

# SOME CURRENT TOPICS IN CONDENSED MATTER PHYSICS 2010

M. E. MORA-RAMOS  
R. PÉREZ-ÁLVAREZ  
L. M. GAGGERO-SAGER  
(editors)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

*Praxis Digital 7*



# **Some current topics in condensed matter physics**

**2010**

M. E. Mora-Ramos, R. Pérez-Álvarez,  
L. M. Gaggero-Sager  
(Eds.)

Universidad Autónoma del Estado de Morelos  
Cuernavaca, México  
2010

Some current topics in condensed matter physics, 2010

D.R. © 2010

M. E. Mora-Ramos, R. Pérez-Álvarez, L. M. Gaggero-Sager

D.R. © 2010, Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa  
62210, Cuernavaca, Morelos  
publicaciones@uaem.mx  
libros.uaem.mx

ISBN: 978-607-7771-34-0

Imagen de portada: Ernesto Ríos. *Labrys-Syrbal*,  
técnica mixta sobre tela, 55 x 55 cm

Cuerpo Académico de Física del Estado Sólido  
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

## Foreword

Condensed Matter Physics can not be contained within any specific book. For that reason we humbly make our first comment in the foreword of this collection. This is that the only purpose pursued is to present a number of works that can give the possible readers an idea of the state of the art in several research lines of this broad part of the Contemporary Physics. This is done with the brevity logically imposed for the kind of compilation itself, but without the severe restrictions on the size that are typical of the serial publications.

On one side this book might be connected with the *Talleres de Física de la Materia Condensada y Molecular* (Workshops on Condensed Matter and Molecular Physics) that we have organized for the last three years in the Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, México (UAEM). These workshops were sponsored and promoted by different institutions and organizations<sup>1</sup> and have become a point of meeting for a rather large number of researchers working at Mexican, Cuban, Spanish –and occasionally, from some other countries- universities or research institutes. The academic network *Excitaciones Elementales en Sistemas de Multicapas* (Elementary Excitations in Multilayer Systems) formed with the participation of colleagues from the BUAP, UAZ, UAEM and UNAM has also contributed to the success of these workshops, and, what is even more important, to the scientific collaboration within this great community.

On the other hand, it is not necessary to definitively associate this book with the workshops held in Cuernavaca. A significant part of the works collected here were not presented in any workshop session. Indeed, its existence has more to do with the aim of the authors towards the construction of an environment for interaction and collaboration, and to the legitimate interest in announcing the advances in particular subjects as well as their personal contributions. However, since there exists this unavoidable link with the UAEM Workshop on Condensed Matter and Molecular Physics, we do not rule out the future publication of further volumes.

The community of researchers linked to this publishing project communicate in *Spanish*, which is the predominant language in our countries. In consequence,

---

<sup>1</sup> UAEM, BUAP, UAZ, UIA, UNAM, EPS, etc.

they have been allowed to use their mother tongue although the option of using English was kept open for obvious reasons. That is the cause why this is a bilingual product. The Editors hope that this fact does not seriously limit the scope of this material. Ultimately, the figures and graphics provide by themselves a great part of the message these works want to transmit. Besides, given our intention to publish this as an e-book, the possibility of presenting the contributions in English might help to a wider distribution of their contents.

The call for papers for this book was launched in January 2010. The work of collecting and editing it has reached its end by the beginning of the second half of this very year. It is not a long period of time if we keep in mind the amount of work that implies putting all manuscripts within a unique text processor, the manipulation of figures rendered in different formats, as well as making some reviewing, even if it is a basic one. We thank the authors for their patience and resolute collaboration to obtain, with this, a product of academic quality.

Cuernavaca, Mexico. September 2010

M. E. Mora-Ramos  
R. Pérez-Álvarez  
L. M. Gaggero-Sager

La Física de la Materia Condensada es una ciencia imposible de abarcar en ningún libro en específico. Por esa razón nuestro primer comentario es una nota de humildad. Aquí sólo perseguimos el propósito de presentar una decena de trabajos que nos den una idea del estado del arte en sus respectivos campos con la brevedad que todo material impone pero sin las restricciones tan severas que tienen las publicaciones regulares en el número de páginas que los autores pueden disponer.

De una parte se pudiera relacionar esta libro con los *Talleres de Física de la Materia Condensada y Molecular* que hemos hecho en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, México, en los últimos tres años. Estos Talleres han estado auspiciados y patrocinados por varias Instituciones e instancias<sup>2</sup> y han sido el punto de encuentro de un colectivo relativamente amplio de investigadores en la Física de la Materia Condensada de estas instituciones y de otras, tanto mexicanas como cubanas, españolas, e incluso coyunturalmente de otros países. La Red Temática *Excitaciones Elementales en Sistemas de Multicapas*, formada por investigadores de la BUAP, UAZ, UAEM y UNAM, ha coadyuvado asimismo al éxito de estos Talleres y, más importante aún, al intercambio y colaboración en este gran colectivo.

Pero, por otra parte, no es necesario asociar de forma unívoca o terminante este libro con los Talleres de Cuernavaca. Una parte significativa de los trabajos contenidos en este libro no fueron presentados en su día en los Talleres. Más bien, su existencia responde al ánimo de interacción y colaboración de sus autores, y al interés legítimo de dar a conocer los avances de una temática y las contribuciones personales. Sin embargo, no descartamos la posibilidad de editar futuros volúmenes, dado el inevitable vínculo con el Taller y nuestra intención de seguir organizando próximas ediciones del mismo.

El colectivo al que responde este libro se comunica en la lengua predominante en nuestros países, léase el *español*. Por eso se les ha permitido a los autores usar dicha lengua. Pero al mismo tiempo hemos querido dejarles la libertad de usar el

---

<sup>2</sup> UAEM, BUAP, UAZ, UIA, UNAM, EPS, etc.

inglés por el uso y costumbre de nuestros ambientes académicos. Esta es la razón por la que tenemos un producto bilingüe. Esperamos que esto no limite seriamente el alcance de este material. En última instancia, las fórmulas y gráficos ya llevan en sí buena parte del mensaje que estos trabajos quieren transmitir. Por otra parte, dada la intención de que este material se publique en forma de libro electrónico, la posibilidad de presentar las contribuciones en idioma inglés pudiera ayudar a que haya una más amplia distribución de su contenido.

Lanzamos la convocatoria para publicar este libro en enero de 2010, y logramos darlo a la luz ya empezado el segundo semestre de este mismo año. No es un plazo grande si tenemos en cuenta el trabajo editorial de pasarlo todo a un mismo procesador de textos, evaluar la calidad de las figuras, hacer algún arbitraje aunque sea elemental, etc. Agradecemos a los autores la paciencia que han tenido y su colaboración decidida para obtener un producto académico de calidad.

Cuernavaca, México. Septiembre 2010

M. E. Mora-Ramos  
R. Pérez-Álvarez  
L. M. Gaggero-Sager



# Contents

<b>Visual Environment for Physical Modeling and its Application for Metamaterials Design</b> . . . . .	1
V. I. Mezhuyev, F. Pérez-Rodríguez	
1 Introduction . . . . .	1
2 Classification of Physical Models and Development of Geometrical Metamodel . . . . .	3
3 The Basic Concepts and the Principles of the Visual Environment .	4
4 Example of a Model Development in VEPM . . . . .	7
5 VEPM Application for Metamaterials Modeling . . . . .	8
6 The General Purpose of Proposed Approach . . . . .	10
7 Advantages of VEPM and Further Tasks . . . . .	11
8 Conclusions . . . . .	12
<b>Criterio de triangularización simultánea de matrices para un problema <math>2N \times 2N</math> de valor propio generalizado (GEP)</b> . . . . .	15
E. A. Mendoza-Álvarez, J. J. Flores-Godoy, G. Fernández-Anaya, L. Diago-Cisneros	
1 Contexto y relevancia temática. . . . .	16
2 Motivación del problema de investigación. . . . .	19
3 Metodología. . . . .	19
4 Desarrollo. . . . .	20
5 Resultados. . . . .	21
6 Conclusiones . . . . .	24
<b>Quantum well and superlattice solar cells</b> . . . . .	27
L. Hernández, M. Courel, J. C. Rimada	
1 Introduction . . . . .	28
2 Multi-quantum well solar cells . . . . .	29
2.1 Model details . . . . .	31
2.2 Results and discussion . . . . .	32
3 Superlattice solar cell . . . . .	36

3.1	Model details	37
3.2	Resonant tunneling conditions	38
3.3	J-V relation	39
3.4	Effective density of states	40
3.5	Absorption coefficient	41
3.6	Radiative recombination coefficient	42
3.7	Photocurrent	42
3.8	Results and discussion	42
4	Summary	46
	References	47
<b>Cálculo exacto del coeficiente de transmisión en barreras de potencial de perfil arbitrario mediante el método de las funciones de fase</b>		
	M. T. Pérez-Maldonado, R. González-Valdés, J.C. Drake-Pérez	49
1	Introducción	49
2	Cálculo del coeficiente de transmisión por el método de las funciones de fase.	50
3	Resultados	52
4	Conclusiones	53
<b>Influence of the magnetization orientation on the effective properties of a magneto-electro-elastic laminated composite</b>		
	J. H. Cabanas, J. A. Otero, J. Bravo-Castillero, R. Rodríguez-Ramos, G. Monsiváis	55
1	Introducción	56
2	Ecuaciones fundamentales	57
3	Homogeneización	58
4	Coefficientes efectivos en bifásicos con rotación de la magnetización	61
5	Cálculo de figuras de mérito	65
6	Conclusiones	67
<b>Gaussian superlattice as an electron energy filter</b>		
	J. G. González-Castañón, J. Madrigal-Melchor, A. Enciso-Muñoz, D. A. Contreras-Solorio	69
1	Introduction	69
2	Theoretical model and calculation method	70
3	Results	74
4	Conclusions	76
	References	76
<b>Espectroscopía láser de ruptura: principios, instrumentación y aplicaciones</b>		
	L. Ponce, T. Flores, E. de Posada, M. Arronte, E. Rodríguez	79
1	Introducción	80
2	Aspectos generales de la técnica LIBS	81
2.1	Resumen histórico	82

Contents

3	Procesos físicos en LIBS .....	83
3.1	Formación del plasma .....	83
3.2	Evolución del plasma .....	86
3.3	Ablación .....	86
3.4	Apantallamiento de Plasma .....	87
3.5	La señal analítica en LIBS .....	89
4	Instrumentación .....	90
4.1	El láser .....	91
4.2	Selectores de longitud de onda .....	100
4.3	Sistemas de detección .....	101
5	Instrumentos comerciales .....	104
6	Aplicaciones .....	106
7	Conclusiones .....	106
<b>Corrección cuántica a la contribución electrónica intrabandas a la respuesta electromagnética no lineal del grafeno en la región de los THz. .</b>		
C. Rodríguez Castellanos, M. T. Pérez-Maldonado		
1	Introducción .....	115
2	Modelo y resultados .....	116
<b>On the fractality of elementary excitations in sequences following DNA nucleotide bases ordering .....</b>		
R. Pérez-Álvarez, M. E. Mora-Ramos, L. M. Gaggero-Sager		
1	Introduction .....	123
2	Recurrence relations for letter populations .....	125
3	Some illustrating examples .....	127
4	Proportions of letters (nucleotide bases) in 12 different DNA chains	129
5	Transfer matrix approach to the calculation of the spectrum of multilayer structures .....	130
6	Fractal dimension $D(q)$ .....	132
7	Numerical results .....	132
8	Conclusions .....	134
	References .....	134
	<b>Index .....</b>	<b>137</b>



# Visual Environment for Physical Modeling and its Application for Metamaterials Design

V. I. Mezhuyev, F. Pérez-Rodríguez

## Abstract

The principles of development of Visual Environment for Physical Modeling (VEPM) are considered in the paper. The main ideas of VEPM are the use of geometrical objects for building a space structure of physical models and setting distributions of physical properties among such geometrical structures. For such a geometry of distributed properties any mathematical algorithm can be applied, whose implementation is an external to VEPM plug-in. Due to this approach the VEPM covers a wide range of physical phenomena and can be used by people, having no specific mathematical background. VEPM significantly decreases the time between the development of a physical model, its investigation and the understanding of a solution. A concrete example of the proposed approach for using VEPM in metamaterials design is given.

*Keywords:* Visual Environment, Physical Modeling, Geometrical Metamodel, Metamaterials Design.

## 1 Introduction

The systems of computer modeling are occupying now a significant part of the market of scientific and engineering software. And the new modeling approaches are always requested because the modeling is the main principle of human cognition.

---

V. I. Mezhuyev

Institute of Nanotechnologies and Systems Engineering, Berdyansk State Pedagogical University, Ukraine. e-mail: mejuev@ukr.net

F. Pérez-Rodríguez

Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Mexico. e-mail: fperez@sirio.ifuap.buap.mx

The term *modeling* in the modern information technologies is used in a wide set of contexts: from building diagrams with UML [1] to solving systems of differential equations with mathematical tools [2; 3; 4]. With the term modeling in this paper we will understand the development of an ideal copy of a real physical object by allocation of its significant (in abstraction from insignificant) properties with the help of the specially designed computer tools.

The question is what will be the next stage of development of the physical, the chemical, the biological and other tools of computer modeling? The rising complexity of systems inevitably results in increasing level of abstraction of concepts, used for their modeling.

Available mathematical tools as e.g. those mentioned in the refs. [2; 3; 4] can reflect a wide spectrum of different domains, but are complex for the end user, because they implement the modeling with formal and highly abstract concepts. Existing domain-specific modeling systems can reflect only a certain class of problems. Examples of such a modeling software are ASCEND [5], Dymola [6], gPROMS [7], MOSES [8], ObjectMath [9], SIDOPS+ [10], Smile [11], VHDL-AMS [12], Modelica [13] etc.

For this reason the understanding of the new principles of the physical as also other systems modeling is required. In the paper we propose a new modeling approach based upon the Visual Environment for Physical Modeling (VEPM), which integrates the formal and the domain-specific concepts. As against other modeling approaches, which basically use own artificial textual languages, the VEPM enables to manipulate graphical objects for application of formal mathematical and programming operators.

Such an approach significantly facilitates the process of physical models development (with using theoretical methods of cognition), research and understanding solution (with using experimental methods of cognition).

The employment of VEPM simplifies the process of modeling as it is taking place simultaneously in two plans – formal and substantial (domain-specific). User's activity is also organized in symbolical and evident plans, which integrate the conceptual and sensorial forms of cognition during a scientific research.

In order to develop the physical models of different nature the system of geometrical concepts is put as the basis of VEPM. The language of physics is mathematics, due to this fact mathematical formalisms are used at physical models development. The feature of our approach consists in using two interrelated languages: *symbolical mathematical language* and *language of spatial (geometrical) structures*. In such a case the mathematics is mostly hidden for the end user, because the manipulation of visual objects is at the same time an application of formal mathematical and programming operations.

Note, the visual modeling, in principle, is not a new idea; we can track out the visual notations starting from Venn and Euler diagrams. The discussion of current modeling languages and tools is given by Kalnins, Barzdins and Podnieks [14].

The important feature of this approach is the use of visual notations for heterogeneous systems design; see e.g. the Ptolemy [15] framework. Models within this framework are structured as hierarchical clustered graphs. We also use such an ap-

proach for designing heterogeneous systems, where e.g. a topology of distributed processing nodes is structured as a graph [16].

At the same time, we explore other forms of presentation of distributions of domain-specific properties. In [17] we consider an approach, where logical properties are distributed among vectors in the logical space. In general our aim is to find *metamodels*, which can serve for producing models in different domains. The next section of the paper is devoted to the learning and application of such an approach in the physical domain.

## 2 Classification of Physical Models and Development of Geometrical Metamodel

Let's formulate the criterion of classification of physical models, which can be the basis of VEPM approach. Such a system-forming criterion is the way of spatial distribution of physical properties, which in the more general case is discrete or continuous. Let's prove our statement on concrete examples.

One of the most used abstractions, when developing physical models, is the assumption about localization of physical properties.

The most known model in physics is the model of a *material point*. A material point is the model of a physical object abstracted from its shape, size and structure. In other words, we consider the properties of a physical object as located at a point.

There are other well known models and abstractions, which use the notion of spatial distribution of physical properties. E.g. the linear distribution of physical properties is used in the model of a thin conductor with a current, the model of the surface distribution of a charge, different kinds of spatial (volumetric) distributions of scalar and vector properties (for example, the scalar field of the potential of a system of charges or the vector field of the magnetic induction produced by a conductor with a current) are also well known in physics.

Thus the abstraction with respect to distribution of physical properties is widely used in developing physical models of different nature. The use of relevant mathematical formalisms results from the applicability of such an abstraction.

Solving the one-, two- and three-dimensional physical problems by the differential calculus requires to model the relevant distribution of properties (linear, surface and volumetric), where integration and differentiation of the first, second and third orders are applied accordingly. Hence, the development of computer objects, implementing such basic spatial distributions of physical properties will facilitate the process of mathematical modeling.

The basic notions of the VEPM reflect the discrete and continuous distributions of physical properties (the continuous distribution can also be considered as the limit case of the discrete one with a step going towards zero).

Thus the concepts used as the basis of VEPM are: localized in point, linear, superficial and volumetric distributions of physical properties. Each such notion will be represented by relevant geometrical model, named the point, the line, the

surface and the volume. These geometrical structures as VEPM user interface are also used.

The examples of physical models, which can be modeled by such abstractions, are presented in the Table 1.

**Table 1** Classification of physical models by distribution of properties

The way of distribution of physical properties	The concept of VEPM	The physical abstraction or model
Individual properties	Point(s)	Material point. Point charge. Source of oscillations and so on.
Distribution of properties		System of material points. Dipole, model of a polar and non-polar molecule. Model of substance (an ideal gas, an ideal liquid, model of absolutely solid and elastic body). Electronic gas, model of an electric current and so on.
	Line	The model of thread, of string, of chain. Ideal conductor, contour with a current. Other abstractions – e.g. trajectory, force line of a field and so on.
	Surface	Surface distributions of charge (model of condenser), mass (e.g. can be used for calculations of inertia moment) and other physical properties.
	Volume	Vector (field of force, field of intensity, field of speed) and scalar fields (field of scalar potential, distribution of intensity of light wave) and so on.

From the examples in the Table 1, it follows that operating geometrical structures allow to develop physical models of different nature. Thus, we can define the general method of modeling in VEPM as concretization of abstract geometrical concepts by attributing them substantial properties – physical values.

### 3 The Basic Concepts and the Principles of the Visual Environment

To define the basic concepts of VEPM, let's consider the main ontological and epistemology notions.

Any part of the physical reality can be an object of research. To determine an object of research means to find out its distinctive properties. In physics the properties of objects are fixed by physical values (for example the mass  $m$  shows the gravitational and inertial properties of bodies, the charge  $q$  – electromagnetic properties and so on). Such attributes cause possible forms of interaction (in the physical context – gravitational, electromagnetic, strong and weak).

The aim of covering a wide spectrum of physical models can only be achieved by operating the concepts, reflecting the most general principles of the physical



science. These fundamental principles (to which the basic properties of forms of existence of the matter first of all concern) determine the ways of development and transformation of computer models.

To implement VEPM it is necessary to understand the structure of physical models, and first of all, the spatial and time structure. Any physical object exists in space and time. The existence of a real object in space and time is reflected by its spatial-time parameters, describing an object by a physical law. The time has one dimension, i.e. one parameter can fix an event. The real space has three dimensions; that is three parameters can fix the location of any point of a physical object. These statements are the basic properties of a space and a time, used in VEPM for fixing spatial and time attributes of physical models: time interval, shape, size, spatial structure etc.

The general elaboration of the VEPM required the study of properties and relations of the following systems:

1. Physical models of different nature.
2. Structures, intended for computer representation, development and investigation of physical models.
3. Data structures, which can be generated from such a representation.
4. Mathematical formalisms and algorithms, which can be applied for the generated data structures.

Thus, the object of our research is the structures of physical models and their representations by other correlated systems (mathematical, visual and information). The general goal is then the development of a new modeling approach as a result of the analysis of physical models, visual representation, mathematical formalisms, and information structures.

Let's give the first definition of the physical model  $M$  in VEPM.

$$M \triangleq \{\{O\}, \{F\}\} \quad (1)$$

$$O \triangleq \{O_1, O_2 \dots O_K\} \quad (2)$$

$O$  is the set of geometrical objects used in  $M$  development and  $K$  is the general number of such objects.

$$F \triangleq \{F_1, F_2 \dots F_L\} \quad (3)$$

$F$  is the set of functions, which defines the distribution of physical properties among geometrical objects  $O$ ,  $L$  is the general number of the functions.

The physical model  $M$  is produced from the geometrical metamodel  $G$ , put on the base of VEPM.

$$G \triangleq \{\{T\}, \{R\}\} \quad (4)$$

$$T \triangleq \{T_1, T_2 \dots T_P\} \quad (5)$$

$T$  stands for the types of geometrical objects  $O$  (i.e. the point, the line, the surface and the volume), used for the development of the model  $M$ .

$$R \triangleq \{R_1, R_2 \dots R_Q\} \quad (6)$$

$R$  is the set of rules for models development, which includes:

- Production rules (creation of concrete instances of objects  $O$  from the types set  $T$ );
- Objects transformation rules (changing types of already created objects; the limit cases transitions, e.g. sphere becomes point with the radius  $R \rightarrow 0$ );
- Specification of the distributions of  $F$  on  $O$  (e.g. analytically; as a set of numerical values in the table form; reading a data file; setting a distribution by mouse etc.);
- Objects manipulation rules (changing attributes of  $O$ , e.g. moving and rotating them in the space);
- Specification of space and time parameters etc.

In the definition (1) the calculation algorithm is not presented, and in such a case the model  $M$  is fully descriptive. VEPM can be used not only for the expression of distributions of physical properties, but also for modeling the interactions between physical objects.

The physical nature of properties exactly determines the type of interactions between objects (for example the mass  $m$  shows the gravitational interaction and the charge  $q$  – electromagnetic interaction). In general, the difference between the concepts of the physical property and the physical interaction has an epistemological character. This is caused by the nature of the human sensory cognition system that can only perceive separate aspects of the matter (hardness, coldness, lightness etc.). At the same time, to understand something in physics means to learn the interactions between entities (being in physical context – to define the laws of behavior).

Thus the second and most important stage of a VEPM model development is the determination of relations between physical properties.

The definition (1) of the physical model  $M$  in VEPM in such a case is extended:

$$M \triangleq \{\{O\}, \{F\}, \{I\}\}. \quad (7)$$

Where  $I \triangleq \{I_1, I_2 \dots I_S\}$  is the set of interactions between the objects  $O$ .

In such a case we also extend the definition of the metamodel  $G$  by the set of methods of calculation  $C \triangleq \{C_1, C_2 \dots C_u\}$ :

$$G \triangleq \{\{T\}, \{R\}, \{C\}\}. \quad (8)$$

The types  $\{T\}$  and rules  $\{R\}$  of the Metamodel  $G$  are applied for concrete objects set  $\{O\}$  of a model  $M$ . The methods  $\{C\}$  are needed for properties calculation of objects  $\{O\}$  and significantly depend on the type of the interaction set  $\{I\}$ .

In general the algorithm of a model  $M$  development in VEPM has the following steps:

1. Visual design of the geometry  $O \triangleq \{O_1, O_2 \dots O_K\}$ .
2. Definition of the functions  $F \triangleq \{F_1, F_2 \dots F_L\}$ .
3. Definition of the interactions  $I \triangleq \{I_1, I_2 \dots I_S\}$ .
4. Generation of data-structures from geometry  $O$  (as geometry attributes, traces of  $F$  on  $O$ , form-factors of geometrical objects etc.).
5. Application the calculation algorithm  $C$ , based on the definition of interactions  $\{I\}$ .
6. Interpretation of results of calculation and improvement of  $M$ .

#### 4 Example of a Model Development in VEPM

As an example, let's develop a simple model for gravitational interaction. The mathematical form of the *interaction* in such a case is provided by the Newtonian law  $\mathbf{F}_{12}(\mathbf{r}_{12}) = -G \cdot \frac{M \cdot m}{r_{12}^2} \cdot \frac{\mathbf{r}_{12}}{|\mathbf{r}_{12}|}$ , which is applicable only to the model of material points. Thus, to build the VEPM model we need to define two *geometrical point objects* as the medium of the physical property "mass" in the homogenous space and time. The *calculation* method is reduced to the computation of the properties of such objects through discrete intervals of time (because Newton mechanics uses the model of homogeneous time). The method calculates the parameters of mechanical movement by solving the so-called direct problem of mechanics.

Precisely, the type of relations between VEPM elements determines qualitative definiteness of the modeled object. For example, continuous linear distribution of the vector  $\mathbf{r}$  can be considered as a trajectory in exploring properties of mechanical movement.

At the same time, considering the distribution of the value  $\mathbf{r}$  as the set of discrete points allows to develop a model of a material body by determining relations between the separate elements  $\mathbf{r}_n$ .

For example, in determining the force which operates between the next elements  $\mathbf{r}_n$  and  $\mathbf{r}_{n+1}$  as  $\mathbf{F}_n = k \cdot (r_0 - |\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n|) \cdot \frac{\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n}{|\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n|}$ , which is proportional to the module of relative displacement of elements ( $r_0$  – initial distance between elements), we will have the model of an elastic string (chain). Giving an initial value of speed to one of the elements, it is possible to investigate laws of occurrence and distribution of longitudinal and cross-section fluctuations.

Let's note here one important feature of modeling physical phenomena and processes. If the development of a model for a material body requires specification of functional dependencies between separate elements of the system, the developing simulation model of e.g. ideal gas (whose basis are laws of collisions of ideal smooth balls) needs to use essentially other type of relations - genetic (or causal).

In other words, the development of the model of the ideal gas requires the use of the concept of conditional events, which can take place in the modeled system: *if* coordinates of "molecules" of gas will coincide, then their speed is counted up according to collision laws for ideally smooth balls.

This is the reason why we said that the method of calculations  $C$  significantly depends on the type of the interaction set  $\{I\}$ .

## 5 VEPM Application for Metamaterials Modeling

Let us consider a more complex and practical example of VEPM using, concretely, its application for metamaterials design.

The first stage of the given in the previous section algorithm (i.e. visual design of geometry) is the building of the geometry of inclusions (base) in a unit cell for the designed metamaterial. Thus, we use the geometrical objects, whose form factor can be analytically calculated by (9):

$$F(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_c} \int_{V_{inc}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (9)$$

For this purpose we define concrete instances of the volume (being the base objects of the proposed metamodel  $G$ ):



- **Sphere** (with the centre point and the radius as attributes). With the radius  $\rightarrow 0$  we will have transition to the point object.



- **Parallelepiped** (with the centre point, the sizes of sides, and the angles of rotation as attributes). With the width  $\rightarrow 0$  and the height  $\rightarrow 0$  we will have the transition to the line object.



- **Cylinder** (with the centre point, the length, the radius<sub>1</sub>, the radius<sub>2</sub>, and the angles of rotation as attributes). With the radius<sub>1</sub>  $\rightarrow 0$  and the radius<sub>2</sub>  $\rightarrow 0$  we will have transition to the line object.



- **Cone** (with the centre point, the length, the radius<sub>1</sub>, the radius<sub>2</sub>, and the angles of rotation as attributes). With the radius<sub>1</sub>  $\rightarrow 0$  and the radius<sub>2</sub>  $\rightarrow 0$  we will have transition to the line object.

Such instances of the volume type of the Metamodel  $G$ , described in the section 2, cover the point and line objects as a partial case. These objects (sphere, parallelepiped, cylinder, and cone) are used for building concrete geometry  $O$  of inclusions in a unit cell. Inclusions are also built by allocating these objects inside each other (e.g. cube inside sphere, cone inside cylinder etc.).

The algorithm of application of VEPM for metamaterials modeling as photonic crystals is the following:

1. Building a geometry  $O$ .



of Coulomb law and superposition principle allow us to explore properties of the emerged electric field etc.

## 6 The General Purpose of Proposed Approach

The approach taken however is not limited to model physical systems only. Any system can be naturally modeled as a set of interacting entities. Different types of relations between entities can be calculated by different types of mathematical methods and algorithms at program level.

The use of the proposed modeling approach for non-physical systems is considered in our other works (see e.g. [16; 17]). One of the reasons, why it can cover other classes of systems, is that the approach is based on analogy between geometrical and data structures. VEPM geometrical objects at the program level are implemented by the basic data structures (a separate physical value, linear, surface and space distributions of physical values are data arrays of different dimensions).

At the same time spatial structures are used as the media of properties and the notions of user interface. Thus the approach is not adhered to a concrete domain and allows to develop a wide spectrum of models. The domain of such an approach is only limited by the principle of fixation of properties and relations by geometrical structures.

In general, the purpose of VEPM is the systems approach implementation (modeling an element, creating their hierarchy, understanding relations, resulting in formation of a system structure). The modeling always has two different aspects: epistemology and ontological, the differences between which are qualitative by nature. The VEPM reflects both the epistemology and the ontology laws:

1. The system of computer tools reflects ontological laws of the reality, by means of which physical models actually exist. These tools enable setting basic properties and relations of physical objects.
2. At the same time, the tool intended for the acquirement of new physical knowledge works in conformity with epistemology laws, determining ways of models development. Epistemology aspect concerns the problem of program realization of cognitive structures for storage of different systems of physical knowledge (theories, models, laws, hypotheses, problems, interactions and values as well).

So VEPM is applicable as for fixing significant properties and relations of physical situation (ontological aspect) and realization of theoretical and experimental methods of cognition (epistemology aspect). In this section of the paper we consider the notion of modeling in the wide meaning of this word. Any kind of physical knowledge is the ideal model of reality, thus the process of physical cognition is the modeling without restriction of its sense.

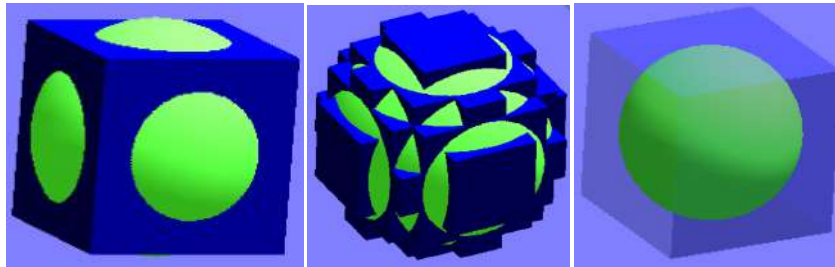
## 7 Advantages of VEPM and Further Tasks

Let summarize the advantages of the Visual Environment for Physical Modeling:

- Visual rapid development of a physical model.
- Possibility of using by people, having no specific mathematical knowledge.
- Mathematical generality: applicability for any mathematical formalism, applied on geometrical distributions of physical properties.
- Technical generality: possibility of using any language and compiler for the implementation of the algorithm.
- Possibility of application in pedagogical purposes.

Since the first real practical application of VEPM is for metamaterials modeling, we briefly summarize the nearest future tasks as:

1. Development of an algorithm for calculation of cross sections of geometrical structures (see for example the picture *a* in the Figure 2). In the current approach we use geometrical objects, whose form-factor can be analytically calculated. But in the case of complex geometrical structures or in the case of cross sections of geometrical objects, this task becomes important.
2. Development of an algorithm for optimal discretisation of cross sections of complex geometrical structures (picture *b* in the Figure 2). This task means the choice the minimal amount of geometrical objects for discretisation, whose form is maximally fit to the form of approximated geometrical structures.
3. Development of an algorithm for precise allocation of one geometrical object in another (picture *c* in the Figure 2).
4. Expansion of the set of rules  $R$  for models development. Due to the fact that geometrical structures are invariant with respect to physical models, VEPM gives the possibility of manipulation with such space properties as symmetry, periodicity, chirality etc.



**Fig. 2** Further tasks for VEPM development (pictures a, b, c from left to right).

Other tasks of VEPM future development can be specified. For instance, the VEPM can be implemented not only by means of standard computer devices like

mouse but also a virtual glove. So as a future task to be done we can consider the development of gesture-based visual environment, which allows to fix spatial-time properties and relations of physical objects. The general goal is to determine a theoretical limit of modeling abilities for VEPM and practically to develop an environment, which can interpret a maximum of the information from a user activity.

## 8 Conclusions

1. In the paper the principles of Visual Environment for Physical Modeling are considered. The main idea of VEPM consists in using the system of geometrical objects as the media of distribution of different physical properties.
2. Formalization of the approach is given. VEPM is based on the Metamodel  $G$ , intended for the production of the set of models  $M$ . The model  $M$  is defined as a set of geometrical objects, distributions of properties and interactions between these objects. The objects  $\{O\}$  are produced from the types  $\{T\}$  and transformed with the help of the rules  $\{R\}$ , with further application in calculation algorithms  $\{C\}$  for functions  $\{F\}$  and interactions  $\{I\}$ .
3. The applicability of VEPM for metamaterials modeling is shown. Due to the generality of the proposed approach, it can also be used for other kinds of systems modeling.

## References

1. UML (<http://www.uml-forum.com>)
2. MathCAD ([www.mathsoft.com](http://www.mathsoft.com))
3. MatLab ([www.mathworks.com](http://www.mathworks.com))
4. Maple ([www.maplesoft.com](http://www.maplesoft.com))
5. P. Piela, R. McKelvey, A. Westerberg. An introduction to ASCEND: its language and interactive environment. - System Sciences, 1992.
6. D. Bruck H., Elmqvist and M. Otter. Dymola—user’s manual. Technical report, Dynasim AB, Research Park Ideon, Lund, Sweden, 1996.
7. gPROMS (<http://www.psenterprise.com/gproms/>)
8. MOSES ([http://guardiani.us/index.php/Moses\\_Language\\_Model\\_Howto\\_v2](http://guardiani.us/index.php/Moses_Language_Model_Howto_v2))
9. ObjectMath (<http://www.ida.liu.se/~pelab/omath/>)
10. A.P.J. Breunese and J.F. Broenink, Modeling mechatronic systems using the SIDOPS+ language, Proceedings of ICBGM’97, Phoenix, Arizona, 1997.
11. M. Kloas, V. Friesen, and M. Simons. Smile — A simulation environment for energy systems. In Proceedings of the 5th International IMACS-Symposium on Systems Analysis and Simulation (SAS’95), volume 18–19. Gordon and Breach Publishers, 1995.



12. VHDL (<http://en.wikipedia.org/wiki/VHDL-AMS>)
13. Modelica ([www.modelica.org](http://www.modelica.org))
14. A. Kalnins, J. Barzdins and K. Podnieks. Modeling languages and tools: state of the art. – Proceedings of Second International Conference on Simulation, Gaming, Training and Business Process Reengineering, Riga, 2000, pp. 211-214.
15. Xiaojun Liu, Yuhong Xiong, Edward A. Lee. The Ptolemy II Framework for Visual environments. - Symposium on Human Centric Computing Languages and Environments (HCC'01), 2001. pp. 50.
16. V. Mezhuyev, E. Verhulst. OpenComRTOS Visual modeling Environment: the Tool for Distributed Parallel Applications Development, Collection of Scientific works of Chernivetskiy University. Computer systems and components, Vol. 423. - Part I. – Chernivtsi, 2008.
17. Vitaliy Mezhuyev. Vector logic: theoretical principles and practical implementations. Papers of Zaporizzia National University. – Zaporizzia: ZNU, 2006. – pp. 91-97.
18. V. Cerdán-Ramírez, B. Zenteno-Mateo, M. P. Sampedro, M. A. Palomino-Ovando, B. Flores-Desirena, and F. Pérez-Rodríguez, Anisotropy effects in homogenized magnetodielectric photonic crystals, *J. Appl. Phys.* **106**, 103520 (2009).



# Criterio de triangularización simultánea de matrices para un problema $2N \times 2N$ de valor propio generalizado (GEP)

E. A. Mendoza-Álvarez, J. J. Flores-Godoy, G. Fernández-Anaya, L. Diago-Cisneros

## Abstract

### A criterion for simultaneous matrix triangularization in a generalized $2N \times 2N$ eigenvalue problem

We propose a new necessary and sufficient explicit criterion for the solution of a generalized ( $2N \times 2N$ ) nonlinear eigenvalue problem (GEP) for multiband and multicomponent systems. In the case of the existence of a GEP single-variable unipotent polynomial, the problem may be split into upper triangular matrices by means of a simultaneous triangularization. The application of this method to ( $4 \times 4$ ) Kohn-Luttinger model for heavy ( $hh$ ) and light hole ( $lh$ ) states has no restrictions. We study the hole properties in III-V semiconducting heterostructure systems for both uncoupled and coupled hole regimes. It is also performed a theoretical study of the phase tunnelling time for holes in this kind of systems. With only minor modifications, our approach would be valid for using in any model developed within the multiband envelope function approximation.

## Resumen

Se propone un nuevo criterio explícito, necesario y suficiente para resolver un problema no lineal generalizado de autovalores ( $2N \times 2N$ ) para sistemas multibanda y multicomponente. Si existe un polinomio unipotente en una variable del GEP, entonces se puede descomponer el GEP en matrices triangulares superiores por medio de una triangularización simultánea. Al aplicar este método a los huecos pesados ( $hh$ ) y ligeros ( $lh$ ) descritos con el modelo de Kohn-Luttinger de ( $4 \times 4$ ), encontramos que no existe restricción alguna para establecer condiciones suficientes y necesarias al obtener el espectro a partir del GEP. Se encuentra una muy buena concordancia con los requisitos impuestos para los huecos  $hh$  y  $lh$  desacoplados en

---

Departamento de Física y Matemáticas, Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, México D. F. 01210; México. e-mail: alejandro.mendoza@uia.mx

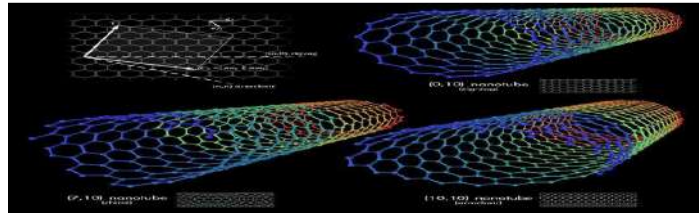
varios compuestos semiconductores III-V. El GaAs claramente invierte su papel de pozo de potencial, convirtiéndose en una barrera potencial efectiva para  $lh$ , a medida que crece el vector de onda transversal  $\kappa_T$  en la dirección principal de transmisión. Para el caso de AlAs las propiedades estándar como una barrera potencial están garantizadas, sin embargo al aumentar  $\kappa_T$  surgen estados degenerados en los que ya no es posible distinguir huecos ligeros ( $lh$ ) de huecos pesados ( $hh$ ) para los valores propios de  $\kappa_z$ . Estas evidencias subrayan la aparición de una serie de características atractivas, mediadas por el refuerzo del acoplamiento de  $hh - lh$ , por lo que es posible considerar que estas serán de utilidad en diversas aplicaciones experimentales, as como en el análisis teórico del tiempo de tunelaje de fase. Creemos que, hasta cierto punto, este esquema es válido con algunos cambios menores para cualquier modelo, en el marco de la teoría de masa efectiva multibanda (EFA).

## 1 Contexto y relevancia temática.

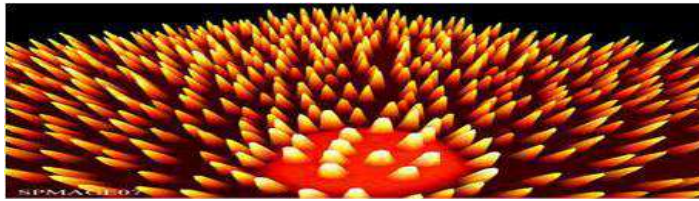
El rápido avance de la tecnología de los semiconductores ha proporcionado una fructífera interacción entre la teoría y el experimento. Podemos controlar actualmente, la composición química de los semiconductores en la escala subatómica. Las tecnologías claves en este desarrollo son las técnicas de crecimiento epitaxial, refinadas en las últimas dos décadas, especialmente para los semiconductores del grupo III-V [1-6]. La epitaxia o crecimiento epitaxial es uno de los procesos en la fabricación de circuitos integrados. A partir de una cara de un cristal de material semiconductor, o substrato, se hace crecer una capa uniforme y de poco espesor con la misma estructura cristalina que este. Mediante esta técnica se puede controlar de forma muy precisa el nivel de impurezas en el semiconductor, que son los que definen su carácter (N o P). Para hacer esto se calienta el semiconductor hasta casi su punto de fusión y se pone en contacto con el material de base para que, al enfriarse, recristalice con la estructura adecuada. Hay varios métodos: Crecimiento epitaxial en fase vapor (VPE), crecimiento epitaxial en fase líquida (LPE), crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) y química metalorgánica por deposición a vapor (MOCVD).

Estos avances han generado en los últimos años diversos tipos de sistemas semiconductores de dimensionalidad reducida, entre los que podemos citar los sistemas delta-dopados, pozos cuánticos, superredes, hilos cuánticos, puntos cuánticos [7-9] y más recientemente las estructuras espintrónicas [1] todos con impresionantes aplicaciones en la Informática, la Microelectrónica, la Biotecnología y la Industria Farmacéutica, el sector energético y la preservación del medio ambiente, entre otros. Los semiconductores nanoestructurados se caracterizan por un relativo confinamiento selectivo de portadores y/o de las oscilaciones de la red en estructuras de tipo: cuasi-bidimensional (Q2D), cuasi-unidimensional (Q1D) y cuasi-cero dimensional (Q0D) (Figuras 1 a 3).

Estas importantes tecnologías han generado la posibilidad de diseño de novedosos dispositivos electrónicos y fotónicos como los diodos de tunelaje resonante



**Fig. 1** Hilos cunticos (nanotubos de carbono). [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Types\\_of\\_Carbon\\_Nanotubes.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Types_of_Carbon_Nanotubes.png)



**Fig. 2** Puntos cunticos de slice sobre germanio. SPMage Prize 07 (<http://www.icmm.csic.es/spmage/>), Mr Thorsten Dziomba. Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Germany)

[10], los fotodiodos de avalancha [11,12], el láser de pozo cuántico [13], el transistor de tunelaje resonante [12,14,15] y el transistor de efecto de campo [16].

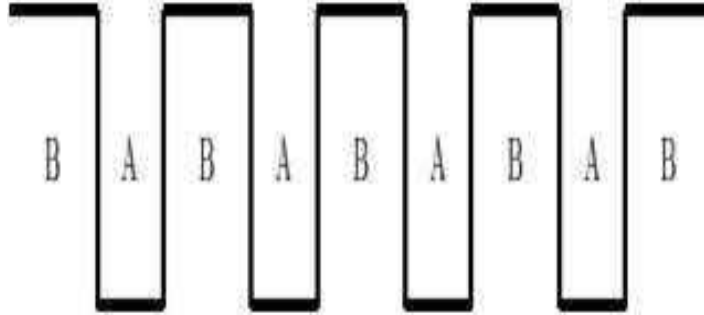
Las mayores prestaciones de estos dispositivos apuntan fundamentalmente hacia bajas corrientes umbrales; bajo consumo de potencia en *régimen de altas frecuencias*; detección de campos magnéticos extremadamente débiles de interés en la Biotecnología y la Genética; alta movilidad de los portadores de carga.

Las ventajas prácticas de los dispositivos semiconductores nanoestructurados se asocian con los materiales que se emplean, la geometría de la estructura, el aumento de la movilidad de los portadores [17], la separación espacial de los portadores de carga (electrones y huecos) de las impurezas que le dieron origen [6] y que permite una reducción de la dispersión entre ambos.

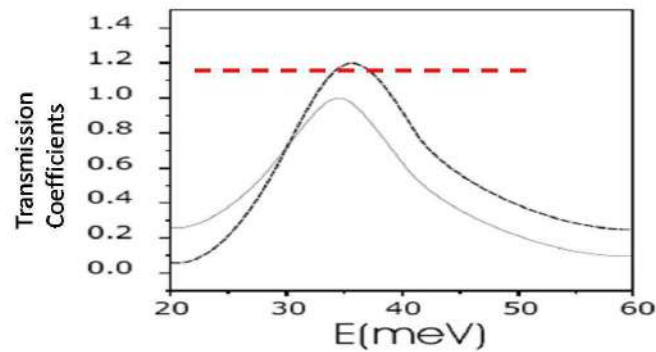
Cuando se colocan varios pozos cuánticos suficientemente cerca unos de otros se produce un acoplamiento resonante entre los estados electrónicos de los pozos, de forma que los niveles se desdoblán y dan lugar a la aparición de minibandas. En este caso se habla de superredes (Figura4), que presentan estados extendidos en la dirección Z debido al efecto túnel resonante entre los pozos. El origen de las minibandas es exactamente el mismo que el de las bandas de energía en un sólido, donde en el caso de las superredes los niveles individuales no pertenecen a un único átomo sino a un pozo cuántico. En este sentido la superred se comporta como un sólido artificial pero con una periodicidad mucho mayor (decenas o unos pocos cientos de Å) que la de cualquier sólido. Esta mayor periodicidad en el espacio real hace que la zona de Brillouin de la superred sea mucho más pequeña, y de ahí el

nombre de *minibandas*. La modulación de la banda de conducción en una superred presenta un aspecto similar al conocido potencial de Kronig-Penney.

Los sistemas delta dopados en particular se conforman por estructuras electrónicas de pozos cuánticos consistentes en una capa atómica dopada tipo p dentro de una matriz pura, para el cálculo de niveles de energía, funciones de onda, repartición de la población electrónica entre las distintas subbandas, así como la dependencia de estas magnitudes con la densidad de impurezas en la capa.



**Fig. 3** Diagrama de la banda de conducción en una superred



**Fig. 4** Coeficientes de transmisión superiores a la unidad para valores grandes de la magnitud que caracteriza la mezcla de huecos. A.D. Snchez y C.R. Poetto, J. Phys., Condens., Matter 7, 2059 (1995).

## 2 Motivación del problema de investigación.

El problema de la pérdida de unitariedad en el cálculo de magnitudes de transporte cuántico representa, hoy en día, un problema no resuelto.

Entre otras referencias bibliográficas recientes en los que se observa pérdida de unitariedad en el cálculo de magnitudes de transporte cuántico, se destacan las siguientes: M. Morifuji and C. Hamaguchi [18], A. di Carlo, A. Reale [19], R. Wessel and M. Altarelli [20], L. Diago-Cisneros, H. Rodríguez-Coppola, R. Pérez-Álvarez, and P. Pereyra [21], Wang y Vasilopoulos [22].

## 3 Metodología.

Nos enfocamos en el problema que surge de un sistema de ecuaciones diferenciales  $N$ -acoplado del segundo orden en el marco de la aproximación de la función envolvente (EFA) [23,24]. La aproximación de masa efectiva multi-banda (EFA) es un formalismo que describe los bordes de banda cuando éstos están alejados suficientemente de sus vecinos cercanos y se emplea para analizar propiedades electrónicas de semiconductores. Común para estudios de impurezas y tunelaje (empleando matrices de transferencia, hamiltonianos de transferencia o métodos clásico WKB). EFA toma en cuenta la mezcla de las bandas degeneradas de valencia, en la cual la función de onda se expresa en términos de las funciones envolventes  $F_j$  (suaves en la celda unitaria) y las funciones de Bloch (que tienen la periodicidad de la red).

La ecuación dinámica en forma matricial, como un problema de frontera de Sturm-Liouville, para sistemas multicapa y multicomponente, invariante bajo traslaciones en el plano  $[x, y]$  está dada por [25,26]:

$$\frac{d}{dz} \left[ B(z) \frac{dF(z)}{dz} + P(z)F(z) \right] + Y(z) \frac{dF(z)}{dz} + W(z)F(z) = O_{N \times 1}, \quad (1)$$

donde  $B(z)$  y  $W(z)$  son, en general, matrices hermitianas ( $N \times N$ ) y se cumple que  $Y(z) = -P^\dagger(z)$ .  $O_N$  es la matriz nula de dimensión ( $N \times N$ ) y  $z$  se encuentran a lo largo de la dirección de cuantización. [25,26],  $B(z)^\dagger = B(z)$ ,  $P(z)^\dagger = P(z)$  y  $W(z)^\dagger = W(z) = V(z) - EI_N$ .

La solución  $F(z)$  es un vector  $N$ -componente, denominado campo o función de onda envolvente de estado de huecos, en lo general se puede proponer en la forma:

$$F(z) = \sum_{j=1}^{2N} \alpha_j e^{i(\kappa_z)_j z} \varphi_j = \sum_{j=1}^{2N} \alpha_j F_j(z). \quad (2)$$

$\alpha_j$  son los coeficientes de combinación lineal y las constantes de normalización correspondientes para  $F_j(z)$  en el espacio de configuración. Las cantidades  $\kappa_z$  son reales o complejas y  $\varphi_j$  es un espinor ( $N \times 1$ ).

Sustituyendo Ec. (2) en Ec. (1) se obtiene el denominado problema cuadrático de autovalores (QEP)

$$Q(\kappa_z) = \{\kappa_z^2 M + \kappa_z C + K\} \varphi = O_{N \times 1}. \quad (3)$$

Aquí  $M$ ,  $C$  y  $K$  son matrices ( $N \times N$ ), que en general dependen de  $z$ , se puede encontrar una caracterización detallada de la Ec. (3) en la Tabla 1 de la Referencia [27]. A continuación, nos enfocaremos en el caso en el que  $M$ ,  $C$  y  $K$  son matrices hermitianas, y por lo tanto  $\kappa_z$  es real o surge en pares conjugados ( $\kappa_z, \kappa_z^*$ ).

Realizando una primera linealización de  $Q(\kappa_z)$  mediante el cambio de variable  $\mu = \kappa_z \varphi$

$$(\kappa_z M \mu + C \mu + K \varphi) = \{\kappa_z M + C\} \mu + K \varphi = O_{N \times 1}, \quad (4)$$

lo que nos conduce a un problema generalizado de autovalores GEP asociado [27-29]:

$$\begin{pmatrix} O_N & N \\ -K & -C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \mu \end{pmatrix} - \kappa_z \begin{pmatrix} N & O_N \\ O_N & M \end{pmatrix} = O_{2N \times 1}. \quad (5)$$

$$\{A - \kappa_z B\} \begin{pmatrix} \varphi \\ \mu \end{pmatrix} = O_{2N \times 1}. \quad (6)$$

Como regla, se toma  $N = I_N$  o como un múltiplo de  $I_N$ , digamos  $N = \|M\| I_N$  tomando el rango de la matriz  $M$  como coeficiente. En términos generales, es suficiente que  $N$  sea cualquier matriz no singular ( $N \times N$ ).

## 4 Desarrollo.

Es posible obtener una reducción numérica estable mediante la descomposición generalizada de Schur, dos matrices  $A$  y  $B$  son simultáneamente triangularizables cuando existe una transformación de similaridad  $U$  tal que [30]:

$$T_A = U^\dagger A U \quad \text{y} \quad T_B = U^\dagger B U, \quad (7)$$

sean matrices triangulares superiores.

Una matriz  $X$  se denomina unipotente si todos los valores propios son iguales a 1 o, lo que es equivalente, una matriz  $X$  sobre un campo es unipotente si y solo si su polinomio característico es  $(x - 1)^n$ , esto es, la matriz  $(X - I_n)$  es nihilpotente.

Sean  $A$  y  $B$  invertibles, si  $D = ABA^{-1}B^{-1}$  es un polinomio en  $A$ , luego entonces  $A$  y  $B$  son simultáneamente triangularizables si y sólo si  $D$  es unipotente [31].

Luego entonces  $A$  y  $B$  son simultáneamente triangularizables si  $N$ ,  $M$  y  $K$  invertibles y  $NMN^{-2}$  y  $KNK^{-1}M^{-1}$  unipotentes.

Valores propios de la matriz  $D$ :

$$\lambda_{1,2} = \left( \frac{1}{d_{12}} \right) \left( (b_1^2 + b_2^2)(H_{12}^2 + h_{12}^2) \pm \sqrt{G_{12}}(b_2 - b_1) - \{2a_1 a_2 b_1 b_2\} \right), \quad (8)$$



donde

$$d_{12} = 2b_1b_2[H_{12}^2 + h_{12}^2 - a_1a_2]$$

$$G_{12} = [H_{12}^2 + h_{12}^2]\{[H_{12}^2 + h_{12}^2](b_1 + b_2)^2 - 4a_1a_2b_1b_2\}. \quad (9)$$

## 5 Resultados.

Un ejemplo: *El modelo hamiltoniano (4 × 4) de dos bandas Kohn-Luttinger (KL)*, [21,32]:

$$H_{KL} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & 0 \\ H_{12}^* & H_{22} & 0 & -H_{13} \\ H_{13}^* & 0 & H_{22} & H_{12} \\ 0 & -H_{13}^* & H_{12}^* & H_{11} \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$H_{11} = A_1\kappa_T^2 + V(z) - B_2\partial^2/\partial z^2,$$

$$H_{12} = \left(\hbar^2\sqrt{3}/2m_0\right)(\gamma_2(k_y^2 - k_x^2) + 2i\gamma_3k_xk_y),$$

$$H_{13} = \left(\hbar^2\sqrt{3}/2m_0\right)\gamma_3(k_x - ik_y)\partial/\partial z,$$

$$H_{22} = A_2\kappa_T^2 + V(z) - B_1\partial^2/\partial z^2;$$

$$A_1 = a_0^2R(\gamma_1 + \gamma_2),$$

$$A_2 = a_0^2R(\gamma_1 - \gamma_2),$$

$$a_1 = A_1(k_x^2 + k_y^2) + V(z) - E,$$

$$a_2 = A_2(k_x^2 + k_y^2) + V(z) - E,$$

$$B_1 = a_0^2R(\gamma_1 + 2\gamma_2),$$

$$B_2 = a_0^2R(\gamma_1 - 2\gamma_2),$$

$$h_{12} = a_0^2R\sqrt{3}\gamma_2(k_y^2 - k_x^2).$$

En estas expresiones  $\gamma_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  son los parámetros semi-empíricos de banda de valencia de Luttinger.  $R$  es la constante constante de Rydberg,  $a_0$  el Radio de Bohr y  $V$  altura de la barrera estacionaria finita.  $E$  energía de incidente y de los modos de propagación,  $k_x$ ,  $k_y$  son las componentes del vector de onda transversal.

En el modelo (4 × 4) KL, los coeficientes de la matriz de la Ec. (3) tienen una relación simple [21]:

$$M = -B, \quad C = 2iP, \quad K = W. \quad (11)$$

Entonces, después de un poco de álgebra, los coeficientes de la matriz de la Ec. (3) se pueden presentar como

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & h_{13} + iH_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -h_{13} - iH_{13} \\ h_{13} - iH_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -h_{13} + iH_{13} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$K = \begin{pmatrix} a_1 & b_{12} + iH_{12} & 0 & 0 \\ b_{12} - iH_{12} & a_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 & h_{12} + iH_{12} \\ 0 & 0 & h_{12} - iH_{12} & a_1 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$M = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_2 \end{pmatrix}, \quad (14)$$

$$N = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & n_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & n_4 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

El QEP asociado para las matrices dadas por Ecs. (12), (13) y (14) es regular y no singular y por lo tanto, tiene ocho valores propios finitos que son pares conjugados reales o complejos.

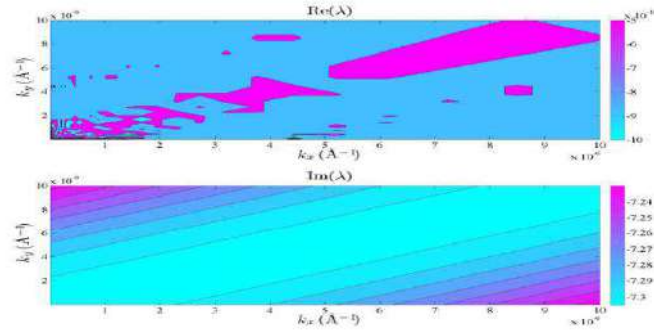
$$\det(\kappa_z^2 M + \kappa_z C + K) = q_0 \kappa_z^8 + q_1 \kappa_z^6 + q_2 \kappa_z^4 + q_3 \kappa_z^2 + q_4. \quad (16)$$

Con  $q_i$  son funciones de los parámetros semi-empíricos de la banda de valencia de Luttinger,  $q_0 = \det(M)$

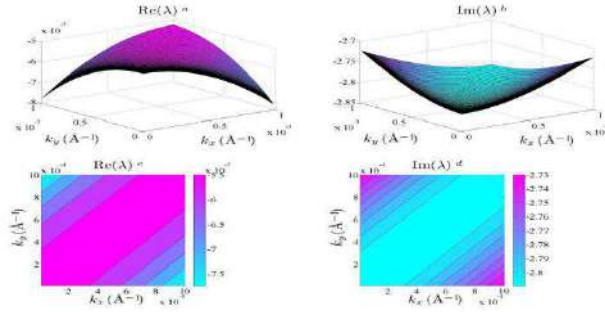
El efecto de la mezcla de huecos influye en la condición de unitariedad de las magnitudes física de transporte, por consiguiente en la naturaleza de las matrices y por ende en la condición de triangularización simultánea.

Analizamos los casos para GaAs y AlAs, y a partir de ellos encontramos cuatro diferentes valores propios con una multiplicidad algebraica de 2. A su vez, cada uno de estos valores propios también tiene una multiplicidad geométrica de 2. A partir de esta evidencia tenemos razones de peso para pensar que el espectro de cualquier compuesto que se parezca a III-V tendrá características similares.

La Fig. (8) ilustra el papel de la mezcla de bandas con  $\kappa_T \in [10^{-3}; 10^1] \text{ \AA}^{-1}$  en el espectro  $\kappa_z$  de la heteroestructura. El panel superior de la figura para el GaAs se obtienen 8 valores propios son reales (tractos horizontales), por lo que los huecos pesados  $hh$  (tractos externos) y los huecos ligeros  $lh$  (tractos internos) sienten un pozo cuántico (QW). Al alcanzar  $\kappa_T$  un valor de  $8 \times 10^{-2}; 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , encontramos que 4 valores propios  $hh$  se convierten en imaginarios puros (tractos verticales), sin embargo estas soluciones no son permitidas oscilatoriamente en el QW, esto es, la



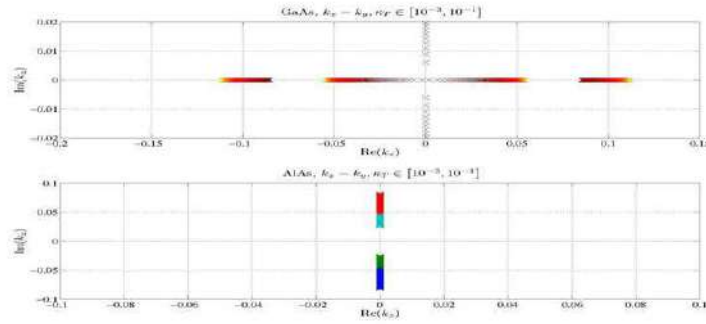
**Fig. 5** El panel superior muestra los contornos del mapa de densidad de  $Re(\lambda_1)$  como una función de los componentes de quasi-momento. El panel inferior traza la gráfica para la parte imaginaria  $Im(\lambda_1)$ . Hemos usado  $\log_{10}[Re(\lambda_1)]$ , para GaAs en el intervalo  $\kappa_T \in [10^{-12}, 10^{-5}]A^{-1}$ .



**Fig. 6** a) y b) Curvas tridimensionales  $\log_{10}\|Re(\lambda_1)\|$  y  $\log_{10}\|Im(\lambda_1)\|$ , c) y d) Contornos de la proyección espacial como una función del quasi-momento de los componentes  $k_x, k_y$  para GaAs, con  $\kappa_T \in [10^{-5}, 10^{-3}]A^{-1}$

capa GaAs, se convierte en una barrera potencial efectiva para  $lh$  y permanece como una QW para  $hh$ .

El panel inferior muestra la evolución del lugar geométrico de  $\kappa_z$  en la tableta AIs. Para el intervalo en el que  $\kappa_T \in [10^{-3}; 3.5 \times 10^{-2}] \text{ \AA}^{-1}$ , todos los valores propios de  $\kappa_z$  para  $hh$  (tractos verticales externos) y  $lh$  siguen siendo imaginarios puros tal y como se esperaba (tractos verticales), por lo tanto las propiedades estándar de esta capa como una barrera potencial están garantizadas. Al alcanzar  $\kappa_T$  un valor aproximado a  $3.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  surgen estados degenerados en donde ya no es posible distinguir a  $lh$  de  $hh$  por los valores propios de  $\kappa_z$ . Estas observaciones muestran concordancia con los resultados reportados para compuestos del grupo III-V por R. Pérez-álvarez y F. García Moliner [33] y por V. Milanovic y D. Tjapkin [34].



**Fig. 7** Comportamiento del lugar geométrico para las raíces de  $\kappa_z$  tomadas del QEP, como una función de  $k_x = k_y$  para a) GaAs y b) AlAs.

## 6 Conclusiones

- Es posible utilizar con buenos resultados, herramientas de otros campos, como es el caso del teorema de triangularización simultánea, en problemas de transporte cuántico de sistemas multibanda y multicomponente.
- Al aplicar este método a los huecos pesados y ligeros descritos con el modelo de Kohn-Luttinger de  $(4 \times 4)$ , encontramos que no existe restricción para establecer condiciones suficientes y necesarias al obtener el espectro a partir de un GEP.
- Al crecer  $\kappa_T$  se incrementa el efecto de mezcla de huecos. El GaAs claramente invierte su papel de QW, convirtiéndose en una barrera potencial efectiva para  $lh$ .
- Para el caso del AlAs las propiedades estándar como una barrera potencial están garantizadas. Al alcanzar  $\kappa_T$  un valor aproximado a  $3.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  surgen estados degenerados en donde ya no es posible distinguir a  $lh$  de  $hh$  por los valores propios de  $\kappa_z$ .
- Estas evidencias subrayan la aparición de una serie de características atractivas, mediadas por el refuerzo del acoplamiento de  $hh - lh$ , por lo que es posible considerar que estas serán de utilidad en diversas aplicaciones experimentales.
- Creemos que, hasta cierto punto, este esquema podría ser válido, con algunos cambios menores, para cualquier modelo en el marco de la teoría EFA.

## Bibliografía

1. D. D. Awschalom, M. Flatte, Nature 3, 153 (2007).
2. J. W. Mathews, Epitaxial Growth (Academic Press, New York, 1975).

3. J. T. Sánchez, H. R. Coppola, G. A. Reig, Nanoestructuras Semicondutoras: Fundamentos y aplicaciones, Cap. 2, pp. 123 (Reprografía Doppel, S. L., Madrid, 2003).
4. J. Singh, Semiconductor Optoelectronics: Physics and Technology (McGraw-Hill, New York, 1995).
5. F. Capasso, Physics Today 22, (1990).
6. J. Lee, H. N. Spector, V. K. Arora, J. Appl. Phys. 54, 6995 (1983).
7. L. Esaki, J. Physique 45, C5 (1984).
8. R. Pérez-álvarez, Propiedades de heteroestructuras semiconductoras cuánticas, Vol 1, pp. 41 (Revista: 100cias@uned, UNED, Madrid, 1984).
9. H. Sakaki, Solid State Communications 92, 119 (1994).
10. R. Tsu, L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 22, 562 (1973).
11. N. Holonyak, R. M. Kolbas, R. D. Dupuis, P. D. Dapkus, IEEE Journal of Quantum Electronics QE-12, 170 .
12. F. Capasso, Ann. Rev. Mater. Sci. 16, 263 (1986).
13. Y. Arakawa, H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. 40, 939 (1982).
14. F. Capasso, K. Mohammed, A. Y. Cho, IEEE Journal of Quantum Electronics Q-22, 1853 (1986).
15. F. Capasso, R. Kiehl, J. Appl. Phys. 58, 1366 (1985).
16. T. K. Woodward, T. C. McGill, H. F. Chung, R. D. Burnham, Appl. Phys. Lett 51, 1542 (1987).
17. J. P. Leburton, Phys. Rev. B 45, 11022 (1992-I).
18. M. Morifuji and C. Hamaguchi, Phys. Rev. B 52, 14131 (1995).
19. A. di Carlo, A. Reale, L. Tocca, P. Lugli, IEEE Journal of Quantum Electronics 34, 1730 (1998).
20. R. Wessel, M. Altarelli, Phys. Rev. B 39, 12802 (1989).
21. L. Diago-Cisneros, H. Rodríguez-Coppola, R. Pérez-álvarez, P. Pereyra, Phys. Rev. B 74, 045308 (2006).
22. X. F. Wang, P. Vasilopoulos, Phys. Rev. B 72, 165336 (2005).
23. M. G. Burt, J. Phys: Condens. Matter 4, 4964 (1992).
24. B. A. Foreman, Phys. Rev. B 48, 4964 (1993).
25. A. M. Malik, M. J. Godfrey, P. Dawson, Phys. Rev. B 59, 2861 (1999).
26. R. Pérez-Alvarez, C. Trallero-Herrero, F. García-Moliner, European Journal of Physics 22, 275 (2001).
27. F. Tisseur, K. Meerbergen, SIAM Review 43, 235 (2001).
28. P. Lancaster, *Lambda-Matrices and Vibrating Systems* (Editorial Pergamon Press, Oxford, UK, 1966).
29. I. Gohberg, P. Lancaster, L. Rodman, *Matrix Polynomials* (Editorial Academic Press, New York, 1982).
30. G. H. Golub, C. F. van Loan, *Matrix Computations* (Johns Hopkins University Press, 3rd. ed. Baltimore, USA, 1996).
31. H. Shapiro, Paci-c Journal of Mathematics, 181:3, 323 (1997).
32. J. M. Luttinger and W Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955).

33. R. Pérez-Álvarez and F. García-Moliner, *Transfer Matrix, Green Function and related techniques: Tools for the study of multilayer heterostructures*, (ed. Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, España), 2004.
34. V. Milanovic, and D. Tjapkin, *Phys. Stat. Sol(b)* 110, 685 (1988).

# Quantum well and superlattice solar cells

L. Hernández, M. Courel, J. C. Rimada

## Abstract

We present a review of our works in quantum well and superlattice solar cells. In this work, the quantum efficiency for AlGaAs/GaAs multi-quantum well solar cell has been calculated and compared with available data from the group at the Imperial College, London. Quantum efficiency calculations is presented and compared with experimental data for several AlGaAs/GaAs multi-quantum well solar cell, obtaining good agreement. The photocurrent is calculated from the quantum efficiency calculations and included in the  $J(V)$  relation to optimize the efficiency. It also shows that for a range of quantum well widths and barrier bandgaps the conversion efficiencies of the quantum well solar cell are higher than the corresponding homogeneous p-i-n solar cell. Our results give a broad representation of quantum well solar cell operation, and provide a profitable guide for designing and interpreting the performance characteristics of AlGaAs/GaAs QWSCs.

Also, a theoretical model is performed to study the viability of the AlGaAs/GaAs superlattice solar cell. Using the Transfer Matrix Method, the conditions for resonant tunneling are established for particular superlattice geometry with variably spaced quantum wells. The effective density of states and the absorption coefficients are calculated to determinate the J-V characteristic. Radiative, non radiative and interface recombination were evaluated from a modeled superlattice solar cell and their values are compared with a multi-quantum well solar cell of a same aluminum composition. A discussion about the conditions where superlattice solar cell performance overcomes that of a multi-quantum well solar cell is addressed.

---

L. Hernández

General Physics Department. Faculty of Physics. University of Havana. Colina Universitaria. 10400 La Habana, Cuba. e-mail: luisman@fisica.uh.cu

M. Courel and J. C. Rimada

Solar cell laboratory, Institute of Materials Science and Technology (IMRE), University of Havana, Zapata y G, 10400 La Habana, Cuba

## 1 Introduction

Quantum well and superlattice solar cells are special multiple-band gap devices with intermediate properties between heterojunction cells, sum of the currents generated in the different materials but voltage controlled by the lowest of the two band gaps, and tandem cells, sum of the voltages but current determined by the worst of the two sub-cells. This approach consists on a multi-quantum well or superlattice system in the intrinsic region of a p-i-n cell of wider bandgap (barrier or host) semiconductor to improve the spectral response of the cell in the energy region below the absorption edge of host material. The purpose of this design is that the wells absorb additional photons rising the short-circuit current

Quantum well and superlattice solar cells can achieve optimal band-gaps for the highest single-junction efficiencies due to the tunability of the quantum well thickness and composition. Moreover, although tandem cells can achieve significantly higher efficiencies under standard AM 1.5 solar spectra, the series current constraint of a monolithic, multi-junction cell results in some of this advantage being lost in the varying spectral conditions of a typical urban environment. This spectral sensitivity is also likely to mean the efficiency of multi-junction cell is more dependent on cell temperature, which is particularly important under high concentration. Furthermore, tunnel junction performance is more problematic at concentrator current levels [1].

Photo-generated carriers can escape from the quantum well or superlattice with near unity efficiency via a thermally-assisted tunneling process in presence of an electric field. Under solar concentration, the drop in open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) due to the inclusion of lower band-gap material is overcompensated by the increased short-circuit current ( $J_{sc}$ ) due to the extra photo-current from the quantum wells and superlattices. In this way, higher efficiencies can be achieved than with bulk-GaAs solar cells.

We present a review of our works in the field of quantum well and superlattice solar cells. We report a theoretical model that shows that the insertion of multi-quantum wells (MQW) into depletion region or a p-i(MQW)-n  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  solar cell can significantly enhance the conversion efficiencies. Open circuit voltage, current densities, I-V curves and conversion efficiencies ( $\eta$ ) are calculated as functions of the well and barrier band gaps, the width and depth of the wells, the number of the wells in the intrinsic region, and the recombination rate in the interfaces between well and barrier materials. Considering the light absorption by energy levels in the quantum wells, we demonstrate that for determined values of the studied parameters, the conversion efficiencies of the quantum well solar cell are higher than that of the corresponding homogenous p-i-n solar cell. Our results supply a broad representation of quantum well solar cells operation, and should provide a profitable guide for designing and interpreting the performance characteristics of quantum well solar cells fabricated from a wide variety of materials.

We also present a comparative study between superlattice and multi-quantum wells  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  solar cells which could predict the possible use of the superlattice solar cell (SLSC). On one hand, from the theoretical point of view, the



advantages of a SLSC over a MQW solar cell (MQWSC) are: a) provide quantum levels for electrons and holes within specific eigen-energies (minibands), b) enhancement of the miniband absorption, c) elimination of deep level recombination between single and double heterojunction, d) the carriers are capable of tunneling along the growth direction through thin barriers, while they are essentially free along the transverse direction, e) an efficient escape rate of carriers out of quantum wells which are collected in the base region, and f) carriers are known to pin the Fermi level toward conduction and valence band edge[2].

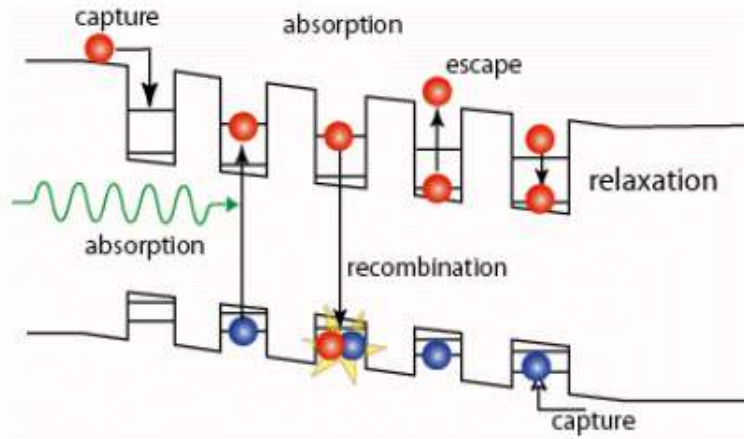
On the other hand, in a MQWSC, the different quantum wells are independent of each other and there is no coupling between neighboring quantum wells. However for SLCS, there is an interaction between neighboring wells and the wave function becomes extended over the whole superlattice, and the discrete levels in isolated quantum wells spread into a miniband. In presence of electric field across the intrinsic region, perpendicular to the layers, the superlattice minibands split into a band energy ladder and as the electric field is increased; an alignment between the energy subbands is getting worse. This effect reduces tunneling current causing a decrease of the solar cell performance. This way, the electric field causes a localization of the electron in the quantum well that produces vanishing of the miniband, and then the superlattice advantages disappear. Hence, the major challenge is to achieve the conditions for resonant tunneling for a specific value of the electric field which allow the escape of the carrier from the superlattices.

Beside the above mentioned, it is necessary to take into account that the inclusion of the superlattices originates an increment in the number of interfaces. On increasing the number of the wells, the absorption and photocurrent increase but the recombination in the interfaces also increases leading to a decrease in the output voltage. The interface recombination will be studied in the present work to compare SLSC and MQWSC performances.

## 2 Multi-quantum well solar cells

The potential applications of the multi-quantum well solar cell (MQWSC) have been broadly reported in the last years [3, 4, 5, 6]. Multi-quantum well solar cells are a mature approach to multi-band gap solar cells where a multi-quantum well system is grown in the intrinsic region of a p-i-n structure as is depicted in figure 1. The gap of the wells must be narrower than the gap of the baseline p-i-n solar cells in order to insert additional energy levels between valence and conduction bands in the host semiconductor and hence to absorb photons with energies lower than the energy gap of the host material.

The output voltage of the QWSC is dominated by the wider band gap barrier material and the recombination in the wells and in the interfaces between barriers and wells materials. Furthermore, the absorption edge, the spectral response and hence short circuit current are determined by the width and depth of the quantum well. Longer wavelength light can be absorbed in as much the quantum well becomes



**Fig. 1** The band-structure of the multi-quantum quantum well solar cell. QW layers are incorporated into the i-region of a p-i-n cell

deeper, generating a higher photocurrent. Thus, the depth of the wells gives rise to an opposite effect between the photocurrent and the output voltage. The effect of quantum well thickness is less clear. A wider well decreases the absorption edge and permits more energy levels, so enlarging the absorption per well, but a smaller number of wells fit in the intrinsic region. On the contrary a narrower well absorbs less photons but a greater number of wells can be contained. On the other hand, increasing of quantum well width increases the recombination and consequently the open-circuit voltage decreases. Furthermore, increasing the number of the wells, the absorption and photocurrent enlarge but the recombination in the interface also increases leading to decrease the output voltage. For the reasons above mentioned it is necessary to optimize the cell design. By optimizing the solar cell parameters, significant enhancements of conversion efficiencies over single band gap limit should be achievable.

The GaAs quantum wells with  $Al_xGa_{1-x}As$  barriers have been extensively studied in the literature and this added to the fact that the growth of AlGaAs/GaAs system is at present relatively simple by epitaxial techniques as MBE, MOVPE, etc., the AlGaAs/GaAs system became the first option for the production and study of the QWSC.

At present a controversy exists about if the MQWSC conversion efficiency would go beyond that of the baseline bulk device of optimum bandgap in the case of radiative recombination dominance. Araujo and Marti, using thermodynamic arguments, established that the ideal MQWSC cannot exceed the efficiency of ideal ordinary solar[7]. However, Barnham et al.[8] reported experimental results showing enhancement in the MQWSC efficiency and they argued that their observations sup-

port that the assumption made by Araujo and Marti (spatially constant quasi Fermi level), is not applicable to the solar cells under no radiative recombination dominance. Also, Ramey and Khoie[9] showed that incorporation of multiple quantum wells in the intrinsic region of p-i-n solar cell can improve the conversion efficiency and they found out that  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs$  cell with multiple quantum wells of 15nm is more efficient than to corresponding cell without quantum wells.

In order to contribute to clear up this controversy we developed a theoretical ideal model which shows that the insertion of multiquantum wells into the depletion region of a p-i (MQW)-n  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  solar cell can enhance the conversion efficiency. The quantum efficiency for AlGaAs/GaAs QWSC has been calculated and compared with available data from the group at Imperial College London. Quantum efficiency calculations are presented and compared with experimental data for several AlGaAs/GaAs QWSC, obtaining good agreement. The photocurrent then is calculated from the quantum efficiency calculations and included in the model to optimize the efficiency of AlGaAs/GaAs QWSC. It also demonstrated that for determined values of the studied parameters the conversion efficiencies of the quantum well solar cell are higher than the corresponding homogeneous p-i-n solar cell.

## 2.1 Model details

A QWSC with  $N_W$  wells each of length  $L_W$  in the intrinsic region of length  $W$  with barrier band gap  $E_{gB}$  and well band gap  $E_{gW}$  is studied. The p-n regions are uniformly doped. Under these conditions, the current-voltage relation of the MQWC is given by[10, 11]:

$$J_{QWSC} = J_0(1 + r_R\beta) \left[ \exp\left(\frac{qV}{k_bT}\right) - 1 \right] + (\alpha r_{NR} + J_S) \left[ \exp\left(\frac{qV}{2k_bT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (1)$$

where  $r_R$  and  $r_{NR}$  are the "radiative enhancement ratio" and "non-radiative enhancement ratio", respectively, and represent the increment in the net intrinsic region radiative and non-radiative recombinations due to the insertion of the quantum wells,  $\alpha$  and  $\beta$  are parameters also defined by Anderson[12]. The  $J_S$  is the surface recombination current and  $J_{PH}$  is the photocurrent. The term  $J_S$  was introduced to represent the well-barrier interface recombination, which is characterized by the recombination velocity  $v_S$ :

$$J_S = 2N_W q n_{iB} \gamma_{DOS} v_S \exp\left(\frac{\Delta E}{2k_bT}\right) \quad (2)$$

where  $\Delta E = E_{gB} - E_{gW}$ , and  $\gamma_{DOS} = g_W/g_B$  is the density of states enhancement factor, with  $g_W$  and  $g_B$  as the effective volume densities of states for the wells and barriers and  $n_{iB}$  is the equilibrium intrinsic carrier concentration for the baseline cell material. The photocurrent  $J_{PH}$  is calculated from the external quantum efficiency of the cell (QE). The p-region and n-region contribution to QE was classically evalu-

ated solving the carrier transport equations at room temperature within the minority carrier and depletion approximations[13]. The contribution of photo-generated carriers in the intrinsic region to QE values is calculated by the expression:

$$QE(\lambda) = [1 - R(\lambda)] \exp \left\{ - \left( \sum \alpha_i(\lambda) z_i \right) \times [1 - \exp(-\alpha_B W - N_W \alpha_W^*)] \right\} \quad (3)$$

where  $R(\lambda)$  is the surface reflectivity spectrum, the first exponential factor is due to the attenuation of light in the precedent layers of the cell,  $\alpha_i$  and  $z_i$  are the absorption coefficient and the width of the precedent layers, respectively, the  $\alpha_B$  is the absorption coefficient of the bulk barrier material, and  $\alpha_W^*$  is the non-dimensional quantum well absorption coefficient, used for energies below the barrier band gap. Following Bastard[14], we calculate the density of states for the single quantum well within the envelope function approximation. When mixing between light and heavy valence sub-bands is neglected, the absorption coefficient can be calculated as follows:

$$\alpha_W^* = \alpha_W \Lambda \quad (4)$$

$$\alpha_W(E) = \sum_{n,m} \alpha_{e_n-hh_m}(E) + \sum_{n,m} \alpha_{e_n-lh_m}(E) \quad (5)$$

where  $\alpha_{e_n-hh_m}(E)$  and  $\alpha_{e_n-lh_m}(E)$  are the absorption coefficients due to electron-heavy hole and electron-light hole transitions to conduction band, respectively;  $\alpha_W$  is the well absorption coefficient and  $\Lambda$  is the "quantum thickness of the heterostructure"[14]. To match accurately with experimental data in the long wavelength region the exciton absorption is considered in the theoretical calculation. The exciton binding energies are analytically evaluated in the framework of fractional-dimensional space[15]. Once the total QE is calculated by means of the AM1.5[16] solar spectrum  $F(\lambda)$  the photocurrent is determined by integration:

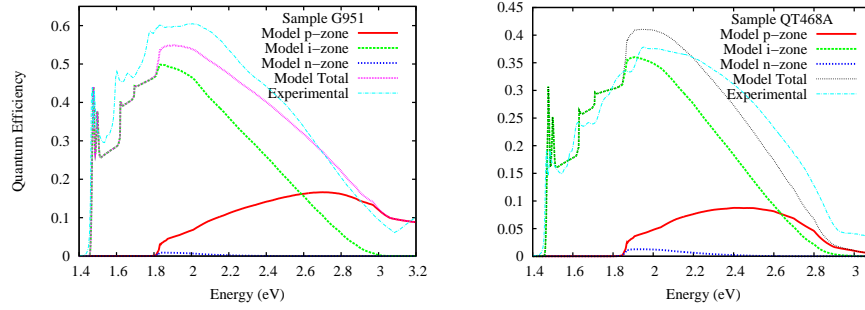
$$J_{PH} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) QE_{TOTAL}(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

where  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  are limits of the taken solar spectrum. Then, Eq. 1 is completely determined.

## 2.2 Results and discussion

As a test of our model we compare the QE calculated with the experimental values of G951 ( $Al_{0.33}Ga_{0.67}As/GaAs$ ) MQWSC sample from the research group at Imperial College London. Table 1 displays the pertinent features of several solar cells that were used to compare our model with experimental parameters. The absorption spectrum of bulk  $Al_xGa_{1-x}As$  was generated from the GaAs spectrum  $\alpha(\lambda)$ , for which comprehensive data are available, using the same nonlinear shift of the

energy axis reported by Paxman et al.[17]. The expressions for the generation of the bulk absorption spectrum and the values of AlGaAs parameters used in the calculation are shown in Table 2. The internal quantum efficiency for G951 and QT468A QWSCs are calculated as function of energy and is matched up to experimental curve in Fig. 2.



**Fig. 2** Experimental and modeled IQE for G951 and QT468A QWSCs. The contributions from p, i, and n layers are separated.

**Table 1** Details of cells structure.

Cell	Cap ( $\mu\text{m}$ )	p layer ( $\mu\text{m}$ )	p doping ( $\text{cm}^{-3}$ )	n layer ( $\mu\text{m}$ )	n doping ( $\text{cm}^{-3}$ )	i layer ( $\mu\text{m}$ )	number of wells	well width(nm)
G946	0.017	0.15	$1.3 \times 10^{18}$	0.46	$1.3 \times 10^{18}$	0.51	50	8.5
QT76	0.02	0.3	$7 \times 10^{17}$	0.6	$3 \times 10^{17}$	0.48	30	8.7
G951	0.02	0.15	$1.3 \times 10^{18}$	0.46	$1.3 \times 10^{18}$	0.81	50	8.5
QT468A	0.04	0.15	$9 \times 10^{17}$	0.6	$2.5 \times 10^{17}$	0.48	30	8.4
QT229	0.045	0.5	$2 \times 10^{18}$	0.5	$6 \times 10^{18}$	0.8	50	10
QT468B	0.02	0.15	$9 \times 10^{17}$	0.6	$2.5 \times 10^{17}$	0.48	0	0
CB501	0.02	0.15	$9 \times 10^{17}$	0.6	$2.5 \times 10^{17}$	0.31	1	5

A good fit is achieved between experimental and modelled spectra where only the MQWSC growth parameters were used, without any fitting parameter. Although the fundamental contribution is due to p-region, the deconvolved spectra clearly show that the existence of quantum wells in the intrinsic region increases the QE values in the short wavelength region and consequently the short-circuit current should increase.

Good agreement between modelled and experimental QE spectra was observed for all solar cells reported in Table 3. We determined the photocurrent by integration of Eq.6 with modelled and experimental QE and the results are shown in Table 3. For the studied solar cells, the difference between both photocurrents did not overcome 10%.

**Table 2** Material data and references used for modelling of AlGaAs/AlGaAs QWSCs.

Parameter	Analytic expresion	Reference
absorption ( $\alpha(\lambda)$ )	$\alpha_X(\lambda) = \alpha_{GaAs}(\lambda')$ $E = hc/\lambda$	[17]
coefficient	$E - Eg(x) = E' - Eg(0) - 0.62x[E - Eg(0)]^{0.5}$	
dielectric constant ( $\epsilon$ )	$\epsilon = (13.1 - 2.2x)\epsilon_0$	[18]
mobility ( $\mu_e, \mu_h$ )	$\log_{10}(\mu_e) = \left[ -1.5545 + 0.0016 + (0.735 + 0.0013x) \log_{10}(Na) \right. \\ \left. - (0.0253 + 0.0052x) \log_{10}(Na)^2 \right] \left( \frac{300}{T} \right) \left( \frac{cm^2}{Vs} \right)$	[18]
	$\log_{10}(\mu_h) = \left[ -9.723 + 0.0095 + (1.576 + 0.0012x) \log_{10}(Nd) \right. \\ \left. - (0.0507 + 0.0034x) \log_{10}(Nd)^2 \right] \left( \frac{300}{T} \right)^{3/4} \left( \frac{cm^2}{Vs} \right)$	[18]
minority carrier	$L_e = \left[ \frac{\mu_e(Na,x)}{\mu_e(Na,0)} \right]^{1/2} \exp(-9.72x) \left[ -210.06 + 27.254 \log_{10}(Na) \right. \\ \left. - 0.850 \log_{10}(Na)^2 \right] \left( \frac{T}{300} \right)^{0.87} \mu m$	[18]
diffusion length ( $L_e, L_h$ )	$L_h = \left[ \frac{\mu_h(Nd,x)}{\mu_h(Nd,0)} \right]^{1/2} \exp(-9.72x) \left[ -116.92 + 14.466 \log_{10}(Nd) \right. \\ \left. - 0.438 \log_{10}(Nd)^2 \right] \left( \frac{T}{300} \right) \mu m$	[18]
effective masses ( $m_e, m_{lh}, m_{hh}$ )	$m_e = (0.0632 + 0.0856x + 0.0231x^2)m_0$ $m_{lh} = (0.088 + 0.0372x + 0.0163x^2)m_0$ $m_{hh} = (0.50 + 0.2x)m_0$	[19]
interface recombination rate ( $V_s$ )	30 cm/s	
incident spectrum	AM1.5	[16]

**Table 3** Experimental and calculated photocurrent of AlGaAs QWSCs.

Sample	Photocurrent ( $A/m^2$ )	
	calculated	experimental
G946	87.8	82.2
QT76	76.0	81.5
G951	112.0	132.8
QT468A	76.8	77.0
QT229	18.9	20.6

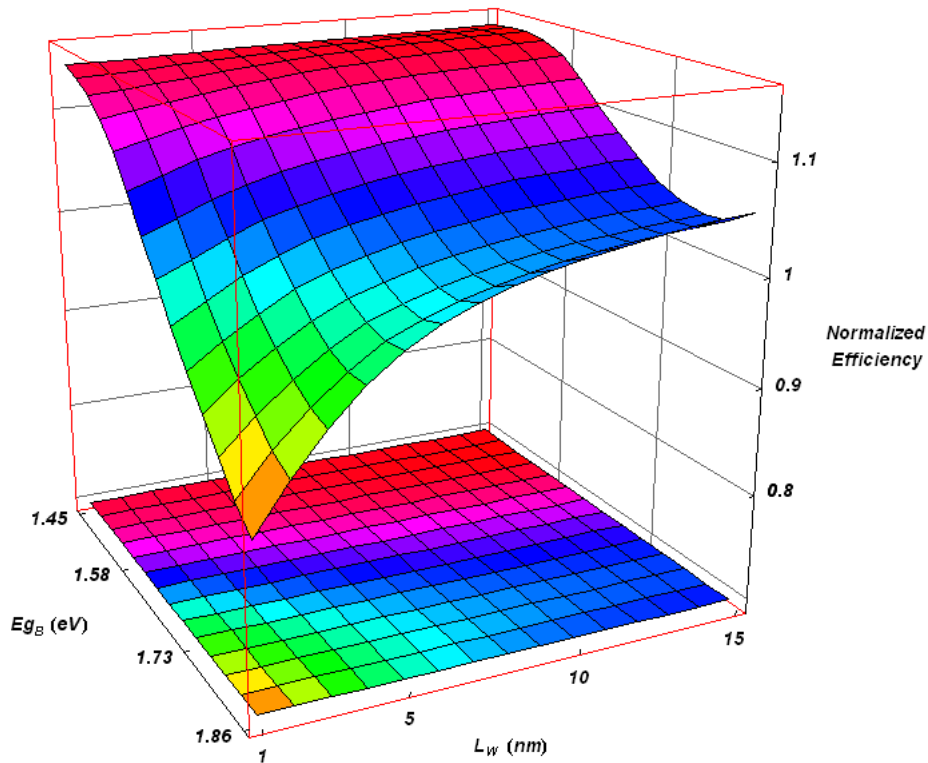
We also compared the calculated open-circuit voltages with experimental values obtaining also good agreement showing good agreement. Table 4 displays Voc for three QWSCs, showing a good agreement between experimental and calculated values.

The influence of the quantum well width and the barrier band gap energy upon the normalized efficiency  $\eta^*$ , defined as the ratio between  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  QWSC efficiency and homogeneous p-i-n solar cell efficiency, is shown in Fig. 2. The greater  $\eta^*$  are attained for shallow and long wells with an increment in the efficiency around 15%. For  $Eg_B < 1.65$  eV, the QWSC efficiency is always higher to

**Table 4** Experimental and calculated open-circuit voltage for three QWSCs.

Sample	$V_{oc}(V)$ experiment	$V_{oc}(V)$ theory
QT468A	0.99	0.99
QT229	1.02	0.97
CB501	1.10	1.16
QT468B	1.18	1.28

corresponding homogenous p-i-n cell without quantum wells. Increasing the quantum well thickness also increases the normalized efficiency until reaching saturation. For high barrier Al concentration the normalized efficiency grows more quickly with the increase of  $L_W$ .



**Fig. 3** AlGaAs/GaAs QWSC normalized efficiency as a function of the quantum well width and the barrier band gap energy for  $N_W = 20$ .

The efficiency reaches a maximum with well width of 15nm and 15 wells for  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs$  MQWSC. This agrees with the results reported in Ref.[9]. An

approximately 20% of efficiency enhancement is obtained between this MQWSC structure and its equivalent baseline cell. It can also be observed from Fig. 2 that for high Al composition in the barrier, the efficiency decreases with the increase of well depth. However, note that there is a wide range of Al composition barrier the MQWSC efficiency is always higher than corresponding homogeneous p-i-n cell without quantum wells.

### 3 Superlattice solar cell

Barnham and Duggan in their pioneer work on 1990[3] proposed that a variable spaced multi-quantum well or superlattice grown in the AlGaAs/GaAs system offers a new approach to the high efficiency multi-band-gap solar cell problem, however, superlattice solar cell (SLSC) only have been recently reported [20, 21, 22]. A reason for the slight interest is that the number of quantum wells, which should be aligned in resonance with each other, would require precision in device structure as well as fabrication technology.

Barnham and Duggan anticipated a promising p-i-n solar cell with a spaced superlattice where a well width variation is chosen so that the electrons levels are resonant at the operating bias. By a suitable option of the quantum wells geometrical parameters, the energy levels may be aligned by an applied electric field, such that the resonant tunneling takes place along of the heterostructure. The superlattice may be fabricated so that the resonance occurs at a particular value of the electric field which matches with the internal field value in the intrinsic region. Moreover, in a variably spaced superlattice, it is possible to obtain hot electrons with a nearly mono-energetic electron distribution and with a high efficiency, as the loss energy due to the effects of electron-phonon interaction is minimized as a consequence of the channeling of electrons through the electric field induced narrow band [23].

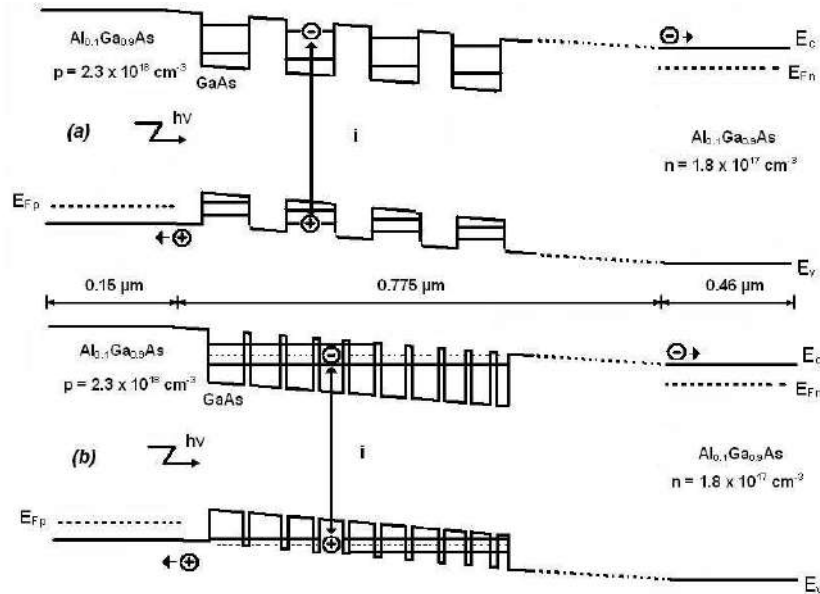
The conditions for resonant tunneling, which favor the escape of the photogenerated carrier from the superlattices, were computed by transfer matrix following the method reported in Ref. [24]. The effective density of states and the absorption coefficients for SL structure are calculated in order to determinate the J-V characteristic, following the procedure reported in reference[24]. Radiative, non radiative and interface recombination are evaluated from a modeled SLSC and their values are compared with a MQWSC of the same aluminum composition. A discussion about the conditions where the SLSC performance overcomes that of MQWSC is addressed. Our approach will be focused on examining the viability of the SLSC for its possible use, and to clarify if they present advantages on MQWSC.



### 3.1 Model details

We compare  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$  SLSC and MQWSC, which energy diagrams are schematized in figure 3, where superlattice or multi-quantum well systems are inserted in the intrinsic region of a p-i-n structure.

Using the well-known matrix transfer method without back-scattered wave approximation, we chose a specific variably spaced superlattice such that the resonance takes place at a particular value of the electric field. This arbitrary value of the built-in field, 10 kV/cm, was evaluated taking into account the uniform doping levels, p and n-regions, and intrinsic region width which are displayed in figure 3. We have used a fixed field (a parameter in our model), which is not such a difficult thing to do experimentally, once that doping levels and intrinsic thickness are as those reported here. The resonant tunneling condition is established for 10 vari-



**Fig. 4** Sketch of energy band diagram of a typical  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$  p-i-n solar cell with inserted quantum wells (a) and superlattices (b) within the intrinsic region

ably quantum well width, as it will be corroborated in the following epigraph. This arrangement is composed for a first quantum well of 8 nm wide and this value decreases until 1 nm in the last one. The barrier width is constant and equal to 1 nm, while the total superlattice period length is 58 nm. This particular superlattice period we identify as a cluster. Hence, a series of clusters are inserted in the i-region, independent of each other, in such a way that there is no coupling between neighboring periods.

### 3.2 Resonant tunneling conditions

Energy levels in a quantum superlattice structure can be determined by solving the time-independent Schrödinger equation for the wave function. This equation is written so that the potential is constant, the electric field is taking into account and the influence of the lattice is considered in the value of effective electron mass. In the superlattice structure, there are many interfaces, where, besides the step in potential, it is necessary to consider the discontinuity in effective electron and hole mass. The Transfer Matrix Method (TMM) can be applied to finite periodic systems, like SL systems, that can be studied as a quantum mechanical problem of finite barriers and wells. The mathematics is simplified when operating with simple algebraic equations and it is possible to study systems with any potentials form.

For a sequence of constant potential steps, the TMM algorithm connects the in and out plane waves:

$$\psi_{in}(x) = A_{in}e^{ik_{in}x} + B_{in}e^{-ik_{in}x}; \psi_{out}(x) = A_{out}e^{ik_{out}x} + B_{out}e^{-ik_{out}x} \quad (7)$$

with continuity conditions at every interface. The key quantity derived with TMM is the transmission coefficient:  $T = \frac{J_{out}}{J_{in}}$  as a function of energy, where  $J = \pm \frac{\hbar k}{m^*} |C|^2$  is the probability current density for a free particle described by a plane wave  $Ce^{\pm ikx}$ . For a sequence of N potential steps, as is the case of SL structure, the transmission coefficient is given by:

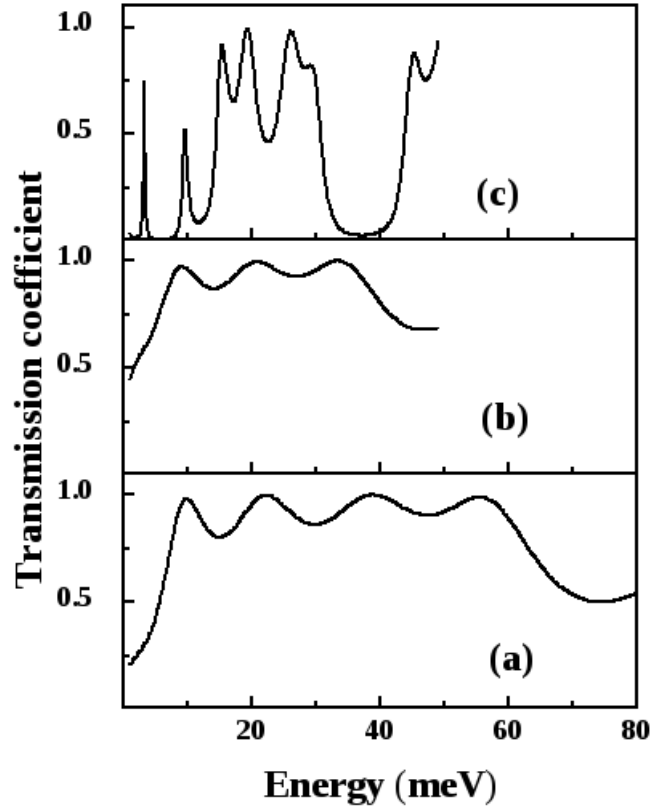
$$T = \frac{k_{out}}{k_{in}} \frac{m_{in}}{m_{out}} \frac{1}{|M_{11}|^2} \quad (8)$$

where  $k_{in}$ ,  $k_{out}$  and  $m_{in}$ ,  $m_{out}$ , are the wave vector and the particle effective mass in the in and out regions.  $M_{11}$  is the (1, 1) element of the transfer matrix  $\mathbf{M}$ , which connect the in and out wave vectors:

$$\psi_{in} = \mathbf{M}\psi_{out} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{A}e^{ik_{in}x} \\ \mathbf{B}e^{-ik_{in}x} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{A}e^{ik_{out}x} \\ \mathbf{B}e^{-ik_{out}x} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Hence, the TMM is used in calculating the bound energies and wave function by simple multiplication of a 2-by-2 matrix. To solve the wave function of an arbitrary structure, the wave function of each region is calculated.

Transmission coefficient versus electron energy for a cluster is plotted in figure 4. As it can be observed, the transmission coefficient reaches higher values than 0.8 in an electron miniband of about 60 meV, what allow to state that the resonant tunneling conditions are established in this energy range for a 10 kV/cm electric field. While for heavy and light hole minibands their widths are 35 and 15 meV, respectively. So that improvement in optical absorption could be achieved through the miniband-to-miniband in this superlattice structure. These minibands also enhance transport of carriers via tunneling through thin potential barriers. These carriers are trapped in the miniband within quantum wells of adequate widths.



**Fig. 5** Transmission coefficient versus energy for the  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As/GaAs$  superlattice with 10 variably spaced quantum wells. (a) electrons, (b) heavy holes and (c) light holes.

### 3.3 *J-V relation*

A MQWSC with  $N_W$  wells each of length  $L_W$  in the intrinsic region of length  $W$  with barrier band gap  $E_{gB}$  and well band gap  $E_{gW}$  was previously studied. Under these conditions, the current-voltage relation of the MQW cell is given by Eq. (1).

The equation (1) can be extended to describe a SLSC, however, the coefficients should be related with superlattice structure. The recombination factors  $r_R$ ,  $r_{NR}$  and  $J_S$  can be rewritten as:

$$r_R = 1 + f_W \left[ \gamma_B \gamma_{DOS}^2 \exp\left(\frac{\Delta E - \mathbf{F}}{k_b T}\right) - 1 \right] \quad (10)$$

$$r_{NR} = 1 + f_W \left[ \gamma_A \gamma_{DOS} \exp\left(\frac{\Delta E - \mathbf{F}}{2k_b T}\right) - 1 \right] \quad (11)$$

$$J_S = 2Nq n_{iB} v_S \gamma_{DOS} \exp\left(\frac{\Delta E - \mathbf{F}}{2k_b T}\right) \quad (12)$$

where the built in field is denoted by  $\mathbf{F}$  and  $x$  locates the quantum wells within the i-region.

Now, the  $f_W$  factor is the intrinsic region fraction replaced by superlattices,  $\gamma_{DOS} = g_{SL}/g_B$  is the density of states enhancement factor, with  $g_{SL}$  and  $g_B$  as the effective volume densities of states for superlattices and barriers,  $\gamma_B = B_{SL}/B_B$  and  $\gamma_A = A_{SL}/A_B$ , where the recombination coefficients, radiative and non radiative, are referred to superlattices and barriers respectively.

In order to determine completely the Eq. 1 for SLSC, it is necessary to calculate the effective density of states, the absorption coefficient, the radiative recombination coefficient and the photocurrent.

### 3.4 Effective density of states

The density of states (DOS) for a superlattice can be estimated considering that each state of energy in a single quantum well becomes the bottom of a two dimensional subband in the density of states. In the same way, each Bloch state in a superlattice behaves as the bottom of a subband. The cosine approximation for a single miniband of width  $\Gamma$  gives [25]:

$$N(E) = \frac{m}{\pi d_{sl}} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin\left(\frac{E - \frac{\Gamma}{2}}{\frac{\Gamma}{2}}\right) \right] \quad (13)$$

where  $m$  is the effective mass and  $d_{SL}$  is the mean value of superlattice period.

Once well DOS is known, assuming an instantaneous transition at the barrier band edge to the usual three dimensional density of states, assuming that the miniband energy extends only the length of the cluster  $L_{SL}$ , and making the Boltzmann approximation to the Fermi-Dirac, we calculate the effective volume densities of states for electrons:

$$\begin{aligned}
g_{SLe} = & \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2 d_{SL}} \int_0^{\Gamma_e} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \arcsin \left( \frac{E - \frac{\Gamma}{2}}{\frac{\Gamma}{2}} \right) \right] \exp \left( -\frac{E + E_e}{kT} \right) dE \\
& + \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2 d_{SL}} kT \left[ \exp \left( -\frac{E + \Gamma_e}{kT} \right) - \exp \left( -\frac{\Delta E_c}{kT} \right) \right] \\
& + 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ 2 \sqrt{\frac{\Delta E_c}{\pi kT}} \exp \left( -\frac{\Delta E_c}{kT} \right) + \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\Delta E_c}{kT}} \right]
\end{aligned} \tag{14}$$

where  $E_e$  is the electron miniband bottom,  $\Delta E_c = Q_c(E_{gB} - E_{gW})$  is the conduction band well depth and  $\Gamma_e$  is the conduction miniband width .

A similar relation has been reported by Lade and Zahedi[26] with the difference that in equation (14) the superlattice term appears instead of the multiquantum wells term. Analogous expressions are held for the heavy and light hole effective densities of states. We then calculate the total superlattice effective density of states as:

$$g_{SL} = \sqrt{g_{SLe}(g_{SLlh} + g_{SLhh})} \tag{15}$$

### 3.5 Absorption coefficient

Assuming envelope waves functions and dipole approximations, the classical expression to evaluate the superlattice absorption coefficient is given by [11]:

$$\alpha_e = \frac{\pi q^2}{cm_0^2 \epsilon_0 n_r \omega} |\langle \psi_f | a \cdot p | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f(K) - E_i(K) - \hbar\omega) \tag{16}$$

where  $|\langle \psi_f | a \cdot p | \psi_i \rangle|$  is the matrix element between the initial and the final states,  $a$  is a unit vector in the direction of propagation,  $n_r$  is the heterostructure refraction index and  $K$  is the wave vector.

Starting from Eq.(16) and considering the cosine approximation, we found the absorption coefficient for the transitions between light hole and electron minibands as a function of their widths,  $\Gamma_{lh}$  and  $\Gamma_e$ .

$$\begin{aligned}
\alpha_{lh-e}(E) = & \frac{q^2}{cm_0^2 \epsilon_0 n_r \omega d_{SL} \hbar^2} |\langle \psi_f | a \cdot p | \psi_i \rangle| \\
& \times \frac{m_{lh} + m_e}{m_{lh} m_e} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left[ \frac{E - E_{g0} - \frac{\Gamma_e + \Gamma_{lh}}{2}}{\frac{\Gamma_e + \Gamma_{lh}}{2}} \right] \right\}
\end{aligned} \tag{17}$$

where  $E_{g0} = E_{gW} + E_e + E_{lh}$  and  $E_{lh}$  is the light hole miniband top. A similar expression of the absorption coefficient is found for the transitions between light hole and electron minibands. Hence, the superlattice absorption coefficient can be written as:

$$\alpha_{SL} = \alpha_{lh-e}(E) + \alpha_{hh-e}(E) \tag{18}$$

### 3.6 Radiative recombination coefficient

We assumed a quasi-Fermi level separation constant and equal to the applied voltage  $V$ , hence, according to detailed balance theory, the radiative recombination coefficient is given by:

$$B = \frac{8\pi n_r^2}{c^2 h^3 n_0 p_0} \int_{E_1}^{E_2} \frac{\alpha E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{kT} - 1\right)} \quad (19)$$

where the integration limits depend on the calculation, if it is carried out over the miniband or over the barrier.

### 3.7 Photocurrent

The photocurrent  $J_{PH}$  is calculated from the external quantum efficiency of the cell (QE). The p-region and n-region contribution to QE was classically evaluated solving the carrier transport equations at room temperature within the minority carrier and depletion approximations. The contribution of photo-generated carriers in the intrinsic region to QE values is calculated by equation (3) for SLSC:

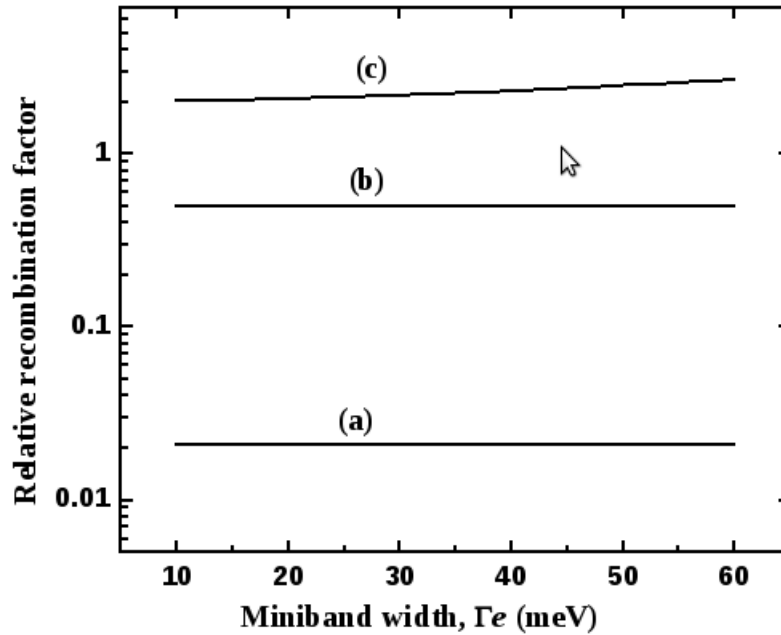
$$QE(\lambda) = [1 - R(\lambda)] \exp\left\{-\sum \alpha_i z_i\right\} [1 - \exp(-\alpha_B W - N L_{SL} \alpha_{SL})] \quad (20)$$

where  $N$  is the number of clusters. Once the total QE is calculated by means of the AM1.5 solar spectrum  $F(\lambda)$ , the photocurrent is determined by integration equation (6).

### 3.8 Results and discussion

The expected high of SLSC depends not only on the quality ensuring minimum non-radiative recombination losses at the bulk and the interfaces, but also on the escape rate of photogenerated carriers out of quantum wells into the n-region having minimum radiative losses within minibands. Therefore, we researched recombination mechanisms in a SLSC and compared them with the same mechanisms in a MQWSC. Using Eqs. 10-12, we calculated radiative enhancement ratio, non-radiative enhancement ratio and the surface recombination current for the solar cell shown in figure 3b, with 10 clusters within i-region. Similar calculations were carried out for a MQWSC with 15 nm well width and 24 wells in the intrinsic region (fig. 3a) where the efficiency reaches a maximum as it was shown in Ref. [4]. In figure 3 relative recombination factor is plotted as a function of electron miniband width,  $\Gamma_e$ , remaining constant the heavy and light hole miniband width, 35 and 15 meV, respectively. The relative recombination factor is defined as the ratio between SLSC recombination coefficient and its equivalent in MQWSC.

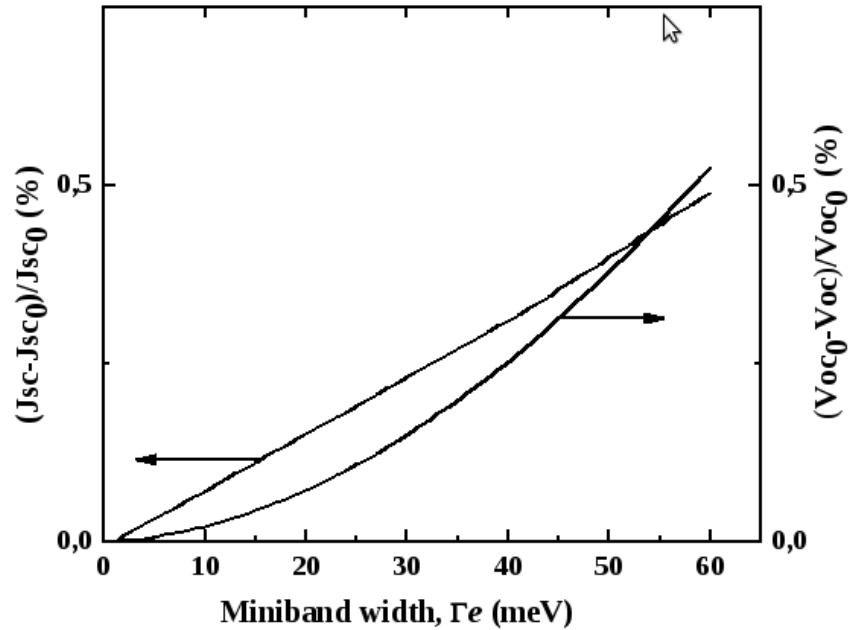
A salient feature can be observed from curves in figure 5; the three studied recombination mechanisms show independence with miniband width. This is a significant result, because the photocurrent could be enlarged while open circuit voltage is not changed. The values of the SLSC radiative recombination are almost smaller two orders than those obtained for the MQWSC. This result suggests that photogenerated carriers can escape out of quantum wells more efficiently in superlattice structures since transport of carriers is enhanced via tunneling through thin potential barriers. In fact, the electron in the minibands is rather subjected to tunneling assisted by photon and electric field, through thin barriers. An advantage of a superlattice barrier over a bulk barrier is the elimination of deep level recombination between single and double heterojunctions, hence a non-radiative recombination reduction is expected in SLSC. This fact is displayed in figure 5. The surface recombination current is greater for SLSC as a consequence that there are more interfaces; hence this mechanism becomes the most relevant for SLSC, as it can be observed in figure 5.



**Fig. 6** Relative recombination factor versus electron miniband width. (a) Radiative recombination, (b) non radiative recombination (c) interface recombination.

The effective density of states and absorption coefficient were calculated using the AlGaAs parameters reported in table 2. We checked that the inclusion of tun-

neling between the quantum wells broadens the sharp steps in the superlattice DOS into an arcsine of width  $\Gamma e$ . The bottom of the miniband has a parabolic DOS, the general result for a three-dimensional system, but the superlattice is anisotropic. The short circuit current density  $J_{sc}$  and the open circuit voltage  $V_{oc}$  were computed by Eq. (1). In figure 4.1, both parameters are plotted as a function of  $\Gamma e$ , where  $J_{sc0}$  and  $V_{oc0}$  were calculated at  $\Gamma e = 1$  meV. This figure shows that an increment in the electron miniband width origins a light increase in the current of short circuit as well as the open circuit voltage decline is not noteworthy. This result implies that photon absorption in the miniband is not relevant, what could be given by the fact that photon density in that spectral solar region is not high. The linear dependence of  $J_{sc}$  is a confirmation of this assumption. The very small decrease in  $V_{oc}$  is a consequence of the light increment of the surface recombination current with miniband width. Increasing the electric field, the number of quantum wells in the

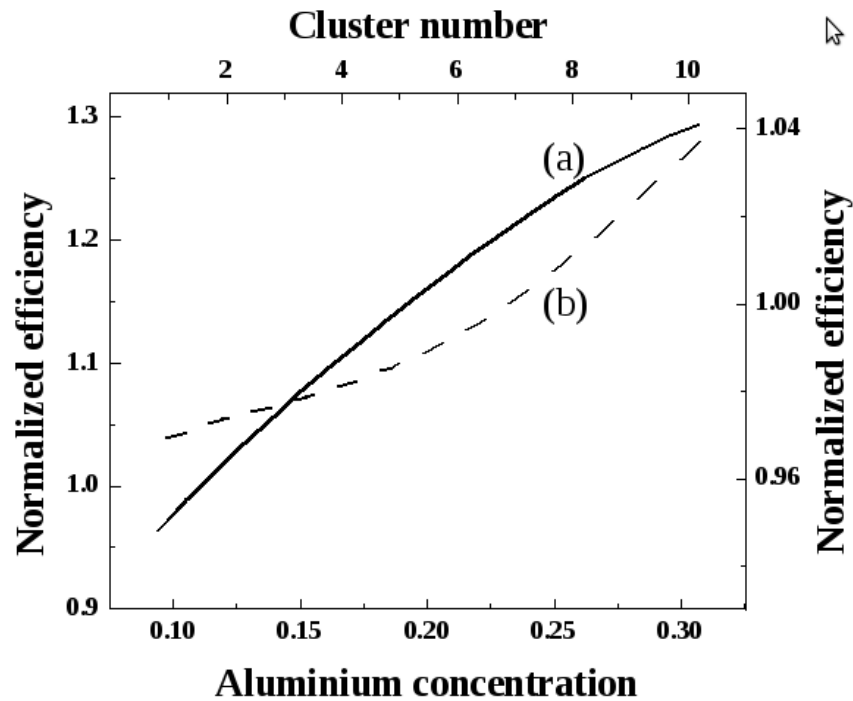


**Fig. 7**  $(J_{sc} - J_{sc0})/J_{sc0}$  and  $(V_{oc0} - V_{oc})/V_{oc0}$  as a function of electron miniband width.  $J_{sc0}$  and  $V_{oc0}$  were calculated for  $\Gamma e = 1$  meV.

superlattice period should be smaller to achieve the resonant tunneling conditions. Hence, a larger cluster number should be inserted in the intrinsic region to enhance the absorption but the interfaces and non-radiative recombination enlarge. To reduce the electric field is not a viable way in the solar cells because it requires a doping level reduction in the p and n regions or an increase of the intrinsic region width.



We studied the AlGaAs/GaAs SLSC efficiency which was contrasted with the MQWSC efficiency. Figure 8 displays the normalized efficiency versus cluster number and Al composition in the MQWSC. The normalized efficiency is defined as the ratio between SLSC efficiency and its equivalent MQWSC efficiency. We take the highest MQWSC efficiency for plotting of normalized efficiency as a function of cluster number. The SLSC efficiency overcomes to the highest MQWSC efficiency for 5 clusters or more. It is worth adding that only under these conditions the photocarrier generation in the SLSC prevails over the recombination. The maximum SLSC efficiency is only enhanced 4% in comparison with the MQWSC efficiency, because the SLSC photocurrent does not increase sufficiently. This means that the miniband absorption and the absorption of wide quantum wells with several energy levels achieve similar values. On the other hand, normalized efficiency was plotted versus Al concentration in the MQWSC, taking 10 clusters in the SLSC intrinsic region, 15 nm well width and 24 wells in the MQWSC i-region. It can be observed from the figure, that the SLSC efficiency is always higher than the MQWSC efficiency, and the difference enlarges when the barrier increases.



**Fig. 8** The normalized efficiency versus cluster number (a) and Al composition (b). The normalized efficiency is defined as the ratio between SLCS efficiency and its equivalent MQWSC efficiency

## 4 Summary

We presented a review of our works in quantum well and superlattice solar cells. Using a theoretical ideal model we have shown that the insertion of multiple quantum wells into the depletion region of a p-i(MQW)-n  $Al_xGa_{1-x}As$  solar cell can enhance the conversion efficiency compared with the baseline cell. The quantum efficiency and the photocurrent for the AlGaAs/GaAs MQWSC was calculated and compared with experimental results obtaining good agreement. These results together with comparisons of the calculated open-circuit voltage with experimental values confirm the reliability of the model presented in this work. We have studied the conversion efficiency behaviour as a function of Al composition in barriers and wells compared with the efficiency of the baseline solar cells without quantum wells. From this dependence, it can be determined that for AlGaAs/GaAs MQWSC there is a wide range of Al composition barrier where the MQWSC efficiency is always higher to that of the corresponding homogeneous p-i-n cell without quantum wells. We have also shown that at least until 15 wells in the intrinsic region an efficiency enhancement for the MQWSC over the baseline cell is obtained.

The current study has only examined AlGaAs/GaAs MQWSC, therefore it would be interesting to apply the model to other QWSC material systems and structures. For example, the more recent strain-balanced QWSC of InGaAsP, which have a gap close to the optimal for the AM1.5 spectrum and structures where the quantum wells interact to form superlattices.

We have also developed a theoretical model to study the viability of the AlGaAs/GaAs SLSC. Using the Transfer Matrix Method, the conditions for resonant tunneling were established for a particular SL geometry with variably spaced quantum wells. The density of states and the absorption coefficients for this SL structure were calculated to determinate the J-V characteristic. Radiative, non radiative and interface recombination were evaluated from a modeled SLSC and their values are compared with a MQWSC of the same aluminum composition.

It was demonstrated that the generated miniband by interaction between neighboring wells in the superlattice structure reduce radiative a non radiative recombination in SLSC. However, surface recombination in the interfaces is the preponderant mechanism of losses therefore for achieving higher photovoltaic efficiency; the interface recombination rate value should be very low. For a 60 meV miniband the enhanced SLSC efficiency was not significant, in contrast with MQWSC efficiency that could not compensate the required precision in device structure as well as the technological production. To reach higher SLSC performance it is necessary to increase miniband widths and to displace the minibands to spectral regions where the photon absorption is greater. Since the results what our model predicts are neither compared nor confirmed experimentally, would be interesting to see if future experiments will confirm our outcomes.

## References

1. M. Mazzer, K.W. J. Barnham, I. M. Ballard, A. Bessiere, A. Ioannides, D. C. Johnson, M. C. Lynch, T. N. D. Tibbits, J. S. Roberts, G. Hill, C. Calder. Progress in quantum well solar cells. *Thin Solid Films*. 511-512 (2006) 76-83.
2. A. C. Varonides, Tunneling photoconductivity computations of multi-quantum well p-i(nano)-n photovoltaic nanostructures by means of the causal Greens function. *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 393-396.
3. K.W.J. Barnham, C. Duggan, A new approach to high-efficiency multi-bandgap solar cells, *J. Appl. Phys.* 67 (7) (1990) 34903493.
4. J.C. Rimada, L. Hernandez, K.W.J. Barnham, J.P. Connolly, Quantum and conversion efficiencies calculation of AlGaAs/GaAs multiple quantum well solar cells, *Phys. Status Solidi B* 242 (9) (2005) 18421845.
5. O. Jani, C. Honsberg, Absorption and transport via tunneling in quantum-well solar cells. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 90 (2006) 3464-3470.
6. Y. Okada, N. Shiotsuka, T. Takeda. Potentially modulated multi-quantum wells for high-efficiency solar cell applications. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 85 (2005), 143-152.
7. G. L. Araujo, A Marti, F. Ragay, and J. Wolter, Proc 12th E.C. Photovoltaic Energy Conf. (Bedford, MA, 1994), p. 1481.
8. K. W. J. Barnham, I. Ballard, J. G. Connolly, N. Ekins-Dake, B. G. Kluftinger, J. Nelson, and C. Rohr, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 11, (2000) 531.
9. S.M. Ramey, R. Khoie, Modelling of multiple quantum well solar cells including capture, escape, and recombination of photo-excited carriers in quantum wells, *IEEE Trans. Electron Devices* 50 (2001) 11791188.
10. J.C. Rimada, L. Hernandez, Modeling of ideal AlGaAs quantum well solar cells, *Microelectron. J.* 32 (2001) 719723.
11. J.C. Rimada, L. Hernandez, A new approach to ideal AlGaAs MQW solar cells, *Mod. Phys. Lett. B* 15 (17) (2001) 778781.
12. N.G. Anderson, Ideal theory of quantum well solar cells, *J. Appl. Phys.* 78 (3) (1995) 18501861.
13. H.J. Hovel, *Semiconductor and Semimetals: Solar Cells*, vol. 11. Academic Press, New York, 1975.
14. G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, Editions de Physique, Paris, 1988.
15. H. Mathieu, P. Lefebvre, P. Christol, Simple analytical method for calculating exciton binding energies in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. B* 46 (1) (1992) 40924101.
16. ASTM G173-03 Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 °C Tilted Surface, ASTM International. For referenced ASTM standards, visit the ASTM website [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standards Document Summary page on the ASTM website.
17. M. Paxman, J. Nelson, B. Braun, J.P. Connolly, K.W.J Barnham, C.T. Foxon, J.S. Roberts, Modeling the spectral response of the quantum well solar cell, *J. Appl. Phys.* 74 (1) (1993) 614621.
18. H. C. Hamaker, Computer modeling study of the effects of inhomogeneous doping and/or composition in GaAs solar cell devices, *J. Appl. Phys.* 58 (6) (1985) 2344-2351.
19. E. H. Li, Material parameters of InGaAsP and InAlGaAs systems for use in quantum well structures at low and room temperatures, *Physica E* 5 (2000) 215-273.
20. J. W. Klos, M. Krawczyk. Two-dimensional GaAs/AlGaAs superlattice structures for solar cell applications: ultimate efficiency estimation. *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 93703-93711.
21. R. Magnanini, I. Tarricone, A. Parisini, M. Longo, E. Gombia. Investigation of GaAs/InGaP superlattices for quantum wells solar cells. *Thin Solid Films*. 516 (2008) 6734-6738.

22. P. H. Hu, Y. K. Su, I. L. Chen, C. H. Chiou, J. T. Hsu, W. R. Chen. 1.2 eV GaAsN/InGaAs strain compensated superlattice structures for high efficiency solar cells. *Phy. Stat. Sol. (c)*. 4, (2007) 2854-2858.
23. J. C. Rimada, L. Hernández, J. P. Connolly, K. W. J. Barnham, Conversion efficiency enhancement of AlGaAs quantum well solar cells. *Microelectron. J.* 38 (2007) 513-518.
24. E. Reyes-Gómez, L. E. Oliveira, M. de Dios-Leyva, Quasi-bond states and intra-band transition energies in GaAs-(Ga,Al)As variably spaced semiconductor superlattices. *Physica B* 358 (2005) 269-278.
25. J. H. Davis, *The physics of low-dimensional semiconductor*. Cambridge University Press (1998), page 182.
26. S.J. Lade, A. Zahedi, A revised ideal model for AlGaAs/GaAs quantum well solar cells, *Microelectron. J.* 35 (5) (2004) 401-410.
27. J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*. Cambridge University Press (2003), page 359-60.

# Cálculo exacto del coeficiente de transmisión en barreras de potencial de perfil arbitrario mediante el método de las funciones de fase

M. T. Pérez-Maldonado, R. González-Valdés, J.C. Drake-Pérez

## Abstract

### Exact calculation of the transmission coefficient in arbitrary-shaped potential barriers via the phase-function approach

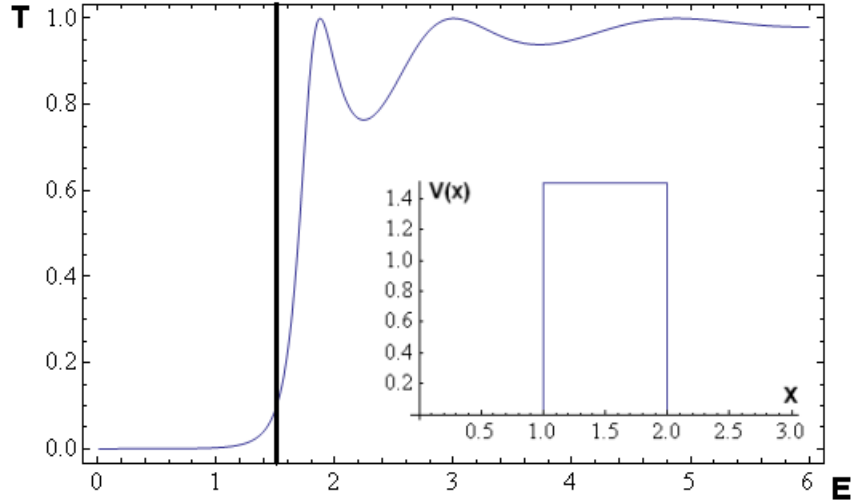
The phenomenon of tunneling has been widely studied for its potential applications in electronic devices such as resonant tunnel diodes and STM (Scanning Tunneling Microscope). In this work, we use the phase function method to perform exact calculations of transmission coefficients in arbitrary-shaped potential barriers. This method leads to a Riccati equation, equivalent to a system of two non-linear, first-degree coupled differential equations. The computational implementation does not show any numerical complications. The results of the application to some examples show excellent agreement with those obtained using other methods in typical computation times.

## 1 Introducción

El tunelaje es un efecto de acoplamiento de ondas evanescentes que ocurre en el contexto de la Mecánica Cuántica debido al comportamiento ondulatorio de las partículas. Debido al principio de indeterminación de Heisenberg, las partículas cuánticas pueden atravesar regiones finitas clásicamente inaccesibles (llamadas *barreras de potencial* o sencillamente *barreras*), donde la energía potencial es mayor que la energía total. La magnitud fundamental que describe este fenómeno es la probabilidad de transmisión a través de una barrera de potencial, o como también se denomina, el *coeficiente de transmisión*.

---

Facultad de Física, Universidad de La Habana, San Lázaro y L, Vedado, CP 10400, La Habana, Cuba. e-mail: mtpm1967@yahoo.com



**Fig. 1** Coeficiente de transmisión en una barrera rectangular simple. La altura de la barrera se señala con la línea negra gruesa.

Las probabilidades de transmisión a través de barreras de potencial pueden calcularse por métodos tales como la aproximación cuasiclásica o WKB, el método de la matriz de transferencia [1,2], métodos de Monte Carlo y diferencias finitas [3], entre otros. El relativamente poco conocido método de las funciones de fase [4] tiene la ventaja de ser exacto, en el sentido de que no involucra ninguna aproximación salvo la que aparecen durante su solución numérica.

Este trabajo tiene como objetivo mostrar a través de algunos ejemplos las potencialidades del método de las funciones de fase en el cálculo del coeficiente de transmisión a través de barreras de perfil arbitrario.

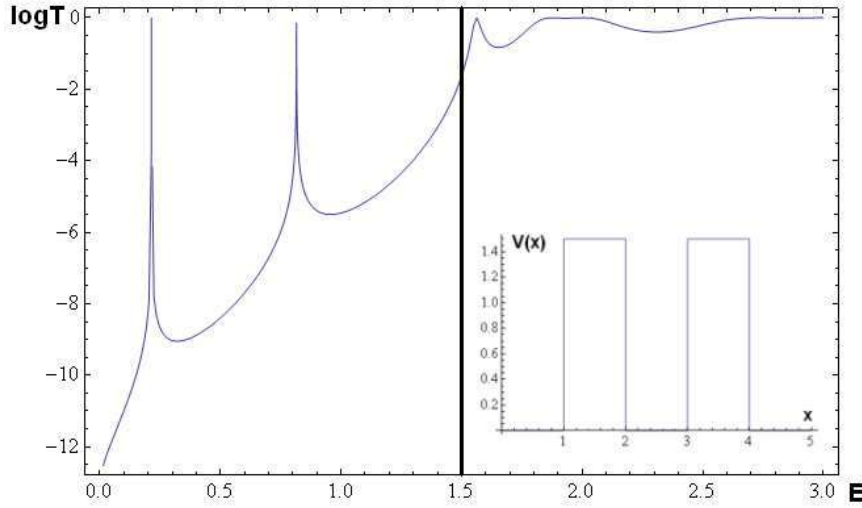
## 2 Cálculo del coeficiente de transmisión por el método de las funciones de fase.

En la siguiente deducción supondremos por simplicidad que el potencial  $V(x)$  de la barrera vale cero fuera del intervalo  $(a, b)$ . Una generalización a potenciales que toman valores constantes arbitrarios fuera de este intervalo es sencilla.

La función de onda de una micropartícula en este potencial satisface la ecuación de Schrödinger :

$$\psi''(x) + k^2 \psi(x) = V(x) \psi(x) \quad (1)$$

donde  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ .



**Fig. 2** Coeficiente de transmisión en una barrera rectangular doble. La altura de la barrera se señala con la línea negra gruesa.

La resolución de (1) por el método de variación de los parámetros [5], proponiendo una solución del tipo:

$$\psi(x) = A(x) [\exp(ikx) + B(x) \exp(-ikx)] \quad (2)$$

conduce a una ecuación no lineal de primer grado tipo Riccati para  $B(x)$ :

$$B'(x) = -\frac{V(x)}{2ik} [\exp(ikx) + B(x) \exp(-ikx)]^2 \quad (3)$$

con la condición de frontera  $B(b) = 0$ . La función  $B(x) \equiv B_1(x) + iB_2(x)$  es en general compleja, luego la ecuación (3) es equivalente al siguiente sistema de ecuaciones para las partes real e imaginaria de  $B(x)$ :

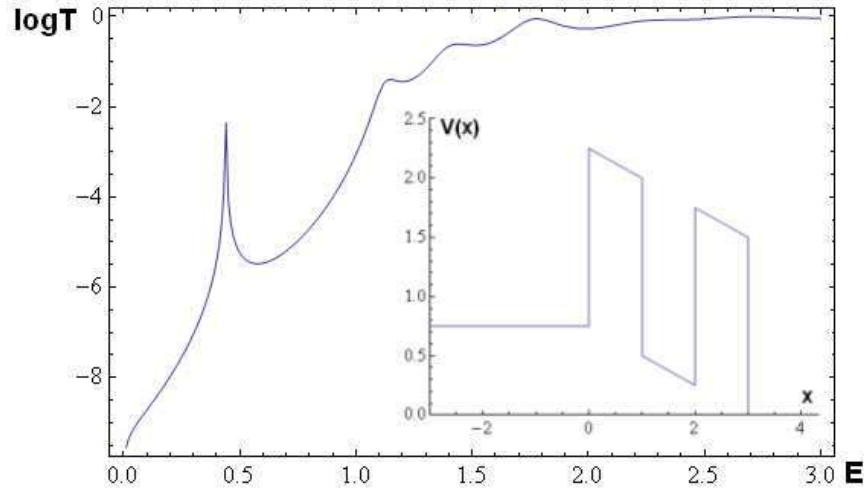
$$B_1' = \frac{V(x)}{2k} [-\sin 2kx - 2B_2 + B_1^2 \sin 2kx - 2B_1 B_2 \cos 2kx - B_2^2 \sin 2kx]$$

$$B_2' = \frac{V(x)}{2k} [\cos 2kx + 2B_1 + B_1^2 \cos 2kx + 2B_1 B_2 \sin 2kx - B_2^2 \cos 2kx]$$

con las condiciones  $B_1(b) = B_2(b) = 0$ . Una vez resuelto el sistema anterior, el coeficiente de transmisión se halla como

$$T = 1 - |B(a)|^2. \quad (4)$$

### 3 Resultados



**Fig. 3** Coeficiente de transmisión en una barrera rectangular doble con campo eléctrico aplicado.

Las figuras 1 y 2 muestran el coeficiente de transmisión como función de la energía de la partícula incidente para las barreras representadas en los *insets*. Los cálculos reproducen con exactitud los conocidos resultados analíticos [6].

En la figura 3 se representa el coeficiente de transmisión de la barrera doble que aparece en el *inset*, que corresponde a una del tipo de la figura 2 con campo eléctrico aplicado. Se aprecia en este caso cómo la ruptura de la simetría del potencial ocasionada por el campo eléctrico produce dos efectos fundamentales, a saber: 1. la reducción del número de resonancias por debajo de la barrera como consecuencia de la disminución del número de niveles cuasiligados en el pozo y 2. la disminución de la altura del pico asociado. Este problema también posee una solución analítica en términos de las funciones de Airy que coincide perfectamente con la solución que se presenta.

En la figura 4 se presenta el resultado de la aplicación del método de las funciones de fase a una doble barrera parabólica. Al comparar con el método de la matriz de transferencia fue necesario dividir la barrera en 16 barreras lineales para alcanzar una convergencia apropiada. Se observan los picos de resonancia por debajo de la altura máxima de la barrera, los cuales están aproximadamente equiespaciados, como corresponde a los niveles de energía de un pozo parabólico.



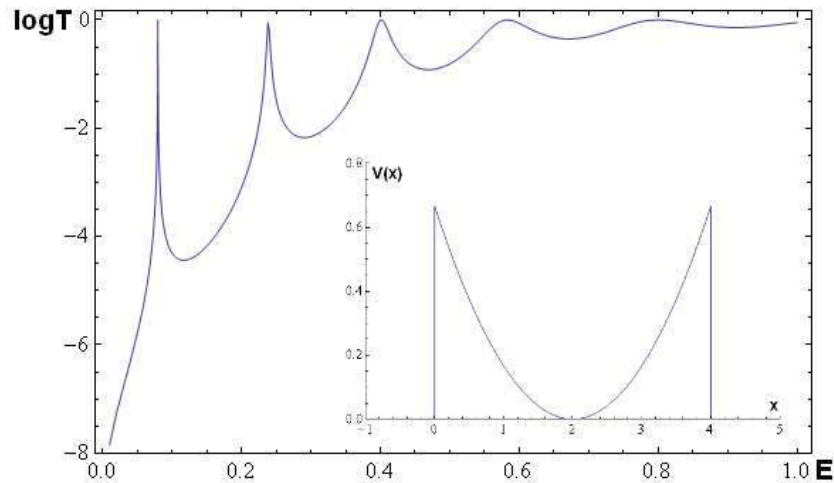


Fig. 4 Coeficiente de transmisión en una barrera parabólica doble.

## 4 Conclusiones

- Se aplicó el método de las funciones de fase para calcular el coeficiente de transmisión en diferentes tipos de barreras. En aquellos casos en que es conocida de antemano una solución analítica exacta, los resultados del método implementado muestran una concordancia total con los exactos.
- En un caso se comparó el método de las funciones de fase con el de la matriz de transferencia. En este caso se logra una concordancia adecuada entre ambos resultados, pero el cálculo numérico resulta más simple y menos demandante cuando se utiliza el método de las funciones de fase presentado aquí.
- Como continuación de este trabajo puede plantearse una comparación rigurosa desde el punto de vista numérico entre el método de las funciones de fase y otros métodos empleados para el cálculo del coeficiente de transmisión.

## Bibliografía

1. R. Pérez-Alvarez, H. Rodríguez-Coppola, Phys. Stat. Sol. (b) 145, 493 (1988).
2. W. W. Lui and M. Fukuma, J. Appl. Phys. 60, 1555 (1986).
3. Y. He, Z. Cao and Q. Shen, J. Phys. A: Math. Gen. 38, 5771 (2005).
4. V. V. Babikov, Método de las funciones de fase en Mecánica Cuántica, (Ed. Nauka, Moscú, 1976) (en ruso).

5. L. Elsgoltz, Ecuaciones diferenciales y cálculo variacional, (Ed. Mir, Moscú, 1969).
6. J. H. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors. An introduction, (Cambridge University Press, 1998).

# **Influence of the magnetization orientation on the effective properties of a magneto-electro-elastic laminated composite**

J. H. Cabanas, J. A. Otero, J. Bravo-Castillero,  
R. Rodríguez-Ramos, G. Monsiváis

## **Abstract**

Using the method of double scale asymptotic homogenization they are obtained -in matrix form- the effective coefficients of periodic magneto-electro-elastic laminates with triclinic (or whatever other symmetry) constituents. Among the most cited laminates in the literature they are found the  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . In the majority of reported cases both the polarization of the piezoelectric and the magnetization of the ferrite are aligned. We study the influence of the polarization orientation onto the effective properties of these laminates by keeping the the piezoelectric polarization orientation along the heterogeneity direction while the ferrite forms an angle with the discontinuity direction. Then, there appear effective constants which are not present in neither two independent phases, and some properties of the composite material improve, which is verified via the so-called figures of merit.

## **Influencia de la orientación de la magnetización en las propiedades efectivas de un compuesto laminado magneto-electro-elástico**

### **Resumen**

En este trabajo, usando el método de homogenización asintótica a doble escala, se obtienen los coeficientes efectivos de laminados periódicos magneto-electro-elásticos con constituyentes triclinicos o de cualquier otra simetría. Estos coeficientes son obtenidos en forma matricial. Uno de los laminados más citados en

---

J. H. Cabanas and J. A. Otero  
Instituto de Cibernética Matemática y Física, La Habana, Cuba

J. Bravo-Castilleros and R. Rodríguez-Ramos  
Universidad de la Habana, Cuba

G. Monsiváis  
Instituto de Física. Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México

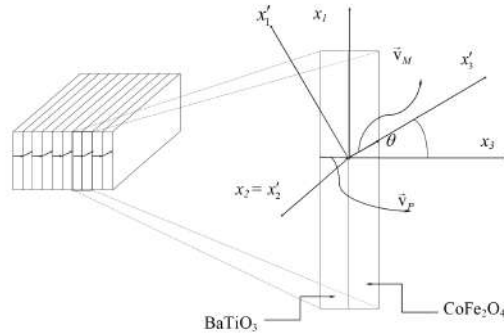
la literatura es el conformado por una lámina de  $\text{BaTiO}_3$  y otra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , en la mayoría de los casos estudiados la polarización del piezoeléctrico y la magnetización de la ferrita están alineadas. A partir de la matriz de las características globales del compuesto se estudia la influencia de la orientación de la polarización en las propiedades efectivas de estos laminados. En ellos se mantiene la orientación de la polarización del piezoeléctrico en la dirección de la heterogeneidad, mientras que la de la ferrita forma un ángulo variable con la dirección de la discontinuidad. En los laminados con estas características aparecen constantes efectivas no presentes en ninguna de las dos fases independientes y hay propiedades del material que mejoran, lo que se verifica con el aumento de algunas figuras de mérito.

## 1 Introducción

Desde hace varios años se han venido desarrollando diferentes métodos de homogenización que permiten determinar las propiedades globales de los compuestos piezoeléctricos/piezomagnéticos. Li y Dunn (1998) determinan la forma de los coeficientes efectivos de compuestos bifásicos laminados y de fibras cilíndricas usando un método micromecánico basado en la aproximación de campo medio de Mori-Tanaka (1973), posteriormente Jacob Aboudi (2001) repite estos cálculos utilizando su generalización del modelo de celdas. Utilizando el método de Mori-Tanaka y el tensor de Eshelby magneto-electro-elástico Huang y Kuo (1997) y Wu y Huang (2000) obtienen las características magnetoeléctricas de compuestos piezomagnéticos con inclusiones elipsoidales. Basándose también en un modelo micromecánico Chen et al. (2002) propone un procedimiento para determinar las propiedades efectivas de compuestos laminados. Lee et al (2005) estudia el efecto electromagnético basándose en un análisis de elemento finito combinado con una técnica de volumen representativo desarrollado para compuestos de dos o tres fases. Por otra parte, ha sido demostrado que la orientación de la polarización de los constituyentes en los piezocompuestos influye en las propiedades globales de estos. Nan et al. (2000) usando una teoría de campo medio determinó las características efectivas y los factores de acoplamiento mecánico de piezocompuestos 0-3 y 1-3 con fases polarizadas en diferentes direcciones. Posteriormente Kar-Gupta et al. (2005) analizó el efecto de las diferencias en las características globales de los piezocompuestos 1-3 al variar la orientación polarización de la fibra. En este trabajo, usando el método de homogenización asintótica a doble escala, se obtienen los coeficientes efectivos de laminados periódicos magneto-electro-elásticos con constituyentes triclinicos o de cualquier otra simetría en forma matricial. A partir de esta matriz se determinan las propiedades efectivas de laminados de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . En estos materiales, para estudiar la influencia de la orientación de la magnetización en las características globales del compuesto, se mantiene la orientación de la polarización del piezoeléctrico en la dirección de la heterogeneidad, variando el ángulo que forma la magnetización con esta dirección. En estos laminados aparecen constantes efectivas

no presentes en ninguna de las dos fases independientes y hay figuras de mérito que mejoran para determinados valores del ángulo.

## 2 Ecuaciones fundamentales



**Fig. 1** Celda periódica de bilaminado con una fase piezoeléctrica orientada en la misma dirección de la discontinuidad y otra piezomagnética, cuya dirección de magnetización forma un ángulo  $\theta$  con la dirección de discontinuidad.

En este trabajo se considera un laminado magnetoelastico con fases de materiales con cualquier simetría (matemáticamente es equivalente a considerar 21 constantes elásticas independientes, 18 constantes piezoeléctricas independientes, 18 constantes piezomagnéticas independientes, 6 constantes dieléctricas independientes, 6 constantes diamagnéticas independientes y 6 constantes magnetoeléctricas independientes). El comportamiento de este sistema va a estar regido por la Segunda Ley de Newton y por las de Maxwell, las cuales en ausencia de cargas libres, pueden ser escritas en la forma (1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} &= \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial D_i}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{\partial B_i}{\partial x_i} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Donde  $\sigma_{ij}$  son las componentes del tensor esfuerzos,  $u_i$  las del vector desplazamiento,  $D_i$  las del vector desplazamiento eléctrico,  $B_i$  las de la inducción magnética y  $\rho$  es la densidad volumétrica del cuerpo. La relación entre los campos viene dada por las ecuaciones constitutivas (2)

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= c_{ijkn} \frac{\partial u_k}{\partial x_n} + e'_{ijn} \frac{\partial \varphi}{\partial x_n} + q'_{ijn} \frac{\partial \psi}{\partial x_n}, \\
D_i &= e_{ikn} \frac{u_k}{\partial x_n} - \varepsilon_{in} \frac{\partial \varphi}{\partial x_n} - \lambda_{in} \frac{\partial \psi}{\partial x_n}, \\
B_i &= q_{ikn} \frac{u_k}{\partial x_n} - \lambda_{in} \frac{\partial \varphi}{\partial x_n} - \mu_{in} \frac{\partial \psi}{\partial x_n}.
\end{aligned} \tag{2}$$

En estas expresiones  $c_{ijkn}$ ,  $e_{ijk}$ ,  $q_{ijk}$ ,  $\lambda_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  y  $\mu_{ij}$  son las componentes de los tensores elástico, piezoelectrico, piezomagnético, magnetoeléctrico, dieléctrico, y diamagnético respectivamente. Mientras  $\varphi$  es el potencial eléctrico y  $\psi$  el magnético.

### 3 Homogeneización

En el método de homogeneización asintótica a doble escala se utilizan dos sistemas de coordenadas cartesianas:  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$  que da la posición del cuerpo y es llamado sistema de coordenadas globales y el sistema de coordenadas locales  $\mathbf{y} = (y_1, y_2, y_3)$ . La razón entre estos sistemas de coordenadas viene dada por  $y_i = \frac{x_i}{\alpha}$  con  $\alpha \ll 1$ . Los tensores de las propiedades del material son  $Y$ -periódicos y dependerán sólo de las coordenadas locales:  $c_{ijkn} = c_{ijkn}(\mathbf{y})$ ,  $e_{ijk} = e_{ijk}(\mathbf{y})$ ,  $q_{ijk} = q_{ijk}(\mathbf{y})$ ,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(\mathbf{y})$ ,  $\mu_{ij} = \mu_{ij}(\mathbf{y})$ ,  $\lambda_{ij} = \lambda_{ij}(\mathbf{y})$ , y  $\rho = \rho(\mathbf{y})$ .

Los potenciales y el desplazamiento se pueden escribir como un desarrollo asintótico en torno al parámetro  $\alpha$  (3).

$$\begin{aligned}
u_k &= u_k^{(0)}(x) + \alpha u_k^{(1)}(x, y) + \dots, \\
\varphi &= \varphi^{(0)}(x) + \alpha \varphi^{(1)}(x, y) + \dots, \\
\psi &= \psi^{(0)}(x) + \alpha \psi^{(1)}(x, y) + \dots.
\end{aligned} \tag{3}$$

Las  $u_i^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ,  $u_i^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \dots$ ,  $\varphi_i^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ,  $\varphi_i^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \dots$ ,  $\psi_i^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ,  $\psi_i^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \dots$ , son periódicas en las coordenadas locales. Sustituyendo (3) en las ecuaciones constitutivas (2) estas toman la forma:

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= \sigma_{ij}^{(0)}(x) + \alpha \sigma_{ij}^{(1)}(x, y) + \dots, \\
D_i &= D_i^{(0)}(x) + \alpha D_i^{(1)}(x, y) + \dots, \\
B_i &= B_i^{(0)}(x) + \alpha B_i^{(1)}(x, y) + \dots.
\end{aligned} \tag{4}$$

donde:

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij}^{(n)} &= c_{ijkh}(y) \left( \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial x_h} + \frac{\partial u_k^{(n+1)}}{\partial y_h} \right) + e_{ijk}(y) \left( \frac{\partial \varphi^{(n)}}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi^{(n+1)}}{\partial y_k} \right) + q_{ijk}(y) \left( \frac{\partial \psi^{(n)}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi^{(n+1)}}{\partial y_k} \right), \\
D_i^{(n)} &= e'_{ikhh}(y) \left( \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial x_h} + \frac{\partial u_k^{(n+1)}}{\partial y_h} \right) - \varepsilon_{ik}(y) \left( \frac{\partial \varphi^{(n)}}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi^{(n+1)}}{\partial y_k} \right) - \lambda_{in}(y) \left( \frac{\partial \psi^{(n)}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi^{(n+1)}}{\partial y_k} \right), \\
B_i^{(n)} &= q_{ikhh}(y) \left( \frac{\partial u_k^{(n)}}{\partial x_h} + \frac{\partial u_k^{(n+1)}}{\partial y_h} \right) - \lambda'_{ik}(y) \left( \frac{\partial \varphi^{(n)}}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi^{(n+1)}}{\partial y_k} \right) - \mu_{ik}(y) \left( \frac{\partial \psi^{(n)}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi^{(n+1)}}{\partial y_k} \right).
\end{aligned} \tag{5}$$

Se puede demostrar que el promedio de las aproximaciones de orden cero satisfacen un problema homogeneizado (Bravo-Castillero et al. (2008)), es decir:

$$\frac{\partial \langle \sigma_{ij}^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle}{\partial x_j} = \bar{\rho} \frac{\partial^2 u_i^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial \langle D_i^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial \langle B_i^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle}{\partial x_i} = 0. \tag{6}$$

donde:

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_{ij}^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle &= \bar{c}_{ijkn} \frac{\partial u_k^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n} + \bar{e}'_{ijn} \frac{\partial \varphi^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n} + \bar{q}'_{ijn} \frac{\partial \psi^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n}, \\
\langle D_i^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle &= \bar{e}_{ikn} \frac{\partial u_k^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n} - \bar{\varepsilon}_{in} \frac{\partial \varphi^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n} - \bar{\lambda}_{in} \frac{\partial \psi^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n}, \\
\langle B_i^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle &= \bar{q}_{ikn} \frac{\partial u_k^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n} - \bar{\lambda}_{in} \frac{\partial \varphi^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n} - \bar{\mu}_{in} \frac{\partial \psi^{(0)}(\mathbf{x})}{\partial x_n},
\end{aligned} \tag{7}$$

en tanto,  $\langle ( ) \rangle = 1/|\mathbf{Y}| \int ( ) d\mathbf{y}$ .

Para obtener las propiedades efectivas presentes en (7) se propone  $u_k^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ,  $\varphi_k^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  y  $\psi_k^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  en la forma:

$$\begin{aligned}
u_n^{(1)}(x, y) &= N_n^{kl}(y) \frac{\partial u_k^{(0)}(x)}{\partial x_l} + W_n^l(y) \frac{\partial \varphi^{(0)}(x)}{\partial x_l} + S_n^l(y) \frac{\partial \psi^{(0)}(x)}{\partial x_l}, \\
\varphi^{(1)}(x, y) &= \Phi^{kl}(y) \frac{\partial u_k^{(0)}(x)}{\partial x_l} + \Theta^l(y) \frac{\partial \varphi^{(0)}(x)}{\partial x_l} + \Xi^l(y) \frac{\partial \psi^{(0)}(x)}{\partial x_l}, \\
\psi^{(1)}(x, y) &= \Psi^{kl}(y) \frac{\partial u_k^{(0)}(x)}{\partial x_l} + \Omega^l(y) \frac{\partial \varphi^{(0)}(x)}{\partial x_l} + \Upsilon^l(y) \frac{\partial \psi^{(0)}(x)}{\partial x_l}.
\end{aligned} \tag{8}$$

Los factores dependientes de las coordenadas locales que aparecen en las ecuaciones anteriores reciben el nombre de funciones locales y son funciones periódicas. Si se sustituye (8) en (5) para se obtienen los problemas locales (15):

$$\begin{cases}
\frac{\partial \left( c_{ijnh} \frac{\partial N_n^{kl}}{\partial y_h} + e'_{ijh} \frac{\partial \Phi^{kl}}{\partial y_h} + q'_{ijh} \frac{\partial \Psi^{kl}}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial c_{ijkl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} \\
\frac{\partial \left( e_{inh} \frac{\partial N_n^{kl}}{\partial y_h} - \varepsilon_{ih} \frac{\partial \Phi^{kl}}{\partial y_h} - \lambda_{ih} \frac{\partial \Psi^{kl}}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial e_{ijkl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} , \\
\frac{\partial \left( q_{inh} \frac{\partial N_n^{kl}}{\partial y_h} - \lambda_{ih} \frac{\partial \Phi^{kl}}{\partial y_h} - \mu_{ih} \frac{\partial \Psi^{kl}}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial q_{ijkl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} \\
\frac{\partial \left( c_{ijnh} \frac{\partial W_n^l}{\partial y_h} + e'_{ijh} \frac{\partial \Theta^l}{\partial y_h} + q'_{ijh} \frac{\partial \Omega^l}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial e'_{ijl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} \\
\frac{\partial \left( e_{inh} \frac{\partial W_n^l}{\partial y_h} - \varepsilon_{ih} \frac{\partial \Theta^l}{\partial y_h} - \lambda_{ih} \frac{\partial \Omega^l}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial \varepsilon_{ijl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} , \\
\frac{\partial \left( q_{inh} \frac{\partial W_n^l}{\partial y_h} - \lambda_{ih} \frac{\partial \Theta^l}{\partial y_h} - \mu_{ih} \frac{\partial \Omega^l}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial \lambda_{ijl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} \\
\frac{\partial \left( c_{ijnh} \frac{\partial S_n^l}{\partial y_h} + e'_{ijh} \frac{\partial \Xi^l}{\partial y_h} + q'_{ijh} \frac{\partial \Upsilon^l}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial q'_{ijl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} \\
\frac{\partial \left( e_{inh} \frac{\partial S_n^l}{\partial y_h} - \varepsilon_{ih} \frac{\partial \Xi^l}{\partial y_h} - \lambda_{ih} \frac{\partial \Upsilon^l}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial \lambda_{ijl}(\mathbf{y})}{\partial y_j} . \\
\frac{\partial \left( q_{inh} \frac{\partial S_n^l}{\partial y_h} - \lambda_{ih} \frac{\partial \Xi^l}{\partial y_h} - \mu_{ih} \frac{\partial \Upsilon^l}{\partial y_h} \right)}{\partial y_j} = -\frac{\partial \mu_{ijl}(\mathbf{y})}{\partial y_j}
\end{cases} \quad (9)$$

Si se considera  $x_3$  como dirección de la discontinuidad, es decir que las láminas son perpendiculares a esta dirección, solucionando (9), Bravo-Castillero et al. (2008), los coeficientes efectivos se pueden escribir en la forma:

$$\bar{C} = \langle C \rangle + \langle PM^{-1}P^T \rangle - \langle PM^{-1} \rangle \langle M^{-1} \rangle^{-1} \langle M^{-1}P^T \rangle, \quad (10)$$

donde:

$$M = \begin{pmatrix} c_{3333} & c_{3323} & c_{3313} & e_{333} & q_{333} \\ c_{2333} & c_{2323} & c_{2313} & e_{332} & q_{332} \\ c_{1333} & c_{1323} & c_{1313} & e_{331} & q_{331} \\ e_{333} & e_{323} & e_{313} & -\varepsilon_{33} & -\lambda_{33} \\ q_{333} & q_{323} & q_{313} & -\lambda_{33} & -\mu_{33} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$C = \begin{pmatrix} [c]_{6 \times 6} & [e]_{6 \times 3}^T & [q]_{6 \times 3}^T \\ [e]_{3 \times 6} & -[\varepsilon]_{3 \times 3} & -[\lambda]_{3 \times 3} \\ [q]_{3 \times 6} & -[\lambda]_{3 \times 3} & -[\mu]_{3 \times 3} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

y



$$P = \begin{pmatrix} c_{1133} & c_{1123} & c_{1113} & e_{311} & q_{311} \\ c_{2233} & c_{2223} & c_{2213} & e_{322} & q_{322} \\ c_{3333} & c_{3323} & c_{3313} & e_{333} & q_{333} \\ c_{2333} & c_{2323} & c_{2313} & e_{323} & q_{323} \\ c_{1333} & c_{1323} & c_{1313} & e_{313} & q_{313} \\ c_{1233} & c_{1223} & c_{1213} & e_{312} & q_{312} \\ e_{133} & e_{123} & e_{113} & -\varepsilon_{13} & -\lambda_{13} \\ e_{233} & e_{223} & e_{213} & -\varepsilon_{23} & -\lambda_{23} \\ e_{333} & e_{323} & e_{313} & -\varepsilon_{33} & -\lambda_{33} \\ q_{133} & q_{123} & q_{113} & -\lambda_{13} & -\mu_{13} \\ q_{233} & q_{223} & q_{213} & -\lambda_{23} & -\mu_{23} \\ q_{333} & q_{323} & q_{313} & -\lambda_{33} & -\mu_{33} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

#### 4 Coeficientes efectivos en bifásicos con rotación de la magnetización

Pasemos a considerar un compuesto formado por láminas de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  colocadas de manera tal que la polarización del piezoeléctrico  $\mathbf{v}_P$  esté orientada en la dirección de la discontinuidad y la dirección de magnetización  $\mathbf{v}_M$  de la ferrita forme un ángulo  $\theta$  con esta. Para el estudio de este compuesto se define un sistema de coordenadas globales  $x_i$  y otro  $x'_i$  tal que la polarización del piezoeléctrico esté orientada en la dirección positiva del eje  $x_3$ , la dirección de magnetización de la ferrita coincida a lo largo del eje  $x'_3$  y  $x_2$  sea igual a  $x'_2$  (figura 1).

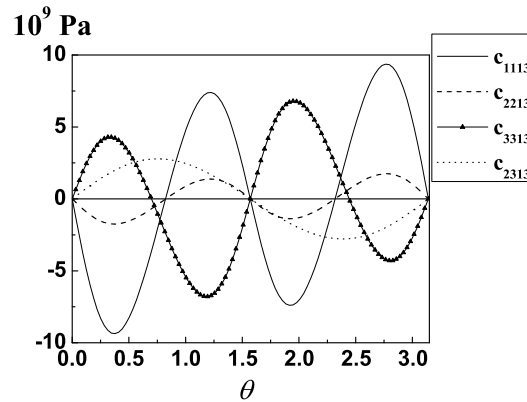
La matriz de transformación del sistema  $x'_i$  al otro sistema puede escribirse en la forma:

$$a = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Haciendo uso de esta transformación de coordenadas los tensores de las propiedades de la ferrita en el sistema  $x_i$  toman la forma:

$$\begin{aligned} c_{ijkl} &= a_{i'i'} a_{j'j'} a_{k'k'} a_{l'l'} c_{i'j'k'l'}, & \varepsilon_{ij} &= a_{i'i'} a_{j'j'} \varepsilon_{i'j'}, \\ e_{ijk} &= a_{i'i'} a_{j'j'} a_{k'k'} e_{i'j'k'}, & \mu_{ij} &= a_{i'i'} a_{j'j'} \mu_{i'j'}, \\ q_{ijk} &= a_{i'i'} a_{j'j'} a_{k'k'} q_{i'j'k'}, & \alpha_{ij} &= a_{i'i'} a_{j'j'} \alpha_{i'j'}. \end{aligned} \quad (15)$$

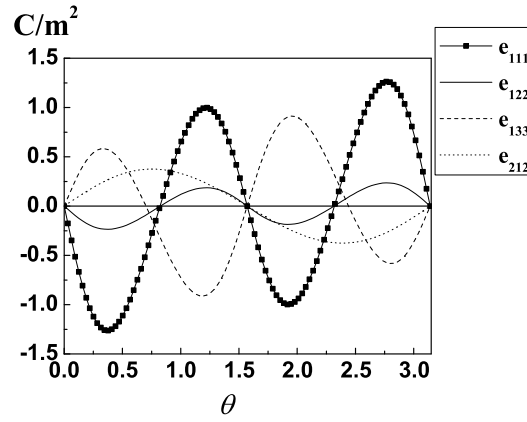
Nótese que el eje de simetría de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  coincide con uno de los ejes del sistema primado y que no coincide, de manera general, con ningún eje del sistema por lo que en este sistema los tensores de las propiedades de la ferrita no van a tener una forma correspondiente con la simetría del material.



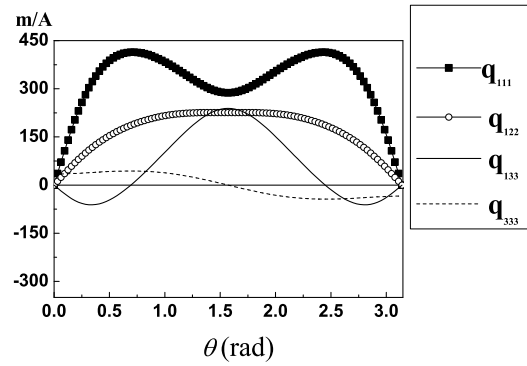
**Fig. 2** Coeficientes elásticos efectivos de bilaminado de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  en función de  $\theta$ .

Al calcular las propiedades del compuesto para el caso límite,  $\theta = 0$ , los resultados obtenidos coinciden con los obtenidos por Li y Dunn (1998) y Aboudi (2001), ambos por métodos diferentes. Las figuras 1-4 muestran algunas de las propiedades efectivas obtenidas en función del ángulo entre la magnetización y la polarización, en todas se ha considerado ambas láminas de igual tamaño. Además de los coeficientes obtenidos para el caso límite, que son funciones pares de  $\theta$ , se obtienen nuevos coeficientes efectivos que son funciones impares de  $\theta$ . Los datos necesario para los cálculos se han obtenido de Bravo-Castillero et al. (2008).

La figura 2 ilustra coeficientes elásticos efectivos, mientras que la figura 2 muestra coeficientes piezoeléctricos efectivos. Los coeficientes mostrados en estas figuras son cero cuando ambas fases tienen simetría  $6mm$  y sus polarizaciones están orientadas en la misma dirección. El comportamiento de los coeficientes elásticos y piezoeléctricos es semejante, por ejemplo la gráfica de  $c_{1113}$  es similar a  $e_{111}$ . Los coeficientes piezoeléctricos de la figura 2 no aparecen en ninguna de las fases independientes, son propiedades que surgen en el compuesto como un efecto de segundo orden.

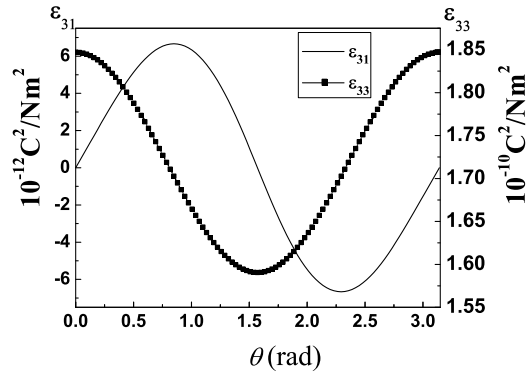


**Fig. 3** Coeficientes piezoeléctricos efectivos de bilaminado de  $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$  en función de  $\theta$ .

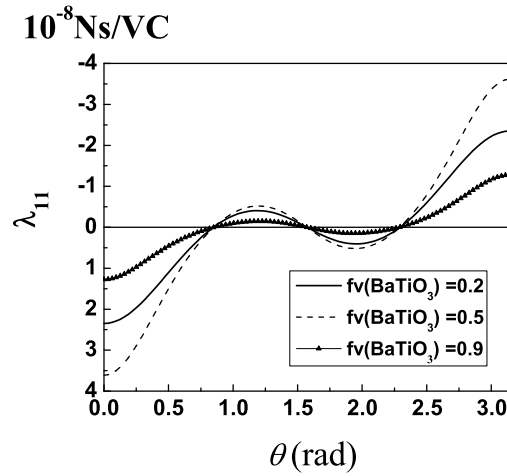


**Fig. 4** Coeficientes piezomagnéticos efectivos de bilaminado de  $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$  en función de  $\theta$ .

La figura 3 muestra coeficientes efectivos piezomagnéticos en función del ángulo  $\theta$ . Para  $\theta = 0$  las constantes  $q_{11}$ ,  $q_{12}$  y  $q_{13}$  son cero, mientras  $q_{33} \neq 0$  que todos estos coeficientes son diferentes de cero en la fase piezomagnética, al variar el ángulo.



**Fig. 5** Coeficientes eléctricos efectivos de bilaminado de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  en función de  $\theta$ .



**Fig. 6** Coeficiente efectivo  $\lambda_{11}$  de bilaminado de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  en función de  $\theta$ .

Las coordenadas  $x_i$  no son las coordenadas de máxima simetría de la ferrita cuando  $\theta \neq 0$ , esta es la causa por la que muchos coeficientes que normalmente se reportan como ceros no lo sean en este caso.

La figura 4 muestra el comportamiento de  $\epsilon_{31}$  y  $\epsilon_{33}$ . La primera de estas constantes es cero para  $\theta = 0$ . La diferencia entre las escalas de ambas de dos órdenes de magnitud.

Finalmente la figura 5 muestra la variación del coeficiente magnetoeléctrico  $\lambda_{11}$  para diferentes fracciones volumétricas de  $\text{BaTiO}_3$ .

## 5 Cálculo de figuras de mérito

Como se ha visto, al variar el ángulo  $\theta$  las propiedades efectivas del compuesto cambian y por consiguientes también lo harán las figuras de mérito, que dependen de las propiedades efectivas. En las figuras siguientes se puede ver el comportamiento de  $\kappa_t$ ,  $o_t$  y  $l_t$  definidas en (16), en función del ángulo  $\theta$ .

$$\kappa_t = \frac{e_{333}}{\sqrt{c_{3333}\epsilon_{33}}}, \quad l_t = \frac{q_{333}}{\sqrt{c_{3333}\mu_{33}}}, \quad o_t = \frac{\alpha_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}\mu_{33}}}. \quad (16)$$

La figura 4.1 muestra la variación de  $\kappa_t$  en función del ángulo, mientras que en la figura 8 se puede observar el comportamiento de  $\kappa_t$  en función de la fracción volumétrica de  $\text{BaTiO}_3$  para dos valores diferentes del ángulo  $\theta$ .

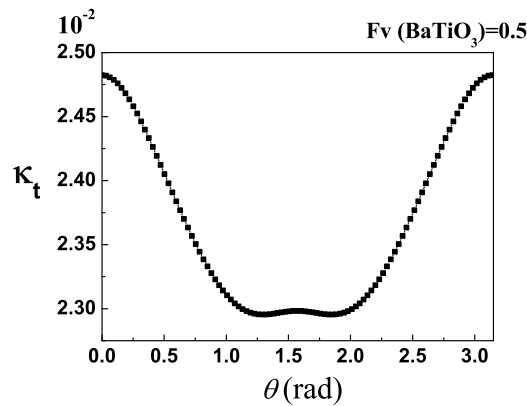


Fig. 7  $\kappa_t$  en función de  $\theta$  para  $F_v(\text{BaTiO}_3) = 0.5$ .

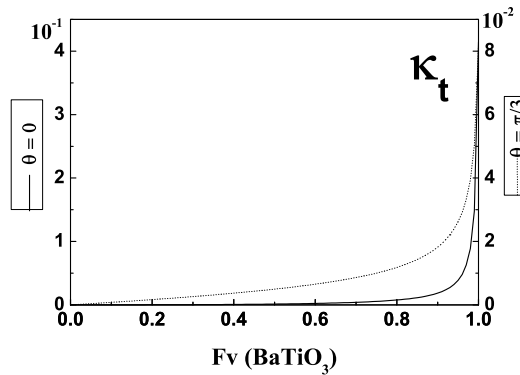
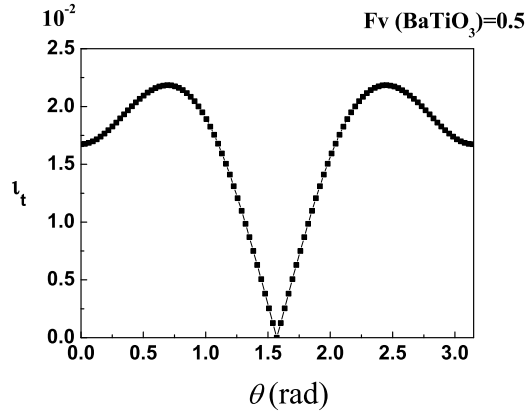


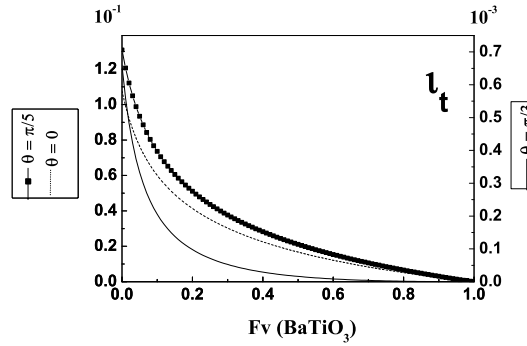
Fig. 8  $\kappa_t$  en función de la  $F_v(\text{BaTiO}_3)$  para  $\theta = 0$  y  $\theta = \frac{\pi}{3}$ .

En estas figuras se nota que el máximo de  $\kappa_t$  se alcanza cuando la magnetización y la polarización están alineadas.

En las figuras 9 y 10 se muestra el comportamiento del módulo de  $l_t$  en función del ángulo  $\theta$  y de la fracción volumétrica de BaTiO<sub>3</sub> respectivamente. Como se ve en ambas figuras, a diferencia de  $\kappa_t$ ,  $l_t$  aumenta en una región al aumentar el ángulo  $\theta$ . El máximo de esta función no se alcanza cuando  $\theta = 0$  ni cuando  $\theta = \pi$ .



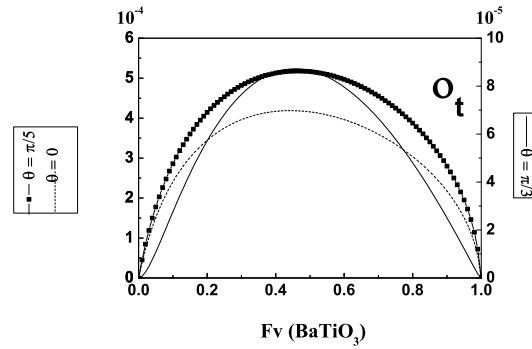
**Fig. 9**  $l_t$  en función de  $\theta$  para  $Fv(BaTiO_3) = 0.5$ .



**Fig. 10**  $l_t$  en función de la  $Fv(BaTiO_3)$  para  $\theta = \frac{\pi}{3}$  y  $\theta = \frac{\pi}{5}$ .

Para  $\theta = \frac{\pi}{2}$   $l_t$  se hace cero, debido a que para este valor la orientación de la magnetización de la ferrita es perpendicular a la dirección  $x_3$ .

Por último se ve en la figura 11 la dependencia de  $l_t$  de la fracción volumétrica de BaTiO<sub>3</sub> para diferentes valores del ángulo. Al igual que  $l_t$ ,  $o_t$  no alcanza su valor máximo para  $\theta = 0$



**Fig. 11**  $l_t$  en función de la  $Fv(BaTiO_3)$  para  $\theta = 0$ ,  $\theta = \frac{\pi}{3}$  y  $\theta = \frac{\pi}{5}$ .

## 6 Conclusiones

En este trabajo se ha obtenido una forma matricial para el cálculo de las propiedades efectivas de laminados periódicos magneto-electro-elástico, con constituyentes de cualquier simetría y considerando contacto imperfecto en las interfases. A partir de esta forma matricial se han determinados los coeficientes efectivos de bilaminados de  $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$ . En estos laminados, manteniendo la polarización de la fase piezoeléctrica en la dirección de la discontinuidad, se ha variado el ángulo entre la magnetización de la otra fase y la dirección de discontinuidad, lo que ha permitido estudiar la influencia de la dirección de la magnetización en el comportamiento global del compuesto. Además de las propiedades globales de los laminados, completan el estudio la determinación de las figuras de mérito globales  $\kappa_t$ ,  $l_t$  y  $o_t$  en función del ángulo entre la magnetización y la polarización. Resulta de interés hacer notar que las funciones  $l_t$  y  $o_t$  no alcanzan su máximo cuando la polarización y la magnetización están alineadas. Con los resultados alcanzados se demuestra la fuerte dependencia que tienen las características globales del compuesto de la dirección de la magnetización.

## Bibliografía

1. J. Aboudi, Smart Mater. Struct. 10, 867-877 (2001).
2. J. Bravo-Castillero, R. Rodríguez-Ramos, H. Mechour, J. A. Otero, F. J. Sabina, 2008. Q. JI Mech. Appl. Math 61-3, 311-332 (2008).
3. I. Z. Chen, Y. Shouwen, L. Meng, Y. Lin, Comput. Struct. 57, 177-182 (2002).
4. J. H. Huang, W. S. Kuo, J. Appl. Phys. 81, 1378-1386 (1997).
5. R. Kar-Gupta, T. A. Venkatesh, J. Appl. Phys. 98, 1-14 (2005).

6. J. Lee, J. G. Boyd, D. C. Lagoudas, *Int. J. Engng Sci.* 43, 790-825 (2005).
7. L. Li, M. L. Dunn, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 9, pp. 404-416 (1998).
8. T. Mori, K. Tanaka, *Acta Metall.* 21, 571-574 (1973).
9. C. W. Nan, G. J. Weng, *J. Appl. Phys.* 88-1, 416-423 (2000).
10. T. L. Wu, J. H. Huang, *Int. J. Solids Struct.* 37, 2981-3009 (2000).



# Gaussian superlattice as an electron energy filter

J. G. González-Castañón, J. Madrigal-Melchor, A. Enciso-Muñoz,  
D. A. Contreras-Solorio

## Abstract

Using the transfer matrix method and the Ben Daniel-Duke equation for variable mass electrons propagation, we calculate the transmittance for a finite superlattice of 15 potential barriers whose height follows a Gaussian distribution. The energy dependence of the transmission presents intervals of very flat passbands and stopbands whose characteristics depend on the parameters of the structure.

Usando el método de la matriz de transferencia y la ecuación de Ben Daniel-Duke para propagación de electrones con masa efectiva variable, calculamos la transmittancia de electrones de una superred finita de 15 barreras de potencial cuyas alturas siguen una distribución gaussiana. La transmisión dependiente de la energía de los electrones, presenta intervalos de bandas muy planas de rechazo y de admisión cuyas características dependen de los parámetros de la estructura.

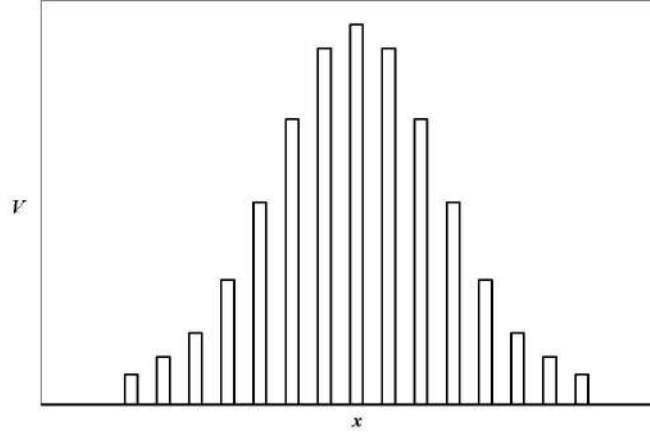
## 1 Introduction

Layered structures are very important in the subject of propagation of any kind of waves. One of their important applications is as reflector structures and as filters. The search for energy, electronic, optical and acoustic filters is an interesting and active field. There are proposals of energy band-pass filters using quantum superlattices with a Gaussian potential profile [1, 2]. These layered structures allow the incident electrons to be nearly totally transmitted when the impinging electron energy is in the passband. Also, a complete reflection occurs when the impinging energy is in the stopband. The characteristics of the bands can be adjusted modifying the parameters of the superlattice and of the Gaussian distribution. The idea behind using these types of structures is that a Gaussian profile provides a slowly varying potential for the layers, which can improve the transmission of electrons through the multilayer system. Following the idea of the superlattices with a Gaussian potential

---

Unidad Académica de Física de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Apartado Postal C-580, 98060 Zacatecas, Zac., Mexico. e-mail: D. A. C. S.: dacs10@yahoo.com.mx

profile, layered omnidirectional optical mirrors have been proposed where the refractive index varies according to the envelope of a Gaussian function, using only normal materials [3] and using also metamaterial [4].



**Fig. 1** Schematic potential profile of the structure. The layers with Gaussian potential height have width  $W_b$ . The wells are the inserted layers with width  $W_w$ .

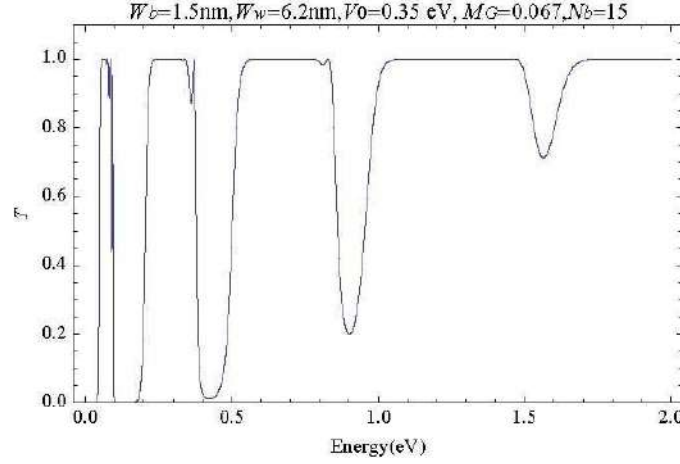
These systems were proposed only as omnidirectional mirrors but their properties as optical filters were not investigated. However, there is a proposal of a multilayer optical filter where the refractive index of the layers is modulated by a Gaussian function [5]. Likewise, there is a proposal of a layered acoustic filter where the characteristic acoustic impedance of the layers is modulated by a Gaussian distribution [6]. The previous referenced works of superlattices with Gaussian potential profiles used the one-band effective mass framework supposing a uniform effective mass throughout the structure. In this work we calculate the transmission for electrons in a semiconductor multilayer structure using the equation of Ben Daniel-Duke [7] for taking into account a more realistic model where the electron effective mass is different in general for each layer. We adapt to our calculations a formalism of transfer matrix used for electromagnetic waves in layered structures [8] and electrons propagation with constant effective mass in piecewise constant potentials [9]. The spectrum of transmittance of the structure presents very flat transmission and reflection bands of energy.

## 2 Theoretical model and calculation method

We consider a finite superlattice made of  $N$  plane layers of semiconductors. The layers are perpendicular to the  $x$  axis (see Figure 1). In general, each  $j$  layer has a width  $d_j$ , a constant potential height  $V_j$ , effective mass  $m_j$  and wave vector  $k_j$  for the

electrons. We consider that the electrons move on the  $x$  direction, coming from the left in a medium with potential  $V_I$ . At the right side of the structure, they propagate in a medium  $S$  with potential  $V_S$ . The electron wave function in the incident medium, in the layers, and in the transmission medium is described as a plane wave

$$\psi_j(x) = A_{1,j}e^{ik_jx} + A_{2,j}e^{-ik_jx}. \quad (1)$$



**Fig. 2** Transmittance versus energy.  $W_b = 1.5$  nm,  $W_w = 6.2$  nm,  $V_0 = 0.35$  eV,  $m = 0.067m_e$ .

Where  $i = \sqrt{-1}$ ,  $k_j = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_j(E - V_j)}$ . The first and second terms on the right-hand side of Eq. 1 represent electrons propagating to the right and to the left in the  $x$  direction, respectively.  $j = I, 1, \dots, N, S$ . We use the Ben Daniel-Duke equation, which is appropriate for describing the propagation of electrons with variable effective mass [7]

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{m(x)} \frac{d\psi(x)}{dx} \right] + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (2)$$

The boundary conditions are the continuity of  $\psi$  and  $(1/m)(d\psi/dx)$ . Without loss of generality, we take the interface between media  $j - 1$  and  $j$  at  $x = 0$ . Then, the continuity conditions give

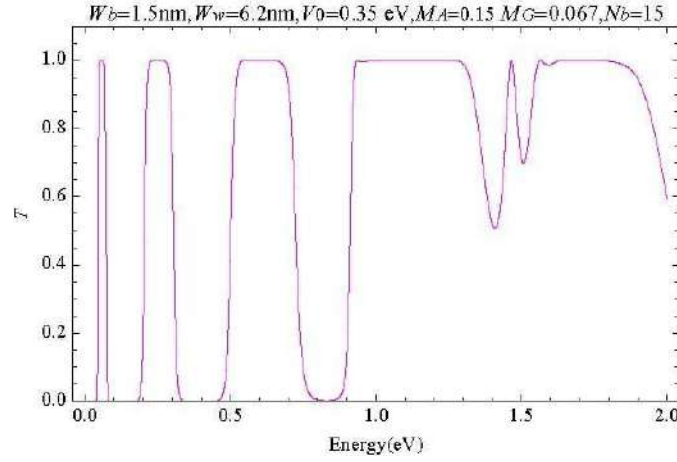
$$\psi_{j-1}(x=0) = \psi_j(x=0), A_{1,j-1} + A_{2,j-1} = A_{1,j} + A_{2,j}$$

$$\frac{1}{m_{j-1}} \frac{d\psi_{j-1}(x=0)}{dx} = \frac{1}{m_j} \frac{d\psi_j(x=0)}{dx}, \quad (3)$$

$$\frac{k_{j-1}}{m_{j-1}} (A_{1,j-1} - A_{2,j-1}) = \frac{k_j}{m_j} (A_{1,j} - A_{2,j}).$$

The conditions given by Eq. 3 can be expressed in matrix form as

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{1}{Z_{j-1}} & -\frac{1}{Z_{j-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1,j-1} \\ A_{2,j-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{1}{Z_j} & -\frac{1}{Z_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1,j} \\ A_{2,j} \end{pmatrix}, \quad Z_j = \frac{m_j}{k_j} \quad (4)$$



**Fig. 3** Transmittance versus energy.  $W_b = 1.5\text{ nm}$ ,  $W_w = 6.2\text{ nm}$ ,  $V_0 = 0.35\text{ eV}$ ,  $m_A = 0.15m_e$ ,  $m_G = 0.067m_e$ .

Or also,

$$\begin{pmatrix} A_{1,j-1} \\ A_{2,j-1} \end{pmatrix} = D_{j-1}^{-1} D_j \begin{pmatrix} A_{1,j} \\ A_{2,j} \end{pmatrix}, \quad D_j = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{1}{Z_j} & -\frac{1}{Z_j} \end{pmatrix} \quad (5)$$

The matrix  $D_j$  is called the dynamical matrix for the medium  $j$ . After crossing the interface between media  $j-1$  and  $j$ , the electron propagates through the constant potential  $V_j$  until the next interface at a distance  $d_j$ . We denote the wave function just before the interface between  $j$  and  $j+1$  as  $\tilde{\psi}_j$ ,

$$\tilde{\psi}_j(x) = \tilde{A}_{1,j} e^{-ik_j x} + \tilde{A}_{2,j} e^{ik_j x} = \psi_j(x+d_j) = A_{1,j} e^{ik_j d_j} e^{ik_j x} + A_{2,j} e^{-ik_j d_j} e^{-ik_j x}. \quad (6)$$

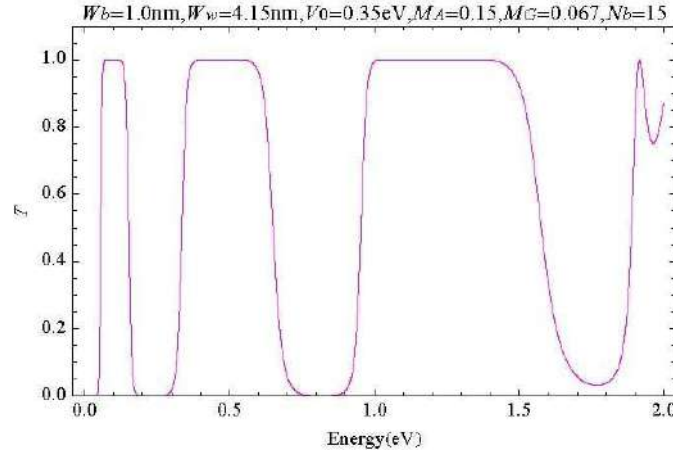
From Eq. 6, a propagation matrix  $P_j$  through the  $j$  layer is defined as

$$\begin{pmatrix} \tilde{A}_{1,j} \\ \tilde{A}_{2,j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ik_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_j d_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1,j} \\ A_{2,j} \end{pmatrix} = P_j \begin{pmatrix} A_{1,j} \\ A_{2,j} \end{pmatrix} \quad (7)$$

We consider that the electrons are free after going through the  $N$  layers, that is  $A_{2,S} = 0$ . The propagation of the electrons from medium  $I$  to  $S$  through the structure can be described by

$$\begin{pmatrix} A_{1,j} \\ A_{2,j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1,S} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Where the  $(2 \times 2)$  transfer matrix is given by



**Fig. 4** Transmittance versus energy.  $W_b = 1.0$  nm,  $W_w = 4.15$  nm,  $V_0 = 0.35$  eV,  $m_A = 0.15m_e$ ,  $m_G = 0.067m_e$ .

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_I^{-1} \left( \prod_{j=1}^N D_j P_j^{-1} D_j^{-1} \right) D_S. \quad (9)$$

The transmittance  $T$  is given by the ratio of the transmitted probability current density to that of the incident one [10], and is given in terms of the transfer matrix by

$$T = \frac{Z_I}{Z_S} \frac{|A_{1,S}|^2}{|A_{1,I}|^2} = \frac{Z_I}{Z_S} \frac{1}{|M_{11}|^2}. \quad (10)$$

The reflectance  $R$  is the opposite of the transmittance and is given by  $R = 1 - T$ . For the superlattice made of  $N$  layers, the barriers are the layers with odd numbering, while the wells have even numbering. The height  $V_i$  of the barriers centered at  $x_i$  is modulated by the Gaussian function

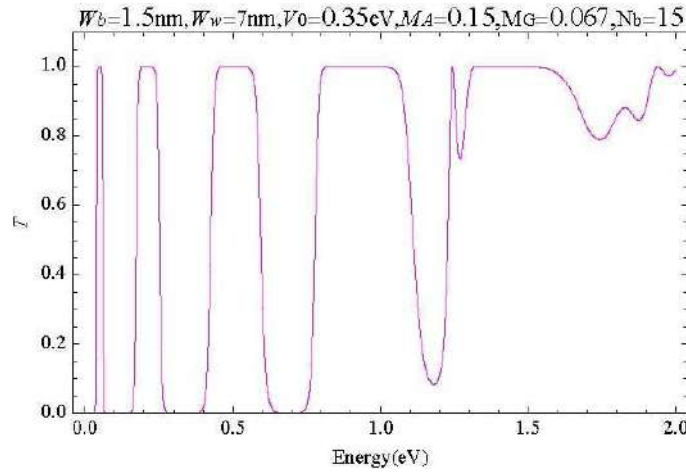
$$V_i = V_0 \exp\left(-\frac{x_i^2}{\sigma^2}\right) \quad (11)$$

Where  $V_0$  is the largest barrier height considered and  $\sigma/\sqrt{2}$  is the standard deviation of the Gaussian distribution. We consider that the multilayer structure is constructed changing the mole fraction of the semiconductor alloy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . The wells are made of pure GaAs whereas the barriers are made of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . The height  $V_0$  would correspond to pure AlAs. In order to calculate the concentration  $x$  and the electron effective mass  $m$  for the alloy, we use the virtual crystal approximation [11], with

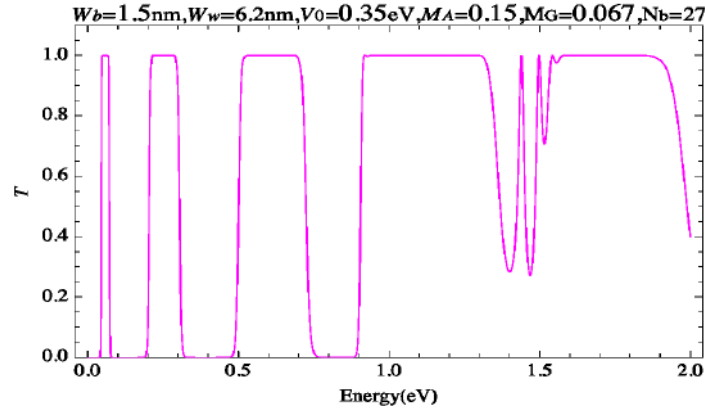
$$x_i = \frac{V_i}{V_0}, \quad \frac{1}{m_i} = \frac{x_i}{m_A} + \frac{1-x_i}{m_G}, \quad (12)$$

$m_A$  and  $m_G$  being the electron effective masses for pure AlAs and GaAs, respectively.

### 3 Results

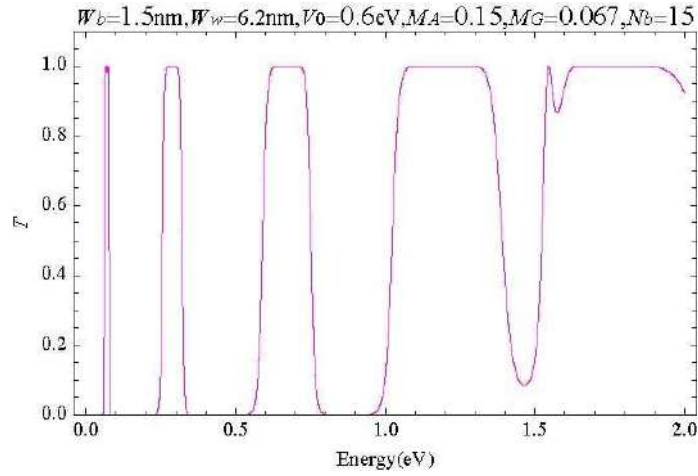


**Fig. 5** Transmittance versus energy.  $W_b = 1.5$  nm,  $W_w = 7.0$  nm,  $V_0 = 0.35$  eV,  $m_A = 0.15m_e$ ,  $m_G = 0.067m_e$ .



**Fig. 6** Transmittance versus energy.  $W_b = 1.5$  nm,  $W_w = 6.2$  nm,  $V_0 = 0.35$  eV,  $m_A = 0.15m_e$ ,  $m_G = 0.067m_e$ . Number of barriers is 27.

We take for the number of layers  $N = 29$ , except for Figure 6 where  $N = 53$ . The number of barriers is  $(N + 1)/2$ , and their height is modulated by the Gaussian function. The electron effective mass for GaAs is  $m_G = 0.067m_e$  and that for AlAs is  $m_A = 0.15m_e$ ,  $m_e$  being the free electron mass.  $V_0 = 0.35$  eV, apart from Figure 7 where  $V_0 = 0.6$  eV. We denote with  $W_b$  the barrier width,  $W_w$  the well width, and  $L$  the total length of the superlattice. For the Gaussian function, we have tried out several values of the standard deviation and a value of  $\sigma = L/4$  gives the best transmission in the passbands. This agrees with other references [1,2,5,6]. Figure 1 shows a schematic profile of the potential barriers for the superlattice. Figure 2 presents the dependence of the transmission on the energy of the incident electrons, for a superlattice with 15 barriers, assuming a constant mass  $m_G = 0.067m_e$ , throughout the structure,  $W_b = 1.5$  nm,  $W_w = 6.2$  nm,  $V_0 = 0.35$  eV. The transmission presents two passbands which are flat quite a lot, separated by stopbands where there is no transmission. The practical interest is centered in these bands which can act as an energy filter for electrons. Figure 3 shows the transmission for the same preceding values, but now the superlattice is more realistic, we use a non-constant electron effective mass, calculated for each barrier by Eq. 12. We see from the figure that the bands which can work as a filter, are improved: the passbands are practically flat and the stopbands are more defined. In fact, a third passband comes up and also another stopband. Figures 4 and 5 show the transmittance for structures with different values of widths for barriers and wells. We observe that changing the values of the widths, the bands move and their width change. Figure 6 presents the transmittance for a superlattice with 27 potential barriers,  $N = 53$ , using the same values for  $W_b$ ,  $W_w$ , and  $V_0$  than those of Figure 3. We observe that the reflectance for the stopbands is improved due to the fact that there are more potential barriers. Finally, Figure 7 shows the transmission for a superlattice where the largest barrier height is bigger,  $V_0 = 0.6$  eV. We see that this is another way of changing the characteristics of the bands.



**Fig. 7** Transmittance versus energy.  $W_b = 1.5$  nm,  $W_w = 6.2$  nm,  $V_0 = 0.6$  eV,  $m_A = 0.15m_e$ ,  $m_G = 0.067m_e$ .

## 4 Conclusions

Using the one-band effective mass framework together with the Ben Daniel-Duke equation for variable effective mass and a method of transfer matrix which uses dynamical and propagation matrices, we have made studies of the electrons transmittance for a finite superlattice where the height of the potential barriers follows a Gaussian distribution. The transmittance presents very flat transmission and reflection bands. The characteristics of the bands can be adjusted changing the parameters of the superlattice. This type of structure can have applications as an energy filter for electrons, allowing electrons of selected intervals energies to pass through.

## Acknowledgements

This work has been supported partially by Universidad Autónoma de Zacatecas and Consejo Zacatecano de Ciencia y Tecnología (COZCyT).

## References

1. H. H. Tung and C. P. Lee, IEEE J. Quantum Electron. 32, 507-512 (1996).



2. I. Gómez, F. Domínguez-Adame, E. Diez, and V. Bellani, *J. Appl. Phys.* 85(7), 3916-3918 (1999).
3. J. Arriaga and X. Saldaña, *J. Appl. Phys.* 100(4), 044911 (2006).
4. X. I. Saldaña, D. A. Contreras Solorio, and A. Enciso Muñoz, *Reflectancia de una estructura multicapas con intercalado de materiales izquierdos*, 20 Encuentro Nal. De Inv. Cient. y Tec. del Golfo de México, Cd. Victoria, Tam., México (2008).
5. J. Madrigal Melchor, Agustín Enciso Muñoz, X. I. Saldaña, D. A. Contreras-Solorio, *Filtro óptico multicapas con variación gaussiana del índice refractivo*, LII Congreso Nacional de Física, Acapulco, Guerrero, México (2009).
6. J. Madrigal-Melchor, R. A. Reyes-Villagrana, X. Saldaña, S. Jeleev-Vlaev, and D. A. Contreras-Solorio, *Acoustic layered filter with a Gaussian distribution of impedances*, SLAFES, Book of Abstracts. Iguaz, Argentina (2008).
7. D. J. Ben Daniel and C. B. Duke, *Phys. Rev.* 152, 683-692 (1966).
8. P. Yeh, *Optical waves in layered media* (Wiley, New York, 1988).
9. J. A. Monsoriu, F. R. Villatoro, M. J. Marín, J. F. Urchueguía and P. Fernández de Córdoba, *Eur. J. Phys.* 26, 603-610 (2005).
10. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley and Sons, 1998).
11. J. Singh, *Physics of semiconductors and their heterostructures* (McGraw-Hill, 1993).



# Espectroscopía láser de ruptura: principios, instrumentación y aplicaciones

L. Ponce, T. Flores, E. de Posada, M. Arronte, E. Rodríguez

## Abstract

### Laser induced breakdown spectroscopy: principles, instrumentation and applications

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has been hugely developed in the last years. This is so due to advantages it offers like the need of small amount of the sample under study, without previous preparation. The sample can be solid, gaseous or liquid and of any shape or dimension. Furthermore the analysis is performed in real time. However, an efficient application requires adequate handling of different aspects such as laser parameters, sensor features, role of matrix effects and proper signal processing. This work presents a review of various aspects of LIBS emphasizing both its basics principals and instrumentation. Firstly, the different physical mechanisms involved in both the laser ablation and plasma formation processes are described. Particular attention is given to those directly related to the plasma emission. Then, it is given a detailed description of the laser systems that, as the excitation source of LIBS, differentiate this technique from the rest of optical emission spectroscopy techniques. Finally, it is included a review of the actual commercial LIBS systems and references of some interesting applications. It is highlighted the importance of knowing the involved physical processes, which are directly related to both the laser pulse parameters i.e. fluence, time duration, wavelength and the sample features. It is demonstrated that the use of short pulses, double or multi-pulse, or acquiring spectra in small time windows, all lead to better signal to noise relation. The many advantages of LIBS have allowed a fast development of its applications. It is true tough, that regarding resolution, this technique does not compete with other well established spectroscopic techniques. Yet, LIBS has two great advantages, portability and minimum sample preparation. Advantages that could help LIBS in becoming, in the near future, the star of the in situ and real time analysis.

Keywords: laser, spectroscopy, plasma, ablation, emission.

---

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Unidad Altamira, IPN. Km. 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial. Altamira, C.P. 89600, Altamira, Tamaulipas; México. e-mail: tflores@ipn.mx

## Resumen

La técnica de análisis de plasmas inducidos por láser (LIBS), se ha desarrollado intensamente en los últimos años, gracias a ventajas como son que la muestra no requiere preparación previa, puede estar en fase sólida, líquida o gaseosa y tener cualquier forma y dimensión, se requiere una cantidad mínima de material y, finalmente, el análisis se realiza en tiempo real. Sin embargo, una aplicación eficiente requiere el manejo adecuado de diversos aspectos como son los parámetros de la emisión láser y de los detectores, el rol del efecto matriz en la aplicación y el procesamiento de la señal. En esta revisión se presenta un panorama del estado actual de varios aspectos de la técnica, con énfasis en sus principios básicos y en la instrumentación. Se describen los procesos y mecanismos físicos implicados en el proceso de ablación láser y formación de plasma, en particular aquellos implicados directamente con la emisión del plasma. A continuación, se dedica una parte sustancial del trabajo a la descripción de los sistemas láser, que como fuente de excitación en LIBS, diferencia esta técnica del resto de las espectroscopias de emisión óptica. Finalmente, se incluye una revisión de los sistemas comerciales existentes y se dan referencias de varias aplicaciones de interés. Se resalta la importancia de conocer los procesos físicos involucrados, los cuales están directamente asociados a parámetros del láser como la fluencia, duración de pulso y longitud de onda por un lado, y características de la muestra por el otro. Particularmente, se demuestra que aspectos como la excitación con pulsos cada vez más cortos, las modalidades de doble y múltipulso, o la definición de ventanas temporales; ofrecen mejoras significativas a la relación señal-ruido. Las ventajas de LIBS han permitido un rápido desarrollo de sus aplicaciones. Si bien es cierto que esta técnica aún no compite en resolución con otras espectroscopias bien establecidas, en cambio es insuperable en dos aspectos: la mínima preparación de las muestras y la portabilidad. En base a estos dos aspectos, LIBS podría convertirse en el futuro próximo, en la estrella del análisis in-situ y en tiempo real.

Palabras Clave: láser, espectroscopia, plasma, ablación, emisión.

## 1 Introducción

Las técnicas analíticas en base a la emisión óptica que se produce en muestras excitadas, son de amplio uso para la caracterización composicional de materiales. Todas se basan en la emisión que se produce durante la transición desde un nivel de energía más alto a otro más bajo, siendo dicha emisión característica para cada material.

Usualmente estas técnicas emplean algún tipo de fuente de energía que hace que las especies presentes en la muestra se exciten y alcancen niveles de energía elevados, para después de un tiempo regresar a su nivel básico emitiendo una radiación característica que es colectada, enviada a un selector de longitud de onda y finalmente detectada. Existen técnicas especializadas para la detección en sólidos, líquidos o gases. Sin embargo, frecuentemente estas técnicas no pueden tratar directamente con la muestra original y requieren un tratamiento previo a su análisis.

Aunque la medición es rápida, precisa y sensitiva, el tratamiento de la muestra es a menudo lento, incómodo y propenso a inducir errores debido a la contaminación, así como a provocar pérdidas significativas del material de la muestra. Esto limita las posibilidades del análisis en muchos campos y para la química ambiental, la química de análisis de procesos, los análisis forenses, los análisis arqueológicos y muchas otras aéreas de la ciencia, crece la necesidad de hacer realidad el sueño de tomar el instrumento y no tocar la muestra.

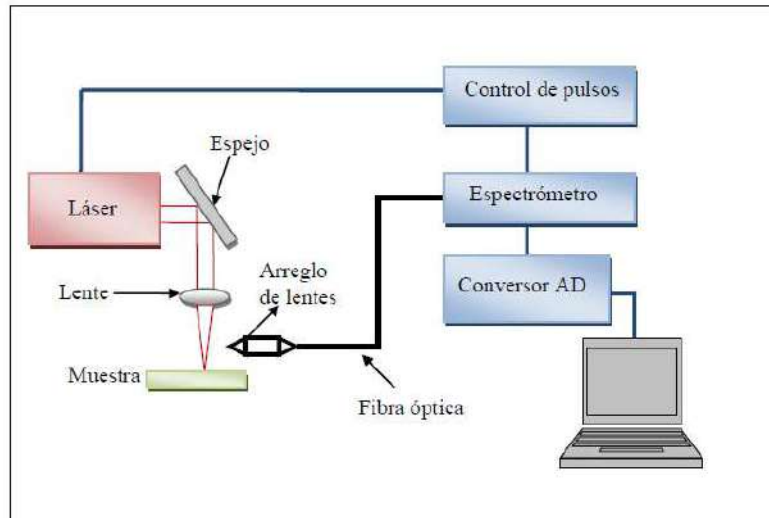
Por supuesto se han hecho muchos esfuerzos para minimizar o inclusive eliminar la necesidad de aplicar tratamientos previos a la muestra. Un buen ejemplo es el uso de arcos eléctricos o chispas para la vaporización y excitación de muestras conductoras como aleaciones metálicas. Aunque con la limitación de aplicabilidad solo a muestras conductoras, la técnica de espectrografía clásica realizada arco es capaz de producir resultados impresionantes y ha posibilitado desarrollar instrumentos portátiles que permiten el análisis in-situ con alta precisión y exactitud.

En la presente revisión se describe una técnica moderna de análisis basada en espectroscopia de emisión que emplea un pulso corto de radiación láser focalizado sobre una muestra, para lograr vaporización y excitación a niveles suficientes para generar una emisión detectable. Esta técnica se conoce en las publicaciones científicas como "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" (LIBS); en español, espectroscopia de ruptura inducida por láser (Martin et al., 1999; Radziemski, 2002; Rusak et al., 1998; Sneddon and Lee, 1999; Song et al., 1997, 2002). Tres libros de texto recientes ya han sido publicados describiendo tanto aspectos generales como específicos en un período relativamente corto después de que la técnica había sufrido un interés renovado a principios de los años ochenta (Cremers and Radziemski, 2006a). Es un hecho que el uso de LIBS ha experimentado un crecimiento exponencial reflejado en el aumento drástico del número de publicaciones. Por lo tanto, el interés de esta revisión sobre los fundamentos, la instrumentación y los usos de LIBS, incluyendo los logros más recientes, es el de ayudar a los que quieren conocer la técnica proporcionando la información actualizada sobre la instrumentación, usos y su verdadero potencial para micro análisis, el análisis de campo y la mejora de la relación señal-ruido, resaltando aspectos como el carácter no destructivo y la posibilidad de obtener instrumentos portátiles y de bajo costo.

## 2 Aspectos generales de la técnica LIBS

La simplicidad es una de las características principales de un sistema LIBS. La instrumentación necesaria se puede resumir como se muestra en la figura 1, un láser pulsado que emite pulsos de corta duración (típicamente 5 ns o más corto), una lente de enfoque, la óptica necesaria para recolectar la radiación emitida, un analizador de longitud de onda y un detector, todo controlado por computadora. El modo más simple de producir la información analítica, que consiste en espectros formados por líneas de emisión características, es haciendo incidir un único pulso láser sobre una muestra sólida. Una condición inicial, es que la energía del pulso láser que incide

sobre la muestra, debe ser más alta que la energía de ruptura del mismo. Así, en los primeros instantes, la estructura atómica y molecular de la muestra se calentará rápidamente, causando la vaporización de una pequeña fracción del material (de unos cientos de ng a unos cuantos  $\mu\text{g}$ ). Este material vaporizado puede contener átomos neutros libres, iones, fragmentos moleculares y electrones libres. Además la energía entrante del mismo pulso láser puede contener plasma de altas temperaturas ( $> 10000\text{ K}$ ) en el cual las especies vaporizadas se pueden excitar y regresar a sus niveles menos enérgicos emitiendo radiación electromagnética. Estas longitudes de onda pueden ser selectivamente asociadas a la presencia de los elementos presentes en la composición de la muestra y su intensidad es proporcional a su contenido en la misma. A pesar de que la excitación se produce de forma diferente, el análisis de datos y la interpretación de los mismos se hacen de forma similar a como es usual en la espectroscopia con excitación con arco eléctrico o diversas técnicas espectroscópicas como ICP o OES. Desde luego, la muestra, en el caso de LIBS, no tiene que ser conductora.



**Fig. 1** Esquema experimental de un sistema LIBS.

## 2.1 Resumen histórico

El láser es la parte fundamental y distintiva del instrumento LIBS. Por lo tanto, la historia de esta técnica pasa inicialmente por la teoría de la emisión estimulada de

la radiación propuesta por Einstein en 1917 (Einstein, 1917) la cual más tarde hizo posible la existencia del láser. La primera idea sobre un láser que funciona en el rango del espectro visible fue debido a Shawlow y Townes en 1958. Maiman en el año de 1960 (Maiman, 1960) construyó el primer láser de rubí empleando técnicas de bombeo óptico y dos años después fue detectado por primera vez el espectro del plasma inducido en un material vaporizado por un láser de rubí. Sin embargo una fuente auxiliar de chispa fue empleada para producir el plasma y subsecuentemente la emisión espectral. El primer análisis espectral hecho con LIBS se puede atribuir a Runge et al. en 1964 (Runge et al., 1964) y únicamente un año después Zeldovich y Raizer (Zel'dovich and Raizer, 1965) propusieron el primer modelo para un láser de gas.

A principios de los 70s Jarell-Ash y Carl Zeiss fabricaron los primeros instrumentos de medición comerciales. Sin embargo se debe mencionar que estos instrumentos emplearon la energía de un láser pulsado únicamente para la ablación de la muestra mientras que la excitación se hacía por medio de un arco eléctrico.

El desarrollo de láseres más estables, rápidos, potentes y con una mejor calidad del haz; la mejora de la resolución óptica de los espectrómetros, la aparición de detectores de imagen más sensibles basados en arreglos de dispositivos de cargas interconectadas, intensificadas o amplificadas (ICCD); entre otros factores, hicieron posible que la técnica de LIBS alcanzara mejoras notables y ampliara su rango de aplicación a principios de los años 80's (Cremers and Radziemski, 1983; Radziemski et al., 1983).

En los últimos años, ha sido notorio el resultado de los esfuerzos hechos por numerosas compañías y laboratorios de investigación hacia el desarrollo de instrumentos comerciales con nuevas aplicaciones y de modelos teóricos que suministraron una nueva y más clara imagen respecto a los fundamentos de LIBS y los fenómenos asociados. En la última década, por ejemplo, el número de trabajos relacionados con los fundamentos y aplicaciones de LIBS llegó a aproximadamente a 600. Únicamente en el 2005 se publicaron aproximadamente 350 trabajos y es previsible un aumento exponencial de las publicaciones en los próximos años (Noll, 2006).

### **3 Procesos físicos en LIBS**

#### ***3.1 Formación del plasma***

Actualmente, en la literatura es ampliamente utilizado el acrónimo "LIBS" para referirse a la técnica de espectroscopía que emplea un pulso láser como la única fuente de energía para producir un espectro de emisión. Cabe notar que nombre de la técnica no incluye el término de "plasma". La razón principal para esta omisión está en el hecho de que la técnica de LIBS no se caracteriza siempre por la formación de plasma. Un número de Debye con valores igual o más alto que la unidad (para

conseguir una condición de plasma) no siempre se observa en un experimento de LIBS. Por lo tanto el acrónimo de LIPS donde la "P" significa estado de "Plasma" no es recomendado, aunque todavía es posible encontrar trabajos en la literatura especializada que emplean estas siglas para referirse a la misma técnica de LIBS (Noll, 2006).

El concepto de LIBS, que se diferencia de otras técnicas basadas en una emisión espectral inducida es el siguiente: un láser pulsado utilizado para desprender una pequeña cantidad de material y posteriormente excitarla con la energía del mismo pulso láser o por un pulso subsecuente.

En el segundo caso la técnica involucra un pulso doble (o múltiple), casos que se describen también en este trabajo. Por supuesto si el material está en fase gaseosa, no se requiere gastar energía en la vaporización de la muestra. Algunas de las características distintivas de la técnica de LIBS son; técnica no destructiva (o que provoca un daño mínimo) y de carácter microanalítico, rápida, y capaz de hacer análisis remoto muestras tanto conductoras como no conductoras, las cuales pueden ser líquidos, sólidos y gases o inclusive en forma de aerosoles.

Los fenómenos básicos que necesitan ser considerados para comprender y controlar un experimento de LIBS y que se convierta en una herramienta analítica útil son en primer lugar, aquellos relacionados directamente con la interacción del láser con la muestra y en segundo lugar, la interacción del láser con el material ablaionado compuesto por electrones, moléculas, átomos, iones y partículas diminutas.

La irradiación es un parámetro muy importante en cuanto a los efectos causados por la interacción del láser con la muestra y con la evolución del plasma. La irradiación promedio de un rayo láser pulsado y colimado con un área de enfoque (cintura del haz) está dada por:

$$I_f = \frac{\pi E_L D^2}{4\tau_L f^2 \lambda^2 (M^2)^2} \quad (1)$$

Donde:  $I_f$  es la irradiación (usualmente expresada en  $\text{W m}^{-2}$ ),  $E_L$  es la energía del pulso láser,  $D$  es el diámetro de apertura iluminado por los lentes de enfoque (o el diámetro del rayo láser),  $\tau_L$  es la duración del pulso,  $f$  es la distancia focal de la lente,  $\lambda$  es la longitud de onda del láser y  $M^2$  es la razón de propagación del haz. Para un haz Gaussiano ideal  $M^2$  es igual a 1. Los valores típicos producidos por un láser de Nd:YAG están entre 2 y 10.

La fluencia es el valor del tiempo de integración en  $\text{J m}^{-2}$ . La figura 2 muestra esquemáticamente que pasa en el punto donde un láser pulsado de corta duración con una energía suficiente interactúa con la superficie del material sólido. La secuencia de eventos comienza con el rompimiento del material, sigue con el calentamiento local y la producción de vapor a alta presión al mismo tiempo que una onda de choque, siendo que el vapor producido se expande y se propaga a velocidades supersónicas. La interacción inicial del rayo láser con el material no es un tema sencillo y depende de las características de ambos, tanto del láser como del material. A partir de este primer momento, la evolución del plasma depende de una serie de otros factores relacionados, por ejemplo, a la irradiación del láser ( $\text{W m}^{-2}$ ), al tamaño de las bur-



bajas de vapor y la composición del vapor y la presión de la atmósfera que rodea la muestra, así como la longitud de onda del láser.

El rompimiento del blanco ocurre momentos después de que el pulso láser incide en la superficie y toma un tiempo de hasta unos pocos picosegundos, considerándose el rompimiento cuando la densidad de portadores libres alcanza aproximadamente  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La existencia de tal cantidad de electrones libres promueve una alta absorción óptica en el plasma, permitiéndole expandirse en la dirección del rayo que lo sostiene por el resto del pulso de láser.

Investigadores que han estudiado la etapa de interacción láser-materia, concuerdan en que la forma en que el plasma se inicializa es diferente para los diferentes medios. Si el blanco es un gas, los electrones serán generados por absorción de multifotónica o ionización en cascada. El efecto túnel puede contribuir cuando se emplean irradiaciones por encima de  $10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ . La ionización en cascada comenzará si, al menos, un electrón libre está presente en la trayectoria del rayo láser. Este electrón ganará la energía mediante el efecto bremsstrahlung, ocurriendo que la energía de fotón del rayo láser transferido incrementa continuamente la energía cinética de los electrones (Weyl, 1989). Los electrones inducirán mediante la colisión a la ionización de otros átomos cuyos electrones seguirán absorbiendo energía del láser, causando un aumento exponencial del número de electrones libres y la subsecuente ionización de nuevos átomos.

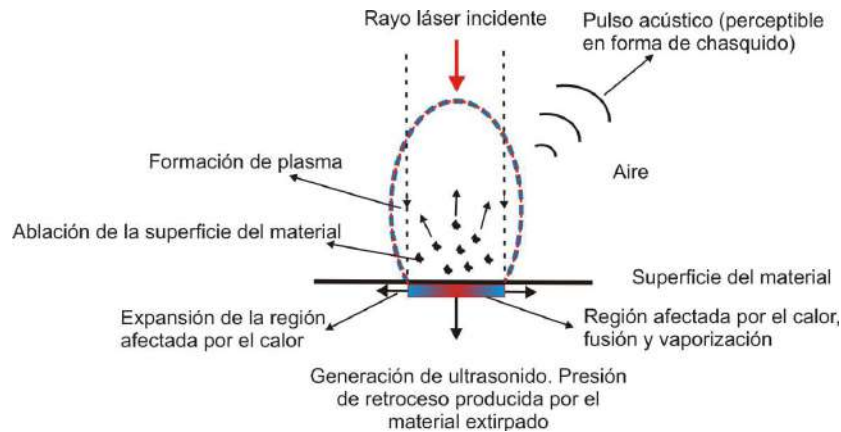
La absorción de multifotónica producirá la ionización si la suma de la energía de los fotones absorbidos es más grande que el potencial de ionización de un átomo. Únicamente fotones de longitud de onda corta pueden suministrar energía cumpliendo esa condición, ya que para la mayor parte de los gases el potencial de ionización es mayor que 10 eV.

Mientras tanto, la probabilidad de absorción simultánea de fotones disminuye con el número de fotones necesarios para producir la ionización. Por lo tanto este fenómeno puede jugar un papel relevante en la generación de electrones libres sólo si el rayo láser es de longitud de onda corta o si el gas es de baja densidad cuando la ionización en cascada disminuye por las colisiones. Cuando el blanco es un líquido el mecanismo de ruptura no está bien conocido como en el caso de los gases. El líquido es tratado como un sólido amorfo y el movimiento de los electrones es bastante complejo (Sacchi, 1991). Sin embargo, la formación de un número inicial de electrones libres se describe por el mismo tipo de interacciones basado en la ionización en cascada o en la absorción multifotónica.

Para muestras sólidas es muy importante si su naturaleza es conductora o no, con el fin de definir el mecanismo de iniciación del plasma. Para muestras metálicas, los electrones de la banda de conducción absorben los fotones del láser y la energía de los electrones excitados es disipada por sus colisiones con la estructura cristalina del material (Häkkinen and Korppi-Tommola, 1998). Aquí el calentamiento de los electrones ocurre por la recombinación e interacción con otros electrones de la red cristalina y es considerado uno de los principales mecanismos de disipación de energía que actúa durante la ionización del plasma. En cambio, en semiconductores y en aislantes, la creación de pares electrón-hueco se debe a la absorción multifotónica.

### 3.2 Evolución del plasma

Aunque los fenómenos iniciales involucrados en el establecimiento del plasma dependen de la naturaleza de la muestra, su evolución adicional ocurre aparentemente de una manera similar en todos los casos. El material ablacionado se expande a velocidades supersónicas produciendo una onda de choque que se propaga de la superficie hacia la atmósfera circundante. La pluma continúa absorbiendo la energía del rayo láser durante la duración del pulso, las especies excitadas producen una emisión que es visible a simple vista. Luego la pluma empieza a reducir su velocidad de propagación debido a las colisiones con el gas circundante. A continuación el plasma se enfría a causa de la absorción y recombinación entre electrones e iones, generando especies neutrales y grupos de átomos. El tiempo típico transcurrido desde que el pulso de rayo láser llega a la superficie de muestra hasta la extinción de la pluma, va de algunas décimas de microsegundo a algunas milésimas de segundo. En la figura 2, se observa un diagrama del proceso derivado de la incidencia de un pulso láser sobre una muestra.



**Fig. 2** Representación esquemática de los efectos de la absorción de un rayo láser de alta potencia.

### 3.3 Ablación

Ablación es el proceso de extracción de material de la muestra, el cual se produce para la técnica LIBS cuando esta se aplica a muestras solidas o liquidas (Russo et al., 2002; Russo et al., 2004).

De forma similar a cualquier otro proceso de muestreo analítico, la parte de la muestra ablacionada debería ser representativa de la muestra original. Esto significa

que este proceso no puede inducir el fraccionamiento de los componentes alterando la composición del material ablacionado en relación con la muestra original. Por supuesto, una calibración adecuada puede resolver este problema por medio de la correlación de los componentes del material ablacionado con el de la muestra mediante el uso de estándares de referencia.

La ablación ha sido tema de muchos estudios, tanto teóricos como experimentales, cuyos objetivos principales han sido comprender la relación entre los parámetros instrumentales (duración de pulso, longitud de onda, irradiación del pulso y la afluencia), las características de las muestras (conductividad térmica, difusividad térmica, reflectividad de superficie, coeficiente de absorción óptica, fusión y punto de ebullición), la composición del ambiente circundante y la cantidad del material ablacionado (Bleiner et al., 2006; Russo et al., 2004). Fuertes diferencias han sido observadas cuando la duración de pulso es reducida de nanosegundos a pico y a femto segundos (Russo et al., 2002). Para los pulsos más cortos la escala de tiempo se aproxima o se encuentra por debajo del tiempo de relajación del fonón. Esto quiere decir que la energía del pulso láser debe ser transferida al material antes de que pueda alcanzar el equilibrio térmico.

El proceso de ablación láser para esos rangos de pulsos, está más relacionado con la ruptura fotofísica del enlace que con el proceso clásico que transita la fusión térmica, ebullición y vaporización encontrado en la escala de tiempo de nanosegundos.

Es lógico suponer que la ablación producida por tales pulsos cortos del láser se puede evitar o minimizar el fraccionamiento y contribuir a la reproducibilidad de la señal de LIBS.

Otra característica interesante de usar pulsos de femtosegundos es que el plasma producido se expande muy rápidamente (por lo menos en un nivel de magnitud más rápido que con la escala de nanosegundo), debido a que no se vuelve a calentar por la absorción del rayo láser. Las intensidades de línea de emisión, desde luego, también decaen más rápido y la intensidad de la radiación de fondo debida al bremsstrahlung disminuye drásticamente, eliminando la necesidad de usar detectores de alta resolución temporal para hacer la lectura eliminando dicho fondo.

### ***3.4 Apantallamiento de Plasma***

Otro fenómeno relevante que ocurre durante la expansión de plasma, se relaciona con la capacidad de impedir que el resto de la energía del pulso del rayo láser llegue a la superficie de la muestra. El fenómeno es llamado apantallamiento de plasma y su efecto inmediato es reducir o parar la ablación de la muestra después de la inducción del plasma (Vadillo et al., 1999). Si el apantallamiento de plasma ocurre demasiado temprano, la masa ablacionada podría no ser suficiente para producir una señal analítica medible.

El proceso principal que resulta del apantallamiento por plasma es la absorción de la energía del rayo láser por la ionización de electrones y la ionización mul-

tifotónica, principalmente para las longitudes de onda cortas. Por ejemplo, si la atmósfera circundante de la muestra es argón, que es un gas con un potencial de ionización bajo, el apantallamiento por plasma es más fuerte que si se empleara helio que tiene un potencial de ionización elevado. Se ha observado que la señal de emisión del cobre con respecto a una muestra pura metálica fue 16 veces mayor cuando se reemplazó la atmósfera de argón por una atmósfera de helio (Mao et al., 1993). A su vez, el volumen de cráter erosionado en la muestra es proporcionalmente mayor para el experimento hecho en una atmósfera de helio. La presencia de un gas fácilmente ionizable, ayuda incrementando la densidad de electrones del plasma debido a las colisiones entre los átomos ablacionados, los electrones y el gas en el ambiente. La densidad de electrones a su vez se intensifica por absorción del rayo láser, causando el apantallamiento. Cuando se utilizan pulsos láser ultracortos de unos cientos de femtosegundos (fs) disminuye la interacción entre las especies neutras, las ionizadas y los electrones y esto explica el bajo apantallamiento por plasma observado en LIBS.

En principio, el apantallamiento por plasma puede ser tomando como un fenómeno no deseado impidiendo que el LIBS tenga una mejor detección ya que la masa ablacionada de la muestra disminuye. Sin embargo, debe destacarse que cuando la absorción de la radiación del láser ocurre en el proceso de apantallamiento, da lugar a una temperatura de plasma mucho mayor, la cual puede incrementar la intensidad de la emisión y disociar alguna partícula diminuta que ha sido ablacionada.

El comportamiento colectivo del plasma ópticamente obtenido a altas densidades de potencia define la frecuencia resonante del plasma,  $\nu_p$ , que está dada por:

$$\nu_p = \left( \frac{4\pi n_e e^2}{m_e} \right)^{1/2} = 8.9 \times 10^3 n_e^{1/2} \quad (2)$$

En donde  $n_e$  es la densidad de electrones en el plasma ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $e$ , la carga del electrón, y  $m_e$ , es la masa de electrón. Podría haber una densidad de electrones crítica porque la frecuencia del plasma es igual a la frecuencia del láser,  $\nu_l$ , ( $\nu_p = \nu$ ). En este punto la frecuencia del láser es fuertemente absorbida por el plasma. Cuando  $\nu_l < \nu_p$  la radiación del láser es reflejada por el plasma. Ambos fenómenos reducen la masa ablacionada de la muestra.

Después de que el plasma ha sido iniciado, la densidad de electrones puede alcanzar valores tan altos como  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  en unos cuantos picosegundos. Considerando la densidad crítica de electrones para la longitud de onda de 1064 nm, la cual es aproximadamente  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , el resto de un pulso láser de Nd:YAG (5 ns, 1064 nm) será reflejado por la superficie del plasma mientras la densidad de electrones mantenga esos niveles.

### 3.5 La señal analítica en LIBS

El gráfico de la figura 3 muestra una señal típica de LIBS obtenida mediante pulsos de 8 ns con un láser de Nd: YAG a una energía de 0.120 mJ y fluencia de  $16.7 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$  sobre la superficie de una muestra patrón de Ca. Las señales fueron obtenidas integrando la radiación emitida durante 3 ms.

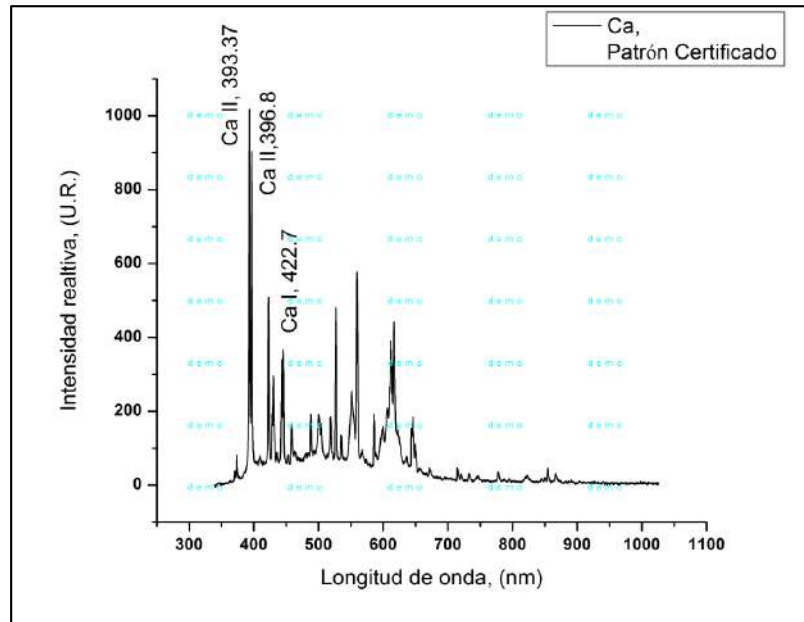


Fig. 3 Espectro LIBS de una muestra patrón de Ca.

La intensa emisión continua de fondo, se debe fundamentalmente al mecanismo de emisión por frenado (bremsstrahlung) y predomina en los primeros instantes del inicio del plasma. Las líneas de emisión tienen una anchura condicionada debido al efecto Stark por la alta densidad de electrones libres. Cabe señalar sin embargo, que después de unos cientos de nanosegundos, las líneas atómicas características pueden distinguirse mejor cuando los electrones libres comienzan a ser capturados por iones y átomos neutrales y las especies altamente excitadas decaen a los niveles más bajos de energía. Cuando el plasma se expande y se enfría, las intensidades relativas de las líneas de emisión pueden cambiar debido a la distribución de energía entre las especies del plasma. Finalmente, después de un tiempo, la señal de emisión sería representativa únicamente para las líneas más persistentes de los elementos presentes en altas concentraciones.

La posibilidad para supervisar la radiación emitida con un tiempo de resolución de nanosegundos permite seleccionar de forma útil la ventana de tiempo de muestreo

más informativa. Algunos autores han nombrado a esta técnica "Time-Resolved Laser Induced Breakdown Spectroscopy (TRELIBS)" (Castle et al., 1998; Ciucci et al., 1995). Los detectores modernos, los cuales se describen en la siguiente sección y que se basan en la tecnología ICCD, son capaces de alcanzar tal resolución temporal y están contribuyendo a que la técnica de LIBS sea una herramienta analítica más competente.

Con láseres comunes como el de Nd:YAG y con duraciones de pulso en el rango de unos pocos nanosegundos, TRELIBS ha llegado a ser el método más popular para mejorar el funcionamiento analítico de la espectroscopia de plasma inducida por láser.

El uso de LIBS integrado en el tiempo y resuelto en el espacio (TSRELIBS) también ha sido empleado para muestrear la pluma del plasma en una región donde la radiación de fondo no es intensa. A pesar de que esto puede simplificar la instrumentación de LIBS al eliminar el empleo de detectores caros, no ha alcanzado la misma popularidad de TRELIBS debido a las modificaciones físicas de los instrumentos, que incluyen el cambio de posición de los componentes ópticos de captura, que necesitan ser implementados durante la optimización de la señal. Por otra parte, el control del tiempo de retardo después del disparo del pulso láser es mucho más simple y se encuentra ya incluido en el manejo del software de las cámaras.

Por lo tanto, para la mayoría de las aplicaciones el manejo de los datos es muy simple. Los efectos de la matriz pueden ser vencidos empleando las normas correspondientes, mientras que la falta de reproducibilidad de la intensidad de emisión está asociada con variaciones instrumentales y puede ser corregida por el empleo de un estándar interno, donde las proporciones de intensidad entre la señal de la muestra y la del estándar, son utilizadas para construir una curva analítica en lugar de los picos máximos absolutos.

## 4 Instrumentación

Song et al. (Song et al., 2002) ha publicado recientemente una investigación específica acerca del uso de la instrumentación utilizada en LIBS, aunque en otras numerosas investigaciones sobre aplicaciones de LIBS también se habla acerca de la instrumentación relacionada con esta técnica. Además, las investigaciones generales acerca de instrumentación de espectroscopia, detectores para espectrometría, y láseres, son muy útiles para entender los principios de operación de algunos dispositivos utilizados en la instrumentación LIBS (Byer, 2000; Harnly and Fields, 1997; Janesick and Putnam, 2003; Keller, 2003; Kleinbauer et al., 2004; Krupke, 2000; Pennebaker et al., 1998). Un instrumento típico de LIBS está hecho de partes bien definidas que incluyen típicamente lo siguiente:

- Un láser para la ablación y excitación de la muestra
- Un sistema óptico para dirigir y coleccionar el rayo láser y la radiación del plasma
- Un analizador de longitud de onda

- Un sistema de detección

La siguiente sección describirá la instrumentación en esta secuencia, remarcando los avances tecnológicos de los últimos años. Más adelante se describen los instrumentos transportables, debido al interés creciente en esta área, e instrumentos comerciales, los cuales después de una prematura comercialización en los años 1960s y 1970s, recientemente están disponibles otra vez y con mejores prestaciones.

#### **4.1 El láser**

Una fuente láser está constituida básicamente de un medio activo, donde la radiación láser es generada y amplificada por medio de un proceso llamado amplificación de luz por emisión estimulada de radiación, y una fuente de excitación para dicho medio activo. El medio activo es colocado en medio de dos espejos dieléctricos, constituyendo lo que se llama cavidad láser, donde uno de los dos es altamente reflectivo para la longitud de onda de la radiación láser, mientras que el otro es parcialmente reflectivo, permitiendo que el rayo láser pueda salir. Como resultado, la radiación generada pasa a través del medio activo muchas veces, excitándolo. Si la energía que se pierde en este proceso es menor que la ganancia, la radiación emitida es amplificada. El medio activo puede ser un gas como el CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, una combinación de He/Ne o excímero (un gas noble en combinación con un halógeno); un líquido, como por ejemplo una solución orgánica colorante; o sólidos como el de rubí (a Cr<sup>3+</sup> dopado con óxido de aluminio), Ti:zafiro, (a Ti<sup>3+</sup> dopando un cristal de óxido de aluminio), y, el más popular como fuente para LIBS, el láser de Nd:YAG (Nd<sup>3+</sup> dopando una matriz de itrio, aluminio y granate). En primera instancia, el medio activo puede ser excitado mediante descargas eléctricas, común en los láseres de gas, o de fotones incidentes, este último método más utilizado en los láseres de estado sólido. La excitación mediante fotones se hace con lámparas der descarga de xenón, y más recientemente mediante láseres de diodo (Cremers et al., 2001; Hilbk-Kortenbruck et al., 2001; Meyers, 2000; Radziemski, 2002; Tomiyasu, 1965).

Cuando la técnica LIBS implica la aplicación de un pulso láser sobre la superficie de la muestra, la fuente laser debe emplear algún mecanismo para extraer un pulso de radiación con un tiempo de duración corto y reproducible, parámetro conocido como duración de pulso láser. Este puede producirse simplemente por un pulso de la lámpara de flash, donde el pulso láser será producido mientras la amplificación de energía en la cavidad este por encima de sus pérdidas hasta el final del pulso de la lámpara de flash, o en una forma más compleja mediante técnicas cómo el llamado Q:switch o la de "mode-locking" muy empleado en láseres de pulsos ultra cortos. Ambos pueden ser activos o pasivos. El Q:switch está basado en la prevención de la amplificación de radiación de viajes sucesivos en el medio activo por medio del incremento de las pérdidas de energía y, al funcionar como un obturador óptico muy rápido, en determinado momento permite la emisión por la reducción de pérdida rápida generando un pulso muy corto e intenso, gracias a la ingente acumulación de

átomos excitados en el medio activo mientras estuvieron altas las pérdidas (Keller, 2003; Krupke, 2000; Meyers, 2000; Tomiyasu, 1965; Zayhowski, 2000).

En un Q:switch activo, la variación de la pérdida de energía se hace mediante la combinación de un polarizador y algunos dispositivos para la rotación del polarizador dentro de la cavidad entre el medio activo y el espejo trasero (Tomiyasu, 1965). Por lo tanto, después de que la radiación inicial generada pasa a través del polarizador, se polariza y la combinación entre la rotación no polarizada y una rotación de  $90^\circ$  permite rápidamente la conmutación entre la activación y desactivación del rayo láser, permitiendo la generación de pulsos láser de unos pocos nanosegundos de duración de pulso, hasta unas decenas de hertz de repetición de pulso y hasta unos cientos de mJ de energía del pulso.

La rotación de polarización se puede hacer mediante un dispositivo optoelectrónico, método utilizado en la mayoría de los trabajos en que se emplea un Q:switch activo, tal como la celda de Pockels o un dispositivo opto acústico.

En cambio, para un Q:switch pasivo, un material que actúa como un absorbente saturable se coloca entre el medio activo y el espejo de salida. Como su nombre lo indica, este material tiene la propiedad de absorber la radiación electromagnética en una cantidad que aumenta cada vez menos a medida que la intensidad de la radiación aumenta, es decir el diferencial del incremento disminuye hasta la total saturación del absorbente (Gornushkin et al., 2004a; Yamamoto et al., 2005; Zayhowski, 2000). De este modo, este absorbe la emisión inicial del láser aumentando las pérdidas de energía en la cavidad láser pero sin prevenir la amplificación de la radiación láser en el medio activo, de modo que la radiación aumenta hasta que la energía alcanza el umbral que promueve la saturación total del absorbente, momento en el cual el Q:switch se "clarifica", disminuyen drásticamente las pérdidas de energía y se hace posible la producción de un pulso láser. El Q:switch pasivo es muy empleado en láseres de Nd:YAG o en láseres similares de estado sólido, usando un material absorbente saturable de estado sólido como el  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG, y colocando capas similares del medio activo junto con el material absorbente en un solo encapsulado, dando origen a los denominados láseres de microchip. (Zayhowski, 1997b; Zayhowski, 2000).

Algunas otras alternativas son el uso de un solo material que actúa como medio activo y como absorbente (Wang et al., 1995), mediante el crecimiento de un material sobre otro (Fulbert et al., 1995) y el uso de semiconductores saturables absorbentes (Braun et al., 1997). Estos dispositivos son bombeados en base a diodos láser y el aumento de la potencia de bombeo cambia el tiempo de repetición de pulso dejando a los otros parámetros del pulso sin cambiar, como son la energía y la duración del pulso, los cuales son extremadamente estables.

Los láseres de microchip presentan pulsos con menores variaciones de amplitud de pulso, de alto tiempo de repetición (hasta una decenas de KHz) y de duraciones de pulsos más cortas (menores a cientos de pico segundos), que en los láseres con Q:switch activo de estado sólido (Gornushkin et al., 2004a; Zayhowski, 1999, 2000).

Por otra parte, producen pulsos de baja energía, lo cual puede ser parcialmente compensados mediante la alta calidad del rayo láser, permitiendo que el diámetro del haz enfocado sea del orden de unos pocos micrómetros (comparado con el diámetro



de algunas decenas de micras generalmente obtenidas con láseres con Q:switch activo de estado sólido), (Gornushkin et al., 2004a) lo cual aumenta la energía y la potencia entregada por área de superficie.

Una modalidad diferente se ha reportado recientemente (Flores et al., 2009), y consiste en la utilización de sistemas de Q:switch pasivo para un láser con bombeo por lámpara. Esto permite obtener pulsos láser de muy corta duración, ya sea monopulsos o trenes de varios pulsos, pero con una energía muy elevada, capaz de extraer mayor cantidad de material y generar plasmas más intensos, manteniendo la simplicidad intrínseca de éste método de conmutación.

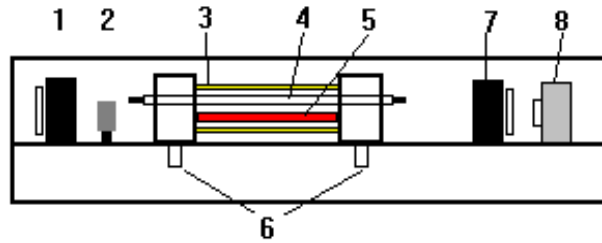
Por otra parte, el diámetro de rayo describe el grado de distribución de densidad de energía en la sección transversal del rayo en una posición axial. Como el rayo láser comúnmente es dirigido a la superficie de la muestra que usa algún tipo de lente convergente, muchas publicaciones también informan el diámetro del haz en el foco, llamado diámetro de cintura del haz, y la posición de la cintura del rayo en relación con la superficie de la muestra, llamado posición de la cintura de rayo. Otro parámetro importante de la fuente láser es la relación de propagación del rayo, la cual está relacionada con la calidad del rayo láser producido.

La relación de propagación del láser alcanza el valor mínimo de 1 para una distribución Gaussiana ideal de la densidad de energía en la sección transversal del rayo. Los láseres típicos utilizados en LIBS emplean una relación de valores de propagación del haz en un rango de 2 a 10. Otros aspectos importantes son el número de pre-pulsos aplicados a la muestra para remover la contaminación de la superficie y el número de pulsos empleados para generar el plasma cuya emisión es adquirida y analizada.

Históricamente, han sido utilizados diferentes tipos de láser en aplicaciones de LIBS. Los primeros experimentos con LIBS fueron realizados usando un láser de rubí (694 nm) con una duración de pulso de 50 ns y fueron hechos en 1962 por Brech and Cross (Alfieri et al., 2008) La falta de estabilidad de control entre pulso y pulso de estas fuentes láser condujo al desarrollo de láseres de gas y en los años 80s a los láseres de estado sólido como por ejemplo los láseres de Nd:YAG.

Hoy en día, aunque en muchas aplicaciones de LIBS emplean láseres de gas (Gornushkin et al., 2004b; Kleinbauer et al., 2004; Yamamoto et al., 2005; Zayhowski, 1999) y, a pesar de las ventajas de usar láseres de pulsos ultracortos, la fuente laser más usada en LIBS es el laser de estado sólido de Nd:YAG , especialmente con Q:switch activo. Sin embargo, está aumentando el uso de fuentes laser de Nd:YAG bombeadas en base a diodo a pesar de sus altos costos, lo cual se debe a la dimensiones reducidas y a la mejor reproducibilidad entre pulso y pulso (Pasquini et al., 2007). En la figura 4 se muestra el esquema de un láser de estado sólido con Q:switch pasivo bombeado con una lámpara de flash y y en la figura 5, se muestran fotografías de cráteres producidos por miles de pulsos laser consecutivos sobre la superficie de una muestra de acero radiados con un laser de Nd:YAG con Q:switch pasivo y bombeado con lámpara de flash (1064 nm, 5 ns duración de pulso, 120 mJ energía de pulso).

La longitud de onda de la radiación emitida, depende de las transiciones de los niveles más altos a más bajos de energía de la cavidad del láser, de manera que la



**Fig. 4** Esquema de un láser de Nd:YAG con bombeo por lámpara. 1) Espejo de salida, 2) Q:switch.



**Fig. 5** Huella de un pulso láser sobre una superficie de PVC, generada durante una toma de espectro LIBS.

longitud de onda depende de la composición del medio activo. Por ejemplo, el láser de  $\text{CO}_2$  emite en la región media del Infrarrojo (MIR), (Idris et al., 2005) el láser de excímero y el de  $\text{N}_2$  emite en la región del ultravioleta, (García et al., 2000; Lo and Cheung, 2002; Rieger et al., 2002, 2003; Romero and Laserna, 2000) y el láser de Nd:YAG en la región del infrarrojo cercano (NIR).

Específicamente, el láser de Nd:YAG, puede emitir en longitudes de onda más cortas, utilizando dobladores de frecuencia que consisten en un cristal óptico no lineal como el óxido de fosfato potasio titanio (KTP) o beta borato de bario (BBO), ubicados a continuación del espejo de salida del láser (Romero and Laserna, 2000; Zayhowski, 1997a). Esta opción es muy utilizada en láseres de estado sólido como el de Nd:YAG, donde la frecuencia de radiación del láser puede ser multiplicada permitiendo la conversión de la longitud de onda del infrarrojo cercano (NIR) a la región del ultravioleta (UV) colocando uno o varios módulos ópticos, cada uno conteniendo uno de estos cristales no lineales.

En LIBS, la longitud de onda de láser, o la energía de fotón del láser, afectan los procesos que ocurren en la formación de plasma, como la creación de elec-

trones libres iniciales, y la interacción plasma-láser. El uso de láseres que emiten en la región UV provoca la formación y crecimiento de electrones libres y el inicio del plasma, debido principalmente a la absorción de multifotónica. En cambio, el mecanismo predominante para láseres que emiten en la región del infrarrojo (IR) es la ionización en cascada. Después de que se inicia la formación del plasma, la absorción de la radiación láser se produce a través del bremsstrahlung inverso, proceso cuya proporción es mayor para longitudes de onda más largas.

Como resultado, un láser pulsado ultravioleta favorece al aumento elevado de la temperatura de la superficie, mientras que un láser pulsado infrarrojo produce la temperatura máxima del plasma, la densidad de electrones máxima y la máxima expansión del plasma (Barthélemy et al., 2005; Fornarini et al., 2005). Utilizar láseres UV conduce en general a una elevada eficiencia de ablación (cantidad de masa removida por unidad entregada) y mayor reproducibilidad, a un menor fraccionamiento y a una menor emisión de fondo continuo tal y como lo describen en muchas publicaciones, (Ducreux-Zappa and Mermet, 1996; Fornarini et al., 2006; Pasquini et al., 2007; Radziemski et al., 1983; Schittenhelm et al., 1997). Por otra parte, para láseres IR, el umbral de fluencia es menor (Cabalin and Laserna, 1998) en el análisis de diferentes metales. Esos trabajos también reportaron efectos matiz más bajos, mismos que son debidos a los diferentes puntos de fusión de las muestras metálicas y a una mayor eficiencia de remoción al utilizarse láseres IR en comparación con los láseres UV.

Por su parte, el laser de UV generalmente puede ser focalizado con un menor diámetro sobre la superficie de la muestra (Cabalin and Laserna, 1998; Cabañan et al., 2002). Este es el porqué los láseres de UV son utilizados cuando se requiere una mayor resolución espacial, como en microanálisis de mapeo de superficies (Menut et al., 2003). A pesar de estas diferencias, Cabañan et al. (Cabañan et al., 2002), reportó figuras analíticas similares de importancia cuando se compara el uso de láseres UV y láseres visibles para el análisis cuantitativo de mínimo 4 elementos en muestras de acero inoxidable empleando la estandarización interna (usando una línea de Fe).

En LIBS, la duración del pulso láser también afecta la formación del plasma y sus propiedades y por lo tanto el resultado de los análisis. Aunque la mayoría de las publicaciones que tratan con LIBS emplean láseres con duraciones de pulso en el orden de los nanosegundos, usando láseres de gas y principalmente láseres de Nd:YAG, la duración del pulso láser ha podido llevarse al orden de femtosegundos, comenzando a ser utilizados en las décadas recientes y aplicándose en LIBS de manera creciente, a pesar de los altísimos costos.

Estos láseres generalmente emplean las técnicas de sincronización de modos, para extraer pulsos laser ultra-cortos. El primer láser con sincronización de modos, fue desarrollado a la mitad de los años 60s utilizando medios activos de rubí o un Nd:vidrio, dobteniéndose por primera vez duraciones de pulso del orden de picosegundos (Demaria et al., 1966; Pasquini et al., 2007). Más adelante, los primeros láseres de femtosegundos fueron de colorante pulsados y con sincronización de modos (Fork et al., 1982). Sin embargo, los más recientes láseres Ti:zafiro con sincronización de modos son más fáciles de usar y permiten aplicaciones de pulsos

láser con duraciones de pulso por debajo de unos pocos femtosegundos, y desde su desarrollo a principio de los 90s están reemplazando a los láseres de colorante de pulso ultra corto (Yamakawa and Barty, 2000).

Lo más notable en cuanto al uso de pulsos de femtosegundos como fuente de excitación en un equipo LIBS, son entre otros, los siguientes aspectos: alta eficiencia de ablación, disminuciones más rápidas en la temperatura del plasma (Le Drogoff et al., 2004a; Le Drogoff et al., 2004b), como la energía de pulso es entregada en una corta duración de tiempo, se logran irradiaciones más altas con un umbral de energía de ablación mas bajo (Baudelet et al., 2007; Chichkov et al., 1997; Le Drogoff et al., 2004a; Le Drogoff et al., 2004b; Margetic et al., 2000; Pasquini et al., 2007; Sabsabi et al., 2003).

Las altas eficiencias de ablación se deben a un retiro exacto de material por la eyección explosiva, prácticamente sin daño térmico o mecánico de la muestra en los alrededores de la región ablacionada, permitiendo altas repetibilidades en ablaciones sucesivas y una relación menor de la desviación estándar (RSD) en las mediciones de emisión. Las bajas temperaturas del plasma conducen a menores emisiones de fondo (Baudelet et al., 2006a; Baudelet et al., 2006b; Le Drogoff et al., 2004b), permitiendo una detección temprana después de la aplicación del pulso láser (Sirven et al., 2006) y, finalmente, una emisión insignificante proveniente de la atmosfera circundante (Baudelet et al., 2006b).

Igualmente, debido a la pequeñez de los tiempos de interacción, disminuye la evaporación diferencial térmica de los compuestos presentes en una muestra sólida.

Otro aspecto interesante (Baudelet et al., 2006b), es la producción de más especies moleculares por pulsos de femtosegundos que por los de nanosegundos, conduciendo a la observación de mas bandas moleculares en los espectros de emisión, lo cual es muy interesante para aplicaciones donde se utilizan muestras biológicas.

Aunque los láseres de femtosegundos hayan vencido algunas de las limitaciones inherentes en la técnica de LIBS, sus altos costos, la complejidad, las demandas de control y habilidades requeridas, aún limitan su amplio uso en LIBS. Una aproximación alternativa para la implementación de la técnica LIBS es el uso de pulsos dobles o excitación de multi-pulso. En pulso doble, un segundo pulso láser es aplicado después de un tiempo de retardo del primer pulso láser, llamado separación de interpulso (Noll et al., 2008), volviendo a excitar la región donde se generó el plasma por el primer pulso láser y algunas veces también la superficie de la muestra.

Hay algunas controversias en la literatura acerca de la separación pulso requerido para lograr la mayor eficacia de la excitación del pulso doble. Noll (Noll et al., 2008) , propuso una separación del inter-pulso hasta  $200 \mu s$  para volver a alcanzar el equilibrio físico en la región irradiada por el primer pulso láser, mientras Scaffidi et al. (Cremers and Radziemski, 2006b; Scaffidi et al., 2006), proponen un tiempo de hasta  $100 \mu s$  y Gautier et al. (Gautier et al., 2004)106 sugieren un tiempo de hasta  $50 \mu s$  para producir realces de emisión en LIBS de doble pulso. La excitación del pulso doble puede ser aplicada usando dos fuentes láser y algunos dispositivos electrónicos, como un generador de retardo (ver sección sistemas de detección en detalle) para disparar la aplicación de los pulsos y controlar la separación de los inter pulsos (utilizado en la mayoría de las publicaciones) usando solo una fuente láser

emitiendo pulsos a altas frecuencias (para alcanzar mínima separación del interpulso requerida), (Galbacs et al., 2005) o usando solo una fuente láser emitiendo solo un pulso el cual es dividido por un "beam splitter" con la aplicación de que uno de los dos pulsos resultantes se retrase ópticamente en relación con el otro pulso (Minamida et al., 1990).

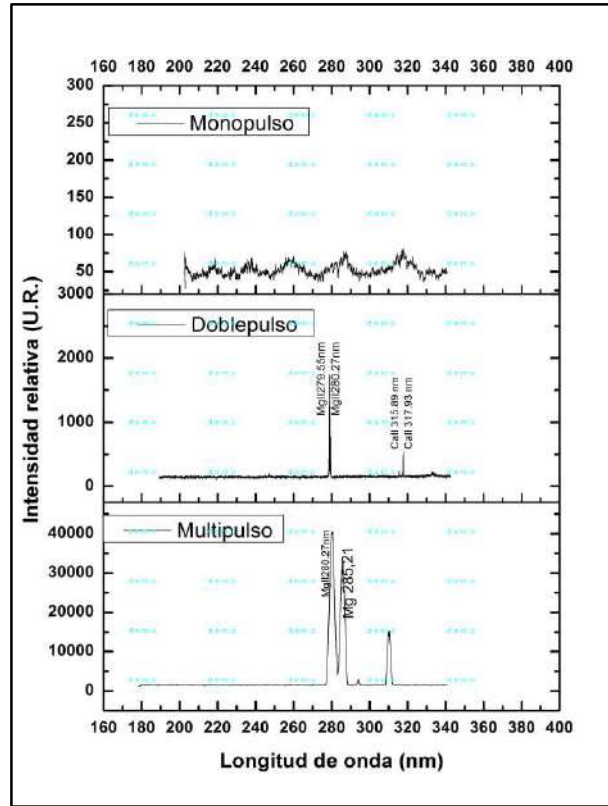
El LIBS de pulso doble también puede ser empleado en configuraciones diferentes, en lo que concierne a la dirección de propagación de los pulsos láser y su secuencia temporal (Minamida et al., 1990; Noll et al., 2008; Scaffidi et al., 2006; Takaharu et al., 1987). Las configuraciones ortogonales diferencian el uno del otro según el orden secuencial de los pulsos. En esta configuración, el primer pulso láser es aplicado sobre la superficie de la muestra, perpendicular a esta, y el segundo pulso, horizontal con respecto a la superficie, es enfocado ligeramente encima de ella, en la región donde se creó el primer plasma.

En cambio, la configuración colineal (ambos pulsos alineados con igual dirección), es la más usada en la mayoría de las publicaciones, porque esta permite de una manera más fácil la alineación de los rayos láser.

La excitación de pulsos dobles fue reportada por primera vez por Piepmeier y Malmstadt (Piepmeier and Malmstadt, 1969) en 1969 y Scott y Strasheim (Scott and Strasheim, 1970) en 1970, pero en 1985 Cremers et al. (Cremers and Radziemski, 2006b) demostró en un estudio los adelantos en LOD usando LIBS de doble pulso. Todos usaron la configuración colineal. Desde entonces, muchas publicaciones reportaron líneas de emisión de intensidad mas altas típicamente hasta 2 órdenes de magnitud y LOD menores por debajo de partes por billón (ppb) o sub-ppb en comparación con LIBS de un solo pulso (Cremers and Radziemski, 1983; De Giacomo et al., 2004; Galbacs et al., 2005; Kuwako et al., 2003; Piepmeier and Malmstadt, 1969; Stratis et al., 2001; Takaharu et al., 1987). Las primeras publicaciones que emplearon configuración ortogonal en modos de recalentamiento y pre-ablación por LIBS de doble pulso datan de 1991 y el año 2000 respectivamente (Babushok et al., 2006; Uebbing et al., 1991).

Aunque la mayoría de las publicaciones que tratan con excitación de multipulsos emplean la aproximación de doble pulso, una reciente publicación ha demostrado mediciones de emisión después de siete pulsos de excitación, usando un láser de microchip con 25  $\mu$ s de separación entre pulsos (inter-pulsos) reportando hasta 129 realces de líneas de emisión en comparación con la de un solo pulso (Galbacs et al., 2005). En el trabajo de (Flores et al., 2009) por su parte, se demuestra la mejora de la señal utilizando la modalidad multipulso con un láser de Nd:YAG bombeado por lámpara. En la figura 6, se aprecia una comparación donde la señal ha sido capturada con sistemas mono, doble y multipulso.

Es importante indicar que las ventajas analíticas de excitación de doble o de multipulso no pueden ser explicadas solamente en términos de la máxima energía entregada debido a la aplicación de más de un solo pulso, en lugar de uno solo, porque algunas publicaciones también han reportado estas mejoras incluso cuando la energía total de uno doble o multipulso fue el mismo que el de un solo pulso (Gautier et al., 2004; Sattmann et al., 1998).



**Fig. 6** Comparación de señales con mono, doble y multipulso. Salvo la modalidad de pulso, los parámetros de irradiación y captura de señal fueron similares para los tres casos.

Aunque los mecanismos conducen a mejoramientos de la excitación de doble pulso en LIBS, aun no están completamente entendidos. La literatura está de acuerdo acerca de tres posibles fuentes principales de realces de emisión: (i) a la alta masa ablacionada; (ii) re-excitación del material ablacionado durante el primer pulso láser por un segundo pulso láser con una temperatura de plasma consecuente y densidad de electrones en el segundo plasma; y (iii) efectos energéticos y físicos asociados con la formación del primer plasma, como menor presión atmosférica y un número de densidad atmosférica en la región donde se creó el primer plasma y una mayor temperatura de la muestra con la aplicación de un segundo pulso conduciendo a niveles bajos de ablación y/o umbral de energía de plasma, también mejoran la ablación y aumentan la temperatura del plasma (Colao et al., 2002; Scaffidi et al., 2006). Además las configuraciones de recalentamiento ortogonal y de pre-ablación aparecieron como tentativas de estudiar las segundas y terceras fuentes de realce de emisión, separadamente, aunque haya indicaciones que todos ellos co-existen aún en estas configuraciones. Algunas publicaciones también aprovecharon

pulsos de láser con longitudes de onda diferentes o duraciones de pulso diferentes en el pulso doble LIBS (Gautier et al., 2005; Scaffidi et al., 2006; St-Onge et al., 2002a).

Gautier et al. (Gautier et al., 2005) empleó dos láseres de Nd:YAG, emitiendo a 532 y 1064 nm para un estudio comparativo entre dos configuraciones ortogonales en LIBS de doble pulso, utilizando siempre el pulso láser visible para la ablación (el primer pulso en el modo de recalentamiento y el segundo pulso en el modo de pre-ablación).

Ellos describieron, para el análisis de varios metales en muestras de aleación de aluminio, separaciones de interpulso diferentes según la configuración usada, 200 ns para el modo recalentamiento y 15  $\mu$ s para el modo de pre-ablación, y observaron detecciones más altas usando el modo de recalentamiento. St-Onge y colegas (St-Onge et al., 1997), emplearon dos láseres de Nd:YAG para el estudio de líneas de Si y Mg (cuatro líneas atómicas e iónicas) en muestras de aleación de aluminio mediante LIBS de doble pulso en configuración colineal variando la longitud de onda del primer y segundo pulso (UV + NIR, NIR + UV y NIR + NIR). Aunque ellos observaron intensidades de emisión más altas usando cualquiera de las configuraciones de doble pulso en comparación con la de un solo pulso, ellos reportaron intensidades de emisión más altas para casi todas las líneas estudiadas y altos diámetros de cráter usando láseres (UV + NIR), demostrando una alta eficiencia de ablación del pulso láser UV y una re-excitación más alta del material ablacionado en el primer pulso por un pulso láser (NIR). Sorprendentemente, para una de las líneas de emisión estudiadas, ellos también aplicaron pulsos UV + NIR simultáneamente, sin la separación de interpulso, obteniendo mejoras de emisión similares a aquellos de doble pulso secuencial.

Ambas publicaciones citadas aquí para LIBS de doble pulso usando diferentes longitudes de onda de láser también reportaron intensidades altas como líneas de emisión de energía más altas. (Gautier et al., 2005; St-Onge et al., 2002c) Scaffidi et al. (De Giacomo et al., 2006; Scaffidi et al., 2006) han empleado pulsos láser de femtosegundos seguido de un pulso de nanosegundos para el análisis de Fe y Cu en muestras de cobre mediante LIBS de doble pulso en configuraciones ortogonal pre-ablacionado y colineal. En la configuración pre-ablación ortogonal, ellos reportaron una disminución en las líneas de intensidades de nitrógeno y de oxígeno relacionadas con la presencia de aire asociado con un aumento de las líneas atómicas relacionadas con el cobre ablacionado con una separación de interpulso de hasta 140  $\mu$ s. En la configuración colineal, ellos estudiaron dos posiciones de focalización sobre la superficie de la muestra y ligeramente por encima de ella, reportando mejoras de intensidad de emisión correlacionadas al tiempo de vida del primer plasma y correlacionaron las reducciones de emisión atómicas del nitrógeno y oxígeno respectivamente. Para el análisis submarino, las mejoras analíticas de LIBS de doble pulso son todavía más evidentes debido al fuerte confinamiento de formación de plasma y a las señales de emisión mucho más débiles en el modo de un solo pulso (De Giacomo et al., 2004).

En el modo de doble pulso, el primer láser pulsado crea una cavidad gaseosa en el agua por encima de la superficie de la muestra, la cual es excitada por un



segundo pulso, aumentando la detección a un nivel comparable a de LIBS de un solo pulso en aire (De Giacomo et al., 2006), haciendo al LIBS de doble pulso también potencialmente usable para investigación marina.

## 4.2 Selectores de longitud de onda

Espectrógrafos basados en diferentes instalaciones de redes de difracción, lentes y espejos, como el bien conocido diseño de Czerny Turner y Paschen Runge, ha sido ampliamente utilizado en LIBS por muchos años y son aun los más utilizados (Barthélemy et al., 2005; Body and Chadwick, 2001; Le Drogoff et al., 2004a; Neuhauser et al., 1999; Palanco and Laserna, 2000; Sabsabi et al., 2005; St-Onge et al., 2002b). Sin embargo, debido a la alta complejidad del espectro LIBS con líneas de emisión múltiples (muchas veces con longitudes de onda muy cercanas) y que van del ultravioleta al infrarrojo cercano, un selector de onda ideal para LIBS debería tener la habilidad de cubrir amplios rangos de longitud de onda simultáneamente y con alta resolución, lo cual no es el caso con los espectrógrafos de rejilla convencionales.

Estos selectores de longitud de onda pueden también cubrir un rango corto de longitud de onda con alta resolución, disminuyendo la habilidad de detección de multielementos, o cubrir un amplio rango de longitudes de onda con baja resolución, algunas veces resultando en problemas de detección de líneas de emisión específicas debido a su solapamiento con otras líneas. Para vencer estas limitaciones y evitar una instrumentación más cara, Body y Chadwick emplearon hasta cuatro espectrógrafos de rejilla, simultáneamente cubriendo diferentes regiones del espectro con alta resolución al analizar la radiación de plasma emitida. A pesar de estas limitaciones, los espectrógrafos de rejilla son aun importantes en para el diseño de instrumentos económicos, como el descrito por Neuhauser et al. (Neuhauser et al., 1999) usando el diseño de Paschen Runge. Otra característica importante es la posibilidad de ser compactados en dispositivos miniaturizados acoplados a sistemas de detección con arreglo lineal de sensores. Estos tipos de espectrógrafos, disponibles comercialmente, han sido utilizados en muchos trabajos (Gornushkin et al., 2004a; Sabsabi et al., 2005a).

En los últimos años un tipo de espectrógrafo también empleado en otra técnica de espectroscopia de emisión desde 1990 (Barnard et al., 1993; Hiddemann et al., 1993; Sabsabi et al., 2005a) llamado espectrógrafo Echelle, el cual contiene un tipo de rejilla especial para una región específica, está siendo cada vez más utilizado en LIBS. También es compacto y equipado con detectores apropiados, constituye un espectrómetro que cubre un amplio rango de longitudes de onda (comúnmente de 200 hasta 1000 nm) con un alto poder de resolución ( $\lambda/\Delta\lambda$  hasta cerca de 10000). La tecnología Echelle ha sido empleada desde principios de los 50s (Harrison, 1949; Harrison et al., 1952) y la primera aplicación en LIBS data de finales de los 90s (Bauer et al., 1998; Haisch et al., 1998).



El espectrógrafo de Echelle emplea una rejilla que contiene surcos teniendo un escalón con una alta reflectancia en cada surco. El ángulo entre la cara perpendicular y la rejilla perpendicular es llamado ángulo de Blaze y la eficiencia más grande para la difracción mediante una red de Echelle es obtenida en longitudes de onda satisfaciendo la condición de reflexión de las caras de rejilla. De una forma simplificada, cuando un rayo incidente es difractado mediante un rejilla de Echelle, se produce una dispersión lineal de alta resolución en un plano focal, el cual está constituido por muchos rangos continuos de longitudes de onda (llamado ordenes espectrales) superpuestos uno sobre otro.

Por lo tanto, los espectrógrafos de Echelle deben ser utilizados con dispositivos de detección con arreglos de elementos bidimensionales, colocado en el plano focal de la dispersión bidimensional. Las señales de emisión son adquiridas, compiladas y las columnas de los diferentes órdenes son puestos juntos en un espectro lineal. Lindblom (Lindblom, 1999) presentó una buena explicación de los principios básicos relacionados con el espectrógrafo de Echelle. Los espectrógrafos modernos de Echelle son capaces de generar una dispersión con alta eficiencia de difracción en todos los órdenes y prácticamente con resoluciones espectrales constantes sobre todo el rango de longitudes de onda.

A diferencia de los espectrógrafos de dispersión, en LIBS las fibras ópticas son menos empleadas como selectores de longitud de onda principalmente debido a su baja resolución y la selección de solo una longitud de onda, limitando el número de las líneas de emisión que pueden ser detectadas simultáneamente de una línea por filtro y por lo tanto se reduce la capacidad de detectar emisión proveniente de muestras multicomponente. Sin embargo, debido al alto rendimiento de los filtros ópticos en relación con los espectrógrafos de dispersión, filtros sintonizables modernos como los filtros sintonizados optoacústicos (AOTF) han sido empleados en LIBS para la lectura del plasma en una línea de emisión particular, usando sistemas de detección bidimensionales. (Multari and Cremers, 1996; Multari et al., 1996; Stratis et al., 2001) Un AOTF es un filtro óptico pasa bajos basado en un difracción de la radiación mediante una onda acústica, cuya frecuencia determina la longitud de onda seleccionada, propagándose a través de un medio isotrópico o anisotrópico, lo cual depende del rango de longitud de onda del AOTF (Tran, 1992).

La imagen del plasma usada en AOTF ha sido usada para investigar la distribución espacial y temporal de líneas atómicas e iónicas, (Multari and Cremers, 1996; Multari et al., 1996) el efecto de los lentes focalizados, la distancia de los lentes a la muestra, el ángulo de incidencia del pulso láser sobre la muestra, (Multari and Cremers, 1996; Multari et al., 1996) y el efecto de la presión atmosférica en el tamaño y forma del plasma resultante (Knight et al., 2000).

### ***4.3 Sistemas de detección***

Una gran variedad de tipos de detectores han sido utilizados en LIBS. Entre estos, los menos empleados son aquellos que tienen solo un sensor por dispositivo,

como el clásico detector de tubo fotomultiplicador (PMT). Sin embargo, los tubos fotomultiplicadores presentan la ventaja de alta detección en la región del espectro visible y además también se han empleado para aplicaciones específicas con buenos resultados (Gomba et al., 2001; Huang et al., 2002; Tran, 1992).

En cambio, el advenimiento de detectores de estado sólido de alta calidad está revolucionando el campo de espectroscopia atómica. En LIBS, se utilizan cada vez más los detectores que incluyen una combinación de varios sensores en un solo dispositivo, permitiendo a la adquisición simultánea de varias líneas de emisión a lo largo de una amplia gama de longitudes de onda. Bajo este principio, han sido empleados, los arreglos de fotodiodos (PDA) y los dispositivos de cargas interconectados (CCD). Los PDA están constituidos por una serie lineal de hasta 4096 fotodiodos comúnmente ubicados en un sustrato de silicio tipo-n, mientras los CCD están constituidos por una gran variedad de configuraciones lineales o bidimensionales de varios sensores, hechos de hasta tres electrodos sobre un sustrato común de silicio de tipo-p. En una configuración bidimensional, también les llaman cámaras CCD (Harnly and Fields, 1997; Janesick and Putnam, 2003; Pennebaker et al., 1998).

Las configuraciones lineales (PDA o CCD) son muy usadas en conjunto con espectrógrafos convencionales de rejilla, mientras los CCD bidimensionales son ampliamente utilizados con el espectrógrafo de Echelle, debido a la característica de dispersión bidimensional generada por esta clase de selector de longitud de onda.

La resolución de un espectro de emisión no está solo limitado por la resolución del detector de longitud de onda. Es obvio que mientras mayor sea el número de sensores presentes en un PDA o un CCD, mas aumentará la resolución del espectro de emisión adquirido para el mismo rango de longitud de onda. En uno de los primeros usos de la cámara CCD en conjunto con un espectrógrafo de Echelle, el área del CCD fue mucho menor que el área del plano focal del espectrógrafo de Echelle, por lo tanto solo un tercio del espectro pudo ser medido con una buena resolución (Bauer et al., 1998).

Tanto PDA como CCD en configuraciones lineales o bidimensionales pueden emplear un sensibilizador UV o un reforzador para mejorar la señal, esto dió origen al reforzador PDA y CCD (IPAD y ICCD). Este sensibilizador es una capa aplicada directamente en la superficies del detector, para convertir la radiación UV en radiación visible, haciéndolos más sensible en la región espectral UV, donde los detectores son originalmente menos sensibles (Haisch et al., 1998).

Los CCDs modernos también incluyen posibilidad de detección con ventana temporal. La capacidad de muestreo rápido de ventana es muy importante ya que esto permite un retardo del inicio de la detección en relación con la aplicación del pulso láser, eliminando del detector la señal de alta intensidad de emisión de fondo continuo, presente en el momento inicial de la formación del plasma. Además esto es utilizado para optimizar la detección de diferentes relaciones de decaimiento entre el fondo continuo y la emisión atómica para un elemento dado. El uso de detección de ventana en LIBS permite la aparición del termino TRELBS (Radziemski et al., 1983).

Sin embargo, hoy día, su empleo se ha disminuido desde que la detección mediante ventana temporal ha llegado a ser más común en LIBS. La detección de

ventana, usando IPAD, ICCD o CCD, proporciona el control de no sólo del tiempo de retraso, sino también del tiempo de integración de la señal después de que la detección comienza, la llamada ventana de tiempo de integración, mejorando la señal analítica. Esto también permite hacer un promedio de múltiples espectros para una serie de pulsos láser, un espectro para cada pulso de láser, para compensar variaciones de pulso-a-pulso, un problema frecuente en LIBS (Carranza and Hahn, 2002). El tiempo de retardo es controlado por la electrónica presente en los dispositivos de detección o por un generador de retardo (Yamasaki et al., 1995). En ambos casos, el tiempo de conteo de retraso es iniciado por un pulso de disparo generado por la fuente láser o por un detector adicional, como un fotodiodo rápido, preparado para detectar la radiación láser, o la formación inicial plasma (Galbács et al., 2005). Además de proporcionar la adquisición de espectros de emisión, las cámaras CCD también han sido usadas en aplicaciones de LIBS para capturar la imagen del plasma o de la muestra, para monitorear la formación plasma, o para ajustar la posición de la muestra y la alineación óptica (Galbács et al., 2005). Los estudios de la evolución temporal del plasma y el pulso láser también son realizados usando fotodiodos rápidos y PMT conectados a osciloscopios, mientras la emisión acústica asociada con el proceso de ablación láser puede ser medida usando micrófonos conectados a un osciloscopio<sup>81</sup> o, en un sistema más económico, una tarjeta de sonido estándar de computadora (Palanco et al., 2003).

La variación de la emisión acústica como una función de la energía del láser puede ser usada para calcular el umbral de energía de ablación o el mínimo de energía necesario para empezar el proceso de ablación para una muestra dada. Por su parte, dispositivos en base a fotodiodos también han sido utilizados para detectar la radiación láser, para determinar la energía del pulso láser, aunque esto es hecho más frecuentemente por medio de sensores de energía como los medidores de energía piroeléctricos (Galbács et al., 2005).

Avances recientes en Tecnologías PDA y CCD han introducido nuevos dispositivos con gran potencial para ser empleados en sistemas de detección LIBS, como el geiger PDA (GPDA), el bombardeo de electrones CCD (EBCCD) y la multiplicación de electrones en CCD (Myers et al., 2003). El fotodiodo geiger es un fotodiodo operado en polarización inversa usando un voltaje por encima del voltaje de ruptura de la unión p-n (la cual es mucho menor que el voltaje necesitado para la operación de un PMT), resultando en una alta ganancia de señal interna por el impacto de ionización sin ninguna amplificación adicional externa. En relación al CCD, el GPDA puede también detectar eventos de fotones solos; presentando una menor señal oscura, pero también un menor rango dinámico. Por su parte, el EBCCD es una especie de ICCD, cuyo reforzador también emplea un fotocátodo, pero no usa un MCP. Los fotones entrantes son convertidos a electrones por el fotocátodo, los cuales son acelerados por un voltaje hasta 8000 V (aplicado entre el fotocátodo y el CCD). Las cámaras EBCCD presentan alta detección, sin la pérdida de resolución relacionada con el empleo del MCP, pero con capacidades muy reducidas de detección de ventana, debido a que la conmutación rápida del alto voltaje no es posible en menos de 10 s.

## 5 Instrumentos comerciales

Debido a los avances recientes en la tecnología relacionada con la instrumentación LIBS, el interés en aplicaciones de LIBS, y la definición de algunas limitaciones de la técnica LIBS, en comparación con otras técnicas de espectroscopia atómica bien establecidas, sobre todo en términos de detección y repetitividad, sólo hasta hace muy poco se cuenta con instrumentos LIBS modernos disponibles comercialmente. Incluso hoy día, en la mayor parte de las aplicaciones prácticas, todavía se emplean instrumentos hechos por laboratorios, desarrollados con componentes adquiridos separadamente. Aquí, presentaremos algunas opciones de instrumentos comerciales LIBS, de varios fabricantes, encontrados en la Internet, comparando sus datos específicos.

Ocean Optics (Dunedin USA) vende el espectrómetro LIBSELITE. Está compuesto de una fuente láser, la cual es un láser de Nd:YAG a 1064 nm con una duración de pulso de 4 ns y un pulso de energía de 90 o de 200 mJ (seleccionable en la compra) con controlador de foco para ajustar el diámetro del haz de ablación de 20 a 1200  $\mu\text{m}$ ; una cámara para contener la muestra, una cámara de alta resolución y una plataforma X-Y que permite posicionar con precisión la muestra, un puerto para la salida del gas de purga y un espectrómetro de 7 canales, cada canal conteniendo un espectrógrafo de rejilla asociado a un CCD lineal con 2048 pixeles, cubriendo un rango espectral de 200 a 980 nm con resolución de 0.1 nm. El sistema de detección de ventana puede ser ajustar tiempos de retardo de -121 a 135  $\mu\text{s}$  en relación con el pulso láser, con una resolución de 500 ns.

LLA Instruments (Berlín, Alemania) produce el espectrómetro de análisis de plasma láser LIPAN 3001. Este emplea una fuente de láser de Nd:YAG a 1064 nm, con una duración de pulso de 6 ns, una repetición de pulso de 10 Hz; y un espectrómetro con un espectrógrafo de Echelle, cubriendo un rango espectral de 200 a 780 nm con cámara ICCD de 1024 x 1024 pixeles. El tiempo de retraso de la cámara ICCD puede ser definido con una resolución de 20 ns. El fabricante también proporciona los modelos LIPAN 3002, un instrumento portátil que emplea, en vez de la cámara de muestra convencional del modelo LIPAN 3001, una cabeza de medición para conducir la radiación láser y recoger la emisión plasma, facilitando la integración con procesos industriales; y LIPAN 3010, que contiene un microscopio y una plataforma X-Y integrada en la cámara de la muestra, proporcionando un posicionamiento exacto de la muestra y microanálisis.

XRF Scientific (Osborne Park, Australia) oferta el espectrómetro "Spectrolaser 1000HR". Este contiene fuente de láser de Nd:YAG a 1064 nm con energías de pulso de 90, 200 o 300 mJ (controlado por el usuario); una cámara para la muestra con un motor de pasos que mueve una plataforma lineal para la exploración de la muestra y una entrada para purgar el gas. Posee un espectrómetro de 4 canales, cada canal con un sintonizador Czerny espectrógrafo de rejilla y CCD lineal, cubriendo un rango espectral de 190 a 950 nm con resolución de 0.09 nm. La detección de ventana puede ser con tiempos de retardo de -2 a 15  $\mu\text{s}$  en relación con el pulso láser, con una resolución de 80 ns. Este fabricante también proporciona un modelo de bajo costo, llamado Spectrolaser 1000S, el cual emplea sólo un espectrómetro

de cubriendo un rango limitado de longitudes de onda (seleccionable al comprarlo), con un ancho típico de 50 a 100 nm y resolución de hasta 0.1 nm; y el Spectrolaser Target, el cual emplea una cámara de alta resolución y un motor a pasos que controla una plataforma X-Y-Z, permitiendo el posicionamiento exacto de la muestra y el microanálisis, además de un láser de Nd:YAG con emisión en 355 nm.

Las empresas StellarNet (Oldsmar, EE. UU) y Kigre (Hilton la Cabeza, EE. UU) venden el espectrómetro Porta-LIBS-2000. Este tiene un láser de microchip de Nd:YAG a 1064 nm como la fuente de excitación, con una duración de pulso de 4 ns, una energía de pulso de 25 mJ y una relación de repetición de pulso de 1 Hz; y un espectrómetro modular que contiene hasta 8 canales (escogido en la compra y expandible posteriormente), cada canal con un espectrógrafo de rejilla y un CCD lineal con 2048 pixeles, cubriendo un rango espectral de 100 nm para cada canal con resolución de 0.1 nm. Los sitios web de los fabricantes no proporcionan la información del tiempo de la detección de ventana. Para una configuración de bajo costo, hay espectrómetros de canales que cubren un rango espectral de 200 nm cada uno con la mitad de resolución.

Avantes (Eerbeek, Países Bajos) produce el espectrómetro AvaLIBS 185. Este tiene un fuente láser de Nd:YAG a 1064 nm, con una energía de pulso de hasta 50 mJ y una relación de repetición de pulso de hasta 30 Hz, con un controlador de foco para ajustar el diámetro del punto de ablación y un espectrómetro que contiene hasta 7 canales (escogido en la compra), cada canal con una espectrógrafo de rejilla y un CCD lineal con 2048 pixeles, cubriendo un rango espectral de 100 nm para cada canal con una resolución de 0.1 nm. La detección de ventana es realizada con resolución de 42 ns en tiempo de retardo.

Entre los instrumentos comerciales descritos aquí, el LIPAN es el único que hace el empleo de un espectrógrafo Echelle y un ICCD bidimensional. Es por eso que este presenta la resolución más alta, la resolución de tiempo de retardo más baja y, probablemente, la detección más alta. Por otra parte, presenta la cobertura espectral más baja, lo que puede ser debido al rango limitado de respuesta espectral del reforzador. Todos los otros instrumentos emplean espectrógrafos de múltiple rejilla convencional acoplados a CCD lineales para disminuir los costos del espectrómetro, manteniendo la resolución espectral razonable. Entre ellos, aunque todos presenten resoluciones similares, el Porta-LIBS ostenta la cobertura espectral más alta, pero usando el espectrómetro con el número más alto de canales, el Spectrolaser emplea el CCD con el número más alto de pixeles, ya que esto presenta una cobertura grande espectral con la misma resolución que usa un espectrómetro con sólo 4 canales, y el AvaLIBS tiene la resolución de tiempo de retardo más bajo.

Para proporcionar la exploración de superficie y el microanálisis, el LIBS-ELITE, EL LIPAN y el Spectrolaser tienen plataformas de movimiento con alta precisión y controlada por computadora, el LIPAN (Koujelev et al., 2010) y el Spectrolaser pueden usar el tercer armónico de radiación de láser, para ablación UV, conduciendo a una mejor resolución espacial. Además, el LIPAN puede ser integrado más fácilmente en procesos industriales haciendo uso del cabezal de medición mientras el Porta-LIBS es el único que es realmente portátil, tomando ventaja de usar un láser de microchip, siendo capaz de ser operado con una batería de 12 volts.

## 6 Aplicaciones

Debido a su enorme diversidad, una relación pormenorizada de las aplicaciones de LIBS que se han llevado a cabo hasta hoy, exigiría un trabajo mucho más extenso, fuera de las posibilidades de esta revisión. Un vistazo a la literatura indica que, debido a su potencial para manejar muestras en forma sólida, líquida y gaseosa (incluyendo aerosoles), LIBS ha sido aplicado tanto para propósito cualitativos como cuantitativos en una multitud de materiales de interés en muchas áreas. Algunos de estos usos son únicos para LIBS y aprovechan de los atributos intrínsecos de la técnica, como su capacidad de microanálisis, posibilidad de análisis remotos y la naturaleza cuasi no destructiva.

Campos tan diversos como la ciencia de materiales, la electrónica, la arqueología, la medicina clínica y la forense, los alimentos, los polímeros y muchos más, han servido para demostrar las posibilidades del LIBS. El mínimo daño a la muestra, la posibilidad de analizar casi cualquier material y su portabilidad constituyen una tentación para atacar prácticamente cualquier problema de análisis composicional que se nos pueda ocurrir. Por las razones anteriores, es muy posible que, a pesar de ser una técnica analítica relativamente reciente, LIBS haya incursionado con una amplitud de aplicaciones mayor que cualquier otra.

## 7 Conclusiones

La técnica LIBS ha encontrado un lugar en la espectroscopia. Los avances fundamentales parecen estar centrados en los siguientes aspectos: el análisis en tiempo real, el hecho de no necesitar preparación previa de la muestra, la posibilidad de hacer el análisis en prácticamente cualquier material y, sobre todo, una portabilidad y robustez que facilitan el análisis de campo.

Sin embargo, hasta el momento, los límites de detección y la precisión de LIBS no son tan buenos como los de espectrografía de arco/chispa y mucho peores cuando se comparan con ICPOES Y AAS. Una desventaja adicional podría ser la falta de representatividad de un muestro muy localizado respecto a la composición real de la muestra en su totalidad.

Es razonable esperar que esas limitaciones disminuyan progresivamente. Por ejemplo, recientemente, una técnica de inyección de flujo ha sido acoplada a LIBS (FI-LIBS) para concentrar el aluminio en muestras líquidas. Esto puede ser hecho mediante una extracción líquida-sólida y el esquema de concentración y la característica multielemental de LIBS facilitará el empleo de reactivos no selectivos. Sin embargo, puede ser que las mejoras aumenten la complejidad del método y pongan en peligro una de las características principales de la técnica: su empleo directo sobre una muestra sin preparación.

Más aún, la reproducibilidad de las señales de LIBS obtenidas por láseres comunes que producen pulsos de duración de aproximadamente 5 ns no es tan buena como la que se obtiene con otras técnicas.

Las desviaciones típicas estándar para una señal obtenida después de hacer un promedio de muchos pulsos en una superficie lisa y homogénea están en la rango del 2 a 10%. Se espera una mejora cuando *láseres más rápidos* (como los de femtosegundos) lleguen a ser comunes y accesibles y la naturaleza térmica estocástica del proceso de ablación producido por pulsos láser de nanosegundos sea substituida por un proceso puramente fotónico. Sin embargo, el costo de tales dispositivos debe disminuirse y su robustez debe ser aumentada antes de que su aplicación pueda ser competitiva.

Sin embargo, la desventaja de LIBS en cuanto a representatividad de la muestra de bulto, es convertida a una de sus grandes ventajas cuando el objetivo es el microanálisis. El análisis con resolución espacial de pocos micrómetros y resolución de profundidad también de esta orden de magnitud, son características únicas de LIBS y seguramente define uno de sus usos más prometedores. Hasta el momento no hay ningún equivalente para LIBS en cuanto al microanálisis de superficies metálicas y no metálicas y perfiles de profundidad.

Por ello, seguramente en el futuro próximo muchos esfuerzos se dedicarán al desarrollo de microanálisis por LIBS. El carácter cuasi no destructivo (como mínimo, no causa ningún daño perceptible al ojo humano) permite su empleo sobre piezas de arte, objetos arqueológicos y joyería con más versatilidad que la fluorescencia de rayos X, que tiene límites de detección similares. Las mejoras de métodos sin calibración LIBS harán la técnica aún más poderosa para el empleo en el campo.

La fácil transportación de los sistemas LIBS indica que la técnica para análisis de campo en muestras de interés ambiental, permitirá trazar mapas de áreas críticas, que pueden ser contaminadas por agentes contaminadores orgánicos o inorgánicos. En esta área, el desarrollo de instrumentación de bajo costo seguramente jugará el papel más relevante en un futuro próximo. El área agrícola seguramente también podría hacer uso de la instrumentación portátil.

El análisis remoto es otra área que será ocupada por LIBS sin que existan rivales de consideración. La capacidad de un sistema LIBS para la generación, la captura y medición de una señal producida en una muestra ubicada a más de 50 m es única entre las técnicas analíticas espectroscópicas elementales. La seguridad militar, el hogar, el análisis de materiales peligrosos o en sitios peligrosos y en áreas ambientales proporcionará muchos usos interesantes para esta técnica. El caso extremo de este tipo de aplicaciones sería el análisis en el espacio. Existe un proyecto de la NASA de colocar un instrumento LIBS sobre un vehículo espacial para explorar Marte (Cremers and Radziemski, 2006a).

No hay duda que la investigación sobre LIBS seguirá creciendo en una manera exponencial en los próximos años, que el conocimiento acumulado en los centros de investigación será transferido a las empresas para obtener nuevos instrumentos comerciales que, en la práctica serán los responsables de popularizar la técnica. Iniciativas recientes de estandarizar la nomenclatura LIBS y parámetros relevantes instrumentales son acciones que señalan en la dirección de una técnica madura que seguramente jugará un papel relevante en la química analítica en el futuro cercano.



## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT, por el apoyo recibido a través del proyecto "Desarrollo de un espectrómetro de plasma inducido por láser para la determinación de contaminación con metales pesados".

## Bibliografía

1. A. Alfier, S. Barison, T. Danieli, L. Giudicotti, C. Pagura, R. Pasqualotto, Review of Scientific Instruments 79 (2008).
2. V.I. Babushok, F.C. De Lucia Jr, J.L. Gottfried, C.A. Munson, A.W. Miziolek, Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy 61, 999-1014 (2006).
3. T.W. Barnard, M.I. Crockett, J.C. Ivaldi, P.L. Lundberg, Analytical Chemistry 65, 1225-1230 (1993).
4. O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, F. Vidal, T.W. Johnston, S. Laville, B. Le Droff, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60, 905-914 (2005).
5. M., Baudelet, M., Boueri, J. Yu, S.S. Mao, V. Piscitelli, X. Mao, R.E. Russo, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62, 1329-1334 (2007).
6. M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J. P. Wolf, T. Amodeo, E. Fajafon, P. Laloi, Applied Physics Letters 88 (2006a).
7. M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J. P. Wolf, T. Amodeo, E. Fralafon, P. Laloi, Journal of Applied Physics 99 (2006b).
8. H.E. Bauer, F. Leis, K. Niemax, Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy 53, 1815-1825 (1998).
9. D. Bleiner, Z. Chen, D. Autrique, A. Bogaerts, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 21, 910-921 (2006).
10. D. Body, B. L. Chadwick, Review of Scientific Instruments 72, 1625-1629 (2001).
11. B. Braun, F. X. Kärtner, G. Zhang, M. Moser, U. Keller, Optics Letters 22, 381-383 (1997).
12. R. L. Byer, IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics 6, 911-930 (2000).
13. L. M. Cabañan, J.J. Laserna, Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy 53, 723-730 (1998).
14. L. M. Cabañan, D. Romero, C. C. Garcia, J. M. Baena, J. J. Laserna, Analytical and Bioanalytical Chemistry 372, 352-359 (2002).
15. J. F. Carranza, D. W. Hahn, Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy 57, 779-790 (2002).
16. B. C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Applied Spectroscopy 52, 649-657 (1998).
17. A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, R. Barbini, R. Fantoni, A. Palucci, F. Colao, S. Ribezzo, H. J. L. Van Der Steen, Appl. Phys. B 63, 185-190 (1995).



18. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 57, 1219-1234 (2002).
19. D. A. Cremers, M. H. Ebinger, D. D. Breshears, P. J. Unkefer, S. A. Kammerdiener, M. J. Ferris, K. M. Catlett, J. R. Brown, *Journal of Environmental Quality* 30, 2202-2206 (2001).
20. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Analytical Chemistry* 55, 1252-1256 (1983).
21. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. London: John Wiley and Sons, (2000a).
22. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*. London: John Wiley and Sons, p. 43 (2006b).
23. B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tannermann, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 63, 109-115 (1997).
24. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Casavola, G. Colonna, O. De Pascale, M. Capitelli, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385, 303-311 (2006).
25. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 59, 1431-1438 (2004).
26. A. J. Demaria, D. A. Stetser, H. Heynau, *Appl. Phys. Lett.* 8, 174-176 (1966).
27. M. Ducreux-Zappa, J. M. Mermet, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 51, 333-341 (1996).
28. A. Einstein, *Phys. Z.* 18, 121-128 (1917).
29. T. Flores, L. Ponce, M. Arronte, E. de Posada, *Optics and Lasers in Engineering* 47, 578-583 (2009).
30. R. L. Fork, C. V. Shank, R. T. Yen, *Applied Physics Letters* 41, 223-225 (1982).
31. L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 60, 1186-1201 (2005).
32. L. Fornarini, V. Spizzichino, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385, 272-280 (2006).
33. L. Fulbert, J. Marty, B. Ferrand, E. Molva, in; *Conf. Lasers Electro-Optics*. Tech. Dig. 15, 176 (1995).
34. G. Galbacs, V. Budavari, Z. Geretovszky, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20, 974-980 (2005).
35. C. C. Garcia, M. Corral, J. M. Vadillo, J. J. Laserna, *Applied Spectroscopy* 54, 1027-1031 (2000).
36. C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 59, 975-986 (2004).
37. C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J. L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 60, 265-276 (2005).
38. J. M. Gomba, C. D'Angelo, D. Bertuccelli, G. Bertuccelli, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 56, 695-705 (2001).
39. I. B. Gornushkin, K. Amponsah-Manager, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner, *Applied Spectroscopy* 58, 762-769 (2004a).
40. I. B. Gornushkin, A. Y. Kazakov, N. Omenetto, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 59, 401-418 (2004b).
41. C. Haisch, U. Panne, R. Niessner, *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy* 53, 1657-1667 (1998).

42. H. J. Häkkinen, J. E. I. Korppi-Tommola, *Analytical Chemistry* 70, 4724-4729 (1998).
43. J. M. Harnly, R. E. Fields, *Applied Spectroscopy* 51 (1997).
44. G. R. Harrison, *J. Opt. Soc. Am.* 39, 522-528 (1949).
45. G. R. Harrison, J. E. Archner, J. Camus, *J. Opt. Soc. Am.* 42, 706-712 (1952).
46. L. Hiddemann, J. Uebbing, A. Ciocan, O. Dessenne, K. Niemax, *Analytica Chimica Acta* 283, 152-159 (1993).
47. F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk, C. Becker, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 56, 933-945 (2001).
48. J. S. Huang, C. B. Ke, L. S. Huang, K. C. Lin, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 57, 35-48 (2002).
49. N. Idris, S. Terai, T. J. Lie, H. Kurniawan, T. Kobayashi, T. Maruyama, K. Kagawa, *Applied Spectroscopy* 59, 115-120 (2005).
50. J. Janesick, G. Putnam, *Developments and Applications of High-Performance CCD and CMOS Imaging Arrays*, pp. 263-300 (2003).
51. U. Keller, *Nature* 424, 831-838 (2003).
52. J. Kleinbauer, R. Knappe, R. Wallenstein, *Topics Appl. Phys* 96, 9-17 (2004).
53. A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, M. J. Ferris, *Applied Spectroscopy* 54, 331-340 (2000).
54. A. Koujelev, M. Sabsabi, V. Motto-Ros, S. Laville, S. L. Lui, *Planetary and Space Science* 58, 682-690 (2010).
55. W. F. Krupke, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* 6, 1287-1296 (2000).
56. A. Kuwako, Y. Uchida, K. Maeda, *Applied Optics* 42, 6052-6056 (2003).
57. B. Le Drogoff, M. Chaker, J. Margot, M. Sabsabi, O. Barthélémy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, *Applied Spectroscopy* 58, 122-129 (2004a).
58. B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston, O. Barthélémy, *Plasma Sources Science and Technology* 13, 223-230 (2004b).
59. P. Lindblom, *Analytica Chimica Acta* 380, 353-361 (1999).
60. K. M. Lo, N. H. Cheung, *Applied Spectroscopy* 56, 682-688 (2002).
61. T. H. Maiman, *Nature* 187, 493-494 (1960).
62. X. L. Mao, W. T. Chan, M. A. Shannon, R. E. Russo, *Journal of Applied Physics* 74, 4915-4922 (1993).
63. V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenröder, *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy* 55, 1771-1785 (2000).
64. M. Z. Martin, M. D. Cheng, R. C. Martin, *Aerosol Science and Technology* 31, 409-421 (1999).
65. D. Menut, P. Fichet, J. L. Lacour, A. Rivoallan, P. Mauchien, *Applied Optics* 42, 6063-6071 (2003).
66. R. A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (2000).
67. K. Minamida, T. Toshimitu, R. Yamada, T. Kawamoto, *Nippon Steel Technical Report*, 30-34 (1990).

68. R. A. Multari, D. A. Cremers, *IEEE Transactions on Plasma Science* 24, 39-40 (1996).
69. R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers, M. J. Ferris, *Applied Spectroscopy* 50, 1483-1499 (1996).
70. R. Myers, A. M. Karger, D. W. Hahn, *Applied Optics* 42, 6072-6077 (2003).
71. R. E. Neuhauser, B. Ferstl, C. Haisch, U. Panne, R. Niessner, *Review of Scientific Instruments* 70, 3519-3522 (1999).
72. R. Noll, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385, 214-218 (2006).
73. R. Noll, V. Sturm, Ü. Aydin, D. Eilers, C. Gehlen, M. Hhne, A. Lamott, J. Makowe, J. Vrenegor, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63, 1159-1166 (2008).
74. S. Palanco, A. Alises, J. Cuñat, J. Baena, J. J. Laserna, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 933-938 (2003).
75. S. Palanco, J. J. Laserna, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15, 1321-1327 (2000).
76. C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, F. B. Gonzaga, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 18, 463-512 (2007).
77. F. M. Pennebaker, D. A. Jones, C. A. Gresham, R. H. Williams, R. E. Simon, M. F. Schappert, M. B. Denton, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 821-827 (1998).
78. E. H. Piepmeier, H. V. Malmstadt, *Analytical Chemistry* 41, 700-707 (1969).
79. L. J. Radziemski, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 57, 1109-1113 (2002).
80. L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers, N. M. Hoffman, *Analytical Chemistry* 55, 1246-1252 (1983).
81. G. W. Rieger, M. Taschuk, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Applied Spectroscopy* 56, 689-698 (2002).
82. G. W. Rieger, M. Taschuk, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 58, 497-510 (2003).
83. D. Romero, J. J. Laserna, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 55, 1241-1248 (2000).
84. E. F. Runge, R. W. Minck, F. R. Bryan, *Spectrochimica Acta* 20, 733-736 (1964).
85. D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Trends in Analytical Chemistry* 17, 453-461 (1998).
86. R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. S. Mao, *Talanta* 57, 425-451 (2002).
87. R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, J. Gonzalez, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19, 1084-1089 (2004).
88. M. Sabsabi, V. Detalle, L. St-Onge, in: *ICALEO 2003 - 22nd International Congress on Applications of Laser and Electro-Optics, Congress Proceedings, Jacksonville, FL.* (2003).
89. M. Sabsabi, R. Héon, L. St-Onge, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 1211-1216 (2005a).
90. C. A. Sacchi, *J. Opt. Soc. Am. B* 8, 337-345 (1991).

91. R. Sattmann, I. Mönch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziapostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, R. Miguel, *Applied Spectroscopy* 52, 456-461 (1998).
92. J. Scaffidi, W. Pearman, J. C. Carter, S. M. Angel, *Applied Spectroscopy* 60, 65-71 (2006).
93. R. H. Scott, A. Strasheim, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 25 (1970).
94. H. Schittenhelm, G. Callies, P. Berger, H. Hügel, *Applied Surface Science* 109-110, 493-497 (1997).
95. J. B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, *Analytical Chemistry* 78, 1462-1469 (2006).
96. J. Sneddon, Y. I. Lee, *Analytical Letters* 32, 2143-2162 (1999).
97. K. Song, Y. I. Lee, J. Sneddon, *Applied Spectroscopy Reviews* 32, 183-235 (1997).
98. Song, K., Lee, Y.I., Sneddon, J., *Applied Spectroscopy Reviews* 37, 89-117 (2002).
99. L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 57, 121-135 (2002a).
100. L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E. B. Vadas, *Spectrochim. Acta, Part B* 57, 1131-1140 (2002b).
101. L. St-Onge, M. Sabsabi, P. Cielo, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12, 997-1004 (1997).
102. D. N. Stratis, K. L. Eland, J. C. Carter, S. J. Tomlinson, S. M. Angel, *Applied Spectroscopy* 55, 999-1004 (2001).
103. K. Takaharu, S. Hiroya, S. Koichi, M. Katsusuke, *Japanesepat.* JP62-85847 (1987).
104. K. Tomiyasu, *IEEE J. Quantum Elect* 1, 144 (1965).
105. C. D. Tran, *Analytical Chemistry* 64 (1992).
106. J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax, *Applied Spectroscopy* 45, 1419-1423 (1991).
107. J. M. Vadillo, J. M. Fernández Romero, C. Rodríguez, J. J. Laserna, *Surface and Interface Analysis* 27, 1009-1015 (1999).
108. P. Wang, S. H. Zhou, K. K. Lee, Y. C. Chen, *Optics Communications* 114, 439-441 (1995).
109. G. M. Weyl, *Laser-Induced Plasmas and Applications* (1989).
110. K. Yamakawa, C. P. J. Barty, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* 6, 658-675 (2000).
111. K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, L. E. Foster, M. P. Davies, R. D. Harris, *Applied Spectroscopy* 59, 1082-1097 (2005).
112. K. Yamasaki, A. Tanaka, T. Kimura, O. Kajimoto, *Review of Scientific Instruments* 66, 4395-4396 (1995).
113. J. J. Zayhowski, *Conference Proceedings - Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting-LEOS*, pp. 463-464 (1997a).
114. J. J. Zayhowski, *Covering the spectrum with passively Q-switched Nd:YAG microchip laser systems*. Baltimore, MD, USA, pp. 463-464 (1997b).

115. J. J. Zayhowski, *Optical Materials* 11, 255-267 (1999).
116. J. J. Zayhowski, *Journal of Alloys and Compounds* 303-304, 393-400 (2000).
117. Y. B. Zel'dovich, Y. P. Raizer, *Sov. Phys. JETP* 20, 772-780 (1965).



# Corrección cuántica a la contribución electrónica intrabandas a la respuesta electromagnética no lineal del grafeno en la región de los THz.

C. Rodríguez Castellanos, M. T. Pérez-Maldonado

## Abstract

### Quantum correction for the intraband electronic contribution to the nonlinear electromagnetic response of graphene in the THz range

The electronic states of graphene in the presence of harmonic and uniform electric field are studied through the solution of the Dirac equation for massless fermions within the strong field limit. The appearance of a dynamic gap is discussed and the quantum correction to the nonlinear response is calculated by describing intraband processes with the help of the Boltzmann equation in the absence of collisions.

## 1 Introducción

La dinámica de los electrones en los estados de baja energía del grafeno simula la de un gas bidimensional de fermiones relativistas sin masa, que se describen por una ecuación de Dirac donde la velocidad de la luz es reemplazada por  $v_F \approx 10^6$  m/s y su comportamiento es muy diferente al de los electrones masivos no relativistas descritos por la ecuación de Schrödinger. En consecuencia, el grafeno posee propiedades electrónicas únicas, que le conceden un gran potencial como material electrónico y optoelectrónico [1-5].

Dada la alta velocidad de los electrones y la fuerte absorción de la radiación, del infrarrojo al visible, se espera una respuesta electromagnética fuertemente no lineal para intensidades moderadas del campo aplicado. Se ha predicho teóricamente [6] que en el grafeno intrínseco, los procesos multifotónicos modifican sensiblemente la amplitud del término lineal de la densidad de corriente, destruyéndose la conduc-

---

Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba. e-mail: crc@fisica.uh.cu, mt-perez@fisica.uh.cu

tancia universal de alta frecuencia para campos en el orden de  $10^3 \text{V/cm}$ , y se genera un armónico de orden tres, que puede resultar dominante para frecuencias de unos pocos THz.

Cuando se inyectan electrones (huecos) al grafeno y el nivel del Fermi  $\mu = \hbar v_F \sqrt{\pi n}$  se desplaza hacia la banda de conducción (valencia), la contribución dominante a la corriente para  $\hbar\omega < \max(\mu, kT)$  proviene de las transiciones intrabandas, que dan lugar a una superposición de armónicos de orden impar, cuya amplitud decae lentamente al aumentar el orden [7-9]. Se ha predicho también la aparición de un gap dinámico en el espectro de cuasienergías y un fuerte comportamiento no lineal de la corriente para valores moderados del campo eléctrico [10]. El método empleado en estos trabajos se basa en la solución de la ecuación de Boltzmann sin colisiones, utilizando para la corriente, la expresión cuasi clásica [7-9] o una expresión obtenida de la solución aproximada de la ecuación de Dirac [10].

En el presente trabajo se investigan los estados electrónicos del grafeno en presencia de un campo eléctrico armónico y uniforme mediante la solución de la ecuación de Dirac para fermiones sin masa en el límite de campo fuerte. Se discute la aparición de un gap dinámico y se calcula la corrección cuántica a la respuesta no lineal de corriente, en el marco de la descripción de los procesos intrabandas con ayuda de la ecuación de Boltzmann sin colisiones.

## 2 Modelo y resultados

Sea una monocapa de grafeno contenida en el plano Oxy bajo la acción de un campo eléctrico armónico y uniforme  $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{e}_x \cos \omega t$ . La ecuación de Dirac para el espinor  $\Psi(x, y, t)$  que describe a un electrón en la proximidad de uno de los puntos de Dirac, K ó K', admite soluciones del tipo:

$$\Psi_{\mathbf{p}}(x, y, t) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y) \right] \{ G_{\mathbf{p}}(\omega t) u_{\mathbf{p}} + F_{\mathbf{p}}(\omega t) v_{\mathbf{p}} \} \quad (1)$$

Donde los espinores ortonormales  $u_{\mathbf{p}}$  y  $v_{\mathbf{p}}$  corresponden a las soluciones con helicidad  $\pm 1$  y las funciones escalares  $G_{\mathbf{p}}$  y  $F_{\mathbf{p}}$  satisfacen las ecuaciones:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\tau^2} + (\varepsilon^2 + 2\xi^2) - 2\xi^2 \left( \cos 2\tau + \frac{i}{\xi} \cos \theta_{\mathbf{p}} \cos \tau + \frac{2\varepsilon}{\xi} \cos \theta_{\mathbf{p}} \sin \tau \right) \right\} \begin{pmatrix} G_{\mathbf{p}} \\ F_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} - 2\xi \sin \theta_{\mathbf{p}} \cos \tau \begin{pmatrix} F_{\mathbf{p}} \\ -G_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = 0 \quad (2)$$

En (2),  $\theta_{\mathbf{p}} = \arctan(p_y/p_x)$  y  $\varepsilon = v_F p / \hbar\omega$ , mientras que  $\xi = eE_0 v_F / 2\hbar\omega^2$  es proporcional al número de fotones absorbidos en un ciclo del campo externo. Como consecuencia del alto valor de  $v_F$ , los valores de  $\xi$  son grandes, incluso para intensidades moderadas del campo eléctrico y muy altas frecuencias. Para un campo de

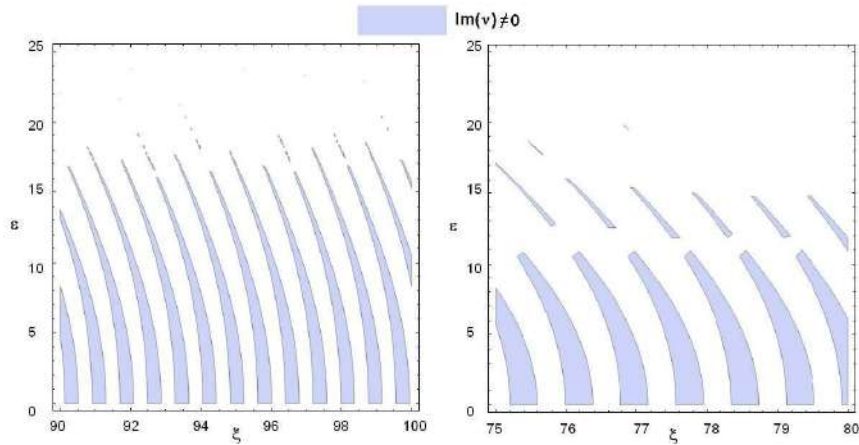


amplitud 0,05 V/cm y frecuencia 1 THz, se tiene  $\xi \approx 10$ . En el límite de campo fuerte  $\xi \gg 1$  las ecuaciones (2) se desacoplan y resultan idénticas:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\tau^2} + (\varepsilon^2 + 2\xi^2) - 2\xi^2 \cos 2\tau \right\} \begin{pmatrix} G_p \\ F_p \end{pmatrix} = 0 \quad (3)$$

La ecuación (3) es una ecuación de Mathieu [11] con  $a = \varepsilon^2 + 2\xi^2$  y  $q = \xi^2$ , la cual admite soluciones periódicas para ciertos valores propios del parámetro  $a = a_0 < b_1 < a_1 < b_2 < a_2 < \dots < b_r < a_r < \dots$ . Cuando  $a$  es diferente de  $a_r(q), b_r(q)$  existen soluciones de Floquet con cuasienergía  $\hbar\omega\nu$ :

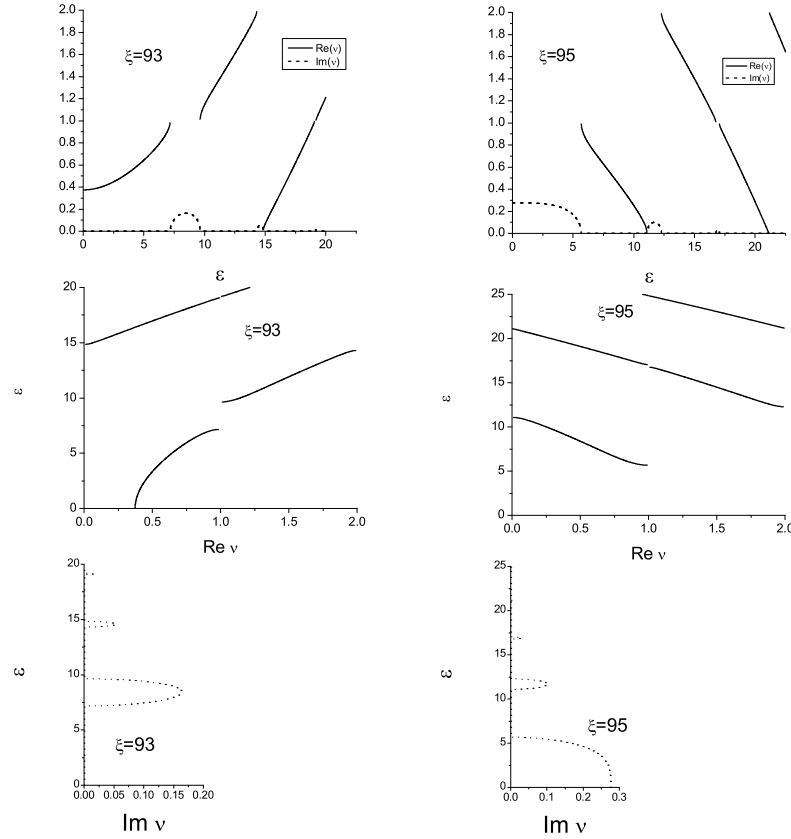
$$G_p(\omega t) = \exp(-i\nu\omega t) P_\nu(\varepsilon^2 + 2\xi^2, \xi^2; \omega t) \quad (4)$$



**Fig. 1** Diagrama de fases en el plano  $\varepsilon - \xi$ . Las regiones sombreadas corresponden a valores prohibidos de  $\varepsilon$ .

donde  $P_\nu(a, q; \tau)$  tiene período  $\pi$ . En los intervalos  $a_r < a < b_{r+1}$  el exponente característico  $\nu$  (cuasienergía en unidades de  $\hbar\omega$ ) es real y puede tomarse  $0 \leq \nu < 2$ . En cambio, para  $b_r < a < a_r$ ,  $\nu$  es complejo y no existen soluciones estables de (3). De esta manera, para cualquier valor de  $\xi$  se alternan intervalos de valores de  $\varepsilon$  que corresponden a soluciones estables e inestables, formando una sucesión de bandas permitidas y prohibidas ("gaps"), como se aprecia en el diagrama de fases de la figura 1. Estos "gaps" se refieren a valores prohibidos de  $\varepsilon$ , y no de las cuasienergías, que alcanzan todos los valores posibles.

De particular interés es la existencia de un gap en los puntos de Dirac  $\varepsilon = 0$ , que se asocia a la eventual aparición de masa para los electrones (huecos) y la consiguiente modificación de su comportamiento en presencia de barreras de potencial [12,13]. No obstante, en presencia de un campo variable la relación energía-



**Fig. 2** Cuasienergía en unidades de  $\hbar\omega$  vs  $\varepsilon$  para  $\xi = 93, 95$ . Se evidencia la existencia de bandas prohibidas cuando la parte imaginaria (línea discontinua) es diferente de cero.

momentum y la definición de masa efectiva pierden sentido, por lo que no queda claro si estos gaps en los puntos de Dirac modifican las propiedades de tunelaje de los electrones, lo cual debe ser verificado directamente. Los valores de  $\xi$  para los cuales existe un intervalo prohibido de valores  $0 < \varepsilon < \varepsilon_G^{(r)}(\xi)$  cumplen la condición  $b_r(\xi^2) < 2\xi^2 < a_r(\xi^2)$ , de manera que el menor valor del campo eléctrico para el cual se induce un gap en los puntos de Dirac se determina de la condición  $2\xi^2 = b_1(\xi^2)$ , de donde resulta  $\xi_1 = 0,57359$ . A partir de aquí, cada vez que  $2\xi^2 = b_r(\xi^2)$  aparecerá en  $\varepsilon = 0$  un gap de magnitud  $\varepsilon_G^{(r)}(\xi) = \sqrt{a_r(\xi^2) - 2\xi^2}$ , que desaparece cuando  $2\xi^2 = a_r(\xi^2)$ . El ancho de la banda prohibida es máximo cuando  $2\xi^2 = b_r(\xi^2)$  y este valor máximo crece como  $\xi^{0.446}$ . La dependencia de las cuasienergías con los parámetros  $\varepsilon$  y  $\xi$  se aprecia en la figura 2.

Sea ahora la ecuación de Boltzmann sin colisiones :

$$\frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} - e\mathbf{E}_0 \exp(\eta t) \cos \omega t \frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{p}} = 0; \quad \eta \rightarrow 0+ \quad (5)$$

$$f(\mathbf{p}, -\infty) = f_0(p) = \frac{1}{\exp(\beta(v_F p - \mu)) + 1} \longrightarrow \vartheta(\mu - v_F p) \text{ para } \beta \rightarrow \infty \quad (6)$$

cuya solución es:

$$f(\mathbf{p}, t) = f_0(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(t)|); \quad \mathbf{p}_0(t) = -\frac{e\mathbf{E}_0 \exp(\eta t)}{\omega} \sin \omega t \quad (7)$$

Las condiciones de campo fuerte ( $\xi \gg 1$ ), predominio de las transiciones interbandas ( $\hbar\omega < 2\mu$ ) y ausencia de colisiones ( $\omega > 2\pi v_F/\lambda$ ) pueden ser satisfechas simultáneamente en condiciones típicas de transporte balístico submicrónico con recorrido libre medio  $\lambda \sim 0.1 \mu\text{m}$ , densidad de portadores  $n \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , frecuencias del orden de los THz e intensidades de campo moderadas  $E_0 \sim 1 \text{ V/cm}$ .

La densidad lineal de corriente eléctrica viene dada por:

$$\mathbf{j}(t) = \frac{4}{S} \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{J}(\mathbf{p}, t) f_0(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(t)|) \quad (8)$$

donde  $\mathbf{J}(\mathbf{p}, t) = -ev_F \int \int dx dy \Psi_{\mathbf{p}}^\dagger(x, y, t) \boldsymbol{\sigma} \Psi_{\mathbf{p}}(x, y, t)$ .

Para  $T = 0 \text{ K}$  y  $\xi \gg 1$ , sustituyendo (1) y (4) en (8) y tomando el límite  $S \rightarrow \infty$  se obtiene:

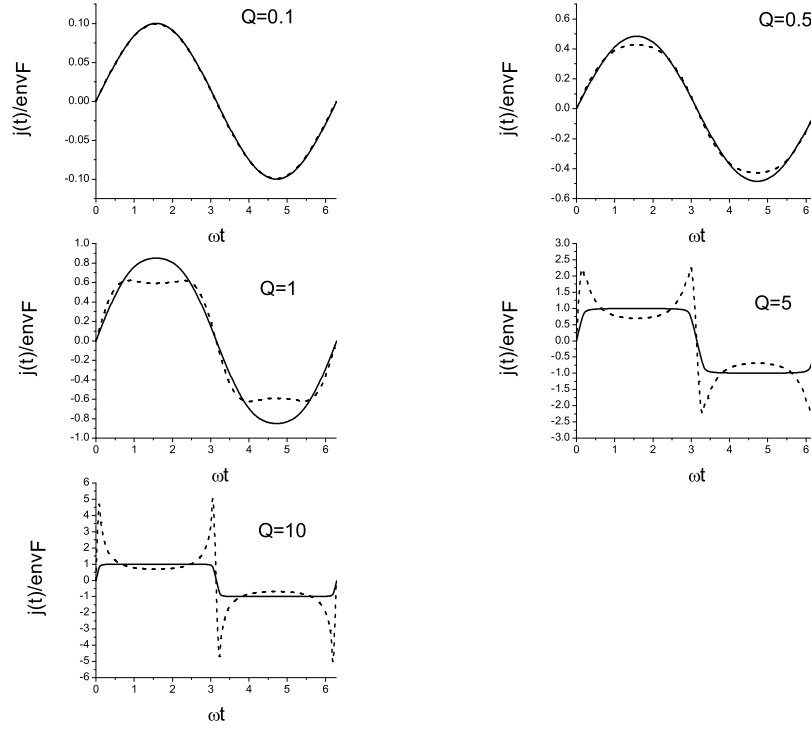
$$J(t) = J(t) = \frac{1}{\pi Q} \int_{|1-Q|}^{1+|Q|} dx \left( 2 |P_V(\varepsilon_F^2 x^2 + 2\xi^2, \xi^2; \omega t)|^2 - 1 \right) \sqrt{4Q^2 x^2 - (x^2 + Q^2 - 1)^2} \quad (9)$$

donde  $\varepsilon_F = \frac{\mu}{\hbar\omega}$ ,  $J(t) = \frac{j(t)}{-env_F}$  y  $Q(t) = \frac{2\xi}{\varepsilon_F} \sin \omega t$ .

La expresión (9) se diferencia de la aproximación clásica de la referencia [7] por la presencia en el integrando del término  $|P_V(\varepsilon_F^2 x^2 + 2\xi^2, \xi^2; \omega t)|^2$ . Para los valores de  $\varepsilon$  situados en una banda prohibida, el integrando debe tomarse igual a cero. Para que haya localización dinámica, la integral (9) debe anularse para todo  $t$ , lo cual requiere que todo el intervalo  $[\varepsilon_F - 2\xi, \varepsilon_F + 2\xi]$  esté contenido en un gap, algo imposible para los valores considerados de los parámetros del problema. Es fácil demostrar que el desarrollo de Fourier solo contiene armónicos impares:

$$J(t) = \sum_{l=0}^{\infty} J_l \sin[(2l+1)\omega t] \quad (10)$$

La figura 3 muestra la comparación de la evaluación numérica de (9) con los resultados semiclásicos [7] para diferentes valores del parámetro  $Q_{F_0}$  utilizado en la referencia [7]. Para  $n \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  resulta:



**Fig. 3** Densidad de corriente. Comparación entre los resultados cuánticos (línea discontinua) calculados a partir de la fórmula (9) y el comportamiento semiclásico reportado en [7] para diferentes valores del parámetro  $Q_{F_0}$ .

$$Q_{F_0} = \frac{2\xi}{\varepsilon_F} = \frac{eE_0}{\hbar\omega\sqrt{\pi n}} \approx 12.93 \frac{E_0(\text{V/cm})}{f(\text{THz})} \quad (11)$$

La corriente calculada es no lineal en un amplio intervalo de frecuencias e intensidades de campo. Para  $Q > 1$  se obtienen desviaciones significativas con respecto al comportamiento semiclásico.

## Bibliografía

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I.V. Gregorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
2. A. K. Geim, *Science* 324, 1530 (2009).
3. M. I. Katsnelson, *Materials Today* 10, 20 (2007).

4. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
5. T. Ando, *NPG Asia Mater.* 1, 17 (2009).
6. A. R. Wright, X. G. Xu, J. C. Cao, C. Zhang, *App. Phys. Lett.* 95, 072101 (2009).
7. S. A. Mikhailov, *Eur. Phys. Lett.* 79, 27002 (2007).
8. S. A. Mikhailov, *Physica E* 40, 2620 (2008).
9. S. A. Mikhailov, *Microelectronics Journal* 40, 712 (2009).
10. F. J. López-Rodríguez, G. G. Naumis, *Phys. Rev. B* 78, 201406(R) (2008).
11. *Handbook of Mathematical Functions*, eds. M. Abramowitz, I. Stegun, USDOC-NBS, Applied Mathematical Series N. 55 (1964).
12. K. Novoselov, *Nature Materials* 6, 720 (2007).
13. L. Benfatto, E. Cappelluti, *Phys. Rev. B* 78, 115434 (2008).



# On the fractality of elementary excitations in sequences following DNA nucleotide bases ordering

R. Pérez-Álvarez, M. E. Mora-Ramos, L. M. Gaggero-Sager

## Abstract

In a general manner we write down the recurrence relation for the population of the different letters in a quasiregular sequence in terms of the so-called characteristic matrix (CM). In the limit as the generation becomes infinite we obtain that the Golden Ratio is an eigenvalue of the CM. The components of the corresponding eigenvector are the proportions in which the different letters enter in the sequence. With these results we study the similarities between DNA-basis sequences and the quasiregular sequences -mainly the Rudin-Shapiro one-, which have been claimed by some authors within the last few years. In order to clarify the point we have calculated the spectrum of electromagnetic TE modes in several dielectric heterostructures made of porous silicon layers following a number of distinct sequences of the DNA-nucleotide-basis. The main conclusion of our study is that, at least with the parameters (layer widths and refractive indices) used in this numerical experiment, no clear fractal behavior have been found in the spectrum. However, similar experiments in the Rudin-Shapiro sequence show fractality. These results indicates that we must be cautious in comparing these two sequences, and in particular in using the Rudin-Shapiro sequences to modelling the DNA behavior.

## 1 Introduction

In the latter years, the study of the so-called quasiregular heterostructures (QH) has consolidated [1]-[7]. This is just another line of study within the more general subject of multilayer systems (quantum wells, superlattices, etc.) [8]-[12]. The QH consist of a sequence of layers that is built according certain substitution rule. The resulting one is not properly a periodic system, but a precise sequencing algorithm

---

Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Facultad de Ciencias. Ave. Universidad 1001, Cuernavaca, Morelos, Mexico. e-mail: rpa@uaem.mx

for the layer distribution can be readily identified. Among the most studied quasiregular sequences (QS) we find the Fibonacci, the Thue-Morse, the Rudin-Shapiro sequence and so on. The Fibonacci sequence, for instance, is obtained with the use of the substitution rule

$$\begin{aligned}\xi_F(A) &= AB \\ \xi_F(B) &= A .\end{aligned}\tag{1}$$

One of the most interesting features of these structures is that many of the elementary excitations occurring in them have a singular continuous spectrum. Under quite general conditions this property has been proven for several of the existing QSs; but it is not valid in the case of the Rudin-Shapiro system [1, 6, 7]. This kind of spectrum is different to that observed for quantum wells, which is a discrete one, or to that seen in the case of superlattices –in the form of minibands.

Among the mathematical elements that has been of usefulness for the description of the QS we can mention the Characteristic Matrix (CM), the letter proportions as well as the so-called "golden ratio".

The CM is such a matrix that in its  $i$ -th row and  $j$ -th column has an element which is a non-negative integer. This integer is equal to the number of appearances of the  $j$ -th letter in the  $i$ -th substitution rule. In simple cases this procedure can generate periodic sequences. An example of this is the one that follows;

$$\begin{aligned}\xi_{per}(A) &= AB \\ \xi_{per}(B) &= AB .\end{aligned}\tag{2}$$

with CM given by

$$\mathbf{M}_{per} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} .\tag{3}$$

However, non-periodic sequences can also be obtained. An emblematic case is that of the Fibonacci sequence ( $\xi_{Fib}(A) = AB$ ,  $\xi_{Fib}(B) = A$ ):

$$\mathbf{M}_F = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} .\tag{4}$$

This matrix representation follows the description initially reported in ref. [13]. Indeed, other different descriptions are also possible. We can mention among them the projection from a higher order periodic structure [14], and the method of progressive and regressive recurrences [15].



One of the goals of the present work is to show that it is possible to extract –in a simple way– from the CM the information on the Golden Ratio and the proportions in which a given letter appears in the QS.

On the other hand, in the few recent years some authors have claimed the existence of some relationship or similarities between the DNA sequences and the man-made quasiregular heterostructures [16, 17]. This connection is in a certain sense not trivial because the latter have intriguing properties. One of them is the fractal dimension of the spectrum of the elementary excitations propagating along the structure. Meanwhile, no similar property has been so far reported in DNA sequences.

The fractal dimensions of the spectra have been analyzed in several quasiregular heterostructures orderings. As a few examples, the following can be mentioned: Fibonacci, Thue-Morse, Rudin-Shapiro, etc. [18, 1, 19]. For some of them, mathematicians have proved useful theorems (see, for example, [6, 7]), but, for the time being, these exact results are limited to the so-called elementary single excitations; i.e., excitations obeying a master equation which is isomorphic with the onedimensional Schrödinger equation. Among these isomorphic excitations one finds transversal horizontal elastic modes, transversal horizontal optical modes, electromagnetic TE and TM modes, etc. However, numerical experiments performed for non-isomorphic excitations reveal that the key point of the fractal character of the spectra would be the geometric ordering, and not necessarily the complexity of the master equation [18].

This *status quo* has led us to perform the numerical experiment that is described below. In this experiment, certain arbitrarily chosen DNA sequence has been mimed by a heterostructure with a few thousands of dielectric active layers disposed in the same ordering of the DNA nucleotide base pairs. Then, the spectrum of excitations in a class of problem isomorphic with the 1D Schrödinger equation –the propagation of TE light propagation modes– has been obtained and its dimensions  $D(q)$  calculated.

Section 2 presents the main properties of the characteristic matrix. In Section 3 we give some elementary examples on these properties. The frequencies of *letters*, nucleotides indeed, in some DNA examples, and its possible relation with the present discussion are presented in Section 4. In Section 5 the calculation of the spectrum is outlined. Section 6 is devoted to describe in general terms the calculation of the dimension  $D(q)$ . In section 7 we present the main numerical results. Finally some conclusions are formulated.

## 2 Recurrence relations for letter populations

Let us name as  $F_n^{(i)}$  the amount of letters of the type  $i$  that appear in the  $n$ -th generation of the sequence. That is, the generation resulting of the application of the generation rules by  $n$  times. Then, it is a fact that there exists the following recurrence relation between these quantities:

$$F_{n+1}^{(i)} = \sum_j M_{ji} F_n^{(j)}. \quad (5)$$

Now, we divide both sides of the equation by the population of a –arbitrarily chosen– specific letter; the  $k$ -th, for example. As a result, we have

$$\frac{F_{n+1}^{(i)}}{F_n^{(k)}} = \sum_j M_{ji} \frac{F_n^{(j)}}{F_n^{(k)}}. \quad (6)$$

Let us introduce at this point the quantities

$$\begin{aligned} \tau_n^{(i)} &= \frac{F_{n+1}^{(i)}}{F_n^{(i)}} \\ f_n^{jk} &= \frac{F_n^{(j)}}{F_n^{(k)}}. \end{aligned} \quad (7)$$

The first is a relationship between the populations of the letter  $i$  in the  $n$ -generation and the next. The second one is the proportion of each letter with respect to one of them, all in the  $n$ -th generation. In this case we take the as a reference the  $k$ -th letter. Besides, we define the limits of these quantities for very large generation order in the form

$$\begin{aligned} \tau^{(i)} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \tau_n^{(i)} \\ f^{jk} &= \lim_{n \rightarrow \infty} f_n^{jk}. \end{aligned} \quad (8)$$

The first of the two previous quantities is the golden ratio. The second is simply the proportion between the letters in the sequence. With these notations, the relation of recurrence connecting the letter populations in two successive generations, for  $n \rightarrow \infty$ , reads;

$$\sum_j [M_{ji} - \tau^{(j)} \delta_{ij}] f^{jk} = 0. \quad (9)$$

Here it is found the first interesting result of the present analysis: the golden ratio is the right eigenvalue of the transpose of the CM. In other words, it is the left eigenvalue of the CM. Additionally, the corresponding eigenvector gives the relative populations of the distinct letters in the sequence. They are no other than the components of the vector.

It is clearly noticed that

$$\tau_n^j = f_{n+1}^{jk} f_n^{ki} \tau_n^k, \quad (10)$$

and, therefore, all letters have the same golden ratio in the sequence; that is, in the generation of infinite-order. The proof given leads us to conclude that the golden ratio is an eigenvalue of the CM; but the opposite is not true, because there are eigenvalues of the CM that can not be interpreted as a golden ratio between the letter populations.

### 3 Some illustrating examples

The case of the Fibonacci sequence is eloquent by itself. The eigenvalues of the CM are

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1 - \sqrt{5}}{2} \\ \tau = \lambda_2 &= \frac{1 + \sqrt{5}}{2}, \end{aligned} \quad (11)$$

whereas the eigenvector that gives the letter proportions is

$$\mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} \tau \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

The second eigenvector has components  $1$  y  $-\tau$ .

The QS of Thue-Morse, period doubling, circular, binary non-Pisot, ternary non-Pisot, and even the more complicated Rudin-Shapiro, are examples of the convenience and simplicity of this form of calculating the golden ratio and letter proportions in comparison with the more traditional ones which often consist of lengthy –and costly– algebraic manipulations based on the recurrence relations. In these cases, like in the Fibonacci structure, there is just one eigenvector having all its components positive. Hence, it is the only one that can be interpreted as that containing the proportions of the different letters.

A rather odd example is the sequence

$$\begin{aligned} \xi(A) &= B \\ \xi(B) &= BBB, \end{aligned} \quad (13)$$

with the CM

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

The strange aspect in this sequence is that letter A will not appear. The eigenvalues and eigenvectors are, respectively:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 0 ; \mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} -3 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \lambda_2 &= 3 ; \mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} .\end{aligned}\quad (15)$$

This result that the golden ratio of the letter B is equal to 3. It is possible to assign the same golden ratio to the letter A, and the proportion between As and Bs is one to zero.

Even more strange is the QS with substitution rules

$$\begin{aligned}\xi(A) &= A \\ \xi(B) &= ABB ,\end{aligned}\quad (16)$$

with CM

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} ,\quad (17)$$

and

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \tau^{(1)} = 1 ; \mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \lambda_2 &= \tau^{(2)} = 2 ; \mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} .\end{aligned}\quad (18)$$

The interpretation is trivial. If the seed of the sequence is the letter A, or any word containing only As,  $\tau^{(1)}$  is the golden ratio of all the letters and the eigenvector  $\mathbf{v}_1$  gives the relation between the number of As and the number of letters B. If the seed of the sequence contains only letters B, or both letters combined, the second eigenvalue and its corresponding eigenvector will then contain the same information.

The recurrence relation between two successive generations is the same whatever the seed or initial word may be. It is not necessary to strictly speak about a canonical string. But this does not implies that whatever the seed is we will obtain the same golden ratio, as it was shown above.

#### 4 Proportions of letters (nucleotide bases) in 12 different DNA chains

In the Table 1 there are shown the proportions of letters (nucleotide bases) for 12 different arbitrarily chosen DNA sequences [20]. It is clearly seen that all but the number 5 have proportions that do not agree with that of the Rudin-Shapiro quasiregular structure, which is a four-letter sequence obtained via the substitution rules  $\xi(A) = AC$ ,  $\xi(B) = DC$ ,  $\xi(C) = AB$ ,  $\xi(D) = DB$ . The mentioned discrepancy is one of the reasons why we do not consider the Rudin-Shapiro QS as an useful tool to simulate the properties of DNA chains.

	A	G	T	C
R-S	0.25	0.25	0.25	0.25
1	0.11	0.36	0.34	0.19
2	0.21	0.22	0.31	0.27
3	0.18	0.29	0.34	0.20
4	0.19	0.37	0.18	0.26
5	0.24	0.26	0.25	0.25
6	0.20	0.31	0.28	0.21
7	0.15	0.32	0.40	0.13
8	0.21	0.30	0.29	0.21
9	0.28	0.24	0.33	0.15
10	0.32	0.18	0.17	0.33
11	0.30	0.21	0.25	0.24
12	0.26	0.20	0.20	0.33

**Table 1** Proportions of letters (nucleotide bases) in 12 different DNA chains taken from ref. [20].

On the other hand, the equations (9) provide us with relations from which –in principle– we might have the CM if we know the letter proportions. Let us assume, for instance, that there are four letters and that for all  $j$  and  $k$ ,  $f^{jk} = 1$ . It is possible to run a numerical proof and error procedure in a computer: we put randomly chosen non-negative integer values for the matrix elements  $M_{ji}$ . Then from one of the equations we calculate  $\tau$ , and verify if the remaining equations are satisfied or not. If they do not, we discard those  $M_{ji}$  and choose another set. For the example of reference we find without problem the CM of the Rudin-Shapiro QS. Nonetheless, there are other matrices that fulfill the equations with the four-letter proportions shown in Table 1. We have, for instance,

$$\mathbf{M}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

$$\mathbf{M}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (20)$$

$$\mathbf{M}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (21)$$

$\vdots$

In the example we have limited ourselves to the values 0, 1, and 2 for the matrix elements. If we allow the value of 3, some other matrices that satisfy the required conditions are obtained. There still left to check whether these matrices are equivalent or not. After conserving only the non-equivalent ones it is needed to confirm if the QS generated through the selected CM coincides with the chain of nucleotide bases for a given finite generation. Until now, the results in this direction have been negative.

## 5 Transfer matrix approach to the calculation of the spectrum of multilayer structures

We are dealing with a scalar field  $\Psi(z)$  governed by a second order differential equation isomorphic with 1D Schrödinger equation.  $z$  is the cartesian coordinate along the structure. When we consider the 3D character of the problem a  $(x, y)$  free field  $\Psi(x, y, z) = \Psi(z) \exp[i(k_x x + k_y y)]$  appears, but at the present approach this is irrelevant.

In order to describe these modes we introduce a transfer matrix (TM) as the matrix transferring the values of the field and its derivative from one point to another, i.e.

$$\begin{pmatrix} \Psi(z) \\ \Psi'(z) \end{pmatrix} = \mathbf{M}(z, z_0) \cdot \begin{pmatrix} \Psi(z_0) \\ \Psi'(z_0) \end{pmatrix}. \quad (22)$$

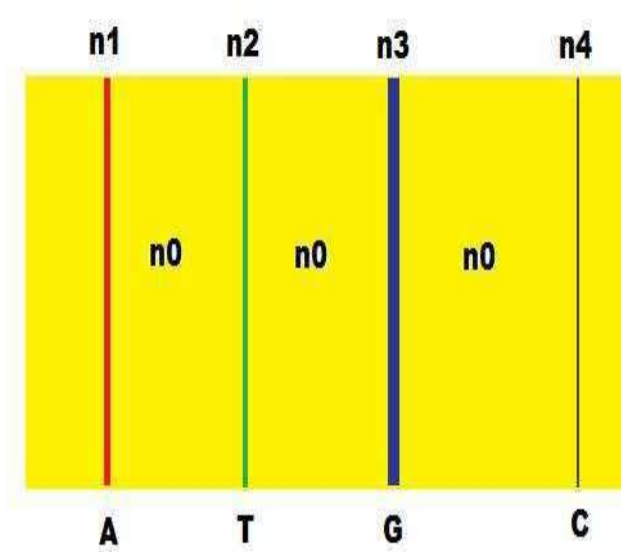
Following accepted habits, we use letter  $\mathbf{M}$  for both the characteristic matrix (see Section 1) and the transfer matrix (present Section). In any case, the context indicates us which one we are talking about.

In [21, 22] many properties can be found on this TM, some other similar magnitudes, and the related Green Function. In particular the secular problem for obtain-

ing the spectrum can be easily written. We address the reader to the cited references [21, 22] for details.

refractive index	distances (nm)
$n_A=2.1$	$d_{A\ell}=145$ $d_{Ar}=270$
$n_T=1.7$	$d_{T\ell}=120$ $d_{Tr}=250$
$n_G=1.9$	$d_{G\ell}=130$ $d_{Gr}=220$
$n_C=1.5$	$d_{C\ell}=100$ $d_{Cr}=200$

**Table 2** Refractive index  $n$  of the different delta peaks together with the block layer width for the four different layers of the calculated structure. The host refractive index is  $n_0 = 1.3$



**Fig. 1** A typical 4-block, delta-like building profile for a DNA-mimicked dielectric heterostructure.  $n_i$  labels indicate refractive indices.

## 6 Fractal dimension $D(q)$

Strange sets appear in many domains of mathematics and physics and in order to characterize them different concepts and procedures have been introduced and studied. We have calculated the so called *fractal dimension*  $D(q)$ . Let  $\{E_i\}$ , with  $i = 1, 2, \dots, N_E$  be the set of points on the real axis representing the eigenvalues. Consider the interval -or set of intervals- occupied by the spectrum, define elementary intervals -1D boxes- of size  $\varepsilon$  and cover the entire interval -or set of intervals- with  $N(\varepsilon)$  boxes of size  $\varepsilon$ . Let  $q$  be a continuous parameter ranging from  $-\infty$  to  $+\infty$  and  $p_j$  the fraction of points in box  $j$ . The *generalised information of order  $q$*  is defined as (see the book by Rasband [23], p. 199)

$$I(\varepsilon, q) = \frac{1}{1-q} \log \sum_{j=1}^{N(\varepsilon)} p_j^q, \quad (23)$$

and from this the *generalised box-counting dimension*

$$D(q) = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{I(\varepsilon, q)}{\log[\varepsilon]}. \quad (24)$$

Some properties of this definition and practical aspects of the evaluation and interpretation of  $D(q)$  can be found in Refs. [1, 19, 23, 24].

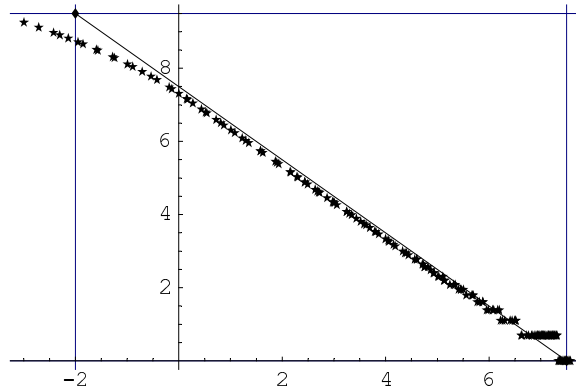
## 7 Numerical results

The particular system to which we are applying this mathematical formalism is a dielectric heterostructure made of a porous silicon host material with refractive index  $n_0$  in which dielectric delta-like layers of the same material are inserted following the ordering of the DNA sequence. That is, four other different refractive indices participate, belonging to the constituent elements. The structure is designed in such a way that we can attach to each of these elements a block of the  $n_0$  material having the delta layer inserted (this one having an index given by  $n = n_l$ , where  $l$  labels the nucleotide bases  $A, T, G, C$ ). Then, those elements are arranged according to the chosen sequence. The result is then seen as a non-regular one-dimensional array of dielectric delta layers [25, 26].

The sequence of the layers in the structure follows the ordering of a DNA fraction of the human hemoglobine gen [20]. Then, we have calculated the spectrum of a 2100 layers with zero field at the ends. A set of more than 16,000 eigenvalues have been collected. The input parameters such as the values of the refractive indices (all compatible with different levels of porosity [26]), and the distances between delta layers are displayed in Table 2. Two cases that differ in the layers's widths are con-

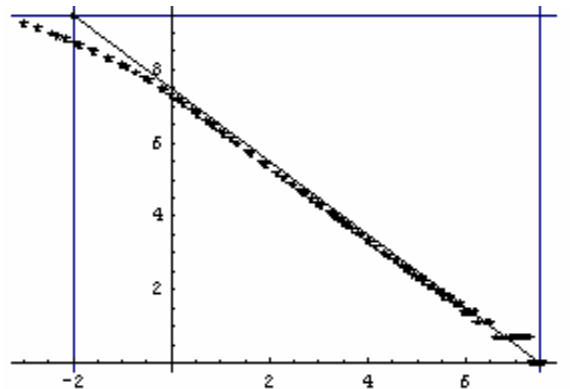


sidered. The indexes  $\ell$  and  $r$  indicate that distances are between the delta layer and the left and right edges of the corresponding block, respectively. The delta layers are not block-centered, although they might be. This is not an aspect of crucial incidence. Furthermore, we must emphasize that the particular values of the parameters entering the calculation does not influence in principle a so qualitative character of the spectrum as its dimensionality.



**Fig. 2** Information vs the log of the box size for  $q = 0$ . As a guide of eyes the line with slope -1 is shown.

The information  $I$  for different values of  $q$  parameter ranging from -5 to 40 has been plotted against the log of the box size  $\varepsilon$ . The slope of the scaled part gives the value  $D(q) = 1$  for all values of  $q$ . However a two-slopes picture appears to be possible. Figures 2 and 3 demonstrate the kind of situation we encounter.



**Fig. 3** Information vs the log of the box size for  $q = 40$ . As a guide of eyes the line with slope -1 is shown.

## 8 Conclusions

We have shown that the process of diagonalization of the characteristic matrix allows to obtain in a simple and direct way the golden ration of any quasiregular sequence. In addition, the proportions in which the different letters are present in the sequence was obtained as well. Even in the case of non-primitive quasiregular sequences, our method proves to be correct still, and the second and third examples developed in this work can vouch for it. This apparently insubstantial interpretation of the eigenvalues and eigenvectors of the CM might have a significant importance in applications. This is because it tells us the amount of each material contained in the system, and consequently what would be its cost in raw materials. In references [27, 28] they can be seen some other concrete cases of the subject proven here.

We have also calculated the electromagnetic modes in a non-regular heterostructure miming DNA sequence in human hemoglobine. Our results indicate that, at least in the analyzed DNA sequence, no similarities can be sustained as the dimension of the spectrum is equal to one for all value of the  $q$  parameter. However, some peculiarities of the box-counting curves indicate that the research must continue in this direction. In particular, a two-slopes situation could be indicating that the spectrum is more complicate than expected.

Our results suggest that the comparison of DNA sequences with the so called Rudin-Shapiro sequence [16] is unjustified, as the latter is known to have a fractal character of the elementary excitations [1].

Some of the results here exposed have been partially reported previously (see Refs. [29, 30]).

## Acknowledgments

One of us (R. Pérez-Álvarez) acknowledges hospitality and colleagues of Havana University (Cuba), and F. García-Moliner, from Universitat Jaume I (Castelló, Spain), where the first ideas of this work have been elucidated. M.E. Mora-Ramos acknowledges support from Mexican CONACYT through grant 101777 (CB-2008).

## References

1. R. Pérez-Álvarez and F. García-Moliner, “*The spectrum of quasiregular heterostructures*”, invited chapter in “*Some Contemporary Problems of Condensed Matter Physics*”, Nova Science Publishers, ed. by S. Vlaev and M. Gaggero-Sager (2000), pp. 1-37.
2. E. Maciá and F. Domínguez-Adame, “*Electrons, phonons and excitons in low dimensional aperiodic systems*”, Madrid, Editorial Complutense (2000).

3. International Workshop on Aperiodic Crystals, March 11-20, 1986, Les Houches, France. Edited by D. Gratias and L. Michel. Journal de Physique, Tome 47, Colloque C3, supplément au No 7 (Juillet 1986).
4. E. Bombieri and J.E. Taylor, "Which distributions of matter diffract? An initial investigation", J. de Physique, Tome 47, Colloque C3, supplément au n° 7, C3-19-c3-28 (1986).
5. E. Bombieri and J.E. Taylor, "Quasicrystals, tilings and algebraic number theory; some preliminary connections", Contemporary Mathematics **64**, 241-264 (1987).
6. A. Bovier and J.M. Ghez, "Spectral properties of one-dimensional Schrödinger operators with potentials generated by substitutions", Commun. Math. Phys. **158**(1), 45-66 (1993).
7. A. Bovier and J.M. Ghez, "Remarks on the spectral properties of tight-binding and Kronig-Penney models with substitution sequences", J. Phys. A:Math. Gen. **28**:8, 2313-2324 (1995).
8. L. Esaki, "Advances in semiconductor superlattices, quantum wells and heterostructures", J. Physique, Colloque C5, supplément au No. 4, **45**, 3-21 (1984).
9. G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", Éditions de Physique, Paris (1989).
10. B. Vinter and C. Weisbuch, "Quantum Semiconductor Structures", Academic Press, San Diego (1991).
11. F. García-Moliner, R. Pérez-Alvarez, J. Fernández-Velicia and L. Chico Gómez, "Electrones y Fonones en Pozos Cuánticos", edited by Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Madrid, Spain (1994).
12. M.R. Geller, "Quantum phenomena in low-dimensional systems" <http://www.arXiv:cond-mat/0106256> (13 Jun 2001).
13. J.P. Lu, T. Odagaki and J. Birman, "Properties of one-dimensional quasilattices", Phys. Rev. **B33**:7, 4809-4817 (1986).
14. A.H. MacDonald, in "Interface, Quantum Wells and Superlattices", ed. by C.R. Leavens and R. Taylor, Plenum, New York (1987).
15. Y.Y. Wang and J.C. Maan, "Magnetic levels in quasiperiodic superlattices", Phys. Rev. **B40**:3, 1955-1958 (1989).
16. E.L. Albuquerque, M.S. Vasconcelos, M.L. Lyra and F.A.B.F. de Moura, "Nucleotide correlations and electronic transport of DNA sequences", Phys. Rev. **E71**, 021910 (2005).
17. S. Roche, D. Bicout, E. Maciá and E. Kats, "Long Range Correlations in DNA: Scaling Properties and Charge Transfer Efficiency", Phys. Rev. Lett. **91**, 228101 (2003).
18. R. Pérez-Alvarez, F. García-Moliner, C. Trallero-Giner and V.R. Velasco, "Polar optical modes in Fibonacci heterostructures", Journal of Raman Spectroscopy, **31**:5, 421-425 (2000).
19. V.R. Velasco, R. Pérez-Alvarez and F. García-Moliner, "Some properties of the elastic waves in quasiregular heterostructures", J. Phys.: Cond. Matt. **14**, 5933-5957 (2002).
20. See GeneBank in <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>
21. R. Pérez-Álvarez and F. García-Moliner, "Transfer Matrix, Green Function and related techniques: Tools for the study of multilayer heterostructures", ed. Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, Spain (2004).
22. M.E. Mora, R. Pérez-Álvarez and C. Sommers, "Transfer matrix in one dimensional problems", J. Physique **46**:7, 1021-1026 (1985).
23. S.N. Rasband, "Chaos dynamics of nonlinear systems", Wiley Professional Paperback Series (1997).
24. R. Pérez-Álvarez, F. García-Moliner and V. R. Velasco, "Some elementary questions in the theory of quasiperiodic heterostructures", J. of Phys.: Condens. Matter **13**, 3689-3698 (2001).
25. M.E. Mora-Ramos, V. Agarwal and J. A. Soto Urueta, "Propagation of light in quasiregular dielectric heterostructures with delta-like layers", Microelectronics Journal **36**, 413-415 (2005).
26. V. Agarwal and M.E. Mora-Ramos, "Optical characterization of polytype Fibonacci and ThueMorse quasiregular dielectric structures made of porous silicon multilayers", J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 3203-3211 (2007).

27. M. Kolar, B. Iochum and L. Raymond, “Structure factor of 1D systems (superlattices) based on two-letter substitution rules. I.  $\delta$  (Bragg) peaks”, J. Phys. A: Math. Gen. **26**:24, 7343-7366 (1993).
28. Y-y. Zhu and N-b. Ming, “Second-harmonic generation in a Fibonacci optical superlattice and the dispersive effect of the refractive index”, Phys. Rev. **B42**:6, 3676-3679 (1990).
29. R. Pérez-Álvarez, R. Betancourt Riera and W. Pardo Tamayo, “Matriz característica y razón áurea de sucesiones cuasirregulares”, Rev. Cub. Física **20**:2, 125-128 (2003).
30. R. Pérez-Álvarez, M.E. Mora-Ramos, and L.M. Gaggero-Sager, “Fractal dimensions of elementary excitations in heterostructures miming a DNA sequence”, PIERS Proceedings, 991-994, Hangzhou, China, March 24-28 (2008).

# Index

- absorption coefficient, 27
- acoustic filter, 70
- acoustic impedance, 70
- AIAs, 74
  
- bandgap, 28
- bands, 69
- Ben Daniel-Duke equation, 69
- Bloch functions (in sp.), 19
- boundary conditions, 71
  
- characteristic matrix, 123
- coeficiente de transmisión, 49
- cuasienergía, 117
  
- DNA, 123
- dynamical matrix, 72
  
- ecuación de Boltzmann, 118
- ecuación de Dirac, 115
- ecuación de Mathieu, 117
- ecuación de Riccati, 51
- ecuación de Ben Daniel-Duke, 69
- effective mass, 70
- elementary excitations, 125
- energy filter, 76
- envelope function approximation (in sp.), 16
- equation of Ben Daniel-Duke, 70
  
- Fibonacci, 124
- filters, 69
- form factor, 8
- fractal dimension, 132
- fractality, 123
  
- GaAs, 74
- gap dinámico, 116
  
- Gaussian potential, 69
- generalized eigenvalue problem (in sp.), 15
- geometrical model, 1
- golden ratio, 123
- grafeno, 115
- Green function, 130
  
- heterojunction, 29
- heterostructures, 123
  
- Kohn-Luttinger model (in sp.), 15
  
- laser ablation, 79
- laser induced breakdown spectroscopy, 79
- Layered structures, 69
  
- método de las funciones de fase, 50
- matriz de transferencia, 69
- metamaterial, 70
- metamaterials, 1
- multilayer structure, 74
  
- non-Pisot, 127
  
- omnidirectional optical mirrors, 70
- optical emission spectroscopy, 79
- optical filter, 70
- output voltage, 29
  
- passband, 69
- period-doubling, 127
- physical modeling, 1
- plane wave, 71
- plasma emission, 79
- porous silicon, 123
- propagation matrix, 72
  
- quantum efficiency, 27

- quantum transport (in sp.), 19
- quantum well (in sp. p. 17), 27
- quasiregular sequence, 123
  
- recombination, 27
- refractive index, 70
- resonant tunneling (in sp.), 17
- respuesta electromagnética no lineal, 115
- Rudin-Shapiro, 123
  
- solar cells, 27
- stopband, 69
- Sturm-Liouville problem (in sp.), 19
- superlattice, 27, 69
  
- superlattices, 69
  
- Thue-Morse, 124
- transfer matrix, 27, 69, 130
- transmitancia, 69
- transmittance, 69
- triangularization (in sp.), 15
- tunelaje, 49
- tunneling, 28
  
- virtual crystal approximation, 74
- visual environment, 1
  
- wave vector, 70