamos un material del tipo \mathcal{BC} , con impurezas *sustitucionales* del tipo \mathcal{A} . Es fácil imaginarse que este ion \mathcal{A} se estará moviendo en un “entorno vibracional” determinado por la matriz del material \mathcal{BC} en la cual está inmerso. Por lo tanto este ion en esa matriz tendrá constantes de fuerza más próximas al material tipo \mathcal{AC} , levemente modificadas por el entorno de material \mathcal{BC} . Lo recíproco sucederá con un ion de \mathcal{B} inmerso en un entorno del tipo \mathcal{AC} .

Una aleación del tipo $\mathcal{A}_{1-x}\mathcal{B}_x\mathcal{C}$ tendrá por lo tanto dos tipos de modos: uno asociado a los iones \mathcal{B} en un entorno formado por iones del tipo \mathcal{AC} , y su frecuencia será consecuentemente del tipo \mathcal{BC} (se lo llama *BC-like*); y otro asociado a los iones \mathcal{A} en un entorno

formado por iones del tipo \mathcal{BC} (se lo llama \mathcal{AC} -like). Dependiendo de la fracción atómica, estos modos en el centro de la zona de Brillouin (Γ) tendrán una variación con X , y como es de esperar al disminuir ($X \rightarrow 0$) las frecuencias de los modos de $\mathcal{A}_{1-X}\mathcal{B}_X\mathcal{C}$, es decir el \mathcal{AC} -like y el \mathcal{BC} -like, tenderán al valor del modo óptico del compuesto \mathcal{AC} y a “desaparecer”⁴ respectivamente. Por supuesto es de esperar que para $X \rightarrow 1$ ocurra lo contrario.

Esta imagen simple es válida en rigor sólo si las frecuencias por separado de \mathcal{AC} y \mathcal{BC} difieren considerablemente, como es el caso analizado. En un caso más general este mecanismo es más complejo (ver p.ej.[128]).

En la figura 3.7 se muestra el ejemplo para la aleación de $\text{Cd}_{1-X}\text{Mg}_X\text{Te}$ extraído de la Ref.[151]. Como se puede observar tiene dos modos longitudinales ópticos (LO) y dos transversales ópticos (TO): un par que son CdTe-like (tipo CdTe), y otro MgTe-like (tipo MgTe). Se puede ver que los modos LO CdTe-like y TO CdTe-like tienden a los respectivos valores del compuesto masivo CdTe al tender $X \rightarrow 0$. Por otro lado, el par LO-TO de modos MgTe-like se juntan, y tienden a la energía correspondiente a la de una impureza de Mg en CdTe. Ocurre el recíproco para el $X \rightarrow 1$. En la figura se muestra también (línea punteada horizontal) el nivel de energía del modo de impureza del Mn en el compuesto $\text{Cd}_{1-X}\text{Mg}_X\text{Te}$ [151].

3.4.2. Vibraciones LO en cristales polares: modelo macroscópico

El modelo fenomenológico que asumimos, está basado en el inicialmente propuesto por M. Born y K. Huang [130, 131, 152, 153] válido para vibraciones LO de longitudes de onda largas en cristales polares, y basado en una teoría macroscópica de los medios elásticos continuos. Despreciando los efectos de las condiciones de contorno electrostáticas, bajo la hipótesis de simetría de traslación y nulidad del vector de onda en el plano ($q_{\parallel} = 0$), la ecuación para campo de desplazamiento longitudinal relativo de los iones $u(z)$ a lo largo de la dirección de confinamiento \hat{z} , puede ser descripta por [130, 131, 144]

$$\left[\omega_{LO}^2 + \beta^2 \frac{d^2}{dz^2} \right] u(z) = \omega^2 u(z) , \quad (3.2)$$

donde la frecuencia (ω_{LO}) del fonón LO y el parámetro de velocidad β dependen del tipo de material. Para aleaciones binarias como ser $\text{Cd}_{1-X}\text{Mg}_X\text{Te}$, estos parámetros pueden ser tomados como funciones de la fracción atómica X , como se ve en la Fig.3.7.

Ya que nuestro interés está centrado en los fonones del QW de CdTe, ω_{LO} corresponde a los modos tipo-CdTe masivos de la aleación en el punto Γ de la zona de Brillouin. La dependencia de las frecuencias de este modo con X es modelada por una simple expresión lineal, similar a la utilizada en Ref.[144]:

$$\omega_{LO}^2 = \omega_b^2 (1 - \alpha X) . \quad (3.3)$$

ω_b es la frecuencia del CdTe masivo (bulk) en Γ , y el parámetro $\alpha \sim 0.26$ fue obtenido ajustando los datos experimentales de Ref.[151], como se muestra en la figura 3.7 mediante

⁴Tiende al valor de la vibración de una impureza de \mathcal{B} en la matriz \mathcal{AC}

la curva gruesa. Se supone α como constante e independiente del tipo y condiciones de la muestra, mientras que ω_b será *a priori* más susceptible a las condiciones de la muestra (p.ej. temperatura, strain, confinamiento, etc.[154]), y será por lo tanto dejado como parámetro de ajuste (ω_0) en nuestro modelo. La dependencia del parámetro de dispersión β del modo tipo-CdTe de la aleación con X , no fue informado, según nuestros conocimiento, en la literatura. Por ello suponemos una forma similar a la utilizada para GaAs en la Ref.[144], que es

$$\beta^2(X) = (1 - X) \beta_0^2, \quad (3.4)$$

donde el valor de $\beta_0 \sim 2.33 \times 10^5 \text{ cm/s}$ corresponde al valor del parámetro de dispersión de CdTe masivo (bulk) desde el punto Γ en la dirección $\Delta [\equiv (001)$, hacia el punto X], el cual fue obtenido ajustando los datos de dispersión de neutrones de Ref.[155] en la región cercana a Γ , según se muestra en la figura 3.8(b), utilizando una relación de dispersión cuadrática de la forma $\nu(\xi)^2 = \nu_b^2 - \beta_o^2 \xi$. El factor $(1 - X)$ en ec.(3.4) tiene en cuenta el hecho de que para bajas concentraciones de Mg ($X \rightarrow 0$), el modo LO tipo-CdTe de la aleación tienda a la dispersión del CdTe masivo.

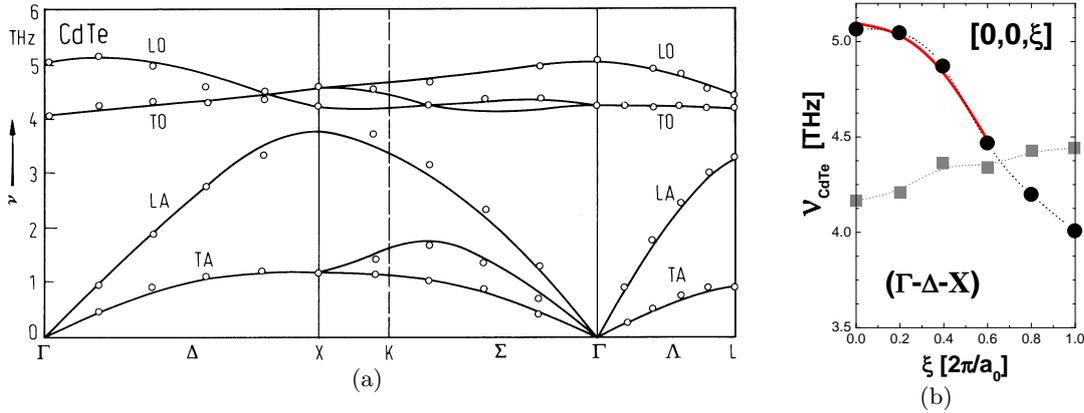


Figura 3.8: (a) Relación de dispersión completa de los fonones de CdTe reproducida de Ref. [156]. Los puntos (Γ , X, K, L) y las direcciones (Δ , Σ , Λ) refieren a los puntos de la red recíproca de la estructura tipo Zinc-Blenda. Los puntos corresponden a mediciones de dispersión de neutrones [155]. (b) Datos de (a) [155] correspondientes a las ramas ópticas (LO: ●, TO: ■) en la dirección (Γ - Δ -X), que corresponde a la dirección de crecimiento epitaxial de las heteroestructuras, y de confinamiento de las vibraciones en los QW's. Las líneas punteadas son una guía para el ojo. La curva gruesa es el ajuste de los datos según se explica en el texto. El parámetro de red del CdTe es $a_o \simeq 6.477\text{\AA}$.

Bajo estas hipótesis y suposiciones, el perfil composicional de la muestra puede representarse mediante una variación de X con z [$X(z)$], tomando valores entre $X \in [0, 0.6]$, donde cero corresponde al CdTe puro (material del QW) y 0.6 para el caso de $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$ (material de las barreras).

El reemplazo de las ecuaciones (3.3) y (3.4) en (3.2) lleva a la siguiente ecuación de

“masas efectivas”:

$$\left[\omega_0^2 (1 - \alpha X(z)) + (1 - X(z)) \beta_0^2 \frac{d^2}{dz^2} \right] u(z) = \omega^2 u(z) . \quad (3.5)$$

La raíz cuadrada del primer término del lado izquierdo describe la energía de los fonones tipo-CdTe como función de la composición (consecuentemente de z) y cumple el rol de *potencial de confinamiento fonónico*. Los autovalores de la ecuación (3.5) representan las energías ω_m de los fonones confinados, y los autovectores corresponden a modos normales de vibración $u_m(z)$ de la estructura.

Para resolver la ecuación (3.5) fueron utilizados dos tipos de perfiles de interface, correspondientes a dos mecanismos diferentes de proceso de mezclado en la interface: una, del tipo cuasi-exponencial discreto, relacionado con la *segregación*, y la otra un perfil continuo tipo error-function, relacionado a procesos de *interdifusión*.

A) Perfil de Segregación

El proceso de segregación en este tipo de estructuras es un proceso que tiene origen en el equilibrio termodinámico que ocurre en el momento del crecimiento por MBE, causado por la migración e intercambio de iones (por ejemplo de Mg y Cd) entre la capa que está siendo crecida y las siguientes capas ya consolidadas [157]. El perfil inducido por segregación utilizado para resolver la ec.(3.5), fue calculado suponiendo que el intercambio de iones de Mg y de Cd tiene lugar únicamente entre la capa que está siendo crecida y aquella que se encuentra inmediatamente por debajo. Para tal propósito utilizamos, siguiendo las Refs.[143, 147, 158], la ley de acción de masas, la cual relaciona la fracción atómica de Magnesio x en la última capa de superficie (x_s), con la primera capa que le sigue por debajo (x_b , b indicando que se trata de la capa tipo “bulk”) mediante la relación [147, 149]

$$\frac{x_b(1 - x_s)}{x_s(1 - x_b)} = K = \exp \left[\frac{E_s}{k_B T} \right] . \quad (3.6)$$

T es la temperatura de crecimiento, k_B la constante de Boltzmann, E_s es una energía fenomenológica de segregación, y el proceso es repetido recursivamente para determinar la concentración de todas las capas [143, 145, 147–149]. Para el intercambio de Mn y Cd ha sido determinado experimentalmente que $K \sim 1$ [148, 149, 159]. No conociendo resultados ni referencias de experimentos similares en Mg, hemos supuesto este mismo valor en nuestros cálculos.⁵ El perfil resultante es mostrado en la figura 3.9 (curva entrecortada). Vale a pena mencionar que el proceso de segregación (en este modelo) depende únicamente del equilibrio (químico) termodinámico entre las dos capas involucradas (la superficial y la primera por debajo). Una vez fijado el valor del parámetro E_s (o K) por los materiales involucrados, el perfil es derivado *sin ningún* otro parámetro de ajuste adicional. Un desarrollo más detallado de este modelo y de su implementación, se puede encontrar en el Apéndice §D.

⁵En comunicación personal con el Dr. Aristide Lemaître, un especialista en el crecimiento por MBE se nos ha informado que el valor de $K = 1$ para este tipo de sistemas es correcto, y ha sido demostrado fehacientemente también para el intercambio entre Mg y Cd.

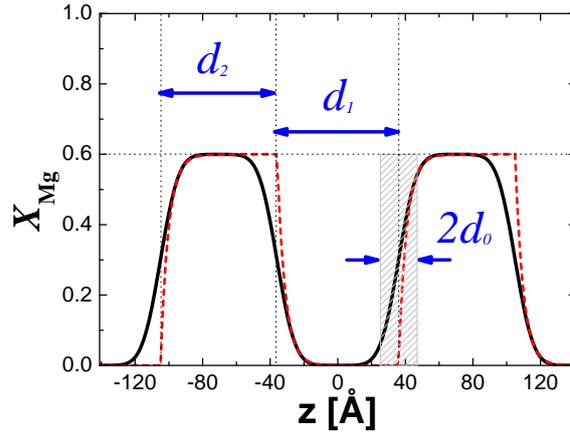


Figura 3.9: Perfiles composicionales utilizados para resolver la ec.3.5. Se muestra en perfil del pozo cuántico central ($z=0$ indica el centro de la cavidad) de ancho nominal d_1 , y rodeado por las dos barreras de espesor nominal d_2 . La curva de trazo grueso corresponde al modelo de interdifusión, con una región de interface (sombreada) de ancho $2d_0$, y la curva entrecortada corresponde al modelo de segregación.

B) Perfil de Interdifusión

El otro perfil considerado es el de interdifusión con un coeficiente de difusión uniforme. Este mecanismo ha sido informado como menos importante que el de segregación en QW's de CdTe típicos [160, 161]. Sin embargo, la situación resulta diferente para las estructuras estudiadas crecidas en el interior de una cavidad óptica. Para este caso, los tiempos de deposición relativamente largos de los períodos del DBR superior, realizado con calentamiento del sustrato, conducen a efectos de difusión significativos en las interfaces. Para modelar el perfil composicional $X(z)$ de los QW's, inducido por interdifusión, se utilizó una combinación de *error functions* (erf) [133].⁶

$$\begin{aligned}
 X(z) = & 0,6 \left(1 - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{z + \frac{3d_1}{2} + d_2}{d_0} \right] + \right. \\
 & + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{z + \frac{d_1}{2} + d_2}{d_0} \right] - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{z + \frac{d_1}{2}}{d_0} \right] + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{z - \frac{d_1}{2}}{d_0} \right] \\
 & \left. - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{z - \frac{d_1}{2} - d_2}{d_0} \right] + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{z - \frac{3d_1}{2} - d_2}{d_0} \right] \right) .
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

d_1 y d_2 indican los anchos nominales de las capas de CdTe ($X = 0$) y $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$ ($X = 0.6$) respectivamente, y d_0 es el ancho de transición. En la figura 3.9 se muestra mediante curva simétrica de trazo grueso el esquema del perfil de uno de los tres QWs. La región sombreada de ancho $2d_0$ define la región de interface de 8% y 92% del máximo de concentración de Mg (es decir $X = 0.047$ a $X = 0.553$). Notar que para $d_0 \rightarrow 0$, como $\operatorname{erf}(z)$ tiende a la función de Heaviside (función escalón), la estructura tiende al QW rectangular perfecto.

⁶Este tipo de funcionalidad corresponde a considerar una distribución del tipo gaussiana de los átomos difundidos alrededor de la interface.

Para el modelo de interdifusión, la ecuación 3.5 fue resuelta recursivamente, modificando el perfil a través del parámetro d_0 , y cambiando ω_0 para ajustar la frecuencia de LO_2 . Por otro lado, para el modelo de segregación, el perfil composicional es fijado por el modelo mismo, y únicamente ω_0 es modificado para ajustar la posición del pico LO_2 .

La dispersión de los fonones calculada suponiendo el perfil de segregación del tipo exponencial se muestra en la figura 3.6 (triángulos, \blacktriangle). Es evidente de este cálculo que la segregación en las interfaces no puede explicar la equidistancia observada entre los modos fonónicos ópticos confinados. De hecho, aunque la relación de dispersión se “achate” respecto del caso masivo, mantiene el comportamiento tipo cuadrático, el cual es marcadamente diferente del casi lineal que se observa experimentalmente. Este último por otro lado, puede ser descrito cuando se supone un perfil de interdifusión, del tipo parabólico. El mejor ajuste fue obtenido para $\omega_0 = 173.8 \text{ cm}^{-1}$ y $d_0 = 11 \text{ \AA}$. La relación de dispersión fonónica calculada se muestra también en la figura 3.6 mediante puntos pequeños (\bullet), y la línea sólida corresponde a una interpolación entre los puntos calculados. Estos resultados son relativamente estables (dentro del 0.02 % y el 1 %, respectivamente) para variaciones del 7 % de los parámetros α y β_0 . Un punto que es meritorio mencionar es que las barreras son suficientemente altas de manera que los tres QW's quedan desacoplados (no hay acoplamiento entre las vibraciones de los pozos, y los tres están degenerados). Por ello el modelado del sistema mediante uno sólo o tres QW's da resultados idénticos.

El potencial de confinamiento fonónico obtenido evidencia un redondeamiento relativamente fuerte de los QW's idealmente rectangulares. De hecho, el valor derivado para d_0 corresponde a un ancho total de la interface de ($2d_0 \sim 2 \text{ nm}$) aproximadamente 14 capas atómicas (ML), mientras que el ancho nominal es de 44 capas atómicas ($1 \text{ ML} \cong a_o/4$). Estudios anteriores indican que la movilidad por difusión de los cationes en CdTe es alta. Esto es parcialmente explicado por el hecho que un átomo de Mg es cinco veces más liviano que uno de Cd o Te. Hacemos notar que, aunque la temperatura de crecimiento por MBE fue bastante baja ($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$), el tiempo requerido para depositar el espejo (DBR) superior de la microcavidad es bastante largo (~ 3 horas), contribuyendo adicionalmente al “redondeo” del potencial. Basados en datos publicados de difusividad del Mg en CdTe [150], hemos estimado la longitud de difusión para esa temperatura y ese tiempo en $\sim 1.5 \text{ nm}$, lo cual concuerda muy bien con el potencial fonónico derivado de los datos de Raman. Por otro lado, la frecuencia ω_0 es levemente superior ($\simeq 3 \text{ cm}^{-1}$) a los valores de bulk informados en la literatura [155, 162]. Esto puede ser un indicativo de la presencia de deformación uniforme a lo largo de la estructura del pozo [154, 163], algo probablemente relacionado con el perfil composicional alterado.

Muy pocos trabajos han hecho alusión, según nuestros conocimientos, a la dispersión Raman debido a fonones ópticos confinados en uno o unos pocos QW's [164]. La razón de esto se debe al hecho que la sección eficaz de estos procesos de scattering es muy baja. La mayoría de los trabajos sobre vibraciones confinadas y el conocimiento devenido de ellos, proviene del estudio de superredes (SL's) en materiales semiconductores del tipo III-V. Muy pocos trabajos tratan las vibraciones confinadas en SL's de materiales II-VI, y de las relaciones de dispersión modificadas por el confinamiento en los múltiples QW's

[151, 163, 165, 166]. La peor calidad de las muestras realizadas con materiales del tipo II-VI (en relación, p.ej. con AlAs/GaAs) ha probablemente contribuido negativamente al estudio de esta fauna de interesantes fenómenos, tan estudiados en materiales III-V.

Hemos por lo tanto abordado este problema utilizando una estrategia basada en la amplificación Raman en microcavidades ópticas. Ha sido demostrado que la dispersión Raman es amplificada fuertemente cuando la estructura a estudiar es crecida en el interior de una cavidad semiconductor [11, 12, 167]. El fuerte confinamiento fotónico y el consecuente incremento del campo eléctrico en el espaciador de la cavidad llevan a una amplificación de la sección eficaz Raman del orden de $10^4 - 10^5$.

En los experimentos realizados y expuestos previamente, el polaritón intermedio sobre el cual es sintonizado el proceso Raman en resonancia saliente es un estado mixto compuesto por el campo eléctrico muy amplificado dentro de la cavidad y los estados excitónicos confinados en los tres QW's. Por ello ambos efectos, el de cavidad y el de resonancia excitónica [88, 129] están presentes en nuestros experimentos. Como hemos demostrado previamente [16, 18], el proceso de dispersión Raman en el régimen de acoplamiento fuerte fotón-excitón es amplificado, por encima del factor puramente electromagnético, por un factor de por lo menos dos ordenes de magnitud, conduciendo a un incremento en la eficiencia del proceso a un orden de $10^6 - 10^7$. Esta fuerte amplificación explicaría la clara observación de las vibraciones confinadas en la estructura constituida por sólo tres pozos de CdTe.

3.5. Conclusiones parciales

En este capítulo hemos mostrado una importante aplicación de las microcavidades ópticas en el régimen de acoplamiento excitón-fotón fuerte, utilizadas para la amplificación de procesos de dispersión inelástica de luz debido a fonones. Esta gran amplificación es lograda tanto por la contribución debido al confinamiento fotónico, como por el incremento debido a la contribucion resonante con estados excitónicos, ambos presentes en la dispersión Raman mediada por polaritones de cavidad. El acoplamiento del proceso Raman en resonancia saliente con los modos polaritónicos nos ha permitido la observación experimental de sutiles características del espectro de fonones ópticos provenientes solamente de tres pozos cuánticos de CdTe crecidos en el espaciador de la cavidad. El perfil de línea Raman en la región de vibraciones ópticas, corresponde a fonones longitudinales confinados, y consiste de un pico principal sumado a una serie de oscilaciones equidistantes hacia corrimientos Raman más bajos, correspondientes a estados confinados de orden superior (de hasta un orden doce). Utilizando un modelo de masas efectivas y basado en la relación de dispersión efectiva de los modos Raman observados, hemos probado que es posible derivar y estimar con buena precisión el perfil composicional de los QWs. Nuestros resultados experimentales en conjunto con los perfiles obtenidos indican la presencia de interdifusión aparte de la de segregación en la interfaces y la posible presencia de deformaciones uniforme lo largo de las estructuras de los pozos. Segregación, interdifusión, y las deformaciones de la red son responsables de proveer mecanismos de dispersión elástica, requerida para la observación de vibraciones con q_{\parallel} mediadas por la interacción Fröhlich.

Capítulo 4

Dispersión Raman UV en Nanoestructuras de Óxidos Ferroeléctricos

En este capítulo se analiza la dispersión Raman en heteroestructuras crecidas con óxidos de estructura tipo perovskita. Las propiedades que los hacen atractivos es la amplia versatilidad de sus propiedades, que gracias a su relativa robusteza estructural, y su gran tolerancia ante tensiones compresivas y tensiles, permite la integración de diferentes materiales en forma de apilamientos alternados. Esto, sumado los recientes avances en los procesos de fabricación y crecimiento de estos materiales en forma epitaxial, han abierto un horizonte de nuevas posibilidades de crecer nanoestructuras de este tipo, con calidades extraordinarias, y con un control a escala de una monocapa atómica. La integración de materiales con propiedades de naturaleza diferentes, así como la manipulación de las interacciones entre ellos, sumado a los efectos de la reducción de los tamaños a la nanoescala, han dado origen a un nuevo tipo de materiales denominados “multifuncionales”. En particular el trabajo se centra principalmente en nanoestructuras crecidas con materiales ferroeléctricos (BaTiO_3) y paraeléctricos (SrTiO_3). Las propiedades ferroeléctricas de estas nanoestructuras compuestas resultan novedosas e interesantes, y difieren cualitativamente de las propiedades del material ferroeléctrico masivo. El estudio mediante espectroscopía Raman (visible) usual no es posible, como consecuencia del tamaño reducido de las muestras y de la transparencia a la luz visible que presentan estos materiales. Para salvar este impedimento fue necesario implementar la extensión de este tipo de espectroscopía al rango de excitaciones del ultravioleta (UV).

Luego de introducir algunas generalidades acerca de los sistemas estudiados (sec.§4.1) y luego de comentar los antecedentes existentes (sec.§4.2), se describirá el método (reactive-MBE) por el cual fueron crecidas y caracterizadas las estructuras de óxidos ferroeléctricos. A continuación se comentarán los detalles experimentales del método de dispersión Raman de UV implementado para el estudio de las muestras (sec.§4.3), así como los modos vibracionales involucrados, y las particularidades en las que se centrará el análisis de los espectros Raman de estas estructuras artificiales de escalas nanométricas. Los exper-

imentos Raman UV se realizaron en un rango amplio de temperaturas (desde $\sim 4 K$ a $\sim 900 K$), y los resultados del capítulo propiamente dichos se dividen básicamente en dos secciones, separados por la naturaleza de las vibraciones analizadas. En la sección §4.4 se muestra el estudio de la región de fonones ópticos realizado en superredes delgadas de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Este estudio evidencia las propiedades ferroeléctricas de las superredes, y muestra la posibilidad de sintonizar su temperatura de transición ferroeléctrica en varios cientos de grados, simplemente modificando las condiciones de contorno tanto mecánicas (modificando las tensiones involucradas entre las capas crecidas conmensuradamente) como electrostáticas (variando el espesor relativo de las capas). Y en las secciones §4.5 y §4.6 se expone un estudio sistemático de las vibraciones acústicas específicas de las superredes y estructuras analizadas, y se muestra un nuevo mecanismo de acoplamiento entre luz y vibraciones acústicas inducido por la ferroelectricidad.

4.1. Ferroelectricidad: generalidades

Las propiedades de los óxidos de estructura del tipo perovskita (ABO_3) (ver figura 4.1), han sido estudiados ininterrumpidamente durante los últimos 60 años [168, 169]. Estos materiales masivos (“bulk”) son en sí mismos materiales de enorme versatilidad, y

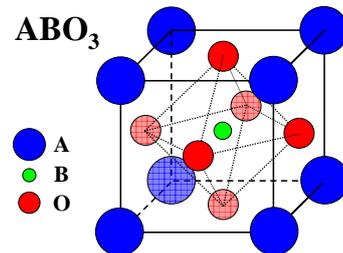


Figura 4.1: Esquema de la estructura *perovskita* cúbica simple ABO_3 . El catión “A” se encuentra en los vértices del cubo, mientras que el catión “B” se encuentra centrado en el octaedro formado por los iones de oxígeno (O^{2-}), centrados en las caras.

son tanto desde el punto de vista tecnológico como fundamental extremadamente valorados [168–170]. Sus propiedades pueden ser literalmente sintonizadas ampliamente, simplemente cambiando y variando sus elementos constitutivos, sus fracciones atómicas y sus composiciones estequiométricas [170]. Es así como se puede pasar de tener un superconductor o conductor metálico a tener un aislador, de tener un ferro- o anti-ferromagneto a tener un paramagneto, y de tener un material ferroeléctrico a tener uno paraeléctrico. Su similitud estructural ha permitido por otro lado integrar diversos óxidos en forma de múltiples capas por medio de técnicas de deposición como por ejemplo PLD (“Pulsed Laser Deposition”: deposición por láseres pulsados) o “Sputtering” con resultados trascendentes [40, 41, 171]. Es así como el apilamiento por crecimiento controlado en forma de capas delgadas, y la combinación de dos materiales de propiedades bulk diferentes, han abierto un nuevo horizonte de infinitas posibilidades, de manipular y combinar sus propiedades, así como de concebir materiales artificiales complejos, con “nuevas” propiedades controlables mediante el diseño de superestructuras [40, 41, 43–46, 171, 172]. De particular interés son los óxi-

dos dieléctricos, paraeléctricos, ferroeléctricos y piezoeléctricos, y que constituyen materiales con susceptibilidades dieléctricas extremadamente altas. Consecuentemente presentan permitividades enormes y son muy polarizables ópticamente, lo cual los hace tecnológicamente altamente atractivos. Algunos ejemplos de estos materiales son BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO , PbTiO_3 , PbZrO_3 , KNbO_3 , KTaO_3 , GdScO_3 , DyScO_3 , etc.

Las perovskitas ferroeléctricas tienen una estructura tal que al menos presentan dos posiciones de equilibrio de la polarización espontánea, la cual es invertible por medio de la aplicación de un campo eléctrico externo, y por lo general sufren un cambio de fase estructural al aumentar la temperatura desde la fase ferroeléctrica a una paraeléctrica. Esta temperatura crítica a la que ocurre esta transición es llamada, por analogía al caso ferromagnético, temperatura de Curie (T_c). En particular nos centraremos en esta discusión en dos de los materiales citados: BaTiO_3 y SrTiO_3 . El primero de estos materiales, BaTiO_3 en estado bulk (masivo), es un material ferroeléctrico “clásico” a temperatura ambiente [168, 169]. Su temperatura de Curie es $T_c \simeq 403 \text{ K}$, en la cual cambia de estructura cúbica¹ a tetragonal. Dentro de su estado ferroeléctrico al seguir bajando la temperatura, sufre diversos cambios estructurales: de tetragonal a ortorrómbica y a romboédrica [173, 174].

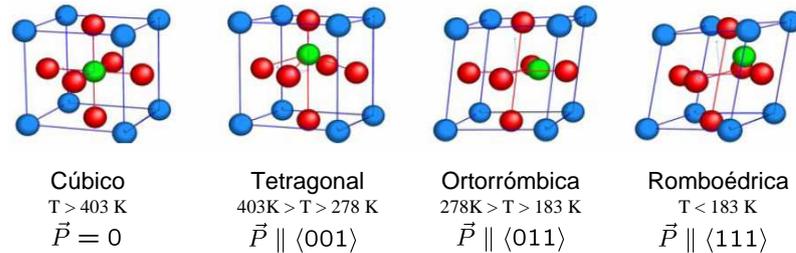


Figura 4.2: Esquema de los cambios estructurales en la celda unidad correspondientes al BaTiO_3 [175]. Se indica la estructura, el rango de temperaturas correspondiente a esa estructura, y la dirección de la polarización. Notar las diferentes posiciones efectivas del ion central Ti respecto del octaedro de oxígenos.

En la figura 4.2 se muestra un esquema de la estructura y su evolución estructural, así como la dirección de la polarización en cada fase. Como fuera mostrado en la Fig.4.1, en su estructura cúbica (paraeléctrica) los iones de Ba^{2+} se ubican en las esquinas de la celda unidad, y los átomos de O^{2-} se ubican centrados en cada una de las ocho caras, formando un octaedro alrededor del átomo de Ti^{4+} centrado en la celda unidad. Por debajo de la temperatura crítica la distorsión estructural es tal que, en una imagen simplificada, se induce un momento iónico dipolar resultado del desplazamiento relativo de los átomos de Ti^{4+} respecto de su posición simétrica en el octaedro de O^{2-} . Es este desplazamiento el que da lugar a la polarización ferroeléctrica [76, 176].

Por otro lado, SrTiO_3 permanece paraeléctrico hasta $T = 0$. Es un material ferroeléctrico incipiente, pero la transición ferroeléctrica resulta completamente frustrada y suprimida debido a fluctuaciones cuánticas [168, 169, 177, 178].² Sin embargo es un material

¹Estructura perovskita cúbica simple: $Pm\bar{3}m$

² SrTiO_3 sufre una transición estructural cúbico→tetragonal (quedando en estado paraeléctrico) a $T \simeq 105 \text{ K}$, en la que el octaedro rota alrededor del Ti^{4+} . Se produce una duplicación de la celda ya que el octaedro de la celda vecina rota en dirección contraria [179]

extremadamente susceptible y polarizable, y es conocido que muestra fuertes tendencias a tener una transición ferroeléctrica. Esta puede ser inducida por la inclusión de impurezas y defectos estructurales [180, 181], efectos isotópicos [182–184], sustitución estequiométrica [185, 186], imposición de campos eléctricos externos [187–189], y por la aplicación de tensiones bi- o uni-axiales [190, 191].

4.2. Reducción de las dimensiones a la nanoescala: efectos sobre la ferroelectricidad

En estos últimos años se han logrado avances sin precedentes en las técnicas de crecimiento por reactive-MBE (Molecular Beam Epitaxy: deposición epitaxial por haces moleculares) de estos óxidos, logrando la obtención de calidades estructurales comparables a las logradas en materiales semiconductores [192–194]. Estos avances en la fabricación de muestras de ultra alta pureza permiten un crecimiento sobresaliente, con una tasa muy baja de dislocaciones e impurezas. Así se evitan dominios cristalinos que facilitan la relajación de las tensiones entre materiales, formando interfaces rugosas y perdiendo los efectos buscados a través de los cambios inducidos en el parámetro de red. Estos, en efecto, eran los problemas de los métodos de deposición utilizados con anterioridad en estos materiales. La posibilidad de crecer múltiples capas alternadas de estos materiales perfectamente cristalinas y conmensuradas, junto con la viabilidad de manipular las tensiones de las estructuras variando sus parámetros de red cambiando los sustratos sobre los cuales se crecen, abren el juego a numerosos nuevos efectos, perspectivas y posibilidades [40–42].

En particular es interesante el estudio de los cambios que sufren las propiedades de estos óxidos al reducir sus tamaños y dimensiones a la nanoescala. Diversos trabajos muy recientes refieren a este nuevo campo de investigación, abordando el problema tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista experimental [40, 43–52]. El estudio de capas delgadas, sometidas a tensiones bi-axiales por su crecimiento epitaxial y conmensurado sobre diversos sustratos, han mostrado la relevancia de las condiciones de contorno mecánicas y electrostáticas, por medio de las tensiones y deformaciones, los tamaños, y el contacto de los diversos materiales en las interfaces. Estos juegan un rol crucial en los cambios que sufren sus propiedades, en especial las ferroeléctricas. Claros ejemplos de ello, son la enorme amplificación en la ferroelectricidad (en la magnitud y en el valor de T_c) de capas muy delgadas de BaTiO_3 [45], y la aparición de ferroelectricidad a temperatura ambiente de capas delgadas de SrTiO_3 [46], inducidos por el sometimiento a tensiones bi-axiales compresibles o tensiles. Más aún, se ha mostrado la existencia de efectos de “retro-alimentación” que ocurren en sistemas formados por capas delgadas ferroeléctricas en contacto con un material paraeléctrico altamente polarizable como es el SrTiO_3 , resultando polarizaciones del sistema mayores a las de las capas ferroeléctricas en ausencia del material paraeléctrico [51].

Las heteroestructuras (p.ej. de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, o $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$) resultan un prototipo ideal para el estudio de ferroelectricidad a escalas nanométricas, y han sido muy estudiadas desde el punto de vista teórico [42, 47–50]. A partir de cálculos

ab initio en superredes de BaTiO₃/SrTiO₃ crecidas conmensuradamente sobre sustratos de SrTiO₃, fue predicha i) la presencia amplificada (respecto de BaTiO₃ bulk) de la polarización en estas superredes, debido a la compresión de $\sim 2.2\%$ de las capas de BaTiO₃; ii) el control de esta polarización variando el ancho de las capas; y iii) la existencia de ferroelectricidad en superredes con un ancho de las capas de BaTiO₃ de hasta *una* celda unidad [47, 195]. Desde el punto de vista experimental también han sido estudiadas por medio de diversas técnicas [43, 45, 46, 171, 196, 197]. Sin embargo, la dificultad de establecer y medir la temperatura de transición ferroeléctrica T_c de superredes nanométricas y ultrafinas en este tipo de sistemas, hace que la información existente sea pobre [171, 197]. De esta manera, muchos puntos en discusión acerca de sus propiedades han quedado abiertos y muchas de las predicciones teóricas han quedado insatisfactoriamente comprobadas.

Una propiedad fundamental de la ferroelectricidad es que está en íntima relación con la estructura y dinámica de la red. Por ello es de esperar que, durante la transición de fase, la dinámica vibracional del sistema sufra cambios cualitativos [169, 174]. Consecuentemente, un estudio de los estados vibracionales de estas heteroestructuras en función de temperatura permite determinar y establecer la T_c y las fases cristalinas involucradas. Si bien se realizaron algunos estudios experimentales previos de la dinámica de las redes en films [172, 198] y superredes [199, 200] ferroeléctricas con espesores relativamente anchos (150 nm a 2 μ m), las calidades monocristalinas son cuestionables dados los métodos de crecimiento utilizados. Por otro lado, este tipo de investigaciones son extremadamente dificultosas y particularmente interesantes para espesores más pequeños.

En las secciones siguientes presentaremos un estudio sistemático de las vibraciones tanto ópticas como acústicas en superredes ferroeléctricas de BaTiO₃/SrTiO₃ crecidas conmensuradamente por reactive-MBE por medio de espectroscopía Raman ultravioleta.

4.3. Detalles experimentales y descripción de las muestras

4.3.1. Crecimiento de las muestras por reactive-MBE

Todas las heteroestructuras fueron crecidas por deposición por haces moleculares reactivos (reactive-MBE), en la Universidad del Estado de Pennsylvania (Grupo del Prof. Darrell G. Schlom), y fueron obtenidas mediante una ágil colaboración que mantiene con este grupo el Laboratorio de Propiedades Ópticas (Instituto Balseiro & Centro Atómico Bariloche). Esta técnica es similar al método de crecimiento de materiales semiconductores (p.ej. sistemas GaAs/AlAs), que utiliza la evaporación térmica de elementos de extremadamente alta pureza en ultra-alto vacío (UHV) para generar flujos atómicos o moleculares (haces moleculares) que reaccionan con el sustrato y forman estructuras ordenadas epitaxialmente. La composición de la estructura se regula abriendo alternadamente los haces moleculares mediante compuertas (shutters). Un esquema del sistema se muestra en la figura 4.3(a). El hecho de que el crecimiento se realiza en UHV permite un control del crecimiento en forma *in situ* por medio de técnicas como difracción de electrones rasante de alta energía (RHEED: reflection high-energy electron diffraction) y por medio de una micro-balanza de cristal de cuarzo (QCM: quartz crystal microbalance).

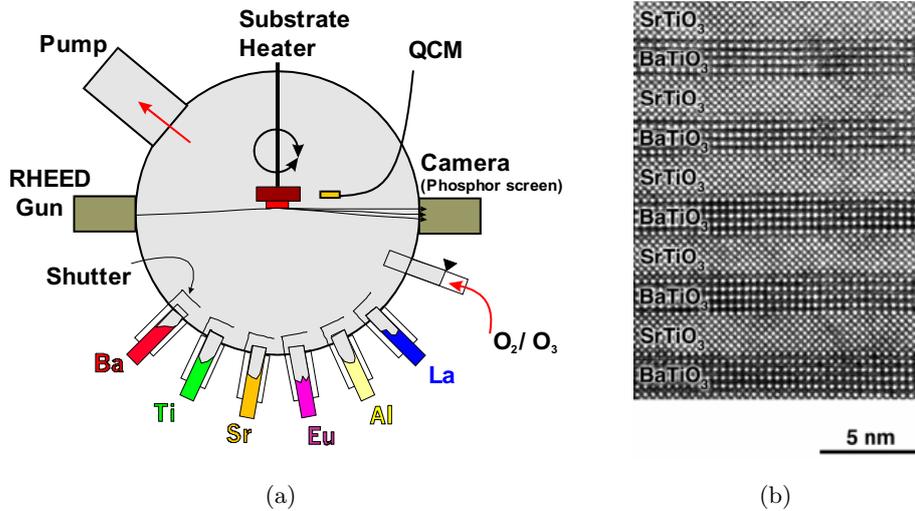


Figura 4.3: (a) Esquema de la cámara de ultra-alto vacío (UHV), en la cual fueron crecidas las muestras por *reactive-MBE*. Para proveer de oxígeno, se debe trabajar con una presión parcial de O_2/O_3 , abriendo secuencialmente las compuertas (shutters). La deposición epitaxial es monitorada *in situ* mediante RHEED y una microbalanza de cuarzo (QCM) instaladas dentro de la cámara de UHV. (b) Ejemplo de una imagen de de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) de una superred de BTO_5/STO_4 . Se observa una calidad estructural sobresaliente con interfaces controladas hasta la monocapa atómica.

La principal diferencia con los sistemas MBE convencionales es que el proceso debe realizarse bajo una provisión suficiente de oxígeno. Para ello debe realizarse la deposición en una atmósfera controlada y muy reactiva manteniendo una presión parcial de una mezcla de oxígeno y ozono ($\sim 10\%$, para mejorar la reactividad) típicamente de $\sim 5 \times 10^{-5} Torr$, pero manteniendo el vacío suficientemente alto de manera de no perjudicar las trayectorias balísticas de los haces moleculares. Durante el crecimiento los sustratos de las muestras son mantenidas a una temperatura de $\sim 650^\circ C$, y las superredes de $BaTiO_3/SrTiO_3$ son crecidas secuencialmente abriendo las compuertas depositando monocapas de BaO , SrO , y TiO_2 . El crecimiento de las monocapas es monitoreado y controlado, analizando simultáneamente la intensidad de las oscilaciones de RHEED. Las muestras estudiadas y crecidas fueron principalmente superredes (SL's) de $BaTiO_3/SrTiO_3$, con diversas relaciones de espesores. Para referirnos a ellas definiremos la nomenclatura $SL (BTO_n/STO_m) \times N$, donde n refiere al número de celdas unidad de $BaTiO_3$ (BTO) dentro de la capa de un período, m al de celdas unidad de $SrTiO_3$ (STO), y N al número de períodos repetidos. En la figura 4.4 se muestra una secuencia típica de estas oscilaciones de RHEED en función del tiempo real de crecimiento, para el crecimiento de una superred de (BTO_8/STO_4) . En (a) se indican las ocho oscilaciones correspondientes al crecimiento de ocho monocapas de $BaTiO_3$, e igualmente para las cuatro monocapas de $SrTiO_3$. En (b), sobre la misma secuencia reescalada, se indican las posiciones en las cuales se activa la apertura de las respectivas compuertas (y el cierre de las demás) de cada uno de los elementos (Ba, Sr, y Ti).

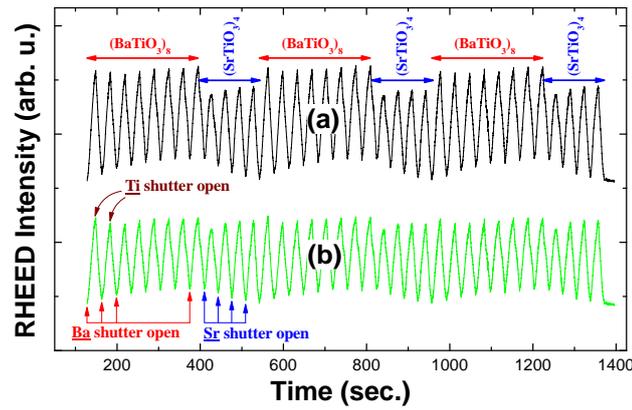


Figura 4.4: Típica secuencia de las oscilaciones de intensidad de RHEED, pertenecientes al crecimiento de una superres de $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 3$. En (a) se indican las 8 oscilaciones correspondientes al crecimiento de las monocapas de BaTiO_3 y las 4 al crecimiento de las de SrTiO_3 . En (b) se indican las posiciones en las que se acciona al apertura (y cierre de las demás) de las compuertas (shutters) de cada elemento (Ba, Sr, y Ti). El crecimiento se realiza manteniendo una presión parcial O_2/O_3 de $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. (figura gentileza de A. Soukiassian [175])

Las calidades de las muestras fueron comprobadas por medio de diversas técnicas de difracción de rayos X (XRD: X-ray diffraction), y por medio de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM: High-resolution transition electron microscopy). En la figura 4.3(b) se muestra la sección transversal por medio de una imagen HR-TEM de una de las superredes. Se observan las capas alternadas de 5 celdas unidad de BaTiO_3 y de 4 celdas unidad de SrTiO_3 , mostrando la alta calidad estructural con rugosidades inferiores a una monocapa atómica. En las figuras 4.5 y 4.6 se ejemplifican los resultados de los diferentes métodos de XRD utilizados. En las figuras 4.5 se comparan los barridos $\theta-2\theta$ ³ de difracción de rayos X realizados para dos series diferentes de superredes crecidas sobre SrTiO_3 , utilizando la línea $\text{K}\alpha$ del Cu. En la Fig.4.5(a) se muestra la serie completa $(\text{BTO})_n/(\text{STO})_m$ con $n = 4$ fijo y m variando de 1 a 8, y en la Fig.4.5(b) se muestran las superredes $(\text{BTO})_n/(\text{STO})_m$ con $n = 13$ y $m = 1, 2, 3$. Se puede ver que casi todos los picos de la superred están presentes para $2\theta < 55^\circ$, indicando interfaces entre las capas de BaTiO_3 y SrTiO_3 muy abruptas y marcadas a escala atómica, así como una periodicidad muy precisa y definida. Los picos provenientes del sustrato se indican mediante asteriscos (*). En la figura 4.6(a) se muestra un barrido ϕ ⁴ para a la superred $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$, de la que se deduce que las superredes crecen epitaxialmente, respetando las direcciones en el plano impuestas por el sustrato, es decir, que los vectores de red en el plano de la SL son paralelos a los del SrTiO_3 del sustrato. Por último, también se realizaron “rocking curves”⁵. En la figura 4.6(b) se muestra el ejemplo para la superred $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$

³Técnica de XRD que varía el ángulo de incidencia respecto de la normal (θ), y varía el ángulo de detección en el mismo plano de incidencia un mismo ángulo θ respecto de la normal, es decir un ángulo 2θ respecto de la dirección de incidencia.

⁴Técnica de XRD que mantiene el ángulo de incidencia respecto de la normal (χ) a la muestra constante observando un pico de difracción, y rota alrededor de la normal.

⁵Técnica de XRD que mantiene el ángulo de incidencia de los rayos constante, y varía el ángulo de

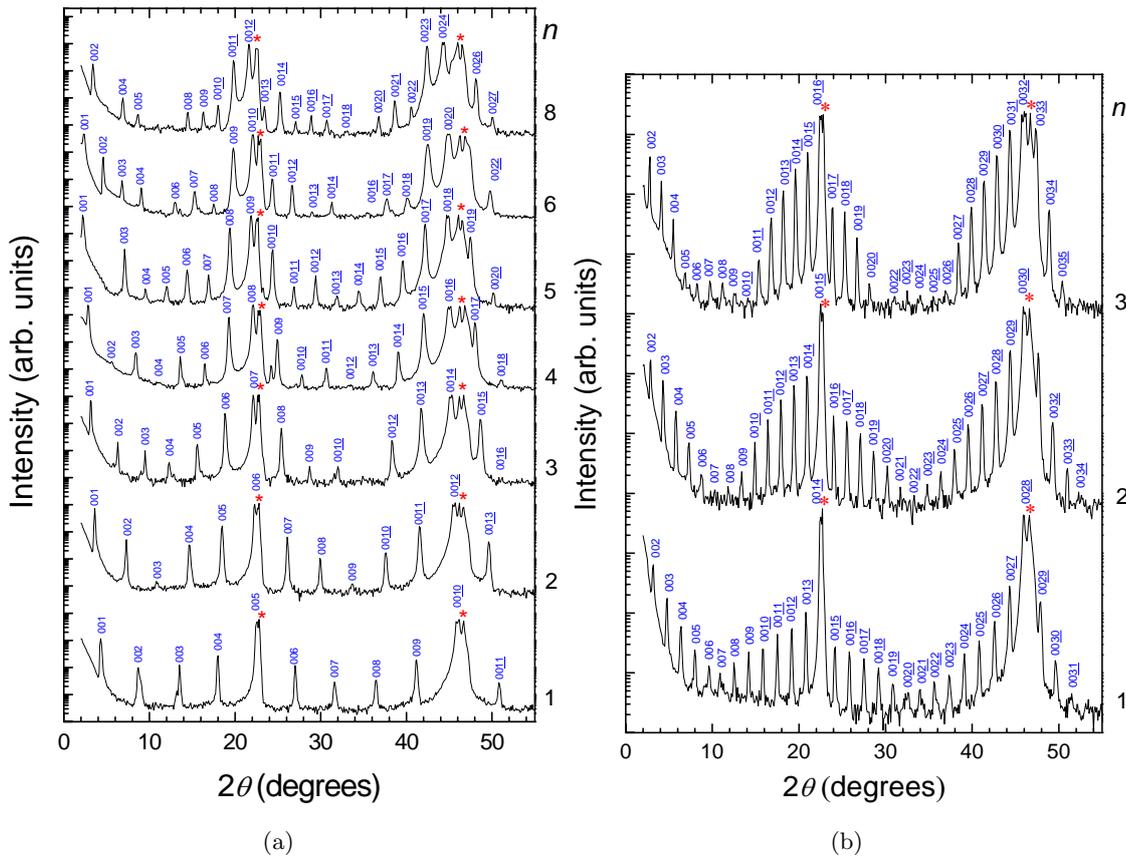


Figura 4.5: Barrido θ - 2θ de difracción de rayos X, utilizando la línea del Cu K_{α} de las series de superredes $[(\text{BTO})_n/(\text{STO})_m] \times N$: (a) para $m = 4$ y $n = 1, \dots, 6$, y 8. (b) para $m = 13$ y $n = 1, 2$, y 3. Los picos correspondientes al sustrato son indicados con asteriscos (*). Casi todos los picos de la superred están presentes para $2\theta < 55^\circ$, indicando interfaces entre las capas de BaTiO_3 y SrTiO_3 muy abruptas y marcadas a escala atómica, así como una periodicidad muy precisa y definida. (figuras extraídas de Ref.[175])

(curva inferior, roja), la cual se compara con la curva correspondiente al sustrato (curva superior, negra). La agudeza de las curvas de “rocking” indican la alta perfección estructural de la superredes.

Tanto las caracterizaciones por XRD como por HR-TEM, permiten afirmar que las muestras crecen epitaxialmente en forma completamente *commensurada* con el sustrato. La mayoría de las muestras fueron crecidas sobre SrTiO_3 en la dirección (001), cuyo parámetro de red es $a_{\text{SrTiO}_3} = 3.905 \text{ \AA}$ (a temperatura ambiente). Los parámetros de red para el BaTiO_3 masivo son en su fase tetragonal (temperatura ambiente) $a_{\text{BaTiO}_3} = 3.992 \text{ \AA}$ y $c_{\text{BaTiO}_3} = 4.032 \text{ \AA}$, de manera que las capas de este material, están sometidas en las superredes a una tensión compresiva bi-axial muy grande, debido al importante desacuerdo (lattice mismatch) de $\varepsilon = \frac{a_{\text{BaTiO}_3} - a_{\text{SrTiO}_3}}{a_{\text{SrTiO}_3}} \simeq -2.2 \%$.

Fueron dos las heteroestructuras de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ que no fueron crecidas sobre sus-

detección en un entorno de algún ángulo de difracción

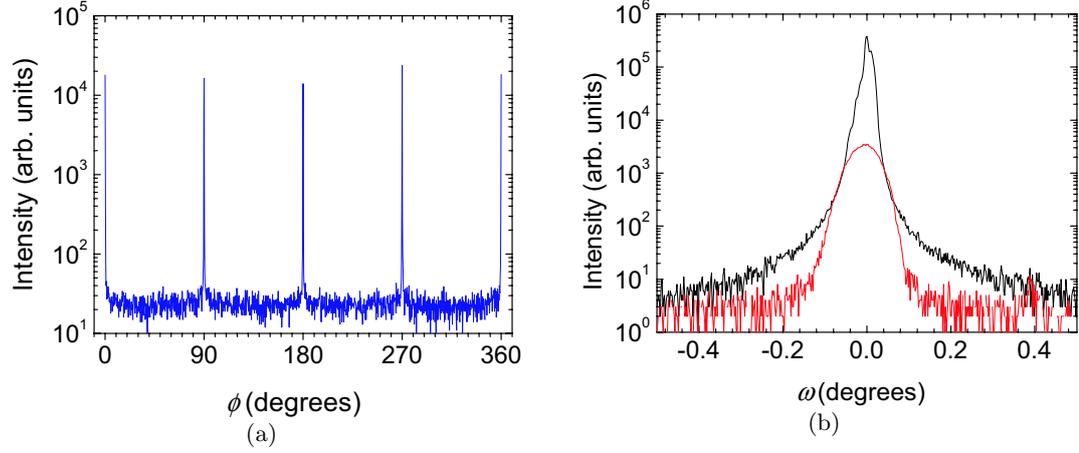


Figura 4.6: (a) Ejemplo de un barrido ϕ de difracción de rayos X del pico 108 adquirido a $\chi = 40.7^\circ$ para a la superred $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$. En este barrido $\chi = 90^\circ$ corresponde al el vector de difracción en orientación perpendicular al plano del sustrato, y $\phi = 0^\circ$ corresponde al caso en que la componente en el plano del vector de difracción se encuentra paralela a la dirección en el plano $[100]$ del sustrato. La figura muestra que la superred (SL) es epitaxial al sustrato, es decir que los parámetros de red en el plano de la SL están alineados con los del sustrato ($[100]\text{-SL} \parallel [100]\text{-sustrato}$). (b) Se comparan las “rocking curves” del pico 0018 de la SL $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$ (curva inferior, roja) con la del pico 002 del sustrato de SrTiO_3 (curva, superior). El ancho a mitad de altura (FWHM) es 0.034° para al pico de la SL, y se compara con los 0.013° del pico del sustrato. La agudeza de las curvas de “rocking” indican la alta perfección estructural de la superredes.

tratos de SrTiO_3 (001), y en su lugar se utilizaron sustratos atípicos de GdScO_3 (110) y DyScO_3 (110) que presentan gaps electrónicos muy grandes de $E_{g(\text{GdScO}_3)} \simeq 5.2 \text{ eV}$ (238 nm) y $E_{g(\text{DyScO}_3)} \simeq 6.5 \text{ eV}$ (191 nm). Estos sustratos son de estructura tetragonal, y en la dirección (110) la superficie expuesta sobre la que se crecen las capas tiene parámetros de red superficiales $c = 7.934 \text{ \AA}$ y $d = \sqrt{a^2 + b^2} = 7.946 \text{ \AA}$ (para GdScO_3). La diferencia en los parámetros de red con el SrTiO_3 y el BaTiO_3 hace que se puedan “acomodar” cuatro celdas unidad, por cada celda superficial del sustrato. Las heteroestructuras crecen conmensuradamente en su dirección (001), con la importante diferencia que ahora *ambas* capas, las de SrTiO_3 y las de BaTiO_3 , se encuentran tensionadas anisotrópicamente. Por ejemplo para el caso de GdScO_3 (110), las capas de BaTiO_3 están tensionadas tensilmente $\varepsilon_a = 0.5 \%$ y $\varepsilon_b = 0.6 \%$, mientras que las capas de SrTiO_3 están tensionadas compresivamente $\varepsilon_a = -1.7 \%$ y $\varepsilon_b = -1.6 \%$, donde a y b se refieren a las direcciones (100) y (010) de la superred respectivamente. Para el caso en que el sustrato es DyScO_3 (110) es similar. Las muestras crecen con una muy leve deficiencia de oxígeno, que les da un tinte grisáceo, por lo que se las somete a un recocido en O_2 (760 Torr , 550°C) durante 5 horas, luego del cual quedan completamente transparentes.

La importante tensión impuesta sobre las capas de BaTiO_3 por el sustrato de SrTiO_3 ($\varepsilon = -2.2 \%$), condiciona un espesor crítico (d_c) de 10 celdas unidad ($\sim 40 \text{ \AA}$), por encima del cual las capas de BaTiO_3 sufren relajaciones que rompen la conmensurabilidad [175,

201, 202]. El máximo de n utilizado en las superredes fue de ocho celdas unidad de BaTiO_3 , y el máximo m fue de trece celdas unidad de SrTiO_3 . Aún manteniéndose el ancho por debajo de d_c , si la cantidad de períodos excede un cierto número, es decir si el ancho total de la muestra excede un cierto espesor, es probable que la muestra igualmente pueda sufrir cierta relajación. Este fue el caso para una de las superredes $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 40$, con alto contenido de BaTiO_3 , resultando un espesor de $\sim 1930\text{\AA}$ y un $\varepsilon \simeq -1.05\%$. La lista completa de las estructuras estudiadas puede ser vista en el Apéndice §A.2. Para mayores detalles sobre el crecimiento de este tipo de estructuras por reactive-MBE se recomienda consultar las Refs.[175, 202]

4.3.2. Espectroscopía Raman ultravioleta (UV)

El estudio por diversas espectroscopías ópticas (Raman [174, 203–205], Hyper-Raman [206–209], absorción IR y elipsometría [172, 198, 210, 211], etc.) de estos materiales óxidos en su estado masivo, fue amplio en las décadas pasados. En especial la técnica de espectroscopía Raman (RS) (ver Sec.§1.1.2) ha demostrado ser una técnica de extrema utilidad en el estudio de estados vibracionales en la región de fonones ópticos [212], y fue muy utilizada en el estudio de estas perovskitas ferroeléctricas en las décadas del '60 y '70 [174, 203, 205]. Por otro lado, RS ha sido aplicada sistemáticamente al estudio de apilamientos de heteroestructuras de materiales semiconductoras [128, 213], con resultados muy relevantes respecto de sus estados vibracionales, mostrando todo el potencial de esta técnica en el estudio de nanoestructuras.

Sin embargo una gran dificultad se presenta al querer estudiar las superredes y nanoestructuras realizadas con estos materiales óxidos mediante técnicas de espectroscopía óptica convencionales, y es que estos materiales presentan “gaps” (brechas) electrónicos muy grandes, con energías dentro del espectro ultravioleta (típicamente de 3.0 a 6.0 eV)⁶. Debido a ello, estos materiales son completamente transparentes a la luz visible, y esto origina que la sección eficaz de la dispersión inelástica de luz (Raman) en estas muestras sea muy baja en el rango visible. La extremadamente baja absorción y la consecuente profundidad de penetración muy grande, hace por otro lado que el estudio de este tipo de muestras en extremo delgadas (10 nm a 300 nm) sea, desde el punto de vista de las propiedades ópticas mediante las técnicas Raman usuales, extremadamente difícil. La luz penetra a través de la muestra, generando una señal avasallante del sustrato. Para salvar este problema en el estudio de films y de otras estructuras crecidas por PLD, se han realizado experimentos utilizando sustratos que no presenten señales Raman (que sean Raman inactivos, p.ej. MgO) [200], o creciendo una película sobre el sustrato (“buffer layer”) de un material metálico (p.ej. ScRuO_3) [172, 214–217] para apantallar e impedir la penetración de la luz en el sustrato. Sin embargo estas estrategias, presentan el gran inconveniente de la incommensurabilidad de las muestras (heteroestructuras) con estos materiales, y consecuente relajación que sufren formándose gran cantidad de dislocaciones e impidiendo un crecimiento epitaxial monocristalino.

Una forma de salvar este obstáculo es utilizar energías de excitación dentro del rango

⁶p.ej. $E_{g(\text{SrTiO}_3)} \simeq 3.4\text{ eV}$ (365 nm) y $E_{g(\text{BaTiO}_3)} \simeq 3.35\text{ eV}$ (381 nm).

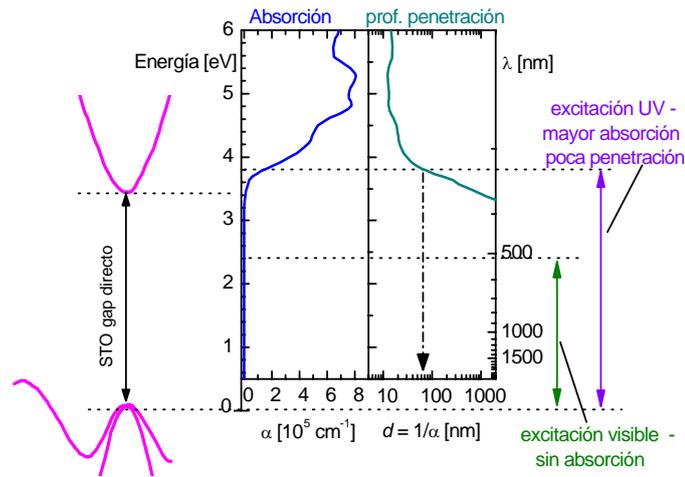


Figura 4.7: Esquema de estructura de bandas de SrTiO₃ (STO). La energía correspondiente a la luz visible cae por debajo del borde de absorción, mientras que para excitación ultravioleta (UV), estando levemente por encima, conduce a una penetración mucho menor y a una excitación resonante de la muestra.

ultravioleta (UV), por encima del gap electrónico de los materiales ferroeléctricos [193]. Esto conlleva a una absorción mucho mayor, disminuyendo la penetración de la luz hacia el sustrato, y evitando sus señales indeseadas. Esto se ve en la figura 4.7, donde se muestra la absorción y la profundidad de penetración, en conjunto con un esquema de la estructura de bandas del SrTiO₃ (bulk). Se indica la energía correspondiente a una excitación en el rango visible ($\sim 514.5 \text{ nm} \simeq 2.4 \text{ eV}$), cayendo su energía dentro del gap. En cambio para el caso de una excitación UV, estando levemente por encima del gap directo, la penetración disminuye considerablemente. Por otro lado, la cercanía a los gaps aumenta la sección eficaz de dispersión inelástica de la luz por efectos de resonancia electrónica, contribuyendo al aumento de las señales Raman provenientes de la muestra.

Esto se demuestra en la figura 4.8, donde se muestra el espectro Raman de una superred de (BTO₅/STO₄)₂₅ medida bajo excitación de luz visible (514.5 nm), espectro marcado como (2). La curva marcada con (1) en esta figura corresponde al espectro Raman del sustrato de SrTiO₃, excitando con esa misma longitud de onda. Como se puede ver, los rasgos característicos del sustrato son los únicos observables en el espectro (2) de la superred a esta energía de excitación. Por el contrario, la curva indicada por (3), corresponde espectro Raman de la misma superred, medida bajo excitación de luz ultravioleta (351.1 nm = 3.53 eV). A modo comparativo, también se muestra el espectro Raman del sustrato (línea punteada) bajo esa misma excitación UV. Este espectro se muestra reescalado para ajustar la región por encima de 600 cm^{-1} . En la curva (3) son claramente observables y distinguibles una serie de picos Raman provenientes de la superred, indicadas mediante flechas y triángulos (∇).

La espectroscopía Raman de UV ha sido una técnica poco utilizada para el estudio de óxidos ferreléctricos, principalmente por las dificultadas técnicas asociadas. Por un lado estas están asociadas a la necesidad de detectores y redes de difracción específicas, a la insuficiente dispersión de los espectrógrafos, y a la mayor cantidad de luz dispersada cuasi-

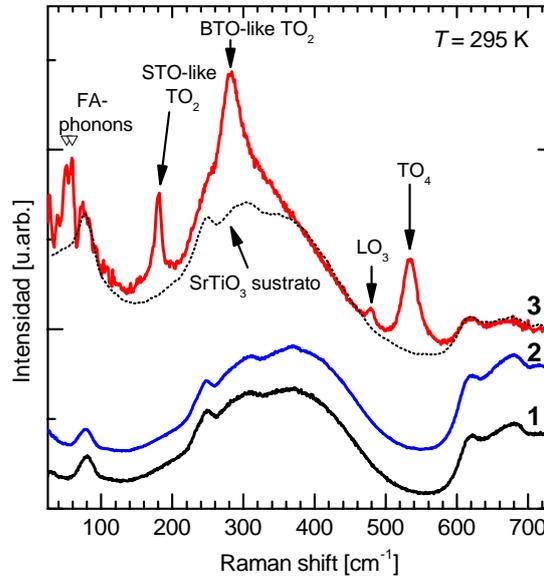


Figura 4.8: Espectros Raman adquiridos a temperatura ambiente ($T = 295\text{ K}$) de (1) sustrato de SrTiO_3 , y (2) superred ($\text{BTO}_5/\text{STO}_4$) $\times 25$, medidas bajo excitación en el rango visible (514.5 nm); (3) la misma superred, pero bajo excitación ultravioleta (351.1 nm). La curva punteada muestra el espectro Raman del sustrato para la misma línea de excitación UV de 351.1 nm . Los triángulos indican la posición de primer doblete acústico de centro de zona de la superred.

elásticamente (“stray light”) a estas energías, en comparación con aquellos espectrómetros que operan en rango visible. Sólo muy pocos antecedentes recientes informan mediciones de dispersión Raman en UV en films de este tipo de materiales [218, 219], analizando energías relativas al láser $> 150\text{ cm}^{-1}$, es decir, relativamente grandes y superiores al rango de interés para el estudio de vibraciones acústicas. Para sobrepasar este tipo de problemas, fue utilizado un espectrómetro triple (Jobin-Yvon T64000), optimizado tanto en su sistema de difracción (utilizando redes de difracción de alta densidad de líneas 2400 g/mm y “blaced” en el UV) como en su sistema de detección (mediante una CCD enfriada a N_2 -líquido y con eficiencia aumentada en el UV) para trabajar en el rango UV-cercano. Aún así, fue necesario optimizar los caminos ópticos en la focalización y principalmente en la colección, para lograr una alta resolución ($\lesssim 3\text{ cm}^{-1}$) y una eficiente reducción de la luz dispersada cuasi-elásticamente, permitiendo medir espectralmente hasta energías relativas al láser de $\lesssim 10\text{ cm}^{-1}$. Como fuente de excitación fueron utilizados las líneas de $\lambda_L = 351.1\text{ nm} = 3.5\text{ eV}$ y $\lambda_L = 363.8\text{ nm} = 3.4\text{ eV}$ de un láser de iones Ar-Kr, y la línea $\lambda_L = 325\text{ nm} = 3.8\text{ eV}$ de un láser de iones He-Cd. Mediante esta técnica, nos ha sido posible medir señales provenientes de superredes de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ tan delgadas como 24 nm , y de películas de $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ de unos 10 nm de espesor.

Por la naturaleza propia del proceso de dispersión inelástica de luz es posible obtener información estructural analizando los espectros Raman. A partir del análisis sistemático y detallado de la presencia o no de determinados picos Raman en función de temperatura, es posible determinar el estado ferroeléctrico de las superredes y la temperatura de

transición de fase. Por otro lado, analizando la intensidad de los picos es posible estudiar mediante esta técnica los mecanismos mismos que conducen a la interacción entre luz, cargas eléctricas y de polarización, y los fonones [16, 36, 117, 213, 220].

Fonones involucrados: Modos Raman activos e inactivos

SrTiO₃ y BaTiO₃ masivos, en su estructura cúbica, tienen una celda tal que cada ion se encuentra en un sitio que corresponde a un centro de inversión. Esta simetría de inversión (centrosimétrica) implica que todos sus modos vibracionales ópticos son impares, y por ello Raman *inactivos* o prohibidos. Por ello, solamente son visibles espectralmente las densidades provenientes de procesos Raman de segundo orden (dispersión inelástica de luz por dos fonones). Un ejemplo de ello son los picos anchos y poco definidos que muestran los espectros del sustrato de SrTiO₃, indicados por (1) y la curva punteada en la figura 4.8. Diversos son los procesos por los que se perturba la simetría de estos sistemas, haciendo permitidos modos que antes de la perturbación no lo eran. Por ejemplo por la aplicación de campos eléctricos externos [187–189], de tensiones [190, 191], o la inclusión de impurezas [221]. Es sabido que los *modos ópticos* reflejan un carácter muy *local* de los desplazamientos de los iones involucrados, de manera que cambios muy pequeños (estructurales, electrostáticos, químicos) se reflejan en el espectro Raman [59]. Por el contrario, los *modos acústicos*, al propagarse a lo largo de toda la muestra reflejan una información más *extendida* de la estructura [128].

Uno de los modos ópticos de particular importancia, ya que está en íntima relación con la ferroelectricidad por involucrar los mismos desplazamientos que causan la transición de fase, es el modo óptico de menor energía (soft-mode). En la figura 4.9(a) se muestran los desplazamientos involucrados en este modo [222]. El modo blando F_{u1} indicado corresponde a la fase cúbica por encima de la T_c , mientras que el indicado por A_1 es el soft-mode (modo blando) que corresponde al estado ferroeléctrico (notar el desplazamiento del átomo central Ti). En 4.9(b) se muestran los modos “duros” que se modifican en la transición de fase estructural.⁷ En particular para el caso de estas superredes ferroeléctricas, al bajar la temperatura por debajo de la temperatura de transición, ya sea por el cambio estructural o por la polarización espontánea o inducida, se *rompe* la simetría que dominaba en la fase paraeléctrica y modos que eran prohibidos en el proceso Raman pasan a activarse. De esta manera es posible distinguir el estado de polarización de la muestra mirando la presencia o no de estos modos en el espectro Raman. Esto se puede observar para el caso de la superred de (BTO₅/STO₄)×25 mostrada en la figura 4.8, que se encuentra por debajo de su T_c a temperatura ambiente, y donde se indican los intensos picos Raman de primer orden activados por la presencia de la polarización. Las estructuras de segundo orden provenientes del SrTiO₃ pueden notarse en esta figura entre los 600 y los 700 cm^{-1} , como fondo entre los 200 y los 500 cm^{-1} , y como un pico ancho en $\sim 80 cm^{-1}$. La asignación de los modos fue realizada por medio de una exhaustiva comparación con espectros Raman tanto de monocristales de SrTiO₃ [203] como de BaTiO₃ [204], bajo campos eléctricos externos [187], de sus aleaciones [221], bajo tensiones [191], con resultados de dispersión de neu-

⁷En la fase cúbica en ausencia de campos, todos ellos son Raman prohibidos

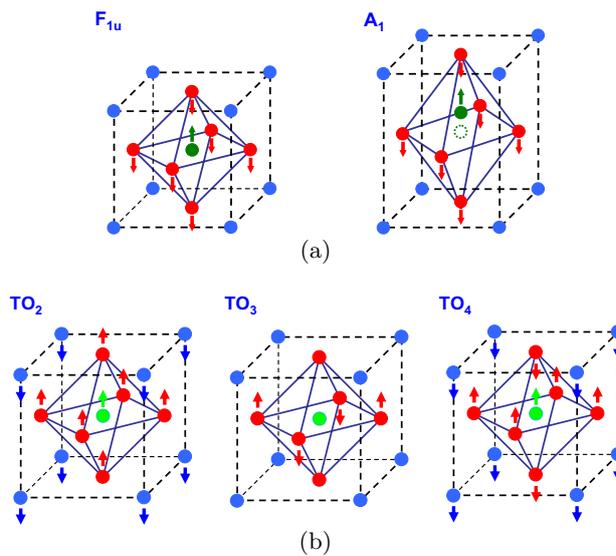


Figura 4.9: Modos vibracionales ópticos que están en íntima relación con la ferroelectricidad, ya que involucran los mismos desplazamientos que causan la transición de fase. (a) F_{1u} modo blando (soft-mode) que corresponde a la fase cúbica (paraeléctrica), y A_1 modo blando que corresponde al estado ferroeléctrico (notar el desplazamiento del átomo central Ti). (b) modos “duros” que se modifican en la transición de fase estructural, y son Raman inactivos en la fase cúbica.

trones [223, 224], hyper-Raman scattering [207], con cálculos de sus modos por métodos de primeros principios [222, 225]; por comparación con espectros Raman de películas de estos materiales [214, 215], dopados con impurezas [180, 181] y de sus aleaciones [215–217, 226].

En la figura 4.8, la línea en $\sim 290\text{ cm}^{-1}$ tiene posiciones y formas muy similares al modo TO_2 de simetría A_1 del BaTiO_3 en su fase tetragonal [205, 215], y es por ello asignado como principalmente proveniente de las capas de BaTiO_3 (BTO-like: tipo BTO). La línea en $\sim 180\text{ cm}^{-1}$ corresponde cercanamente a la línea del modo TO_2 que aparece en espectros Raman inducidos por campos eléctricos en monocristales de SrTiO_3 [187], y en capas delgadas y tensionadas de este material [214]. No es posible que provenga del sustrato, ya que por simetría (como fue explicado anteriormente) los modos de primer orden son prohibidos en este material masivo [203]. Si bien el modo TO_1 del BaTiO_3 de simetría A_1 tiene una energía muy próxima ($\sim 177\text{ cm}^{-1}$), es marcadamente diferente tanto en intensidad como en su forma [205], a la observada en $\sim 180\text{ cm}^{-1}$. Es por ello que esta línea es atribuida principalmente al modo TO_2 en las capas de SrTiO_3 (STO-like: tipo STO). Sin embargo, es importante destacar que es esperable, por la simetría y proximidad energética, que estos modos de superred sean el resultado de una combinación muy mezclada de los modos de SrTiO_3 y de BaTiO_3 .⁸ En cuanto a los modos indicados como LO_3 ($\sim 480\text{ cm}^{-1}$) y TO_4 ($\sim 540\text{ cm}^{-1}$) involucran a capas de ambos materiales, de SrTiO_3 y de BaTiO_3 , por lo que corresponden a modos extendidos a lo largo de toda la estructura. También se indican en la figura 4.8 mediante triángulos (FA-phonons) las

⁸Notar que es contrario a lo mostrado en el Capítulo §3 anterior, donde se analizó el caso de fonones ópticos fuertemente confinados y localizados en los pozos cuánticos semiconductores.

dos componentes del primer doblete de centro de zona correspondiente al plegamiento de las dispersiones de los fonones acústicos longitudinales, debido a la nueva periodicidad impuesta por la superred [128, 227]. En secciones posteriores (Sec.§4.5) nos referiremos detalladamente a ellos. Nos limitaremos por ahora a mencionar que su observación es una evidencia más de que las superredes son de una calidad y periodicidad óptima [128].

La posición y la forma de las líneas asociadas al BaTiO₃ son características del BaTiO₃ en su fase tetragonal [205], indicando fuertemente que las capas de BaTiO₃ se encuentran en esta fase estructural ferroeléctrica por debajo de T_c . Un importante indicio que aboga en favor de esta estructura (tetragonal) y no a favor de la fase estructural ortorómbica, es la ausencia del intenso y muy angosto pico Raman en 308 cm^{-1} . Esto es compatible con la estructura impuesta por la conmensurabilidad con el sustrato y las capas de SrTiO₃, y con cálculos realizados mediante métodos *ab initio* [47]. Por otro lado, la presencia de los picos intensos (Raman prohibidos en bulk) asociadas al SrTiO₃ indica que las capas de este material son *polares* [187, 203]. Por debajo de la temperatura de transición ferroeléctrica, las capas de BaTiO₃ se ordenan dando lugar a la fase de polarización espontánea P_{BTO} . Esta polarización induce la fuerte polarización en las capas de SrTiO₃, gracias a las condiciones de contorno electrostáticas impuestas por la estructura y a la gran susceptibilidad χ_{SrTiO_3} de este material [178].

4.4. Región Vibracional Óptica: variaciones con temperatura y transición ferroeléctrica

Los experimentos que se muestran en esta sección fueron realizados analizando los espectros Raman UV, excitando con la línea de $\lambda_L = 351.1\text{ nm}$ de un láser de Ar–Kr, variando la temperatura en un rango desde los $\sim 7\text{ K}$ hasta los $\sim 800\text{ K}$. En la figura 4.10 se presentan tres series que muestran la evolución de espectros Raman UV en función de la temperatura, para tres superredes (SL's) diferentes: (a) y (b) representan dos extremos en cuanto a las relaciones de BaTiO₃–SrTiO₃ (n/m) de las muestras medidas. La primera corresponde a una SL de (BTO₂/STO₁₃) $\times 20$, de manera que tiene un bajo contenido de BaTiO₃, relativo al espesor de las capas de SrTiO₃. Por el contrario la segunda muestra es un SL de (BTO₈/STO₄) $\times 10$ con una relación inversa de BaTiO₃–SrTiO₃. La muestra representada en (c) corresponde a un relación idéntica que la mostrada en (b), sólo que presenta un número de períodos 4 veces mayor: (BTO₈/STO₄) $\times 40$. La principal diferencia es que debido a su gran espesor ($\sim 1930\text{ \AA}$), las capas de BaTiO₃ que conforman la muestra (c) están parcialmente relajadas. Esta conclusión fue extraída del análisis tanto de XRD como de HR-TEM, determinando una compresión biaxial solamente de $\varepsilon \simeq -1.05\%$ de las capas de BaTiO₃.⁹ Como se muestra en las figuras, a baja temperatura se observan claramente los modos TO₂ STO-like y TO₄ indicados con flechas ($\sim 180\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 540\text{ cm}^{-1}$). Notar la ausencia del pico TO₂ BTO-like en la muestra con bajo contenido de Bario ($\sim 290\text{ cm}^{-1}$). Es notable como las intensidades de estos picos Raman de primer orden decrecen al incrementar la temperatura, hasta desaparecer a una temperatura que

⁹El parámetro de red en el plano del BaTiO₃ para esta muestra resulta $a \simeq 3.945\text{ \AA}$.

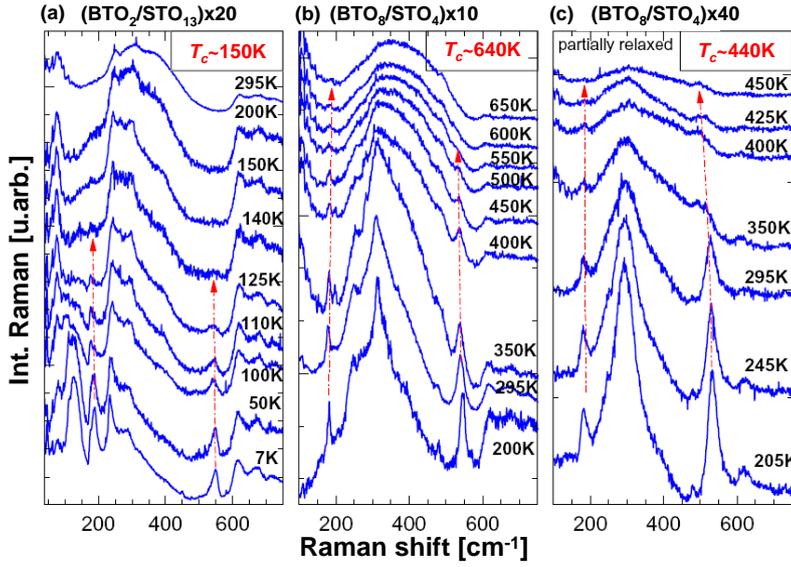


Figura 4.10: Evolución con temperatura de los espectros Raman UV para las superredes (a) $(\text{BTO}_2/\text{STO}_{13}) \times 20$, (b) $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 10$, y (c) $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 40$ – parcialmente relajada, excitando con $\lambda_L = 351.1 \text{ nm}$. Las flechas entrecortadas indican el modo TO_2 STO-like ($\sim 180 \text{ cm}^{-1}$), y el modo TO_4 ($\sim 530 \text{ cm}^{-1}$), los cuales decrecen en intensidad al aumentar la temperatura.

se asigna a T_c . Como se puede ver, por encima de esta temperatura los espectros únicamente reflejan densidades de segundo orden, como es de esperar considerando las reglas de selección discutidas. En esta situación las capas de BaTiO_3 se encuentran en su estado paraeléctrico (centrosimétrico), de manera que la polarización inducida en las capas de SrTiO_3 también desaparece. Es importante notar que las temperaturas críticas T_c a la cual se observa la completa desaparición de los modos de primer orden, es muy diferente para cada una de las muestras mostradas.

Graficando las intensidades de los picos de primer orden como función de temperatura, es posible determinar T_c como aquella temperatura a la cual la intensidad se hace cero. Los modos TO_2 y TO_4 son particularmente apropiados, ya que no se superponen con las densidades provenientes de la dispersión inelástica de segundo orden. Los resultados, con las intensidades de los fonones normalizadas por el factor de Bose $n(\omega) + 1 = \frac{1}{1 - \exp[-\hbar\omega/k_B T]}$, y por su intensidad a $T = 7 \text{ K}$, se muestran en las figuras 4.11(a) y (b), para cuatro muestras diferentes: en el panel (a) se comparan dos superredes $(\text{BTO}_2/\text{STO}_4) \times 40$ y $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$, según se indica en la figura. La intensidad Raman del modo TO_2 se simboliza mediante (\blacktriangledown), y la del modo TO_4 mediante (Δ). Y en la Fig. 4.11(b) se comparan las dos superredes cuyos espectros fueron mostrados en las figura 4.10(b) y (c), de $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 10$ y $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 40$ (de igual relación n/m pero la última con más períodos y por lo tanto parcialmente relajada).

Los dos modos fónicos TO_2 y TO_4 muestran comportamientos muy similares, y las líneas punteadas corresponden a un ajuste lineal con temperatura de un promedio de ambos. Este ajuste lineal responde a un decrecimiento del tipo $P \propto (T - T_c)^{\frac{1}{2}}$ de la polarización con temperatura, ya que la intensidad Raman es proporcional al cuadrado

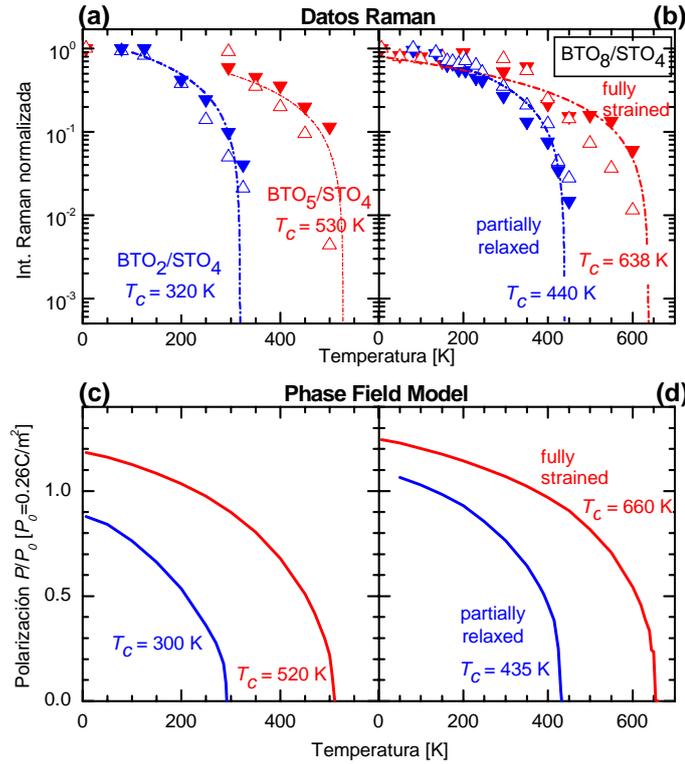


Figura 4.11: Dependencia con temperatura de las intensidades Raman normalizadas de los modos TO_2 (\blacktriangledown) y TO_4 (Δ) para (a) $(\text{BTO}_2/\text{STO}_4) \times 40$ y $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$, según se indica; y (b) $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 10$ y $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 40$. Esta última muestra se encuentra parcialmente relajada, mientras que las demás muestras están conmensuradas con el sustrato y por ello completamente tensionadas. Las líneas punteadas corresponden a un ajuste lineal con temperatura. (c) y (d) cálculos según el modelo de campo de fase (“phase-field model”) de la polarización como función de temperatura para las mismas y respectivas muestras. La polarización (P) se muestra normalizada respecto de la polarización de BaTiO_3 masivo ($P_0 = 0.26 \text{ C/m}^2$).

del desplazamiento atómico [57] y por lo tanto equivalente al cuadrado de la polarización [204]. Este comportamiento de P con temperatura es compatible con una teoría del tipo campo medio de la polarización ferroeléctrica como parámetro de orden, en cercanías de la T_c para transiciones de fase de segundo orden, y que es observada en materiales ferroeléctricos masivos [76, 169, 228]. Por lo tanto, la intersección de este ajuste lineal con el eje horizontal es tomado como la T_c correspondiente a cada muestra.

En la figura 4.12 se muestran las T_c para dos sets de superredes ($\text{BTO}_n/\text{STO}_m$) con $m = 13$ ó $m = 4$, variando el número n de celdas unidad de BaTiO_3 derivadas a partir de los experimentos de dispersión Raman UV. Asimismo se muestran mediante los símbolos (\boxplus), las temperaturas de transición para las superredes $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$ y $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 10$, obtenidas a partir de la dependencia de las constantes de red en función de temperatura, medidas por difracción de rayos-X (XRD) [193, 229]. La figura muestra que las capas de BaTiO_3 en las superredes son ferroeléctricas inclusive cuando sus espesores son tan delgados como una celda unidad, con una T_c tan alta como $\sim 170 \text{ K}$ ó $\sim 250 \text{ K}$, dependiendo de m . La temperatura crítica sube al aumentar la cantidad de

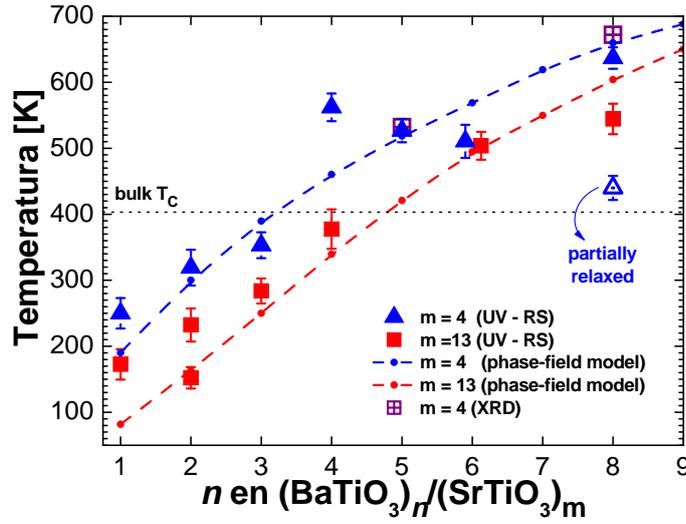


Figura 4.12: Dependencia de la T_c con n y m en superredes ($\text{BTO}_n/\text{STO}_m$). Los símbolos corresponden las T_c derivadas a partir de los experimentos de dispersión Raman (UV-RS) para $m = 4$ (\blacktriangle) y $m = 13$ (\blacksquare), y (\triangle) para la muestra parcialmente relajada con $m = 4$; y (\boxplus) las T_c derivadas de experimentos de XRD para las muestras $n/m=5/4$ y $8/4$. Las curvas entrecortadas corresponden a los cálculos según el modelo de campo de fase, y se indica la temperatura de transición de fase del BaTiO_3 masivo.

BaTiO_3 en las capas (n), como resultado del incremento de la interacción dipolo– dipolo entre las capas de BaTiO_3 . Por el contrario, un incremento en el espesor de las capas de SrTiO_3 (m) suprime la T_c al reducir el acoplamiento entre las capas de BaTiO_3 . También se puede ver que, modificando convenientemente la relación entre los espesores n y m , es posible sintonizar la T_c en un rango muy amplio de temperatura, desde los $\sim 151\text{ K}$ hasta los $\sim 638\text{ K}$. Esto equivale a $\sim 250\text{ K}$ por debajo y $\sim 235\text{ K}$ por encima de la T_c^{bulk} correspondiente al BaTiO_3 masivo. El hecho que la T_c sea mayor que la T_c^{bulk} se debe a la tensión compresiva a la cual están sometidas las capas de BaTiO_3 en la estructura, similar a lo observado en films [45, 46]. Es de esperar que el límite superior al cual se puede llevar T_c corresponde a la temperatura crítica del BaTiO_3 sometido a una compresión biaxial de -2.2% , correspondiente al parámetro de red del SrTiO_3 . Al relajarse parcialmente las tensiones en las capas de BaTiO_3 la T_c cae a un valor cercano a la T_c^{bulk} (ver \triangle en la Fig.4.12).

4.4.1. Comparación experimento–cálculos

A través de una colaboración con la Universidad del Estado de Pennsylvania (Grupos de D. G. Schlom, X. X. Xi, y L. Q. Chen) y la Universidad Rutgers del Estado de New Jersey, (Grupo de K. M. Rabe), fueron realizados cálculos de la dependencia con temperatura de la polarización mediante un modelo de campo de fase (“phase-field model”). Estos cálculos, para las muestras y condiciones representadas en las figuras 4.11(a) y (b), se muestran respectivamente en las figuras 4.11(c) y (d).

El modelo de campo de fase considera como variable de campo y como parámetro de orden primario al vector de polarización \vec{P} , cuya evolución temporal y espacial es descripta

y gobernada por la ecuación de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo [230–232]

$$\frac{\partial P_i(\vec{x}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta P_i(\vec{x}, t)}, \quad (4.1)$$

donde L es un coeficiente relacionado con la movilidad de los dominios, y F es la energía libre total del sistema.

Está fuera del ámbito de esta tesis el entrar en detalles acerca de este tipo de cálculos y métodos (se aconseja consultar las Refs. [230, 231, 233–235]), pero es importante mencionar que la energía libre contempla diversos términos pertinentes en la descripción de este tipo de sistemas, y puede tomar la forma [230–232, 236, 237]

$$F = F_{\text{bulk}}(P_i) + F_{\text{elec}}(P_i, E_i) + F_{\text{elas}}(P_i, \epsilon_{ij}) + F_{\text{grad}}(\partial P_i / \partial x_j). \quad (4.2)$$

Entre ellos se pueden destacar: el término F_{bulk} , que tiene en cuenta las variables termodinámicas de los materiales (tipo bulk); un término que contempla la energía electrostática $F_{\text{elec}}(P_i, E_i)$, incluyendo las interacciones tipo dipolo-dipolo; otro término F_{elas} , que considera contribuciones de la parte elástica, originadas por la presencia de deformaciones de la red (strain ϵ_{ij}), y las condiciones de contorno mecánicas impuestas por el sustrato y las diferentes capas; y por último, otra parte F_{grad} que contempla contribuciones a la energía libre provenientes de la presencia de paredes de dominio. Este modelo supone que las capas de BaTiO₃ y de SrTiO₃ en la superred conservan a estas escalas las mismas propiedades elásticas y termodinámicas de los materiales masivos. El parámetro de red en el plano es restringido en forma commensurada con el sustrato de SrTiO₃ ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_o$, y $\epsilon_{12} = 0$), con excepción de la muestra parcialmente relajada, y se considera la superficie superior libre de stress ($\bar{\sigma}_{31} = \bar{\sigma}_{32} = \bar{\sigma}_{33} = 0$). Los campos de depolarización en las superficies son ignorados, y es utilizada una condición de contorno electrostática tipo cortocircuito¹⁰ [232]. Los resultados fueron obtenidos resolviendo la ecuación tridimensional (4.1) numéricamente mediante un método perturbativo [238]. Para los cálculos se consideró una celda computacional de 64 nm a lo largo de ambas direcciones en el plano, y una celda unidad a largo de la dirección epitaxial.

Los resultados revelan una polarización espontánea a lo largo de la dirección de crecimiento con múltiples dominios de 180° en las capas de BaTiO₃. Esta polarización ferroeléctrica del BaTiO₃, induce también polarización en las capas adyacentes de SrTiO₃, cuya magnitud y distribución varía con el tamaño de los dominios y con el espesor de las capas de BaTiO₃. La polarización espontánea se hace cero a T_c , y como se muestra en las figuras 4.11(c) y (d) esta temperatura crítica T_c predicha coincide razonablemente con la derivada a partir de los datos de Raman. El acuerdo es muy bueno, considerando que en los cálculos no se utiliza ningún parámetro de ajuste derivado de estos experimentos.

Finalmente en la figura 4.12 se comparan las T_c experimentales para los sets de superredes (BTO_{*n*}/STO_{*m*}) con $m = 13$ ó $m = 4$, variando el número n de celdas unidad de BaTiO₃, con los cálculos para las correspondientes muestras según el phase-field model. Como se puede apreciar, el acuerdo con los datos experimentales es bueno, reproduciendo muy bien la tendencia de las T_c 's para ambos sets $m = 4$ y $m = 13$.

¹⁰Imponiendo en ambas superficies el mismo potencial (“short-circuit”).

4.4.2. Conclusiones parciales

En las secciones precedentes de este capítulo, se han mostrado los detalles de la técnica de espectroscopía Raman de UV aplicada por primera vez al estudio de vibraciones de superredes (SL's) ferroeléctricas de BaTiO₃/SrTiO₃ de muy alta calidad crecidas por reactive-MBE. La necesidad de utilizar excitaciones en el rango ultravioleta radica en la dificultad de utilizar técnicas espectroscópicas usuales, que trabajan en el rango visible: en primer lugar, por las grandes gaps de energía (~ 3 a 6 eV) y la consecuente transparencia a la luz visible de estos materiales; y en segundo lugar, por el tamaño reducido de las muestras de espesores que rondan en unos pocos cientos de nanómetros (≤ 300 nm). Se ha demostrado que esta técnica permite la observación de señales Raman provenientes de superredes de tan sólo 24 nm de espesor, y que contienen períodos con una única monocapa de BaTiO₃.

En particular, se han mostrado los resultados del estudio de la región óptica de las vibraciones de estas estructuras artificiales, en el cual se informa la presencia de picos Raman de primer orden. Estos modos, inactivos en los materiales masivos, se vuelven Raman activos por la presencia de la polarización espontánea en las capas de BaTiO₃, la cual induce también una polarización en las capas aledañas de gran susceptibilidad eléctrica de SrTiO₃. Estudios Raman siguiendo la intensidad de estos modos en función de temperatura permiten determinar la temperatura de transición (T_c) de fase ferroeléctrica, la cual resulta dependiente de la relación de espesores de BaTiO₃/SrTiO₃ de las SL's. En esto, las condiciones de contorno juegan un rol crucial y determinante. Por un lado las condiciones de contorno mecánicas (deformaciones) impuestas por la conmensurabilidad con el sustrato (p.ej. de SrTiO₃) hacen que las capas de BaTiO₃ estén compresivamente tensionadas, y esto lleva a un importante incremento en la T_c y de la magnitud de la polarización. Por otro lado las condiciones de contorno eléctricas logran por el efecto del contacto de las capas de BaTiO₃ con las capas extremadamente polarizables de SrTiO₃, reducir el espesor crítico, al cual la estructura deja de ser ferroeléctrica, a tan sólo una celda unidad de BaTiO₃. Por lo tanto, es posible variando la relación de espesores de BTO/STO y las tensiones de las capas impuestas por el sustrato, sintonizar la T_c de las superredes en un rango muy amplio (~ 150 K a ~ 638 K).

4.5. Vibraciones Acústicas

En las siguientes secciones nos referiremos explícitamente al “doblete” acústico, mencionado con anterioridad, y observado en la región de bajas energías ($< 150\text{cm}^{-1}$). Un ejemplo se muestra en la figura 4.8, indicado mediante triángulos invertidos (∇ , fonones acústicos longitudinales replegados: *Folded LA phonons*). Este rasgo espectral es característico de los espectros de dispersión Raman debida a fonones acústicos en superredes (SL), adquiridos bajo la geometría de back-scattering (BS), y aparece como resultado de la reducción de la zona de Brillouin y al plegamiento de las dispersiones de estos fonones debido a la “nueva” super-periodicidad impuesta por la estructura artificial.

Como hemos estudiado en el capítulo §3, los fonones ópticos por lo general no se propagan en la estructura. Esto se debe principalmente a la naturaleza de sus relaciones de dispersión relativamente “plana”. Al poner en contacto dos materiales, las densidades de estados asociadas a las vibraciones ópticas de uno y otro material no se superponen, de manera que los fonones ópticos quedan confinados o cuasi-confinados en sus respectivos materiales. Por el contrario, los fonones acústicos, presentan relaciones de dispersión lineales y $\omega_q \xrightarrow{q \rightarrow 0} 0$, de manera que las densidades de estados asociadas se superponen en gran parte de la zona de Brillouin. Es por ello que una onda acústica propagándose en un material, al llegar a la interface con otro en contacto, siempre encuentra estados permitidos y puede consecuentemente transmitirse al otro material. La “porción” de la onda que se transmite y se refleja en la superficie de la interface dependerá de la impedancia acústica entre ambos materiales, definida como la relación entre los productos de la densidad de masa por la velocidad del hiper-sonido (sonido de alta frecuencia $\sim\text{THz} = 10^{12}\text{Hz}$) en ambos materiales.

En la sección §1.2 hemos desarrollado brevemente cómo es posible modificar las distribuciones espectrales y espaciales de los campos electromagnéticos por medio de sistemas que presentan una modulación de los índices de refracción, permitiendo diseñar materiales artificiales que actúan como reflectores de luz en una región espectral (reflectores de Bragg, DBR §1.2.1), o que permiten el confinamiento espacial sumado a una gran amplificación del campo eléctrico mediante la confección de microcavidades ópticas (Sec. §1.2.2). Las ondas acústicas presentan una relación de dispersión lineal y en cierta forma se comportan de manera análoga la luz. Por ello, muchos de los conceptos estudiados y derivados del estudio de “cristales fotónicos” [239, 240], pueden ser volcados a la modificación y al control espectral y espacial de estados vibracionales acústicos en estructuras artificiales con una modulación en la impedancia acústica (en lugar de la óptica) [37, 38, 213, 241–243], adecuando las dimensiones y los tamaños a la longitud de onda del hiper-sonido. Estos estudios se enmarcan en la “nanofonónica”, definida como una nueva disciplina dentro de la nanociencia dedicada al estudio de las propiedades vibracionales y térmicas a escala nanométrica. Esta busca por medio del diseño específico, la ingeniería y la concepción de estructuras artificiales, manipular el sonido (en el rango de los THz y GHz) y el calor a esa escala, al igual que lograr el control de su interacción con fotones, electrones, y otras excitaciones elementales. El estudio de las vibraciones acústicas en el rango de los THz y

los GHz constituye aún un dominio poco explorado dentro del campo de la nanociencia y la nanotecnología, pero de gran interés en la comunidad científica [39, 244].

Por su amplio y sistemático conocimiento de crecimiento y fabricación, los materiales semiconductores han sido pioneros en el desarrollo de esta área. Es así que en la mayoría de los estudios y los dispositivos concebidos en la generación y detección de hipersonido, estos materiales han tenido casi una total exclusividad. Sin embargo, la búsqueda de nuevos materiales, más versátiles (como son las perovskitas óxidas), y con nuevas propiedades, sumado a los importantes avances en el crecimiento epitaxial, han motivado el diseño y el estudio de las posibilidades que pueden ofrecer estos óxidos ferroeléctricos y piezoeléctricos en este área de la nanociencia de los fonones acústicos.

Uno de los dispositivos acústicos más sencillos, que muestran esta analogía con su equivalente óptico, son los reflectores de Bragg. Como hemos analizado para el caso fotónico (sec.1.2.1), los reflectores de Bragg consisten de arreglos periódicos de apilamientos de materiales diferentes, concepto que conserva validez para el caso acústico. Un modelo sencillo que ilustra el comportamiento es el de Rytov, y se discutirá brevemente en la sec.§4.5.1. A partir del modelo de Rytov, se mostrarán las modificaciones que ocurren al considerar el caso realista de superredes finitas (sec.§4.5.2), y luego se introducirá el concepto de nanocavidad acústica (sec.§4.5.3). En §4.5.4 se presenta un modelo macroscópico de dispersión Raman por fonones acústicos, el cual es aplicado al caso de este tipo de nanoestructuras de óxidos ferroeléctricos. En lo que resta de la sección se analizan las características principales de los fonones acústicos (sec.§4.5.5) modificados por la nueva periodicidad impuesta por la superred, y cómo esto afecta a los espectros Raman dando lugar a la observación de los “dobletes acústicos” (sec.§4.5.6). Se muestran los resultados del estudio sistemático de la región acústica para superredes con diferentes relaciones n/m de BaTiO_3 – SrTiO_3 (secs.§4.5.7, §4.5.8, y §4.5.9). Y para finalizar el capítulo, en la sección §4.6, se discuten los resultados referentes a un novedoso mecanismo de acoplamiento entre luz y sonido, mediado por la ferroelectricidad en estas superredes de óxidos.

4.5.1. Modelo de Rytov

Una estructura periódica de materiales crecidos alternadamente en una dirección \hat{z} , como la esquematizada en la figura 4.13, introduce en el sistema una nueva periodicidad. En el caso en que se trate de una superred infinita, el campo de desplazamiento acústico $u(z)$ en la dirección de apilamiento debe satisfacer el teorema de Bloch [76, 176]

$$u(z + d_{SL}) = e^{iqd_{SL}} u(z) , \quad (4.3)$$

donde $d_{SL} = d_1 + d_2$ es el super-período de la superred, y d_1 y d_2 son los espesores de los respectivos materiales que forman el período. En el esquema de zonas reducidas eso equivale a considerar un repliegamiento de las ramas acústicas a una nueva zona de Brillouin que se extiende de $-\pi/d_{SL} \leq z \leq \pi/d_{SL}$. El modelo propuesto por Rytov [245] para describir fonones acústicos en estos sistemas, supone un medio elástico continuo en el cual los estados vibracionales en cada material son determinados por el campo de desplazamientos $u(z, t)$. Para el caso de vibraciones longitudinales acústicas el desplazamiento es

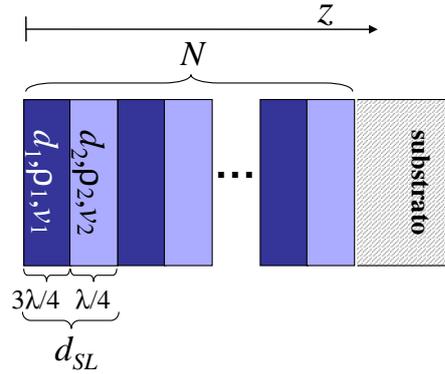


Figura 4.13: Esquema de una superred (SL) que funciona como un DBR (reflector distribuido de Bragg) para fonones acústicos. Como se muestra está constituido por un apilamiento periódico de capas de materiales con impedancias acústicas diferentes $Z_j = \rho_j v_j$, donde ρ_j y v_j son la densidad y la velocidad del sonido (de la onda acústica) en los respectivos materiales 1 ó 2. Cada período consta de dos capas de espesores d_1 y d_2 , repetido N veces a lo largo de la dirección z .

en la dirección \hat{z} . Este campo de desplazamiento acústico satisface la ecuación de ondas [128]

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho(z) \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[C(z) \frac{\partial u(z, t)}{\partial z} \right] = 0, \quad (4.4)$$

donde $\rho(z)$ y $C(z)$ son la densidad y la constante de fuerza del material respectivamente. Para una capa homogénea de la superred la ecuación se reduce a

$$\rho_j \frac{\partial^2 u_j(z, t)}{\partial t^2} - C_j \frac{\partial^2 u_j(z, t)}{\partial z^2} = 0, \quad (4.5)$$

donde j es el índice que identifica cada capa. Suponiendo una dependencia armónica en el tiempo de la forma

$$u_j(z, t) = u_j(z) e^{-i\omega t}, \quad (4.6)$$

las soluciones espaciales que satisfacen la ecuación (4.5) son

$$u_j(z) = a_j e^{i q_j z} + b_j e^{-i q_j z}, \quad (4.7)$$

donde el vector de onda acústico es $q_j = \frac{\omega}{v_j}$, y donde la velocidad acústica en la capa j es definida como $v_j = \sqrt{\frac{C_j}{\rho_j}}$.

Las condiciones de contorno que deben cumplir los desplazamientos en las interfaz entre los materiales j y $j + 1$ son: (1) la continuidad del campo de desplazamiento atómico, y (2) la continuidad de las tensiones [128]

$$(1) \quad u_j(d_j) = u_{j+1}(d_j) \quad (4.8)$$

$$(2) \quad C_j \frac{\partial u_j(z)}{\partial z} \Big|_{z=d_j} = C_{j+1} \frac{\partial u_{j+1}(z)}{\partial z} \Big|_{z=d_1}. \quad (4.9)$$

Si definimos una variable $z \rightarrow z_j$ que varía entre $[0, d_j]$ para cada material¹¹, las condiciones

¹¹de manera que $z = \sum_{n=0}^{j-1} d_n + z_j$

de contorno se reescriben

$$(1) \quad u_j(d_j) = u_{j+1}(0) \quad (4.10)$$

$$(2) \quad C_j \frac{\partial u_j(z)}{\partial z} \Big|_{z_j=d_j} = C_{j+1} \frac{\partial u_{j+1}(z)}{\partial z} \Big|_{z_{j+1}=0} . \quad (4.11)$$

Estas condiciones de contorno se puede volcar en forma matricial

$$\mathcal{M}_{j+1}(0) \cdot \begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_{j+1} \end{pmatrix} = \mathcal{M}_j(d_j) \cdot \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} , \quad (4.12)$$

con

$$\mathcal{M}_j(d_j) = \begin{bmatrix} e^{iq_j d_j} & e^{-iq_j d_j} \\ q_j C_j e^{iq_j d_j} & -q_j C_j e^{-iq_j d_j} \end{bmatrix} , \quad [\mathcal{M}_j(d_j)]^{-1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} e^{-iq_j d_j} & \frac{1}{q_j C_j} e^{-iq_j d_j} \\ e^{iq_j d_j} & -\frac{1}{q_j C_j} e^{iq_j d_j} \end{bmatrix} , \quad (4.13)$$

$$\begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_{j+1} \end{pmatrix} = \underbrace{[\mathcal{M}_{j+1}(0)]^{-1} \mathcal{M}_j(d_j)}_{\mathcal{T}_{j+1,j}(d_j)} \cdot \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} , \quad (4.14)$$

$$\mathcal{T}_{j+1,j}(d_j) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{C_j q_j}{C_{j+1} q_{j+1}}\right) e^{iq_j d_j} & \left(1 - \frac{C_j q_j}{C_{j+1} q_{j+1}}\right) e^{-iq_j d_j} \\ \left(1 - \frac{C_j q_j}{C_{j+1} q_{j+1}}\right) e^{iq_j d_j} & \left(1 + \frac{C_j q_j}{C_{j+1} q_{j+1}}\right) e^{-iq_j d_j} \end{bmatrix} . \quad (4.15)$$

Utilizando la definición de impedancia acústica Z

$$Z = \frac{C_j q_j}{C_{j+1} q_{j+1}} = \frac{C_j v_{j+1}}{v_j C_{j+1}} = \frac{\rho_j v_j}{\rho_{j+1} v_{j+1}} = \frac{Z_j}{Z_{j+1}} , \quad (4.16)$$

la matriz de transferencia de la capa $j \rightarrow j + 1$ toma la forma

$$\mathcal{T}_{j+1,j}(d_j) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} (1 + Z) e^{iq_j d_j} & (1 - Z) e^{-iq_j d_j} \\ (1 - Z) e^{iq_j d_j} & (1 + Z) e^{-iq_j d_j} \end{bmatrix} . \quad (4.17)$$

Si se supone una superred formada por el apilamiento de dos materiales, y se supone una superred infinita, aplicando el teorema de Bloch dado por ec.(4.3) se llega a

$$\begin{pmatrix} a_{j+2} \\ b_{j+2} \end{pmatrix} = e^{iq d_{SL}} \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

donde q es el vector de onda el estado fonónico extendido del sistema, el cual se determina por al ecuación de autovalores que resulta de aplicar ecs.(4.14) y (4.18)

$$\left[\mathcal{T}_{j+2,j+1}(d_{j+1}) \mathcal{T}_{j+1,j}(d_j) - e^{iq d_{SL}} \mathcal{I}d_{2 \times 2} \right] \cdot \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} = 0 , \quad (4.19)$$

donde $\mathcal{I}d_{2 \times 2}$ es la matriz identidad en dos dimensiones. Ya que los materiales en las capas j y $j + 2$ son iguales, se reduce la notación a considerar solamente dos índices $j = 1$ y $j + 1 = 2$. Bajo esta consideración, la ecuación secular del sistema de autovalores dado por la ec.(4.19), y que define los valores permitidos de q , se lleva a la forma [128]

$$\cos(q d_{SL}) = \cos\left(\frac{\omega d_1}{v_1} + \frac{\omega d_2}{v_2}\right) - \frac{\epsilon^2}{2} \sin\left(\frac{\omega d_1}{v_1}\right) \sin\left(\frac{\omega d_2}{v_2}\right) , \quad (4.20)$$

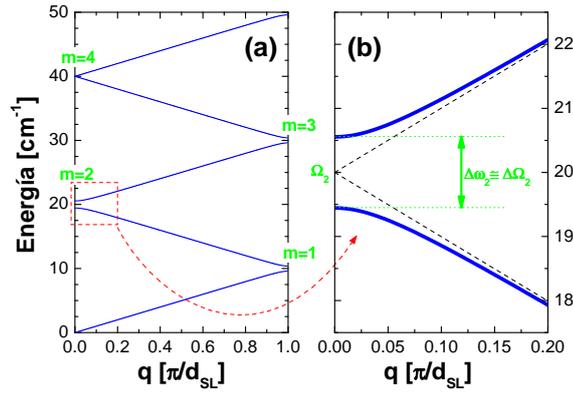


Figura 4.14: (a) Relación de dispersión de los fonones acústicos replegados (curva gruesa) calculada para una superred infinita de GaAs/AlAs, cuyos parámetros se indican en el cuadro 4.1. Las regiones prohibidas (mini-gaps) se encuentran indicadas según su orden $m = 1, 2, 3, \dots$, donde los m pares (impares) corresponden a las de centro (borde) de la zona reducida de Brillouin. En (b) se muestra un acercamiento de la región del primer mini-gap de centro de zona. La aproximación de las dispersiones, que desprecia el término de modulación acústica, se indica con líneas entrecortadas.

donde

$$\epsilon = \frac{\rho_2 v_2 - \rho_1 v_1}{(\rho_1 v_1 \rho_2 v_2)^{1/2}}. \quad (4.21)$$

La ecuación secular ec.(4.20) determina la dispersión $\omega = \omega(q)$ de los fonones en la superred. En la figura 4.14 se muestra con trazo grueso las dispersiones de los fonones replegados, calculados para una superred infinita cuyos parámetros se indican en el cuadro 4.1. Como se puede ver, a parte del replegamiento originado por la super-periodicidad de la SL, aparecen franjas (zonas) en las que la densidad de los estados fonónicos es cero, es decir regiones “prohibidas” para los fonones.

Para hacer una descripción cualitativa de la dispersión, el primer término es el que genera el replegamiento de la relación de dispersión de los materiales masivos. Mientras que el segundo, proporcional a ϵ^2 , es el término que contiene la información acerca de la modulación acústica, la cual es responsable del desdoblamiento de las ramas en el centro y el borde de la zona reducida de Brillouin. Si se desprecia inicialmente el segundo término, la ecuación (4.20) queda

$$\cos(q d_{SL}) = \cos\left(\frac{\omega d_1}{v_1} + \frac{\omega d_2}{v_2}\right), \quad (4.22)$$

cuya solución es de la forma sencilla

$$q d_{SL} = \pm\omega \left(\frac{d_1}{v_1} + \frac{d_2}{v_2}\right) + 2m\pi, \quad (4.23)$$

donde m es un número entero. Definiendo a velocidad del sonido efectiva como

$$v = \frac{v_1 v_2 d_{SL}}{d_1 v_2 + d_2 v_1} \quad (4.24)$$

La dispersión se aproxima como

$$\omega_m(q) \simeq v q + m \frac{2\pi v}{d_{SL}}, \quad (4.25)$$

material	ρ [kg/m ³]	v_{ac} [m/s]	a [Å]	Z_{ac} [kg s/m ²]	λ_{ac} [nm]	d [nm]
GaAs	5.32	4726	5.6533	25126.36	7.877	5.9075
AlAs	3.75	5630	5.6611	21112.5	9.383	2.34583

Cuadro 4.1: Parámetros a temperatura ambiente de las superredes (SL's) de GaAs/AlAs, utilizados para los diferentes cálculos. Los parámetros son: las densidades (ρ), las velocidades del sonido (v_{ac}), los parámetros de red (a), las impedancias acústicas (Z_{ac}), la longitud de onda acústica (λ), y los respectivos espesores (d) de cada capa en un período de la SL. Los espesores son tales que la energía central de los DBR's formados por el apilamiento periódico corresponde a $\omega_c = 20 \text{ cm}^{-1} \equiv 0.6 \text{ THz}$ [246, 247].

lo que corresponde a rectas, cuyas pendientes son dadas por la velocidad del sonido efectiva v , y que se entrecruzan en el centro ($q = 0$) y en el borde ($q = \frac{\pi}{d_{SL}}$) de la zona reducida de Brillouin, lugar en el que los modos son degenerados con energías iguales a

$$\Omega_m = m v \frac{\pi}{d_{SL}}, \quad (4.26)$$

y donde m toma valores pares (impares) en el centro (borde) de zona. Las rectas definidas por la ec.(4.25) se indican en la figura 4.14(b) mediante líneas entrecortadas.

Esta degeneración se levanta al incluir el término de modulación. En particular, en un entorno de $q = 0$ y para $q = \frac{\pi}{d_{SL}}$ la ec.(4.20) se puede desarrollar a segundo orden en $\Delta\Omega_m = \omega_q - \Omega_m$, y se pueden obtener los apartamientos respecto de Ω_m que corresponden a [128]

$$\Delta\Omega_m \cong \pm \epsilon \frac{v}{d_{SL}} \sin \left[\frac{m\pi}{2} \frac{d_1 v_2 - d_2 v_1}{d_1 v_2 + d_2 v_1} \right]. \quad (4.27)$$

Esto resulta en desdoblamientos de ancho $\Delta\omega_m \simeq 2 \Delta\Omega_m$ simétricos alrededor de los Ω_m , y que definen regiones prohibidas (“gaps”) en los cuales no existen estados fonónicos. Estos gaps por ser de magnitud pequeña (en analogía con los gaps electrónicos) reciben el nombre de “mini-gaps”. Notar que estas franjas energéticas son regiones en las que no se pueden propagar fonones, y de manera análoga al caso óptico discutido en la sección §1.2.1, los mini-gaps funcionan como un “espejo” o DBR para fonones acústicos, es decir tienen una reflectividad de fonones muy alta.

Notar también a partir de la ec.(4.27), que para una relación determinada entre las velocidad acústicas en cada material y sus respectivos espesores igual a $\frac{v_1}{v_2} = \frac{d_1}{d_2}$ los mini-gaps se anulan, aún habiendo modulación acústica.

La optimización del ancho de los mini-gaps se logra por un lado aumentando el contraste de impedancias acústicas entre los materiales [aumentando ϵ , ver ec.(4.27)]. Y por otro lado, una vez fijado orden m y la energía central (Ω_m) del mini-gap, y el espesor (d_1) de uno de los materiales, el otro ancho resulta de maximizar la expresión ec.(4.27) respecto del otro espesor (d_2). Por ejemplo para el primer mini-gap de centro de zona ($m = 2$), los anchos (d_1 y d_2) que lo optimizan resultan [248]

$$d_1 = \frac{3}{4} \frac{2\pi v_1}{\omega_c} = \frac{3}{4} \lambda_1 \quad \text{y} \quad d_2 = \frac{1}{4} \frac{2\pi v_2}{\omega_c} = \frac{1}{4} \lambda_2, \quad (4.28)$$

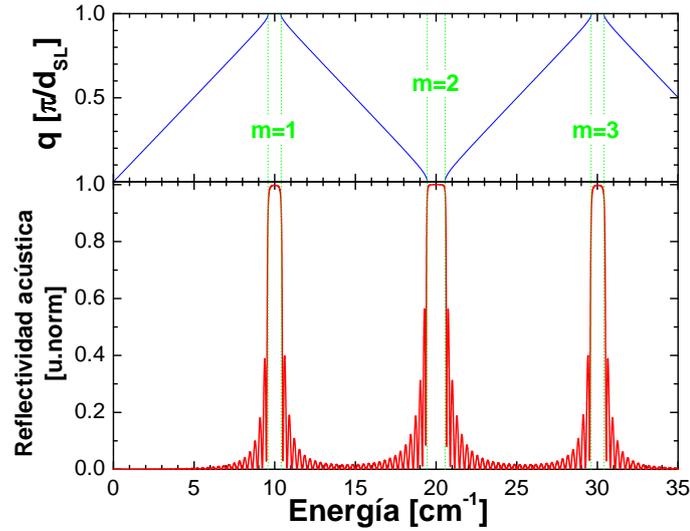


Figura 4.15: Reflectividad fonónica calculada para una superred de GaAs/AlAs con 20 períodos, los espesores se indican en el cuadro 4.1. Se muestra la región que abarca los tres primeros mini-gaps. A modo comparativo, se reproduce en el marco superior la dispersión de los fonones acústicos replegados de la Fig. 4.14.

donde ω_c es la energía central del mini-gap, y $\lambda_1(\lambda_2)$ es la longitud de onda de la vibración en el material 1(2).

4.5.2. Superredes finitas

Si bien el modelo de Rytov periódico es muy útil para calcular diversas características de las superredes ($\omega_m(q)$, Ω_m , $\Delta\omega_m$, etc.), y es sencillo para ser aplicado en el diseño de las mismas, falla a la hora de querer hacer una descripción correcta de los estados y desplazamientos fonónicos, especialmente al considerar superredes con un número finito de períodos. Para ello, es posible utilizar el método menos analítico, y resolver el problema finito, por ejemplo por medio del *método de matrices de transferencia*. No se entrará en detalles de su procedimiento, pero esencialmente en el método se propagan las matrices de transferencia dadas por ec.(4.17) a lo largo de todas las interfaces, imponiendo las condiciones de contorno indicadas [deformación (“strain”) cero en las superficies libres o de ondas propagantes en el sustrato] resultando las funciones de onda que corresponden a los modos que se propagan en la estructura.¹² Este método permite simular una onda que incide sobre la estructura, y analizar tanto su reflectividad como la transmisión acústica.

En la figura 4.15 se muestra el cálculo de reflectividad acústica según este método, para una superred de GaAs/AlAs con 20 períodos, y para los espesores y demás características indicadas en el cuadro 4.1. Se muestra la región correspondiente a los tres primeros mini-gaps. En el marco superior se muestra el cálculo de la dispersión según el modelo de Rytov periódico (Fig. 4.15). Como se puede ver en la región de los mini-gaps, la reflectividad es $R \approx 1$. Las oscilaciones que aparecen en la reflectividad son originados por el tamaño finito de la superred.

¹²Para obtener detalles acerca de este método se recomienda referirse a las Refs.[248–251]

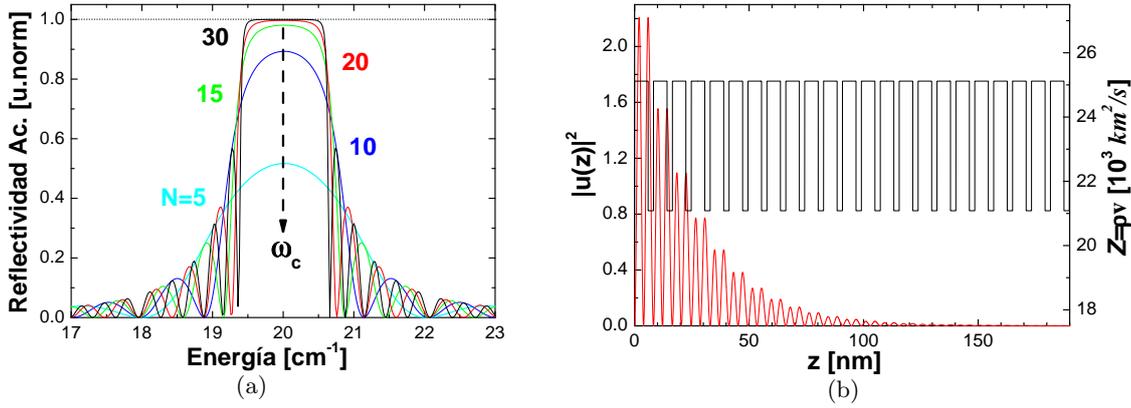


Figura 4.16: (a) Reflectividad calculada para superredes cuyas características se indican en el cuadro 4.1, variando el número de períodos N , según se indica. Se puede ver, que al igual que su análogo óptico, la banda prohibida (de alta reflectividad) del DBR se define y la reflectividad a la energía central aumenta a medida que N aumenta. (b) Se muestra el cálculo del módulo cuadrado del desplazamiento de los fonones acústicos $|u(z)|^2$ en función de la distancia z desde la superficie, calculado para fonones de energía igual a ω_c (para el DBR con $N = 20$). En forma superpuesta se muestra el perfil de impedancias (Z).

En analogía a lo que ocurre con el caso de los DBR's ópticos, la región del mini-gap se define y la reflectividad aumenta dependiendo de la cantidad de períodos de la superred. Esto se ejemplifica en la figura 4.16(a), donde se muestra el cálculo para este DBR fonónico, al aumentar el número de períodos desde $N = 5$ hasta $N = 30$. En esta figura nuevamente se nota que las oscilaciones corresponden a tamaño finito como producto de las interferencias de las ondas acústicas en la estructura. En la figura 4.16(b) se muestra el cálculo del módulo cuadrado del desplazamiento de los fonones acústicos en función de la distancia z desde la superficie, para fonones cuya energía está centrada en el primer mini-gap de centro de zona, para la superred con $N = 20$ períodos. La onda que incide se atenúa en forma evanescente en el interior de la SL, actuando como DBR de fonones. Notar la similitud con lo que ocurre con las ondas electromagnéticas discutidas en la Sección §1.2.1. Extendiendo las expresiones de la reflectividad óptica [ec.(1.24)] al dominio acústico es posible expresar la reflectividad en el centro del stop-band del DBR fonónico para el caso en que el número de períodos de la superred sea grande ($N \gg 1$) como [248]

$$R \cong 1 - 4 \frac{\rho_{ext} v_{ext}}{\rho_{subs} v_{subs}} \left(\frac{\rho_{min} v_{min}}{\rho_{max} v_{max}} \right)^{2N}, \quad (4.29)$$

donde el subíndice *ext* indica el medio exterior desde el que se hace incidir el fonón, *subs* refiere al sustrato, y min(max) corresponde al material 1 ó 2 que presente menor (mayor) impedancia acústica ($Z_j = \rho_j v_j$).

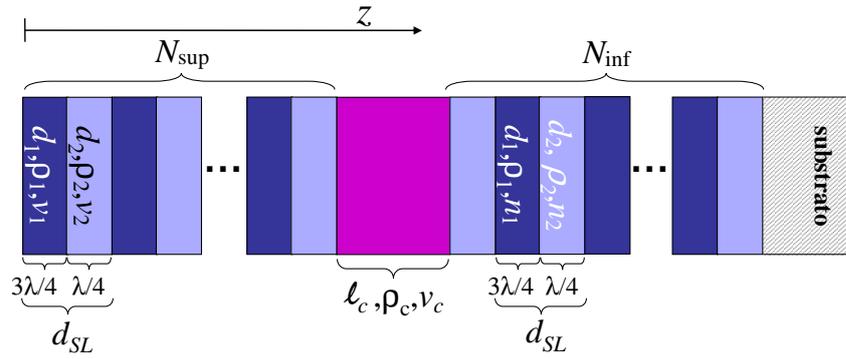


Figura 4.17: Esquema de una cavidad de fonones acústicos. Como se muestra está constituida por dos DBR's como el mostrado en la figura 4.13, separados por un espaciador de ancho ℓ_c .

4.5.3. Cavidades acústicas

Siguiendo con la analogía del caso fonónico con el fotónico, del mismo modo que es posible diseñar DBR's para fonones acústicos, es posible concebir cavidades fonónicas. Como se muestra en la figura 4.17, este dispositivo se forma simplemente encerrando un espaciador entre dos DBR's fonónicos. Nuevamente el resultado de introducir el espaciador, como se ve en la figura 4.18(a), es la aparición de una fuerte resonancia en el espectro de reflectividad (ahora acústica), lo que equivale a un modo monocromático y aislado espectralmente. El ancho del espaciador, para que el modo resonante esté centrado en el mini-gap, o lo que es equivalente en el stop-band, debe estar relacionado con la longitud de onda del fonón de la forma

$$\ell_c = n \frac{\lambda_c}{2} \quad \text{con} \quad \lambda_c = \frac{2\pi v_c}{\omega_c}, \quad (4.30)$$

done n es un número entero, v_c la velocidad del sonido en el material del espaciador, y ω_c la energía central del mini-gap. El módulo cuadrado del campo fonónico con energía igual a la del modo de cavidad se muestra en la figura 4.18(b). Se puede observar que el modo se encuentra espacialmente muy localizado en la cavidad gracias al fuerte confinamiento en la dirección z , y también se aprecia la significativa amplificación del campo (del orden de 19 veces).

La *finesse*¹³ del modo está relacionado con la reflectividad de los espejos: cuanto mejor sea la calidad de los DBR's más alta será la finesse, y mayor será el confinamiento. Una medida de este confinamiento es el número de veces N_τ que el fonón, una vez generado en el espaciador, permanece en la cavidad, reflejándose en los espejos hasta eventualmente escapar por efecto túnel. Este N_τ se puede extender igualmente de las expresiones derivadas para cavidades ópticas, resultando para una cavidad simétrica [38]

$$N_\tau = -1/\ln(R), \quad (4.31)$$

donde R es la reflectividad de los espejos [ec.(4.29)].

¹³La finesse se define como $\mathcal{F} = \pi/(1 - R)(\ell_{eff}/\ell_c)$, donde ℓ_{eff} es la penetración efectiva del campo fonónico en los DBR's [213].

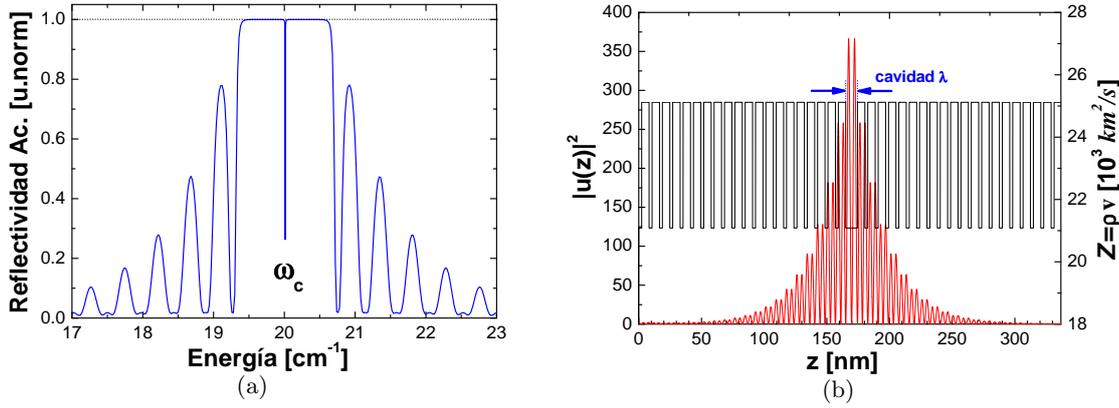


Figura 4.18: (a) Reflectividad fonónica de una cavidad acústica de ancho λ , con los mismos espejos que aquellos mostrados en la figura 4.15. Se distingue el intenso modo resonante centrado en la banda prohibida de los DBR's. (b) Con la curva gruesa se presenta el módulo cuadrado del campo fonónico $|u(z)|^2$ con energía ω_c en función de la distancia z . Se observa la fuerte localización debido al confinamiento en la cavidad, y la significativa amplificación del campo en el interior de la cavidad, del orden de 19 veces. En forma superpuesta se muestra el perfil de impedancias acústica de la estructura.

4.5.4. Modelo macroscópico de dispersión Raman por fonones acústicos en superredes

En la sección §1.1.2 se ha presentado una teoría microscópica para la descripción de los procesos Raman. En esta sección presentaremos un modelo basado en una teoría macroscópica del electromagnetismo en medios materiales (lineales).

Una onda electromagnética propagándose en un medio material lineal isotrópico (no magnético), se describe mediante una onda plana

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \mathbf{E}_i^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \quad (4.32)$$

Esta onda genera una polarización $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ del medio que en esta aproximación (lineal, local y sin efectos de retardo) es proporcional al campo incidente, siendo la susceptibilidad eléctrica la constante de proporcionalidad [54, 59].

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' dt' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}_i(\mathbf{r}', t'), \quad (4.33)$$

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \chi(\mathbf{r}', t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t').$$

Las excitaciones del medio material que originan las perturbaciones responsables de la dispersión de luz, pueden ser caracterizadas por una amplitud que varía espacial- y temporalmente, y que son descritas por sus componentes de Fourier de la forma

$$\xi(\mathbf{r}, t) = \xi(\mathbf{q}, \omega_q) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega_q t)} + \xi^*(\mathbf{q}, \omega_q) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega_q t)}. \quad (4.34)$$

Ejemplo de este tipo de perturbaciones son excitaciones magnéticas o electrónicas colectivas, o lo que es pertinente para esta sección: excitaciones vibracionales (fonones). Estas excitaciones tendrán influencia sobre la susceptibilidad eléctrica $\chi(\mathbf{r}, t, \xi)$, provocando

variaciones (fluctuaciones) respecto de su situación de equilibrio. Si estas variaciones son pequeñas es posible describirlas mediante el desarrollo en serie de Taylor respecto de ese estado de equilibrio como [57, 128]

$$\chi(\mathbf{r}, t, \xi) = \chi_0 + \underbrace{\frac{\partial \chi}{\partial \xi} \Big|_0}_{\delta \chi_\xi(\mathbf{r}, t)} \xi(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (4.35)$$

A partir de las ecs.(4.33), (4.34) y (4.35), es posible separar la polarización en tres términos[57]

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_S(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{AS}(\mathbf{r}, t) , \quad (4.36)$$

donde $\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0 \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$ es la clásica polarización lineal, que varía con la *misma* frecuencia que el campo incidente, y las dos componentes que dan lugar a un corrimiento de su frecuencia son [57]:

$$\mathbf{P}_S(\mathbf{k}_S, \omega_S) = [\delta \chi_{\mathbf{q}, \xi}]^* \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (\text{Stokes}) \quad (4.37)$$

$$\omega_S = \omega_i - \omega_q , \quad \mathbf{k}_S = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$$

$$\mathbf{P}_{AS}(\mathbf{k}_{AS}, \omega_{AS}) = [\delta \chi_{\mathbf{q}, \xi}] \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (\text{anti-Stokes}) \quad (4.38)$$

$$\omega_{AS} = \omega_i + \omega_q , \quad \mathbf{k}_{AS} = \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$$

donde \mathbf{P}_S (\mathbf{P}_{AS}) es la respectiva componente de Fourier de la polarización Stokes (anti-Stokes), corrida en ω_q hacia valores menores (mayores) respecto de la frecuencia incidente ω_i . Se tuvo en cuenta que $[\delta \chi_{\mathbf{q}, \xi}]^* = \frac{\partial \chi}{\partial \xi} \Big|_0^* \xi^*(\mathbf{q}, \omega_q)$, y que

$$\mathbf{P}_j(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_j(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}_j^*(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} , \quad (j = S \text{ ó } AS) . \quad (4.39)$$

En resumen las fluctuaciones de la susceptibilidad, que dan lugar a la dispersión inelástica corrida en energía son de la forma [57, 252]

$$\delta \chi_\xi(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \chi}{\partial \xi} \Big|_0 \xi(\mathbf{r}, t) . \quad (4.40)$$

Y las expresiones para las polarizaciones inducidas, respectivamente para el proceso Raman Stokes o anti-Stokes en el marco de este modelo macroscópico de dispersión de luz son [252]

$$\mathbf{P}_S(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\partial \chi}{\partial \xi} \Big|_0 \xi(\mathbf{r}, t) \right]^* \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Stokes}) \quad (4.41)$$

$$\mathbf{P}_{AS}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\partial \chi}{\partial \xi} \Big|_0 \xi(\mathbf{r}, t) \right] \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{anti-Stokes}) \quad (4.42)$$

La intensidad de potencia irradiada por ángulo sólido dependerá de la polarización de la luz dispersada (\hat{e}_s) de la forma $|\hat{e}_s \cdot \mathbf{P}_S|^2$ (para el caso Stokes). Teniendo en cuenta la forma explícita de \mathbf{P}_S dados por la ec.(4.41), la expresión para la eficiencia diferencial de la luz dispersada toma la forma [128, 213, 227, 253, 254]

$$\frac{d\eta(\omega_\xi)}{d\Omega} \propto \left| \int E_s^*(z) \delta \chi_\xi(z) E_i(z) dz \right|^2 . \quad (4.43)$$

Modelo fotoelástico

El modelo fotoelástico para vibraciones acústicas considera las fluctuaciones en la susceptibilidad $\chi_\xi(\mathbf{r}, t)$ como originadas por las deformaciones de la red asociadas a los fonones acústicos en el interior del material, y que denotamos $s(\mathbf{r}, t)$. Esto equivale a utilizar $\xi \equiv s$ en el modelo macroscópico, por lo que ec.(4.40) se reescribe como

$$\delta\chi_s(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\partial\chi}{\partial s} \right|_0 \delta s(\mathbf{r}, t) \quad (4.44)$$

donde s no es otra cosa que el gradiente del desplazamiento del campo vibracional $s_{ij} = \frac{\partial u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial x_j}$. En el caso unidimensional en cuestión esto conduce a $s = \frac{\partial u(z, t)}{\partial z}$.

En materiales semiconductores convencionales, uno de los principales mecanismos que modula la susceptibilidad χ a través de las deformaciones es el de *potencial de deformación* (DF: del inglés “deformation potential”). La función dieléctrica o la susceptibilidad en semiconductores está esencialmente determinada por los estados electrónicos ω_{el} . Y este mecanismo de DP, puede verse como originado por la variación de estos estados electrónicos generada por las deformaciones (s) de la red debidas a los fonones acústicos ($\frac{\partial\omega_{el}}{\partial s}$). Consecuentemente, estas variaciones causadas en ω_{el} son las que dan lugar a la variación temporal de χ .

Por lo tanto la modulación de χ en este modelo ocurre a través de la deformación s , mediada por la variación de los estados electrónicos, y se puede describir explícitamente como [59]

$$\delta\chi_s^{DP}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial\chi}{\partial\omega_{el}} \frac{\partial\omega_{el}}{\partial s} \delta s. \quad (4.45)$$

La magnitud de este efecto para experimentos en lejanías de las excitaciones electrónicas es usualmente considerado como contante en cada material, por lo que es expresado por un tensor *foto-elástico*, definido como $p(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial\chi}{\partial\omega_{el}} \frac{\partial\omega_{el}}{\partial s} \right|_0$. Por lo tanto $\delta\chi_s(\mathbf{r}, t)$ se reescribe en el marco de este modelo como

$$\delta\chi_s^{DP}(\mathbf{r}, t) = p(\mathbf{r}) \delta s(\mathbf{r}, t). \quad (4.46)$$

Consecuentemente la eficiencia Raman descrita por la ec.(4.43) toma la forma [128, 213]

$$\frac{d\eta(\omega)}{d\Omega} \propto \frac{(n_\omega+1)}{\omega} \left| \int E_s^*(z) p(z) \frac{\partial u(z)}{\partial z} E_i(z) dz \right|^2, \quad (4.47)$$

donde el prefactor $(n_\omega+1)/\omega$ proviene de la normalización de los campos fonónicos $u(z, t)$ [213, 252]. Ya que la dependencia con temperatura de este parámetro $p(z)$ es indirectamente a través de la variación de los gaps electrónicos con temperatura, la mayor variación térmica en este modelo es proporcionada por medio del prefactor de Bose n_ω en la ec.(4.47).

Este modelo definido por la ec.(4.47), ha sido ampliamente utilizado a lo largo de los últimos veinte años y ha permitido describir los espectros de dispersión Raman, tanto en experimentos de forward- como en back-scattering, en diversos sistemas heteroestructurados [37, 128, 213]. Sin embargo se debe señalar que este modelo considera un medio efectivo,

teniendo en cuenta la radiación dispersada por las capas de la superred, pero *sin* considerar las posibles reflexiones que pueda sufrir esta luz al atravesar las diferentes capas en su trayecto hacia el exterior de la estructura.¹⁴ Esta aproximación es en general válida para el caso de superredes y otras estructuras finitas e infinitas. Pero falla en el caso de superredes finitas en las cuales existe una fuerte componente de luz retro-dispersada [255], y en el caso de heteroestructuras cuyos espesores son del orden de la longitud de onda es la luz incidente [252]. Para el caso particular en el que la superred se encuentre inmersa en una cavidades óptica es posible adaptar el modelo introduciendo la forma del campo eléctricos de la cavidad en forma *ad hoc*, y en este caso el resultado que se obtiene es el exacto [37].

Para considerar en forma rigurosa la dispersión de la luz dentro de esta teoría macroscópica, es necesario tener en cuenta a las fluctuaciones en la polarización del medio dada por la ec.(4.41) o (4.42) según corresponda, como fuente de los campos dispersados en cada uno de las capas de la superred, y propagar estos campos considerando las correctas condiciones de contorno. Este acercamiento fue implementado para el caso de superredes infinitas por J. He *et al.* [252], y su implementación para el cálculo de la eficiencia Raman en heteroestructuras planares arbitrarias se puede encontrar en el apéndice E.

4.5.5. Propiedades acústicas de los óxidos ferroeléctricos

Como hemos mostrado, los reflectores de Bragg utilizados como “espejos acústicos” tienen el ancho del primer mini-gap de centro de zona optimizado cuando los espesores de ambos materiales que forman el período de la superred corresponden respectivamente a $\lambda/4$ y $3\lambda/4$, siendo $\omega = v/\lambda$ la energía del centro del minigap, y v y λ las velocidad del sonido y la longitud de onda de los fonones, ambos dependientes de los materiales [248, 250, 251].

Una gran diferencia con los materiales semiconductores, y que motivan en parte el estudio de estos materiales óxidos es el importante contraste de impedancias acústicas que presentan los sistemas formados por ejemplo por BaTiO₃/SrTiO₃ o por BaO/SrTiO₃, en comparación con los materiales comunes utilizados hasta el momento. Este contraste de

Material	densidad (ρ) [10 ³ kg/m ³]	vel. de sonido (v_{ac}) [m/s]	param. de red [Å]
BaTiO ₃	6.02	5008.3	a=3.9920, c=4.0361
SrTiO ₃	5.13	7848.5	a=3.905
BaO ₃	5.72	4618.3	a=5.5393

Cuadro 4.2: Parámetros de los materiales óxidos masivos utilizados (*no* tensionados), pertinentes para el diseño de dispositivos acústicos (DBR, cavidades), para el cálculo de las reflectividades acústicas y de los desplazamientos asociados a estas excitaciones [256–259].

impedancias acústicas fue definido como $Z = (v_1\rho_1)/(v_2\rho_2) < 1$, donde v_j y ρ_j correspon-

¹⁴Es decir, no tiene en cuenta las condiciones de contorno electromagnéticas en cada una de las interfaces del campo dispersado.

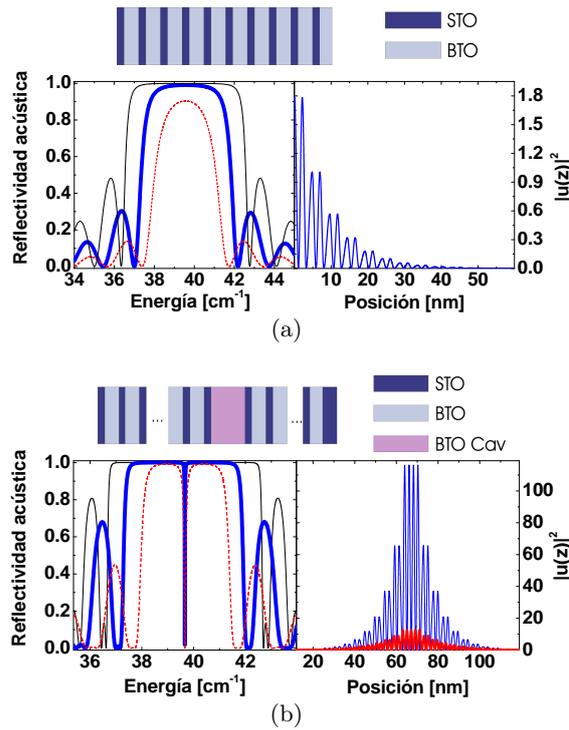


Figura 4.19: Reflectividad acústica calculada como función de la energía fonónica (izquierda) y el módulo cuadrado del desplazamiento fonónico a lo largo de la dirección de crecimiento z como función de la distancia hacia el interior del espejo (derecha), para: **(a)** reflectores de fonones (DBR's) que consisten en capas de BaTiO₃/SrTiO₃ repetidas diez veces: (BTO₈/STO₄) \times 10. **(b)** cavidades acústicas 2λ encerradas entre DBR's de 10 períodos como los mostrados en (a). Las curvas con espesor creciente en las reflectividades corresponden a BaO/SrTiO₃ y BaTiO₃/SrTiO₃, y la punteada a GaAs/AlAs, respectivamente. Se muestran los esquemas de las correspondientes estructuras.

den respectivamente a las velocidades del sonido y a la densidad del material j . Para estos óxidos estos parámetros son mostrados en el cuadro 4.2 para los correspondientes materiales masivos. A partir de estos valores resulta, para una superred de BaTiO₃/SrTiO₃, $Z = 0.75$. Y para un sistema formado por BaO/SrTiO₃, resulta $Z = 0.66$. Estos valores difieren significativamente con el valor para sistemas de GaAs/AlAs anteriormente utilizados de $Z = 0.84$ [38]. Esta diferencia en Z lleva a muy importantes mejoras en la performance de los dispositivos confeccionados con estos materiales. Se ejemplifica en la figura 4.19(a) (panel izquierdo), donde se muestran los cálculos de reflectividad acústica realizados para una superred diseñada como DBR fonónico (como la que se muestra en el esquema) de BaTiO₃/SrTiO₃ (mostrada mediante trazo grueso). Esta estructura, está formada por períodos con espesores correspondientes a ocho celdas unidad de BaTiO₃ y cuatro de SrTiO₃, cercanos al espesor ideal ($3\lambda/4$, $\lambda/4$), repetido diez veces: (BTO₈/STO₄) \times 10. En la misma figura, con línea entrecortada se muestra la estructura con la misma cantidad de períodos, pero confeccionada con materiales de GaAs/AlAs, con espesores tales que presenten la misma frecuencia central ω_c que el DBR anterior. También se muestra con

una línea de trazo fino la estructura correspondiente al mismo caso, pero diseñada con materiales BaO/SrTiO₃. Analizando las reflectividades acústicas (R) calculadas, es evidente la superioridad mostrada por los materiales óxidos en comparación con las estructuras semiconductoras. Con superredes de sólo 10 períodos, la reflectividad es relativamente baja de $R = 0.878$ para GaAs/AlAs, en comparación con la lograda con el sistema de BaTiO₃/SrTiO₃ de $R = 0.987$, y de $R = 0.999$ para BaO/SrTiO₃. En el panel de la derecha de la figura 4.19(a), se muestra el módulo cuadrado del campo de desplazamientos acústicos $|u(z)|^2$ a lo largo de la dirección de crecimiento epitaxial z para la energía ω_c correspondiente al centro del mini-gap. Notar que no sólo la reflectividad es superior en los óxidos, sino que el ancho de la banda prohibida (del mini-gap) también se ve incrementado (siendo de 4 cm^{-1} y 6 cm^{-1} para BaTiO₃/SrTiO₃ y BaO/SrTiO₃ respectivamente, en comparación con $\simeq 3\text{ cm}^{-1}$ para GaAs/AlAs).

La cavidad acústica puede ser construida simplemente encerrando un espaciador consistente de 21 celdas unidad de BaTiO₃, espesor cercano a 2λ , entre dos de los espejos de fonones mostrados anteriormente (BTO₈/STO₄) $\times 10$ [ver el esquema superior en Fig. 4.19(b)]. Como es de esperar, al igual que se mostró para el caso de las cavidades ópticas, una reflectividad R de los espejos mayor resulta en una cavidad de una finesse mejor. Una finesse mejor implica consecuentemente un mayor tiempo que un fonón “vive” dentro de la cavidad, o equivalentemente implica un aumento del número medio de veces que un fonón se refleja una y otra vez en los espejos hacia el interior de la cavidad, hasta que finalmente logra escapar hacia el exterior por efecto túnel a través de los espejos.

Para las cavidades mostradas, con reflectores de diez períodos cada uno, la finesse corresponde a 8 para la estructura de GaAs/AlAs, 80 para BaTiO₃/SrTiO₃, y 1000 para BaO/SrTiO₃. En forma afín con el incremento de la finesse, el módulo cuadrado del campo de desplazamiento del modo fonónico confinado (indicativo del factor “ Q ” de la cavidad) corresponde en la cavidad a factores de ~ 12 , ~ 120 , y ~ 1500 para los respectivos sistemas, en unidades relativas respecto de un fonón incidente de amplitud igual a uno. Estos desplazamientos se muestran en la figura 4.19(b) (panel derecho). Por cuestiones de claridad no se muestra el $|u(z)|^2$ correspondiente a la estructura de BaO/SrTiO₃.

Como hemos mostrado a lo largo de las secciones anteriores los experimentos de dispersión inelástica de luz son una forma poderosa para sensar y estudiar los estados vibracionales en los materiales. Hasta el momento se ha hecho énfasis y particularizado el estudio en la región de energías correspondientes a los modos ópticos. Pero esta espectroscopía es igualmente útil y versátil también para el estudio de estados vibracionales acústicos, y ha sido amplia y extensamente utilizada en la investigación de este tipo de excitaciones en nanoestructuras principalmente en materiales semiconductores en los últimos veinte años [128, 213]. La técnica de dispersión Raman en UV, si bien más compleja, como veremos a continuación también es muy adecuada para estudiar este tipo de heteroestructuras de óxidos ferroeléctricos.

4.5.6. Evidencias experimentales de fonones replegados en DBR's acústicos de materiales óxidos

Las reglas de conservación impuestas por el proceso Raman imponen por un lado la conservación de la energía total, que se reduce (para el proceso Raman-Stokes) a

$$\omega_i = \omega_s + \omega_q, \quad (4.48)$$

donde ω_i (ω_s) corresponde a la energía de los fotones incidentes (dispersados), y ω_q a la del fonón creado, y por otro lado la conservación del vector de onda

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{q}, \quad (4.49)$$

donde \vec{k}_i y \vec{k}_s con los vectores de onda de los fotones, y \vec{q} corresponde al vector de onda transferido al fonón creado. Los vectores de onda accesibles estarán definidos por la geometría de incidencia y colección por la simple relación $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$. Los casos experimentales son dos: el primero, el de *back-scattering* (BS) ya referido anteriormente, y el caso de *forward-scattering* (FS). Un esquema de cada una de las configuraciones se muestra en la figura 4.20. Si consideramos los fotones incidentes y dispersados dentro del rango

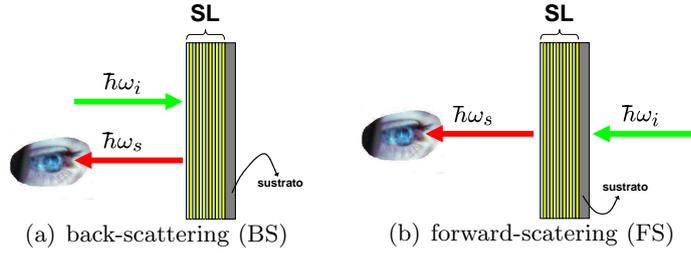


Figura 4.20: Esquema de las configuraciones geométricas utilizadas en los experimentos de dispersión Raman debida a fonones acústicos en las superredes de óxidos ferroeléctricos.

NIR-Vis-UV (1000-300 nm), su energía (1-4 eV) comparada con la energía de los fonones ($\lesssim 30$ meV) es mucho mayor, por lo que resulta $\omega_i \simeq \omega_s$. Para el caso de los experimentos realizados, como los fotones son paralelos, y de direcciones iguales (FS) u opuestas (BS), teniendo en cuenta que $k_\nu = \hbar\omega_\nu = \frac{2\pi}{\lambda_\nu}$, los vectores de onda transferidos al fonón serán respectivamente:

$$q_{FS} = k_i - k_s = \hbar(\omega_i - \omega_s) \simeq 0 \quad (4.50)$$

$$q_{BS} = k_i + k_s \simeq 2k_i = \frac{4\pi}{\lambda_L} n_{eff}. \quad (4.51)$$

Por lo general y para materiales masivos, la longitud de onda de excitación (λ_L) en el rango visible-UV es tal que el vector de onda accesible por BS es mucho menor que el borde de la zona de Brillouin, es decir que $q_{BS} \simeq \frac{4\pi}{\lambda_L} n_{eff} \ll \frac{\pi}{a}$, donde a es el parámetro de red característico. A esto se suma que los fonones ópticos como hemos analizado en el capítulo §3 presentan en general una dispersión muy plana en las cercanías del centro de la zona de Brillouin. Es por ello que es usual y acertado considerar en experimentos de BS,

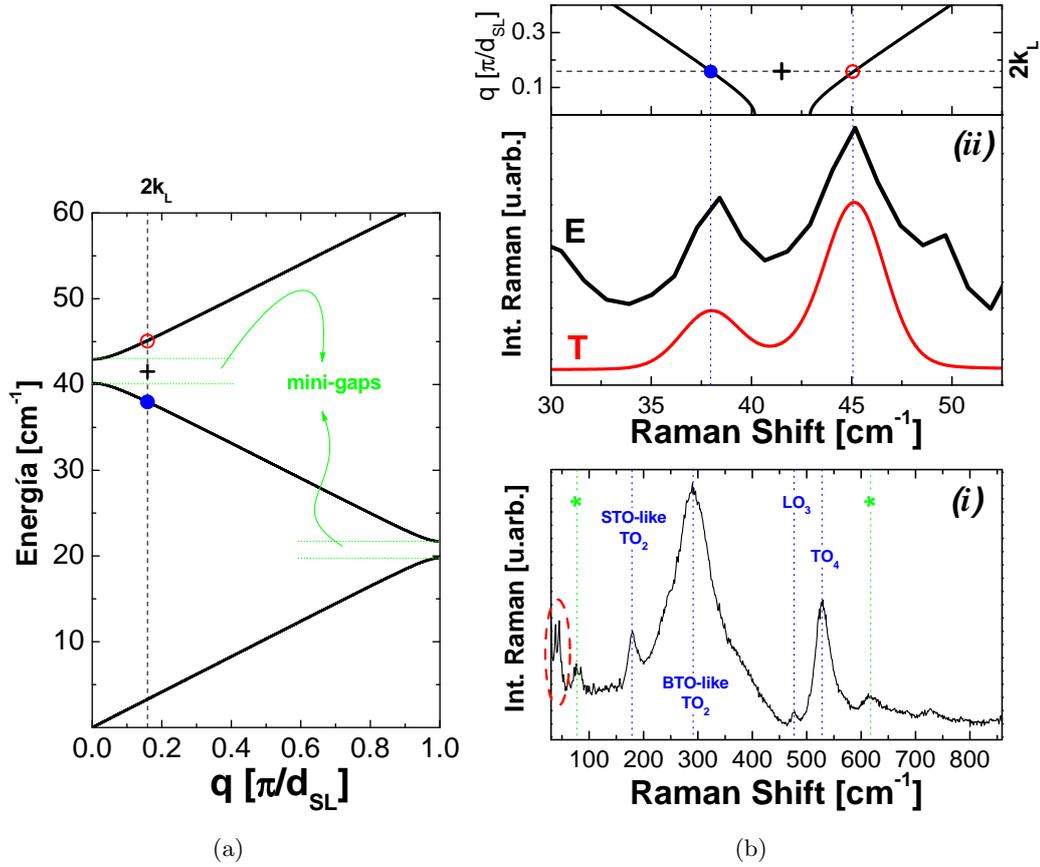


Figura 4.21: (a) Relación de dispersión calculada según el modelo de Rytov para una superred BTO₈/STO₄, d_{SL} corresponde al espesor del período de la superred. Se indican los primeros mini-gaps de borde y centro de zona. La línea punteada vertical indica el vector de onda $q = 2k_L$ transferido por en el proceso de dispersión Raman en geometría de back-scattering (BS). Los círculos indican la posición de los característicos dobletes acústicos. (b) (i) Espectro Raman en BS, a temperatura ambiente de la superred (BTO₈/STO₄) $\times 40$, adquirido con $\lambda_L = 351.1$ nm. Se indican los modos ópticos, y los picos Raman de segundo orden (*) provenientes del SrTiO₃. En la región de bajas energías se indica el doblete acústico, cuyo acercamiento (E) se muestra en el panel (ii), en conjunto con la eficiencia Raman calculada mediante el modelo fotoelástico (T), y la dispersión de (a) con ejes intercambiado en el borde superior.

que los fonones ópticos accesibles (a los que se acopla el proceso Raman) corresponden esencialmente a fonones de centro de zona [57, 59, 128]. En el caso de dispersión Raman por fonones acústicos, en especial para superredes de períodos grandes como algunos de las analizadas, esta aproximación no es correcta. Mediante experimentos Raman se puede sondear toda la zona de Brillouin, y estrictamente se tiene acceso a los estados del centro de zona *solamente* mediante experimentos de FS. En la figura 4.21(a) se muestra la dispersión replagada (según el modelo de Rytov, §4.5.1.A) para el caso de la superred BTO₈/STO₄, de período $d_{SL} = 8 \cdot a_{BaTiO_3} + 4 \cdot a_{SrTiO_3}$. Se indican los primeros mini-gaps de borde y centro de zona. La línea punteada vertical indica el vector de onda de los fonones $q = 2k_L$

accesibles a experimentos Raman en BS, y donde esta línea cruza la dispersión (indicado mediante círculos), es donde el acoplamiento efectivamente ocurre. Esto da origen a los “dobletes acústicos” en un entorno del primer mini-gap de centro de zona, característicos de los espectros Raman en superredes, como el indicado en la figura 4.8 para la superred de $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$ como (FA-phonons). Otro ejemplo se muestra en la figura 4.21(b) para la superred $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 40$ (parcialmente relajada), adquirido con una energía de excitación de $\lambda_L = 351.1 \text{ nm}$. En el panel inferior (i) se muestra el espectro completo, donde se indican los correspondientes fonones ópticos (ver Sec.§4.3.2), los asteriscos (*) indican las densidades correspondientes a Raman de segundo orden provenientes del SrTiO_3 , y mediante la elipse punteada se indica el doblete acústico. Un acercamiento de este se muestra en el panel (ii) indicado por “E”. A modo comparativo, se muestra en el borde superior, la correspondiente región (rotada) de la dispersión mostrada en la figura 4.21(a), calculada utilizando $v_{\text{BaTiO}_3} = 5420 \text{ m/s}$ y $v_{\text{SrTiO}_3} = 7848.5 \text{ m/s}$ como velocidades de los fonones acústicos a lo largo del eje c .¹⁵ La cruz indica el centro del mini-gap, que coincide con la energía media entre los picos. Para determinar k_L se utilizó el índice de refracción efectivo, medido por elipsometría espectroscópica de ángulo variable (VASE: variable angle spectroscopic ellipsometry) de la superred, $n_{\text{eff}} = 2.88$ a 351.1 nm .

La curva continua indicada como “T” en la figura 4.21(b), corresponde al cálculo de la intensidad Raman, mediante el *modelo fotoelástico* (que fue descrito en la Sec.§4.5.4), utilizando los parámetros arriba mencionados, y sometida a una convolución gaussiana ($\sigma = 3 \text{ cm}^{-1}$) para tener en cuenta la resolución experimental. Como se puede ver el acuerdo es muy bueno.

La principal dificultad y complicación para poder distinguir espectralmente los fonones acústicos replegados es que hay que trabajar en una región muy cercana al láser ($\lesssim 3 \text{ meV}$). En particular, en la región UV, al bajar la eficiencia y la resolución de las redes de difracción, la contribución de la luz dispersada cuasi-elásticamente en esta región es muchas veces abrumadora. Es fundamental por ello optimizar la colección, tratando de reducir lo mejor posible la luz del láser dispersa. Es importante limpiar la superficie de las muestras para evitar la presencia de partículas o películas, y extremar las precauciones limpiando las ventanas ópticas y lentes.

Los óxidos ferroeléctricos, son materiales bastante más complicados que los materiales semiconductores, ya que presentan cinco átomos por celda unidad, con enlaces electrónicos que involucran elementos de transición que originan en los materiales masivos mismos un conjunto de modos vibracionales complicados y que dan dispersiones complejas, en donde muchos de estos modos se encuentran acoplados a través de las fuerzas cuasi-electrostáticas de largo alcance. La presencia de estos estados extendidos, que dan lugar a los fonones acústicos replegados evidenciada por su observación en los espectros Raman a las energías esperadas, es una prueba más de la buena periodicidad y calidad de las muestras. Pero por otro lado, demuestra la posibilidad de manipular las densidades fonónicas acústicas –

¹⁵Valores próximos a los materiales masivos mostrados en el cuadro 4.2.

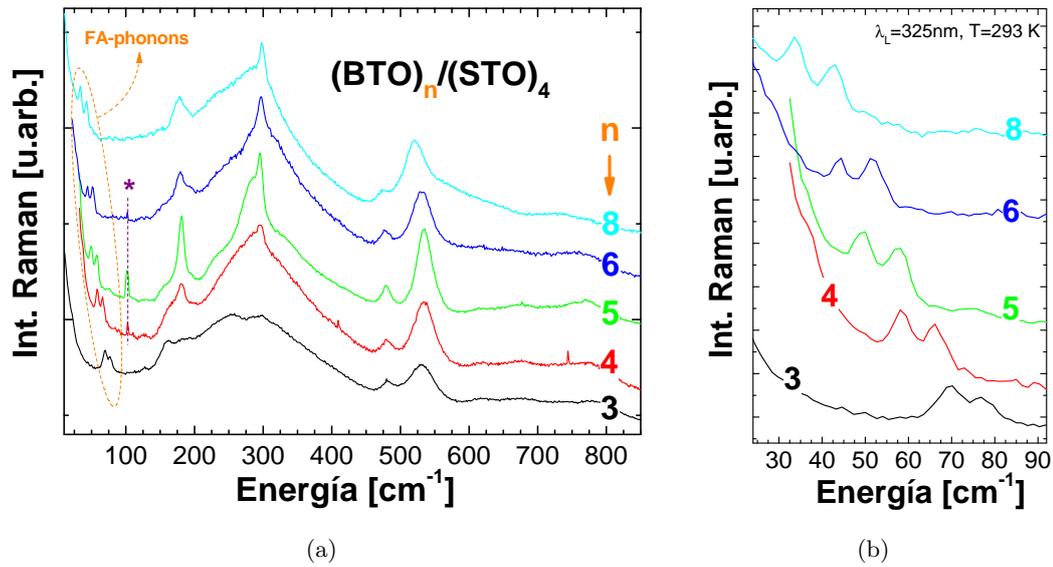


Figura 4.22: Serie de espectros Raman UV ($\lambda_L = 325 \text{ nm}$) medidos en superredes $(\text{BTO}_n/\text{STO}_m) \times N$ con $m \equiv 4$ y n variando como se indica entre 3 y 8. **(a)** Los espectros se presentan, y desplazados verticalmente. El (*) indica una línea espúrea, probablemente originada por una línea de plasma del láser. Se remarca la presencia del doblete de fonones longitudinales acústicos replegados. **(b)** Acercamiento de la región acústica del panel (a).

también en estos materiales ferroeléctricos— por medio del diseño de las heteroestructuras, y la consecuente posibilidad de concebir y fabricar dispositivos (reflectores, cavidades, etc. [213, 242]) que operen en el rango las frecuencias de THz [194]. Asimismo, es importante notar que estos resultados implican que una descripción mediante un modelo que supone un continuo elástico, es aplicable en forma razonable a este tipo de sistemas, teniendo en mente que estas superredes en extremo delgadas tiene períodos que están formados por solamente algunas celdas unidad.

4.5.7. Estudio sistemático de los fonones acústicos replegados en superredes de óxidos

Se llevó a cabo un estudio sistemático de la región de bajas energías, analizando el comportamiento de los fonones acústicos replegados en superredes $(\text{BTO}_n/\text{STO}_m) \times N$, como función de la relación de espesores n/m de las capas. El estudio fue realizado a temperatura ambiente, y los resultados para una serie con $m = 4$ adquiridos bajo excitación UV de $\lambda_L = 325 \text{ nm}$, se muestran en la figura 4.22, variando n de 3 a 8 celdas unidad. Si recordamos los resultados presentados en la figura 4.12, para estas relaciones de n/m todas las muestras a temperatura ambiente ($T \simeq 293 \text{ K}$) se encuentran en su fase ferroeléctrica. Esto se deduce también de los espectros generales en la Fig. 4.22(a), en donde se encuentran presentes los picos Raman ópticos de primer orden en todos los casos. Por otro lado en la región de bajas energías entre $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, son llamativos los pares de picos Raman correspondientes a los fonones acústicos replegados (FA-phonons). Estos dobletes

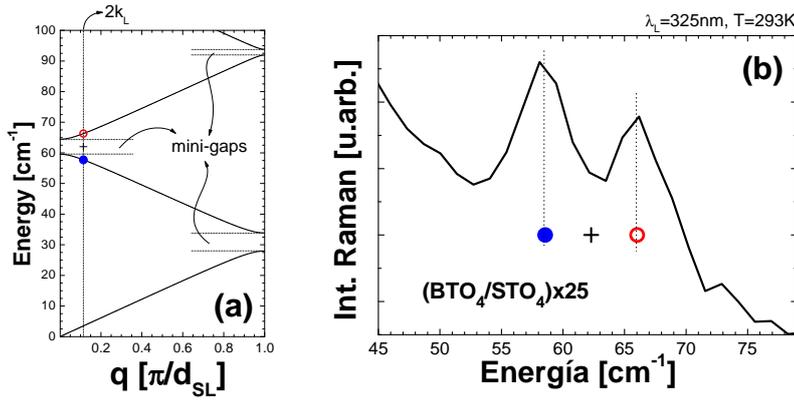


Figura 4.23: (a) Dispersión reducida de los fonones acústicos replegados para una superred $\text{BTO}_4/\text{STO}_4$ simétrica. (b) Detalle del doblete del espectro Raman UV de la muestra $(\text{BTO}_4/\text{STO}_4) \times 25$, indicada como “4” en la figura 4.21(b). El círculo ● (○) indica la posición del pico de menor (mayor) energía, y la (+) el centro entre ambos. Estas posiciones se indican correspondientemente en el panel (a).

se muestran en detalle en la figura 4.22(b). Como es de esperar, según lo expuesto en las Secs. §4.5.1 y §4.5.6, estos picos sufren un corrimiento relacionado con el espesor de cada una de las capas de BaTiO_3 y SrTiO_3 ya que al aumentar d_{SL} se reduce la zona de Brillouin y por lo tanto baja la energía del primer doblete de centro de zona.

En la figura 4.23 se muestra en detalle la SL simétrica $n/m = 1$. La Fig. 4.23(a) muestra nuevamente el cálculo de la relación de dispersión (para esta muestra) según Rytov. Notar que a la energía de excitación en la que se realizaron estos espectros ($\lambda_L = 325 \text{ nm}$), el vector de onda transferido a los fonones ($q = 2k_L$) es relativamente grande, de manera que el cruce con la dispersión replegada ocurre en la región donde esta vuelve a ser lineal. Y en la Fig. 4.23(b) se muestra el espectro detallado del doblete acústico. Como este doblete se encuentra simétrico en un entorno del primer mini-gap de centro de zona, se puede deducir experimentalmente la posición de centro del mini-gap (+), como la media entre los picos de menor (●) y mayor (○) energía. En la figura 4.23(b) las líneas punteadas indican estas posiciones para la superred $(\text{BTO}_4/\text{STO}_4) \times 25$.

Las respectivas posiciones de los picos de mayor y menor energía de los dobletes acústicos, así como las posiciones medias (+) indicando el correspondiente centro del mini-gap se muestran en la figura 4.24 para la serie de muestras de la figura 4.22, en función de n (el número de celdas unidad de la capa de SrTiO_3 es $m = 4$). Los espesores d_{SL} de los períodos de las muestras fueron independientemente medidos por XRD (y HR-TEM) [175, 202], y dado que las muestras están conmensuradamente crecidas con el sustrato, los espesores pueden ser muy bien determinados, considerando el parámetro a_{SrTiO_3} de la celda cúbica del sustrato [SrTiO_3 (001)] (ver cuadro 4.2). Los espesores d_{BTO} de las capas de BaTiO_3 coinciden bien con la suposición *pseudomórfica* [72, 260, 261] de la deformación que sufren estas celdas unidad sometidas por la conmensurabilidad con el sustrato.¹⁶ Conociendo los espesores de las capas, es posible estimar mediante el modelo de Rytov

¹⁶La celda unidad, al sufrir una compresión bi-axial se deforma tetragonalmente, conservando su volumen.

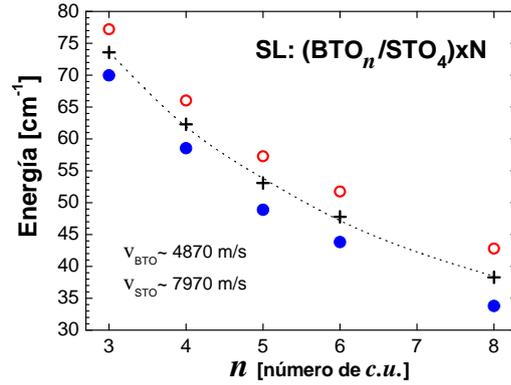


Figura 4.24: Posición de los picos correspondientes al doblete de fonones acústicos replegados para un conjunto de superredes con espesor de SrTiO_3 fijo ($m = 4$), y variando el espesor de las capas de BaTiO_3 (n). La posición de los picos de mayor (menor) energía corresponde a \circ (\bullet), y el centro del doblete se indica mediante una cruz (+). La línea punteada corresponde al cálculo del centro del doblete (equivalente al centro del mini-gap), utilizando el modelo de Rytov, y las velocidades efectivas (v_{BTO} y v_{STO}) que mejor ajustan los derivados experimentalmente.

(ver §4.5.1) las velocidades del sonido efectivas de los fonones acústicos. La línea punteada en la figura 4.24, corresponde al ajuste del centro del mini-gap, según la forma dada por ec.(4.26), correspondiente al primer minigap centro de zona (ZC)

$$\omega_{ZC} = v \frac{2\pi}{d_{SL}}, \quad \text{con} \quad v = \frac{v_{STO} v_{BTO} d_{SL}}{d_{BTO} v_{BTO} + d_{STO} v_{BTO}}. \quad (4.52)$$

El mejor ajuste simultáneo se obtiene para $v_{BTO} = 4870 \text{ m/s}$ y $v_{STO} = 7970 \text{ m/s}$. Aún para la muestra conteniendo tan sólo tres celdas de BaTiO_3 encontramos valores para las velocidades en muy buen acuerdo con las velocidades correspondientes a los fonones acústicos longitudinales en los respectivos materiales masivos [256–259]. El valor para v_{BTO} resulta levemente inferior, en consistencia con la expansión de la celda unidad en la dirección del eje c (001), producido por la compresión en el plano [193]. Como resultado comprobatorio (y de consistencia), hacemos notar que las posiciones experimentales de los fonones acústicos replegados (mostrados con \circ y \bullet en la Fig.4.24) coinciden muy bien con las calculadas por este modelo continuo (dentro de $\lesssim 1 \text{ cm}^{-1}$), utilizando los índices de refracción efectivos (n_{eff}) medidos por elipsometría espectroscópica de ángulo variable (VASE).

4.5.8. Dispersión Raman UV de alta resolución: modo triple aditivo

Si bien en el análisis de la región de baja energía los picos acústicos son claramente distinguibles, los picos que conforman el doblete son relativamente anchos. Se presenta consecuentemente el interrogante acerca del origen de este ancho. Como los anchos medidos son del orden de la resolución en el modo usual del espectrómetro utilizado, se realizaron experimentos utilizando el *modo aditivo* de mayor resolución del espectrómetro. El espectrómetro triple consta de tres etapas, de las cuales en el modo de operación usual (*modo*

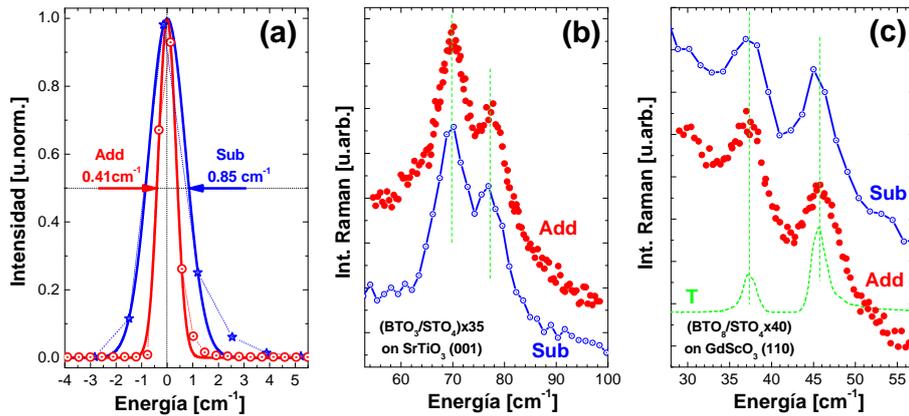


Figura 4.25: (a) Pico de dispersión elástica del láser, medido bajo idénticas condiciones utilizando el modo substractivo (★, Sub.) o aditivo (⊙, Add) del espectrómetro. Los datos experimentales se encuentran ajustados por gaussianas, y los anchos medios a la mitad de altura (HWHM) se indican en cada caso, dando una relación de ~ 2 entre ambos modos. (b) Comparación del doblete acústico en aditivo y substractivo del SL $(\text{BTO}_3/\text{STO}_4) \times 35$ crecida sobre sustrato de SrTiO_3 en la dirección (001). (c) Misma comparación, pero para la muestra $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 40$ crecida sobre GdScO_3 orientado en la dirección (110). La curva punteada (T) es el cálculo según el modelo fotoelástico convolucionado con una Gaussiana de ancho dado por la resolución del modo aditivo.

substractivo) las dos primeras se utilizan a modo de filtro, permitiendo eliminar eficientemente la energía del láser (la línea de dispersión elástica Rayleigh) y la luz dispersada cuasi-elásticamente producida por dispersiones espúreas, y únicamente utilizando la tercer etapa como espectrógrafo propiamente dicho (separando el “abanico de colores”). En el modo aditivo, estas dos primeras etapas, se modifican de tal manera que también actúan como espectrógrafos, resultando un camino óptico efectivo de tres monocromadores en serie (ver figura 1.6). La ventaja es que se gana mucho en resolución, típicamente un factor tres, pero tiene como desventajas: primero la disminución de la intensidad adquirida por energía¹⁷ lo cual obliga a realizar integraciones bastante más largas; y segundo y principal, es que no se cuenta con el filtro optimizado de la primer etapa, por lo que los efectos de la luz dispersada cuasi-elásticamente son más importantes, y frecuentemente impiden la observación espectral en la región de bajas energías relativas (en cercanías de la energía del láser).

En la figura 4.25(a) se comparan las mediciones del pico de dispersión elástica ($\lambda_L \equiv 325 \text{ nm} = 0 \text{ cm}^{-1}$) Rayleigh adquiridos con el espectrómetro en modo substractivo (★, Sub.), y en modo aditivo (⊙, Add). Ambos espectros se ajustaron mediante una función gaussiana, cuyos anchos medios a la mitad de altura (HWHM) se indican en cada caso, resultando la relación entre ambos de un factor ~ 2 . Los espectros se muestran reescalados de manera que coincidan los máximos en uno.

La comparación de las mediciones de los espectros Raman a temperatura ambiente ($T=295 \text{ K}$) en substractivo y en aditivo para la SL $(\text{BTO}_3/\text{STO}_4) \times 35$ crecida sobre SrTiO_3

¹⁷Cada pixel de la CCD recibe un tercio de la luz correspondiente al modo substractivo.

se muestra en Fig. 4.25(b), y para la cavidad de $\text{BTO}_8/\text{STO}_4$ crecida sobre GdScO_3 en Fig. 4.25(c). Los espectros se muestran desplazados verticalmente por cuestiones de claridad. Como se puede apreciar, los espectros adquiridos en aditivo copian en forma casi-perfecta el correspondiente espectro adquirido en modo subtractivo, y el ancho de los picos en ambos casos *no* cambia en absoluto. Lo que se concluye es que el ancho observado no es una limitación impuesta por la resolución del equipo, sino que es intrínseco de la muestra.

Las probables causas de este ensanchamiento son varias. Una causa puede ser el ensanchamiento por efectos de la absorción, y la consecuente relajación del vector de onda de los fonones q con el que se acoplan con la luz. Otra, pueden ser los efectos de tamaño finito de la estructura, lo cual conduce igualmente a una relajación de q . Para analizar estas dos contribuciones al ancho, se realizaron cálculos de las estructuras utilizando el modelo fotoelástico descrito en la sección 4.5.4, en donde se tiene en cuenta el tamaño real de la estructura, así como los efectos de absorción por medio del índice de refracción complejo de los materiales. En la figura 4.25(c) se muestra (curva punteada, T) el cálculo del espectro Raman para la muestra de $\text{BTO}_8/\text{STO}_4$ crecida sobre GdScO_3 , convolucionado con una Gaussiana con el ancho correspondiente a la resolución del modo aditivo. Como se puede ver el ancho calculado de los picos del doblete es menor que el que se obtiene experimentalmente. Esto permite afirmar que la contribución de los efectos de absorción y/o tamaño finito no son muy grandes, por lo que los anchos de línea deberían reflejar la vida media de los fonones que intervienen en el proceso. En una superred existen dos posibles causas que aportan a la vida media de los fonones acústicos. Una puede ser el ensanchamiento por decaimientos anarmónicos con otros fonones, sean estos acústicos u ópticos de baja energía (soft-modes). Estos materiales, como fuera mencionado, presentan muchos átomos por celda unidad, y tienen un carácter complejo y muy polar, con un balance delicado de fuerzas cuasi-electrostáticas y covalentes [262, 263]. Diversos acoples múltiples entre los modos vibracionales son conocidos en los materiales masivos [264–266], y es posible que puedan dar origen al ensanchamiento de las líneas espectrales observadas por dispersión Raman. Estas causas pueden ser discriminadas realizando experimentos comparando los espectros a diferentes temperaturas. En particular, para la muestra $(\text{BTO}_3/\text{STO}_4) \times 35$ se realizaron mediciones en función de temperatura entre 80 K y 430 K en modo aditivo, y dentro del error experimental salvo cambios en la intensidad de los picos (a lo cual se hará referencia en la Sec.§4.6), no se ha podido detectar cambio alguno en los anchos de los picos, ni en las posiciones de los mismos. Se puede asegurar entonces en que las contribuciones al ancho por decaimientos anarmónicos, al menos en este rango de temperaturas, no son importantes. La otra posible causa, son los efectos de rugosidad en las interfaces. Si bien se ha mostrado en la sec.§4.3.1 que las interfaces de las muestras son excelentes, con rugosidades inferiores a la monocapa atómica, contribuciones de ese orden podrían llevar a ensanchamientos en los picos del doblete [267].

4.5.9. Dispersión Raman en geometrías de forward- y back-scattering

Hasta el momento se ha hecho referencia únicamente a experimentos de dispersión Raman realizados en configuración de back-scattering (BS) [ver Fig.4.20(a)]. Como se ha descrito en la Sec.§4.5.6, esta geometría de incidencia y colección solamente permite el acoplamiento de la luz con fonones acústicos replegados cuyo vector de onda q corresponde a $\simeq 2k_L$, donde $k_L = \frac{2\pi}{\lambda_L} n_{eff}$ corresponde al vector de onda de la luz dentro de un medio efectivo de índice de refracción n_{eff} . Esto en general sitúa la información de los estados acústicos vibracionales que se puede obtener por medio de este tipo de experimentos Raman relativamente lejos del mini-gap, el cual estrictamente se encuentra en $q = 0$, y en la región donde la dispersión ya es lineal e independiente de la posición del mini-gap.

Para tener acceso a estos estados (con $q = 0$) es necesario realizar experimentos en configuración de forward-scattering (FS). El mayor problema de esta configuración es que la incidencia debe realizarse del lado del sustrato [ver Fig.4.20(b)]. Para las muestras crecidas sobre sustratos de SrTiO₃ incluso afinando el sustrato mecánicamente la luz incidente en el rango del UV es absorbida.

La solución encontrada fue utilizar sustratos con gaps electrónicos superiores al del SrTiO₃. Dos materiales GdScO₃ y DyScO₃, ambos orientados en las direcciones (110) sirven de sustrato para este tipo de superredes de BaTiO₃/SrTiO₃, manteniendo el crecimiento epitaxial y conmensurado en su dirección (001). Estos materiales como hemos mencionado en la Sec.§4.3 presentan gaps de $E_{GdScO_3} \simeq 5.2 eV$ y $E_{DyScO_3} \simeq 6.5 eV$ [268] (recordar que $E_{SrTiO_3} \simeq 3.4 eV$).

La muestra estudiada con $\hbar\omega_{Láser} = 3.81 eV$, $\lambda_{Láser} = 325 nm$ es la cavidad con reflectores (BTO₈/STO₄) $\times 20$ crecida sobre GdScO₃ (110) (ver Sec.4.3.1). Aún así no fue posible evitar la contribución del GdScO₃ debido a la enorme diferencia en el volumen de scattering, y fue necesario hacer una reducción por pulido mecánico del sustrato hasta llegar a un espesor total de $\lesssim 100 \mu m$, seguido por un exhaustivo pulido mediante pastas de alúmina, reduciendo sucesivamente el tamaño de grano hasta $0.03 \mu m$ para llevarlo a calidad óptica. Los experimentos se realizaron cuidadosamente, incidiendo desde el lado del sustrato con un leve ángulo de manera de evitar la colección del haz transmitido de láser, y focalizándolo sobre la superficie opuesta (el lado de la nanoestructura a estudiar).

Los resultados tanto de FS (\odot) como de BS (\diamond) para esta muestra se presentan en la figura 4.26(c); y se los compara con la figura 4.26(a), donde se ha calculado la relación de dispersión para una superred infinita BTO₈/STO₄ mediante el modelo de Rytov, y con el cálculo de reflectividad acústica correspondiente a la estructura fonónica en el panel 4.26(b). Esta cavidad fue diseñada como una cavidad 2λ , de manera que presenta un modo confinado *Raman prohibido por simetría* (inactivo o silencioso), por lo que *inclusive* para experimentos en FS a efectos del espectro Raman es esencialmente como si fuera una superred de (BTO₈/STO₄) $\times 40$. Por razones también bien conocidas de simetría,¹⁸ sólo aparece en el espectro de FS un pico, que corresponde a uno de los modos de los bordes del mini-gap (el de mayor energía en este caso). Este se indica en Fig.4.26(a) mediante un círculo. Las posiciones a las cuales se acopla la luz en BS se indican de forma

¹⁸Para mayores detalles se recomienda referirse a Refs.[128, 213, 248].

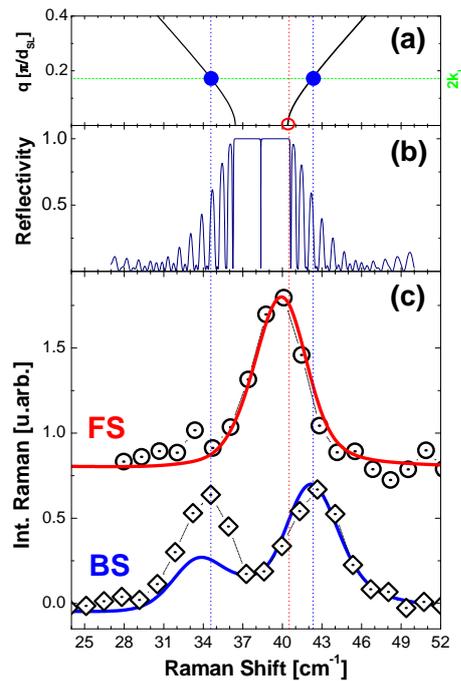


Figura 4.26: (a) Región del primer minigap centro de zona calculado para una superred infinita $\text{BTO}_8/\text{STO}_4$ mediante el modelo de Rytov. Las posiciones a las cuales se acopla la luz en BS se indican mediante círculos llenos, y en FS se indica mediante el círculo vacío. (b) Cálculo de reflectividad acústica correspondiente a la cavidad fonónica de ancho 2λ . (c) Intensidad Raman de los fonones acústicos medidos experimentalmente en configuraciones de forward- (FS, \odot) y back-scattering (BS, \diamond). Las curvas gruesas corresponden al cálculo de la intensidad mediante el modelo fotoelástico (el cálculo se muestra convolucionado con una Gaussiana de ancho 1.5 nm). Las líneas punteadas verticales indican las energías de FS y BS.

análoga mediante círculos llenos. Las curvas gruesas en la figura 4.26(c) corresponden al cálculo de la intensidad Raman dispersada por medio del modelo fotoelástico continuo (referido en la sección §4.5.4), el cual tiene en cuenta tanto las condiciones de contorno electromagnéticas de la luz propagándose en la heteroestructura (incidente y dispersada), como las condiciones de contorno acústicas para los desplazamientos de los fonones (ver Apéndice E), utilizando los parámetros derivados de Sec. §4.5.7. Las curvas que se muestran están convolucionadas con una función Gaussiana (con un ancho 1.5 cm^{-1} para ajustar el ancho) y su altura reescalada para ajustar los datos experimentales.

Como se puede ver, tanto la posición de los picos (ver las líneas punteadas verticales en Fig. 4.26), como la forma espectral de las intensidades Raman dispersadas son reproducidas aceptablemente. Estas mediciones proveen directamente, al tener acceso por medio de FS también a los estados vibracionales pertenecientes al centro de la zona reducida de Brillouin ($q \equiv 0$), información sobre el desempeño como dispositivo acústico de esta estructura, determinando directamente y por primera vez el ancho del mini-gap. Esto es del orden de dos veces aquel correspondiente a una estructura equivalente de GaAs/AlAs [194].

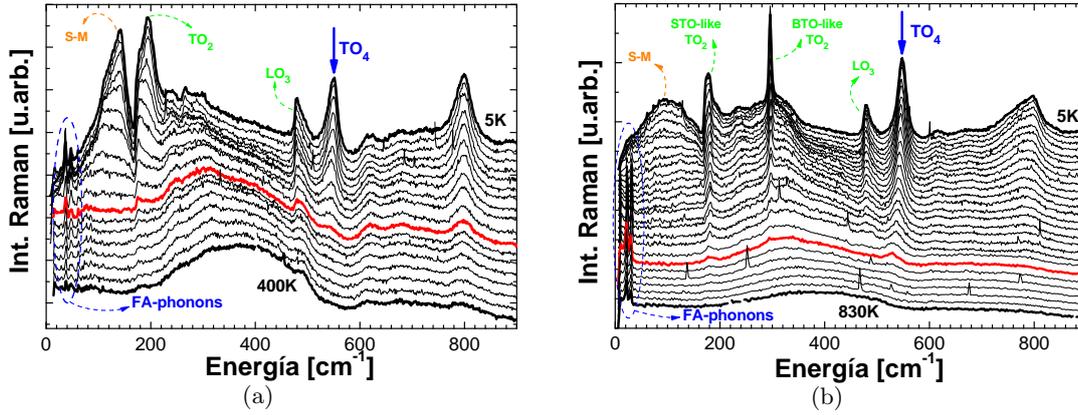


Figura 4.27: Espectros Raman UV en función de temperatura (T) para: (a) una superred $(\text{BTO}_2/\text{SrTiO}_3) \times 20$ variando $T = 5 \text{ K} \rightarrow 400 \text{ K}$ ($T_c \simeq 200 \text{ K}$); y (b) una superred $(\text{BTO}_8/\text{SrTiO}_3) \times 15$ variando $T = 5 \text{ K} \rightarrow 830 \text{ K}$ ($T_c \simeq 500 \text{ K}$). Se indican los modos vibracionales ópticos (ver Sec.§4.3.2), y el modo blando (soft-mode) indicado como S-M. Los fonones acústicos replegados (FA-phonons) se encuentran remarcados, y su intensidad disminuye al aumentar la temperatura.

4.6. Acoplamiento entre luz y vibraciones acústicas inducido por ferroelectricidad

La motivación central de este proyecto de investigación fue dilucidar la posible existencia de una correlación entre el estado ferroeléctrico y el acoplamiento entre la luz y las vibraciones acústicas basado en la existencia de fuertes interacciones entre luz láser y vibraciones en estos óxidos multifuncionales.

Dentro del estudio sistemático de la región acústica de estas superredes ferroeléctricas, el estudio de las señales de dispersión Raman provenientes de los modos vibracionales acústicos en función de la temperatura merece por sus implicancias una sección independiente en este capítulo. Se realizaron mediciones de dispersión Raman de UV en función de temperatura, centrando el principal interés en la región de los modos acústicos replegados de las superredes. Los espectros fueron adquiridos excitando mediante la línea de 325 nm del láser de He-Cd, utilizando el modo substractivo del espectrómetro, logrando resoluciones $\lesssim 2 \text{ cm}^{-1}$, y utilizando potencias del láser del orden de $\sim 10 \text{ mW}$. Los experimentos fueron realizados en back-scattering, variando la temperatura en un amplio rango desde 4 K a 900 K , de manera de poder analizar a cada muestra en su estado ferroeléctrico muy por debajo de su temperatura de transición (T_c), y pasando continuamente por T_c , hasta llegar a su estado completamente paraeléctrico (ver Fig.4.12).

En las figuras 4.27 se muestran series de espectros en función de temperatura para el caso de dos muestras extremas en relación al ancho de las capas de BaTiO_3 : la Fig.4.27(a) corresponde a una superred $(\text{BTO}_2/\text{SrTiO}_3) \times 20$, es decir con sólo $n = 2$ celdas unidad de BaTiO_3 y $m = 13$ celdas unidad de SrTiO_3 por período; y en la Fig.4.27(b) otra superred $(\text{BTO}_8/\text{SrTiO}_3) \times 15$, es decir con $n = 8$ celdas unidad de BaTiO_3 y $m = 13$ celdas unidad de SrTiO_3 por período. En las figuras se indican los modos ópticos característicos (ver

Sec.§4.3.2). Dentro de los modos indicados, hay uno (S-M) que llama la atención y al que previamente no se hizo referencia. Estas mediciones detalladas, realizadas con especial cuidado y poniendo énfasis en la observación de estructuras del espectro Raman UV en la región de bajas energías, ponen en evidencia este pico previamente no observado. Es notable que a bajas temperaturas este pico está bien formado, y se corre, se ensancha y desvanece al aumentar la temperatura. Asignamos este modo a un modo blando (soft-mode). Por la similitud en la forma espectral y en el comportamiento con la temperatura de este pico con el caso masivo, es presumible que este modo sea de igual simetría que el modo “STO-like” TO_2 , y que ambos tengan un grado importante de acoplamiento [264, 269, 270]. Las estructuras observadas a energías superiores a 600 cm^{-1} corresponden a densidades resultantes de procesos Raman de segundo orden (overtones), probablemente provenientes de las capas de SrTiO_3 [218]. Notar las intensidades relativas de los picos STO-like TO_2 y BTO-like TO_2 en ambas figuras. Es notable la intensidad y agudeza del pico indicado como BTO-like TO_2 en SL con $n = 8$ [Fig.4.27(b)], mientras que en la figura 4.27(a) es apenas distinguible. Ocurre lo contrario con el pico indicado por STO-like TO_2 . Notar también que el pico asignado al soft-mode es más agudo a bajas temperaturas en la muestra con menos contenido de BaTiO_3 ($n=2$).

Como hemos discutido ya, los fonones ópticos sufren cambios cualitativos al llegar a la transición de fase, de manera que es posible determinar la T_c por medio de su dependencia con temperatura. Centraremos nuestra atención en los modos TO_4 ($\sim 550 \text{ cm}^{-1}$) de primer orden como indicativos del estado ferroeléctrico de la superred. Su presencia en el espectro Raman es debida a la presencia del orden ferroeléctrico, y desaparece al aumentar la temperatura, como se evidencia en ambas figuras 4.27 y en el acercamiento de la figura 4.28(b), siendo esto una prueba de la transición de fase [193]. Siguiendo la explicación detallada en la sección precedente (§4.4), esto se debe a la reducción de la simetría que acompaña la transición ferroeléctrica, y la recuperación de la simetría de inversión existente en la fase paraeléctrica (por encima de T_c) en la cual los modos de Raman de primer orden son prohibidos.

Por otro lado, y lo que será la principal motivación de esta sección, en las figuras 4.27 son claramente observables los picos del doblete proveniente de los fonones acústicos longitudinales replegados, remarcados en las figuras (FA-phonons). Como se puede ver en estas figuras, el doblete acústico observable a bajas temperaturas también *decrece* en intensidad al aumentar la temperatura evidenciando por lo tanto un comportamiento anómalo. Esto es más evidente en la figura 4.28(a), en la que se muestra un acercamiento de esta región por ejemplo para la SL ($\text{BTO}_2/\text{STO}_{13}$) $\times 20$ mostrada en la Fig.4.27(a). Las intensidades se encuentran corregidas por el factor de Bose, $n(\omega) + 1 = [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]^{-1}$. La reducción de intensidad con T contrasta fuertemente con lo que sucede en las clásicas superredes semiconductoras, sistemas en los cuales el replegamiento de las vibraciones acústicas (FA-phonons) ha sido principalmente estudiado. En estos sistemas se observa un aumento en la intensidad de los fonones acústicos replegados al incrementar la temperatura, como resultado principalmente del factor de población fonónica dado por el factor de Bose. En la figura 4.29 se ilustra el comportamiento medido para una SL “clásica” constituida por semiconductores de la familia III-V. Esta superred de calidad óptima [72] es

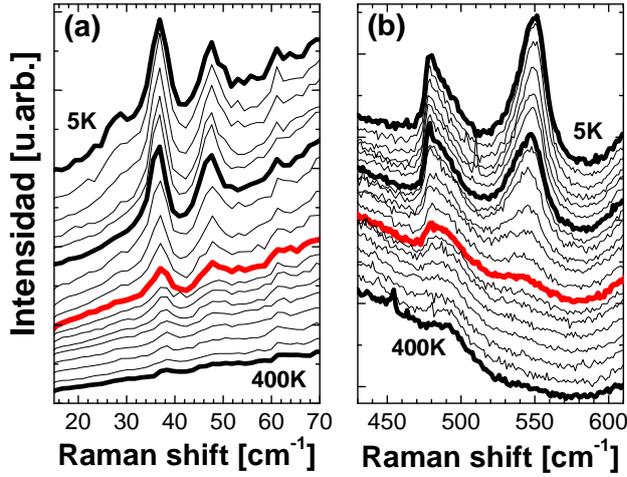


Figura 4.28: Variación con temperatura de los picos Raman correspondiente a la SL $(\text{BTO}_2/\text{STO}_{13}) \times 20$ cuyo espectro completo se muestra en Fig.4.27(a). (a) Acercamiento de la región que comprende el doblete acústico (FA-phonons). La intensidades se muestran corregidas por el factor de Bose. Su intensidad *decrece* al incrementar la temperatura. (b) Región del modo vibracional óptico TO_4 de primer orden. A partir de la evolución de su intensidad con la temperatura se deduce una $T_c \simeq 200 \text{ K}$.

de la forma $[(\text{AlAs})_{14}/(\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As})_4] \times 24$ crecida sobre un sustrato de GaAs (001). En superredes semiconductoras de este tipo y calidad es posible la observación de múltiples dobletes de centro de zona (hasta 7 órdenes) [36]. Hemos mencionado, que la presencia de los dobletes está relacionado con la periodicidad de la superred. En particular la presencia de múltiples órdenes en los dobletes está relacionado adicionalmente con la calidad de las interfaces de las muestras, es decir de cuan abruptas son [128, 144]. Esto se entiende analizando la ec.4.43: la constante fotoelástica puede ser desarrollada en componentes de Fourier de la forma $p(z) = \sum_n P_n e^{inGz}$, donde $G = \frac{2\pi}{d_{SL}}$ corresponde al vector recíproco de la superred, y $n \in \mathbb{N}$ [128]. El “redondeo” de las interfaces implica también un redondeo en la constante fotoelástica $p(z)$ a lo largo de la estructura periódica, de manera que menos componentes de Fourier (nG , $n = 1, 2, \dots$) de $p(z)$ intervienen significativamente en el proceso de dispersión, haciendo que sólo se hagan visibles los primeros mini-gaps. Por el contrario, cuanto más abruptas y definidas son las interfaces, más componentes P_n intervienen, dando lugar a la observación más intensa de los dobletes correspondientes a mini-gaps de centro de zona de ordenes superiores.

En la figura se muestra la evolución con temperatura para los tres primeros, centrados respectivamente en $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$, y $\sim 56 \text{ cm}^{-1}$, desde 5 K a 295 K . Claramente todos los picos aumentan su intensidad al incrementar la temperatura. En la figura interior, se muestra un acercamiento de la región de los dos primeros dobletes, habiendo corregido la intensidad descontando el factor de Bose. Como se puede ver, los picos mantienen básicamente su intensidad a lo largo de toda la evolución, corroborando que la variación de la intensidad Raman con temperatura está dado esencialmente por este factor de poblamiento en este tipo de muestras. Esto es *absolutamente contrastante* a lo observado en la superestructuras de óxidos ferroeléctricos, como bien se vio en la figura

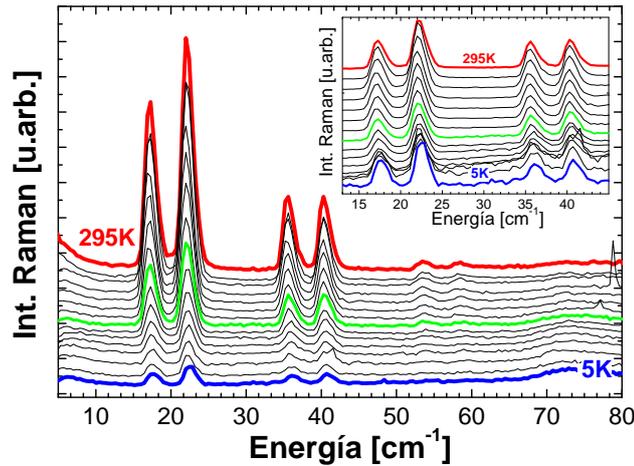


Figura 4.29: Variación con temperatura de los fonones acústicos replegados correspondiente a una superred semiconductora $[(\text{AlAs})_{14}/(\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As})_4] \times 24$ crecida sobre GaAs (001). En el rango mostrado se observan tres dobletes en $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$, y $\sim 56 \text{ cm}^{-1}$, y corresponden respectivamente a los primeros tres dobletes de centro de zona. Se observa que las intensidades de los modos *aumentan* al incrementar la temperatura. **(figura interior)** Mismas intensidades (rango reducido sólo a los primeros dos dobletes), corregidas por el factor de Bose. Las intensidades se mantienen aproximadamente constantes a diferencia de lo observado en la Fig.4.28(a). Los espectros fueron obtenidos bajo excitación visible $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$, lejos de las resonancias electrónicas de la muestra. Notar que los espectros se encuentran desplazados por claridad, y la temperatura disminuye hacia abajo.

4.29.

En la figura 4.30 se muestra la variación de la intensidad de los picos acústicos en función de la temperatura, para la serie de superredes $(\text{BTO}_n/\text{STO}_{13}) \times N$, con $n = 1-8$.¹⁹ Estas intensidades se muestran corregidas por el factor de Bose.

Con temperatura decreciente se puede observar un comportamiento de “activación”, con una temperatura en la que la intensidad aumenta, y que es dependiente del número de celdas unidad n de BaTiO_3 en las capas de las superredes. También se muestran en la figura las temperaturas de Curie (de transición T_c ferroeléctrica), derivadas a partir del comportamiento de los picos TO_4 (como fue mostrado en la Fig. 4.28, y discutido en §4.4). Las T_c se indican mediante las flechas entrecortadas para las diferentes muestras. Es claro y evidente que las T_c tienen un rol importante en el comportamiento observado. También es notable que la intensidad de los picos no se mantiene constante una vez que el orden ferroeléctrico está establecido, sino que decrece cuando $T \rightarrow 0$. Esto es particularmente evidente para las tres muestras con mayor contenido de BaTiO_3 , y que presentan T_c más altas. Es importante remarcar que las propiedades acústicas del BaTiO_3 y del SrTiO_3 quedan esencialmente inalteradas por los pequeños desplazamientos involucrados en la transición de fase.

Las propiedades de simetría asociadas a los fonones acústicos replegados, por otro la-

¹⁹El comportamiento de ambos picos del doblete es idéntica, por lo que se analiza el promedio de sus intensidades.

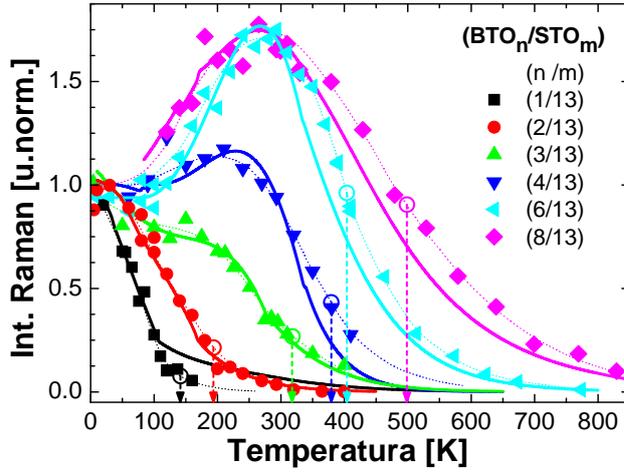


Figura 4.30: Promedio de la intensidad de los picos del doblete acústico, corregida por el factor de Bose, en función de la temperatura, para una serie de superredes ferroeléctricas ($\text{BTO}_n/\text{STO}_{13}$), con n variando entre 1 y 8. Las flechas verticales entrecortadas indican la correspondiente T_c , derivada a partir de la dependencia con temperatura de la intensidad del pico Raman TO_4 . Las curvas punteadas son guías para el ojo, y las curvas llenas corresponden al cálculo realizado a partir del modelo de dispersión mediada por la polarización ferroeléctrica (ver la sec. §4.6.1).

do, *no* cambian en la transición para- a ferro-eléctrica. Por ello es necesario invocar un mecanismo diferente al utilizado para explicar la observación sólo por debajo de T_c de los modos óptico de primer orden, para entender este comportamiento *anómalo* con temperatura de estos dobletes acústicos. A continuación se discute un posible nuevo mecanismo de dispersión Raman debido a fonones acústicos que da cuenta de estas observaciones.

4.6.1. Modelo de dispersión Raman por inducción ferroeléctrica para fonones acústicos

En la Sec. §4.5.4 hemos discutido el modelo fotoelástico, y en particular el mecanismo de potencial de deformación (DP) (ec. 4.45) que describe los procesos usuales de dispersión inelástica de luz por fonones acústicos en superredes semiconductoras [37, 38, 248, 251]. Recordamos que para este mecanismo la modulación de la susceptibilidad debido a las deformaciones generadas por los fonones acústicos se logra a través de la intermediación de los estados electrónicos del material. Ya que los estados electrónicos que determinan la susceptibilidad dieléctrica no son modificados significativamente por la transición ferroeléctrica, esta contribución fotoelástica estándar no debería cambiar en T_C . A raíz de esto, es necesario un mecanismo adicional, con la misma periodicidad de la función fotoelástica $p(z)$, que desaparece por encima de T_c , y que pueda explicar eficientemente las intensas señales Raman provenientes de los fonones acústicos replegados.

Dentro de la teoría macroscópica de dispersión Raman (Sec. §4.5.4) y dentro del modelo fotoelástico dado por ec. (4.44), se propone que el mecanismo inelástico debido a los fonones acústicos sea mediado por la polarización eléctrica P . Por debajo de la T_c se desarrolla en las capas de BaTiO_3 la polarización espontánea P_{BTO} [52], la cual induce un término

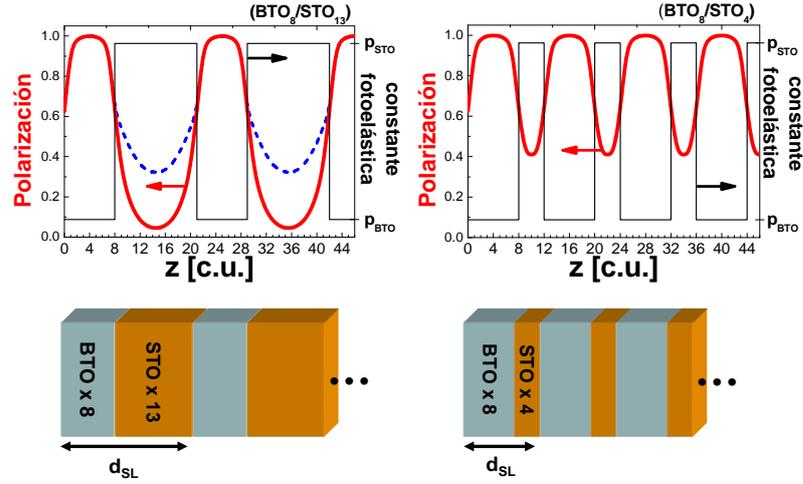


Figura 4.31: Paneles inferiores, esquema de las muestras estudiadas (BTO_n/STO_m), variando n de 1 a 8, y $m = 13$ y 4. Paneles superiores, dependencia espacial a lo largo de la dirección epitaxial z de la constante fotoelástica (trazo fino) y polarización ferroeléctrica por debajo de T_c (trazo grueso). La curva entrecortada indica como cambia la polarización para $T \rightarrow 0$.

correspondiente en las capas paraeléctricas adyacentes de $SrTiO_3$ ($P_{STO} = \chi_{STO} P_{BTO}$). El perfil general de la polarización dependerá de los anchos de cada una de las capas, y de la “penetración” que tenga la polarización del $BaTiO_3$ en las capas del $SrTiO_3$ [48, 50]. De esta forma, como se muestra en la figura 4.31 (curvas gruesas), la polarización P total en la superred tiene la misma periodicidad que la constante fotoelástica $p(z)$ (líneas finas) [48, 50]. Con esto en mente, se propone dentro del marco del modelo macroscópico de dispersión inelástica, una fluctuación de la susceptibilidad $\delta\chi_s(z)$ [ver ec.(4.44)], provocada por los fonones en cada material de la forma

$$\delta\chi_s(z) = \frac{\partial\chi(z)}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial s} \delta s(z), \quad (4.53)$$

donde se define el parámetro que representa este mecanismo como $\pi_p(z) = \frac{\partial\chi(z)}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial s}$. En este mecanismo fotoelástico, representado por la ec.(4.53), el responsable de la modulación temporal de la susceptibilidad es la variación de la polarización ferroeléctrica P de la superred ($\frac{\partial\chi}{\partial P}$). Y esta modulación temporal de P a su vez es originada por las deformaciones (s) de la red debidas a los fonones acústicos ($\frac{\partial P}{\partial s}$).

De forma análoga al caso fotoelástico usual basado en el DP, la intensidad Raman de los fonones acústicos replegados debe consecuentemente ser proporcional al cuadrado de la *modulación espacial* de $\pi_p(z)$, es decir, función de la diferencia $\Delta\pi$ entre las capas de $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$. Reemplazando $\delta\chi_s(z) = \pi_p(z) \delta\sigma(z)$ en la expresión (4.43), la intensidad Raman Stokes se calcula como:

$$I(\omega) \propto \frac{(n_\omega+1)}{\omega} \left| \int E_s^*(z) \pi_p(z) \frac{\partial u(z)}{\partial z} E_i(z) dz \right|^2. \quad (4.54)$$

Dado que el parámetro $\Delta\pi$ depende de la polarización, por encima de la T_c la ausencia de P_{BTO} implica que $\Delta\pi = 0$, por lo que inmediatamente se llega a que la intensidad dispersada inelásticamente por los fonones acústicos replegados debe decaer al incrementar

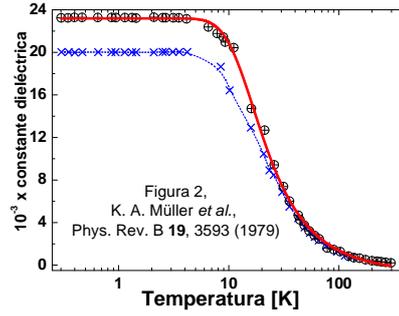


Figura 4.32: Variación con temperatura de la constante dieléctrica del SrTiO₃ masivo y monocristalino, medido por Müller *et al.* y extraído de Ref.[178]. Notar el incremento al bajar la temperatura, y la saturación de la susceptibilidad a la que llega para $T \rightarrow 0$. Los datos (\oplus) y (\times) corresponden a dos monocristales diferentes.

la temperatura, y desaparecer durante la transición de fase, como se observa experimentalmente en la figura 4.30 para la serie de SL's con T_c 's que varían de $\sim 140 K$ hasta $\sim 500 K$.

Ante la reducción de la temperatura, la polarización inducida en las capas de SrTiO₃ se ve incrementada, como consecuencia de la amplificación de la susceptibilidad cuando $T \rightarrow 0$. La susceptibilidad medida por Müller *et al.* [178] en monocristales de SrTiO₃ se reproduce en la figura 4.32, donde claramente se observa el comportamiento del material paraeléctrico masivo (bulk) *aumentando* al bajar la temperatura, y llegando a un estado de saturación de la susceptibilidad a muy bajas temperaturas.

Este incremento en la polarización de las capas de SrTiO₃ resulta en una *reducción* de la modulación espacial de P , y consecuentemente de $\Delta\pi$, como se esquematiza en la figura 4.31 (izq. arriba) mediante la curva gruesa entrecortada. Siguiendo el modelo propuesto, esto lleva a un decrecimiento de la intensidad Raman cuando $T \rightarrow 0$, hecho que concuerda con lo observado experimentalmente [ver Fig.4.30].

Para analizar cuantitativamente estas ideas fueron realizados cálculos de la intensidad Raman dispersada siguiendo el modelo propuesto, utilizando la expresión dada por la ec. (4.54). Para ello hemos supuesto primeramente, que la modulación de la susceptibilidad debido al strain, mediada por la polarización ferroeléctrica es proporcional a P , es decir $\pi_P(z) \propto P$ [265]. En segunda instancia, se obtiene la polarización en las capas de BaTiO₃ (P_{BTO}) para cada muestra, a partir de la intensidad Raman de los modos ópticos TO₄, la cual es proporcional a P^2 [193, 204, 265, 266]. En tercer instancia, la susceptibilidad χ_{STO} de las capas de SrTiO₃ es considerada la misma para todas las muestras, y siguiendo una dependencia en temperatura de la forma mostrada en la figura 4.32 dada en Ref.[178] (es decir, creciendo a medida que disminuye la temperatura, y saturando para $T \rightarrow 0$). Y por último, habiendo fijado y determinado todas estas dependencias con temperatura, dejamos como único parámetro ajustable una constante α , que relaciona las magnitudes de $\pi_P(z)$ en las capas de BaTiO₃ y SrTiO₃. En resumen, la constante que hace de mediadora en la interacción del strain acústico y la polarización ferroeléctrica en el proceso inelástico, se

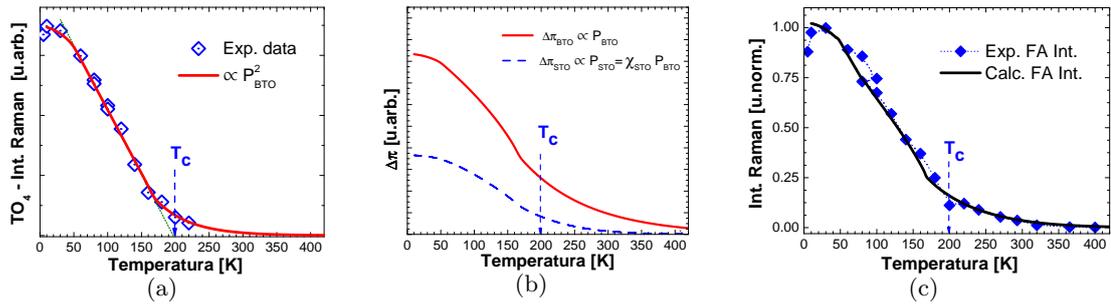


Figura 4.33: (a) Variación con temperatura de la intensidad Raman del modo TO_4 . La curva continua corresponde al ajuste utilizado para definir el cuadrado de la polarización en las capas de $BaTiO_3$ (P_{BTO}^2). Del ajuste realizado en la región de comportamiento lineal (recta entrecortada) se extrae $T_c \approx 200 K$. (b) Valores de $\pi_P(T)$ utilizado para las respectivas capas. (c) Variación con temperatura de la intensidad Raman experimental del doblete acústico. La curva corresponde al cálculo realizado mediante el modelo presentado en Sec. §4.6.1.

considera como

$$\pi_P(z) \propto \begin{cases} P_{BTO}(T) & \text{en las capas de } BaTiO_3 \\ \xi \chi_{STO}(T) P_{BTO}(T) & \text{en las capas de } SrTiO_3 \end{cases} \quad (4.55)$$

En la figura 4.33 se ejemplifica el procedimiento para el caso de la superred $(BTO_2/STO_{13}) \times 20$. En la (a) se muestra la intensidad de los picos Raman de primer orden TO_4 [mostrado en la Fig. 4.27(a)], en función de la temperatura. A partir de un ajuste en la región lineal (ver recta entrecortada) se extrae una $T_c \approx 200 K$. El cuadrado de la polarización (P_{BTO}^2) en las capas de $BaTiO_3$ es deducido a partir del ajuste de esta variación de intensidad. P_{BTO} se muestra mediante una curva gruesa en la figura 4.33(b), y según lo expuesto previamente en ec.(4.55), esta curva es proporcional a $\pi_P(z)$ en estas capas. El correspondiente $\pi_P(z)$ en las capas de $SrTiO_3$, se muestra en esta figura con trazo entrecortado. Finalmente en la figura 4.33(c), se compara la intensidad experimental (\blacklozenge) de los fonones replegados con el resultado de cálculo (curva gruesa). Procediendo en forma análoga, se realizan los cálculos para el set completo de superredes con $m = 13$ $[(BTO_n/STO_{13}) \times N]$ y $n = 1-8$. Los resultados se muestran con curvas gruesas en la figura 4.30. Claramente proveen una razonable explicación de los datos experimentales con una mínima cantidad de suposiciones y de parámetros ajustables. Los valores utilizados para la constante de proporcionalidad ξ en el cálculo de las curvas se encuentran todas en el rango entre 0.75 y 1. Siendo ξ relativamente constante, le otorga al modelo una consistencia adicional.

Si el modelo propuesto es consistente, es de esperar que la intensidad de los modos acústicos disminuya al achicarse m (espesor en *c.u.* de $SrTiO_3$). En efecto, como se ilustra en el la figura 4.31 (paneles superiores), la diferencia en la polarización entre las capas de $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$ es menor cuando las capas de STO son más angostas [48, 50]. Por lo tanto una disminución en m conduce a una modulación espacial de $\Delta\pi_P(z)$ más débil. El

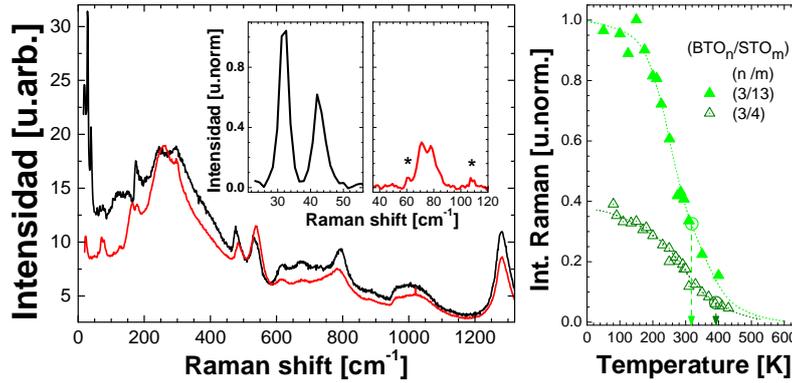


Figura 4.34: **Izq.:** comparación de los espectros Raman correspondientes a dos superredes con mismo espesor de BaTiO₃ ($n = 3$), pero diferentes espesores de SrTiO₃ ($m = 4, 13$), adquiridos a $T \simeq 200$ K. Notar el marcado contraste en intensidades provenientes de los fonones acústicos (FA) replegados (figuras interiores). **Der.:** Dependencia con temperatura de las intensidad de los FA. Notar que mientras la T_c (indicada con flechas verticales y derivada de la evolución de la intensidad de los modos TO₄) es mayor para $m = 4$ por el mayor acople dipolar entre capas de BaTiO₃, la intensidad es menor ($\approx 40\%$) que para $m = 13$, debido a la menor modulación de la polarización P (ver panel superior de Fig.4.31)

comportamiento observado experimentalmente es consistente con el modelo, al comparar ambas series con $m = 13$ y $m = 4$. Esto se ilustra en la figura 4.34, donde se compara el caso para $n = 3$. En el panel de la izquierda se muestran los espectros Raman UV en el rango completo para una temperatura ($T \sim 200$ K) a la cual ambas muestras se encuentran por debajo de su respectiva T_c . Los espectros se muestran normalizados por el respectivo número total de celdas unidad de BaTiO₃. En la figura interior se muestran los dobletes de los fonones acústicos replegados descontando el factor de Bose. Los (*) indican líneas espúreas, que no son propias del espectro. En el panel de la derecha, se muestra la evolución de la intensidad de los picos acústicos en función de la temperatura. Es notable, que para $m = 4$ las señales de los FA son un $\approx 40\%$ de aquellas observadas en la muestra con $m = 13$. Otra observación complementaria es que en las muestras con espesor menor de SrTiO₃ ($m = 4$), no fue posible distinguir por encima del ruido señales provenientes de FA en las superredes con $n = 1$ y 2 (superred con una y dos celdas unidad de BaTiO₃ por período) que sí fueran obtenidas para $m = 13$.

Por último, en este modelo la variación de $\pi_p(z)$ es mucho más “redondeada” en comparación con $p(z)$, como se esquematiza en la Fig.4.31 (paneles superiores). Esto implica que la componente predominante de $\Delta\pi_p(z)$ corresponde al primer vector recíproco de la red $G = \frac{2\pi}{d_{SL}}$. Esto es una posible explicación por la que en los experimentos únicamente hemos observado sólo el primer doblete de fonones replegados en todas las superredes ferroeléctricas estudiadas.

4.7. Conclusiones parciales

En la última parte de este capítulo se ha mostrado un estudio riguroso de la región acústica de los espectros Raman ultravioleta de nanoestructuras, que comprenden principalmente superredes, de materiales ferroeléctricos crecidas por reactive-MBE. En primer lugar se ha evidenciado experimentalmente la presencia de fonones acústicos replegados en las superredes. Este plegamiento en la dispersión de las ramas acústicas surge como consecuencia de la nueva periodicidad impuesta por la superred, y se refleja en los espectros Raman por la aparición de “dobletes acústicos”. La observación por primera vez de estos dobles en estas superredes ferroeléctricas es un indicativo más de la excelente calidad y muy buena periodicidad. Una propiedad asociada al plegamiento de las ramas acústicas es la aparición de mini-gaps o franjas prohibidas en el centro y en el borde de la zona reducida de Brillouin. Estos mini-gaps, que surgen como consecuencia de la relación de impedancias entre los materiales de la superred, corresponden a bandas energéticas en las que la propagación de las ondas acústicas está prohibida, y que actúan por lo tanto como un reflector distribuido de Bragg (DBR) acústico de alta calidad, y que sirve de base en principio para el desarrollo de diversos dispositivos que actúan en esta región de hiper-sonido de THz. El ancho de la banda depende principalmente de esta relación de impedancias.

Mediante un estudio sistemático de los dobles acústicos de las superredes utilizando la espectroscopía Raman UV de alta resolución, se ha demostrado la superioridad en gran medida de estos óxidos ferroeléctricos en comparación con los materiales semiconductores utilizados hasta la fecha. El contraste de impedancias en estos óxidos es mayor, dando lugar así a un ancho de los mini-gaps significativamente mayor, y con reflectividades superiores con igual cantidad de períodos en la superred. A partir del análisis fueron derivadas las velocidades efectivas en cada uno de los materiales que comprenden las estructuras, parámetros importantes en el diseño de estos dispositivos.

Los modelos utilizados para confrontar y explicar los resultados, que suponen un continuo elástico, resultaron funcionar sorprendentemente bien pese a que en algunas muestras los espesores eran de tan sólo algunas monocapas atómicas. Se realizaron experimentos Raman tanto en geometría de back-scattering como en forward-scattering, teniendo acceso directamente a los estados vibracionales del centro de la zona de Brillouin, y determinando por primera vez en forma directa el ancho del mini-gap en estas estructuras ferroeléctricas.

En la búsqueda de un acoplamiento entre la polarización ferroeléctrica y el hiper-sonido en estas muestras se realizaron experimentos Raman UV variando la temperatura en un rango muy amplio desde 4 K a $\sim 900\text{ K}$, analizando detalladamente el doblete de la región acústica. La intensidad de los picos del doblete, en lugar de seguir una evolución en intensidad aproximadamente constante con T , como es de esperar en los mecanismos usuales de dispersión inelástica de luz por fonones acústicos, muestra un comportamiento anómalo. La intensidad Raman de los dobles *decrece* con la temperatura, y este decrecimiento tiene una relación evidente con la temperatura de transición ferroeléctrica (T_c). Para explicar este comportamiento anómalo, se propuso un nuevo mecanismo por el cual la dispersión Raman por fonones acústicos es mediada por la polarización ferroeléctrica de

la estructura. Este modelo planteado provee una explicación muy razonable de los resultados experimentales, lo cual refleja un importante acoplamiento entre los grados de libertad electrónicos, la polarización espontánea en la nanoestructura, los fonones acústicos y la luz.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta tesis se estudiaron diferentes formas de amplificar y modificar las principales interacciones involucradas en el proceso fundamental de dispersión Raman debido a fonones: la interacción entre estados fotónicos y las excitaciones electrónicas de los materiales, y la interacción entre los estados electrónicos y las vibraciones. Esto se realizó por un lado modificando los estados fotónicos utilizando microcavidades ópticas semiconductoras, las cuales permiten confinar y amplificar la intensidad del campo eléctrico en el interior de la cavidad, aumentando de esta manera la interacción entre la luz y el medio material fuertemente. Y por otro lado, se buscó modificar los estados vibracionales y el acoplamiento de estos con la luz y las cargas mediante el diseño específico de dispositivos acústicos crecidos con materiales ferroeléctricos.

En primer lugar se estudió el proceso de dispersión Raman en microcavidades ópticas semiconductoras en el régimen de acoplamiento “fuerte”, es decir, en el caso en que el modo fotónico de cavidad se sintoniza en cercanías de las resonancias excitónicas del medio ubicado en el interior de la cavidad (p.ej. de pozos cuánticos). El proceso de dispersión inelástica de luz es conceptualmente diferente en este caso (respecto del caso sin confinamiento óptico), ya que el incremento significativo de la interacción radiación–materia impide el tratamiento perturbativo de este acoplamiento y debe ser considerado exactamente. La consecuencia es que los estados que intervienen en el proceso de dispersión no son fotones y excitones por separado, sino que son nuevos estados mixtos fotón–excitón denominados polaritones.

Los experimentos de espectroscopía Raman debido a fonones ópticos fueron realizados en resonancia saliente con estos estados polaritónicos, variando la interacción entre fotones y excitones de manera de sintonizar continuamente el carácter de los polaritones desde muy fotónico a muy excitónico, y regulando así su acoplamiento con fonones. Modificando el peso de cada componente polaritónica, demostramos que el máximo del acoplamiento ocurre en cercanías de la situación en la que el polaritón es mitad fotón y mitad excitón. Esto se entiende, por un lado teniendo en cuenta que la interacción del polaritón con los fonones se produce a través de su parte excitónica, por lo que el proceso inelástico se ve favorecido cuando la componente excitónica del polaritón es grande. Y por otro lado, teniendo en cuenta que el polaritón dispersado puede ser detectado únicamente cuando

es transmitido hacia el exterior de la muestra. Ya que esto ocurre a través de la componente fotónica del estado polaritónico final, el proceso Raman es igualmente favorecido cuando esta componente también es grande. De esta manera la eficiencia del proceso de dispersión Raman mediado por polaritones es máxima cuando se encuentra el compromiso entre ambas situaciones, es decir cuando ambas componentes son esencialmente iguales. Esto es contrario a lo que ocurre en el caso usual en semiconductores sin confinamiento óptico, en donde el máximo de la eficiencia ocurre exactamente en la energía del excitón, y demuestra fehacientemente la participación de los estados polaritónicos en el proceso. Los resultados experimentales son confrontados con un modelo sencillo desarrollado para describir el proceso Raman, el cual da cuenta de los principales rasgos de las observaciones en forma cualitativa. El proceso de dispersión Raman, siendo un proceso inherentemente coherente, es muy sensible a los efectos de amortiguamiento de los estados resonantes intermedios. La comparación del modelo sencillo, que no considera las vidas medias polaritónicas, permite analizar la influencia sobre los espectros Raman de estos mecanismos de relajación, los cuales son puestos en evidencia. Ante la necesidad de incluir los efectos de amortiguamiento en la teoría, se desarrolló una extensión del modelo simple, incluyendo las vidas medias de las componentes fotónica y excitónica en forma fenomenológica, lo cual permite reproducir cuantitativamente tanto los perfiles de resonancia del proceso de dispersión como la amplificación Raman resonante.

El carácter mixto de los polaritones conduce a una importante amplificación de la eficiencia del proceso Raman debido a fonones ya que se combinan los efectos de resonancia óptica derivados de la amplificación del campo eléctrico de la luz en el interior de la cavidad y los efectos de la resonancia electrónica otorgado por su componente excitónica. En este aspecto, se estudiaron por primera vez las vibraciones ópticas confinadas en pozos cuánticos aislados, crecidos en el interior de una microcavidad óptica que presenta acoplamiento fuerte fotón–excitón. El detalle obtenido por la amplificación permite la observación de varios órdenes de confinamiento de los fonones. Y un análisis de los mismos permitieron investigar los principales mecanismos (segregación e interdifusión) pertinentes en el proceso de crecimiento por depósito de haces moleculares (MBE) de estas muestras, estableciendo perfiles composicionales que actúan como potencial efectivo de confinamiento de los fonones ópticos.

En segundo lugar se estudiaron por primera vez nanoestructuras crecidas por depósito de haces moleculares reactivos con materiales óxidos ferroeléctricos tipo perovskita (p.ej. BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaO), investigado el acoplamiento entre la luz y el hipersonido (en el rango de los THz), con el objetivo de utilizar estas estructuras y materiales en la concepción de sistemas que permiten modificar los estados fonónicos en su distribución espectral y espacial, y con ello su interacción con los grados de libertad fotónicos, de polarización y de carga. La magnitud de los gaps electrónicos de estos óxidos (~ 3 a 6 eV) y con ello su alta transparencia a la luz en el rango visible y la gran penetración de la luz, sumado a los reducidos tamaños de la muestras, conducen a una muy baja eficiencia Raman, impidiendo distinguir señales provenientes de las muestras por sobre las señales abrumadoras de los sustratos. Para sobrepasar este impedimento, los estudios se

realizaron mediante espectroscopía Raman de ultravioleta (UV). La excitación mediante luz UV, al encontrarse levemente por encima de los gaps electrónicos de los materiales disminuye la penetración de la luz, y en conjunto con posibles efectos resonantes permite aumentar la intensidad de luz dispersada inelásticamente de manera de poder detectar las señales vibracionales provenientes de las muestras. Esta técnica ha sido desarrollada, implementada y optimizada para realizar experimentos variando la temperatura en un rango amplio desde los 4 K a los 900 K , y con alta resolución de manera de poder distinguir espectralmente estructuras a muy bajas energías ($\lesssim 10\text{ cm}^{-1}$) respecto de las energías de excitación del láser. Mediante esta técnica hemos podido analizar espectralmente señales Raman que provienen de muestras tan delgadas como $\sim 24\text{ nm}$. Se demostró que estos óxidos tienen propiedades acústicas en muchos aspectos superiores a los exhibidos por los materiales semiconductores utilizados hasta ahora en el diseño y fabricación de dispositivos acústicos. En particular el contraste de impedancias acústicas en estos óxidos es mayor, posibilitando la concepción de reflectores acústicos de Bragg con un ancho de banda significativamente mayor, y con reflectividades superiores con igual cantidad de períodos en la superred. Estas propiedades fueron caracterizadas, estableciendo las velocidades efectivas en cada material, y confrontando los resultados experimentales con modelos elásticos macroscópicos. Estos modelos describen muy bien las observaciones, pese a que algunas muestras presentan capas de sólo algunas celdas unidad. Se estudiaron los efectos de tamaño sobre la ferroelectricidad en estas superredes $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ al reducir los espesores a la escala nanométrica, evidenciando experimentalmente la importancia de las condiciones de contorno tanto mecánicas como electrostáticas impuestas por el contacto del material ferroeléctrico (BaTiO_3) con el material altamente polarizable (SrTiO_3). En este aspecto es esencial la commensurabilidad de las muestras lograda por el crecimiento epitaxial, asociado a las tensiones compresibles sobre las capas de BaTiO_3 y la alta polarizabilidad del SrTiO_3 , las cuales producen un incremento en la temperatura de Curie (T_c) y en la magnitud de la polarización ferroeléctrica. Esto permite, variando los espesores relativos de las capas de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ y las tensiones impuestas por el sustrato, sintonizar la T_c en un rango amplio de los ~ 150 a los 630 K .

Por último se hizo principal énfasis en el estudio del proceso por el cual las vibraciones acústicas se acoplan con la luz en estas nanoestructuras ferroeléctricas. Se demuestra que este proceso es conceptualmente diferente al caso de materiales sin propiedades ferroeléctricas. En este caso el mecanismo no ocurre a través de la interacción de potencial deformación (como es el caso usual en semiconductores y aislantes), sino que se realiza en forma indirecta a través de la modulación de la polarización generada por las distorsiones de la red provocadas por las vibraciones. Este novedoso mecanismo que acopla luz, carga y vibraciones se estudió detalladamente realizando mediciones de dispersión Raman ultravioleta en función de temperatura, y fue complementado proponiendo un modelo que da una explicación muy razonable de las observaciones experimentales.

Bibliografía

- [1] C. Weisbuch, M. Nishio, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3314, (1992). Observation of the Coupled Exciton-Photon Mode Splitting in a Semiconductor Quantum Microcavity.
- [2] H. Deng, D. Press, S. Götzinger, G. S. Solomon, R. Hey, K. H. Ploog, and Y. Yamamoto. *Phys. Rev. Lett.*, **443**, 409, (2006). Bose-Einstein condensation of exciton polaritons.
- [3] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymáńska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and Le Si Dang. *Nature*, **443**, 409, (2006). Bose-Einstein condensation of exciton polaritons.
- [4] R. Balili, V. Hartwell, D. Snoke, L. Pfeiffer, and K. West. *Science*, **316**, 1007, (2007). Bose-Einstein Condensation of Microcavity Polaritons in a Trap.
- [5] J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymáńska, and P. B. Littlewood. *arXiv:cond-mat/0702166v1*, (7 Feb 2007). Collective coherence in planar semiconductor microcavities.
- [6] B. Sermage, S. Long, I. Abram, J. Y. Marzin, J. Bloch, R. Planel, and V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. B*, **53**, 16516, (1996). Time-resolved spontaneous emission of excitons in a microcavity: Behavior of the individual exciton-photon mixed states.
- [7] L. S. Dang, D. Heger, R. André, F. Bœuf, and R. Romestain. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3920, (1998). Stimulation of Polariton Photoluminescence in Semiconductor Microcavity.
- [8] P. Senellart and J. Bloch. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1233, (1999). Nonlinear Emission of Microcavity Polaritons in the Low Density Regime.
- [9] *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, S279-S434, (2003). Special issue on microcavities. J. J. Baumberg and L. Viña, guest editors.
- [10] M. M. de Lima Jr., M. van der Poel, P. V. Santos, and J. M. Hvam. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 45326, (2007). Phonon-Induced Polariton Superlattices.
- [11] A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3764, (1995). Raman Scattering Enhancement by Optical Confinement in a Semiconductor Planar Microcavity.
- [12] A. Fainstein and B. Jusserand. *Phys. Rev. B*, **57**, 2402, (1998). Performance of semiconductor microcavities for Raman-scattering enhancement.
- [13] A. Fainstein, M. Trigo, D. Oliva, B. Jusserand, T. Freixanet, and V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3411, (2001). Standing Optical Phonons in Finite Semiconductor Superlattices Studied by Resonant Raman Scattering in a Double Microcavity.

- [14] M. Trigo, A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. B*, **66**, 125311, (2002). Finit-size effects on acoustic phonons in GaAs/AlAs superlattices.
- [15] M. Cardona. Resonance phenomena. In M. Cardona, editor, *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation*, volume 50 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [16] A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1576, (1997). Cavity-Polariton Mediated Resonant Raman Scattering.
- [17] W. R. Tribe, D. Baxter, M. S. Skolnick, D. J. Mowbray, T. A. Fisher, and J. S. Roberts. *Phys. Rev. B*, **56**, 12429, (1997). In- and out-going resonant Raman scattering from the cavity polaritons of semiconductor quantum microcavities.
- [18] A. Fainstein, B. Jusserand, and R. André. *Phys. Rev. B*, **57**, R9439, (1998). Polariton effects on first-order Raman scattering in II-VI microcavities.
- [19] R. M. Stevenson, V.N. Astratov, M. S. Skolnick, J. S. Roberts, and G. Hill. *Phys. Rev. B*, **67**, 081301(R), (2003). Uncoupled excitons in semiconductor microcavities detected in resonant Raman scattering.
- [20] C. Weisbuch and R. G. Ulbrich. Resonant light scattering mediated by excitonic polaritons in semiconductors. In M. Cardona and G. Güntherodt, editors, *Light Scattering in Solids III: Recent Results*, volume 51 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [21] R. Merlin. *Solid State Commun.*, **102**, 207, (1997). Generating coherent THz phonons with light pulses.
- [22] A. Bartels, T. Dekorsy, H. Kurz, and K. Köhler. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2844, (1998). Coherent control of acoustic phonons in semiconductor superlattices.
- [23] A. Bartels, T. Dekorsy, H. Kurz, and K. Köhler. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1044, (1999). Coherent Zone-Folded Longitudinal Acoustic Phonons in Semiconductor Superlattices: Excitation and Detection.
- [24] Ü. Özgür, C.-W. Lee, and H. O. Everitt. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5604, (2001). Control of Coherent Acoustic Phonons in Semiconductor Quantum Wells.
- [25] K.-H. Lin, C.-M. Lai, C.-C. Pan, J.-I. Chyi, J.-W. Shi, S.-Z. Sun, C.-F. Chang, and C.-K. Sun. *Nature Nanotechnology*, **2**, 704, (2007). Spatial manipulation of nanoacoustic waves with nanoscale spot sizes.
- [26] T. E. Stevens, J. Kuhl, and R. Merlin. *Phys. Rev. B*, **65**, 144304, (2002). Coherent phonon generation and the two stimulated Raman tensors.
- [27] C.-K. Sun, J.-C. Liang, and X.-Y. Yu. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 179, (2000). Coherent Acoustic Phonon Oscillations in Semiconductor Multiple Quantum Wells with Piezoelectric Fields.
- [28] M. F. Pascual Winter, G. Rozas, A. Fainstein, B. Jusserand, B. Perrin, A. Huynh, P. O. Vaccaro, and S. Saravanan. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 265501, (2007). Selective Optical Generation of Coherent Acoustic Nanocavity Modes.

- [29] G. C. Cho T. Dekorsy and H. Kurz. Coherent phonons in condensed matter. In M. Cardona and G. Güntherodt, editors, *Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons*, volume 76 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [30] E. B. Tucker. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 547, (1961). Amplification of 9.3-kMc/sec Ultrasonic Pulses by Maser Action in Ruby.
- [31] P. Hu. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 417, (1980). Stimulated Emission of 29-cm-1 Phonons in Ruby.
- [32] J.-Y. Prieur, R. Höhler, J. Joffrin, and M. Devaud. *Europhys. Lett.*, **24**, 409, (1993). Sound Amplification by Stimulated Emission of Radiation in an Amorphous Compound.
- [33] P. A. Fokker, J. I. Dijkhuis, and H. W. de Wijn. *Phys. Rev. B*, **55**, 2925, (1997). Stimulated emission of phonons in an acoustical cavity.
- [34] S. M. Komirenko, K. W. Kim, A. A. Demidenko, V. A. Kochelap, and M. A. Stroschio. *Phys. Rev. B*, **62**, 7459, (2000). Generation and amplification of sub-THz coherent acoustic phonons under the drift of two-dimensional electrons.
- [35] I. Camps, S. S. Makler, H. M. Pastawski, and L. E. F. Foa Torres. *Phys. Rev. B*, **64**, 125311, (2001). GaAs-Al_xGa_{1-x}As double-barrier heterostructure phonon laser: A full quantum treatment.
- [36] G. Rozas, M. F. Pascual Winter, A. Fainstein, B. Jusserand, P. O. Vaccaro, S. Saravanan, and N. Saito. *Phys. Rev. B*, **72**, 035331, (2005). Piezoelectric semiconductor acoustic cavities.
- [37] M. Trigo, A. Bruchhausen, A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 227402, (2002). Confinement of Acoustical Vibrations in a Semiconductor Planar Phonon Cavity.
- [38] P. Lacharmoise, A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3274, (2004). Optical cavity enhancement of light–sound interaction in acoustic phonon cavities.
- [39] J. M. Worlock and M. L. Roukes. *Nature*, **421**, 802, (2003). News and Views: Son et Lumière. Comentario sobre Ref.[37].
- [40] C. H. Ahn, K. M. Rabe, and J.-M. Triscone. *Science*, **303**, 488, (2004). Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures.
- [41] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott. *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 1083, (2005). Physics of thin-film ferroelectric oxides.
- [42] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, and J.-M. Triscone. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **37**, 589, (2007). Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films.
- [43] D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss, and C. Thompson. *Science*, **304**, 1650, (2004). Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films.
- [44] J. Junquera and P. Ghosez. *Nature*, **422**, 506, (2003). Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films.
- [45] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom. *Science*, **306**, 1005, (2004). Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films.

- [46] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom. *Nature*, **430**, 758, (2004). Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃.
- [47] J. B. Neaton and K.M. Rabe. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1586, (2003). Theory of polarization enhancement in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices.
- [48] M. Sepliarsky, S. R. Phillpot, D. Wolf, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni. *J. Appl. Phys.*, **90**, 4509, (2001). Ferroelectric properties of KNbO₃/KTaO₃ superlattices by atomic-level simulation.
- [49] M. Sepliarsky, S. R. Phillpot, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni. *J. Appl. Phys.*, **91**, 3165, (2002). Ferroelectric phase transitions and dynamical behavior in KNbO₃/KTaO₃ superlattices by molecular-dynamics simulation.
- [50] M. Sepliarsky, S. R. Phillpot, D. Wolf, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni. *Phys. Rev. B*, **64**, 060101(R), (2001). Long-ranged ferroelectric interactions in perovskite superlattices.
- [51] M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 137603, (2001). Interface Effects in Ferroelectric PbTiO₃ Ultrathin Films on a Paraelectric Substrate.
- [52] S. Tinte and M. G. Stachiotti. *Phys. Rev. B*, **64**, 235403, (2001). Surface effects and ferroelectric phase transitions in BaTiO₃ ultrathin films.
- [53] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, New York, 3rd. edition, 1999.
- [54] A. López Dávalos and D. Zanette. *Fundamentals of Electromagnetism: Vacuum Electrodynamics, Media, and Relativity*. Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [55] W. Greiner. *Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [56] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer-Verlag, Berlin, 1971.
- [57] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering of light by crystals*. Wiley-Interscience, New York, 1978.
- [58] M. V. Klein. Electronic raman scattering. In M. Cardona, editor, *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, volume 8 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd. edition, 1983.
- [59] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [60] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications*. John Wiley and Sons, New York, Chichester, 1998.
- [61] A. K. Ganguly and J. L. Birman. *Phys. Rev.*, **162**, 806, (1967). Theory of Lattice Raman Scattering in Insulators.
- [62] B. Bendow. Polariton theory of resonance raman scattering in solids. In *Springer tracts in modern physics - Vol.82: Electronic Structure of Nobel Metals and Polariton-Mediated Light Scattering*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.

- [63] A. Messiah. *Quantum Mechanics - Vols. 1 y 2*. North Holland, Amsterdam, 1962.
- [64] A. Galindo and P. Pascual. *Mecánica Cuántica - Tomo 2*. EUDEMA, Madrid, 1989.
- [65] C. V. Raman. *Ind. J. Phys.*, **2**, 387, (1928).
- [66] G. Landsberg and L. Mandelstam. *Naturwiss.*, **16**, 57, (1928).
- [67] Ch. Kittel. *Quantum theory of solids*. Wiley, New York, 1963.
- [68] J. Callaway. *Quantum theory of the solid state*. Academic Press, New York, 1976.
- [69] R. Loudon. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **275**, 218, (1963). Theory of the first-order Raman effect in crystals.
- [70] R. Loudon. *Adv. Phys.*, **13**, 423, (1964). The Raman Effect in Crystals.
- [71] R. Loudon. *Adv. Phys.*, **14**, 621, (1965). erratum: R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).
- [72] Guillermo Rozas. *Dispositivos de fonones acústicos en nanoestructuras semiconductoras piezoeléctricas*. MSc thesis, Instituto Balseiro - Univ. Nac. de Cuyo - CNEA, Bariloche, Argentina, 2005.
- [73] G. Björk, Y. Yamamoto, and H. Heitmann. Spontaneous emission control in semiconductor microcavities. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined Electrons and Photon: New Physics and Applications*, page 467. Plenum Press, New York, London, 1995. Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division.
- [74] S. Semellart. *Étude de l'émission non-linéaire de microcavités à base de semi-conducteurs III-V en régime de couplage fort*. PhD thesis, l'Université Paris 6, Paris, Francia, 2000.
- [75] E. Hecht and A. Zajac. *Optics*. Addison Wesley, Reading, Massachusetts, USA, 1974.
- [76] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, Nueva York, 7th. edition, 1996.
- [77] O. Madelung. Introduction to solid-state theory. In M. Cardona, P. Fulde, and H. J. Queisser, editors, *Springer Series in State Sciences - Vol.2*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981.
- [78] K. Cho. Internal structure of excitons. In K. Cho, editor, *Excitons*, volume 14 of *Topics in Current Physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1979.
- [79] R. J. Elliott. *Phys. Rev.*, **108**, 1384, (1957). Intensity of Optical Absorption by Excitons.
- [80] L. C. Andreani. Optical transitions, excitons and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined Electrons and Photon: New Physics and Applications*, page 57. Plenum Press, New York, London, 1995. Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division.
- [81] A. Cantarero, C. Trallero-Giner, and M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **39**, 8388, (1989). Excitons in one-phonon resonant Raman scattering: Deformation-potential interaction.
- [82] J. M. Raimond and S. Haroche. Atoms in cavities. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined Electrons and Photon: New Physics and Applications*, page 383. Plenum Press, New York, London, 1995. Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division.
- [83] P. R. Cooper and P. Newman. *Phys. Rev. B*, **39**, 7431, (1989). Exciton-polariton dynamics and photoluminescence lines shape in cadmium telluride.

- [84] R. Zeyher, J. L. Birman, and W. Brening. *Phys. Rev. B*, **6**, 4613, (1972). Spatial Dispersion Effects in Resonant Polariton Scattering. I. Additional Boundary Conditions for Polarization Fields.
- [85] P. Yu and F. Evangelisti. *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1642, (1979). Brillouin Scattering Efficiencies of Exciton Polariton and Additional Boundary Conditions in CdS.
- [86] P. Y. Yu. Study of excitons and exciton-phonon interactions y resonant raman and brillouin spectroscopies. In K. Cho, editor, *Excitons*, volume 14 of *Topics in Current Physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1979.
- [87] M. Matsushita and M. Nakayama. *Phys. Rev. B*, **30**, 2074, (1984). Theory of light scattering through exciton-polaritons.
- [88] R. M. Martin and L. M. Falicov. Resonant raman scattering. In M. Cardona, editor, *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, volume 8 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd. edition, 1983.
- [89] A. Pinczuk and E. Burstein. Fundamentals of inelastic light scattering in semiconductors and insulators. In M. Cardona, editor, *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, volume 8 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd. edition, 1983.
- [90] J. J. Hopfield. *Phys. Rev.*, **182**, 945, (1969). Resonant Scattering of Polaritons as Composite Particles.
- [91] B. Bendow and J. L. Birman. *Phys. Rev. B*, **1**, 1678, (1970). Polariton Theory of Resonance Raman Scattering in Insulating Crystals. *Erratum*, *Phys. Rev. B*, **2**, 3443 (1970).
- [92] B. Bendow. *Phys. Rev. B*, **2**, 5051, (1970). Polariton Theory of Raman Scattering in Insulating Crystals. II.
- [93] R. Zeyher, Ch.-S. Ting, and J. L. Birman. *Phys. Rev. B*, **10**, 1725, (1974). Polariton theory of first-order Raman scattering in finite crystals for transparent and absorbing frequency regions.
- [94] M. Matsushita, J. Wicksted, and H. Z. Cummings. *Phys. Rev. B*, **29**, 3362, (1984). Resonant Brillouin scattering in CdS. II. Theory.
- [95] V. A. Kisilev, B. S. Razbirin, and I.Ñ. Uraltsev. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **72**, 161, (1975).
- [96] R. G. Ulbrich and C. Weisbuch. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 865, (1977). Resonant Brillouin Scattering of Excitonic Polaritons in Gallium Arsenide.
- [97] J. Wicksted, M. Matsushita, H. Z. Cummings, T. Shigenari, and X. Z. Lu. *Phys. Rev. B*, **29**, 3350, (1984). Resonant Brillouin scattering in CdS. I. Experiment.
- [98] J. C. Merle, R. Sooryakumar, and M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **30**, 3261, (1984). Resonant Brillouin scattering in cadmium telluride.
- [99] C. Trallero-Giner, A. Cantarero, and M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **40**, 4030, (1989). One-phonon resonant Raman scattering: Fröhlich exciton-phonon interaction.
- [100] F. Ashary and P. Yu. *Solid State Commun.*, **47**, 241, (1983). Polariton luminescence and additional boundary conditions: comparison between theory and experiment.

- [101] In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined Electrons and Photon: New Physics and Applications*. Plenum Press, New York, London, 1995. Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division.
- [102] M. S. Skolnick, T. A. Fisher, and D. M. Whittaker. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 645, (1998). Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures.
- [103] A. I. Tartakovskii, M. Ernarn-Ismail, D. G. Lidzey, M. S. Skolnick, and D. D. C. Bradley. *Phys. Rev. B*, **63**, 121302(R), (2001). Raman scattering in strongly coupled organic semiconductor microcavities.
- [104] S. Jorda. *Phys. Rev. B*, **50**, 18690(R), (1994). Theory of Rabi splitting in cavity-embedded quantum wells.
- [105] S. Jorda. *Phys. Rev. B*, **50**, 2283, (1994). Quantum theory of the interaction of quantum-well excitons with electromagnetic waveguide modes.
- [106] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum Mechanics Vol I y II*. Wiley-Interscience, New York, London, 1977.
- [107] R. André, D. Heger, Le Si Dang, and Y. Merle d'Aubigné. *Journal of Crystal Growth*, **184**, 758, (1998). Spectroscopy of polaritons in CdTe-based microcavities.
- [108] J. L. Birman, R. Zeyher, and W. Brening. *Phys. Rev. B*, **6**, 4617, (1972). Spatial Dispersion effects in resonant polariton scattering. II. Resonant Brillouin Scattering.
- [109] A. Nakamura and C. Weisbuch. *Solid State Commun.*, **32**, 301, (1979). Resonant Raman Scattering by excitonic polaritons in semiconductors.
- [110] J. Menéndez and M. Cardona. *Phys. Rev. Lett*, **51**, 1297, (1983). Interference between Allowed and Forbidden Raman Scattering by Longitudinal-Optical Phonons in GaAs.
- [111] R. P. Stanley, R. Houdré, C. Weisbuch, U. Oesterle, and M. Ilegems. *Phys. Rev. B*, **53**, 10995, (1996). Cavity-polariton photoluminescence in semiconductor microcavities: Experimental evidence.
- [112] A. J. Shields, M. Cardona, R. Nöetzfel, and K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **46**, 10490(R), (1992). Influence of the exciton lifetime on resonant Raman scattering in quantum wells.
- [113] L. M. León Hilario, A. Bruchhausen, A. M. Lobos, and A. A. Aligia. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 176210, (2007). Theory of polariton-mediated Raman scattering in microcavities.
- [114] J. B. Khurgin. *Solid State Commun.*, **117**, 307, (2001). Excitonic radius in the cavity polariton in the regime of very strong coupling.
- [115] G. Panzarini and L. C. Andreani. *Phys. Rev. B*, **52**, 10780, (1995). Double quantum well in a semiconductor microcavity: Tree-oscillator model and ultrafast radiative decay.
- [116] G. Panzarini, L. C. Andreani, A. Armitage, D. Baxter, M. S. Skolnick, V. N. Astratov, J. S. Roberts, A. V. Kavokin, M. R. Vladimirova, and M. A. Kaliteevski. *Phys. Rev. B*, **59**, 5082, (1999). Exciton-light coupling in single and coupled semiconductor microcavities: Polariton dispersion and polarization splitting.
- [117] A. Bruchhausen, A. Fainstein, B. Jusserand, and R. André. *Phys. Rev. B*, **68**, 205326, (2003). Polariton mediated resonant Raman scattering in II-VI microcavities: Exciton lifetime effects.

- [118] W. Heitler. *The quantum theory of radiation*. Clarendon, Oxford, 1954.
- [119] R. Loudon. *The quantum theory of light*. Clarendon, Oxford, 1973.
- [120] V. Weisskopf and E. Wigner. *Zeitschrift für Physik A, Hadrons and Nuclei*, **63**, 54, (1930). Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie.
- [121] V. Weisskopf and E. Wigner. *Zeitschrift für Physik A, Hadrons and Nuclei*, **65**, 18, (1930). Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators.
- [122] M. Shinada and S. Sugano. *J. Phys. Soc. Jap.*, **21**, 1936, (1966). Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I Bound and Unbound Exciton Absorption.
- [123] C. Yi-Ping Chao and S. Lien Chuang. *Phys. Rev. B*, **43**, 6530, (1991). Analytical and numerical solutions for two-dimensional exciton in momentum space.
- [124] G. D. Mahan. *Many particle physics*. Plenum, New York, 1981.
- [125] L. M. León Hilario, A. A. Aligia, A. M. Lobos, and A. Bruchhausen. *Superlattices and Microstructures*, (2007). Polariton-mediated Raman scattering in microcavities: A Green's function approach.
- [126] A. Bruchhausen, L. M. León Hilario, A. A. Aligia, and A. Fainstein. Microcavity exciton-polariton mediated raman scattering: experiment and theory. *unpublished*.
- [127] L. M. León Hilario and A. A. Aligia. *unpublished*.
- [128] B. Jusserand and M. Cardona. Raman spectroscopy of vibrations in superlattices. In M. Cardona and G. Güntherodt, editors, *Light Scattering in Solids V: Superlattices and Other Microstructures*, volume 66 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [129] J. Menéndez. *J. Lumin.*, **44**, 285, (1989). Phonons in GaAs-Al_xGa_{1-x}As superlattices.
- [130] M. Babiker. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, 683, (1986). Long-wavelength polar optical modes in GaAs semiconductor layered structures.
- [131] R. Pérez-Alvarez, F. García-Moliner, V. R. Velasco, and C. Trallero-Giner. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 5389, (1993). Longitudinal polar optical modes in semiconductor quantum wells.
- [132] M. P. Chamberlain, M. Cardona, and B. K. Ridley. *Phys. Rev. B*, **48**, 14356, (1993). Optical modes in GaAs/AlAs superlattices.
- [133] B. Jusserand, F. Alexandre, and G. Le Roux. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 301, (1985). Raman scattering characterization of interface broadening in GaAs/AlAs short period superlattices grown by molecular beam epitaxy.
- [134] B. Jusserand, F. Mollot, J.M. Moison, and G. Le Roux. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 560, (1990). Atomic-scale roughness of GaAs/AlAs interfaces: a Raman scattering study of asymmetrical short-period superlattices.
- [135] A. K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, and K. Ploog. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2111, (1985). Resonance Raman Scattering by Confined LO and TO Phonons in GaAs-AlAs Superlattices.
- [136] A. K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, and K. Ploog. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2115, (1985). Interface Vibrational Modes in GaAs-AlAs Superlattices.

- [137] A. J. Shields, M. Cardona, and K. Eberl. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 412, (1994). Resonant Raman Line Shape of Optic Phonons in GaAs/AlAs Multiple Quantum Wells.
- [138] A. J. Shields, M. P. Chamberlain, M. Cardona, and K. Eberl. *Phys. Rev. B*, **51**, 17728, (1995). Raman scattering due to interface optical phonons in GaAs/AlAs multiple quantum wells.
- [139] F. Comas, R. Pérez-Alvarez, C. Trallero-Giner, and M. Cardona. *Superlattices Microstructures*, **14**, 95, (1993). Polar optical oscillation modes in GaAs-based double heterostructures: long wavelength limit.
- [140] J.M. Nieto and F. Comas. *Physica B*, **388**, 153, (2007). Polar optical phonons in a semiconductor quantum-well: The complete matching problem.
- [141] R. M. Martin and T. C. Damen. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 86, (1971). Breakdown of Selection Rules in Resonance Raman Scattering.
- [142] W. Kauschke, A. K. Sood, M. Cardona, and K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **36**, 1612, (1987). Resonance Raman scattering in GaAs-Al_xGaAs_{1-x}As superlattices: Impurity-induced Fröhlich-interaction scattering.
- [143] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, J. M. Gérard, B. Jusserand, J. Massies, and F. S. Turco-Sandroff. *J. Cryst. Growth*, **111**, 141, (1991). Surface segregation in III-V alloys.
- [144] D. Levi, Shu-Lin Zhang, M. V. Klein, J. Klem, and H. Morkoç. *Phys. Rev. B*, **36**, 8032, (1987). Raman study of the effects of annealing on folded LA and confined LO phonons in GaAs-AlAs superlattices.
- [145] G. S. Spencer, J. Menéndez, L.N. Pfeiffer, and K. W. West. *Phys. Rev. B*, **52**, 8205, (1995). Optical-phonon Raman-scattering study of short-period GaAs superlattices: An examination of interface disorder.
- [146] G. Fasol, M. Tanaka, H. Sakaki, and Y. Horikoshi. *Phys. Rev. B*, **38**, 6056, (1988). Interface roughness and the dispersion of confined LO phonons in GaAs/AlAs quantum wells.
- [147] J. M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Bathe, and M. Van Rompay. *Phys. Rev. B*, **40**, 6149, (1989). Surface segregation of third-column atoms in group III-V arsenide compounds: Ternary alloy and heterostructures.
- [148] W. Grieshaber, J. Cibert, J. A. Gaj, Y. Merle d'Aubigné, and A. Wasiela. *Phys. Rev. B*, **50**, R2011, (1994). Profiles of the normal and inverted semiconductor interfaces: A Zeeman study in asymmetric Cd_{1-y}Zn_yTe/CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe quantum wells.
- [149] W. Grieshaber, A. Haury, J. Cibert, Y. Merle d'Aubigné, A. Wasiela, and J.A. Gaj. *Phys. Rev. B*, **53**, 4891, (1996). Magneto-optic study of the interface in semimagnetic semiconductor heterostructures: Intrinsic effect and interface profile in Cd_{1-x}Mn_xTe.
- [150] A. Seweryn, T. Wojtowicz, G. Karczeski, A. Barcz, and R. Jakiela. *Thin Solid Films*, **367**, 220, (2000). Cation diffusion in MBE-grown VdTe layers.
- [151] Eunsoon Oh, C. Parks, I. Miotkowski, M. Dean Sciacca, A. J. Mayur, and A. K. Ramdas. *Phys. Rev. B*, **48**, 15040, (1993). Optical properties of Mg-based II-VI ternaries and quaternaries: Cd_{1-x}Mg_xTe and Cd_{1-x-y}Mg_xMn_yTe.

- [152] M. Born. *Dynamic der Kristallgitter*. Druck und Verlag, Leipzig, 1915.
- [153] M. Born and K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [154] V. C. Stergiou, N. T. Pelekanos, and Y. S. Raptis. *Phys. Rev. B*, **67**, 165304, (2003). Piezoelectric effect on the optical phonon modes of strained cubic semiconductors: Case of CdTe quantum wells. and references therein.
- [155] J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price, and K. Zanio. *Phys. Rev. B*, **10**, 671, (1974). Lattice dynamics of cadmium telluride.
- [156] A.N. Pandey and K. S. Upadhyaya. *Phys. Status Solidi (b)*, **78**, 399, (1976). Lattice dynamics of BaO.
- [157] F. Rinaldi. *Annual Report: Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE)*. Optoelectronics Department, University of Ulm, Germany, 2002. www-opto.e-technik.uni-ulm.de/forschung/jahresbericht/2002/.
- [158] O. Dehaese, X. Wallart, and F. Molloy. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 52, (1995). Kinetic model of element III segregation during molecular beam epitaxy of III-III8-V semiconductor compounds.
- [159] A. Lemaître, C. Testelin, C. Rigaux, S. Maćkowski, Nguyen The Khoi, J. A. Gaj, G. Karczewski, T. Wojtowicz, and J. Kossut. *Phys. Rev. B*, **57**, 4708, (1998). Characterization of normal and inverted interfaces by the Zeeman effect in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ quantum wells.
- [160] J. Grant, J. Menéndez, L.Ñ. Pfeiffer, K. W. West, E. Molinari, and S. Baroni. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2859, (1991). Cation interdiffusion in GaAs-AlAs superlattices measured with Raman spectroscopy.
- [161] A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, and A. Wasiela. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3777, (2000). Interdiffusion mechanisms in CdTe/CdMgZnTe:N modulation-doped heterostructures.
- [162] D. J. Olego, P. M. Racciah, and J. P. Faurie. *Phys. Rev. B*, **33**, 3819, (1986).
- [163] J. Menéndez, A. Pinczuk, L.P. Valladares, R. D. Feldman, and R. F. Austin. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1101, (1987).
- [164] A. K. Arora, E. K. Suh, A. K. Ramdas, F. A. Chambers, and A. L. Moretti. *Phys. Rev. B*, **36**, 6142, (1987). Confined optical phonons in a GaAs single quantum well in a GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures.
- [165] E.-K. Suh, D. U. Bartholomewa, A. K. Ramdas, S. Rodriguez, S. Venugopalan, L. A. Kolodziejki, and R. L. Gunshor. *Phys. Rev. B*, **36**, 4316, (1987).
- [166] T. Fromherz, F. Hauzenberger, W. Faschinger, M. Helm, P. Juza, H. Sitter, and G. Bauer. *Phys. Rev. B*, **47**, 1998, (1993). Confined transverse-optical phonons in ultrathin CdTe/ZnTe superlattices.
- [167] A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. B*, **53**, R13287, (1996). Raman efficiency in a planar microcavity.
- [168] F. Jona and Shirane G. *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press, New York, 1962.

- [169] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon, Oxford, 1977.
- [170] Z. L. Wang and Z. C. Kang. *Functional and smart materials: structural evolution and structure analysis*. Plenum Press, New York, 1998.
- [171] H.N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes. *Nature*, **433**, 395, (2005). Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices.
- [172] A. A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A. M. Clark, J. Hao, W. Si, and X. X. Xi. *Nature*, **404**, 373, (2000). Soft-mode hardening in SrTiO₃ thin films.
- [173] Y Luspinat, J L Servoin, and F Gervais. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **13**, 3761, (1980). Soft mode spectroscopy in barium titanate.
- [174] C. H. Perry and D. B. Hall. *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 700, (1965). Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO₃.
- [175] Arsen Soukiassian. *Growth of Nanoscale BaTiO₃/SrTiO₃ Superlattices by Molecular-Beam Epitaxy*. PhD thesis, The Pennsylvania State University, USA, Pennsylvania, USA, 2007.
- [176] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [177] W. Zhong and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **53**, 5047, (1996). Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in SrTiO₃ and BaTiO₃.
- [178] K. A. Müller and H. Burkard. *Phys. Rev. B*, **19**, 3593, (1979). SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K.
- [179] N. Sai and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **62**, 13942, (2000). First-principles study of ferroelectric and antiferrodistortive instabilities in tetragonal SrTiO₃.
- [180] A. Tkach, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin. *J. Appl. Phys.*, **97**, 044104, (1999). Lattice dynamics and dielectric response of Mg-doped SrTiO₃ ceramics in a wide frequency range.
- [181] U. Bianchi, W. Kleemann, and J. G. Bednorz. *J. Phys.: Cond. Matter*, **6**, 1229, (1994). Raman scattering of ferroelectric Sr_{1-x}Ca_xTiO₃, x=0.007.
- [182] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y. J. Shan, and T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3540, (1999). Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite.
- [183] T. Shigenari, K. Abe, T. Takemoto, O. Sanaka, T. Akaike, Y. Sakai, and R. Wang. *Phys. Rev. B*, **74**, 174121, (2006). Raman spectra of the ferroelectric phase of SrTi¹⁸O₃: Symmetry and domains below T_c and the origin of the phase transition.
- [184] H. Hasebe and Y. Tsujimi, R. Wang, M. Itoh, and T. Yagi. *Phys. Rev. B*, **68**, 014109, (2003). Dynamical mechanism of the ferroelectric phase transition of SrTi¹⁸O₃ studied by light scattering.
- [185] G. R. Shelton E. N. Bunting and A. S. Creamer. *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 114, (1947).

- [186] J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2289, (1984). $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness.
- [187] P. A. Fleury and J. M. Worlock. *Phys. Rev.*, **174**, 613, (1968). Electric-Field-Induced Raman Scattering in SrTiO_3 and KTaO_3 .
- [188] P. A. Fleury and J. M. Worlock. *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 665, (1967). Electric-Field-Induced Raman Effect in Paraelectric Crystals.
- [189] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Bohmer, , and A. Loidl. *Phys. Rev. B*, **52**, 13159, (1995). Electric-field-dependent dielectric constant and nonlinear susceptibility in SrTiO_3 .
- [190] A. F. Devonshire. *Philos. Mag. (Suppl.)*, **3**, 85, (1954). Theory of ferroelectrics.
- [191] H. Uwe and T. Sakudo. *Phys. Rev. B*, **13**, 271, (1976). Stress-induced ferroelectricity and soft phonon modes in SrTiO_3 .
- [192] D. G. Schlom, J. H. Haeni, J. Lettieri, C. D. Theis, and W. Tian. *Mater. Sci. Eng. B*, **87**, 282, (2001). Oxide nanoengineering using MBE.
- [193] D. A. Tenne, A. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, R. S. Katiyar, A. Cantarero, A. Soukiassian, V. Vaithyanathan, J. H. Haeni, W. Tian, D. G. Schlom, K. J. Choi, D. M. Kim, C. B. Eom, H. P. Sun, X. Q. Pan, Y. L. Li, L. Q. Chen, Q. X. Jia, S. M. Nakhmanson, K. M. Rabe, and X. X. Xi. *Science*, **313**, 1614, (2006). Probing Nanoscale Ferroelectricity by Ultraviolet Raman Spectroscopy.
- [194] A. Soukiassian, W. Tian, D. G. Schlom, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Bruchhausen, A. Fainstein, H. P. Sun, X. Q. Pan, A. Cros, and A. Cantarero. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 42909, (2007). Acoustic Bragg mirrors and cavities made using piezoelectric oxides.
- [195] K. Johnston, X. Y. Huang, J. B. Neaton, and K.M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **71**, 100103, (2005). First-principles study of symmetry lowering and polarization in $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices with in-plane expansion.
- [196] A. V. Bune, V. M. Fridkin, Stephen Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, and A. Zlatkin. *Nature*, **391**, 847, (1999). Two-dimensional ferroelectric films.
- [197] T. Tybell, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 856, (1999). Ferroelectricity in thin perovskite films.
- [198] T. Ostapchuk, J. Petzelt, J. Pokorný V. Železný, A. Pashkin, and I. Drbohlav. *Phys. Rev. B*, **66**, 235406, (2002). Origin of soft-mode stiffening and reduced dielectric response in SrTiO_3 thin films.
- [199] R. S. Katiyar, Y. I. Yuzyuk, R. R. Das, P. Bhattacharya, and V. Gupta. *Ferroelectrics*, **329**, 907, (2005).
- [200] R. R. Das, Y. I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, and R. S. Katiyar. *Phys. Rev. B*, **69**, 132302(BR), (2004). Folded acoustic phonons and soft mode dynamics in $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices.
- [201] H. P. Sun, W. Tian, , X. Q. Pan, J. H. Haeni, and D. G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3298, (2004). Evolution of dislocation arrays in epitaxial BaTiO_3 thin films grown on (100) SrTiO_3 .

- [202] A. Soukiassian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J. H. Haeni and L. Q. Chen and X. X. Xi, D. A. Tenne, H. P. Sun, X. Q. Pan, K. J. Choi, D. M. Kim, C. B. Eom, Y. L. Li, Q. X. Jia, R. S. Katiyar, A. Cros, A. Cantarero, C. Constantin, R. M. Feenstra, M. Bernhagen, P. Reiche, and R. Uecker. Growth of nanoscale BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices by molecular-beam epitaxy. submitted to Journal of Materials Research, 2007.
- [203] W. G. Nilsen and J. G. Skinner. *J. Chem. Phys.*, **48**, 2240, (1968).
- [204] M. DiDomenico Jr., S. H. Wemple, S. P. S. Porto, and R. P. Bauman. *Phys. Rev.*, **174**, 522, (1968). Raman Spectrum of Single-Domain BaTiO₃.
- [205] A. Scalabrini, A. S. Chaves, D. S. Shim, and S. P. S. Porto. *Phys. Stat. Solidi (b)*, **79**, 731, (77). Temperature Dependence of the A₁ and E Optical Phonons in BaTiO₃.
- [206] H. Vogt. Coherent and hyper-raman techniques. In M. Cardona and G. Güntherodt, editors, *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation*, volume 50 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [207] H. Vogt and G. Rossbroich. *Phys. Rev. B*, **24**, 3086, (1981). Accurate determination of the far-infrared dispersion in SrTiO₃ by Hyper-Raman spectroscopy.
- [208] H. Vogt. *Phys. Rev. B*, **38**, 5699, (1988). Hyper-Raman tensor of the zone-center optical phonons in SrTiO₃ and KTaO₃.
- [209] H. Vogt. *Phys. Rev. B*, **51**, 8046, (1995). Refined treatment of the model of linearly coupled anharmonic oscillators and its application to the temperature dependence of the zone-center soft-mode frequencies of KTaO₃ and SrTiO₃.
- [210] S. S. A. Seo, H.N. Lee, and T. W. Noh. *Thin Solid Films*, **486**, 94, (2005). Infrared spectroscopy of CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films, and (BaTiO₃)₅/(SrTiO₃)₅ superlattice grown on SrRuO₃/SrTiO₃(001) substrates.
- [211] J. A. Sanjurjo, R. S. Katiyar, and S. P. Porto. *Phys. Rev. B*, **22**, 2396, (1980). Temperature dependence of dipolar modes in ferroelectric BaTiO₃ by infrared studies.
- [212] M. Cardona. Introduction. In M. Cardona, editor, *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, volume 8 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd. edition, 1983.
- [213] Fainstein and B. Jusserand. Raman scattering in resonant cavities. In M. Cardona and R. Merlin, editors, *Light Scattering in Solids IX: Novel Materials and Techniques*, volume 108 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [214] A. A. Sirenko, I. A. Akimov, J. R. Fox, A. M. Clark, H.-Ch. Li, W. Si, and X. X. Xi. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4500, (1999). Observation of the First-Order Raman Scattering in SrTiO₃ Thin Films.
- [215] D. A. Tenne, X. X. Xi, Y. L. Li, L. Q. Chen, A. Soukiassian, M. H. Zhu, A. R. James, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, and X. Q. Pan. *Phys. Rev. B*, **69**, 174101, (2004). Absence of low-temperature phase transitions in epitaxial BaTiO₃ thin films.
- [216] D. A. Tenne, A. Soukiassian, X. X. Xi, R. Guo H. Choosuwana, and A. S. Bhalla. *J. Appl. Phys.*, **96**, 6597, (2004). Lattice dynamics in Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films studied by Raman spectroscopy.

- [217] D. A. Tenne, A. Soukiassian, X. X. Xi, T. R. Taylor, P. J. Hansen, J. S. Speck, and R. A. York. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4124, (2004). Effect of thermal strain on the ferroelectric phase transition in polycrystalline $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films studied by Raman spectroscopy.
- [218] L. H. Tisinger, R. Liu, J. Kulik, X. Zhang, J. Ramdani, and A. A. Demkov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 53, (2003). Ultraviolet-Raman studies of SrTiO_3 ultrathin films on Si.
- [219] A. B. Shi, W. Z. Shen, and H. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 112910, (2007). Phase transition temperature of SrTiO_3 ultrathin films: An annealing study by ultraviolet Raman spectroscopy.
- [220] A. Bruchhausen, A. Fainstein, A. Soukiassian, D. G. Schlom, X. X. Xi, M. Bernhagen, P. Reiche, and R. Uecker. Ferroelectricity-induced coupling between light and terahertz-frequency acoustic phonons in $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices. submitted to *Phys. Rev. Lett.*, 2007.
- [221] D. A. Tenne, A. Soukiassian, X. X. Xi, H. Choosuwan, R. Guo, and A. S. Bhalla. *Phys. Rev. B*, **70**, 174302, (2004). Lattice dynamics in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ single crystals: A Raman study.
- [222] J. D. Feire and R. S. Katiyar. *Phys. Rev. B*, **37**, 2074, (88). Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO_3 structure.
- [223] W. G. Stirling. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**, 2711, (1972). Neutron inelastic scattering study of the lattice dynamics of strontium titanate: harmonic models.
- [224] G. Shirane, J. D. Axe, J. Harada, and A. Linz. *Phys. Rev. B*, **2**, 3651, (1970). Inelastic Neutron Scattering from Single-Domain BaTiO_3 .
- [225] Ph. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmare, and K. M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **60**, 836, (1999). Lattice dynamics of BaTiO_3 , PbTiO_3 , and PbZrO_3 : A comparative first-principles study.
- [226] Y. I. Yuzyuk, V. A. Alyoshin, I.Ñ. Zakharchenko, E. V. Sviridov, A. Almeida, and M. R. Chaves. *Phys. Rev. B*, **65**, 134107, (2002). Polarization-dependent Raman spectra of heteroepitaxial $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{MgO}$ thin films.
- [227] C. Colvard, T. A. Grant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fisher, H. Morkoc, and A. C. Gossard. *Phys. Rev. B*, **31**, 2080, (1985). Folded acoustic and quantized optic phonons in $(\text{Ga,Al})\text{Al}$ superlattices.
- [228] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. In E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, editors, *Statistical Physics, Part 1*, volume 5 of *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Berlin, 3rd. edition, 1980.
- [229] Supporting Online Material for: D. A. Tenne, *et al.*, *Science*, **313**, 1614 (2006), Ref.[193].
- [230] L. Q. Chen. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32**, 113, (2002). Phase-Field Models for Microstructure Evolution.
- [231] Y. L. Li, S. Y. Hu, Z. K. Liu, and L. Q. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3878, (2001). Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films.
- [232] Y. L. Li, S. Y. Hu, Z. K. Liu, and L. Q. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 427, (2002). Effect of electrical boundary conditions on ferroelectric domain structures in thin films.
- [233] Y. G. Wang, W. L. Zhong, and P. L. Zhang. *Phys. Rev. B*, **51**, 5311, (1995). Surface and size effects on ferroelectric films with domain structures.

- [234] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1988, (1998). Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films.
- [235] N. A. Pertsev, A. K. Tagantsev, and N. Setter. *Phys. Rev. B*, **61**, R825, (2000). Phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO₃ epitaxial thin films.
- [236] Y. L. Li, S. Y. Hu, and L.Q. Chen Z. K. Liu. *Acta Materialia*, **50**, 395, (2002). Effect of substrate constraint on the stability and evolution of ferroelectric domain structures in thin films.
- [237] Y. L. Li, S. Y. Hu, D. Tenne, A. Soukiassian, D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. X. Xi, K. J. Choi, C. B. Eom, A. Saxena, T. Lookman, and Q. X. Jia. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 252904, (2007). Interfacial coherency and ferroelectricity of BaTiO₃/SrTiO₃ superlattice films.
- [238] L. Q. Chen and J. Shen. *Computer Physics Communications*, **108**, 147, (1998). Applications of semi-implicit Fourier-spectral method to phase field equations.
- [239] P. Yeh, A. Yariv, and C.-S. Hong. *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 423, (1976). Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory.
- [240] A. Yariv. *Introduction to optical electronics*. Holt, Rinehart, Winston, New York, 1971.
- [241] N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, and B. Jusserand. *Phys. Rev. B*, **71**, 41305(R), (2005). Phonon Bloch oscillations in acoustic-cavity structures.
- [242] N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, A. Lemaître, and B. Jusserand. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083113, (2006). Nanowave devices for terahertz acoustic phonons.
- [243] N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, C. A. Balseiro, and B. Jusserand. *Phys. Rev. B*, **75**, 024301, (2007). Phonon engineering with acoustic nanocavities: Theoretical considerations on phonon molecules, band structures, and acoustic Bloch oscillations.
- [244] *Physics News Update*, **794**, (September 26, 2006). *Physics Today*, (November 2006). *Pour la Science*, (November 2006). Repercusiones derivadas a partir de Ref.[271].
- [245] S. M. Rytov. *Akust. Zh.*, **2**, 71, (1956). Acoustical properties of a thinly laminated medium.
- [246] S. Adachi. *J. Appl. Phys.*, **58**, R1, (1985). GaAs, AlAs, Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device application.
- [247] Ioffe Institute. *Electronic archive: New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties*. St. Petersburg, Russian Federation. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM>.
- [248] María Florencia Pascual Winter. *Ingeniería de fonones en nanoestructuras semiconductoras*. MSc thesis, Instituto Balseiro - Univ. Nac. de Cuyo - CNEA, Bariloche, Argentina, 2004.
- [249] Mariano Trigo. *Espectroscopía Raman de fonones en microcavidades semiconductoras*. Trabajo Especial, Instituto Balseiro - Univ. Nac. de Cuyo - CNEA, Bariloche, Argentina, 2001.
- [250] Paul D. Lacharmoise. *Confinamiento de luz y sonido en microcavidades semiconductoras*. MSc thesis, Instituto Balseiro - Univ. Nac. de Cuyo - CNEA, Bariloche, Argentina, 2003.
- [251] Norberto Daniel lanzillotti Kimura. *Dispositivos para hipersonido y cavidades acústicas acopladas*. Trabajo Especial, Instituto Balseiro - Univ. Nac. de Cuyo - CNEA, Bariloche, Argentina, 2005.

- [252] J. He, B. Djafari-Rouhani, and J. Sapriel. *Phys. Rev. B*, **37**, 4086, (1988). Theory of light scattering by longitudinal-acoustic phonons in superlattices.
- [253] O. Pilla, V. Lemos, and M. Montagna. *Phys. Rev. B*, **50**, 11845, (1994). Calculation of Raman scattering by acoustic phonons in superlattices.
- [254] M. Giehler, T. Ruf, M. Cardona, and K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **55**, 7724, (1997). Interference effects in acoustic-phonon Raman scattering from GaAs/AlAs mirror-plane superlattices.
- [255] J. Groenen, F. Poinssotte, A. Zwick, C. M. Sotomayor Torres, M. Prunnila, and J. Ahopelto. *Phys. Rev. B*, **77**, 045420, (2008). Inelastic light scattering by longitudinal acoustic phonons in thin silicon layers: from membranes to silicon-on-insulator structures.
- [256] A. J. Moses. *Handbook of Electronic Materials*. IFI/Plenum, New York, 1971.
- [257] J. B. Wachtman Jr. and et al. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **67**, 193, (1963).
- [258] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlessler, P. Günter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu, and X. Wu. *Phys. Rev. B*, **50**, 5941, (1994). Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic, and elasto-optic tensors of BaTiO₃ crystals.
- [259] R. G. Rhodes. *Acta Crystallogr.*, **4**, 105, (1951).
- [260] L. De Caro and L. Tapfer. *Phys. Rev. B*, **48**, 2298, (1993). Elastic lattice deformation of semiconductor heterostructures grown on arbitrarily oriented substrate surfaces.
- [261] L. De Caro and L. Tapfer. *Phys. Rev. B*, **51**, 2298, (1995). Strain and piezoelectric fields in arbitrarily oriented semiconductor heterostructures. I. Multiple quantum wells.
- [262] R. E. Cohen. (2007). First Principles Theories of Piezoelectric Materials. arXiv:cond-mat/0702686.
- [263] R. E. Cohen. *Nature*, **358**, 136, (1992). Origin of ferroelectricity in perovskite oxides.
- [264] A. Chaves, R. S. Katiyar, and S. P. Porto. *Phys. Rev. B*, **10**, 3522, (1970). Coupled modes with A_1 symmetry in tetragonal BaTiO₃.
- [265] V. Dvořák. *Phys. Rev.*, **167**, 525, (1968). Mixing of Acoustic and Soft Modes in Ferroelectric BaTiO₃.
- [266] K. B. Lyons and P. A. Fleury. *Phys. Rev. B*, **17**, 2403, (1978). Light-scattering investigation of the ferroelectric transition in lead germanate.
- [267] G. Rozas *et al.* Comunicación interna. Trabajo en proceso de elaboración. *unpublished*.
- [268] K. Buse, S. Riehemann, S. Loheide, H. Hesse, F. Mersch, and E. Krätzig. *Phys. Status Solidi (a)*, **135**, K87, (1993). Refractive indices of single domain BaTiO₃ for different wavelengths and temperatures.
- [269] P. A. Fleury and P. D. Lazay. *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 665, (1967). Acoustic–Soft-Optic Mode Interactions in Ferroelectric BaTiO₃.
- [270] T. Ishidate and S. Sasaki. *Journal of the Physical Society of Japan*, **56**, 4214, (1987). Coupled Acoustic Modes in Tetragonal BaTiO₃.

-
- [271] A. Huynh, N. D. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, B. Perrin, A. Fainstein, M. F. Pascual-Winter, E. Peronne, and A. Lemaître. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 115502, (2006). Subterahertz Phonon Dynamics in Acoustic Nanocavities.
- [272] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. In E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, editors, *Statistical Physics, Part 1*, volume 5 of *Course of Theoretical Physics*, chapter §102. 3rd. edition.
- [273] Cap. Robert Falcon Scott. *La Epopeya del Capitan Scott, Diario de Viaje*. Ediciones del Tridente, Buenos Aires, 1945.
- [274] Michael Smith. *An Unsung Hero, Tom Crean – Antarctic survivor*. The Collins Press, Cork, 2004.

Apéndice A

Muestras

A.1. Cavidades ópticas de semiconductoras

1) Muestra 79A49: $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ SQW, cavidad λ de GaAs

Cavidad diseñada con $\lambda_o = 845.7 \text{ nm} \equiv 1.466 \text{ eV} \cong E_{x_{1s}}$

Presenta acoplamiento fuerte con: $\Omega_{F-1s} \sim 3.3 \text{ meV} @ T = 77 \text{ K}$

Cavidad de ancho λ	GaAs	2316.94Å
SQW centrado	$\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$	70Å
DBR superior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$22 \times (\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{AlAs})$	$22 \times (700.06\text{Å}/595.56\text{Å})$
DBR inferior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$26 \times (\text{AlAs}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As})$	$26 \times (700.06\text{Å}/595.56\text{Å})$
substrato	GaAs, n-type doped 2×10^{19}	

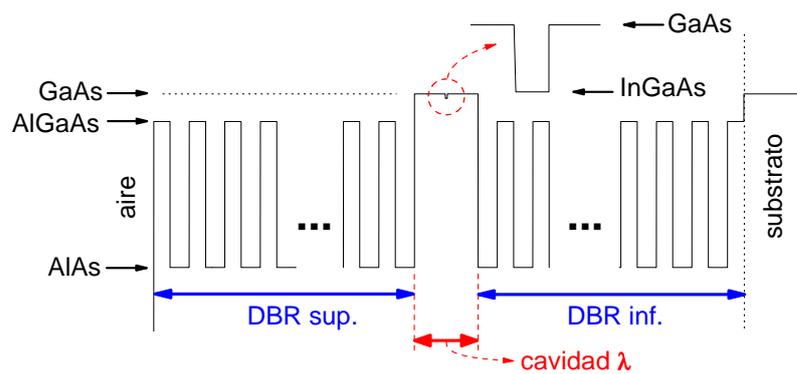


Figura A.1: Esquema del perfil de índices de refracción de la muestra 79A49.

Los índices de refracción (n) utilizados en los cálculos son:

material	GaAs	AlAs	$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$	$\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$
n (@ $\lambda = 845.7 \text{ nm}$)	3.6501	3.0201	3.55	3.6341

2) Muestra COG12: MQW's de GaAs, en cavidad $\lambda/2$ de AlAs optimizada

Cavidad diseñada con $\lambda_o = 772 \text{ nm} \equiv 1.606 \text{ eV} \cong E_{x_{1s}}$

Presenta acoplamiento fuerte con: $\Omega_{F-1s} \sim 14.8 \text{ meV} @ T = 77 \text{ K}$

DBR superior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$16.5 \times (\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{AlAs})$	$16.5 \times (568\text{\AA}/659\text{\AA})$
QW's en el DBR superior	$\text{AlAs}/4 \times (\text{GaAs}/\text{AlAs})/$ $/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	$435.5\text{\AA}/4 \times (70\text{\AA}/30\text{\AA})/$ $/348\text{\AA}$
Cavidad de ancho $\frac{\lambda}{2}$ con QW's de GaAs	$\text{AlAs}/4 \times (\text{GaAs}/\text{AlAs}) / \text{AlAs}$	$425\text{\AA}/4 \times (70\text{\AA}/30\text{\AA})/395\text{\AA}$
QW's en el DBR inferior	$\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/4 \times (\text{GaAs}/\text{AlAs})/$ $/\text{AlAs}$	$348\text{\AA}/4 \times (30\text{\AA}/70\text{\AA})/$ $/435.5\text{\AA}$
DBR inferior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$20 \times (\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{AlAs})$	$20 \times (568\text{\AA}/659\text{\AA})$
substrato	GaAs	

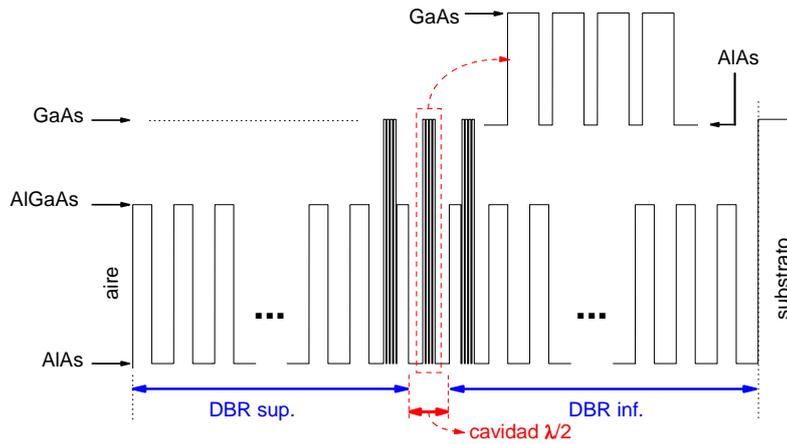


Figura A.2: Esquema del perfil de índices de refracción de la muestra COG12.

Los índices de refracción (n) utilizados en los cálculos son:

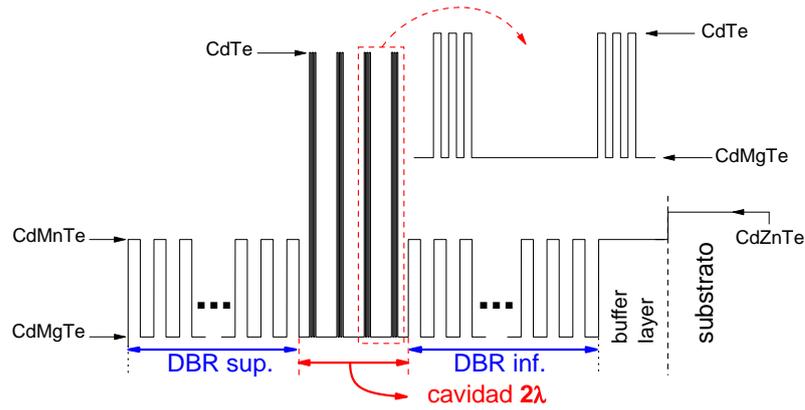
material	GaAs	AlAs	$\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$
$n(\lambda = 772 \text{ nm})$	3.6501	2.9286	3.3979

3) Muestra M1151: 3QW's CdTe \times 4 en antinodos, cavidad 2λ de Cd_{0.4}Mg_{0.6}Te

Cavidad diseñada con $\lambda_o = 751.5 \text{ nm} \equiv 1.650 \text{ eV} \cong E_{X_{1s}}$

Presenta acoplamiento *muy* fuerte con: $\Omega_{F-1s} \sim 19 \text{ meV} @ T = 2,3 \text{ K}$

Cavidad de ancho 2λ	Cd _{0.4} Mg _{0.6} Te	5760Å
3 QW's en c/u de los 4 antinodos	CdTe barreras de Cd _{0.4} Mg _{0.6} Te	72Å 69Å
DBR superior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$17.5 \times (\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te})$	$17.5 \times (760\text{Å}/675\text{Å})$
DBR Inferior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$22 \times (\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te})$	$22 \times (675\text{Å}/760\text{Å})$
buffer layer	Cd _{0.75} Mn _{0.25} Te	$\sim 1\mu\text{m}?$
substrato	Cd _{0.88} Zn _{0.12} Te	


Figura A.3: Esquema del perfil de índices de refracción de la muestra M1151.

Los índices de refracción (n) utilizados en los cálculos son:

material	CdTe	Cd _{0.4} Mg _{0.6} Te	Cd _{0.75} Mg _{0.25} Te	Cd _{0.88} Zn _{0.12} Te
$n (@ \lambda = 751.5 \text{ nm})$	3.4108	2.4720	2.7833	2.9049

4) Muestra M1150: 3QW CdTe, cavidad $\lambda/2$ de $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$

Cavidad diseñada con $\lambda_o = 757.11 \text{ nm} \equiv 1.638 \text{ eV} \cong E_{x_{1s}}$

Presenta acoplamiento fuerte con: $\Omega_{F-1s} \sim 13.4 \text{ meV}$, $\Omega_{F-2s} \sim 4.5 \text{ meV}$ @ $T = 2.3 \text{ K}$, y

$\Omega_{F-1s} \simeq 13 \text{ meV}$ @ $T = 77 \text{ K}$

Cavidad de ancho $\lambda/2$	$\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$	1109.72 \AA
3 QW's centrados	CdTe barreras de $\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$	72 \AA 69 \AA
DBR superior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$15.5 \times (\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te})$	$15.5 \times (671 \text{ \AA}/757 \text{ \AA})$
DBR Inferior: $(\frac{\lambda}{4}/\frac{\lambda}{4})$	$21 \times (\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te})$	$21 \times (671 \text{ \AA}/757 \text{ \AA})$
buffer layer	$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$	$\sim 1 \mu\text{m}?$
substrato	$\text{Cd}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Te}$	

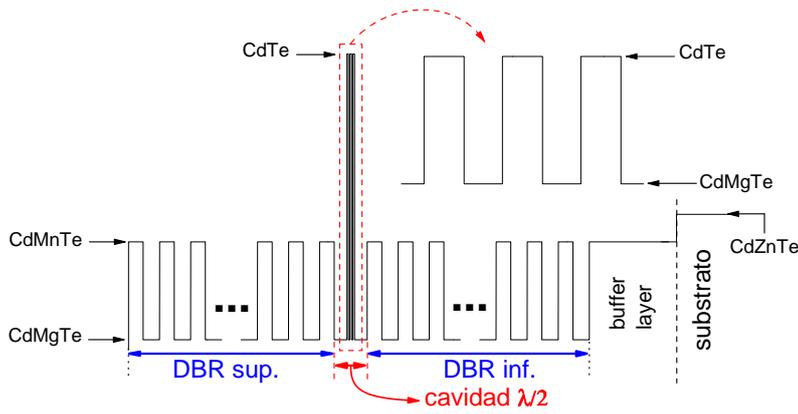


Figura A.4: Esquema del perfil de índices de refracción de la muestra M1150.

Los índices de refracción (n) utilizados en los cálculos son:

material	CdTe	$\text{Cd}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Te}$
n (@ $\lambda = 757 \text{ nm}$)	3.41078	2.50037	2.81798	2.90147

A.2. Nanoestructuras de oxidos ferroeléctricos

Nr.	estructura	nombre	obs.
1	SL (BTO ₁ /STO ₄)×50	A132	
2	SL (BTO ₂ /STO ₄)×40	A133	
3	SL (BTO ₃ /STO ₄)×35	A134	
4	SL (BTO ₄ /STO ₄)×25	A66	
5	SL (BTO ₅ /STO ₄)×25	CN2	
6	SL (BTO ₆ /STO ₄)×20	A64	
7	SL (BTO ₈ /STO ₄)×40	A21	
8	SL (BTO ₈ /STO ₄)×10	A53	
9	SL (BTO ₈ /STO ₄)× 5	A54	≠ Bche
10	SL (BTO ₈ /STO ₄)×40	A21	
11	SL (BTO ₁ /STO ₁₃)×20	A113	
12	SL (BTO ₂ /STO ₁₃)×20	A156	
13	SL (BTO ₂ /STO ₁₃)×20	A69	
14	SL (BTO ₃ /STO ₁₃)×20	A114	
15	SL (BTO ₄ /STO ₁₃)×20	A115	
16	SL (BTO ₆ /STO ₁₃)×15	A124	
17	SL (BTO ₈ /STO ₁₃)×15	A126	
18	SL (BTO ₄ /STO ₂)×40	A73	
19	SL (BTO ₆ /STO ₃)×30	A74	
20	SL (BTO ₁₀ /STO ₅)×20	A75	
21	SL (BTO ₆ /STO ₅)×17	Pan39	
22	SL (BTO ₄ /STO ₆)×20	A65	
23	SL [BTO ₂ +(BaO) _{1ML} /STO ₁₁]×20	A71	
24	SL [(BaO) _{2ML} /STO ₁₃]×40	A31	lost DHL
25	SL [(BaO) _{3ML} /STO ₁₁]×40	A49	
26	BTO ₂₁ cavity w/ (BTO ₈ /STO ₄)×20 DBR's on GdScO ₃ (110)	A117a	anisotropic
27	BTO ₂₁ cavity w/ (BTO ₈ /STO ₄)×20 DBR's on GdScO ₃ (110)	A117b	lapping ≲ 100μm + polishing anisotropic
28	SL (BTO ₈ /STO ₄)×40 on DyScO ₃ (110)	A136	anisotropic

Nr.	estructura	nombre	obs.
29	BTO ₂₁ cavity w/ (BTO ₈ /STO ₄) × 20 DBR's	A27	
30	BTO ₂₁ cavity w/ (BTO ₈ /STO ₄) × 10 DBR's	A42	
31	(BTO ₂₁ /STO ₄) × 10 cavities w/ (BTO ₈ /STO ₄) × 5 DBR's	A47	
32	(BTO ₂₁ /STO ₄) × 10 cavities w/ (BTO ₈ /STO ₄) × 5 DBR's	A51, A57	
33	(BaO _{2ML} /STO ₅) × 10 cavities w/ (BaO _{2ML} /STO ₇) × 5 DBR's	A45	
34	SrTiO ₃ (001) substrate	STO FloatZone subs	
35	SrTiO ₃ (001) substrate	STO CrysTec subs	<i>no es</i> SrTiO ₃
36	PLD grown films: Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃ on SrTiO ₃ (001) 100Å, 250Å, 500Å, 1000Å	B50D, B50C, B50B, B50A	≠ Bche

Apéndice B

Modelo de polaritones de cavidad con vida media

B.1. Método de Weisskopf-Wigner

Este método fenomenológico para incorporar vidas medias a un sistema fue extraído de Ref.[118] y [119]. Las referencias originales corresponden a Ref.[120] y Ref.[121].

B.1.1. Motivación

Uno de los problemas de la *regla de oro de Fermi* para calcular la probabilidad de transición de un estado inicial (i) a uno final (f), es que *sólo* es válida para tiempos largos en comparación con los tiempos de vida del sistema (τ) [63, 106]. Y principalmente *no* es válida para describir el comportamiento del estado inicial para tiempos muy largos, dado que la probabilidad de transición es proporcional a t , y por lo tanto tiene problemas para $t \rightarrow \infty$ (sirve para $\tau \ll t \ll \infty$).

$$\begin{aligned} |C_\alpha(t)| &\propto t, & \alpha : \text{possible final states} \\ |C_i(t)| &= 1 - \sum_\alpha |C_\alpha(t)| \approx 1 - \zeta t, & \zeta = cte. \end{aligned}$$

Notar que para t suficientemente grande ($t > \zeta^{-1}$), $|C_i(t)|$ se hace negativo.

B.1.2. Perturbaciones dependientes del tiempo

Hipótesis: El hamiltoniano del sistema es $\mathcal{H} = H_o + V(t)$, donde $V(t)$ es una perturbación armónica de la forma $V(t) = V e^{-i\omega t}$. Estado inicial será autoestado de H_o . Cuando apago la perturbación $V(t)$, el estado será una combinación de autoestados de H_o .

Autoestados y autovalores de H_o :

$$H_o|\varphi_\alpha\rangle = E_\alpha|\varphi_\alpha\rangle, \quad \langle\varphi_\beta|\varphi_\alpha\rangle = \delta_{\beta,\alpha}$$

El estado inicial ($t = 0$) general será una combinación lineal:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_\alpha C_\alpha(0)|\varphi_\alpha\rangle$$

El estado para $t > 0$ será:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha}t} |\varphi_{\alpha}\rangle, \quad \omega_{\alpha} = E_{\alpha}/\hbar \quad (\text{B.1})$$

Condición de normalización

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(t)|^2 = 1, \quad \forall t$$

Insertando ec.(B.1) en la Ecuación de Schrödinger:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\psi(t)\rangle &= i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle \\ i\hbar \sum_{\alpha} [\partial_t C_{\alpha}(t) - i\omega_{\alpha} C_{\alpha}(t)] e^{-i\omega_{\alpha}t} |\varphi_{\alpha}\rangle &= \sum_{\alpha} C_{\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha}t} \left[\underbrace{H_0}_{\hbar\omega_{\alpha}} |\varphi_{\alpha}\rangle + V(t) |\varphi_{\alpha}\rangle \right] \\ i\hbar \sum_{\alpha} \partial_t C_{\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha}t} |\varphi_{\alpha}\rangle &= \sum_{\alpha} C_{\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha}t} V(t) |\varphi_{\alpha}\rangle \end{aligned}$$

Multiplicando miembro a miembro por $\langle \varphi_{\beta} |$, teniendo en cuenta la relación de ortogonalidad, y reordenando un poco, se obtiene el sistema acoplado de ecuaciones (las ec. de movimiento) que gobiernan el sistema:

$$\partial_t C_{\beta}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha} C_{\alpha}(t) e^{-i(\omega_{\alpha}-\omega_{\beta})t} V_{\beta\alpha}(t), \quad V_{\beta\alpha}(t) = \langle \varphi_{\beta} | V(t) | \varphi_{\alpha} \rangle \quad (\text{B.2})$$

Notar que la perturbación hasta este punto no necesariamente debe ser armónica.

B.1.3. Método Weisskopf-Wigner

El sistema electrónico está formado por un estado inicial (i) con energía ω_i y un estado final (f) con energía ω_f . La energía de “desexcitación” será la energía ω_{λ} de *un* fotón en el estado λ . ω_{λ} será cercana a la diferencia entre estados electrónicos $\omega_{\lambda} \sim \omega_o = \omega_i - \omega_f$, debido al ancho del estado (su vida media) inicial. La “razón” por la cual se produce tal decaimiento se atribuye a una perturbación pequeña V , que es función armónica del tiempo.¹

El estado inicial ($t = 0$) estará compuesto por un estado electrónico (i) y cero estados fotónicos $|i, 0\rangle$, y los restantes coeficientes $C_{\lambda}(t)$ serán cero.

$$|\psi(0)\rangle = C_i(0) |i, 0\rangle$$

A partir de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo a primer orden, el coeficiente que describe la evolución del estado inicial (ver ec.B.2) es :

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t C_i(t) &= \sum_{\lambda} C_{\lambda}(t) V_{i0,f\lambda} e^{-i(\omega_{\alpha}-\omega_i)t}, \quad \omega_{\alpha} = \omega_f + \omega_{\lambda} \quad (\text{B.3}) \\ V_{i0,f\lambda} &= \langle i, 0 | V | f, \lambda \rangle \end{aligned}$$

El estado total en función del tiempo que describe al sistema, tendrá la forma:²

$$|\psi(t)\rangle = C_i(t) e^{-i\omega_{i,0}t} |i, 0\rangle + \sum_{\lambda \neq 0} C_{\lambda}(t) e^{-i\omega_{f,\lambda}t} |f, \lambda\rangle$$

¹La independencia del tiempo se logra a frecuencia nula ($\omega = 0$).

²Para transiciones entre muchos estados se debe suponer que no existen transiciones entre estados finales

La ecuación que describe el coeficiente del estado final será:

$$i\hbar \partial_t C_\lambda(t) = C_i(t) V_{f\lambda,i0} e^{-i(\omega_i - \omega_\alpha)t} \quad (\text{B.4})$$

La sumatoria que aparece en ec.(B.2) para el caso $\alpha \equiv i$ y $\beta \equiv \lambda$ no aparece, ya que el estado inicial $|i, 0\rangle$ no tiene fotones.

Para resolver estas ecuaciones, se propone una solución para $C_i(t)$ de la forma:[118]

$$C_i(t) = e^{-\Gamma t}, \quad \Gamma = \frac{\gamma}{2} + i\Delta,$$

que satisface las condiciones iniciales y finales correctas

$$C_i(0) = 1 \quad y \quad C_i(t \rightarrow \infty) = 0.$$

Bajo estas hipótesis, es posible resolver la ec.(B.4) por integración directa y obtener

$$C_\lambda(t) = \frac{V_{f\lambda,i0}}{\hbar\chi_\lambda} [e^{-i\chi_\lambda t} - 1], \quad \chi_\lambda = \underbrace{\omega_i - \omega_f - \omega_\lambda}_{\omega_o} - i\Gamma = \underbrace{\omega_o + \Delta}_{\omega_R} - \omega_\lambda - i\gamma/2.$$

Como $V_{i0,f\lambda} = V_{f\lambda,i0}^*$, reemplazando en ec.(B.3) queda

$$\begin{aligned} -i\hbar\Gamma e^{-\Gamma t} &= \sum_\lambda \frac{V_{f\lambda,i0} V_{i0,f\lambda}}{\hbar(\omega_o - \omega_\lambda - i\Gamma)} [e^{-i(\omega_o - \omega_\lambda - i\Gamma)t} - 1] e^{i(\omega_o - \omega_\lambda)t} \\ -i\hbar\Gamma &= \sum_\lambda \frac{|V_{f\lambda,i0}|^2 [1 - e^{i\chi_\lambda t}]}{\hbar\chi_\lambda} \implies \hbar\Delta - i\hbar\frac{\gamma}{2} = \sum_\lambda \frac{|V_{f\lambda,i0}|^2 [1 - e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{i(\omega_R - \omega_\lambda)t}]}{\hbar(\omega_R - \omega_\lambda - i\frac{\gamma}{2})} \end{aligned}$$

Un paso que puede ser útil en ciertos casos es el de pasar $\sum_\lambda \rightarrow \int d\Omega d\omega_\lambda \varrho(\omega_\lambda)$, donde $\varrho(\omega_\lambda)$ es la densidad de estados de fotones y Ω el ángulo sólido.

$$\begin{aligned} -i\hbar\Gamma &= \int d\omega_\lambda f(\omega_\lambda) \frac{[1 - e^{i\Gamma t} e^{i(\omega_o - \omega_\lambda)t}]}{\hbar(\omega_o - \omega_\lambda - i\Gamma)} \\ f(\omega_\lambda) &= \int d\Omega \varrho(\omega_\lambda) |V_{f\lambda,i0}|^2 \end{aligned}$$

Aproximaciones:

$|\Gamma| \ll \omega_o$: el ancho de línea por lo general es bastante menor que la energía de las transiciones.

Se tira por lo tanto el termino $-i\Gamma$ frente a $(\omega_o - \omega_\lambda)$.

$\omega_o t \gg 1$: es decir estamos mirando a tiempos largos, $t \gg h/(E_i - E_f)$. Para el caso, $\hbar\omega_o \approx E_{gap}$ corresponde a energías de excitaciones electrónicas $E_{gap} \sim 1eV$, $\hbar = 7 \times 10^{-16} eV \text{ sec}$.

Es decir que los tiempos analizados tienen que ser mayores a $t \sim 10^{-15} \text{ sec}$.

Bajo estas aproximaciones, teniendo en cuenta³

$$\frac{1 - e^{i(\omega_o - \omega_\lambda)t}}{(\omega_o - \omega_\lambda)} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{P}}{(\omega_o - \omega_\lambda)} - i\pi\delta(\omega_o - \omega_\lambda),$$

³ver por ejemplo Ref.[118] o Ref.[63, 106, 119]

donde \mathcal{P} simboliza la parte principal.

Puedo separar parte real-imaginaria y despajar los valores de γ :

$$\begin{aligned}\hbar\Delta &= \mathcal{P} \int \frac{d\omega_\lambda f(\omega_\lambda)}{\hbar(\omega_o - \omega_\lambda)} = \mathcal{P} \int \frac{\varrho(\omega_\lambda) |V_{f\lambda,i0}|^2}{\hbar(\omega_o - \omega_\lambda)} d\Omega d\omega_\lambda = \sum_{\lambda \neq 0} \frac{|V_{f\lambda,i0}|^2}{\hbar(\omega_o - \omega_\lambda)} \\ \hbar\gamma &= \frac{2\pi}{\hbar} \int d\omega_\lambda f(\omega_\lambda) \delta(\omega_o - \omega_\lambda) = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega \varrho(\omega_\lambda = \omega_o) |V_{f\lambda,i0}|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda \neq 0} |V_{f\lambda,i0}|^2 \delta(\omega_o - \omega_\lambda)\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta el precedente desarrollo, la función de onda dependiente del tiempo que describe el comportamiento del estado inicial (i) toma la forma:

$$|\psi_i(t)\rangle = C_i(t) e^{-i\omega_{i,0}t} |i, 0\rangle + \sum_{\lambda \neq 0} C_\lambda(t) e^{-i\omega_{f,\lambda}t} |f, \lambda\rangle \quad (\text{B.5})$$

Cumple con las condiciones iniciales

$$|\psi_i(0)\rangle = |i, 0\rangle, \quad |\psi_i(t)\rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \sum_{\lambda \neq 0} C_\lambda(\infty) |f, \lambda\rangle = - \sum_{\lambda \neq 0} \frac{V_{f\lambda,i0}}{\hbar\chi_\lambda} |f, \lambda\rangle$$

Condición de normalización del estado:

Por consistencia se debe verificar la condición de normalización.

$$\langle \psi_i(t) | \psi_i(t) \rangle = |C_i(t)|^2 + \sum_{\lambda \neq 0} |C_\lambda(t)|^2 \stackrel{?}{=} 1$$

$$|C_i(t)|^2 = e^{-\gamma t}$$

$$|C_\lambda(t)|^2 = \frac{|V_{f\lambda,i0}|^2}{\hbar^2 |\chi_\lambda|^2} |e^{-i\chi_\lambda t} - 1|^2 = \frac{|V_{f\lambda,i0}|^2}{\hbar^2 [(\omega_o + \Delta - \omega_\lambda)^2 + \frac{\gamma^2}{4}]} |e^{-i\chi_\lambda t} - 1|^2$$

$$|e^{-i\chi_\lambda t} - 1|^2 = 1 + e^{-\gamma t} - 2 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos [(\omega_o + \Delta - \omega_\lambda)t]$$

$$\sum_{\lambda \neq 0} |C_\lambda(t)|^2 = \sum_{\lambda \neq 0} \frac{|V_{f\lambda,i0}|^2 (1 + e^{-\gamma t} - 2 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos [(\omega_o + \Delta - \omega_\lambda)t])}{\hbar^2 [(\omega_o + \Delta - \omega_\lambda)^2 + \frac{\gamma^2}{4}]}$$

$$\rightarrow \int d\omega_\lambda \frac{\overbrace{\int d\Omega_\lambda \varrho(\omega_\lambda) |V_{f\lambda,i0}|^2}^{\hbar^2 \gamma / 2\pi} (1 + e^{-\gamma t} - 2 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos [(\omega_o + \Delta - \omega_\lambda)t])}{\hbar^2 [(\omega_o + \Delta - \omega_\lambda)^2 + \frac{\gamma^2}{4}]} =$$

$$= \int d\omega_\nu \frac{\gamma [1 + e^{-\gamma t} - 2 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_\nu t)]}{2\pi [\omega_\nu^2 + \frac{\gamma^2}{4}]} \quad , \quad \omega_\nu = \omega_o + \Delta - \omega_\lambda$$

$$= \int d\omega_\nu I_{\omega_\lambda}(t) = 1 + e^{-\gamma t} - 2 e^{-\gamma t} = 1 - e^{-\gamma t}$$

$$\therefore \langle \psi_i(t) | \psi_i(t) \rangle = |C_i(t)|^2 + \sum_{\lambda \neq 0} |C_\lambda(t)|^2 = e^{-\gamma t} + 1 - e^{-\gamma t} \stackrel{\checkmark}{=} 1$$

La probabilidad de decaimiento emitiendo un fotón en el estado λ , es decir la probabilidad de transición al estado $|f, \lambda\rangle$, en función de tiempo es

$$I_\lambda(t) = |\langle f, \lambda | \psi_i(t) \rangle|^2 = |C_\lambda(t)|^2. \quad (\text{B.6})$$

Si se suman todos los estados con igual energía (es decir con vectores de onda de igual módulo), como ya hemos definido antes, queda

$$\begin{aligned} I_{\omega_\lambda}(t) &= \frac{\pi^3}{L^3} \int k_\lambda^2 d\Omega_\lambda |\langle f, \lambda | \psi_i(t) \rangle|^2 = \int d\Omega_\lambda \varrho(\omega_\lambda) |\langle f, \lambda | \psi_i(t) \rangle|^2 \\ &= \frac{\gamma(1 + e^{-\gamma t} - 2 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_\nu t))}{2\pi[\omega_\nu^2 + \frac{\gamma^2}{4}]} \end{aligned}$$

La *densidad espectral* de emisión se define como

$$I_{\omega_\lambda}(\infty) = \frac{\int d\Omega_\lambda \varrho(\omega_\lambda) |V_{f\lambda, i0}|^2}{\hbar^2 |\omega_o - \omega_\lambda - i\gamma|^2} = \frac{\gamma}{2\pi[(\omega_o + \Delta - \omega_\lambda)^2 + \frac{\gamma^2}{4}]} .$$

Se puede ver que es una función Lorentziana centrada en $\omega_o + \Delta$ y de ancho γ . Notar que si integro en ω_λ , como es esperable, la integral es igual a la unidad (la probabilidad de emisión para tiempo ∞ es uno).

B.2. Polaritones de cavidad con vida media

En esta sección se aplicará el método Weisskopf-Wigner descrito en la sección anterior, para extender el modelo de autoestados perfectos para los polaritones de cavidad, y otorgarles una vida media.

B.2.1. Algunas consideraciones sobre los estados involucrados y el hamiltoniano

Como hemos visto en §2.1, el hamiltoniano que describe el problema fotón-excitón es expresado en ec.(2.1), y es de la forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_X + \mathcal{H}_{R-X} ,$$

donde recordamos que los subíndices R y X corresponden a los hamiltonianos de partícula libre fotón y excitón respectivamente, y el subíndice $R-X$ al de interacción fotón-excitón.

Hasta el momento (Sec.§2.1) hemos considerado un sistema finito de estados acoplados, teniendo en cuenta el caso en el cual sólo algunos estados excitónicos X_ℓ con $\ell = 1, \dots, \ell_M$ forman estados polaritónicos con el (único) estado fotónico de cavidad (F_c),⁴ y formándose $\ell_M + 1$ ramas polaritónicas.

Sin embargo hemos obviado en este enfoque otros muchos estados tanto excitónicos como fotónicos, por cierto menos importantes, pero que trataremos de introducir en el desarrollo que sigue. Teniendo en cuenta estos “restantes” estados es conveniente reescribir los hamiltonianos de radiación y parte excitónica de la forma:

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_{F_c} + \sum_{i \neq c} \mathcal{H}_{F_i} \quad , \quad \mathcal{H}_X = \mathcal{H}_{X_\ell} + \sum_{i \neq \ell} \mathcal{H}_{X_i} ,$$

⁴Sólo los estados X_ℓ interactúan fuertemente con el estado fotónico de cavidad. Es importante destacar nuevamente que, por la forma de la interacción excitón-fotón, sólo se acoplan fuertemente con el estado F_c los estados X con igual k_{\parallel}

donde \mathcal{H}_{F_c} y \mathcal{H}_{X_ℓ} corresponden a los términos dados por las Ecs.(2.2) y (2.3), respectivamente. Y consecuentemente es también conveniente reescribir las interacciones ($R - X$) de la forma:

$$\mathcal{H}_{R-X} = \sum_{\ell} \mathcal{H}_{F_c-X_\ell} + \sum_{i \neq \ell} \mathcal{H}_{F_c-X_i} + \sum_{\ell, i \neq c} \mathcal{H}_{F_i-X_\ell} + \sum_{i \neq c, j \neq \ell} \mathcal{H}_{F_i-X_j} ,$$

donde el primer término es el equivalente al expresado por la ec.(2.4).

Reordenando estas expresiones se obtiene

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{pol} + \mathcal{H}' , & (B.7) \\ \mathcal{H}_{pol} &= \mathcal{H}_{F_c} + \sum_{\ell} \mathcal{H}_{X_\ell} + \sum_{\ell} \mathcal{H}_{F_c-X_\ell} , \\ \mathcal{H}' &= \sum_{i \neq c} \mathcal{H}_{F_i} + \sum_{i \neq \ell} \mathcal{H}_{X_i} + \sum_{i \neq \ell} \mathcal{H}_{F_c-X_i} + \sum_{\ell, i \neq c} \mathcal{H}_{F_i-X_\ell} + \sum_{i \neq c, j \neq \ell} \mathcal{H}_{F_i-X_j} . \end{aligned}$$

Si se desprecia el término en el hamiltoniano dado por \mathcal{H}' , es decir todos los estados fuera de los descriptos por \mathcal{H}_{Pol} , lo que se obtiene es el modelo de $\ell_M + 1$ estados delineado en la Sec.§2.1.1. Como hemos visto en este modelo, los estados son autoestados perfectos, no tienen vida media, y su evolución temporal está dada por $|\lambda(t)\rangle = e^{-i\omega_\lambda t} |\lambda\rangle$ [63, 106].

Los restantes términos de \mathcal{H}' , responsables de la decoherencia,⁵ por lo tanto contribuyen a causar la vida media de los estados fotónico y excitónico, y consecuentemente de los estados polaritónicos que originan. Adicionalmente despreciaremos el último término de \mathcal{H}' que considera la interacción entre los estados finales F_i y X_j .

B.2.2. Los estados polaritónicos con vida media

La vida media se introduce, mediante el método de W-W (Weisskopf-Wigner, apéndice §B.1), considerando los autoestados de \mathcal{H}_{pol} , es decir los estados polaritónicos “perfectos”, y dejando los términos restantes de (B.7) como perturbación, es decir $V = \mathcal{H}'$.

La suposición que se hace, es que la variación asociada a ω_λ es mucho mayor (más rápida) que el tiempo t analizado. Es decir $t \gg \tau_\lambda = \frac{2\pi}{\omega_\lambda}$, donde τ_λ^{-1} es proporcional a la frecuencia de oscilación de Rabi.

$$\begin{aligned} |\lambda(t)\rangle &= C_\lambda(t) e^{-i\omega_\lambda t} |\lambda\rangle + \sum_{\alpha \neq \lambda} C_\alpha(t) e^{-i\omega_\alpha t} |\alpha\rangle , & (B.8) \\ C_\lambda(t) &= e^{-\Gamma_\lambda t} , \quad \Gamma_\lambda = \frac{\gamma_\lambda}{2} + i \Delta_\lambda , \\ C_\alpha(t) &= \frac{V_{\alpha,\lambda}}{\hbar \chi_\alpha} [e^{-i\chi_\alpha t} - 1] , \quad \chi_\alpha = \omega_\lambda - \omega_\alpha - i\Gamma_\lambda \\ V_{\alpha,\lambda} &= \langle \alpha | V | \lambda \rangle . \end{aligned}$$

Cuales son los estados $|\alpha\rangle$, merece un análisis detallado. Por ejemplo, el estado fotónico confinado en la cavidad F_c , puede ser destruido al ser “absorbido” por los estados excitónicos X_i , los cuales *no* participan en el proceso de interacción fuerte fotón-excitón,

⁵Existen también otros términos (p.ej. scattering polaritón-polaritón, polaritón-impurezas, polaritón-fonón), que se pueden introducir fenomenológicamente de manera similar.

es decir el fotón se “pierde”. Por el contrario si F_c es “absorbido” por un estado X_ℓ , sí participa del proceso polaritónico coherente, pudiendo ser “reemitido” como estado fotónico F_c . Lo mismo ocurre si estos estados excitónicos X_ℓ se “reconvierten” en el estado F_c . Por otro lado, si los X_ℓ decaen en un estado fotónico F_i , el cual está desacoplado del proceso polaritónico, se rompe consecuentemente la coherencia, “perdiéndose” el estado excitónico.

En resumen los procesos que contribuyen a la decoherencia, así como las interacciones responsables, se resumen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} |F_c\rangle &\xrightarrow{\mathcal{H}_{F_c-X_i}} |X_i\rangle \quad , \quad i \neq \ell \\ |X_\ell\rangle &\xrightarrow{\mathcal{H}_{F_i-X_\ell}} |F_i\rangle \quad , \quad i \neq c . \end{aligned}$$

Otra manera de verlo, es que en la sección §2.1.1 se acotó el espacio de funciones de estados interactuantes a $\{|F_c\rangle, |X_\ell\rangle\}$. Los estados $|\alpha\rangle$ corresponden a los restantes estados despreciados inicialmente, es decir $|F_i\rangle, |X_j\rangle$. Si nombramos V a los términos \mathcal{H}' , entonces

$$V_{\alpha,\lambda} = \langle \alpha | V | \lambda \rangle = a_{F_c,\lambda} \langle \alpha | V | F_c \rangle + \sum_{\ell} a_{X_\ell,\lambda} \langle \alpha | V | X_\ell \rangle = a_{F_c,\lambda} V_{\alpha,F_c} + \sum_{\ell} a_{X_\ell,\lambda} V_{\alpha,X_\ell} . \quad (\text{B.9})$$

Notar que sólo las interacciones $V_{\alpha,F_c} = \mathcal{H}_{F_c-X_i}$ y $V_{\alpha,X_\ell} = \mathcal{H}_{F_i-X_\ell}$ “sobreviven” respectivamente (queda $\mathcal{H}_{F_i-X_j}$ como corrección perturbativa ya que se supuso que \nexists transiciones entre estados $F_i - X_j$), pudiéndose reescribir (B.8) como:

$$\begin{aligned} |\lambda(t)\rangle &= C_\lambda(t) e^{-i\omega_\lambda t} |\lambda\rangle + a_{F_c,\lambda} \sum_{j \neq \ell} C_{X_j}(t) e^{-i\omega_{X_j} t} |X_j\rangle + \sum_{\ell} a_{X_\ell,\lambda} \sum_{i \neq c} C_{F_i,\ell}(t) e^{-i\omega_{F_i} t} |F_i\rangle \\ C_{X_j}(t) &= \frac{V_{X_j,F_c}}{\hbar \chi_{X_j}} [e^{-i\chi_{X_j} t} - 1] , \quad \chi_{X_j} = \omega_\lambda - \omega_{\lambda_0} - \omega_{X_j} - i\gamma_\lambda , \\ C_{F_i,\ell}(t) &= \frac{V_{F_i,X_\ell}}{\hbar \chi_{F_i}} [e^{-i\chi_{F_i} t} - 1] , \quad \chi_{F_i} = \omega_\lambda - \omega_{\lambda_0} - \omega_{F_i} - i\gamma_\lambda . \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

ω_{F_i} y ω_{X_j} han sido identificadas con subíndices diferentes, pero son variables equivalentes. Como su variación se supone continua, se unificarán en lo que sigue, simplemente por ω .

Analizando y reordenando la forma del estado (B.10) se obtiene:

$$\begin{aligned} |\lambda(t)\rangle &= a_{F_c,\lambda} |F_c(t)\rangle + \sum_{\ell} a_{X_\ell,\lambda} |X_\ell(t)\rangle \\ |F_c(t)\rangle &= C_\lambda(t) e^{-i\omega_\lambda t} |F_c\rangle + \sum_{j \neq \ell} C_{X_j}(t) e^{-i\omega_{X_j} t} |X_j\rangle \\ |X_\ell(t)\rangle &= C_\lambda(t) e^{-i\omega_\lambda t} |X_\ell\rangle + \sum_{i \neq c} C_{F_i,\ell}(t) e^{-i\omega_{F_i} t} |F_i\rangle \end{aligned}$$

B.2.3. Vida media polaritónica

Como se mostró en §B.1, la ecuación de movimiento, derivada a partir de la ec. de Schrödinger, y teniendo en cuenta (B.9) es:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t C_\lambda(t) &= \sum_{\alpha} C_\alpha(t) e^{-i(\omega_\alpha - \omega_\lambda)t} V_{\lambda,\alpha} \\ &= [a_{F_c,\lambda}^* \sum_{\alpha} C_\alpha(t) e^{-i(\omega_\alpha - \omega_\lambda)t} V_{F_c,\alpha} + \sum_{\ell} a_{X_\ell,\lambda}^* \sum_{\alpha} C_\alpha(t) e^{-i(\omega_\alpha - \omega_\lambda)t} V_{X_\ell,\alpha}] , \end{aligned}$$

α son los estados de una partícula, es decir $\alpha \in \{F_i, X_j\} \forall i \neq c, \forall j \neq \ell$. Por tal motivo, teniendo en cuenta la forma de las interacciones, es inmediato que $V_{F_i,F_c} \equiv 0$ y $V_{X_j,X_\ell} \equiv 0$. Bajo estas consideraciones, utilizando las expresiones explícitas (B.10) para $C_{X_j}(t)$ y $C_{F_i,\ell}(t)$, es fácil ver que

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t C_\lambda(t) &= a_{F_c,\lambda}^* \sum_{j \neq \ell} C_{X_j}(t) e^{-i(\omega_{X_j} - \omega_\lambda)t} V_{F_c,X_j} + \sum_{\ell} a_{X_\ell,\lambda}^* \sum_{i \neq c} C_{F_i,\ell}(t) e^{-i(\omega_{F_i} - \omega_\lambda)t} V_{X_\ell,F_i} \\ \underbrace{i\hbar\partial_t C_\lambda(t)}_{\Gamma_\lambda e^{-\Gamma_\lambda t}} &= |a_{F_c,\lambda}|^2 \underbrace{\sum_{j \neq \ell} \frac{|V_{F_c,X_j}|^2}{\hbar\chi_{X_j}} [1 - e^{i\chi_{X_j}t}]}_{i\hbar\Gamma_{F_c} e^{-\Gamma_\lambda t}} + \sum_{\ell} |a_{X_\ell,\lambda}|^2 \underbrace{\sum_{i \neq c} \frac{|V_{X_\ell,F_i}|^2}{\hbar\chi_{F_i}} [1 - e^{i\chi_{F_i}t}]}_{i\hbar\Gamma_{X_\ell} e^{-\Gamma_\lambda t}} , \end{aligned}$$

donde Γ_{F_c} y Γ_{X_ℓ} se definen como las contribuciones fotónica y excitónica a la vida media Γ_λ del polaritón. Separando la parte real e imaginaria, se obtiene la vida media y el corrimiento energético del polaritón son respectivamente iguales a

$$\gamma_\lambda = |a_{F_c,\lambda}|^2 \gamma_{F_c} + \sum_{\ell} |a_{X_\ell,\lambda}|^2 \gamma_{X_\ell} \quad (\text{B.12})$$

para la componente real, y

$$\Delta_\lambda = |a_{F_c,\lambda}|^2 \Delta_{F_c} + \sum_{\ell} |a_{X_\ell,\lambda}|^2 \Delta_{X_\ell}$$

para la componente imaginaria. La forma (B.12) es la utilizada por Sermage *et al.* [6] para describir las vidas medias en experimentos resueltos en tiempo.

La probabilidad de decoherencia del estado polaritónico a un tiempo t , es la suma de las probabilidades de encontrar al polaritón en un estado α que no participa del estado coherente. Es decir

$$P(t) = \sum_{\alpha} P_\alpha(t) = \sum_{\alpha} |\langle \alpha | \lambda(t) \rangle|^2$$

Estos estados α son los estados X_j ó F_i .

$$\begin{aligned} P_{F_i}(t) &= |\langle F_i | \lambda(t) \rangle|^2 = |a_{X_\ell,\lambda}|^2 |C_{F_i,\ell}(t)|^2 \\ P_{X_j}(t) &= |\langle X_j | \lambda(t) \rangle|^2 = |a_{F_c,\lambda}|^2 |C_{X_j}(t)|^2 \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$P(t) = |a_{F_c,\lambda}|^2 \sum_{j \neq \ell} |C_{X_j}(t)|^2 + \sum_{\ell} |a_{X_\ell,\lambda}|^2 \sum_{i \neq c} |C_{F_i,\ell}(t)|^2$$

Según lo expuesto en §B.1, se ve que

$$\sum_{i \neq c} |C_{F_i, \ell}(t)|^2 = \int d\omega \frac{\gamma_{X_\ell}}{2\pi} \mathcal{F}_{\omega, \gamma_\lambda}(t) \quad y \quad \sum_{j \neq \ell} |C_{X_j}(t)|^2 = \int d\omega \frac{\gamma_{F_c}}{2\pi} \mathcal{F}_{\omega, \gamma_\lambda}(t)$$

donde $\mathcal{F}_{\omega, \gamma_\lambda}(t)$ era igual a

$$\mathcal{F}_{\omega, \gamma_\lambda}(t) = \frac{[1 + e^{\gamma_\lambda t} - 2e^{\gamma_\lambda t} \cos(\omega_\nu t)]}{2\pi[\omega_\nu^2 + \frac{\gamma_\lambda^2}{4}]}, \quad \omega_\nu = \omega_\lambda + \Delta - \omega$$

De esta manera queda la densidad espectral en función de t

$$P(t) = \int d\omega \frac{\gamma_\lambda}{2\pi} \mathcal{F}_{\omega, \gamma_\lambda}(t) = \int d\omega I_{\omega, \gamma_\lambda}(t)$$

A tiempos largos la probabilidad es 1

$$P(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \int d\omega \mathcal{P}_{\gamma_\lambda}(\omega) = 1$$

$\mathcal{P}_{\gamma_\lambda}(\omega) = I_{\omega, \gamma_\lambda}(\infty)$ es la *densidad espectral*, que como se ha mencionado antes, es una función lorentziana de ancho γ_λ , dado por (B.12), centrada en $\omega_\lambda + \Delta_\lambda$. Es importante recordar, que $\gamma_\lambda \ll \Omega$ siendo Ω el “Rabi-splitting”.

Otra forma fenomenológica similar de incluir el ancho de los estados es realizada haciendo una *extensión al plano complejo*, agregándoles a las energías la componente imaginaria, de la forma $E_{F_c} \rightarrow (E_{F_c} + i\gamma_{F_c})$ y $E_{X_\ell} \rightarrow (E_{X_\ell} + i\gamma_{X_\ell})$. Al diagonalizar el hamiltoniano, las “autoenergías” tendrán adicionalmente una componente imaginaria. Esto es inmediato realizarlo para el caso de un sistema de dos estados, reemplazando en las expresiones ec.(2.14). Sin embargo esto trae el problema de que el Hamiltoniano pierde la propiedad de hermiticidad.

Apéndice C

Consideraciones acerca del nodo inicial en el proceso Raman mediado por polaritones

En este breve apéndice se exponen algunas consideraciones acerca del nodo inicial del proceso de dispersión Raman debido a fonones, en resonancia saliente con un estado polaritónico.

En la sección §2.2.2 se ha obviado la contribución del nodo inicial en el proceso de dispersión, considerándolo fenomenológicamente por un lado a través del factor T_i [ver ec. 2.28], y por otro a través del factor α [ver ec. 2.32].

Como hemos mostrado en la figura 2.9, la diferencia en intensidades del campo eléctrico en el interior de la cavidad, involucrado en el nodo inicial y el final es significativa. En el marco polaritónico sería equivalente a pensar que la componente fotónica del estado polaritónico inicial es muy pequeña, y consecuentemente este estado es esencialmente excitónico. En este caso en el cual el nodo inicial *no* es resonante, de manera que la interacción $\mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M}$ es pequeña, se puede hacer una descripción perturbativa del estado polaritónico inicial λ_i de la siguiente forma:

$$|\lambda_i\rangle = |k_i\rangle + \sum_{X_i} |X_i\rangle \frac{\langle X_i | \mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M} | k_i \rangle}{(E_{k_i} - E_{X_i} - i\gamma_{X_i})} \quad (\text{C.1})$$

Esto se puede interpretar de la siguiente manera: el fotón en el exterior de la cavidad k_i^{ext} es transmitido hacia el interior de la estructura como fotón no resonante k_i , teniendo en cuenta las condiciones de contorno electrostáticas. Esto se verá reflejado en una transmitividad $\tilde{t}_i = \langle k_i | k_i^{ext} \rangle$, que dará lugar luego a un factor de transmisión $\tilde{T}_i = |\langle k_i | k_i^{ext} \rangle|^2$. En un paso siguiente, este fotón k_i es absorbido virtualmente, mediante el elemento de interacción radiación–materia, excitando un estado excitónico X_i . De esta manera, el estado polaritónico inicial del proceso de dispersión inelástico propiamente dicho puede interpretarse básicamente como un estado fotónico revestido por excitones.

La probabilidad de dispersión fuera de la cavidad debido a un fonón, es según la regla

de oro de Fermi de la siguiente forma

$$\tilde{w}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \underbrace{|\langle k_s^{ext} | \lambda_s \rangle|^2}_{T_f} |\langle \lambda_s | \mathcal{H}_{pol-fon} | \lambda_i \rangle|^2 \underbrace{|\langle k_i | k_i^{ext} \rangle|^2}_{\tilde{T}_i} \rho_f$$

Teniendo en cuenta la expresión (C.1) y que $\mathcal{H}_{pol-fon}$ sólo actúa sobre la parte excitónica (no fotónica) de los polaritones, el primer sumando de ec. (C.1) no interviene. Por lo tanto

$$\tilde{w}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} T_f \left| \sum_{X_i} \langle \lambda_s | \mathcal{H}_{pol-fon} | X_i \rangle \frac{\langle X_i | \mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M} | k_i \rangle}{(E_{k_i} - E_{X_i} - i\gamma_{X_i})} \right|^2 \tilde{T}_i \rho_f$$

Como $T_f = S_F^s = |A_F^s|^2$, T_i es constante,

$$\tilde{w}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} T_f \left| \sum_{X_i, X_{s,\ell}} A_{\ell}^{s,*} \langle X_{s,\ell} | \mathcal{H}_{pol-fon} | X_i \rangle \frac{\langle X_i | \mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M} | k_i \rangle}{(E_{k_i} - E_{X_i} - i\gamma_{X_i})} \right|^2 \tilde{T}_i \rho_f$$

Para el caso de dos excitones que interactúan con el modo fotónico de cavidad, es decir para un sistema de tres ramas polaritónicas.

$$\tilde{w}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} T_f \left| [A_1^{s,*} \langle X_{s,1} | + A_2^{s,*} \langle X_{s,2} |] \sum_{X_i} \mathcal{H}_{pol-fon} | X_i \rangle \frac{\langle X_i | \mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M} | k_i \rangle}{(E_{k_i} - E_{X_i} - i\gamma_{X_i})} \right|^2 \tilde{T}_i \rho_f .$$

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{i \rightarrow f} &= \frac{2\pi}{\hbar} T_f \left| A_1^{s,*} \underbrace{\sum_{X_i} \frac{\langle X_{s,1} | \mathcal{H}_{pol-fon} | X_i \rangle \langle X_i | \mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M} | k_i \rangle}{(E_{k_i} - E_{X_i} - i\gamma_{X_i})}}_{\xi_{1s}} + \right. \\ &\quad \left. + A_2^{s,*} \underbrace{\sum_{X_i} \frac{\langle X_{s,2} | \mathcal{H}_{pol-fon} | X_i \rangle \langle X_i | \mathcal{H}_{k_{\parallel}}^{R-M} | k_i \rangle}{(E_{k_i} - E_{X_i} - i\gamma_{X_i})}}_{\xi_{2s}} \right|^2 \tilde{T}_i \rho_f . \end{aligned}$$

Sacando dentro del modulo cuadrado ξ_{1s} como factor común

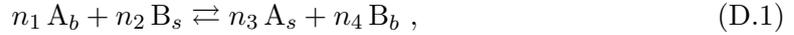
$$\begin{aligned} \tilde{w}_{i \rightarrow f} &= \frac{2\pi}{\hbar} T_f \left| \xi_{1s} [A_1^{s,*} + A_2^{s,*} \underbrace{\frac{\xi_{2s}}{\xi_{1s}}}_{\alpha}] \right|^2 \tilde{T}_i \rho_f \\ \tilde{w}_{i \rightarrow f} &\propto T_f \left| A_1^{s,*} + \alpha A_2^{s,*} \right|^2 \rho_f . \end{aligned}$$

En resumen para este caso de resonancia *saliente* con un modo polaritónico, sólo se consideran los efectos de “interacción fuerte” en el caso del nodo final.

Apéndice D

Modelo de segregación, en el crecimiento por MBE

El proceso de segregación en el crecimiento de heteroestructuras por MBE tiene origen en el equilibrio termodinámico que ocurre en el momento de la deposición, causado por la migración e intercambio de iones (por ejemplo de Mg y Cd) entre la capa que está siendo crecida y las siguientes capas ya consolidadas [143, 147, 158]. La segregación del material desde y hacia la capa superficial (la que se acaba de crecer) y la primer capa subyacente, denominadas respectivamente “s” y “b”, puede representarse por el siguiente equilibrio termodinámico (químico)



donde los n_i indican la cantidad de moles de cada ion de los “reactivos” (a la izq.) y de los “productos” (a la der.). En el caso analizado, los iones Mg y Cd tienen las mismas cargas por lo que $n_i = 1 \forall i$.

Este equilibrio, que resulta de igualar los potenciales termodinámicos a temperatura y presión constantes[272], tiene una constante de equilibrio $K_{eq}(T)$ que relaciona las concentraciones (fracciones atómicas) *en equilibrio* mediante la siguiente ley de acción de masas [143, 147, 158, 272]

$$\frac{[A_s]_{eq} [B_b]_{eq}}{[A_b]_{eq} [B_s]_{eq}} = K_{eq}(T) . \quad (\text{D.2})$$

Partiendo de las composiciones *nominales*, las cuales se controlan mediante el cierre y la apertura de los “shutters” al hacer la deposición de MBE, se debe establecer el equilibrio dado por la eq. (D.1). Si las concentraciones nominales, es decir antes de segregar son:

$$\left\{ \begin{array}{l} [A_b] = x_b^A = (1 - x_b^B) \\ [B_b] = x_b^B \end{array} \right. , \quad y \quad \left\{ \begin{array}{l} [A_s] = x_s^A = (1 - x_s^B) \\ [B_s] = x_s^B \end{array} \right. , \quad (\text{D.3})$$

para la primer capa subyacente, y para la capa superficial respectivamente, para llegar al equilibrio, una fracción χ_B del material B que se segrega, pasará desde la capa *s* a la *b*. Y por conservación atómica, la misma fracción χ_B del material A pasará desde la capa *b* a la *s*. Por la relación $x_i^A + x_i^B = 1$ con $i \in \{s, b\}$, y para facilitar la notación, se obviarán

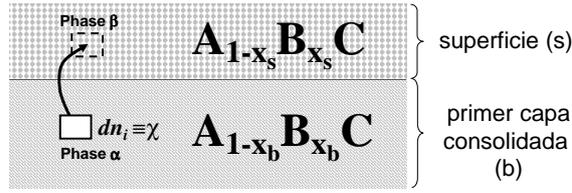


Figura D.1: Esquema del proceso de migración de la fracción de elementos χ desde la primera capa subyacente ya consolidada hacia la capa que está siendo crecida. Esta migración modifica las fracciones atómicas x_s y x_b de las respectivas capas.

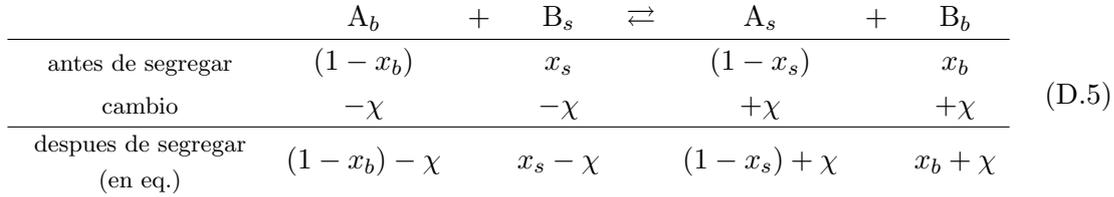
en adelante los supraíndices A y B, y la fracción atómica se referirá siempre al elemento B ($x_i^B = x_i$).

Las concentraciones *en* equilibrio, serán por lo tanto:

$$\begin{cases} [A_b]_{eq} = (1 - x_b) - \chi \\ [B_b]_{eq} = x_b + \chi \end{cases}, \quad y \quad \begin{cases} [A_s]_{eq} = (1 - x_s) + \chi \\ [B_s]_{eq} = x_s - \chi \end{cases}, \quad (D.4)$$

donde χ estará determinado por las fracciones atómicas (concentraciones) nominales iniciales, y por el valor de la constante de equilibrio.

Para verlo de la forma “química”, se puede plantear de la siguiente manera:



Por lo tanto la relación (D.2) toma la forma:

$$\frac{(1 - x_s + \chi)(x_b + \chi)}{(1 - x_b - \chi)(x_s - \chi)} = K_{eq}(T). \quad (D.6)$$

Reordenando un poco se llega a la siguiente ecuación cuadrática en χ :

$$(K_{eq}(T) - 1) \chi^2 + [(x_b - x_s)(K_{eq}(T) - 1) - (K_{eq}(T) + 1)] \chi + [-x_b + K_{eq}(T) x_s - x_s x_b (K_{eq}(T) - 1)] = 0. \quad (D.7)$$

La resolución de la misma es trivial. Y a partir de los valores de χ , se pueden obtener los valores de las fracciones atómicas de los elementos segregantes en las dos capas a partir de las relaciones dadas por (D.4).

La forma de la constante de equilibrio toma la forma [272]

$$K_{eq}(T) = \exp\left[\frac{E_S}{k_B T}\right],$$

donde la energía fenomenológica de segregación E_S , es la energía liberada cuando un átomo del material A de la capa subyacente “b” desplaza un átomo del material B de la capa superficial “s”. k_B de la constante de Boltzmann y T es la temperatura de crecimiento.

Caso particular: $K_{eq}(T) = 1$

Para este caso particular, la ecuación cuadrática se resuelve inmediatamente como $\chi = \frac{x_s - x_b}{2}$, y consecuentemente:

$$[B_b]_{eq} = x_b + \chi = \frac{x_s + x_b}{2} \quad y \quad [B_s]_{eq} = x_s - \chi = \frac{x_s + x_b}{2} \quad (D.8)$$

Algoritmo de cálculo

Se definen inicialmente las concentraciones X_j^o nominales del material segregante para la capa atómica $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Se define la capa “ i ” como la capa superficial “ s ” y la capa “ $i - 1$ ” como la capa subyacente “ b ”, de manera que las fracciones atómicas X_i y X_{i-1} corresponden a los dos layers que deben encontrar el equilibrio termodinámico según la eq. (D.2).

- (1) Inicialmente es natural que $X_i = X_i^o, \forall i$.
- (2) Ubicándose luego en las dos primeras capas ($i = 2$).
- (3) El próximo paso es resolver la ecuación cuadrática (D.7), para determinar la fracción de diferencia χ entre la situación nominal y la de equilibrio:

$$(K_{eq}(T) - 1) \chi^2 + [(X_{i-1} - X_i)(K_{eq}(T) - 1) - (K_{eq}(T) + 1)] \chi + [-X_{i-1} + K_{eq}(T) X_i - X_i X_{i-1}(K_{eq}(T) - 1)] = 0 \quad (D.9)$$

- (4) Se recalcula mediante χ y las relaciones (D.4) la concentración de las dos capas en cuestión:¹

$$X_{i-1} + \chi \rightarrow X_{i-1} \quad y \quad X_i - \chi \rightarrow X_i \quad (D.10)$$

- (5) Se incrementa el índice de capa i , de manera que la capa que antes correspondía a “ b ” queda fija, y la que cumplía el rol de “ s ” pasa a corresponder a la nueva capa “ b ”, con el valor de concentración corregido (en una primera vuelta).
- (6) Se vuelve repetir el punto (3) hasta que $i = N$.

¹“ $a \rightarrow x$ ”: implica la asignación del valor “ a ” la variable “ x ”.

Apéndice E

Modelo macroscópico “completo” de dispersión Raman por fonones acústicos

En este apéndice se desarrolla un método alternativo al mostrado en la sec.§4.5.4 para calcular la intensidad Raman Stokes dispersada debido a fonones acústicos en heteroestructuras. El desarrollo se basa en el método expuesto por J. He, *et al.* [252] para superredes infinitas, y se extiende para heteroestructuras planares arbitrarias.

La principal “falencia” del método mostrado en la sec.§4.5.4, es que tiene en cuenta la radiación dipolar producida en cada una de las capas de la estructura debido a las fluctuaciones de la polarización inducidas por los fonones, pero no tiene en cuenta las posibles reflexiones que puede sufrir la onda en las interfaces de la estructura.¹

Este método es macroscópico y “perturbativo”, y básicamente utiliza el cálculo usual para obtener los campos eléctrico incidente $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$ y de desplazamiento acústico $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ en una estructura (ver Refs.[239, 249] y [252], respectivamente), calcula la polarización generada por ambos, y utiliza esta polarización como “fuente” de campo dispersado en cada una de las capas. El campo eléctrico dispersado total se obtiene imponiendo las condiciones de contorno electromagnéticas (e.m.) correspondientes en las interfaces. Se resumen a continuación la forma de estos campos:

$$\mathbf{E}_i(z, t) = [A_i e^{i k_i z} + B_i e^{-i k_i z}] e^{-i \omega_i t} \quad k_i = \frac{\omega_i}{c} n_i \quad (\text{E.1})$$

$$\mathbf{u}(z, t) = [a e^{i q z} + b e^{-i q z}] e^{-i \omega_p t} \quad q = \frac{\omega_p}{v_{ac}} \quad (\text{E.2})$$

$$\partial_z \mathbf{u}(z, t) = i q [a e^{i q z} - b e^{-i q z}] e^{-i \omega_p t} \equiv \frac{\partial \mathbf{u}(z, t)}{\partial z} .$$

E.1. Luz dispersada por los fonones

La luz incidente $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$, produce una polarización de los materiales (mueve iones - fonones en el material), y –en una aproximación lineal– toma la forma $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$

¹En otras palabras, no tiene en cuenta las condiciones de contorno electromagnéticas de la onda dispersada.

[ver ec.(4.33)], donde χ corresponde a la susceptibilidad eléctrica de cada material [ec. (4.35)]. En el caso de dispersión tipo Raman-Stokes analizado utilizando el modelo fotoelástico usual, la variación de la susceptibilidad es dada por la ec. (4.46) según $\delta\chi_s(z, t) = p [\partial_z \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^*$, de manera que la polarización toma la forma [ver ec.(4.41)]

$$\mathbf{P}(z, t) = \left(p [\partial_z \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^* \right) \mathbf{E}_i(z, t) ,$$

donde p representa la constante fotoelástica del medio uniforme.

Esta polarización produce una re-emisión radiativa, es decir hace de fuente para la onda dispersada $\mathbf{E}_s(z, t)$. La ecuación de ondas que describe este campo en *cada material* es de la forma

$$\partial_z^2 \mathbf{E}_s(z, t) - \frac{n^2}{c^2} \partial_t^2 \mathbf{E}_s(z, t) = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \partial_t^2 \mathbf{P}(z, t) ,$$

donde n es el índice de refracción del medio, y ϵ_0 es la permitividad de vacío.

Para resolver esta ecuación inhomogénea se procede de la manera natural: la solución general será la solución de la ec. homogénea \mathbf{E}_s^H , más una solución particular \mathbf{E}_s^P

$$\mathbf{E}_s(z, t) = \mathbf{E}_s^H(z, t) + \mathbf{E}_s^P(z, t) .$$

La solución homogénea, es de la misma forma que para el caso de \mathbf{E}_i

$$\mathbf{E}_s^H(z, t) = [A_s e^{i k_s z} + B_s e^{-i k_s z}] e^{-i \omega_s t} .$$

La obtención de la solución particular es un poco más compleja, pero también se hace por métodos estándar, y resulta:

$$\mathbf{E}_s^P(z, t) = p \frac{i q \omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \left[\frac{a^* A_i e^{i(k_i - q)z} - b^* B_i e^{-i(k_i - q)z}}{k_s^2 - (k_i - q)^2} + \frac{a^* B_i e^{-i(k_i + q)z} - b^* A_i e^{i(k_i + q)z}}{k_s^2 - (k_i + q)^2} \right] e^{-i \omega_s t} .$$

Los factores A_s y B_s para cada material deben ser obtenidos imponiendo las condiciones de contorno e.m. en las interfaces. Los factores A_i , B_i , a y b son fijos y constantes para cada capa, y su obtención es descripta en las Refs. [239, 249] y [252, 253]. Y el vector de onda y la frecuencia angular de la onda dispersada están dados por

$$k_s = \frac{\omega_s}{c} n \quad \text{y} \quad \omega_s = \omega_i - \omega_p .$$

Sólo para recordar las condiciones de contorno:

$$[\mathbf{E}_{s,2}(z) - \mathbf{E}_{s,1}(z)] \cdot \hat{t}_g \Big|_S = 0 \quad (\text{conserv. del campo } \mathbf{E} \text{ tangencial}) \quad (\text{E.3})$$

$$[\partial_z \mathbf{E}_{s,2}(z) - \partial_z \mathbf{E}_{s,1}(z)] \cdot \hat{t}_g \Big|_S = 0 \quad (\text{conserv. del campo } \mathbf{H} \text{ tangencial}) , \quad (\text{E.4})$$

donde 1 y 2 son los índices de los materiales, y \hat{t}_g son los versores tangentes a la superficie S de la interface. La segunda condición sale de recordar que el campo magnético $\mathbf{B} = -i \frac{c}{\omega} \vec{\nabla} \times \mathbf{E}$ para campos armónicos en el tiempo.

E.2. Matrices de transferencia

Las condiciones de contorno (E.3) y (E.4) entre las capas j y $j + 1$ en $z = d_j$ son explícitamente:

$$\begin{aligned} A_{s,j} e^{i k_{s,j} d_j} + B_{s,j} e^{-i k_{s,j} d_j} + E_{s,j}^P(d_j) &= \\ &= A_{s,j+1} e^{i k_{s,j+1} d_j} + B_{s,j+1} e^{-i k_{s,j+1} d_{j+1}} + E_{s,j+1}^P(d_j) \\ i k_{s,j} [A_{s,j} e^{i k_{s,j} d_j} - B_{s,j} e^{-i k_{s,j} d_j}] + \partial_z E_{s,j}^P(d_j) &= \\ &= i k_{s,j+1} [A_{s,j+1} e^{i k_{s,j+1} d_j} - B_{s,j+1} e^{-i k_{s,j+1} d_j}] + \partial_z E_{s,j+1}^P(d_j) \end{aligned}$$

Multiplicando la segunda ec. miembro a miembro por $-i$, respecto de los vectores $(A_{s,j}, B_{s,j})$ se puede definir la matriz $\mathbb{M}_j(d_j)$:

$$\mathbb{M}_j(d_j) = \begin{bmatrix} e^{i k_{s,j} d_j} & e^{-i k_{s,j} d_j} \\ k_{s,j} e^{i k_{s,j} d_j} & -k_{s,j} e^{-i k_{s,j} d_j} \end{bmatrix}, \quad [\mathbb{M}_j(d_j)]^{-1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} e^{-i k_{s,j} d_j} & \frac{1}{k_{s,j}} e^{-i k_{s,j} d_j} \\ e^{i k_{s,j} d_j} & -\frac{1}{k_{s,j}} e^{i k_{s,j} d_j} \end{bmatrix},$$

y el sistema de condiciones queda

$$\mathbb{M}_j(d_j) \cdot \begin{pmatrix} A_{s,j} \\ B_{s,j} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_{s,j}^P(d_j) \\ -i \partial_z E_{s,j}^P(d_j) \end{pmatrix} = \mathbb{M}_{j+1}(d_j) \cdot \begin{pmatrix} A_{s,j+1} \\ B_{s,j+1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_{s,j+1}^P(d_j) \\ -i \partial_z E_{s,j+1}^P(d_j) \end{pmatrix}.$$

Por lo tanto se definen las matrices y vectores de transferencia $\mathbb{T}_{j+1,j} \in \mathbb{C}^{2 \times 2}$ y $\mathbb{G}_{j+1,j} \in \mathbb{C}^2$ respectivamente como:

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_{j+1,j}(d_j) &= [\mathbb{M}_{j+1}(d_j)]^{-1} \mathbb{M}_j(d_j) \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{\mu_{j+1} k_{s,j}}{\mu_j k_{s,j+1}}\right) e^{i d_j (k_{s,j} - k_{s,j+1})} & \left(1 - \frac{\mu_{j+1} k_{s,j}}{\mu_j k_{s,j+1}}\right) e^{-i d_j (k_{s,j} + k_{s,j+1})} \\ \left(1 - \frac{\mu_{j+1} k_{s,j}}{\mu_j k_{s,j+1}}\right) e^{i d_j (k_{s,j} + k_{s,j+1})} & \left(1 + \frac{\mu_{j+1} k_{s,j}}{\mu_j k_{s,j+1}}\right) e^{-i d_j (k_{s,j} - k_{s,j+1})} \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbb{G}_{j+1,j}(d_j) &= [\mathbb{M}_{j+1}(d_j)]^{-1} \cdot \begin{pmatrix} E_{s,j}^P(d_j) - E_{s,j+1}^P(d_j) \\ -i [\partial_z E_{s,j}^P(d_j) - \partial_z E_{s,j+1}^P(d_j)] \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} [E_{s,j}^P(d_j) - E_{s,j+1}^P(d_j)] e^{-i d_j k_{s,j+1}} - \frac{i}{k_{s,j+1}} [\partial_z E_{s,j}^P(d_j) - \partial_z E_{s,j+1}^P(d_j)] e^{-i d_j k_{s,j+1}} \\ [E_{s,j}^P(d_j) - E_{s,j+1}^P(d_j)] e^{i d_j k_{s,j+1}} + \frac{i}{k_{s,j+1}} [\partial_z E_{s,j}^P(d_j) - \partial_z E_{s,j+1}^P(d_j)] e^{i d_j k_{s,j+1}} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Los coeficientes del lado j con los del lado $j + 1$ se vinculan de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} A_{s,j+1} \\ B_{s,j+1} \end{pmatrix} = \mathbb{T}_{j+1,j}(d_j) \cdot \begin{pmatrix} A_{s,j} \\ B_{s,j} \end{pmatrix} + \mathbb{G}_{j+1,j}(d_j)$$

La expresion para la derivada primera del campo $E_{s,j}^P(d_j)$ es

$$\partial_z \mathbf{E}_s^P(z, t) = -p \frac{q \omega_s^2}{\epsilon_0 c^2} \left[\frac{(k_i - q) [a^* A_i e^{i(k_i - q)z} + b^* B_i e^{-i(k_i - q)z}]}{k_s^2 - (k_i - q)^2} - \frac{(k_i + q) [a^* B_i e^{-i(k_i + q)z} + b^* A_i e^{i(k_i + q)z}]}{k_s^2 - (k_i + q)^2} \right] e^{-i \omega_s t}$$

E.3. Heteroestructuras

Suponiendo una heteroestructura con N capas, los coeficientes de la capa N se relacionan con los de la capa j de la siguiente manera

$$\begin{pmatrix} A_{s,N} \\ B_{s,N} \end{pmatrix} = \tilde{\mathbb{T}}_{N,j} \cdot \begin{pmatrix} A_{s,j} \\ B_{s,j} \end{pmatrix} + \underbrace{\sum_{m=N}^{j+1} \tilde{\mathbb{T}}_{N,m} \cdot \mathbb{G}_{m,m-1}}_{\mathbb{V}_{N,j}}$$

$$\tilde{\mathbb{T}}_{N,j} = \prod_{n=N}^{j+1} \mathbb{T}_{n,n-1} = \mathbb{T}_{N,N-1} \mathbb{T}_{N-1,N-2} \cdots \mathbb{T}_{j+2,j+1} \cdot \mathbb{T}_{j+1,j} ,$$

donde $1 \leq j < N$, y se define $\tilde{\mathbb{T}}_{j,j} = \mathcal{I}d$.

$$\begin{aligned} \mathbb{V}_{N,j} = & \mathbb{G}_{N,N-1}(d_{N-1}) + \mathbb{T}_{N,N-1} \cdot \mathbb{G}_{N-1,N-2} + \mathbb{T}_{N,N-1} \cdot \mathbb{T}_{N-1,N-2} \cdot \mathbb{G}_{N-2,N-3} + \cdots \\ & + \mathbb{T}_{N,N-1} \cdot \mathbb{T}_{N-1,N-2} \cdots \mathbb{T}_{j+2,j+1} \cdot \mathbb{G}_{j+1,j}(d_j) \end{aligned}$$

Forma alternativa

$$\begin{pmatrix} A_{s,N} \\ B_{s,N} \end{pmatrix} = \tilde{\mathbb{T}}_{N,j} \cdot \begin{pmatrix} A_{s,j} \\ B_{s,j} \end{pmatrix} + \underbrace{\sum_{m=N-1}^{j+1} \tilde{\mathbb{T}}_{N,m} \cdot \mathbb{G}_{m,m-1} + \mathbb{G}_{N,N-1}}_{\mathbb{V}_{N,j}} ,$$

donde $1 \leq j < N$, y la suma $\sum_{m=N-1}^{j+1}$ es sólo para valores de m decrecientes ($m = N-1, N-2, \dots, j+1, j+1$), es decir para $j \leq N-2$.

E.3.1. Condiciones en los extremos de una muestra finita

La ec. que vincula la primer capa con la última es:

$$\begin{pmatrix} A_{s,N} \\ B_{s,N} \end{pmatrix} = \tilde{\mathbb{T}}_{N,1} \cdot \begin{pmatrix} A_{s,1} \\ B_{s,1} \end{pmatrix} + \mathbb{V}_{N,1}$$

La onda dispersada se genera dentro de la muestra, por lo tanto en las capas 1 y N (que consideramos como semi-infinitas) no existen ondas incidentes. Vale decir, que si las capas van de 1 a N orientadas en \hat{z} los coeficientes $A_{s,1} \equiv 0$ y $B_{s,N} \equiv 0$ (onda desplazando hacia la derecha en la capa 1 y onda desplazando hacia la izquierda en la capa N).

Por lo tanto los coeficientes a determinar quedan:

$$B_{s,1} = -\frac{[\mathbb{V}_{N,1}]_2}{[\tilde{\mathbb{T}}_{N,1}]_{22}} \quad , \quad A_{s,N} = [\mathbb{V}_{N,1}]_1 - \frac{[\tilde{\mathbb{T}}_{N,1}]_{12}}{[\tilde{\mathbb{T}}_{N,1}]_{22}} [\mathbb{V}_{N,1}]_2$$

E.4. Intensidad de luz dispersada

Para analizar la sección eficaz del proceso inelástico hay que tener en cuenta que clásicamente [57]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Nr. de partículas disp. por u. de t. y ángulo sólido}}{\text{Nr. partículas por unidad de área (flujo) incidente por u. de t}} = \frac{d}{d\Omega} \frac{dN_s}{dt} \frac{1}{\mathcal{I}_i}$$

Sin embargo, por las geometrías experimentales utilizadas, no es conveniente analizar la sección eficaz por u. de ángulo sólido. Es conveniente en lugar de ello analizar, considerando el caso ideal, la luz dispersada hacia la derecha (en \hat{z}) o hacia la izquierda (en $-\hat{z}$) únicamente. En otras palabras la sección eficaz total se puede separar en:

$$\sigma = \sigma_{FS} + \sigma_{BS}$$

donde σ_{FS} (σ_{BS}) es la sección eficaz dispersada en forward- (back-) scattering.

$$\sigma_{FS(BS)} = \frac{\text{Nr. de partículas disp. en dir. fwd(bck) por u. de área (flujo) por u. de t}}{\text{Nr. partículas por u. de área (flujo) incidente por u. de t}} = \frac{\mathcal{I}_{FS(BS)}}{\mathcal{I}_i}$$

El [Nr. partículas por u. de área (flujo) incidente por u. de t] equivale a la intensidad incidente $\mathcal{I}_i = \frac{d}{dA} \frac{dN_i}{dt}$, de manera que en función del vector de Pointing medio es

$$\mathcal{I}_i = \frac{\langle \vec{S}_i \cdot \hat{n}_i \rangle_\omega}{\hbar\omega_i}$$

El vector de Pointing es: potencia de energía por unidad de área, por lo tanto el factor $\hbar\omega_i$ sirve para normalizarlo, de manera de darle a la intensidad las unidades que debe tener ($\text{área}^{-1} \text{ t}^{-1}$).²

De manera análoga para los respectivos casos:

$$\mathcal{I}_{FS} = \frac{\langle \vec{S}_{FS} \cdot \hat{n}_i \rangle_\omega}{\hbar\omega_s} \quad \mathcal{I}_{BS} = \frac{\langle \vec{S}_{BS} \cdot \hat{n}_i \rangle_\omega}{\hbar\omega_s}$$

La media temporal del vector de Pointing se puede calcular como [53, 54]:

$$\langle \vec{S} \rangle_\omega = \frac{cn}{4\pi\mu} \frac{1}{2} \Re e \left[\underbrace{\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}}_{|\mathbf{E}|^2} \right] \hat{k}$$

donde $\mathbf{E}(t)$ corresponde a los campos complejos utilizados en las secciones anteriores, de manera que los campos reales corresponden a $\vec{E}(t) = \Re e[\mathbf{E}(t)]$, y n el índice de refracción.

$$\langle \vec{S} \cdot \hat{n} \rangle_\omega = \langle \vec{S} \rangle_\omega \cdot \hat{n} = \frac{cn}{8\pi\mu} |\mathbf{E}|^2 \hat{k} \cdot \hat{n}.$$

donde el vector de onda $\hat{k} \parallel \hat{z}$.

Para el caso del flujo incidente $\hat{k} \equiv \hat{z}$ y $\hat{n}_i \equiv \hat{z}$, el campo a considerar es $\mathbf{E}_{i,1}$ y resulta

$$\mathcal{I}_i = \frac{cn_1}{8\pi} |A_{i,1}|^2$$

Para el caso de back-scattering (BS), si suponemos que el medio de índice $j = 1$ es aire/vacío, no existirán fonones en este medio. En otras palabras los factores a^* y b^* serán nulos, y con ello la solución particular $E_{s,1}^P(z) = 0$ ($z < d_1$). Similarmente para el caso

² $[\vec{S}_i]$ es energía por unidad de tiempo, y por unidad de área. $[\omega_i \hbar]$ es energía por cuanto electromagnético. de esa frecuencia angular. $\Rightarrow [\mathcal{I}_i]$ resulta números de cuantos incidentes (\mathcal{N}_i) por unidad de tiempo, por unidad de área

forward-scattering supondremos que tampoco existen fonones. Para los flujos dispersados, los campos a considerar son $\mathbf{E}_{s,N}$ con $\hat{k} \equiv \hat{z}$ y $\hat{n}_i \equiv \hat{z}$, y $\mathbf{E}_{s,1}$ con $\hat{k} \equiv -\hat{z}$ y $\hat{n}_i \equiv -\hat{z}$.

$$\mathcal{I}_{FS} = \frac{cn_N}{8\pi} |A_{s,N}|^2 \quad \mathcal{I}_{BS} = \frac{cn_1}{8\pi} |B_{s,1}|^2$$

En resumen, recordando que $\omega_p = \omega_i - \omega_s$ para el caso Raman–Stokes, y que $\omega_i = \frac{2\pi n_1 c}{\lambda_{Laser}}$

$$\sigma_{FS}(\omega_p) = \frac{\omega_i n_N}{\omega_s n_1} \frac{|A_{s,N}|^2}{|A_{i,1}|^2} \quad \sigma_{BS}(\omega_p) = \frac{\omega_i}{\omega_s} \frac{|B_{s,1}|^2}{|A_{i,1}|^2}$$

Notar que la relación de conservación de los vectores de onda ($\vec{k}_s = \vec{k}_i - \vec{q}$) no se cumple. En realidad esto debe ocurrir, ya que vector de onda no resulta una buena coordenada para describir este sistema *finito* (sólo lo es si la heteroestructura es infinita).

Una consideración, habría que tener en cuenta de manera *ad hoc* es la estadística de los fonones. Esto se debe hacer multiplicando las expresiones para σ_{FS} y σ_{BS} por el factor de Bose (\tilde{n}_{ω_p}) y dividiendo por ω_p

$$\sigma_{FS}(\omega_p) = \frac{(\tilde{n}_{\omega_p}+1)}{\omega_p} \frac{\omega_i n_N}{\omega_s n_1} \frac{|A_{s,N}|^2}{|A_{i,1}|^2} \quad \sigma_{BS}(\omega_p) = \frac{(\tilde{n}_{\omega_p}+1)}{\omega_p} \frac{\omega_i}{\omega_s} \frac{|B_{s,1}|^2}{|A_{i,1}|^2} .$$

Esto último, J. Groenen, *et al.* [255] lo incorporan en parte dentro de la normalización de los modos fonónicos, directamente en los factores a y b (ver ec. E.2) multiplicando estos coeficientes por $\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_p}}$ (al elevarse todo al cuadrado, es equivalente). Otra consideración que es posible hacer en ec.(E.5) con buena aproximación es $\omega_i \simeq \omega_s$.

E.5. Comparación con el modelo simplificado

En la sección §4.5.4, la sección eficaz Raman Stokes [ec.(4.47)] debido a los fonones acústicos se calcula de la forma:

$$\sigma(\omega_p) \propto \frac{(n_{\omega_p}+1)}{\omega_p} \left| \int dz E_i E_s^* p(z) \partial_z \mathbf{u}(z) \right|^2 .$$

Los campos incidente(dispersado) E_i (E_s) se considera con una dependencia armónica propagándose en una estructura que corresponde a un medio efectivo de la forma[213, 253]

$$E_{i(s)} \propto e^{i k_{i(s)}^{eff} z} .$$

A partir de la conservación de los vectores de onda $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i$, se aproxima $|k_s| \approx |k_i|$. Para FS es por lo tanto $q \approx 0$ y para el caso de BS $q \approx 2 k_i^{eff} = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_{eff}$. Donde n_{eff} es el índice de refracción efectivo, dado por los espesores y definido por

$$n_{eff} = \sqrt{\frac{\sum_i n_i^2 d_i}{D}} \quad , \quad D = \sum_i d_i \quad ,$$

y λ_0 es la longitud de onda de luz incidente en vacío.

De manera que para los casos FS y BS se separan en:

$$\sigma_{FS}(\omega_p) \propto \frac{(n_{\omega_p}+1)}{\omega_p} \left| \int dz 2 e^{-2\alpha D} p(z) \partial_z \mathbf{u}(z) \right|^2$$

$$\sigma_{BS}(\omega_p) \propto \frac{(n_{\omega_p}+1)}{\omega_p} \left| \int dz e^{2i\beta z} e^{-2\alpha z} p(z) \partial_z \mathbf{u}(z) \right|^2 .$$

donde $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Im m[n_{eff}]$ y $\beta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Re e[n_{eff}]$.

Publicaciones asociadas a esta Tesis

A continuación se enumeran las publicaciones realizadas, asociadas con esta Tesis. Se presentan por capítulo al que corresponden

Capítulo 2: Proceso Raman mediado por polaritones

1. “*Polariton mediated resonant Raman scattering in II-VI microcavities: Exciton lifetime effects*”.
A. Bruchhausen, A. Fainstein, B. Jusserand, and R. André,
Phys. Rev. B **68**, 205326 (2003).
2. “*Dephasing in cavity-polariton mediated resonant Raman scattering*”,
A. Bruchhausen, A. Fainstein, and B. Jusserand,
AIP: Conf. Proc. **772**, 1117 (2005).
3. “*Theory of polariton-mediated Raman scattering in microcavities*”,
L. M. León Hilario, A. Bruchhausen, A. M. Lobos, and A. A. Aligia,
J. Phys.: Condens. Matter **19**, 176210 (2007).
4. “*Theory of polariton-mediated Raman scattering in microcavities*”,
L. M. León Hilario, A. A. Aligia, A. M. Lobos and A. Bruchhausen,
Superlattices and Microstructures, Aceptado (2007).

Capítulo 3: Fonones ópticos confinados en QW's, estudiados por Raman amplificado en cavidades ópticas

1. “*Resonant Raman scattering by CdTe quantum-well-confined optical phonons in a semiconductor microcavity*”,
A. Bruchhausen, A. Fainstein, B. Jusserand, and R. André,
Phys. Rev. B **73**, 085305 (2006).

Capítulo 4: Dispersión Raman UV en Nanoestructuras de Óxidos Ferroeléctricos

1. “*Probing Nanoscale Ferroelectricity by Ultraviolet Raman Spectroscopy*”,
D. A. Tenne, A. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, R. S. Katiyar, A. Cantarero, A. Soukiassian, V. Vaithyanathan, J. H. Haeni, W. Tian, D. G. Schlom, K. J. Choi, D. M. Kim, C. B. Eom, H. P. Sun, X. Q. Pan, Y. L. Li, L. Q. Chen, Q. X. Jia, S. M. Nakhmanson, K. M. Rabe, and X. X. Xi,
Science **313**, 1614 (2006).
2. “*Acoustic Bragg mirrors and cavities made using piezoelectric oxides*”,
A. Soukiassian, W. Tian, D. G. Schlom, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Bruchhausen, A. Fainstein, H. P. Sun, X. Q. Pan, A. Cros and A. Cantarero,
Appl. Phys. Lett. **90**, 42909 (2007).
3. “*Acoustic properties of nanoscale oxide heterostructures probed by UV Raman spectroscopy*”,
A. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, A. Soukiassian, D. A. Tenne, D. Schlom, X. X. Xi. and A. Cantarero,
J. Phys.: Conf. Proc. **92**, 012160 (2007).
4. “*Ferroelectricity induced coupling between light and THz sound in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices*”,
A. Bruchhausen, A. Fainstein, A. Soukiassian, D. G. Schlom, X. X. Xi, M. Bernhagen, P. Reiche, and R. Uecker,
enviado a *Phys. Rev. Lett.*

Publicaciones anexas, realizadas durante el período de la Tesis

1. “*Photoinduced chain-oxygen ordering in detwinned $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ single crystals studied by reflectance-anisotropy spectroscopy*”,
A. Bruchhausen, S. Bahrs, K. Fleischer, A. R. Goñi, A. Fainstein, G. Nieva, A. A. Aligia, W. Richter, and C. Thomsen,
Phys. Rev. B **69**, 224508 (2004).
2. “*Effect of light on the reflectance anisotropy and chain-oxygen related Raman signal in untwinned, underdoped crystals of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* ”,
S. Bahrs, A. Bruchhausen, A. R. Goñi, G. Nieva, A. Fainstein, K. Fleischer, W. Richter, and C. Thomsen,
J. Phys. and Chem. of Solids **67**, 340 (2006).

Agradecimientos

Como es usual, esta importante sección siempre es dejada para lo último, y como es de público conocimiento es la sección que es leída en primer lugar (en ocasiones antes que el título mismo). En esta etapa del desarrollo de la tesis, escribir los agradecimientos no es algo fácil. Olvidarse de incluir a alguna de las muchas personas que contribuyeron a que este proyecto pueda concretarse, es algo muy probable. Sepan disculpar entonces aquellos que fueron involuntariamente omitidos.

En primer lugar debo agradecer muy especialmente a mi director de tesis, Alex Fainstein, que durante estos años (dos años de licenciatura y cinco de doctorado) ha sido un Profesor, Maestro y guía, no sólo en lo que concierne a esta disciplina en sí –que definitivamente *no* es poca cosa–, sino también en los muchos otros aspectos paralelos (personales, académicos, humanos, burocráticos, administrativos, etc.) que en definitiva son también esenciales en la formación de alguien que desea dedicarse a la investigación. Gracias a él he tenido la posibilidad de realizar diversas estadias en laboratorios de primer nivel y reconocimiento mundial, que han servido entre otras importantes cosas para darme cuenta que este joven Laboratorio (de Propiedades Ópticas) puede ser considerado uno de ellos. Gracias por no tomar al pié de la letra el sagrado “Pablo’s agreement”, en especial en este último tiempo en el que una patadita viene bien para concluir y cerrar asuntos, y ponerle el punto. Mi reconocimiento y profundo agradecimiento.

Mucha personas han aportado a lo largo de estos años en forma trascendente a mi formación. Entre ellos quiero agradecer: Al Dr. Bernard Jusserand por la colaboración estrecha que mantiene con el laboratorio desde sus comienzos. En particular sus eminentes conocimientos, intereses y propuestas sin duda han aportado mucho a todo el trabajo desarrollado durante la tesis. Quiero agradecerle especialmente su hospitalidad y amabilidad en la visita realizada a su grupo en París. Al Dr. Alejandro Goñi, con quien primero en Berlin y luego en su grupo en Barcelona he tenido la suerte de colaborar y aprender. Debo agradecer al Dr. Christian Thomsen por el muy buen recibimiento en al Universidad Tecnológica, y quien ha permitido mi estadia en Berlin, donde ha sido muy provechoso trabajar con “El Goñi” y Sabine Bahrs, y he disfrutado mucho de esa estadia. Al Dr. Andrés Cantarero, por literalmente darme la llave de su laboratorio y la confianza de disponer de los equipos como si fueran míos. He disfrutado mucho en mis dos estadias en la Universidad de Valencia y aprendido mucho de él. Mi conocimiento de espectroscopía Raman de UV en gran parte se lo debo a él y a la posibilidad de “afilarlos” en su laboratorio. Sin duda su Grupo de Espectroscopía de Sólidos es un excelente ambiente de trabajo, con

una excelente calidad humana. Quisiera también agradecerle al Dr. José Menéndez por su buena predisposición y rápida respuesta a nuestras preguntas.

En la fabricación de las muestras semiconductoras II-VI debo agradecer a Régis André (Universidad Joseph Fourier, Grenoble), y respecto de la provisión y fabricación de las excelentes nanoestructuras de óxidos debo el agradecimiento a la gente de Penn State University (Drs. Darrell G. Schlom, Arsern Soukiassian, Xiaoxing Xi, Dimitri A. Tenne).

En un ámbito local, debo agradecer especialmente a los vecinos del Laboratorio de Bajas Temperaturas. Más que vecinos son como hermanos mayores a los que uno recurre cuando necesita ayuda. Al Dr. Julio Guimpel, por su experiencia e impresionante “instinto experimental” al que he recurrido en múltiples ocasiones. A la Dra. Gladys Nieva, con quien he tenido en privilegio de trabajar en el proyecto de los High- T_c , por la simpatía e interés contagioso. Al Dr. Hernán Pastoriza, por su infaltable buena predisposición para cualquier proyecto. A Mariano Gómez Berisso por los buenos consejos experimentales, por proveerme del “template” que sirvió de base para esta tesis, y principalmente por instruirme junto Hernán Asorey con respecto a las particularidades de la “procastinación”.

A Armando A. Aligia, con quien hemos colaborado tanto en el tema de los High- T_c , como principalmente en el tema de los polaritones en conjunto con Alejandro Lobos y Misael. Y fundamentalmente por tomarse, siendo una persona con múltiples responsabilidades, el laborioso trabajo de corregir minuciosamente esta tesis.

Una influencia primordial en mi formación, sin duda han tenido los profesores (activos e inactivos) y ayudantes del Instituto, a quienes agradezco todo su empeño y dedicación.

Tampoco me debo olvidar a toda esa gente de Biblioteca, secretariado de IB, talleres del CAB, que también han aportado mucho al desenvolvimiento de la tesis. Germán Zoja (laboratorio del IB) a quien varias veces me dirijo a “manguear” algunas cositas y sugerencias.

Debo agradecer en conjunto a la CNEA y al CONICET por financiar durante los últimos cinco años la realización de mi doctorado.

Boris Maiorov, mi gratitud y agradecimientos hacia vos son inexpresables. Simplemente muchas gracias por prestarme gentilmente tu casa.

De más está decir que un muy especial agradecimiento va a todos los integrantes de la gran familia del Laboratorio de Propiedades Ópticas: Nico (el segundo más viejo, por compartir inquietudes y preocupaciones), Florencia, Kimu (la voz de mi conciencia), Guille (por las múltiples, recurrentes, y provechosas discusiones), y Leandro. Sin duda todos ellos forman un equipo espectacular y productivo.

En un ámbito personal, no me olvido de los hermanas y hermanos Palotinos, una amistad que valoro realmente mucho.

A la familia Allekotte–Hallberg, a los que quiero mucho, y considero parte de mi familia. Realmente muchas gracias por todo. Tampoco hay palabras para expresar mi agradecimiento.

En estos últimos años los que me han puesto el cable a tierra han sido la primita Saio, Quique, Pablo, Inés, Sofía. Muchas gracias.

Por último quiero agradecer a toda mi familia (madre, padre, tías y tíos, primitos, etc.) los cuales siempre me han hecho llegar desde la lejanía su incondicional apoyo y cariño. Gracias por ser tan unida! El viejito siempre estuvo (y seguiría estando) muy orgulloso de ello.

Y por supuesto, muy especialmente quiero agradecer a Elo, por la comprensión y todo el amor “hasta el infinito ida y vuelta”. Gracias.

It seems a pity, but I do not think I can write more.

R. Scott

For God's sake look after our people... ³

³R. F. Scott. Extraído de Refs.[273, 274]