

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS

DINÂMICA EM FEMTOSSEGUNDOS DE  
PORTADORES FOTOEXCITADOS NA LIGA



**Por**

Leandro Hostalácio Freire de Andrade  
Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP

**Tese**

Submetida ao Instituto de Física  
Universidade Estadual de Campinas  
Como requerimento para a obtenção do título  
de Doutor em Física

Campinas, São Paulo, Brasil

1999

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Doutorado defendida pelo aluno Leandro Hostalácio Freire de Andrade e aprovada pela Comissão Julgadora.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

An24d

Andrade, Leandro Hostalácio Freire de  
Dinâmica em femtossegundos de portadores  
fotoexcitados na liga Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As / Leandro Hostalácio  
Freire de Andrade. -- Campinas, SP : [s.n.], 1999.

Orientador: Carlos Henrique de Brito Cruz.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Femtossegundos. 2. AGaAs 3. Semicondutores.  
I. Cruz, Carlos Henrique de Brito. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb  
Wataghin". III. Título.

**Instituto de Física "Gleb Wataghin"**  
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165  
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil  
Tel: (019) 788-5305  
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LEANDRO  
HOSTALÁCIO FREIRE DE ANDRADE APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO  
DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM  
03/02/99.

**COMISSÃO JULGADORA:**



Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (Orientador do Candidato) – IFGW



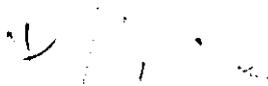
Prof. Dr. Lucio Hora Acioli – DF/UFPe



Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Júnior – IPEN-SP



Prof. Dr. Carlos Lenz César - IFGW



Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil - IFGW



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”  
Secretaria de Pós-Graduação

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de LEANDRO HOSTALÁCIO FREIRE DE ANDRADE, apresentada e aprovada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas, em 03 de fevereiro de 1999.

**COMISSÃO JULGADORA :**

- Prof. Carlos Henrique de Brito Cruz (Orientador do Candidato), IFGW/UNICAMP
- Prof. Carlos Lenz César, IFGW/UNICAMP
- Profa. Maria José Santos Pompeu Brasil, IFGW/UNICAMP
- Prof. Nilson Dias Vieira Junior (IPEN-SP)
- Prof. Lúcio Hora Acioli, DF/UFPe
- Prof. Luiz Carlos Kretly, (Suplente), FEE/UNICAMP
- Prof. Alvin Elliot Kiel, (Suplente), IFGW/UNICAMP



Universidade Estadual de Campinas

Resumo

DINÂMICA EM FEMTOSSEGUNDOS DE PORTADORES  
FOTOEXCITADOS NA LIGA  $Al_xGa_{1-x}As$

Estudamos a dinâmica de portadores em escala de tempo de femtossegundos em filmes de  $Al_xGa_{1-x}As$  para composições de Al nas quais a liga se encontra próxima à transição *gap* direto-*gap* indireto. A técnica utilizada foi a espectroscopia de excitação e prova, na qual o pulso de teste se trata de um contínuo cujo espectro cobre o *gap* das ligas estudadas e possui tipicamente 30 fs de duração. A transmissão diferencial para altas densidades de portadores fotoinjjetados na banda de condução adquire considerável complexidade e resulta de um delicado equilíbrio entre o enchimento de estados na banda e efeitos de blindagem e muitos-corpos tais como blindagem pelo plasma fotoexcitado e renormalização do *gap*. Nós observamos uma correlação entre a dinâmica dos portadores na banda de condução ( dinâmica intrabanda ) e a renormalização do *gap* da liga. Esta correlação relaciona-se à dinâmica ultra-rápida de redistribuição de portadores fotoexcitados entre os vales  $\Gamma$ , X e L da banda de condução.



Universidade Estadual de Campinas

Abstract

FEMTOSECOND CARRIER DYNAMICS OF PHOTOINJECTED CARRIERS  
IN THE  $Al_xGa_{1-x}As$  ALLOY

We have studied the femtosecond carrier dynamics in  $Al_xGa_{1-x}As$  thin films in the composition range near the  $\Gamma$ -X crossover. We carried pump and probe spectroscopy using 2 eV, 150 fs-250 fs pumping pulses derived from a copper vapor amplified colliding pulse mode-locked dye laser (CPM), and white light probing, typically with 30 fs pulses which cover in energie the band *gap* of the alloys. The results of the differential transmission for high density of photoinjected carriers in the alloy conduction band can not be interpreted in terms of occupation effects alone and results from a delicate balance between occupation effects, like band filling and screening and many-particle effects like band *gap* renormalization and plasma screening of the electron-hole interaction. Also we have observed a correlation between the intraband carrier dynamics and the renormalization of the alloy direct energy *gap*. This correlation is related to the ultrafast redistribution of the photoinjected carriers between the  $\Gamma$  and X, L valleys of the alloy conduction band.



## AGRADECIMENTOS:

- Ao Prof. Brito Cruz pela orientação paciente e persistente;
- Aos colegas de lab. Marcela, Ricardo, pelo bom ambiente de trabalho e companheirismo;
- Ao Prof. Lisandro e à Marcelo Hayashi pelos estudos de Raios-X;
- Ao Prof. Fernando Iikawa, pelas medidas de PI a 2 K;
- Ao Dr. Cesar Mendonça, pela ajuda na preparação química das amostras;
- Ao Sr. Luís Tarelho, IPEN-SP, pela ajuda nas medidas de absorção à baixas temperaturas;
- Aos colegas do IFGW pelo estimulante ambiente de colaboração ao longo deste trabalho;
- Ao Sr. José Aparecido pelo apoio técnico no Laboratório de Fenômenos Ultra-rápidos;
- À Simone da Secretaria de Fibras Óticas, e a Stela e Rose da Secretaria do Deq, pela presteza e eficiência na resolução dos problemas;
- Aos colegas e à direção do CDTN/CNEN pelo apoio na realização da etapa final deste trabalho.



# CONTEÚDO

<b>APÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
INTRODUÇÃO.....	1
Fenômenos ultra-rápidos em semicondutores .....	3
A liga $Al_xGa_{1-x}As$ próximo à transição <i>gap</i> direto - <i>gap</i> indireto .....	3
<b>APÍTULO II .....</b>	<b>12</b>
CARACTERIZAÇÃO DA LIGA .....	12
Amostras Estudadas.....	14
Amostras crescidas por MBE .....	14
Preparação das amostras .....	15
Análise por raio-X: determinação da composição .....	16
Amostras crescidas por MOCVD e LPE.....	21
Transmitância e Refletância dos filmes .....	23
Absorção e fotoluminescência à baixas temperaturas.....	30
Medidas de Fotoluminescência .....	36
Nossas curvas de calibração para a dependência dos <i>gaps</i> de energia com a composição.....	44
Camada Anti-Refletora .....	45
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>47</b>
MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ESPECTROSCOPIA RESOLVIDA NO TEMPO .....	47
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>56</b>
RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	56
Energia absorvida pelas amostras estudadas.....	56
Resultados para $x=0.42$ .....	61
Resultados para $x=0.43$ .....	65
Resultados para $x=0.45$ .....	69
Resultados para $x=0.48$ .....	72
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>75</b>
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	75
<i>Cenário para um semicondutor fotoexcitado</i> .....	75
Modelo para o coeficiente de absorção .....	77
<i>Efeitos de ocupação na transmitância diferencial</i> .....	79
Cálculo da dinâmica dos portadores fotoinjetados: equações de taxa.....	79
Cálculo das funções ocupação.....	84
Cálculo da Transmissão Diferencial .....	87
<i>Efeitos de muitos corpos nas propriedades óticas de semicondutores fotoexcitados</i> .....	91
Cálculo da renormalização do <i>gap</i> em semicondutores .....	93
A abordagem de Haug-Koch .....	95
A abordagem de Haug-Schmitt-Rink .....	100
A fórmula universal de Vashishta-Kalia .....	103
O trabalho de Kalt na liga $AlGaAs$ próximo à transição <i>gap</i> direto - <i>gap</i> indireto.....	105
Modelos para o CEF do semicondutor fotoexcitado .....	109
Cálculo do Coulomb Enhancement Factor do semicondutor não-excitado .....	110
Cálculo do Coulomb Enhancement Factor do semicondutor excitado.....	113
<i>Comparação dos resultados experimentais com o modelo completo para a transmissão diferencial</i> .....	129
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>145</b>



CONCLUSÕES.....	145
<b>APÊNDICE: LISTAGEM DO PROGRAMA USADO PARA O CÁLCULO DA TRANSMISSÃO DIFERENCIAL.....</b>	<b>148</b>
BIBLIOGRAFIA.....	160

CONCLUSÕES.....	145
<b>APÊNDICE: LISTAGEM DO PROGRAMA USADO PARA O CÁLCULO DA TRANSMISSÃO DIFERENCIAL.....</b>	<b>148</b>
BIBLIOGRAFIA.....	160



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-ESPALHAMENTO INTERVALES PRÓXIMO À TRANSIÇÃO <i>GAP</i> DIRETO – <i>GAP</i> INDIRETO. ....	5
FIGURA 2-ESTRUTURA DAS AMOSTRAS CRESCIDAS POR MBE.....	15
FIGURA 3-DADOS COLETADOS NA LITERATURA PARA A ENERGIA DOS <i>GAPS</i> DIRETO E INDIRETO À TEMPERATURA AMBIENTE. AS CURVAS PARA $EG(x)$ , <i>GAP</i> DIRETO SÃO AS DE MAIOR INCLINAÇÃO. ....	17
FIGURA 4-ESPECTRO DE RAIOS X DA AMOSTRA $Al_{0,37}Ga_{0,67}As_{150}$ (150 nm)/ $AlAs_{55}$ (55 nm)/GaAs. A LINHA CONTÍNUA SE REFERE AO CÁLCULO EFETUADO COM A “TEORIA DINÂMICA DE RAIOS-X” <sup>98</sup> ; E AS ESPESURAS INDICADAS FORAM AS USADAS NA SIMULAÇÃO.....	19
FIGURA 5-ESPECTRO DE RAIOS X DA AMOSTRA $Al_{0,43}Ga_{0,57}As_{180}$ (180 nm)/ $AlAs_{55}$ (55 nm)/GaAs JUNTAMENTE COM O ESPECTRO CALCULADO DE ACORDO COM A “TEORIA DINÂMICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X” <sup>98</sup> .....	20
FIGURA 6-ESPECTRO DE RAIOS X DA AMOSTRA $Al_{0,45}Ga_{0,55}As_{370}$ (370nm)/ $AlAs_{55}$ /GaAs, JUNTAMENTE COM O ESPECTRO CALCULADO DE ACORDO COM A “TEORIA DINÂMICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X” <sup>98</sup> .....	21
FIGURA 7-ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA (300 K) DOS 5 FILMES SELECIONADOS PARA ESTE TRABALHO. ....	22
FIGURA 8- ESPECTROS DE REFLETÂNCIA E TRANSMITÂNCIA DA AMOSTRA COM $x=0,37$ . ....	26
FIGURA 9- ESPECTROS DE REFLETÂNCIA E TRANSMITÂNCIA DA AMOSTRA COM $x=0,43$ . ....	28
FIGURA 10- ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA DA AMOSTRA $x = 0,45$ .....	29
FIGURA 11- ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA EXPERIMENTAIS PARA A AMOSTRA COM $x=0,43$ , JUNTAMENTE COM OS CÁLCULOS DESTAS PROPRIEDADES ÓTICAS BASEADOS NAS EQUAÇÕES (4)-(7). ....	30
FIGURA 12-ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA $x=0,37$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	31
FIGURA 13-ESPECTRO DE ABSORÇÃO À 15 K DAS 3 AMOSTRAS. ....	32
FIGURA 14-VARIAÇÃO DO <i>GAP</i> DIRETO DA LIGA A BAIXAS TEMPERATURAS NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO <i>GAP</i> DIRETO- <i>GAP</i> INDIRETO DE ACORDO COM ALGUNS AUTORES, JUNTAMENTE COM A NOSSA CALIBRAÇÃO. ....	34
FIGURA 15-DETERMINAÇÃO DO <i>GAP</i> À TEMPERATURA AMBIENTE À PARTIR DOS ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA À TEMPERATURA AMBIENTE. ....	36
FIGURA 16-ESPECTRO TÍPICO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DAS 3 AMOSTRAS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE AL À 2 K .....	37
FIGURA 17- ESPECTRO DE ABSORÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA DA AMOSTRA COM $x = 0,37$ À BAIXAS TEMPERATURAS. ....	39
FIGURA 18- ESPECTRO DE ABSORÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA DA AMOSTRA COM $x = 0,43$ , À BAIXAS TEMPERATURAS. ....	40
FIGURA 19-ESPECTRO DE ABSORÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA DA AMOSTRA COM $x = 0,45$ , À BAIXAS TEMPERATURAS. ....	41
FIGURA 20- ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DA AMOSTRA COM $x = 0,43$ EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE EXCITAÇÃO. ....	42
FIGURA 21-ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DA AMOSTRA COM $x = 0,45$ EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE EXCITAÇÃO. ....	43
FIGURA 22-CALIBRAÇÃO ENERGIA <i>VERSUS</i> COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE $Al_xGa_{1-x}As$ ESTUDADAS OBTIDA NESTE CAPÍTULO (EQUAÇÕES (11) E (12), 300 K ). ....	45
FIGURA 23. - <i>SETUP</i> EXPERIMENTAL .....	48
FIGURA 24-ESPECTRO DOS PULSOS DE EXCITAÇÃO E PROVA. ....	52
FIGURA 25-TAMANHO DO FEIXE DE BOMBEAMENTO NO FOCO DAS DUAS LENTES USADAS NOS EXPERIMENTOS. ....	53
FIGURA 26-AUTOCORRELAÇÃO DO PULSO “BRANCO” COMPRIMIDO NO TEMPO.....	54
FIGURA 27- A TÉCNICA DE <i>EXCITAÇÃO E PROVA</i> . ....	55
FIGURA 28-CONDIÇÃO DE EXCITAÇÃO NA AMOSTRA COM 42 % DE AL. ....	61
FIGURA 29-TRANSMISSÃO DIFERENCIAL EM FUNÇÃO DO ATRASO TEMPORAL ENTRE <i>E&amp;P</i> PARA DIFERENTES ENERGIAS DO FÓTON DE PROVA ( $x=0,42$ ). DENSIDADE DE PORTADORES INJETADA PELO PULSO DE BOMBEAMENTO: $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . ....	63
FIGURA 30-EXPERIMENTO DE TRANSMISSÃO DIFERENCIAL PARA O PULSO DE PROVA EM 1,94 eV, PARA UM INTERVALO DE TEMPO MAIS LONGO ( $x=0,42$ ). ....	64
FIGURA 31-ESPECTRO DE ABSORÇÃO E CONDIÇÃO DE EXCITAÇÃO DA AMOSTRA COM 43 % DE AL. ....	66
FIGURA 32- EXCITAÇÃO E PROVA PARA ENERGIAS DE TESTE DE 2,00 eV E 2,07 eV ( $n \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). ....	67
FIGURA 33-ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E PROVA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE BOMBEAMENTO PARA A AMOSTRA $x=0,43$ , COM UM PULSO DE TESTE CENTRADO EM 2,0 eV.....	68

FIGURA 34- ESPECTRO DE ABSORÇÃO E ESTRUTURA ELETRÔNICA DA AMOSTRA COM 45 % AL. ....	69
FIGURA 35- EXCITAÇÃO E PROVA PARA ENERGIAS DE TESTE DE 2,07 eV E 2,00 eV NA AMOSTRA $x=0,45$ ( $n \approx 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).....	70
FIGURA 36- RESULTADOS DE EXCITAÇÃO E PROVA PARA AMOSTRA COM $x=0,45$ (PULSO DE TESTE EM 2,0 eV, POTÊNCIA DE BOMBEAMENTO VARIADA ENTRE 1,4 MW E 2,4 MW).....	71
FIGURA 37- ESPECTRO DE ABSORÇÃO E ESTRUTURA ELETRÔNICA DA AMOSTRA COM $x = 0,48$ . ....	72
FIGURA 38- SINAL DE TRANSMISSÃO DIFERENCIAL DA AMOSTRA COM $x = 0,48$ NAS ENERGIAS DE PROVA DE 2,00 eV E 2,07 eV ( $n \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).....	73
FIGURA 39- DEPENDÊNCIA COM A POTÊNCIA DA TRANSMISSÃO DIFERENCIAL DA AMOSTRA $x = 0,48$ PARA ENERGIA DE TESTE CENTRADA EM 2,0 eV.....	74
FIGURA 40- TEMPO DE ESPALHAMENTO INTERVALES $\Gamma$ -X CONSIDERANDO-SE EMISSÃO E ABSORÇÃO DE FÔNONS EM FUNÇÃO DO EXCESSO DE ENERGIA INICIAL NO VALE CENTRAL, JUNTAMENTE COM O TEMPO EFETIVO DE ESPALHAMENTO INTERVALES PARA $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$ (PARA O CÁLCULO DO TEMPO EFETIVO CONSIDERA-SE O ESPALHAMENTO POR COLISÃO COM OS FÔNONS E O ESPALHAMENTO POR FLUTUAÇÕES DE POTENCIAL DA LIGA PARA OS VALES X,L).....	82
FIGURA 41 POPULAÇÕES DOS VALES AO LONGO DO TEMPO, CALCULADAS A PARTIR DA SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES (21), PARA UM PULSO GAUSSIANO DE INJEÇÃO DE PORTADORES DE $T_0 = 140$ fs, $N_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ E UM TEMPO EFETIVO DE DESOCUPAÇÃO DO VALE CENTRAL DE 240 fs. ....	84
FIGURA 42-COMPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS PARA $x=0,42$ (FIGURA 29), COM O MODELO QUE CONSIDERA APENAS EFEITOS DE OCUPAÇÃO. O PONTILHADO SE REFERE AOS CÁLCULOS EFETUADOS SEGUNDO A EQUAÇÃO (33). PARA A ENERGIA DE TESTE EM 1,94 eV, A DENSIDADE DE ESTADOS FOI CONSIDERADA UMA CAUDA EXPONENCIAL PARA ENERGIAS ABAIXO DO GAP ( GAP DETERMINADO À PARTIR DA EQUAÇÃO (11)). ....	88
FIGURA 43-SIMILARIDADE DA TRANSMISSÃO DIFERENCIAL PARA $x=0,42$ E $x=0,43$ . PARA $x=0,42$ , O CENTRO ESPECTRAL DO PULSO DE TESTE SE ENCONTRA 45 meV ABAIXO DO GAP DA AMOSTRA NÃO-EXCITADA; PARA $x=0,43$ O CENTRO ESPECTRAL DO PULSO DE TESTE É RESSONANTE COM O GAP DA AMOSTRA NÃO-EXCITADA. ....	90
FIGURA 44-DEPENDÊNCIA DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO COM A DENSIDADE DE PORTADORES FOTOEXCITADOS (MODELO DE NUNNEMKAMP). ....	130
FIGURA 45-DEPENDÊNCIA DO GAP DIRETO NA LIGA $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$ COM A DENSIDADE DE PORTADORES FOTOEXCITADOS. USAMOS O MODELO DE DOIS VALES ACOPLADOS PARA A DINÂMICA E A ENERGIA DO GAP É CALCULADA NO MODELO DE NUNENKAMP. ....	131
FIGURA 46-TRANSMISSÃO PRÓXIMO AO BAND GAP DA LIGA $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$ PREVISTA NO MODELO DE NUNENKAMP PARA AS ENERGIAS DE TESTE 2,0 eV E 1,96 eV. NÚMERO DE PORTADORES FOTOEXCITADOS: $n \approx 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ..	132
FIGURA 47-ABSORÇÃO DA AMOSTRA EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE PORTADORES DENTRO DO MODELO DE HAUG- KOCH <sup>118</sup> .....	133
FIGURA 48- PREVISÃO DO MODELO DE HAUG-KOCH PARA A TRANSMISSÃO DIFERENCIAL DA AMOSTRA $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$ USANDO-SE UM PULSO DE TESTE NA SIMULAÇÃO DE ENERGIA 1,96 eV. ....	134
FIGURA 49- VARIAÇÃO DAS POPULAÇÕES DE CADA VALE DA AMOSTRA $x=0,42$ AO LONGO DO TEMPO CONSIDERANDO O ACOPLAMENTO ENTRE OS VALES. ....	137
FIGURA 50- PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES À TRANSMISSÃO DIFERENCIAL PARA $x=0,42$ E PULSO DE TESTE EM 2,0 eV: MUDANÇAS NA OCUPAÇÃO DOS ESTADOS, NO CEF, E NO GAP DA LIGA LIGA.....	138
FIGURA 51- VARIAÇÃO DO GAP DA LIGA $x=0,42$ NO MODELO DE HAUG-KOCH MODIFICADO. ....	139
FIGURA 52- COMPARAÇÃO ENTRE SIMULAÇÃO E DADO EXPERIMENTAL PARA A TRANSMISSÃO DIFERENCIAL NA AMOSTRA COM 0,42 AL PARA O PULSO DE TESTE USADO NO EXPERIMENTO CENTRADO EM 1,94 eV. ....	140
FIGURA 53-COMPARAÇÃO ENTRE SIMULAÇÃO E DADO EXPERIMENTAL PARA A TRANSMISSÃO DIFERENCIAL NA AMOSTRA COM 0,43 AL, PULSO DE TESTE NA ENERGIA DE 2,0 eV, RESSONANTE COM O GAP DA AMOSTRA NÃO- FOTOEXCITADA. ....	141
FIGURA 54-COMPARAÇÃO ENTRE SIMULAÇÕES E DADOS EXPERIMENTAIS PARA A TRANSMISSÃO DIFERENCIAL NA AMOSTRA COM 45% AL PARA PULSOS DE TESTE DE 2,07 eV E 2,00 eV. ....	143

FIGURA 55- COMPARAÇÃO ENTRE SIMULAÇÕES E DADOS EXPERIMENTAIS PARA A TRANSMISSÃO DIFERENCIAL NA  
AMOSTRA COM 48% AL.....144



**Agradecimentos ao CNPq e FAPESP pelo financiamento do trabalho.**

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O trabalho apresentado nesta tese é o resultado de estudos de fenômenos ultra-rápidos na liga semicondutora  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  na região de composição da liga na qual a estrutura eletrônica é tal que os vales de energia subsidiários neste semicondutor possuem energia próxima ao vale de energia do centro da Zona de Brillouin i. e., o vale central, ou seja, a liga se encontra próxima à região de composição de transição *gap* direto-*gap* indireto. Estes fenômenos são observados subseqüentes à excitação da liga por pulsos óticos de ~100-250 fs.

A absorção de um pulso curto de luz em um semicondutor, cuja frequência central esteja acima do *gap*, cria elétrons e buracos com uma distribuição de energia inicial que é determinada essencialmente pelo espectro do laser. Nos instantes iniciais que seguem a fotoexcitação, a excitação mantém uma relação de fase com o pulso eletromagnético incidente. O pulso incidente pode criar excitações reais ou virtuais. Este regime coerente exhibe muitos fenômenos interessantes que se apresentam como elegantes manifestações de mecânica quântica básica em semicondutores<sup>1,2,3</sup>. No caso de excitações reais, a função distribuição das excitações (elétrons-buracos livres ou éxcitons) após destruição da coerência é frequentemente não-térmica, ou seja, a função distribuição não pode ser caracterizada por uma temperatura. Numa escala de tempo bastante curta, esta distribuição não-térmica é transformada por colisões portador-portador em uma distribuição de Fermi-Dirac, i. e., se estabelece um *quasi-equilibrium* que pode ser caracterizado por temperaturas dos portadores e potenciais químicos para as várias bandas<sup>4</sup>. O tempo necessário para que os portadores fotoexcitados se termalizem tem um interesse fundamental, pois se relaciona à força da interação portador-portador e determina criticamente propriedades óticas não-lineares. Assim, o desenvolvimento de pulsos laser ultracurtos induziu um grande esforço no sentido de entender os estágios iniciais da relaxação de portadores e para detectar populações de não-equilíbrio e a transição subseqüente para o regime de equilíbrio térmico.

A evolução temporal das não-linearidades induzidas óticamente foi extensivamente estudada em GaAs<sup>5,6,7</sup>, Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sup>8,9</sup>, InP<sup>10</sup>, GaSb<sup>11,12</sup>, a-Si:H<sup>13</sup>, e estruturas de múltiplos poços quânticos, principalmente por *pump and probe* e fotoluminescência resolvida no tempo. Espalhamento portador-portador em GaAs *bulk* foi estudado também por medidas de mistura de quatro ondas do defasamento da polarização<sup>14,15,16</sup> e espectroscopia de rotação de polarização<sup>17,18</sup>. O tempo de ionização de éxcitons em poços quânticos à temperatura ambiente foi determinado como sendo cerca de 300 fs<sup>19</sup>. A dinâmica ultra-rápida do índice de refração e do ganho foi estudada em amplificadores de laser de diodo de AlGaAs<sup>20</sup> e InGaAsP<sup>21</sup>. Em experimentos de espectroscopia de transmissão diferencial resolvida no tempo em que a presença de portadores é interpretada principalmente via saturação das transições óticas, *spectral hole-burning* foi claramente observado em GaAs *bulk* a baixas temperaturas<sup>22</sup> e em poços quânticos quando a energia de bombeamento se encontrava um pouco acima do *band edge*<sup>23</sup>. *Spectral hole burning* foi observado também à temperatura ambiente em GaAs<sup>24</sup>. Mais recentemente, o espalhamento elétron-fônon LO em múltiplos poços quânticos de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As /GaAs foi medido como sendo 200 ±50 fs<sup>25,26</sup>. A transferência de cargas ligada ao espalhamento intervalas em superredes e múltiplos poços quânticos tipo II foi estudada com resolução de subpicossegundos<sup>27,28,29,30,31</sup>. Realizando-se experimentos de excitação e prova onde é estudada a refletividade, observou-se modulações eletro-óticas da refletividade transiente que se relacionam à excitação de fônons óticos coerentes fotoexcitados por pulsos de femtossegundos<sup>32,33</sup>.

Para o GaAs a dinâmica pôde ser estudada em um regime à baixas densidades de portadores fotoinjjetados ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) onde o espalhamento portador-portador é menos eficiente do que o espalhamento por fônons óticos ( $\tau=220 \pm 20 \text{ fs}$ ) e em circunstâncias em que a dinâmica é dominada pela população eletrônica<sup>34</sup>. Tem sido estudados também a dinâmica ultra-rápida dos portadores fotoinjjetados em filmes de GaAs<sup>35</sup> e InP<sup>36</sup> crescidos à baixas temperaturas por epitaxia de feixe molecular e em GaAs<sup>37</sup> submetido à implantação de íons de As. A implantação iônica e a epitaxia à baixas temperaturas mudam significanemntente as propriedades destes semicondutores, especialmente os tempos de vida na banda de condução, o que é de interesse para potenciais aplicações em chaveamento ótico. Neste caso observa-se tempos de decaimento das propriedades óticas no regime de subpicosegundos que se relacionam principalmente à captura da população fotoinjjetada pelos defeitos criados nestes materiais.

## Fenômenos ultra-rápidos em semicondutores

Muitos fenômenos importantes em semicondutores ocorrem nas escalas de tempo de picossegundos e femtossegundos<sup>1</sup>. Como exemplos, podemos destacar o espalhamento de elétrons e buracos por fônons e impurezas, espalhamento portador-portador, tunelamento através de barreiras. Esses fenômenos são importantes não apenas sob o aspecto da Física fundamental, mas também do ponto de vista de dispositivos optoeletrônicos e eletrônica ultra-rápida<sup>1</sup>. Espectroscopia ótica de femtossegundos é uma técnica poderosa para se estudar tais fenômenos.

Do ponto de vista de dispositivos de microeletrônica baseados em semicondutores, pequenas distâncias e altas velocidades estão inerentemente relacionadas. Em transistores com comprimentos da base de apenas algumas dezenas de nanômetros o tempo de trânsito pode ser menor do que 1 ps. Na verdade este fato motivou muito do interesse na procura de dispositivos cada vez menores. Para desenvolver dispositivos mais rápidos deve-se conhecer e compreender em detalhe as propriedades dinâmicas de portadores em semicondutores na escala de tempo de picossegundos e femtossegundos. De interesse, por exemplo, dentro do contexto deste trabalho, é a taxa na qual elétrons energéticos transferem-se entre regiões de alta mobilidade para regiões de baixa mobilidade que limita dramaticamente as velocidades máximas possíveis em transistores bipolares de heterojunção e de efeito-de campo<sup>38</sup>.

No regime de altas excitações outros fenômenos interessantes do ponto de vista tecnológico se referem às não-linearidades ultra-rápidas importantes em lasers semicondutores que aparecem devido à alta fotoexcitação, tais como, por exemplo, mudança da energia de operação, operação em muitos modos, instabilidades dinâmicas não-lineares, caos e "side mode instabilities"<sup>39</sup>.

O interesse no estudo de fenômenos ultra-rápidos no regime de altas fotoexcitações deriva também, além dos aspectos tecnológicos relacionados à operação de lasers semicondutores nestas condições, aos novos fenômenos que podem ser observados neste regime, relacionados principalmente às interações de não-equilíbrio Coulombianas e de *spin* entre os portadores fotoexcitados (efeitos de "muitos corpos"). Dentre estes, tem recebido muita atenção as *renormalizações* das energias das partículas no plasma de elétrons-buracos e os efeitos de blindagem da interação elétron-buraco pelo plasma.

## A liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ próximo à transição *gap* direto - *gap* indireto

Neste trabalho focalizaremos nossa investigação em dois aspectos da dinâmica ultra-rápida na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ : a importância dos vales subsidiários na dinâmica ultra-rápida e a investigação dos efeitos relacionados à altas densidades de portadores fotoexcitados nas propriedades óticas ultra-rápidas.

A liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  com  $x$  próximo à transição *gap* direto - *gap* indireto oferece oportunidades únicas para o estudo experimental da dinâmica de interações Coulombianas e do espalhamento intervalas em semicondutores. A energia na qual a transição *gap* direto-*gap* indireto (*crossover*) ocorre, por volta de 2 eV, é acessível à investigação com pulsos de femtossegundos, pois existem fontes de femtossegundos nesta região espectral, 1.9 eV - 2.1 eV (sistema *colliding pulse mode-locked dye laser*, CPM – laser de vapor de cobre). Além disso, há carência de dados sobre a dinâmica ultra-rápida de portadores em materiais de *gap* indireto em comparação ao que se conhece nos materiais de *gap* direto. Quando a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  passa de *gap* direto para *gap* indireto a dinâmica intrabanda dos portadores fotoexcitados começa a ser dominada pelo espalhamento intervalas que ocorre à altas taxas<sup>40</sup>.

Como ressalta M. Cardona<sup>41</sup>, a importância do estudo do processo de espalhamento intervalas (EI) em semicondutores não deve ser subestimada<sup>42</sup>. A importância deste espalhamento se faz presente em uma grande variedade de fenômenos: ele é discutido como uma explicação possível como mecanismo de supercondutividade nas fases semicondutora e metálica do Si e do Ge<sup>43,44</sup>. A absorção indireta no Ge, Si, GaP<sup>45</sup>, AlSb<sup>46</sup>, AlAs, e no GaAs e GaSb sob pressão é assistida por fônons intervalas<sup>47</sup>. Em medidas de condutividade, elétrons podem apresentar resistência diferencial negativa devido ao espalhamento para um vale com diferente massa<sup>48</sup>, o que pode levar a um pico na curva de velocidade versus campo<sup>49,50</sup> e a oscilações de microonda (**efeito Gunn**)<sup>51,52,53</sup>. EI deve ser considerado também quando estudamos transporte balístico em transístores de elétrons quentes<sup>54</sup> ou difusão de portadores quentes sob campos elétricos fortes<sup>55</sup>. Para baixas concentrações de portadores EI é o mecanismo de espalhamento de energia principal em semicondutores sendo um dos mais importantes processos do ponto de vista da tecnologia de dispositivos<sup>56,57</sup>. Na Figura 1 apresentamos um diagrama da estrutura eletrônica da liga, mostrando taxas típicas de espalhamento de portadores para os vales de energia laterais, que ressalta a importância do espalhamento intervalas na dinâmica intrabanda no caso de materiais de *gap* indireto.

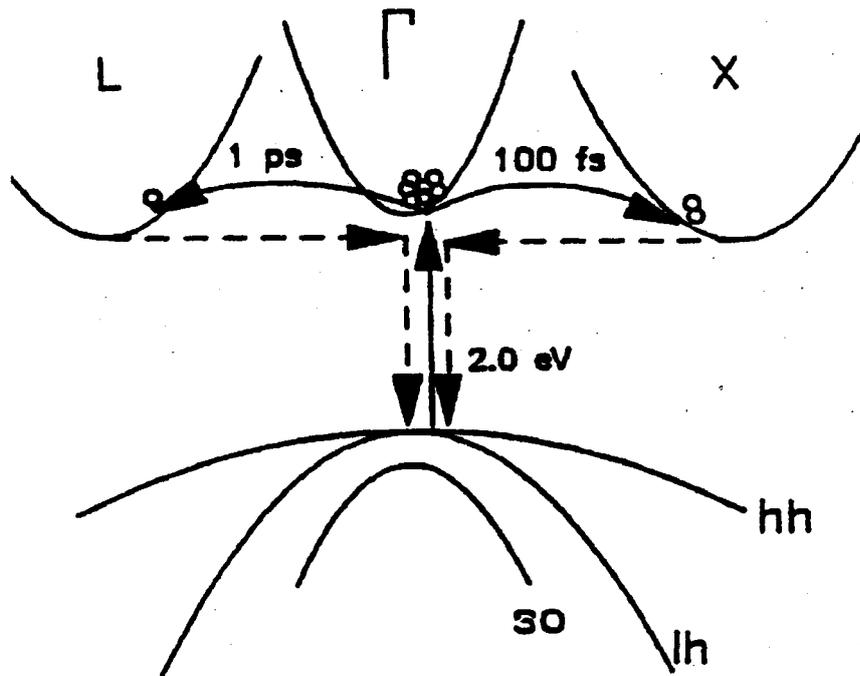


Figura 1-Espalhamento intervalas próximo à transição *gap* direto – *gap* indireto.

Entretanto, os estudos existentes de dinâmica ultra-rápida para a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se restringem à região que o material possui *gap* direto<sup>1</sup> onde é mais difícil distinguir o espalhamento intervalas de outros canais de espalhamento. Os resultados de transmissão diferencial resolvida no tempo nestas experiências mostram basicamente duas constantes de tempo: um decaimento rápido em dezenas de femtossegundos seguido por um decaimento lento que dura vários picossegundos. A constante de tempo mais longa tem sido interpretada como sendo devida à termalização da distribuição de portadores para a temperatura da rede via interações portador-fônon dentro do vale  $\Gamma$ . A componente rápida tem sido interpretada como resultante do espalhamento intervalas, espalhamento portador-portador e emissão e absorção de fônons óticos dentro do vale  $\Gamma$ <sup>5,58,59</sup>. **Estes estudos não levam em conta nas suas análises os efeitos de muitos corpos nas propriedades óticas**<sup>5,58,59,93</sup> Até agora o único estudo na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para o regime de tempo de subpicossegundos que procura levar em conta efeitos de muitos-

<sup>1</sup> Com exceção de um estudo nosso anterior<sup>40</sup> onde estudamos o espalhamento intervalas  $\Gamma$ -X nesta liga, e do trabalho de Alfano et. al<sup>Error! Bookmark not defined.</sup> (estudo do espalhamento intervalas L-X nesta liga).

corpos para comparação com os dados experimentais é o trabalho de Nunnenkamp<sup>4</sup>, porém os dados experimentais neste trabalho não apresentam evidências de efeitos de muitos-corpos na transmissão diferencial da amostra fotoexcitada para uma densidade de portadores fotoexcitada estimada nestes experimentos de  $1-2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , em contraste com o modelo que o autor considera para interpretação da transmissão diferencial que prevê ocorrência de absorção induzida abaixo do *gap* da liga devido à renormalização das energias dos elétrons e buracos oriunda dos efeitos de troca e correlação no plasma fotoexcitado<sup>4</sup>. Dois outros pontos merecem destaque: os estudos existentes de espectroscopia resolvida no tempo no regime de subpicossegundos também não levam em consideração os efeitos de espalhamento intervalares induzidos por desordem, devido às flutuações de potencial surgidas da distribuição aleatória dos cátions nos sítios da rede na liga<sup>58,59</sup>. Estes efeitos, H. Kalt demonstra serem da mesma ordem de magnitude dos efeitos de espalhamento intervalares por fônons<sup>65</sup>; e ressaltamos, os estudos existentes em subpicossegundos se restringem à região que a liga possui  $x < 0,4$ , que corresponde à região que o material possui *gap* direto. A liga fica indireta para  $x > 0,41$  e o espalhamento  $\Gamma - X$  domina a dinâmica ultra-rápida, o que não foi notado nos estudos iniciais de fenômenos ultra-rápidos na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Por exemplo, é curioso observar a seguinte afirmação genérica (e errônea) contida no último parágrafo da página 273 do clássico trabalho de Lin et. al.<sup>58</sup>: "Although  $\Gamma - L$  scattering remains allowed for our photons energies,  $\Gamma - X$  scattering become less favorable for  $x > 0,2$ ". Nesta passagem as energias de fóton referidas se referem à excitação com fótons de 2 eV, pulsos oriundos de um laser CPM, e o grifo é nosso para destacar o erro da afirmativa, pois experimentos posteriores mostraram o aumento da importância do espalhamento intervalares quando a liga fica indireta, isto é para para  $x > 0,41$ <sup>40,67</sup>.

Ressalte-se que o mesmo modelo para o coeficiente da amostra excitada usado por Nunnenkamp<sup>4</sup> foi usado com relativo sucesso para interpretar as experiências de espectroscopia resolvida em femtossegundos no GaAs por Husnhe et. al.<sup>24,60</sup>.

Curiosamente, muito diferente é a situação no regime temporal de resolução de dezenas de picossegundos quanto à disponibilidade de dados experimentais relacionados à efeitos de muitos-corpos para a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Neste regime os efeitos de muitos corpos nas propriedades óticas foram extensivamente observados e se destaca o trabalho de H. Kalt<sup>61,62,63,64,65,66,67</sup> que como o nosso trabalho, se focaliza na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  com  $x$  próximo à transição *gap* direto - *gap* indireto no regime de altas fotoexcitações. Neste trabalho é mostrado que a alta fotoexcitação da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  com  $x$  próximo ao *crossover* cria um plasma denso de elétrons-buracos com os portadores óticamente fotoexcitados distribuídos entre os vários vales da banda de condução<sup>66</sup>.

Esta informação é obtida pela observação simultânea da luminescência dos dois vales de energia ( $\Gamma$  e X) dentro da resolução experimental destas experiências. É observado também que o plasma de elétrons-buracos com os elétrons ocupando principalmente os estados nos vales X da zona de Brillouin causam fortes não-linearidades na borda de absorção direta. Kalt conclui que desta forma é possível se estudar simultaneamente a renormalização dos *gaps* direto e indireto no mesmo material e isolar experimentalmente a contribuição da interação de troca para a renormalização do *gap* das outras contribuições de muitos-corpos para a renormalização<sup>62</sup>. Dados experimentais para as densidades de portadores fotoexcitados e *band gaps* são extraídos de uma análise da forma de linha da fotoluminescência.

É possível isolar a contribuição da interação de troca, porque como mostraram Brikmann-Rice<sup>68</sup> esta se restringe no caso dos elétrons a portadores ocupando o mesmo vale da banda de condução. Assim, nos estudos de Kalt de materiais nos quais a população dos vales subsidiários é bem maior do que a população do vale central e nos quais é observada fotoluminescência do vale central, e onde aparece um desvio desta fotoluminescência para o vermelho, isto é, ocorre renormalização do *gap* direto, esta renormalização é atribuída às seguintes interações Coulombianas no plasma de elétrons-buracos fotoexcitado: **interações de troca e correlação entre todos os buracos fotoexcitados e interações de correlação entre todos os elétrons fotoexcitados**<sup>66,69</sup>. A interação de troca entre os elétrons que ocupam o vale X e um elétron que esteja no vale central não é considerada pois os números quânticos serão diferentes e foi mostrado que esta interação é desprezível<sup>68</sup>. Com este modelo Kalt et. al. conseguem explicar as renormalizações observadas na liga  $Al_xGa_{1-x}As$  próximo à transição *gap* direto *gap* indireto e apresentam uma situação experimental na qual a contribuição da interação de troca eletrônica para a renormalização do *gap* foi isolada<sup>62</sup>. Assim determina-se experimentalmente a importância da interação de troca para a renormalização do *gap*: apenas a contribuição de troca eletrônica responde por aproximadamente metade da contribuição da renormalização do *gap* para densidades de portadores entre  $10^{18} cm^{-3}$  a  $10^{19} cm^{-3}$ <sup>66</sup>. Espera-se teoricamente que esta contribuição seja ainda mais importante à maiores densidades<sup>66</sup>.

Os dados experimentais de Kalt são comparados com as previsões teóricas para as mudanças das energias de elétrons-buracos em um plasma fotoexcitado usando-se uma expansão para semicondutores de múltiplos-vales do formalismo de Vashishta-Kalia<sup>70</sup>. O formalismo de Vashishta-Kalia descreve a renormalização do *gap* fundamental em um semicondutor fotoexcitado através de uma fórmula universal que se expressa em função do número de pares elétrons-buracos fotoexcitados e do Rydberg excitônico do semicondutor. A aplicação desta expressão não

requer cálculos de muitos-corpos e é bastante prática. Observamos que este formalismo é uma aproximação para altas densidades e baixas temperaturas e que espera-se que a renormalização do *gap* em semicondutores não dependa muito da temperatura, embora Kalt ressalte que não há garantias que este formalismo seja válido à temperatura ambiente. A abordagem de Kalt para o cálculo da renormalização do *gap* consiste em usar a fórmula de Vashishta-Kalia, mas considerando explicitamente a interação de troca em cada vale. Por exemplo, para estimar a renormalização do *gap* direto em um semicondutor de *gap* indireto no qual apenas os vales laterais estejam ocupados a estimativa de Vashishta-Kalia para a renormalização do *gap* é subtraída de uma estimativa da contribuição da interação eletrônica de troca para a renormalização do *gap* direto<sup>62,67</sup>.

**É importante ressaltar que a resolução temporal das experiências de Kalt é de ~ 20 ps.** Assim, com esta resolução temporal, não é possível, por exemplo, obter informações neste estudo a respeito do espalhamento intervalar que ocorre numa escala de tempo inferior à resolução temporal das experiências.

Também muito diferente é a situação para outros semicondutores onde estes efeitos de muitas-partículas tem sido observados experimentalmente. Pioneiramente, a renormalização do *gap* em semicondutores fotoexcitados foi observada por Shank et. al. (1978) no GaAs com resolução de 0.5 ps<sup>71</sup>. Após este trabalho, medidas de renormalização foram relatadas por S. Hunshe et al.<sup>24</sup>, Gong et al.<sup>72</sup> (no GaAs), G. Mack et al. no Ge<sup>75</sup> e mais recentemente por Westiwig et al.<sup>73</sup> e Tomasi et al.<sup>74</sup> (Também no GaAs). Esses trabalhos, principalmente os de Gong et al., S. Hunshe et al. e de Westiwig et al. no GaAs e o de Mack et al. no Ge<sup>75</sup> esclarecem muitos aspectos a respeito da dinâmica de interações Coulombianas em semicondutores fotoexcitados. Estes estudos mostram que as propriedades óticas de semicondutores altamente fotoexcitados resultam de um delicado equilíbrio entre a absorção induzida causada pela diminuição do *gap* e a transmissão induzida originada da blindagem do éxciton e do *Coulomb Enhancement Factor* (CEF), e do enchimento de estados<sup>4,24</sup>. Todos estes trabalhos foram medidas de transmissão diferencial resolvida no tempo. Estudando as mudanças induzidas pelos portadores fotoexcitados em torno e especialmente abaixo do *band gap* se tem acesso à dinâmica das interações Coulombianas. Nos trabalhos de Hunshe<sup>24</sup>, de Gong<sup>72</sup>, Westiwige<sup>73</sup>, Tomasi<sup>74</sup> foi observada absorção induzida, instantânea, seguida por uma diminuição da absorção a medida que os portadores injetados enchem o *band edge*. Estes trabalhos mostram que a renormalização do *gap* juntamente com *plasma screening* ocorrem antes que os portadores possam ser descritos por uma

distribuição de Fermi-Dirac e certamente antes que os portadores se espalhem para o *band edge* e se resfriem para a temperatura da rede.

Como chamado a atenção por Mak<sup>75</sup>, outro aspecto das interações Coulombianas a ser explorado em semicondutores de *gap* indireto, principalmente quando se monitora as propriedades óticas próximo ao *band edge*, é o estudo de *plasma screening* (pouco considerado na análise dos experimentos no regime de não-equilíbrio de subpicossegundos) já que o *Coulomb enhancement factor* (CEF) da absorção é mais forte próximo ao *band edge* e irá afetar o decaimento da transmissão diferencial (influência que dependerá essencialmente da população fotoexcitada no vale central<sup>75</sup>); tal efeito resulta num aumento da transmitância, ou seja em aumento da constante de tempo de decaimento da transmitância diferencial. Neste caso o espalhamento intervalas que não é blindado controla a população fotoexcitada no vale central: a população fotoexcitada no vale central decai com o tempo de espalhamento intervalas após a fotoexcitação. Assim, como o espalhamento intervalas não sofre alterações devido à população fotoexcitada, alterações da constante de tempo do decaimento da transmissão diferencial podem ser atribuídas à mudanças do CEF devido à população fotoexcitada<sup>75</sup>, e assim, a princípio pode-se extrair informações experimentais destes experimentos a respeito do CEF no regime de não-equilíbrio<sup>75</sup>.

Dentro deste contexto, algumas questões se colocam no nosso trabalho:

- será possível observar efeitos de muitos-corpos na espectroscopia resolvida em subpicossegundos na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  próximo à transição *gap* direto *gap* indireto? A questão é pertinente, pois se por um lado os trabalhos de espectroscopia resolvida no tempo em subpicossegundos já realizados na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  não observaram tais evidências, tais efeitos foram observados em outros semicondutores no regime de subpicossegundos, inclusive no GaAs, e também na própria liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  através de luminescência resolvida no tempo com resolução de dezenas de ps. Além disto, tais efeitos são esperados dentro do modelo que tem sido usado para análise da transmitância diferencial<sup>24</sup>;
- Caso observemos tais efeitos, como eles aparecerão na transmissão diferencial? Será possível descrever tais efeitos com as teorias fenomenológicas que tem sido usadas para interpretar a absorção do semicondutor fotoexcitado<sup>4,24</sup>? Será necessário usar a teoria desenvolvida por Kalt para a renormalização do *gap* neste semicondutor de múltiplos-vales? Esta hipótese requerá modificações no modelo existente para a transmissão diferencial do semicondutor fotoexcitado<sup>4,24</sup> para levar em conta a

distribuição de elétrons entre os vales da banda de condução no caso da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  próximo à transição *gap* direto *gap* indireto;

- Outra questão é que as experiências de Kalt possuíam resolução temporal de 20 ps e dentro desta resolução temporal a renormalização dos *gaps* pelos portadores são investigados em um *quasi-equilibrium*, já redistribuídos entre os vales da banda de condução. Valerá a expansão de Kalt no regime de subpicossegundos, no qual a população de elétrons na banda de condução está completamente fora de equilíbrio? Outro ponto é que os experimentos de Kalt de luminescência resolvida no tempo foram realizados à baixas temperaturas e é questionável se a expansão de Kalt valerá à temperatura ambiente;
- É de se esperar que os vales de energia laterais da banda de condução desempenhem papel preponderante na dinâmica ultra-rápida na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  próximo à transição *gap* direto *gap* indireto<sup>40</sup>, porém que modificações ocorrerão nas taxas de espalhamento intervalas (EI) na presença de efeitos de muitos-corpos? O EI não é blindado porém depende sensivelmente da diferença de energia entre os vales inicial e final. É de se esperar que haja alterações nas taxas de EI se há modificações nas posições relativas dos níveis de energia da banda de condução, como por exemplo no cenário imaginado por Kalt;

Procuraremos responder pelo menos parcialmente a estas questões, porém antes gostaríamos de ressaltar mais uma vez, o apelo, a importância, do estudo de fenômenos ultra-rápidos na liga na região de composição  $x > 0.4$ , do ponto de vista de possíveis aplicações. Detenhámo-nos por exemplo nas aplicações em chaveamento ótico, por causa das altas não-linearidades rápidas observadas<sup>40,75,76</sup>. Como explicado por Mak e Van Driel<sup>76</sup>, este interesse decorre do fato que, em geral, as mudanças fotoinduzidas no índice de refração e sua utilização em chaveamento ótico são geralmente discutidas em termos de linearidades ressonantes e não-ressonantes. Processos ressonantes levam tipicamente a grandes mudanças no índice de refração e possuem longo tempo de vida, conseqüência da redistribuição da população de elétrons, enquanto processos não-ressonantes produzem resposta menores com um tempo de resposta limitado pela largura do pulso. As diferenças entre os processos ajudam a definir figuras de mérito e a adequabilidade de um dado material para uma aplicação específica, tal como absorvedores saturáveis, ou dispositivos lógicos. As maiores mudanças do índice de refração por intensidade incidente foram obtidas por excitação ressonante (banda a banda ou excitônica) de semicondutores de *gap* direto. O tempo de resposta destes materiais pode ser diminuído para uma

escala de tempo de subpicossegundos através de defeitos, impurezas, ou o uso de geometria de poços quânticos, mas estes meios podem gerar efeitos indesejados tais como transporte de portadores, ou efeitos térmicos. Assim, o uso de semicondutores de *gap* indireto se mostra uma abordagem alternativa para se obter grandes mudanças no índice de refração com resposta ultrarápida sob excitação ressonante, aproveitando-se o rápido espalhamento intervalas para remover elétrons dos estados óticamente acoplados. Os vales subsidiários desempenham um papel no espaço de momento equivalente ao de um *trap* no espaço real, com alta seção de choque para captura de elétrons<sup>76</sup>.

Enfim, organizamos a apresentação do nosso trabalho da seguinte forma: iniciamos os estudos com uma caracterização da liga que apresentamos no Capítulo II. Esta caracterização é necessária, já que embora a liga  $Al_xGa_{1-x}As$  tenha sido muito estudada nas últimas décadas, surpreendentemente, ainda restam muitas indeterminações na literatura a respeito de parâmetros básicos deste semicondutor. No Capítulo III descrevemos o sistema experimental que utilizamos para fazer as medidas de fenômenos ultra-rápidos; no Capítulo IV apresentamos os resultados obtidos a partir das medidas de fenômenos ultra-rápidos e finalmente no Capítulo V discutimos os resultados obtidos à luz do modelo que usamos para fazer uma análise semi-quantitativa dos dados experimentais. Finalmente, no Capítulo VI apresentamos as nossas conclusões.

## CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

A liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tem sido intensamente estudada nos últimos 40 anos<sup>77</sup>. Por causa das suas propriedades convenientes, comprimento de emissão sintonizável de acordo com a composição de Al, pequena diferença de constante de rede em relação ao GaAs (as variações são menores do que 0,15 % a 300 K<sup>78,79,80</sup>) este sistema é amplamente usado em optoeletrônica e microeletrônica, seja como meio ativo seja na fabricação de heteroestruturas “casadas”<sup>81</sup>. Entretanto, apenas recentemente, com a melhoria nos processos de crescimento e controle de dopagem tem sido possível uma caracterização detalhada desses semicondutores<sup>77</sup>.

Esta reconhecida importância de semicondutores (em particular do sistema  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ) na moderna tecnologia optoeletrônica e microeletrônica, promoveu um amplo interesse para melhorar a qualidade destes materiais e desenvolver novos dispositivos baseados em propriedades semicondutoras. O projeto de dispositivos avançados requer como pré-requisito conhecimento detalhado da estrutura eletrônica da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ <sup>82,83</sup>.

Do mesmo modo, o estudo da dinâmica ultra-rápida de portadores foto injetados nesta liga se beneficia de uma caracterização detalhada, especialmente, de um bom conhecimento da energia dos estados eletrônicos associados aos pontos críticos principais (em relação às propriedades óticas<sup>84,85</sup>), no caso, a energia dos pontos de simetria  $\Gamma$  e X da banda de condução<sup>86,87</sup>.

Observa-se, porém, para toda a região de composição da liga, como foi chamada a atenção por Lassen<sup>88</sup>, que apesar desse contexto, surpreendentemente, muitas propriedades,

tais como, por exemplo, energia de ligação de impurezas e éxcitons ligados e livres, sejam conhecidas apenas com acurácia duvidosa.

Na região de *gap* indireto a carência de dados é ainda maior. Em relação aos estudos de caracterização, parte dos problemas se relaciona com a manipulação do AlAs e do  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , pois estes compostos são extremamente higroscópicos e tendem a se oxidar rapidamente. Além disso, investigações óticas em AlAs e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  na região de *gap* indireto são difíceis de serem executadas. Como em outros materiais de *gap* indireto, a utilidade de espectroscopia de luminescência convencional é restrita pela eficiência quântica baixa do material. Por sua vez, absorção e espectroscopia de fotoluminescência de excitação requerem camadas epitaxiais espessas por causa do baixo coeficiente de absorção na região de *gap* indireto. Além do mais, é dispendioso crescer amostras de *gap* indireto com um baixo conteúdo de impurezas e espessura grande, especialmente pelas técnicas de MBE ( Epitaxia por Feixe Molecular, filmes de alta qualidade, porém o crescimento é lento e caro), MOCVD (Deposição Química de Vapores Organometálicos, filmes de alta qualidade, técnica onde é difícil controlar os contaminantes que aparecem sob a forma de gases residuais) ou MOVPE (Epitaxia de Organometálicos na fase Gasosa). Epitaxia de Fase Líquida (LPE) permite crescimento de amostras espessas, a taxas rápidas, com um equipamento relativamente barato e fácil de ser colocado em funcionamento, porém é difícil conseguir o mesmo nível de controle que se obtém usando-se a técnica MBE (por exemplo, controle sobre a uniformidade ao longo da direção de crescimento)<sup>88,89</sup>.

Assim, compreende-se a carência de dados quando se olha para uma técnica específica. Em relação à espectroscopia ultra-rápida com resolução de subpicossegundos, simplesmente não há disponibilidade de dados na região de composição onde a liga possui *gap* indireto<sup>ii</sup>. E mesmo se olharmos para outros semicondutores com *gap* indireto, só recentemente os primeiros estudos apareceram na literatura mostrando a riqueza de dados que a espectroscopia ultra-rápida tem a revelar nestes semicondutores<sup>40,75,76,90</sup>. Dentro desse contexto de carência de dados, procuramos fazer uma caracterização cuidadosa dos filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  estudados.

---

<sup>ii</sup> Vale a ressalva feita na nota da página 5.

## Amostras Estudadas

Foram estudados 5 filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Três dos filmes foram especialmente crescidos para este trabalho por *Molecular Beam Epitaxi* (MBE) pelo Professor Dr. Alan Quivy na Universidade de São Paulo (com composições nominais de  $x=0.358$ ,  $x=0.406$  e  $x=0.437$ ). Os outros dois filmes foram fabricados pelo Dr. M. A. Saciloti, no Cpqd-Telebrás, pelas técnicas LPE (*Liquid Phase Epitaxi*) e MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) com composições nominais respectivamente de  $x=0.43$  e  $x=0.48$ . O tamanho físico destes filmes e o fato destes terem sido fabricados sem camada *stop etching* (camada de AIAs crescida entre o substrato e o filme), isto é, foram fabricados sem o planejamento para que tivessem o substrato removido, tomando a retirada total dos substratos destes filmes empreendimento arriscado, fez com que limitássemos a caracterização destes últimos a uma técnica: absorção à temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras crescidas por MBE, caracterizadas por uma variedade maior de técnicas, serviram como parâmetro para caracterização final dos filmes crescidos por MOCVD e LPE.

### Amostras crescidas por MBE

Os filmes foram crescidos por *Molecular Beam Epitaxi* (MBE) sobre substratos de GaAs orientados (001). Entre o substrato e as camadas foi crescida uma camada de AIAs de 500 Angstroms a fim de se facilitar a posterior preparação química das amostras (*etching Stop Layer*). Também foi crescida sobre os filmes uma camada de GaAs de 50 Angstroms (*Cap Layer*) para se proteger a amostra contra oxidação. A espessura nominal dos filmes é de 150 nm para o filme com  $x=0.358$ , 180 nm para o filme com  $x=0.406$  e 370 nm para o filme com  $x=0.437$ . Após o crescimento, foi realizado um ataque químico seletivo sobre as amostras para se retirar todo o substrato de GaAs (o substrato é opaco na região visível que é justamente a região do espectro de interesse nas ligas estudadas). Na Figura 2 apresentamos um desenho esquemático das amostras crescidas por MBE mostrando as camadas *stop etching* e *cap layer*.

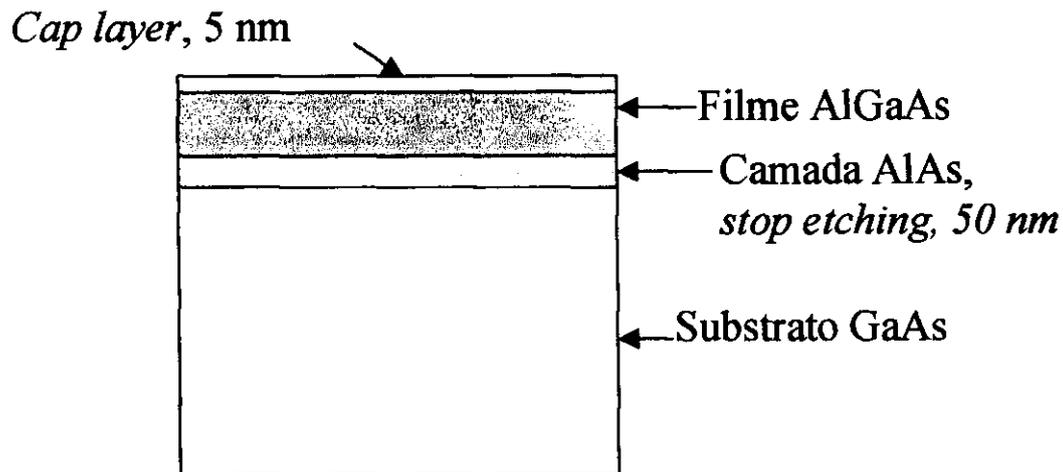


Figura 2-Estrutura das amostras crescidas por MBE.

A composição de Al das ligas foi verificada com a difração de raios-X, através das varreduras angulares  $\omega$  (*rocking-curves*). Estas varreduras foram realizadas em torno da reflexão 004 do GaAs, com radiação  $\text{Cu K}\alpha_1$ , em um sistema de duplo cristal com primeiro cristal de GaAs, ajustado também para reflexão 004. Foram realizadas também medidas de absorção e luminescência a baixas temperaturas a fim de se determinar as energias dos *gaps* direto e indireto dos filmes.

## Preparação das amostras

Há necessidade de um método rápido de ataque químico seletivo para se preparar janelas óticas em substratos de GaAs sobre os quais se cresce camadas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Tais janelas são usadas para realização de estudos de absorção ótica das camadas. A solução *etching* deve ser capaz de remover rapidamente e seletivamente parte do cristal com uma dada composição química sem dano ou remoção do resto do cristal.

Essas considerações levam a uma definição do coeficiente de seletividade  $S$  da solução:  $S = R_1 / R_2 = \text{Taxa de ataque do GaAs} / \text{Taxa de ataque do } \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

A solução ótima deve exibir um máximo em  $R_1$  e  $S$  enquanto  $R_2$  deve permanecer bem pequeno. A preparação do cristal é iniciada polindo mecanicamente o cristal para a espessura desejada. Aproximadamente 100-150  $\mu\text{m}$  é uma boa espessura para manipulação do cristal. Os cristais são posteriormente colados sobre um substrato de Safira utilizando-se uma cola que seja

resistente a ataques químicos e que não bloqueie a transmissão de luz na maior região possível de comprimentos de onda. Nós utilizamos a cola *Zyvax 600, Non Corrosive Electronics Epoxi*. Após a aplicação da cola é necessário aquecer os filmes por 1 hora a 100 graus centígrados. A solução corrosiva usada é baseada na mistura  $H_2O_2$ , 30 % concentrada e hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), 58% concentrada<sup>91</sup>. A concentração da solução é dada pela razão dos volumes  $\gamma$ ,  $\gamma = V(H_2O_2)/V(NH_4OH)$ . Nós utilizamos uma razão  $\gamma = 60$ . Para efetivar o ataque, colocamos a solução em um reservatório e uma bomba mecânica faz com que a solução circule através de um jato incidindo sobre a amostra.

No caso dos filmes de  $Al_xGa_{1-x}As$  específicos que estávamos interessados em preparar, a porcentagem de Al se situa entre 35 % e 50%. Para esta região de composição o *gap* do material se situa por volta de 2 eV. Sendo assim, quando o substrato começa a desaparecer, o filme começa a ficar vermelho (ou alaranjado dependendo da espessura) e por isso mantêm-se a amostra sob iluminação para que possamos monitorar o ataque .

### **Análise por raio-X: determinação da composição**

A determinação cuidadosa da composição da liga ganha importância no contexto do nosso trabalho. Ocorre, como podemos observar na Figura 3 que as relações existentes na literatura para a dependência dos *gaps* direto e indireto com a composição se espalham por uma região de energia considerável. A situação é surpreendentemente confusa tratando-se de uma liga tão estudada. Como no nosso trabalho nos propusemos a estudar fenômenos ultra-rápidos próximos a transição *gap* direto-*gap* indireto, apareceu a necessidade de fazermos um estudo das energias dos *gaps* direto e indireto das amostras disponíveis a fim de ganharmos mais confiabilidade nas interpretações posteriores dos resultados dos estudos de fenômenos ultra-rápidos.

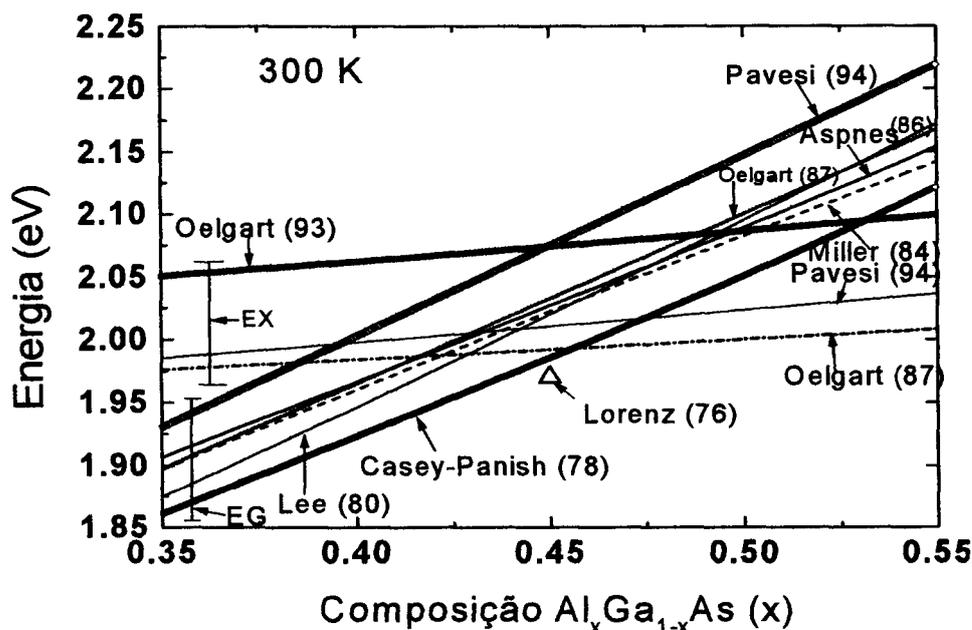


Figura 3-Dados coletados na literatura para a energia dos *gaps* direto e indireto à temperatura ambiente. As curvas para EG(x), *gap* direto são as de maior inclinação.

Uma das principais causas das discrepâncias entre esses diversos trabalhos se refere a imprecisões na determinação da composição da liga (Bosio et al.<sup>92</sup>, Pavesi et al.<sup>77</sup>). Também a determinação do *gap* indireto a partir de medidas de fotoluminescência é complicada pelas incertezas relativas à energia de ligação excitônica na região indireta.

Como neste trabalho nos interessa a região próxima à composição de transição *gap* direto-*gap* indireto,  $x_c \approx 0.41$ <sup>93</sup> (esta mesmo sujeita à controvérsia<sup>iii,94</sup>) o ideal é que procurássemos determinar, experimentalmente, tanto a composição quanto as energias dos *gaps* direto e indireto para cada amostra. Assim, para cada amostra saberíamos, com segurança, qual a natureza do seu *gap* e a diferença de energia entre os vales de energia que, posteriormente, como veremos, dominam a dinâmica ultra-rápida de elétrons fotojetados.

Iniciamos a caracterização das amostras apresentando os estudos de raios-X realizados pelo Dr. Lisandro Cardoso em colaboração com o Sr. Marcelo Hayashi. A análise por raio-X oferece algumas vantagens para a determinação da fração de Al na liga  $Al_xGa_{1-x}As$ . A técnica é

<sup>iii</sup> Há controvérsia inclusive em relação ao fato de se tratar de uma composição de crossover ou uma região de crossover

não-destrutiva, não requer uma preparação da amostra e medidas podem ser realizadas sobre o *wafers* inteiro. Nas Figura 4, Figura 5 e Figura 6, apresentamos os resultados das *rocking curves* obtidas para as três amostras crescidas por MBE. Todas as amostras apresentam o pico de difração do substrato de GaAs, localizado em  $\Theta_{GaAs} = 33,0258$  graus e um pico de difração mais largo em ângulos menores correspondendo à difração da camada de  $Al_xGa_{1-x}As$ . Uma estimativa inicial da composição da liga pode ser feita aplicando-se a lei de Vegard<sup>95</sup> (interpolação das propriedades da liga AlGaAs tomando-se como referência as propriedades do GaAs e do AlAs) a medida da separação angular entre o pico de difração do substrato e da liga<sup>96</sup>, porém uma determinação mais acurada requer o uso de uma relação entre  $x$  e  $\Delta\Theta$  não-linear<sup>77</sup>.

Além do pico secundário devido à liga  $Al_xGa_{1-x}As$ , podemos observar nos espectros dos filmes vários outros picos que também são devidos ao filme fino de  $Al_xGa_{1-x}As$ <sup>97</sup>. Estes picos menores são devido às múltiplas reflexões da radiação nas interfaces do filme. Através destas oscilações é possível estimar a espessura dos filmes de  $Al_xGa_{1-x}As$  medindo-se o período angular  $\Delta\Theta_p$  destas oscilações<sup>97</sup>. Para se obter o valor da composição da liga com maior precisão é necessário simular as varreduras utilizando a "teoria dinâmica da difração de raios-X" fazendo o ajuste entre as curvas calculadas e experimentais<sup>98</sup>. A reprodução, na simulação, das franjas menos intensas da varredura experimental, garante um valor confiável para a espessura e composição da camada analisada (precisão melhor que 1 %, o ajuste piora significativamente mudando-se em 1 % a composição da liga)<sup>98</sup>. Pequenas diferenças nos perfis das curvas experimentais e calculadas, para os picos principais, ocorrem quando há alguma variação de parâmetro de rede dentro da camada, mas não é necessário um ajuste exato entre estas curvas dentro da nossa precisão de composição (1%). Na Tabela 1 se encontram os valores de composição determinados a partir deste procedimento.

$x$ (Nominal)	$x$ (Rocking Curves)	Fabricação
0.358	0.37	MBE
0.406	0.43	MBE
0.437	0.45	MBE

Tabela 1- Composição das amostras fabricados por MBE pelo Dr. Alan Quivy (USP-SP) estudadas por difração de Raios-X.

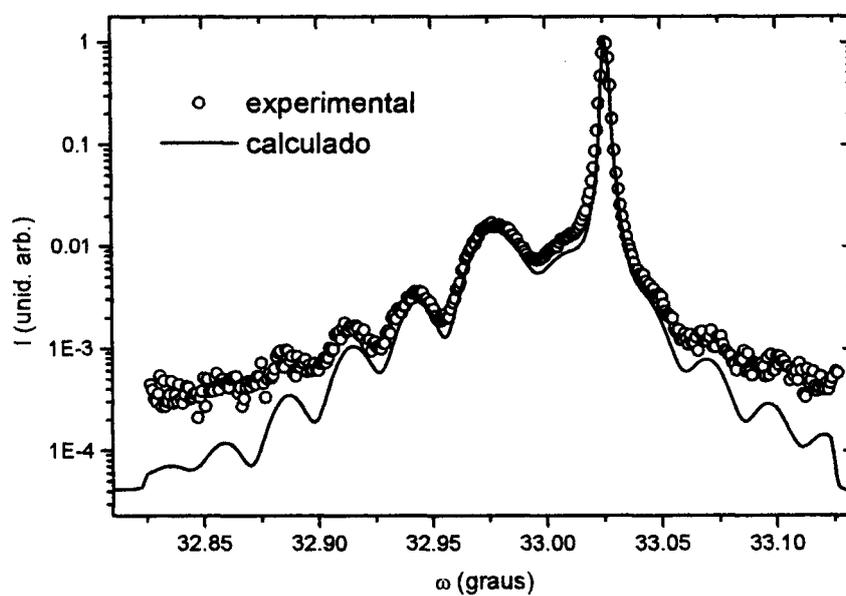


Figura 4-Espectro de Raio X da amostra  $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.67}\text{As}_j(150 \text{ nm})/\text{AlAs}(55 \text{ nm})/\text{GaAs}$ . A linha contínua se refere ao cálculo efetuado com a "teoria dinâmica de raios-X"<sup>98</sup>, e as espessuras indicadas foram as usadas na simulação.

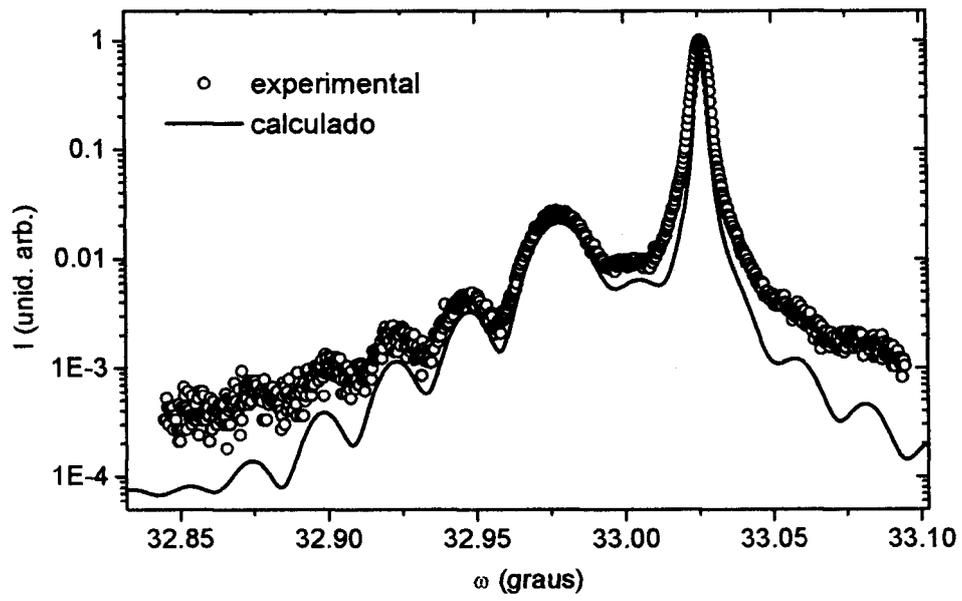


Figura 5-Espectro de Raio X da amostra  $\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}(180 \text{ nm})/\text{AlAs}(55 \text{ nm})/\text{GaAs}$  juntamente com o espectro calculado de acordo com a "teoria dinâmica de difração de raios-X"<sup>96</sup>.

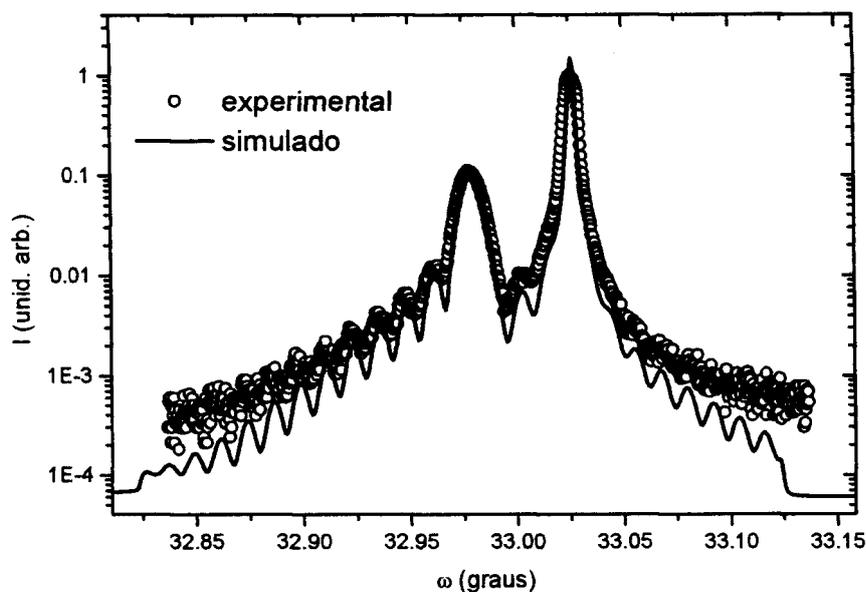


Figura 6-Espectro de Raio X da amostra  $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}(370\text{nm})/\text{AlAs}/\text{GaAs}$ , juntamente com o espectro calculado de acordo com a "teoria dinâmica de difração de Raios-X"<sup>98</sup>.

### Amostras crescidas por MOCVD e LPE

As amostras estudadas, fabricadas por MOCVD e LPE, também foram crescidas sobre substratos de GaAs orientados (001). Estas são amostras mais espessas de composições nominais  $x=0.43$  (LPE) e  $x=0.48$  (MOCVD) com espessuras de  $1.1\ \mu\text{m}$  e  $6\ \mu\text{m}$ . Estas amostras não possuem camada *stop etching*, os filmes foram crescidos diretamente sobre o substrato de GaAs. A composição nominal destas amostras foi determinada pelo Dr. Sacilloti a partir de estudos de difração de raios-X e fotoluminescência à 77 K. Após a remoção do substrato estudamos a absorção à temperatura ambiente destas amostras. As medidas de absorção à temperatura ambiente foram comparadas com a absorção das amostras crescidas por MBE cuja composição foi determinada com maior precisão ("teoria dinâmica de difração de raios-X"<sup>98</sup>). Constatamos que o *absorption edge* da amostra crescida por LPE com composição nominal  $x=0.43$ , não coincide com o *absorption edge* da amostra crescida por MBE, cuja composição determinamos através da análise por Raios-X como sendo 0,43. De fato o *absorption edge* da amostra crescida por LPE encontra-se deslocado para baixas energias por cerca de 12 meV. Seguindo Wang et. al.<sup>93</sup> a

variação energética do *absorption edge* com a composição é de  $13,4 \text{ meV}/\%$ , e tal deslocamento de energia corresponde à uma diferença composicional da ordem de 1 %. Desta forma assinalamos a composições do filme crescido por LPE como sendo  $x=0,42$ . Em relação à amostra de composição nominal  $x=0,48$ , como podemos observar na Figura 7, a borda de absorção encontra-se à mais altas energias, porém devido à espessura de  $6 \mu\text{m}$ , não é possível determinar com precisão o *edge* de absorção, pois já no início da subida da absorção a transmitância é muito pequena. Assim, consideramos a composição desta amostra como a determinada nominalmente pelo Dr. M. Saciloti, isto é  $x=0,48$ .

Na Figura 7 podemos ver as bordas de absorção de todas as amostras estudadas, à temperatura ambiente, com as respectivas composições como assinaladas previamente. Ressaltamos o deslocamento em energia entre as amostras que nominalmente possuíam a mesma composição, e que em decorrência da absorção à temperatura ambiente, assinalamos como  $x=0,42$  e  $x=0,43$ .

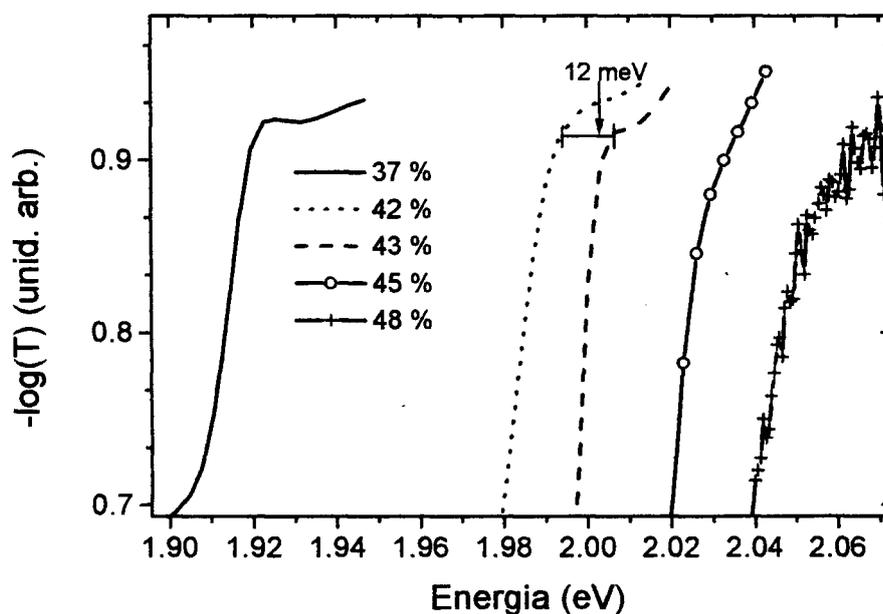


Figura 7-Espectro de absorbância (300 K) dos 5 filmes selecionados para este trabalho.

x (Nominal)	x (Absorção-300 K)	Fabricação
0,43	0,42	LPE

Tabela 2-Composição da amostra fabricada por LPE cuja composição foi determinada por absorção à temperatura ambiente.

## Transmitância e Refletância dos filmes

Nesta seção descreveremos as medidas de transmitância e refletância à temperatura ambiente e também absorção e fotoluminescência a baixas temperaturas.

Testes de um semicondutor que envolvem propriedades combinadas das duas bandas, envolvem naturalmente análise do espectro de transmissão e outras técnicas que envolvam a interação de fótons com um sólido. O método mais direto, e talvez o mais simples, para provar a estrutura de bandas de um semicondutor é medir o espectro de absorção<sup>99</sup>. Apesar de requerer uma trabalhosa preparação das amostras, a interpretação dos dados resultantes é em geral direta e sem ambigüidades.

No processo de absorção, um fóton de energia conhecida excita um elétron de um estado eletrônico mais baixo para um mais alto em energia. Assim, inserindo um filme semicondutor na saída de um monocromador e estudando as mudanças na radiação transmitida, aprende-se sobre as possíveis transições eletrônicas e sobre a distribuição de estados acoplados pela luz. Como o momento do fóton,  $\frac{h}{\lambda}$  é muito pequeno comparado com o momento cristalino,  $\frac{h}{a}$  onde  $a$  é a constante da rede (alguns angstroms), o processo de absorção de fótons deve conservar o momento cristalino. O coeficiente de absorção para um dado comprimento de onda é proporcional à probabilidade de transição de um estado inicial para um estado final e também à densidade de estados para elétrons no estado inicial e à densidade de estados finais disponíveis e este processo deve ser somado sobre todas as possíveis transições entre estados separados pela diferença de energia  $h\nu$ .

Se a luz se propaga em um meio diferente do vácuo, sua intensidade ou amplitude do campo diminui, na maioria dos casos com a distância. Em geral se assume um feixe estritamente paralelo e se desprezam todas as perdas difrativas relacionadas com um feixe de diâmetro finito<sup>100</sup>. A absorção de luz em um semicondutor pode ser descrita em termos de um coeficiente

$\alpha(\omega)$  que é definido como a taxa de diminuição da intensidade luminosa ao longo da direção de propagação. O decaimento é em geral exponencial com o aumento da distância  $d$ .

$$I = I_0 \times \exp(-\alpha(\omega) \times d) \quad (1)$$

Se a energia é transferida da radiação eletromagnética para um semicondutor em situações adequadas  $\alpha(\omega)$  pode se tornar inclusive negativo para uma dada região de frequências e a radiação é conseqüentemente amplificada<sup>100</sup>. Semicondutores nestas circunstâncias são denominados *ativos*, lasers ou *invertidos* em contraste com os materiais passivos nos quais  $\alpha \geq 0$ .

Como um semicondutor não é transparente para energias maiores que o *gap*, transições de bandas cheias para estados vazios de mais alta energia só podem ser observadas para amostras extremamente finas. Para energias de fótons maiores que a energia do *gap* os estudos são feitos freqüentemente por refletividade ótica, que pode ter uma mudança significativa na sua derivada para qualquer energia que corresponda a uma singularidade de *Van Hove* na densidade conjunta de estados<sup>101</sup>.

Considerando-se uma interface ar-semicondutor-ar, para absorções moderadas,  $1 \leq \alpha * d \leq 3$ , as reflexões devem ser levadas em conta uma vez em cada face. Múltiplas reflexões são pouco intensas devido à absorção. Neste caso a transmitância da radiação incidente em um filme semicondutor é dada por:

$$\frac{I}{I_0}(\omega) = T(\omega) \cong [1 - R(\omega)]^2 \times \exp(-\alpha(\omega) * d) \quad (2)$$

Para filmes nos quais  $\alpha(\omega) * d \leq 1$  a situação é mais complexa e múltiplas reflexões devem ser consideradas. O comportamento do espectro de transmitância depende fortemente da relação entre o caminho ótico e o comprimento de coerência  $l_c$ . Para  $l_c \leq d$ , devemos somar as intensidades transmitidas, resultando em (para incidência normal)<sup>99</sup>.

$$\frac{I}{I_0}(\omega) = T(\omega) = \frac{(1 - R^2) \times \exp(-\alpha \times d)}{1 - R^2 \times \exp(-2 \times \alpha \times d)} \quad (3)$$

Para comprimentos de coerência longos as amplitudes do campo interferem com fases apropriadas e as duas interfaces plano-paralelas formam uma cavidade Fabry-Pérot. Neste caso, as expressões completas para a refletividade e transmitância de um sistema de três camadas, constituído de ar-amostra fina-substrato, para incidência normal, são dadas por<sup>102,103</sup>:

$$\begin{aligned} T_0 = & \left[ \left( 1 + \frac{\kappa^2}{n^2} \right) \times (1 - R_1) \times (1 - R_2) \times \exp(-\alpha \times d) \right] \\ & \times [1 - 2 \times \sqrt{R_1 \times R_2} \times \exp(-\alpha \times d) \times \cos(2 \cdot K \cdot d + \phi_1 + \phi_2) \\ & + R_1 \times R_2 \times \exp(-2 \cdot \alpha \cdot d)]^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

e

$$\begin{aligned} R_0 = & [(R_1 - 2\sqrt{R_1 \cdot R_2} \times \exp(-\alpha \times d) \cos(2 \cdot K \cdot d + \phi_2 - \phi_1) + \\ & R_2 \times \exp(-2 \cdot \alpha \cdot d)] \times \\ & [1 - 2 \times \sqrt{R_1 \cdot R_2} \times \exp(-\alpha \times d) \times \cos(2 \cdot K \cdot d + \phi_1 + \phi_2) \\ & + R_1 \times R_2 \times \exp(-2 \cdot \alpha \cdot d)]^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

onde  $\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa}{\lambda}$  é o coeficiente de absorção,  $\kappa$  é o coeficiente de extinção e

$K = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{\lambda}$  é o vetor de onda no filme para luz com comprimento de onda  $\lambda$  no vácuo<sup>103</sup>. Os

índices denotam as duas interfaces ar-camada (1) e camada-substrato (2). As refletividades nestas interfaces,  $R_1$  e  $R_2$  são dadas por:

$$R_i = \frac{(n_i - n)^2 + \kappa^2}{(n_i + n)^2 + \kappa^2} \quad (6)$$

onde  $n_i$  é o índice de refração do ar ou substrato, respectivamente. As mudanças de fase  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são definidas por:

$$\phi_i = \arctan\left(\frac{2 \cdot n_i \cdot \kappa}{n^2 + \kappa^2 - n_i^2}\right) \quad (7)$$

e podem ser desconsideradas para filmes semicondutores, onde  $n \geq \kappa, n_i^{103}$ . Neste tratamento o substrato é tratado como um meio semi-infinito.

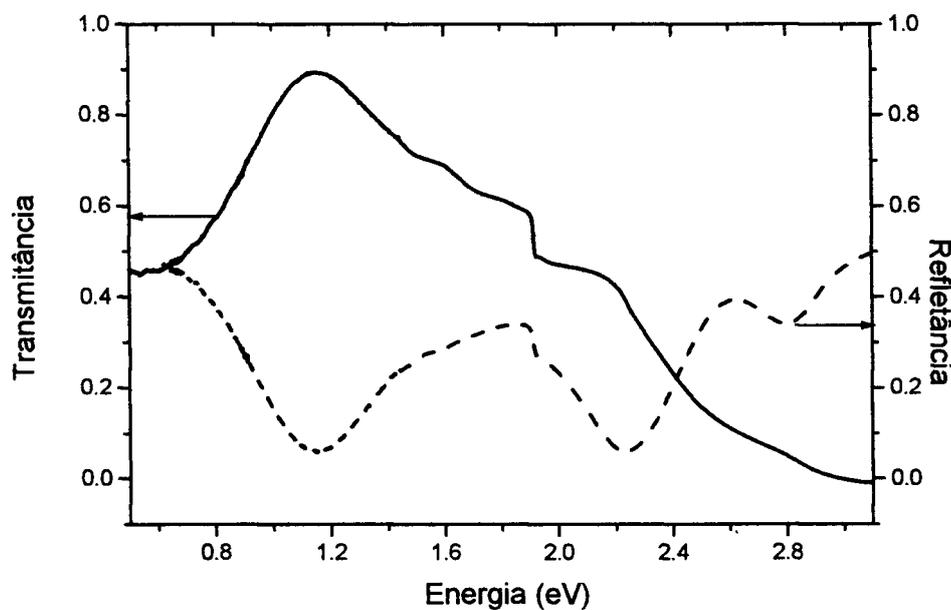


Figura 8- Espectros de Refletância e Transmitância da amostra com  $x=0,37$ .

Como a espessura do substrato é em geral muito maior do que o comprimento de coerência da fonte de luz as intensidades do campo devem ser somadas e resultam modificações de coeficientes das equações para a refletividade e transmitância. Estas considerações são importantes no caso de uma análise numérica exata, porém é preciso frisar que o período das

franjas de interferência não é afetado pela consideração de um valor finito para a refletividade substrato-ar  $R_s$ , e nas equações descritas  $R_s$  é considerado igual a zero<sup>102</sup>.

Medimos os espectros de transmitância e refletância à temperatura ambiente das amostras crescidas por MBE. Estas amostras finas, lembremos, possuem espessuras respectivamente iguais à 150 nm, 180 nm e 340 nm, da ordem do comprimento de onda da luz no visível. Os espectros de transmitância e refletância foram realizados com um espectrômetro *Lambda 9*, da Perkin Elmer. Este espectrômetro de duplo-feixe, duplo-monocromador, opera nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O sinal de transmitância medido é definido como a razão  $T = I_{out}/I_{in}$ , a razão da intensidade luminosa transmitida pela intensidade incidente, de fato, a razão das intensidades que chegam ao fotodetector com o feixe passando pela amostra e incidindo diretamente no fotodetector. A refletância medida é definida analogamente por  $R = I_R/I_o$ , onde  $I_R$  é a intensidade da radiação refletida da amostra e  $I_o$  é a intensidade refletida de uma material de referência, no caso um espelho de Al. Na Figura 8, Figura 9 e Figura 10 apresentamos os espectros de transmitância e reflectância das três amostras crescidas por MBE estudadas. É possível ver perfeitamente as oscilações de Fabry-Perot nestes espectros, denotando uma boa qualidade das interfaces dos filmes preparados após remoção do substrato por ataque químico.

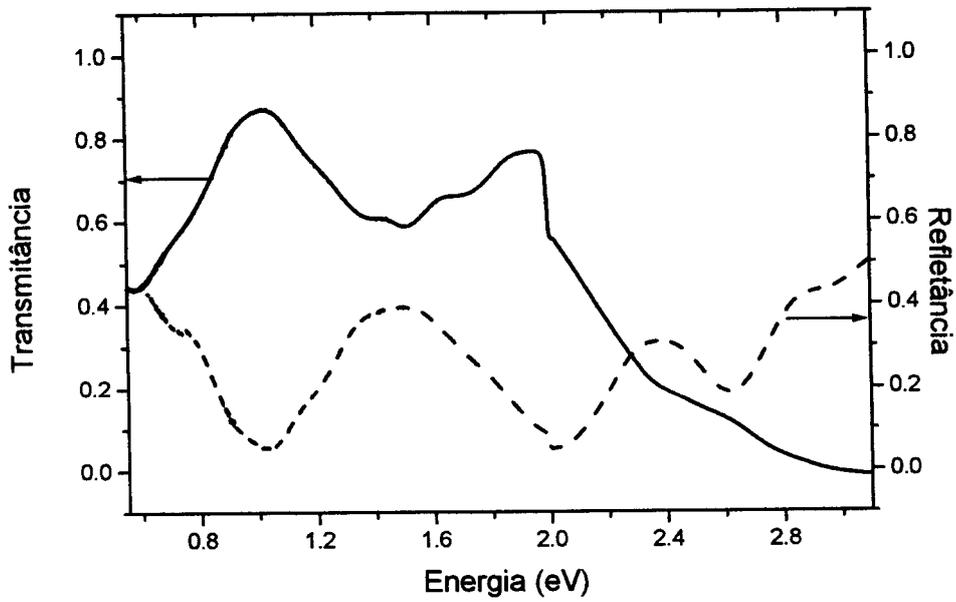


Figura 9- Espectros de Refletância e Transmitância da amostra com  $x=0,43$ .

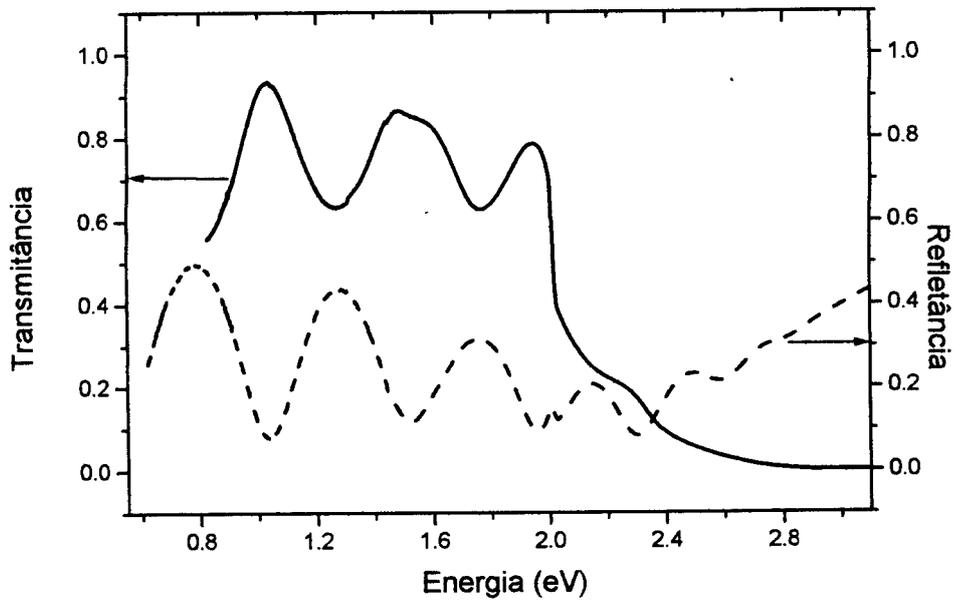


Figura 10- Espectros de Transmitância e Refletância da amostra  $x = 0,45$ .

Para confirmar que as oscilações na transmitância e refletância observadas se devem às oscilações Fabry-Pérot, procuramos reproduzir a transmitância e refletância experimentais usando o formalismo das equações (4), (5), (6) e (7). Devido à não-disponibilidade de dados experimentais para as constantes óticas da liga para a toda a região de composição, usamos dados disponíveis para os índices de refração e o coeficiente de extinção, retirados de Aspnes<sup>111</sup> da composição de uma das amostras estudadas por este autor, cuja composição mais se aproximava de alguma de nossas amostras. Estes dados se referem à amostra  $x=0,419$ <sup>111</sup>, estudada por Aspnes<sup>111</sup>, cuja composição é próxima da composição da amostra  $x=0,43$  estudada por nós. Os resultados desta simulação são apresentados na Figura 11, onde podemos observar que o formalismo das equações (4)-(7), descreve bem as tendências espectrais observadas experimentalmente. Para se obter um acordo melhor seria necessário a disponibilidade de dados de constantes óticas para uma amostra com composição  $x=0,43$ .

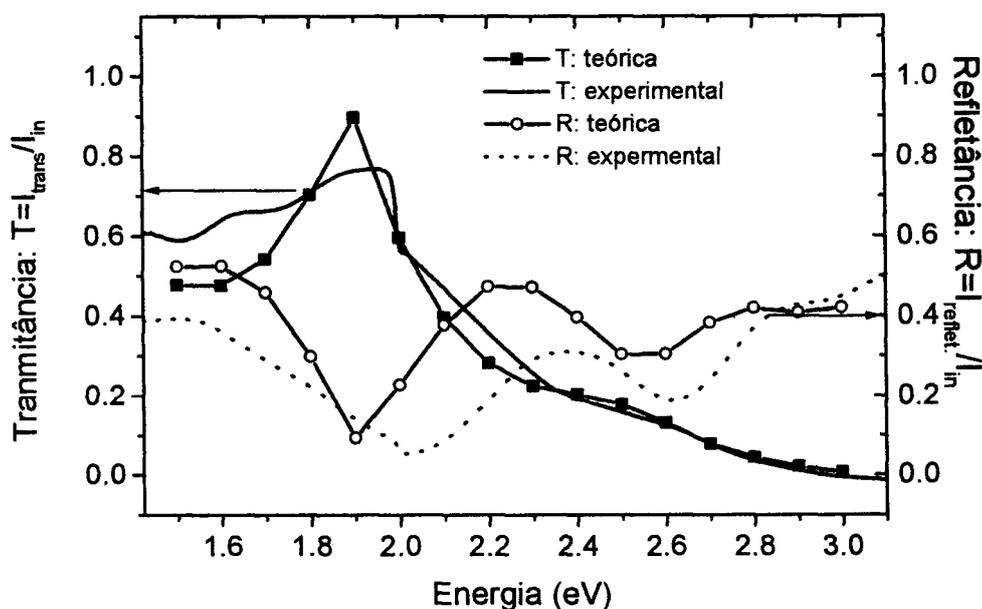


Figura 11- Espectros de transmitância e refletância experimentais para a amostra com  $x=0,43$ , juntamente com os cálculos destas propriedades óticas baseados nas Equações (4)-(7).

Para se ter uma idéia à respeito do *gap* à temperatura ambiente das amostras estudadas é interessante analisar a região espectral próxima às bordas de absorção. Na Figura 7 apresentamos a absorbância das amostras estudadas, e focalizamos a região do espectro próxima aos *gaps* diretos das amostras, onde a absorbância é definida como:  $Abs = -\log \frac{I}{I_0}$ . Para cada amostra a absorbância foi normalizada, e nosso intento foi comparar os espectros, e desta forma, ter uma idéia qualitativa a respeito das bordas de absorção das amostras estudadas e a variação das bordas de absorção com a composição das amostras.

### Absorção e fotoluminescência à baixas temperaturas

À baixas temperaturas, o espectro de absorção se mostra ainda mais rico: a interação Coulombiana pode ligar pares elétrons-buracos para formar um éxciton. Na Figura 12 mostramos o efeito da temperatura no espectro de absorção da amostra  $x=0,37$ . São notáveis as mudanças que ocorrem no espectro de absorção à medida que a temperatura diminui e para temperaturas

suficientemente baixas, a energia térmica é menor do que a energia de ligação de um éxciton. Para amostras com qualidade suficiente de modo que as flutuações de potencial não destruam o par elétrons-buracos, resulta uma ressonância que aparece no espectro de absorção à baixas temperaturas como um pico, separado do *gap* pela energia de ligação do par. A medida que a temperatura aumenta as ressonâncias excitônicas se tomam menos pronunciadas até que praticamente desaparecem à temperatura ambiente; este alargamento se deve principalmente à colisões com fônons.

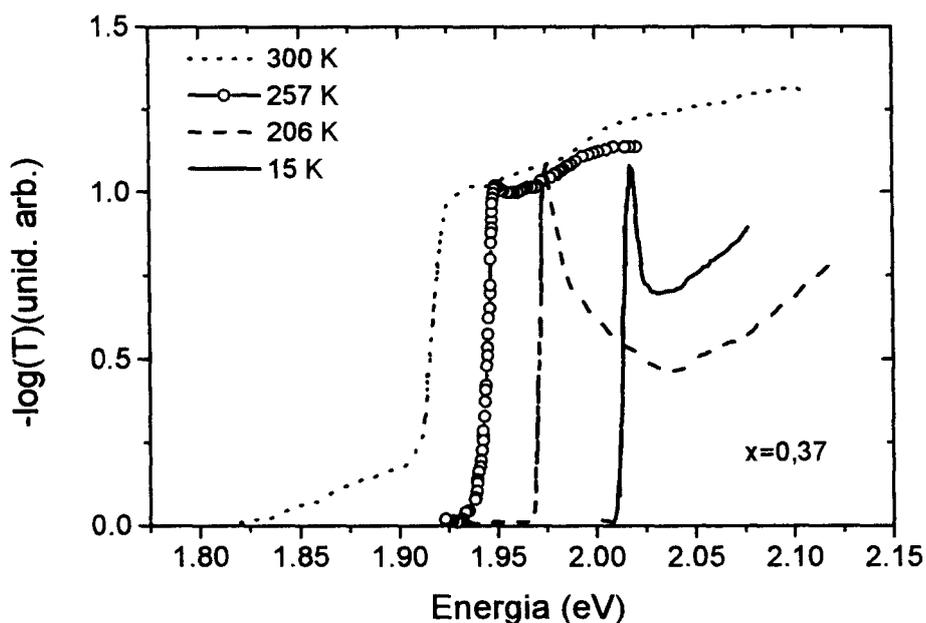


Figura 12-Espectro de absorção da amostra  $x=0,37$  em função da temperatura.

Estas ressonâncias excitônicas aparecem à baixas temperaturas para todas as amostras estudadas à baixas temperaturas, como podemos observar na Figura 13 (o que é indício de boa qualidade das amostras). Podemos notar também na Figura 13 que o pico excitônico da amostra  $x=0,37$ , que possui *gap* direto, é mais pronunciado do que das amostras de *gap* indireto e que os espectros de absorção se deslocam para mais altas energias com o aumento da composição de Al.

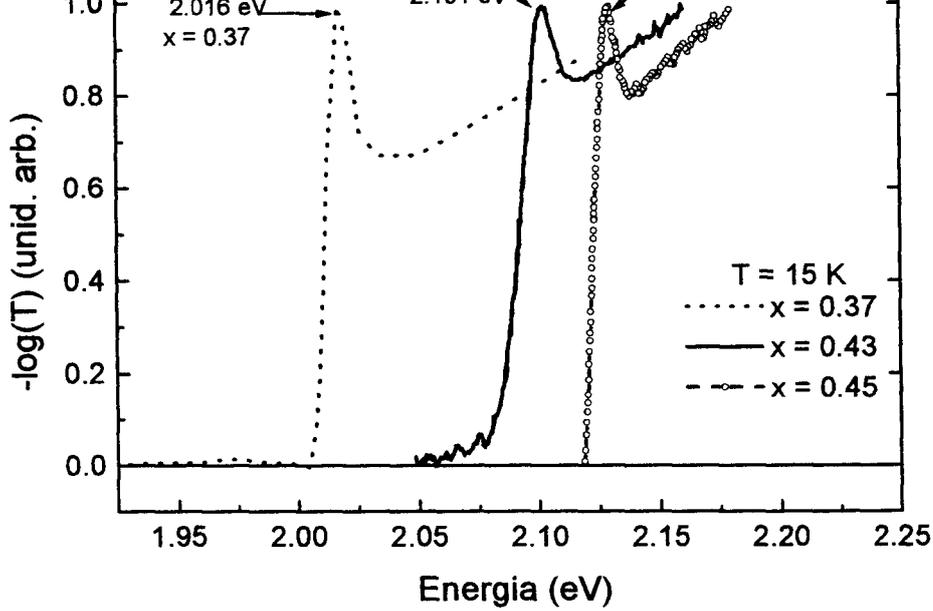


Figura 13-Espectro de absorção à 15 K das 3 amostras.

A partir dos picos excitônicos observados nas medidas de absorção à 15 K determinamos o *gap* direto. Somando-se a energia de ligação excitônica (7 meV<sup>66</sup>) aos picos observados podemos determinar os *gaps* à 15 K.

$$E_g = E_{lig.exc} + E_{pico} \quad (8)$$

Na Tabela 3 apresentamos os *gaps* das amostras estudadas determinados de acordo com a Equação (8). Nas nossas medidas, os picos excitônicos apresentaram largura de linha (FWHM) de 5 meV para as amostras com  $x = 0.37$ , 10 meV para  $x = 0.43$  e 8 meV para a amostra com  $x = 0.45$ . As medidas de absorção foram realizadas a 15 K. Para comparar estes dados com medidas a 2 K, é necessário fazer uma correção quanto à diferença de temperatura de 13 K. Esta correção fazemos seguindo Pavesi et al.<sup>82</sup>. Pavesi apresenta a seguinte expressão:

$$E_g^T(T,x) = \frac{(A(T) + B(T)x + Cx^2)}{(D(T) + Ex)}, \text{ onde} \quad (9)$$

$$A(T) = 341.87 + 1.5194T - 5.5 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ (eV K)},$$

$$B(T) = 466.71 + 1.48T - 3.3 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ (eV K)},$$

$$C(T) = 130.24 \text{ (eV K)},$$

$$D(T) = 225 + T \text{ (K)}$$

$$E = 88 \text{ (K)}$$

Assim, resulta uma diferença insignificante (~ 0.5 meV) entre os *gaps* diretos das amostras a 2 K e a 15 K. Na Figura 14, vemos as determinações das dependências do *gap* direto da liga com a composição como determinadas por diversos autores<sup>96,104,105,106,107</sup> juntamente com variação do *gap* direto à 15 K com a composição determinado a partir das nossas medidas de absorção. Seguindo o critério de Bosio et al.<sup>92</sup> só compararemos dados nos quais o *gap* direto tenha sido medido por medidas óticas e a concentração de Al tenha sido medida independentemente, por exemplo por difração de raios-X ou por microsonda eletrônica. Podemos observar da Figura 14 que os resultados de Dingle et. al.<sup>107</sup> (1977) divergem mais acentuadamente da nossa calibração. Este trabalho usa o seguinte procedimento experimental para determinação da variação com a composição do *band gap* da liga: após determinação da composição, trata-se de estudos de fotoluminescência e absorção à baixas temperaturas. O trabalho de Dingle foi revisto na década de 80. Segundo Kuech<sup>105</sup> o problema se deve ao uso espectroscopia de elétrons Auger para calibrar x, que tende à superestimar o valor de x na liga  $Al_xGa_{1-x}As$ . Como comentam L. Pavesi e M. Guzzi<sup>77</sup> o trabalho de Dingle et. al.<sup>107</sup> foi tabulado por H. Casey<sup>108</sup> e foi largamente usado até ser criticado por Bosio et. al.<sup>92</sup>, Oelgart et. al.<sup>106</sup> e Kuech et. al.<sup>105</sup>, curvas de calibração que também são apresentadas na Figura 14 e que segundo comentam L. Pavesi e M. Guzzi no seu trabalho de revisão<sup>77</sup> ganharam mais credibilidade do que as medidas de Dingle et. al.<sup>107</sup>. Alguns comentários sobre as outras calibrações: as calibrações de Oelgart (1987) -composição determinada por microsonda eletrônica e *gap* determinado por

fotoluminescência - e Kuech (1987) –composição determinada por uma técnica de reação nuclear e *gap* determinado também por fotoluminescência-coincidem entre si.

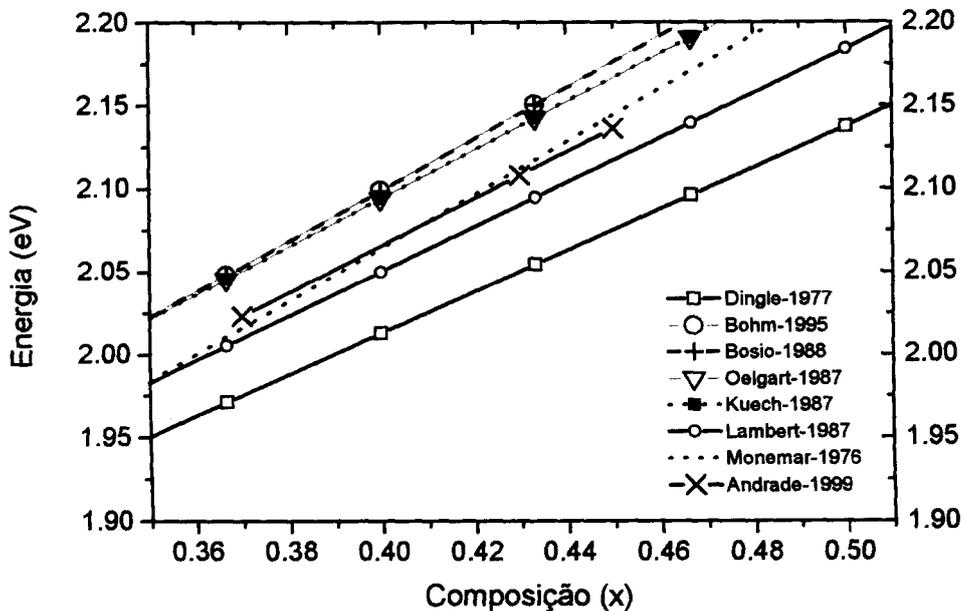


Figura 14-Variação do *gap* direto da liga a baixas temperaturas na região de transição *gap* direto-*gap* indireto de acordo com alguns autores, juntamente com a nossa calibração.

Também as calibrações apresentados nos trabalhos de Bosio (1988) – análise da composição por microsonda eletrônica e energia do *gap* direto determinada por medidas de transmissão ótica - e Böhm (1995), apresentam resultados idênticos e próximos dos resultados de Kuech e Oelgart. Nossa calibração apresenta valores de energia (para as mesmas composições) um pouco abaixo destas calibrações. Podemos observar que a nossa calibração aproxima-se bastante da calibração de Monemar (1976)<sup>86</sup>, porém nossa curva possui uma inclinação um pouco menor. O gráfico traçado na Figura 14 a partir das nossas medidas corresponde à uma dependência funcional da energia do *gap* direto com a composição (a 2 K) da seguinte forma:

$$E_T(x) = 1,54 + 1,22 \cdot x + 0,21 \cdot x^2 \quad (10)$$

Na Tabela 3 apresentamos um resumo das medidas dos *gaps* diretos das três amostras estudadas crescidas por MBE. O *gap* à baixas temperaturas foi determinado à partir da Equação (8) e (10) e o *gap* à temperatura ambiente à partir das medidas de refletividade e absorção à 300 K ( Figura 15). Do mesmo modo que Goñi et. al.<sup>109</sup>, assinalamos o *gap* direto à temperatura ambiente a partir do espectro de transmitância identificando a posição em energia da ressonância excitônica que ainda se manifesta à temperatura ambiente. Para esta mesma energia, podemos observar também mudanças na derivada da refletividade da amostra, como é de se esperar na vizinhança de uma singularidade de Van Hove<sup>101</sup>.

x	$E_{GR}$ (15 K) eV	$E_{GR}$ (300 K) eV	$\Delta E_{GR}$ (295 K) eV
0.37	2.023	1.918	105 meV
0.43	2.108	1.998	110 meV
0.45	2.136	2.027	109 meV

Tabela 3- Determinação do *gap* direto a partir das medidas de absorção a baixas temperaturas e absorção e refletividade à temperatura ambiente.

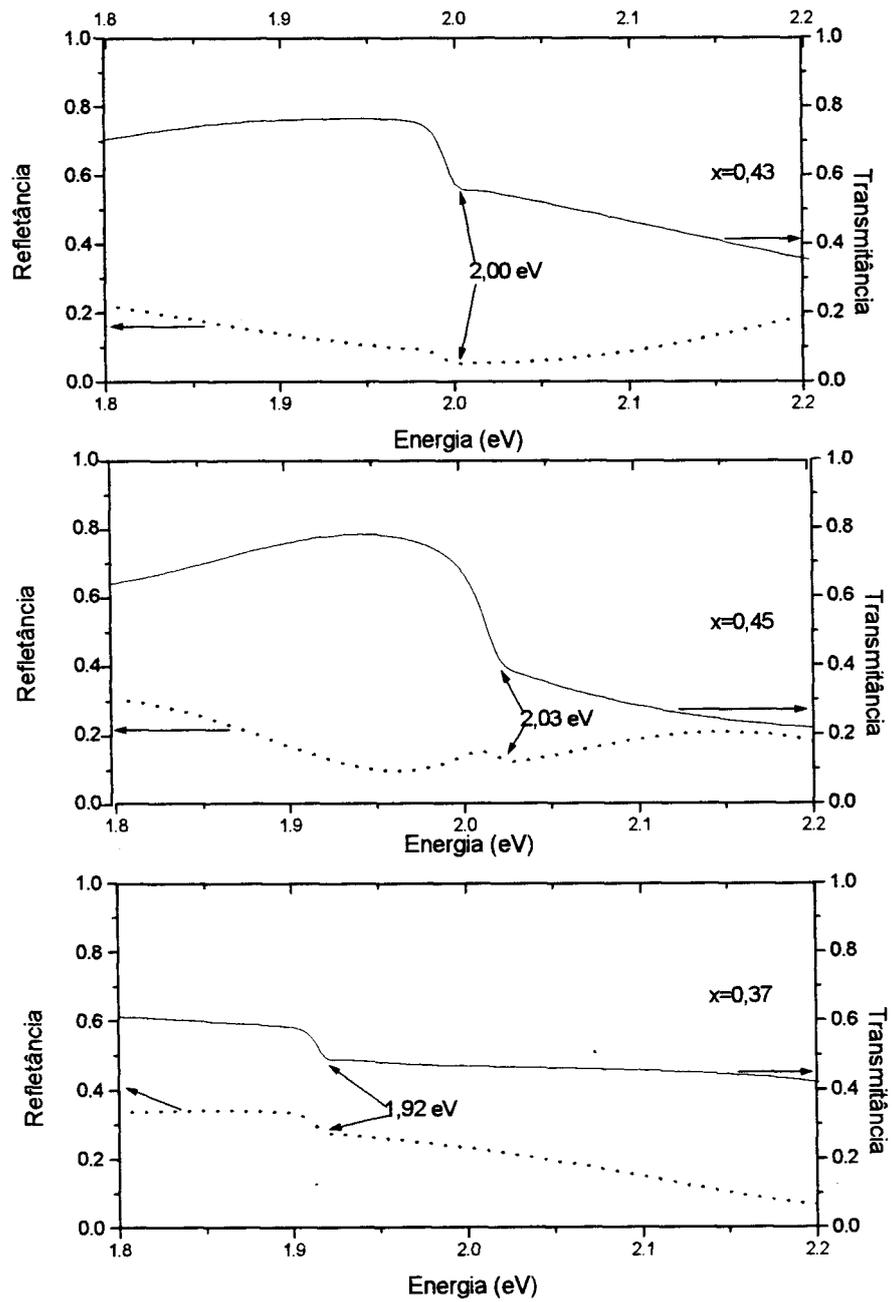


Figura 15-Determinação do gap à temperatura ambiente à partir dos espectros de transmitância e refletância à temperatura ambiente.

## Medidas de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no laboratório do Grupo de Propriedades Óticas (GPO) do IFGW. Foi usado um laser do íon  $\text{Ar}^+$  operando na linha 514.5 nm como fonte de luz. Na montagem a luminescência foi medida utilizando-se um espectrômetro de 0.5 m (SPEX) em conjunto com uma fotomultiplicadora de GaAs (alimentada com -1500 V) e um eletrômetro para amplificar o sinal elétrico.

Fotoluminescência é uma técnica de espectroscopia ótica, não-destrutiva, que pode ser utilizada para analisar tanto propriedades intrínsecas como propriedades não-intrínsecas de semicondutores. Esta técnica fornece também informações qualitativas, como por exemplo a qualidade cristalina através da intensidade e largura das linhas de emissão ótica na região excitônica. Neste trabalho esta técnica foi utilizada com o intuito de se determinar a energia do *gap* indireto da liga.

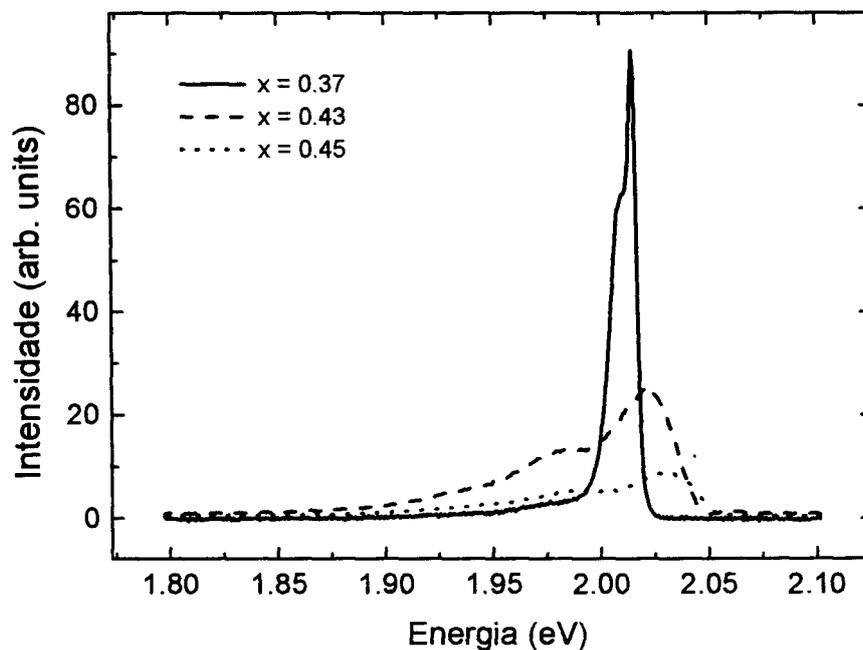


Figura 16-Espectro típico de fotoluminescência das 3 amostras com diferentes composições de Al à 2 K

Na Figura 16, vemos o espectro de fotoluminescência na região excitônica das 3 amostras com composições diferentes na liga de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . A potência usada nesta medida foi a mesma para as 3 amostras: 7.2 mW. A linha de fotoluminescência (PL) no espectro da amostra de *gap*

direto ( $x=0.37$ ) é mais intensa e estreita do que as linhas de PL das amostras de *gap* indireto ( $x=0.43$  e  $x=0.45$ ). Este resultado é esperado, pois a probabilidade de transição excitônica em *gap* direto é maior do que em *gap* indireto. No caso de semicondutores de *gap* indireto, fônons estão sempre presentes na recombinação com conseqüente alargamento das linhas de emissão. Por sua vez, a linha de PL da amostra  $x=0,43$  é mais intensa e estreita do que a linha da amostra  $x=0,45$ . Esta diferença é devido ao fato que a amostra com  $x=0,45$  é mais "indireta" do que a amostra com  $x=0,43$ . Os picos de PL da amostra de *gap* direto ( $x=0.37$ ) são atribuídos à recombinação de éxcitons ligados a impurezas rasas.

Os espectros de amostras de *gap* indireto ( $x=0.43$  e  $x=0.45$ ) apresentam duas bandas largas. Como observado no amplo trabalho de revisão realizado por Pavesi et al.<sup>82</sup>, a característica principal do espectro a baixas temperaturas de amostras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de *gap* indireto de alta qualidade é um pico intenso a altas energias seguido por réplicas fonônicas e a mais baixas energias recombinação de pares doador-aceitador com suas réplicas fonônicas. Pavesi<sup>77</sup> comenta também que, em geral, esse pico intenso é atribuído a éxcitons indiretos ligados a impurezas rasas residuais (natureza extrínseca) e que todos os autores concordam que o pico à altas energias tem origem excitônica por causa do forte aumento da intensidade da fotoluminescência com a intensidade de excitação, sem deslocamento espectral, enquanto que na recombinação dos pares doador-aceitador a posição dos picos se desloca com a potência de excitação<sup>77</sup>.

A natureza dos *gaps* das três amostras pode ser inferida de uma análise silmultânea dos espectros de absorção e fotoluminescência. Nas Figura 17 apresentamos os espectros de fotoluminescência e absorção à baixas temperaturas para a amostra com  $x=0.37$ . Para esta amostra, cujas propriedades óticas são características de amostras de *gap* direto, a absorção e a fotoluminescência acontecem praticamente à mesma energia.

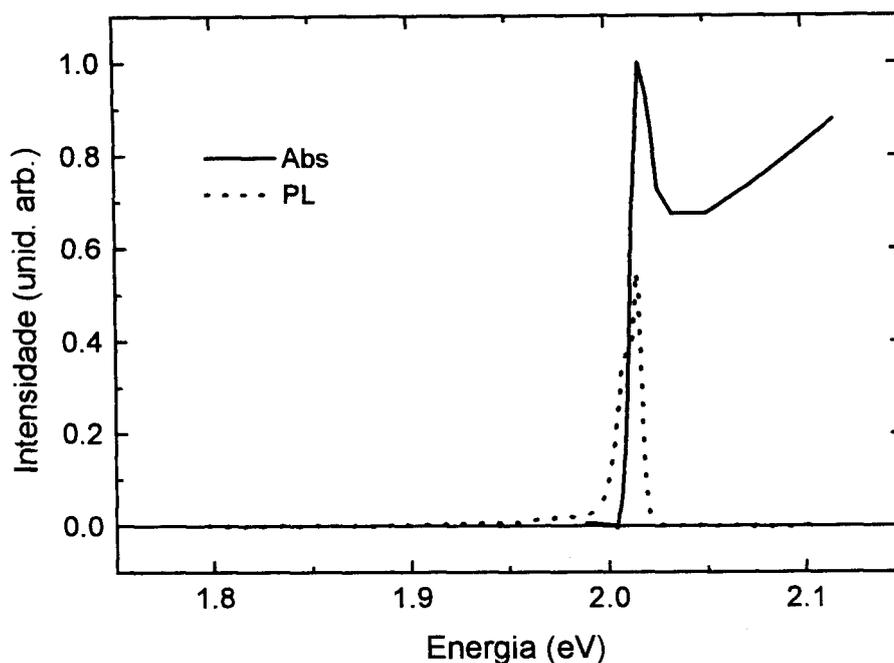


Figura 17- Espectro de absorção e fotoluminescência da amostra com  $x = 0.37$  à baixas temperaturas.

Na Figura 18 apresentamos a fotoluminescência e absorção à baixas temperaturas para amostra com  $x = 0.43$ . Para esta amostra de *gap* indireto notamos que a fotoluminescência ocorre numa energia mais baixa do que absorção, o que é esperado pois a fotoluminescência ocorre a partir dos estados da banda de condução de menor energia, que no caso desta amostra de *gap* indireto correspondem aos vales laterais, enquanto a absorção de luz se relaciona ao *gap* de energia direto, pois o pequeno momento da luz, só pode acoplar estados de mesmo número quântico  $k$ , isto é no centro da zona de Brillouin.

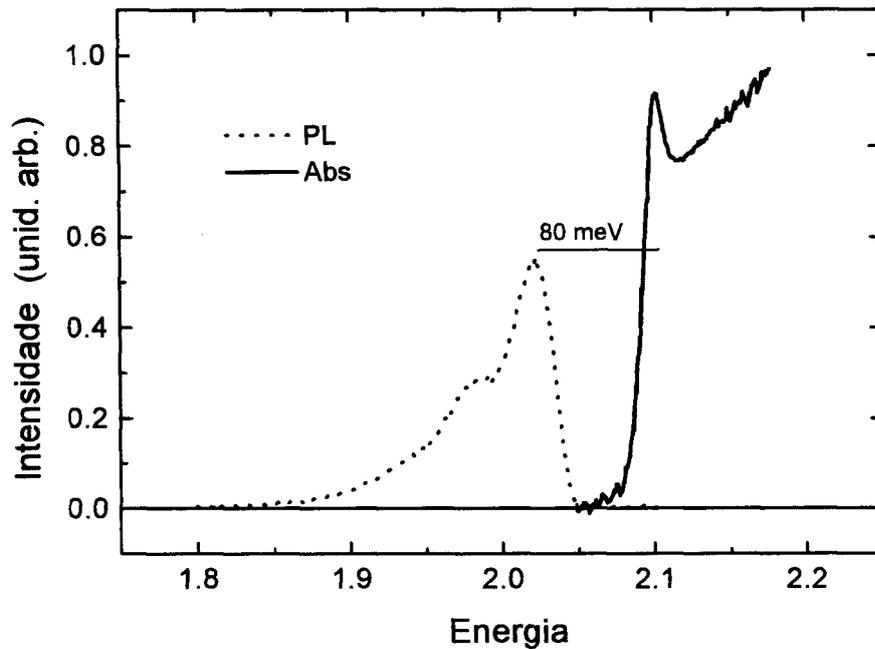


Figura 18- Espectro de absorção e fotoluminescência da amostra com  $x = 0,43$ , à baixas temperaturas.

Observamos a mesma característica para a amostra com  $x = 0.45$ , também com *gap* indireto, a absorção de luz acontece também numa energia mais alta do que a fotoluminescência como podemos observar na Figura 19. Neste caso a diferença entre a absorção e reemissão de luz pela amostra é ainda maior devido ao aumento da separação entre os vales central e laterais que ocorre à medida que aumenta a composição de Al da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

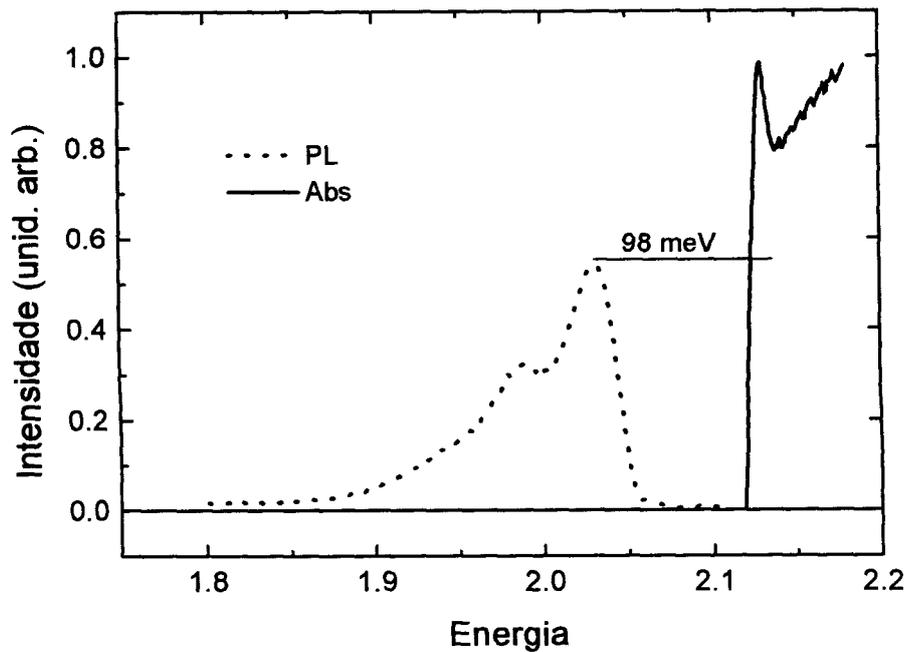


Figura 19-Espectro de absorção e fotoluminescência da amostra com  $x = 0,45$ , à baixas temperaturas.

Para confirmar que os picos observados no espectro de fotoluminescência das amostras com *gap* indireto tem origem excitônica e não se trata de recombinação doador-aceitador, analisamos dependência com a potência observada para as amostras com *gap* indireto (Figura 20 e Figura 21), a transição parece estar (baseado nos mesmos argumentos apontados por Pavesi et al.<sup>77</sup>) realmente associada a uma recombinação de éxcitons indiretos ligados a impurezas, acompanhada de réplicas fonônicas (a distância entre os picos observada é de cerca de 40 meV, que é a energia da vibração dos fônons na liga nestas concentrações de Al), pois observamos também **aumento aproximadamente linear da intensidade relativa da fotoluminescência sem deslocamento espectral** quando a intensidade de excitação aumenta.

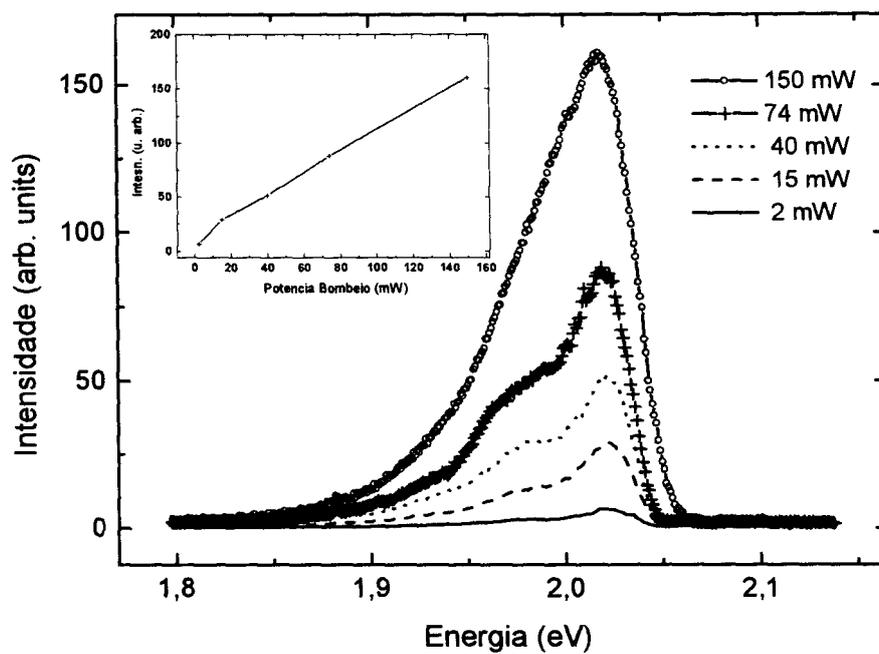


Figura 20- Espectro de fotoluminescência da amostra com  $x = 0,43$  em função da potência de excitação.

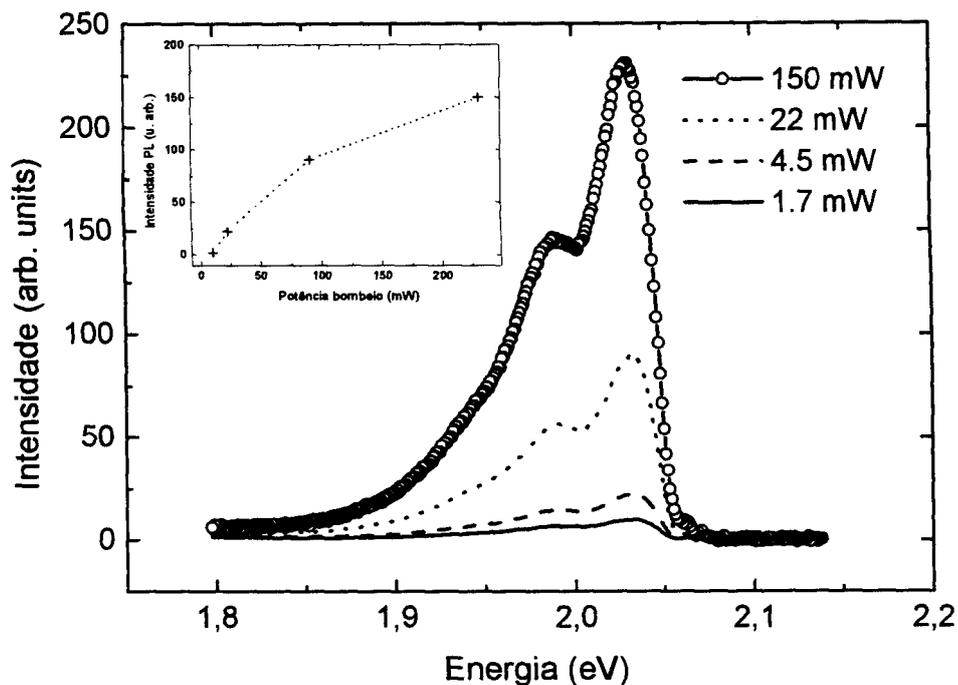


Figura 21-Espectro de fotoluminescência da amostra com  $x = 0,45$  em função da potência de excitação.

Podemos observar na fotoluminescência das amostras com  $x=0.43$  e  $x=0.45$  que a linha que atribuímos à recombinação de zero fônon é mais intensa do que as linhas atribuídas à recombinação com um (1) fônon. Como frisado por Lassen e Oelgart<sup>88,106</sup> a situação em que o espectro é dominado pela recombinação sem fônons é típico de amostras de *gap* indireto com impurezas doadoras rasas como S, Te ou Se (grupo VI) substituindo o As.

Assim, uma vez correlacionada a origem da fotoluminescência nas amostras com *gap* indireto à recombinação de éxcitons ligados, se sabemos a energia de ligação do éxciton ligado a impurezas nas amostras, podemos determinar a energia do *gap* indireto nas duas ligas. Porém, a determinação da energia do *gap* indireto a partir do pico da energia de recombinação de éxcitons ligados não é trivial, pois a energia de ligação de éxcitons ligados depende fortemente da espécie química do dopante presente na liga<sup>83</sup>.

Para a amostra com 43 % de Al que tem o pico da fotoluminescência em 2022 meV precisamos saber a energia de ligação excitônica para determinarmos a energia do *gap* em X. Se

seguirmos Kuech, este valor é de 40 meV (que estima este valor para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , a partir do valor da energia de ligação de um éxciton no GaP); Lassen:  $35.0 \pm 5.5$  meV, para  $x = 0.42$ <sup>88</sup> e Torres-Delgado: 36.9 meV para éxcitons ligados a aceitadores de C no sítio do As<sup>83</sup>. Nós seguiremos Lassen<sup>88</sup> e assumiremos, uma energia de ligação do éxciton ligado igual à 35 meV para as amostras com  $x = 0.43$  e  $0.45$ . Assim, para  $x=0.43$ ,  $E_x = (2020+35)$  meV=2055 meV. Para a amostra com  $x = 0.45$ , o pico da fotoluminescência se encontra em 2031 meV. Assim, para  $x=0.45$ ,  $E_x = (2031+35)$  meV=2066 meV.

### Nossas curvas de calibração para a dependência dos *gaps* de energia com a composição

A partir dos valores do *gap* indireto a 15 K poderíamos calcular o valor do *gap* indireto das amostras a 300 K. Seguimos Pavesi et al<sup>77</sup>, o qual afirma que devido à falta absoluta de dados na literatura<sup>iv,110</sup> a respeito da dependência de  $E_g^x$  com a temperatura para a liga, considera  $\Delta E_g^x$  independente da composição e igual ao deslocamento no GaAs. Neste caso a redução do *gap* indireto a temperatura ambiente é igual a 82 meV. Usamos esta variação para  $\Delta E_g^x$  para determinar  $E_g^x$  à temperatura ambiente como mostrado na Tabela 4.

x	$E_x$ (15 K) eV	$E_x$ (300 K) eV
0.43	2.055	1.973
0.45	2.066	1.984

Tabela 4- Determinação do *gap* indireto a partir das medidas de fotoluminescência.

A partir das determinações dos *gaps* direto e indireto da liga efetuadas neste Capítulo obtemos curvas de calibração Energia versus Composição (300 K) que apresentamos na Figura 22. Estas curvas são expressas pelas equações (11) e (12):

<sup>iv</sup> De fato Pavesi et al. não citam o trabalho de Neumann et al. Neste trabalho a dependência com a temperatura do *gap* indireto é deduzida de medidas de absorção e se conclui que esta relação independe da composição da liga e é dá uma diminuição de 120 meV dos *gaps* a 15 K para obtermos os *gaps* a 300 K. Optamos por usar o valor de Pavesi et al.

$$E_T(x) = 1,42 + 1,36 \cdot x \quad (11)$$

$$E_x(x) = 1,74 + 0,55 \cdot x \quad (12)$$

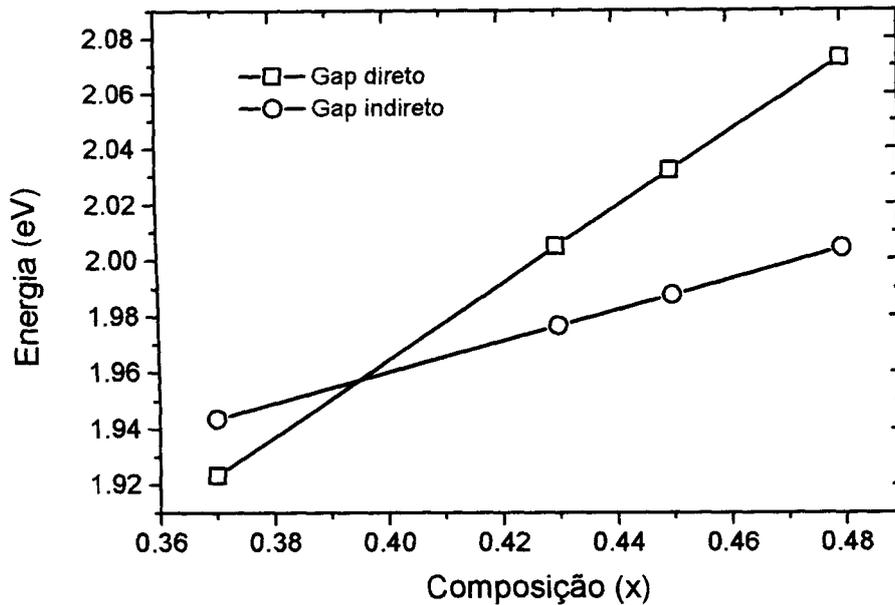


Figura 22-Calibração Energia versus Composição das amostras de  $Al_xGa_{1-x}As$  estudadas obtida neste Capítulo (Equações (11) e (12), 300 K ).

## Camada Anti-Refletora

Como a espessura das amostras usadas nos nossos experimentos é da ordem do comprimento de onda da luz, conforme observamos, a transmitância linear e a refletividade apresentam oscilações interferométricas do tipo Fabry-Perot pronunciadas devido à múltiplas reflexões. Uma abordagem popular no estudo de fenômenos ultra-rápidos em semicondutores para minimizar os efeitos ligados à refletividade dos filmes, múltiplas reflexões e interferências, consiste na deposição de camadas anti-refletoras nos filmes estudados e em ignorar as mudanças

na transmitância decorrentes das mudanças de refletividade dos filmes fotoexcitados. No nosso trabalho, foi depositado na oficina de ótica do IFQSC-USP um filme de  $\frac{1}{4}$  de onda na superfície

dos filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de  $x=0.43$  e  $0.45$ , de espessura  $\frac{\lambda}{4 \bullet n_f}$  e índice de refração

$n_f = (n_{\text{AlGaAs}})^{1/2}$ . Para o índice de refração dos filmes, usamos os valores medidos por Aspnes et.

al.<sup>111</sup>, usando a interpolação sugerida por Snyder et. al.<sup>112</sup>. Do trabalho de Aspnes, para  $x = 0.419$

na energia central do laser de excitação com o qual trabalhamos,  $2 \text{ eV}$ ,  $n = 3.664$  e  $\sqrt{n} = 1.914$ ,

para  $x = 0.491$ ,  $n = 3.558$  e  $\sqrt{n} = 1.886$ . Projetamos um filme anti-refletor com espessura

$\frac{\lambda}{4 \bullet n_f} = \frac{620}{4 \bullet 1.9} \text{ nm} = 81 \text{ nm}$ , que foi depositado em uma única evaporação nas amostras.

### *Capítulo III*

## MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ESPECTROSCOPIA RESOLVIDA NO TEMPO

### Montagem experimental para o estudo de fenômenos ultra-rápidos

A montagem se baseia num *colliding pulse mode-locked dye laser* (CPM) gerando pulsos óticos de 50 fs de duração centrados em 627 nm a uma taxa de repetição de 100 Mhz, 100 pJ de energia por pulso e amplificados para  $\sim 2 \mu\text{J}$  de energia a uma taxa de repetição de 6 KHz em um amplificador de seis passagens baseado em um laser de vapor de cobre. Parte da energia destes pulsos amplificados (25 %) é usada para gerar um contínuo com 70 nm de largura espectral e 30 fs de duração. Um par de grades de difração é usado para compensar a dispersão de velocidade de grupo dos pulsos amplificados. O restante é usado como pulso de excitação após passar por uma linha de atraso variável controlada por um motor de passo (um passo por cada  $0.1 \mu\text{m}$ ). Os dois pulsos correlacionados são usados para experiências de excitação e prova. O pulso de bombeamento é modulado e o sinal de prova é monitorado por um detetor lento (Figura 23).

O laser de vapor de Cobre usado nas nossas experiências produz pulsos de 20 ns em duas linhas 510 nm e 578 nm com uma potência média de 15 W e cerca de 2 mJ de energia por pulso. A configuração do amplificador dos pulsos de femtossegundos é a mesma usada por Knox et al.<sup>113</sup>. Uma vez que a energia dos pulsos a serem amplificados é pequena e que a duração do pulso de bombeamento do amplificador é longa, o sistema amplificador é desenhado de forma que o pulso a ser amplificado atravesse o meio de ganho por diversas vezes enquanto este está sendo bombeado. No total, são seis passagens do pulso pelo meio amplificador. O tempo total gasto pelo pulso nas passagens pelo sistema é de 5 ns. Como os pulsos do CPM estão separados temporalmente por 10 ns, cada pulso entra no amplificador e percorre sozinho as seis passagens.

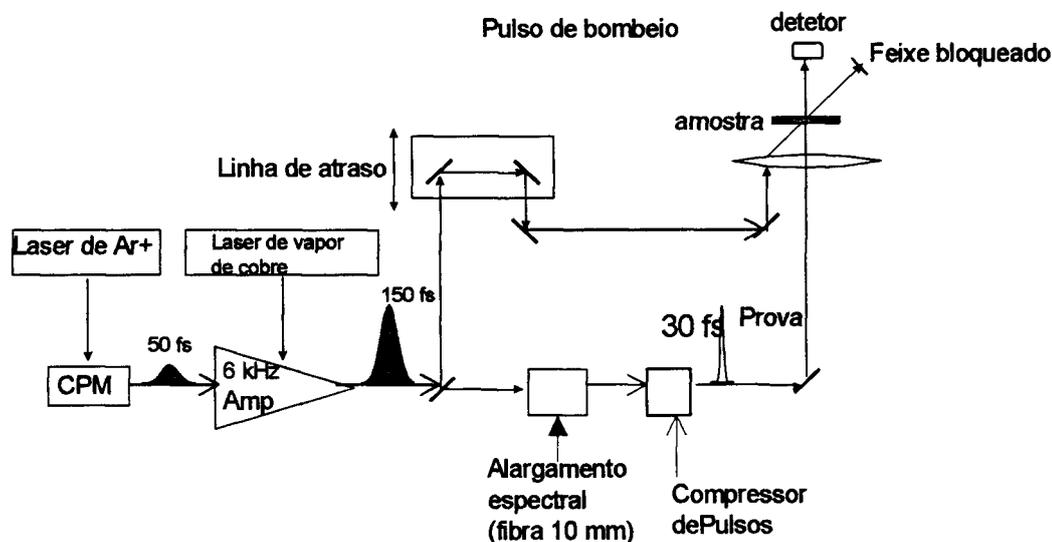


Figura 23.- Setup experimental

O feixe do laser de vapor de cobre (CVL) é focalizado para um diâmetro de  $\sim 2$  mm em um feixe de alta qualidade ótica de uma solução de sulfrodamina dissolvida em uma solução de água e amonix LO. O pequeno caminho ótico e alta qualidade ótica do jato de corante são especialmente importantes para se manter uma boa qualidade ótica em um sistema de múltiplas passagens. Um jato do corante Malachita Green em etileno glicol é colocado no caminho do feixe no amplificador funcionando como absorvedor saturável para reduzir a amplificação da emissão estimulada após a quarta passagem do pulso pelo meio de ganho. São utilizadas lentes para recolimar o feixe laser durante o percurso no sistema.

Os corantes utilizados no sistema circulam rapidamente para evitar aquecimento e fotodissociação. Para a circulação da Sulfrodamina 640 (SR 640) é empregada uma bomba com vazão de 2l/min. A SR640 circula através de uma cela com 3 mm de espessura. As janelas da cela são de Quartzo e possuem uma camada anti-refletora resistente para 620 nm na superfície em contato com o ar, de modo a diminuir perdas por reflexão do feixe laser a ser amplificado e por amplificação da emissão espontânea entre as janelas. As vantagens da utilização de celas, ao invés de jatos, para a circulação de corantes num sistema como esse são: maior estabilidade e

homogeneidade do meio, uma vez que os jatos estão mais sujeitos a turbulências durante a amplificação, o que leva a uma maior qualidade ótica do feixe amplificado; diminuição da amplificação da emissão espontânea com o aumento do comprimento do meio amplificador, resultando numa maior eficiência na amplificação, uma vez que a energia armazenada num amplificador desta natureza é limitada principalmente pela amplificação da emissão espontânea circulante no sistema<sup>114</sup>.

Durante a amplificação, os pulsos sofrem considerável dispersão de velocidade de grupo, devido às diversas passagens através da cela amplificadora e do jato de corante absorvedor saturável, das lentes e dos espelhos (especialmente os dielétricos). A dispersão da velocidade de grupo provoca o alargamento temporal do pulso curto amplificado, que no nosso sistema chega a ser por um fator de 1.4, com os pulsos amplificados saindo com uma duração temporal de 70 fs enquanto entram no amplificador com 50 fs. Este alargamento temporal do pulso amplificado é extremamente prejudicial ao sistema de compressão temporal, pois a eficiência no alargamento espectral dos pulsos depende diretamente da variação temporal do perfil de intensidade do pulso amplificado. No nosso sistema, procuramos compensar a dispersão da velocidade de grupo do pulso que sai do amplificador utilizando uma linha de atraso dispersivo constituída por um par de prismas de Quartzo e um espelho, numa configuração em que o feixe atravessa os dois prismas, é refletido pelo espelho e retorna pelo mesmo caminho ao ponto inicial, como se houvesse passado por um sistema de quatro prismas<sup>115</sup>. Posicionamos os prismas de modo que o feixe incida sobre eles sob ângulo de Brewster que é o procedimento para evitar perdas por reflexão. Para verificar que estamos sob ângulo de Brewster, são usados prismas isósceles para os quais o ângulo de desvio mínimo seja aproximadamente igual ao ângulo de Brewster. O ângulo de abertura dos prismas usados é de 60 ° aproximadamente igual ao ângulo de Brewster para este material.

Para monitorar o trabalho de compensação da dispersão da velocidade de grupo desviamos com um divisor de feixe, uma parte do feixe para um sistema de autocorrelação, com o qual podemos verificar a duração do pulso ao atravessar a linha de retardo dispersivo. O feixe laser é dividido em duas partes por um divisor de feixe com 30 % de refletividade. Cada um dos feixes caminha por uma dada distância e é refletido paralelamente de volta, formando os braços de um interferômetro de Michelson. Os feixes são desviados e seguem paralelos em direção a uma lente que os focaliza sobre um cristal gerador de segundo harmônico (KDP ou Iodato de Lítio). Cada um dos braços gera segundo harmônico na sua direção de propagação. Quando os pulsos laser estão superpostos temporal e espacialmente no cristal, há geração de segundo harmônico na direção da bissetriz. Usando uma fotomultiplicadora detectamos este sinal quando

os dois pulsos estão superpostos no cristal. Um dos braços do interferômetro está assentado sobre um altofalante de modo que haja um atraso periódico de um dos pulsos em relação ao outro ao atingir o cristal. Enviamos o sinal detectado pela fotomultiplicadora a um osciloscópio com a fonte de *trigger* sintonizada na rede e podemos observar a forma de autocorrelação do pulso.

As taxas de repetição dos lasers CPM e CVL diferem consideravelmente, sendo de 100 Mhz para o primeiro, enquanto para o segundo pode ser variada por volta de 5 KHz. Além disso, a largura temporal do pulso do laser de vapor de cobre, de cerca de 20 ns é suficientemente grande para que mais de um pulso do laser CPM seja amplificado durante o tempo em que a cela de corante está sendo bombeada. Devido a esses fatos, os pulsos amplificados apresentam flutuações em potência e taxa de repetição. Estas flutuações trazem dificuldades na realização de experiências quando esses pulsos são posteriormente comprimidos. Para minimizar estes efeitos faz-se necessária uma sincronização entre a chegada dos pulsos do CPM e a do pulso de bombeamento na cela, de modo que os pulsos a serem amplificados encontrem sempre a mesma população invertida no meio, resultando num ganho constante para cada pulso. Como a população invertida do meio segue aproximadamente o perfil temporal do pulso de bombeamento, se os pulsos do CPM a encontram sempre com o mesmo valor, significa que atingem a cela sempre numa dada posição na escala de tempo fazendo com que a taxa dos pulsos amplificados torne-se constante com a sincronização entre os lasers.

Esta sincronização necessária ao funcionamento estável do sistema amplificador é realizada através do envio de um sinal elétrico externo que gatilha o *driver* do sistema oscilador do laser CVL que é o responsável pelo gatilhamento da válvula *thyatron*. A *thyatron* controla o disparo das descargas elétricas que aquecem o interior do tubo laser e que excitam o meio ativo. O circuito elétrico que gera este sinal elétrico externo está em sincronismo com a produção de pulsos pelo CPM. Em linhas gerais o circuito funciona como um contador de pulsos do laser CPM e um divisor que traduz o resultado da contagem em um sinal com uma taxa compatível com a operação do laser CVL<sup>114</sup>.

O sinal resultante do divisor de frequência é um trem de pulsos quadrados com taxa de repetição de 5560 Hz e um tempo de subida muito longo (60 ns). O circuito modulador de pulsos transforma esse sinal em pulsos com taxa de 5560 Hz e largura temporal variável desde 1.4  $\mu$ s a 3.7  $\mu$ s, com um tempo de subida menor que 10 ns. O ajuste da largura dos pulsos é feito através de um potenciômetro interno ao aparelho de sincronismo. O circuito amplificador fornece corrente

para alimentar o cabo coaxial de  $50 \Omega$  que transmite o sinal do aparelho de sincronismo para o CVL<sup>114</sup>.

Para o alargamento espectral, utilizamos uma fibra ótica de sílica como meio não-linear para a geração de automodulação de fase nos pulsos amplificados. A fibra tem  $5 \mu\text{m}$  de diâmetro e comprimento de onda de corte em  $630 \text{ nm}$ , sendo praticamente monomodo na região espectral dos pulsos ultracurtos utilizados. O comprimento da fibra é de  $10 \text{ mm}$ . Após atravessarem o conjunto de prismas de Quartzo colocados na saída do amplificador, os pulsos amplificados passam por um divisor de feixe.

O feixe amplificado é focalizado sobre a fibra e acoplado a ela através da utilização de uma objetiva com abertura numérica de  $0.25$  e aumento de  $10$  vezes. Para facilitar o casamento do modo do feixe laser com o da fibra, facilitando o alinhamento e evitando a queima da fibra, antes da objetiva utilizamos um telescópio constituído por uma lente com  $4 \text{ cm}$  e outra com  $9 \text{ cm}$  de distância focal. Este sistema expande o modo do feixe laser amplificado produzindo um feixe colimado com um diâmetro de cerca de  $0.5 \text{ cm}$ . Desta maneira conseguimos uma maior focalização e um melhor acoplamento de luz na fibra.

O alargamento espectral de um pulso ótico é obtido com a redistribuição da sua energia, inicialmente contida dentro de uma certa largura espectral para outros comprimentos de onda dando origem a uma largura de banda maior que a original. Isso acontece através do fenômeno da automodulação de fase que ocorre quando um pulso suficientemente curto e intenso atravessa um meio material que possui um índice de refração com uma componente dependente da intensidade da luz incidente. Utilizando-se uma fibra de  $10 \text{ mm}$  podemos obter um espectro alargado que se estende tipicamente de  $570 \text{ nm}$  a  $660 \text{ nm}$ .

Na Figura 24 apresentamos os espectros de excitação e prova típicos dos pulsos com os quais trabalhamos. O sistema compressor é composto por um par de grades de difração (Milton Roy) com  $600$  linhas por milímetro. As grades possuem *blaze* para o comprimento de onda de  $660 \text{ nm}$  com alta eficiência de difração na região espectral em que trabalhamos:  $75\%$  em  $650 \text{ nm}$ ,  $72\%$  em  $550 \text{ nm}$  e  $70\%$  em  $750 \text{ nm}$ . As grades foram montadas sobre suportes de espelho com ajustes para deslocamento vertical e horizontal do feixe difratado. No sistema composto por uma par de grades de difração na configuração de Littrow o pulso é comprimido temporalmente mas é disperso espacialmente. Esta dispersão espacial é indesejada nos sistemas de medida, que procuram focalizar o feixe sobre a amostra a ser estudada. Para eliminar esta dispersão espacial

utiliza-se um sistema com dupla passagem do feixe enviando-se com um espelho o feixe que sai do primeiro par de grades sobre si mesmo.

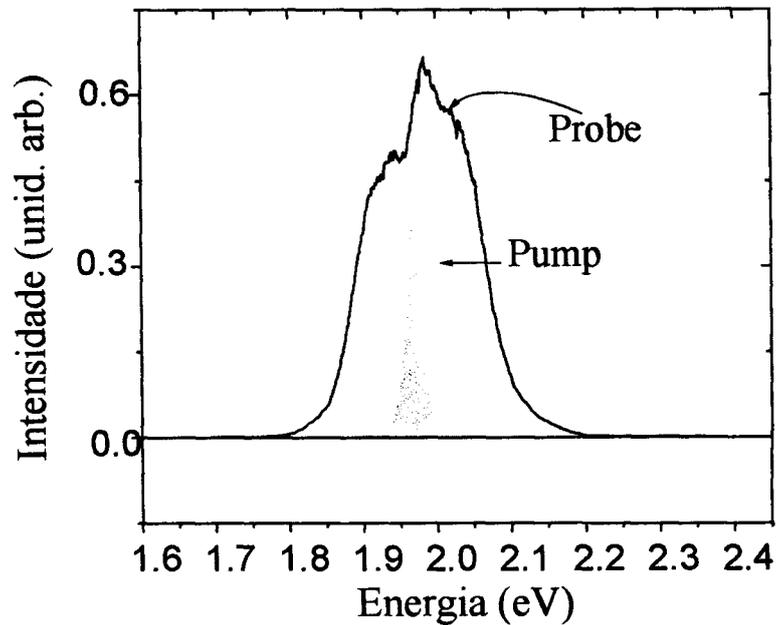


Figura 24-Espectro dos pulsos de excitação e prova.

Os pulsos amplificados sofrem deformações ao longo das passagens pelo amplificador perdendo o seu perfil Gaussiano. Após a amplificação estes pulsos são focalizados para spots de  $100 \mu\text{m}$  -  $200 \mu\text{m}$  se usamos lentes de distância focal entre 3 cm – 7 cm (Figura 25). O pulso de prova é focalizado para um spot de  $\sim 70 \mu\text{m}$ .

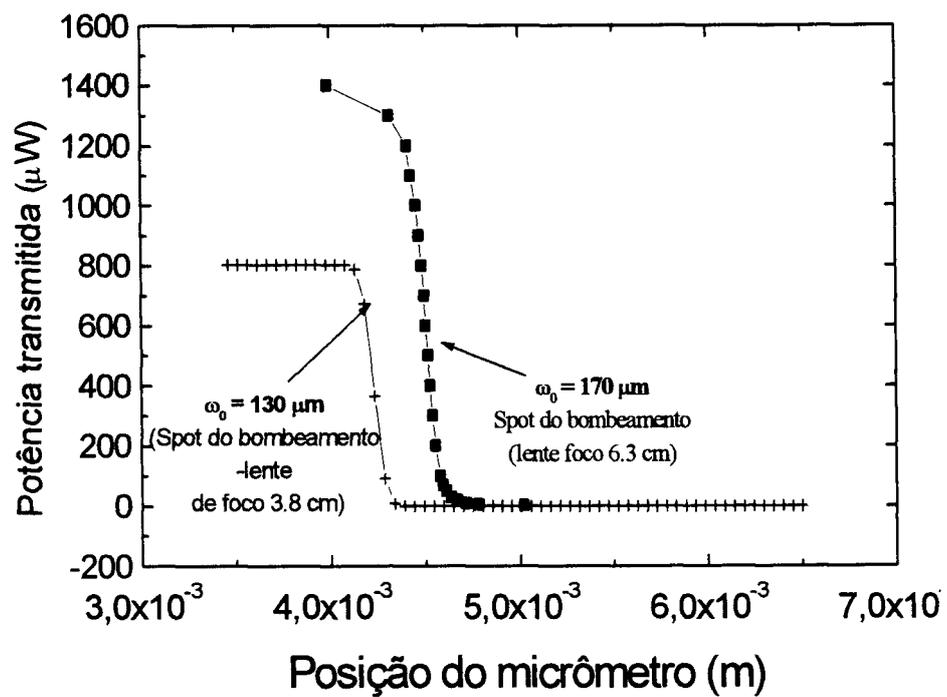


Figura 25-Tamanho do feixe de bombeamento no foco das duas lentes usadas nos experimentos.

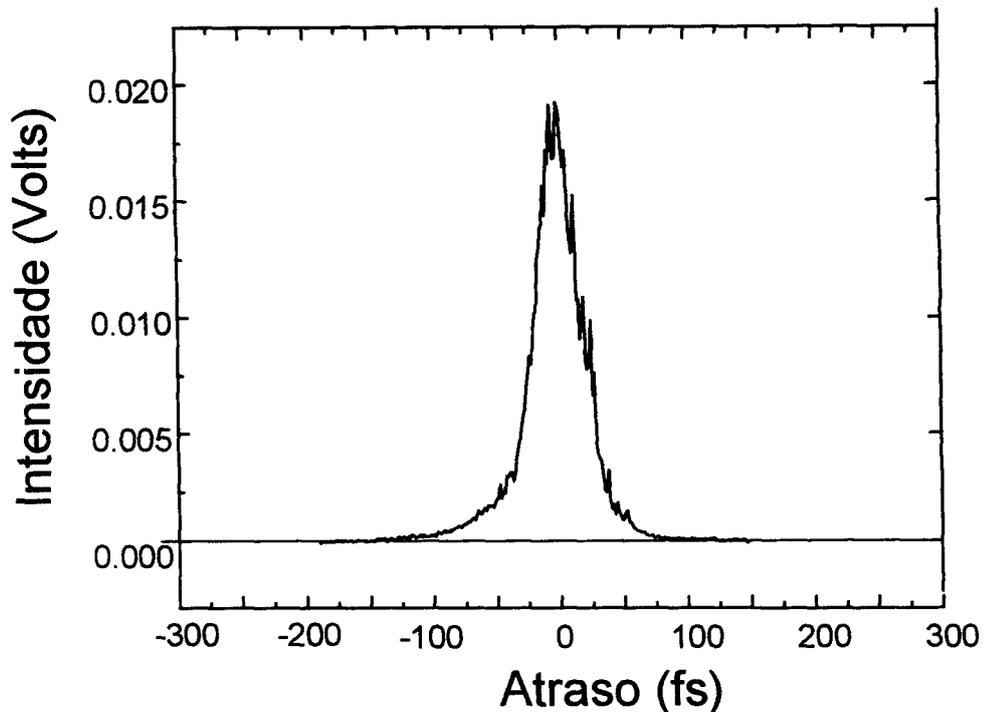


Figura 26-Autocorrelação do pulso "branco" comprimido no tempo.

Utilizamos um sistema de autocorrelação para medir a duração dos pulsos que saem do sistema compressor. Na montagem deste sistema, o atraso temporal entre os pulsos dos dois braços do interferômetro é feito por um motor de passo que anda  $0.1 \mu\text{m}$  por passo. O cristal gerador de segundo harmônico empregado foi um KDP com cerca de 1 mm de espessura. Desta forma, podemos averiguar que estamos conseguindo uma boa compressão dos pulsos alargados espectralmente e é possível obter pulsos de 20 fs de duração como mostrado na Figura 26.

O pulso comprimido temporalmente e alargado espectralmente juntamente com o pulso amplificado não alargado são usados conjuntamente na experiência de excitação e prova. Na Figura 27 apresentamos um esquema que descreve a técnica de 'excitação e prova'. O pulso de bombeamento, após passar por uma linha de atraso, incide sobre a amostra que se quer estudar e induz uma modificação na sua transmitância. O pulso de prova atrasado (ou adiantado) no tempo em relação ao primeiro, é então lançado sobre a amostra e a fração de luz transmitida deste pulso é medida. Variando-se lentamente o atraso relativo entre os dois pulsos pode-se, então, mapear no tempo a variação da transmitância da amostra.

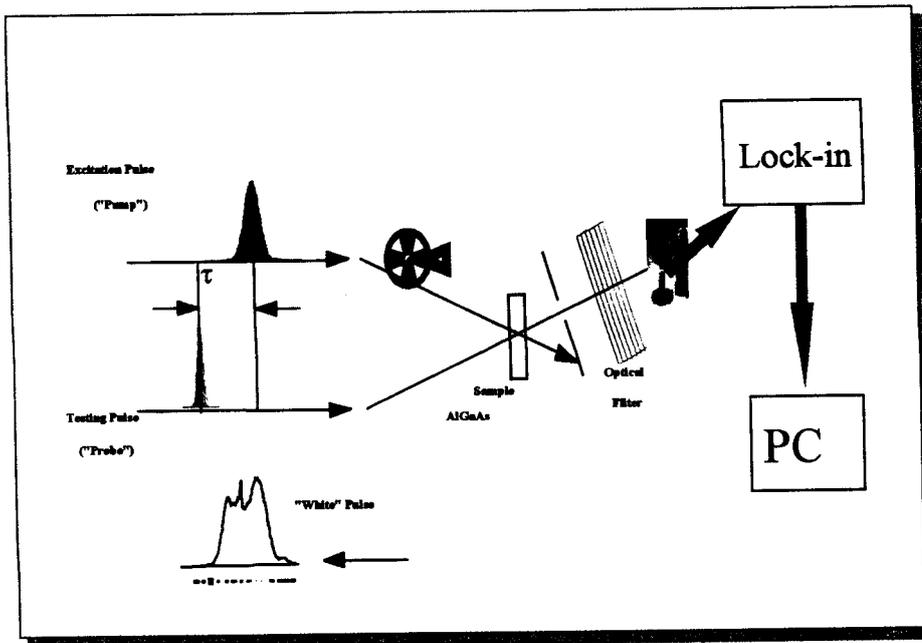


Figura 27- A técnica de *excitação e prova*..

## Capítulo IV

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste Capítulo descreveremos as medidas de “excitação e prova”, E&P, que fizemos, utilizando o sistema experimental descrito no Capítulo III. Os resultados serão discutidos no Capítulo V, onde apresentaremos também o modelo construído para interpretação dos resultados.

O procedimento padrão em cada experiência consiste em focalizar os feixes de excitação e prova (polarizados à 90 graus entre si), utilizando-se uma lente de 3.8 cm de distância focal, nas amostras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , ajustar a fase do *lock-in* com a luz do feixe de bombeamento desbloqueando o polarizador analisador e procurar um sinal no *lock-in* (melhorando a superposição e focalização dos pulsos na amostra) que dependa do atraso entre os pulsos de excitação e prova e que só exista quando os dois pulsos estiverem simultaneamente presentes.

Nas experiências realizadas o laser CPM operou fornecendo pulsos de 120 fs a uma taxa de 100 Mhz. Estes pulsos foram amplificados no amplificador descrito no Capítulo III a uma taxa de 5.6 KHz para uma energia de 1.8  $\mu\text{J}$  por pulso. Após alargamento espectral e compressão temporal, os pulsos de bombeamento e prova usados nas experiências consistiam em pulsos de bombeamento de 150 fs-250 fs de duração e pulsos de prova de 30 fs de duração e se estendendo espectralmente de 570 nm a 650 nm. As amostras são excitadas pelo pulso de “bombeamento” e “provadas” pelo pulso branco. Após as amostras, colocamos filtros interferométricos de 10 nm de largura espectral e medimos as mudanças induzidas pelo pulso de bombeamento nesta janela espectral usando um detetor lento. Na Figura 22 podemos ver a posição energética dos pontos críticos principais, nas amostras que estudamos com a técnica de excitação e prova, como determinadas no Capítulo II.

#### **Energia absorvida pelas amostras estudadas**

Na Tabela 5 apresentamos a transmitância externa medida nas amostras estudadas sob excitação do pulso de bombeamento, juntamente com a espessura e procedência de cada amostra. A medida da transmitância externa é realizada medindo-se a intensidade do feixe de

bombeamento antes da incidência na amostra e após a transmissão na amostra usando-se um detector de Silício.

AMOSTRAS $Al_xGa_{1-x}As$	CPqD (X=0.42)	USP-SP (X=0.43)	USP-SP (X=0.45)	CPqD(X=0.48)
Espessura ( $\mu m$ )	1.1	0.18	0.34	6
Crescimento	LPE	MBE	MBE	MOCVD
Transmitância externa	29%	70 %	52 %	30 %

Tabela 5- Espessura, crescimento e transmitância externa das amostras na energia do pulso laser de bombeio (pulso centrado em 2 eV).

Devido ao fato de que os estudos de fenômenos ultra-rápidos anteriores ao nosso trabalho já terem explorado a região de composição da liga  $Al_xGa_{1-x}As$  na qual a liga possui *gap* direto<sup>4,58,59</sup>, nós concentramos nossas medidas de fenômenos ultra-rápidos em amostra indiretas com composições próximas à transição *gap* direto-*gap* indireto, isto é as amostras com  $x=0.42, 0.43, 0.45$  e  $0.48$ . Antes de apresentarmos os resultados experimentais de fenômenos ultra-rápidos, descreveremos como é feito o cálculo da densidade de portadores fotoexcitados em cada amostra. A partir do conhecimento da transmitância externa podemos calcular a transmitância interna das amostras.

A transmitância interna é calculada a partir de:

$$T_i = \frac{T_{ext}}{T_1 \cdot T_2 \cdot T_3} \quad (12)$$

onde  $T_1, T_2, T_3$  são as transmissões da interfaces ar-filme, filme substrato, substrato-ar, no caso em que a amostra esteja montada sobre um substrato qualquer.

A partir da transmissão interna o número de portadores fotoexcitados pode ser calculado para cada amostra como:

$$N_{abs} = T_1 \cdot (1 - T_i) \cdot N_i \quad (13)$$

onde  $T_1$  é a transmissão da primeira interface,  $T_i$  é transmissão interna e  $N_i$  o número de fótons incidentes. Supõe-se que cada fóton absorvido dá origem a um par elétrons-buracos.

Para as amostras mais espessas com 1.1  $\mu\text{m}$  e 6  $\mu\text{m}$  (absorção forte, franjas de interferência de amplitude relativamente baixas no espectro de transmissão) e para as quais não foi possível medir a refletância devido ao tamanho físico e rugosidade da superfície dos filmes (estes não foram fabricados com camada *stop etching*), o cálculo da densidade de portadores é feito desconsiderando-se múltiplas reflexões internas e considerando-se o coeficiente de reflexão tabelado para filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para a energia de 2 eV<sup>111</sup>.

O coeficiente de transmissão é definido a partir da razão da fração de potência transmitida sobre a potência incidente. A fração internamente transmitida após múltiplas reflexões é consideravelmente atenuada para absorbâncias moderadas. O resultado final é que a transmissão resulta<sup>99,100</sup>:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot l)}{1 - R^2 \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot l)} \quad (14)$$

Quando o produto  $\alpha \cdot l$  é grande pode-se desconsiderar o segundo termo no denominador e a transmissão é igual a:  $T_{ext} \approx (1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot l)$ .

No caso da amostra com  $x=0.48$ , "free-standing", trata-se de interfaces ar-filme-ar. Neste caso a fração de fótons absorvida é calculada considerando-se  $T_i = (1 - R) = (1 - 0.31)$ , onde 0.31 é o coeficiente de reflexão da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para a energia de 2 eV, para  $x=0.48$ , de acordo com Aspnes et. al.<sup>v.113</sup>. A transmissão da amostra fica:  $\frac{0.3}{(1 - 0.31) \cdot (1 - 0.31)} = 0.63$ . O número de fótons absorvidos fica:  $0.69 \cdot 0.37 \cdot N_i = 0.25 \cdot N_i$ .

<sup>v</sup> O valor tabelado por Apnes et al. que nós usamos é para 2 ev e uma amostra com fração de Al x igual a 0.491

Para calcular a densidade de portadores fotoinjetados na amostra com  $x=0.48$ , precisamos saber o volume de excitação e o número de fótons incidentes na amostra. A amostra possui  $6\mu m$  de espessura, e o diâmetro do feixe de bombeio na amostra é  $130\mu m$  o que dá um volume de excitação de  $\approx 8 \cdot 10^{-8} cm^3$ . Para as potências de bombeamento usadas nas medidas, variando entre  $\sim 100\mu W$  a  $400\mu W$ , a densidade de portadores fotoexcitados varia entre:  $\approx 1 \cdot 10^{17} cm^{-3}$  a  $7 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ .

Já para a amostra com  $x=0.42$ , trata-se de uma amostra de  $1.1\mu m$  montada sobre um substrato de Safira<sup>vi</sup>. Nesta situação calculamos a transmissão da amostra a partir de:

$\frac{T_{ext}}{(1-R_I) \cdot (1-R_{II}) \cdot (1-R_{III})}$ , onde  $R_I$ ,  $R_{II}$  e  $R_{III}$  se referem aos coeficientes de reflexão das interfaces ar-filme, filme-safira e safira-ar respectivamente (para o índice de refração da liga  $Al_xGa_{1-x}As$  para  $x=0.42$ ,  $n=3.664$ <sup>111</sup>, o índice de refração da safira,  $n=1.769$ , o índice de refração do ar,  $n=1$ , obtemos a partir da estimativa de refletância prevista da fórmula de Fresnel<sup>116</sup>,  $R = [(1-n)/(1+n)]^2$ , refletividades das interfaces, ar-filme, filme-safira, safira-ar, respectivamente iguais à: 0.33, 0.12, 0.08 para incidência normal). Para  $x=0.42$ , como a transmissão externa da amostra é 29 %, a transmissão da amostra é calculada a partir de

$\frac{T_{ext}}{(1-0.33) \cdot (1-0.12) \cdot (1-0.08)}$ , isto é,  $T_A = 0.53$ . O número de fótons absorvidos é estimado:

$$N_{abs} = T_i \cdot (1-T_A) \cdot N_i = 0.67 \cdot 0.47 \cdot N_i = 0.31 \cdot N_i. \quad (15)$$

O volume de excitação é calculado a partir do diâmetro medido para o feixe neste experimento,  $130\mu m$ , e da espessura da amostra ( $1.1\mu m$ ). As medidas para esta amostra foram realizadas com a potência do pulso de bombeamento de  $220\mu W$ , frequência dos pulsos amplificados de  $5560Hz$ , o que dá uma energia por pulso de  $39nJ$ . Nestas medidas, o pulso de bombeamento se encontrava centrado em 2.02 eV, o que corresponde a um número de fótons

igual a:  $\frac{39 \cdot 10^{-9}}{2.02 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} = 12 \cdot 10^{10}$  fótons. A densidade de portadores fotoinjetada é dada a partir do número de fótons incident, o que neste caso resulta:

<sup>vi</sup> Substratos de Safira ( $Al_2O_3$ ), índice de refração 1.769. Espessura: 0.5 mm

$$n = \frac{0.31 \cdot 12 \cdot 10^{10}}{Vol_{excitação}} = \frac{3.72 \cdot 10^{10}}{1.33 \cdot 10^{-4} \cdot 1.1 \cdot 10^{-4}} \approx 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (16)$$

Para estimar as densidades de portadores fotoexcitados nas amostras com  $x=0.43$  e  $x=0.45$ , crescidas por MBE e nas quais foi possível fazer um estudo de refletividade, usamos os valores experimentais da refletividade das amostras em 2 eV para calcular a transmissão interna. O bombeamento netas experiências foi realizado em 2.0 eV,  $180 \mu\text{m}$  de diâmetro medido, correspondendo a uma área do feixe na amostra de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ , espessura  $0,18 \mu\text{m}$  para a amostra com  $x=0.43$ , e volume de excitação  $450 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3$ .

A refletividade do filme em 2 eV (com coating anti-refletor) é 10 %, da interface filme-safira, (12%) e safira-ar 8 %. Assim,  $T_i = \frac{T_{ext}}{0.9 \cdot 0.88 \cdot 0.92} \approx 0.96$ . Devemos calcular:

$$N_{abs} = T_i \cdot (1 - T_A) \cdot N_i = 0.9 \times 0.04 \cdot N_i = 0.036 \times N_i.$$

As densidades de portadores injetados estimadas são:

$$\begin{aligned} 31 \mu\text{W} &\rightarrow \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \\ 200 \mu\text{W} &\rightarrow \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \\ 1200 \mu\text{W} &\rightarrow \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \\ 2500 \mu\text{W} &\rightarrow \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \end{aligned} \quad (17)$$

Em relação à densidade de portadores fotoinjjetados nas experiências com a amostra com  $x=0.45$  o sistema operou com pulso de bombeamento centrado em 2.0 eV, diâmetro do feixe  $180 \mu\text{m}$ . Para uma espessura da amostra de 370 nm, corresponde um volume de excitação de  $\approx 9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ . A transmissão da amostra, levando em conta as refletividades das interfaces, ar-filme (12%), filme-safira (12%) e safira-ar (8%), neste caso é dada por:

$$T_i = \frac{T_{ext}}{0.88 \cdot 0.88 \cdot 0.92} = \frac{0.52}{0.71} = 0.73 \text{ e a fração de energia absorvida é dada por:}$$

$$N_{abs} = T_i \cdot (1 - T_A) \cdot N_i = 0.88 \cdot 0.27 \cdot N_i = 0.23 \cdot N_i.$$

## Resultados para $x=0.42$

Na Figura 28, apresentamos o espectro de absorbância da amostra com 42 % de Al, juntamente com a indicação do centro das regiões espectrais do pulso de prova medidas. Indicamos também um esquema mostrando a estrutura eletrônica da liga.

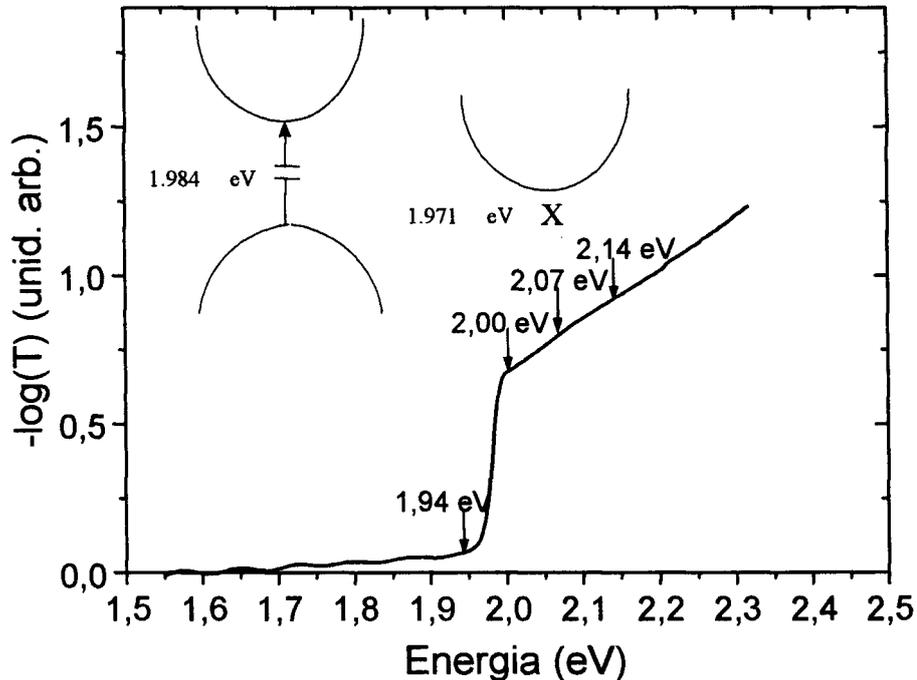


Figura 28-Condição de excitação na amostra com 42 % de Al<sup>vii</sup>.

Na Figura 29, indicamos os resultados obtidos ao estudarmos a dinâmica nas regiões espectrais indicadas. A dinâmica observada depende sensivelmente de que a energia do pulso de prova se encontre acima ou abaixo do *band edge*. Se provamos em 2.0 eV após excitação em 2,02 eV observamos um *bleaching* inicial que decai em centenas de femtossegundos para um valor constante. Ao provarmos as mudanças induzidas na transmissão da amostra em 2.07 eV, observamos aumento da transmissão da amostra indicando enchimento de estados, seguida de recuperação ultra-rápida da transmissão à medida que os portadores se redistribuem na banda. Neste caso, a redistribuição dos portadores ocorre principalmente devido às colisões entre si,

<sup>vii</sup> Quando apresentamos, juntamente com a absorbância das amostras estudadas, um esquema simplificado da estrutura de bandas de cada amostra, trata-se de consideração da interação eletrônica com a rede regular de íons e como a energia dos portadores se relaciona com o momento na ausência de outros portadores livres.

absorção e emissão de fônons óticos (o que tem o efeito de termalizar os portadores intrabanda) e espalhamento para os vales de energia subsidiários seguindo a colisão com os fônons da rede. Tais resultados são similares aos encontrados nos minuciosos trabalhos pioneiros de espectroscopia ultra-rápida para a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de Lin et al.<sup>58</sup> e Tang et al.<sup>5</sup> e Ulman et. al.<sup>59</sup> para  $x < 0.4$ , isto é, para composições nas quais a liga apresenta *gap* direto. Observamos que o pulso de bombeamento na experiência mostrada operou centrado espectralmente em 2.02 eV, injetando os portadores inicialmente principalmente com excesso de energia de  $2.02 - E_{gap} = 2.02 - 1.98 = 40\text{meV}$ , e se supusermos portadores termalizados com este excesso de energia (o que deve ocorrer em 100-200 fs), corresponde uma temperatura da distribuição próxima a ambiente. Nota-se das medidas que as mudanças na transmissão diferencial são maiores nas energias de 2.00 eV e 2.07 eV, isto é, próximo em energia aos estados inicialmente acoplados, denotando uma desocupação dos estados inicialmente acoplados. As mudanças na transmissão diferencial são menores na energia de 2.14 eV, onde a transmissão cresce até um patamar onde se mantém na escala de tempo medida. Isto ocorre porque estes estados não são acoplados pelo bombeamento, mas assim que a população se termaliza se estabelece uma ocupação que se mantém até que os portadores se resfriem para a temperatura da rede (neste caso em particular os portadores já são excitados à temperatura próxima à ambiente) e numa escala de tempo muito mais longa se recombinem.

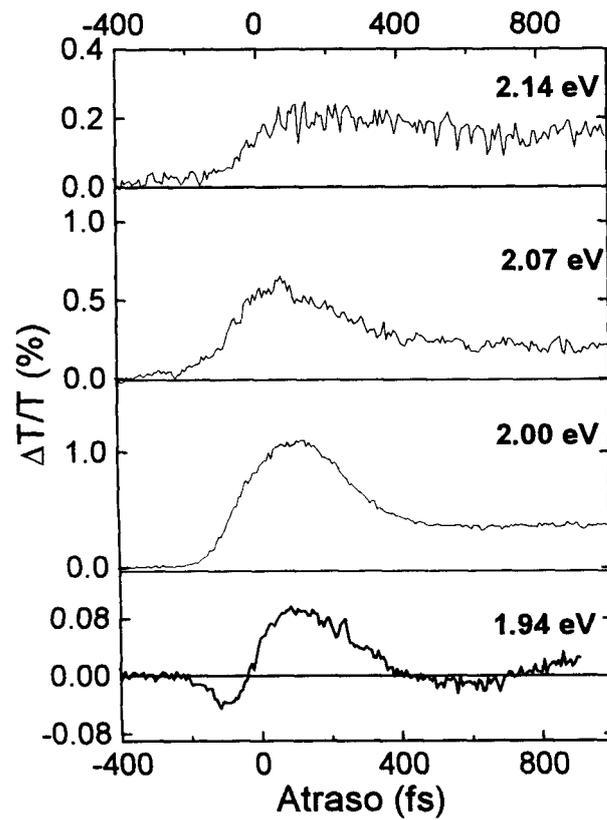


Figura 29-Transmissão diferencial em função do atraso temporal entre E&P para diferentes energias do fóton de prova ( $x=0.42$ ). Densidade de portadores injetada pelo pulso de bombeamento:  $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

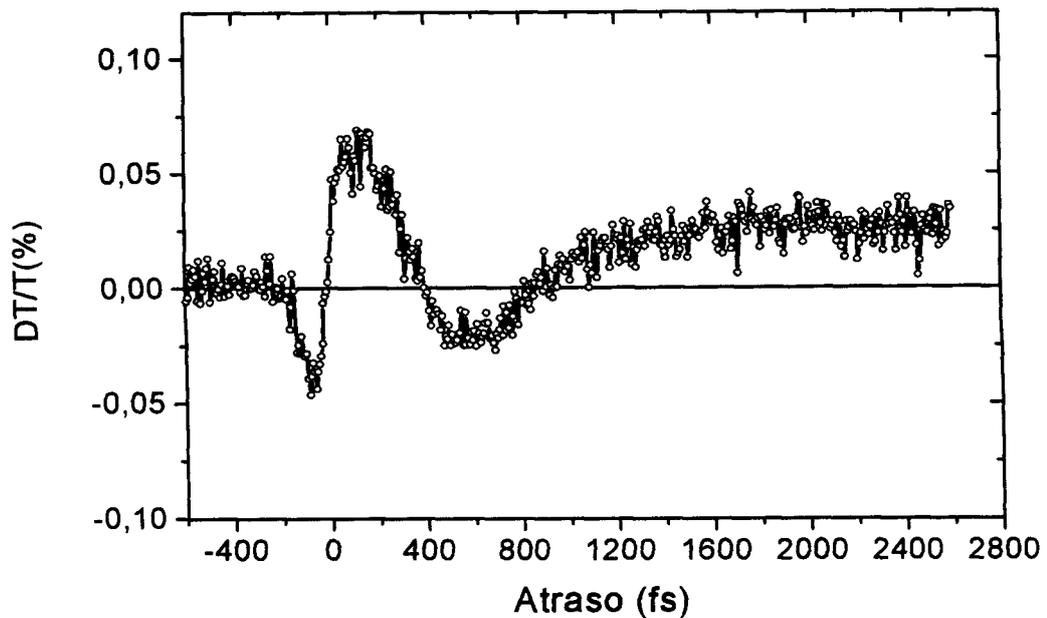


Figura 30-Experimento de transmissão diferencial para o pulso de prova em 1,94 eV, para um intervalo de tempo mais longo ( $x=0.42$ ).

Os resultados para as mudanças da transmissão abaixo do *gap* se mostram mais interessantes. Podemos observar que a transmissão diferencial nesta situação adquire considerável complexidade. Em primeiro lugar, podemos observar claramente uma diminuição da transmissão da amostra para os instantes iniciais de fotoexcitação, ou seja, a amostra apresenta um aumento da absorção, absorção induzida, nos instantes iniciais do experimento. Este aumento da absorção seguindo a fotoexcitação foi observado pioneiramente com resolução de picossegundos por Shank et al. no GaAs<sup>71</sup> e posteriormente com resolução de ~100 fs por Hunshe et al.<sup>24</sup> Gong et al.<sup>72</sup>, Westiwig et al.<sup>73</sup> e Tomasi et al.<sup>74</sup> (GaAs) e por Mak et al.<sup>75</sup> (Ge) e tem sido interpretado como devido à diminuição do *gap* (renormalização) resultante das interações Coulombianas e de spin entre a alta densidade de partículas excitadas. No caso em questão, os portadores são fotoexcitados em 2.02 eV e se supõe que a diminuição do *gap* é instantânea, como mostra a experiência em que as mudanças na transmissão são medidas em 1.94 eV, isto é, a absorção em 1.94 eV aumenta instantaneamente, e este vai ser o efeito dominante na transmissão diferencial até que os portadores injetados em 2.02 eV se espalhem para os estados localizados em 1.94 eV. À medida que os portadores se termalizam, os efeitos de ocupação, ligados ao enchimento de estados novamente se sobrepõem aos efeitos de renormalização o que

se reflete no sinal mudando de absorção induzida para aumento da transmissão da amostra, *bleaching*, até atingir o máximo de transmissão diferencial. Também neste caso, resultados similares foram observados por Mak et al., Gong et al. e Tomasi et al.. A partir de então, a dinâmica observada adquire originalidade. Segue-se um decaimento ultra-rápido da transmissão diferencial até o ponto em que a amostra apresenta absorção induzida seguida de uma recuperação da transmissão até um patamar de *bleaching* que se mantém durante o intervalo medido (até 2.5 ps). Apesar de a amostra apresentar também absorção induzida para atrasos positivos, o que indica claramente a presença de efeitos de muitos-corpos, procuramos inicialmente tentar explicar os dados apenas em função das mudanças de ocupação dos portadores que no caso se redistribuem entre os vales de energia  $\Gamma$  e X, que possuem praticamente a mesma energia. Ou seja, cogitamos um modelo simplificado de dois vales acoplados, e consideramos a influência na transmissão diferencial da redistribuição dos portadores que inicialmente são injetados todos no vale central, espalham-se para os vales laterais e podem em parte, eventualmente, retornar ao vale central. Tal modelo entretanto não explica o sinal observado, pois não prevê oscilações no sinal: a população neste caso deve decair exponencialmente com a soma das duas taxas de espalhamento:  $\frac{1}{\tau_{\Gamma X}} + \frac{1}{\tau_{X\Gamma}}$  <sup>117</sup>.

Testamos o sinal também, para assegurar que não se trata de um efeito de variação do sinal chegando ao detector devido a filtros espaciais, similar à *scan Z*. Para isso refizemos o experimento sem qualquer filtro espacial ou pinhole entre a amostra e o detector (área grande) e não observamos qualquer alteração no sinal, a menos de um aumento do nível de ruído.

Para entender este sinal realmente precisaremos ir além do modelo de partículas independentes e isto será objeto de análise no Capítulo V onde analisaremos com mais detalhes estes experimentos.

## Resultados para $x=0.43$

Na Figura 31, apresentamos o espectro de absorção da amostra com 43 % de Al. Esta amostra é excitada no *absorption edge* e como a força de oscilador da transição direta é  $10^2 - 10^3$  vezes maior do que da transição indireta considera-se que os portadores são todos fotoexcitados no vale central pelo pulso de bombeamento cuja energia se encontra centrada em 2,02 eV.

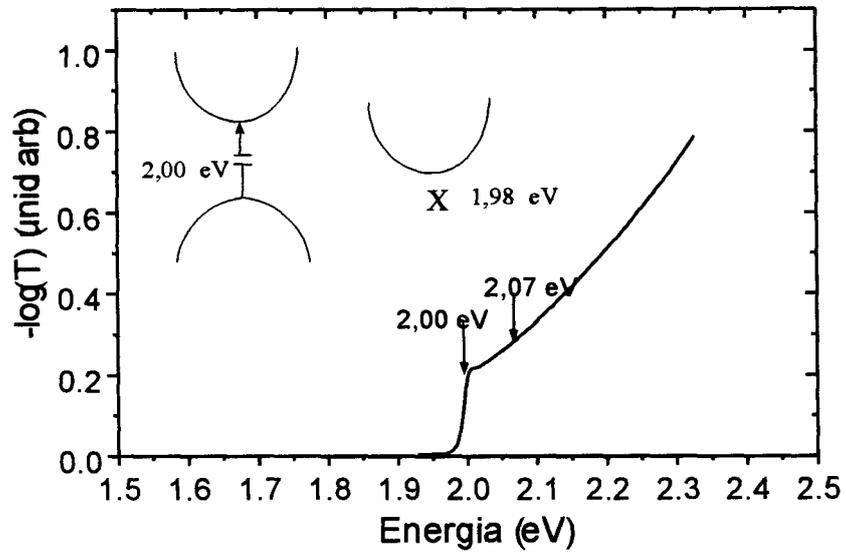


Figura 31-Espectro de absorção e condição de excitação da amostra com 43 % de Al.

Nesta experiência a separação energética entre os vales  $\Gamma$  e X é de  $\sim 20$  meV e não é suficiente para permitir espalhamento por emissão de fônons ( $\sim 40$  meV de energia) e apenas o processo de absorção de fônons é possível para portadores fotojetados no vale central.

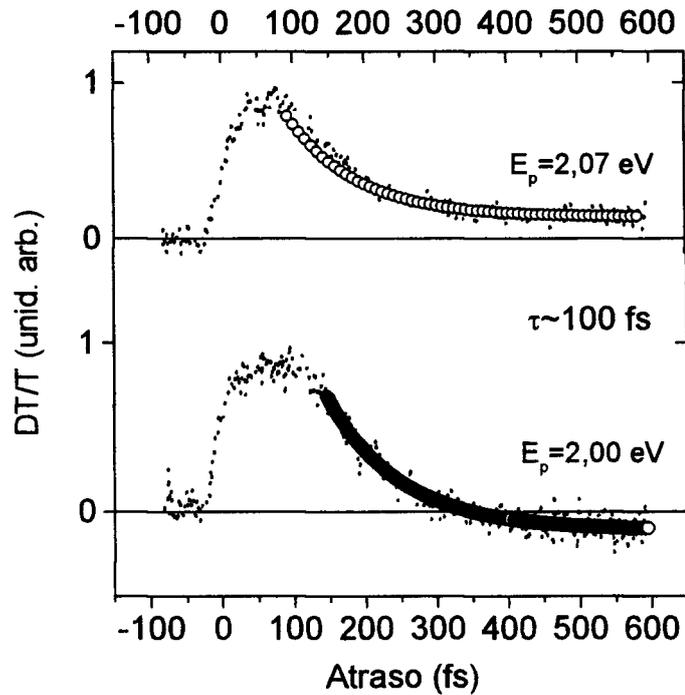


Figura 32- Excitação e prova para energias de teste de 2,00 eV e 2,07 eV ( $n \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Na Figura 32 apresentamos as mudanças observadas na transmissão diferencial quando utilizamos pulsos de prova com energias centradas em 2,00 eV e 2,07 eV. Para esta amostra não obtivemos sinal significativo de excitação e prova para a energia de teste de 1,94 eV, devido à absorção muito fraca nesta energia. Nota-se que a transmissão diferencial decai com aproximadamente a mesma constante de decaimento nas energias de 2,00 eV e 2,07 eV ( $\sim 100 \text{ fs}$ ) e também é clara para esta densidade de portadores injetados, a presença de absorção induzida para a energia de prova de 2,00 eV, a energia de prova mais próxima do *band gap*.

Como novamente são notáveis os efeitos de absorção induzida, indicativos de efeitos de muitos corpos, tais como renormalização do *band gap*, nos propusemos à investigar melhor a influência da densidade de portadores foto injetados na transmissão diferencial neste semiconductor de múltiplos-vales, realizando experimentos de transmissão diferencial em função da potência de bombeamento, bombeando ressonantemente (bombeamento em 2,02 eV) e indo até a potência

máxima de bombeamento conseguida no nosso sistema (2.5 mW)<sup>viii</sup> e estudando as mudanças da transmissão diferencial na energia de 2.0 eV, isto é, no *gap* da amostra. O que observamos é o rico comportamento apresentado na Figura 33.

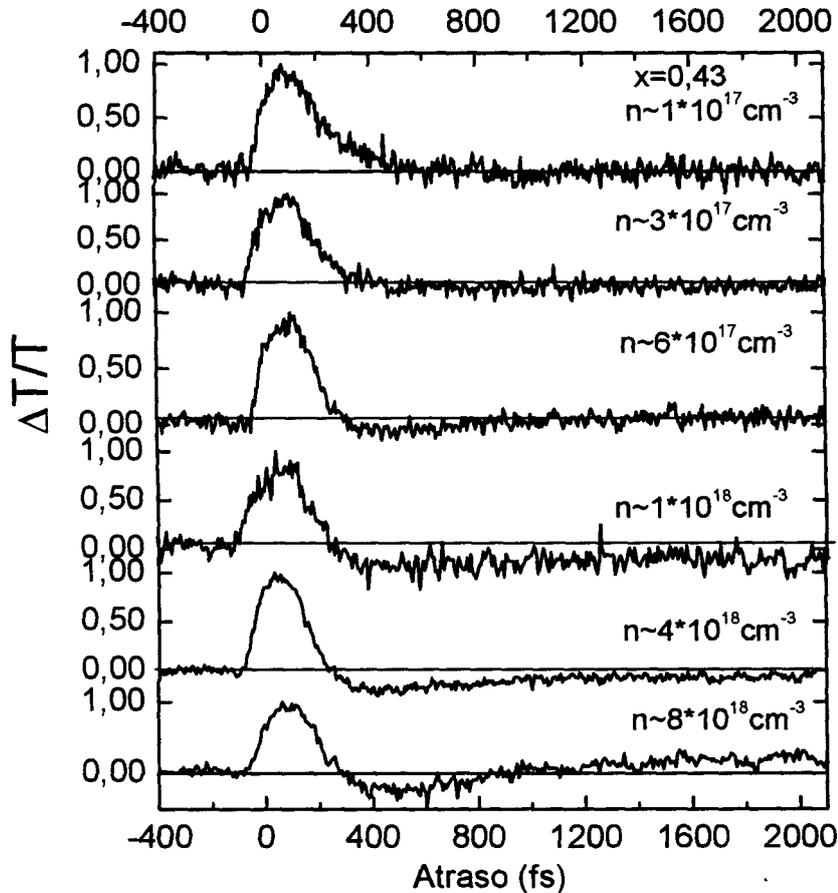


Figura 33-Espectros de excitação e prova em função da potência de bombeamento para a amostra  $x=0,43$ , com um pulso de teste centrado em 2,0 eV.

É curioso observar a similaridade na transmissão diferencial para a amostra com  $x=0,43$ , quando bombeada com a máxima potência do nosso sistema (2,5 mW), e a Figura 30, a transmissão diferencial para a amostra com  $x=0,43$ , com o pulso de teste abaixo do *gap* da amostra. Da mesma forma que na Figura 30 a transmissão diferencial apresenta uma certa complexidade, oscilando entre transmissão positiva (*bleaching*) e absorção induzida. No Capítulo

<sup>viii</sup> Foi necessário trocar alguns espelhos do sistema para conseguir a potência de 2,5 mW.

V procuraremos compreender estes experimentos em termos da evolução temporal após fotoexcitação das propriedades óticas dos semicondutores de múltiplos vales.

### Resultados para $x=0.45$

Na Figura 34 apresentamos o espectro de absorção da amostra com  $x=0,45$  de Al, juntamente com um esquema da sua estrutura eletrônica como determinada no Capítulo II. No caso das amostras  $x=0.45$  e  $x=0.48$ , a separação  $\Gamma$ -X aumenta, isto é, as amostras são "mais indiretas". Para  $x=0.45$  e  $x=0.48$ ,  $\Delta\Gamma X = 43\text{meV}$  e  $72\text{meV}$  respectivamente. Assim, neste caso, a desocupação do vale central é possível também via emissão de fônons e não apenas via absorção, o que torna a desocupação mais rápida.

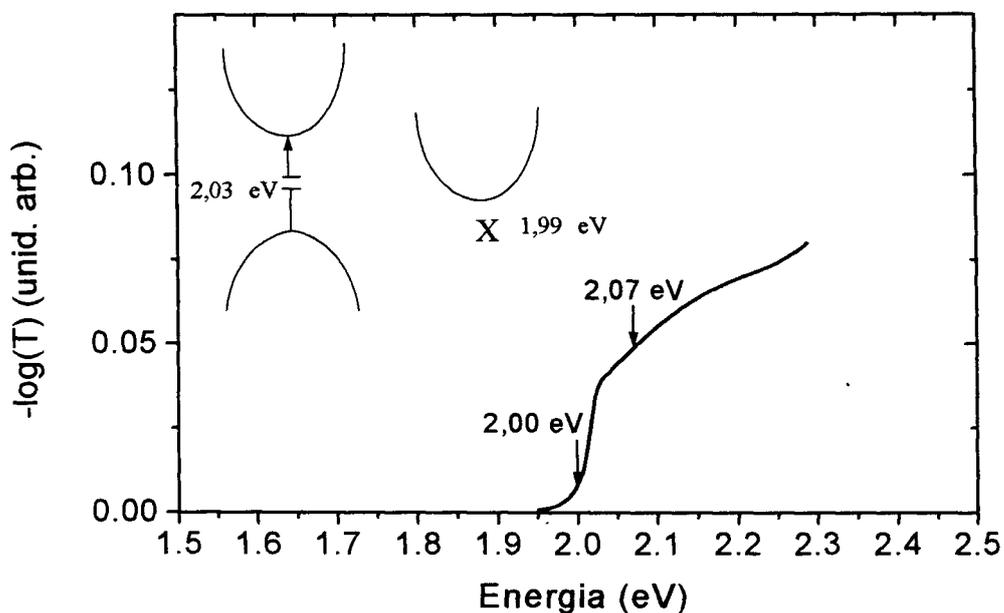


Figura 34- Espectro de absorção e estrutura eletrônica da amostra com 45 % Al.

Além do mais, diminui a fração de portadores que no equilíbrio permanecem no vale central. Na Figura 35 apresentamos os resultados de E&P para a amostra com  $x=0.45$  para

energias do pulso de prova de 2.07 eV e 2.00 eV. Nos dois casos, observamos recuperação ultra-rápida da transmissão após o *bleaching* inicial com constante de tempo praticamente igual. Similarmente aos experimentos de E&P executados na amostra  $x=0,43$  para estas energias do pulso de prova (Figura 32) aparecem efeitos de absorção induzida para a energia de prova de 2,0 eV, energia de prova abaixo do *gap* da amostra não-fotoexcitada. É sabido que os efeitos de renormalização são mais intensos no *band edge*<sup>132</sup>, do que acima do *gap*.

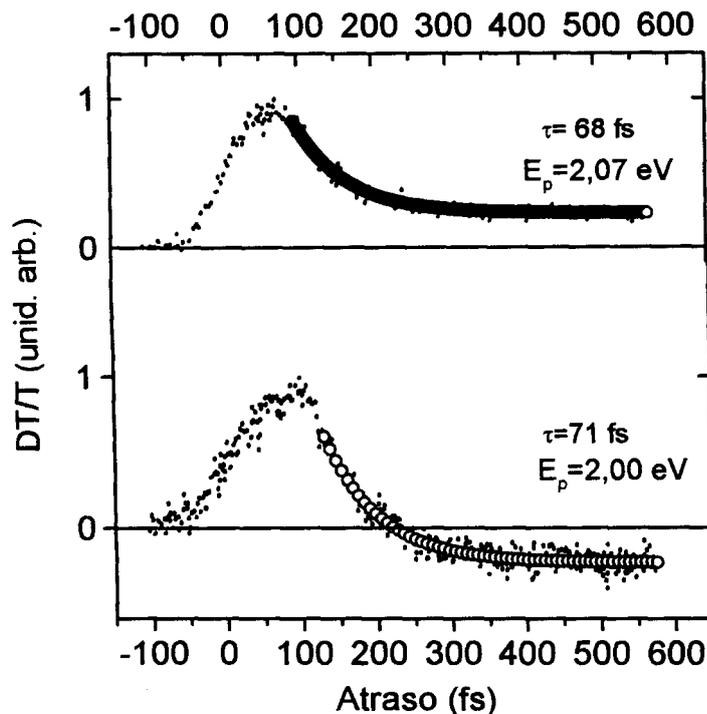


Figura 35- Excitação e prova para energias de teste de 2,07 eV e 2,00 eV na amostra  $x=0,45$  ( $n \approx 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Realizamos também experimentos de E&P variando a potência de bombeamento entre 1,4 mW e 2,4 mW com o pulso de teste centrado em 2,0 eV. Os resultados são apresentados na Figura 36. Os resultados são apresentados numa escala de tempo de atraso entre E&P mais longa que na Figura 35 e podemos observar ligeiras alterações na transmissão diferencial (DT), sem grandes alterações na constante de tempo de decaimento da DT. Para a densidade de portadores de  $n \sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , a DT apresenta ligeira oscilação similar à observada nas Figura 30 e Figura 33.

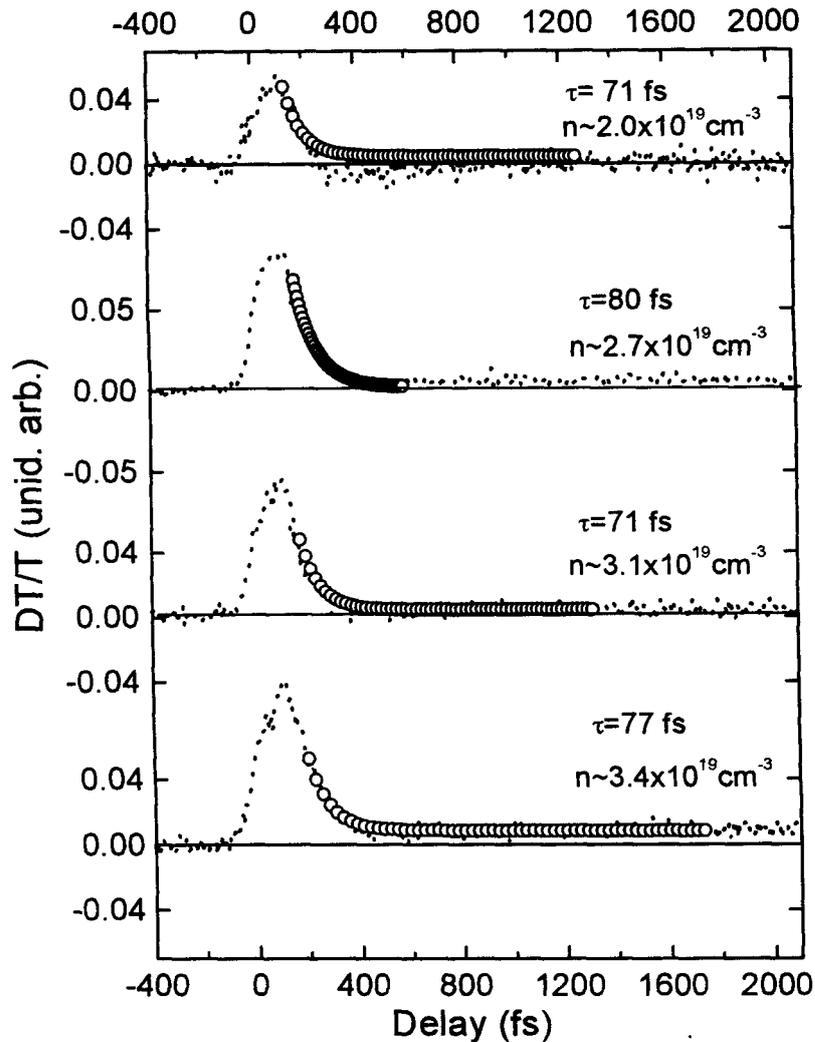


Figura 36- Resultados de excitação e prova para amostra com  $x=0,45$  (pulso de teste em 2,0 eV, potência de bombeamento variada entre 1,4 mW e 2,4 mW).

Podemos constatar também pela Figura 36, quão interessante do ponto de vista de aplicações são as não-linearidades nestes filmes de AlGaAs para esta região de composição, notando quão alta e rápida é a não-linearidade presente. Como já observamos na introdução à este trabalho, esta não-linearidade apesar de ser ressonante (portanto forte) é muito rápida. Em geral, as mudanças fotoinduzidas no índice de refração e sua utilização em chaveamento ótico são discutidas em termos de linearidades ressonantes (tempo de resposta lento) e não-

ressonantes (rápidos). Comumente, os processos ressonantes levam tipicamente a grandes mudanças no índice de refração e possuem longo tempo de vida, enquanto processos não-ressonantes produzem respostas menores com um tempo de resposta limitado pela largura do pulso.

### Resultados para $x=0.48$

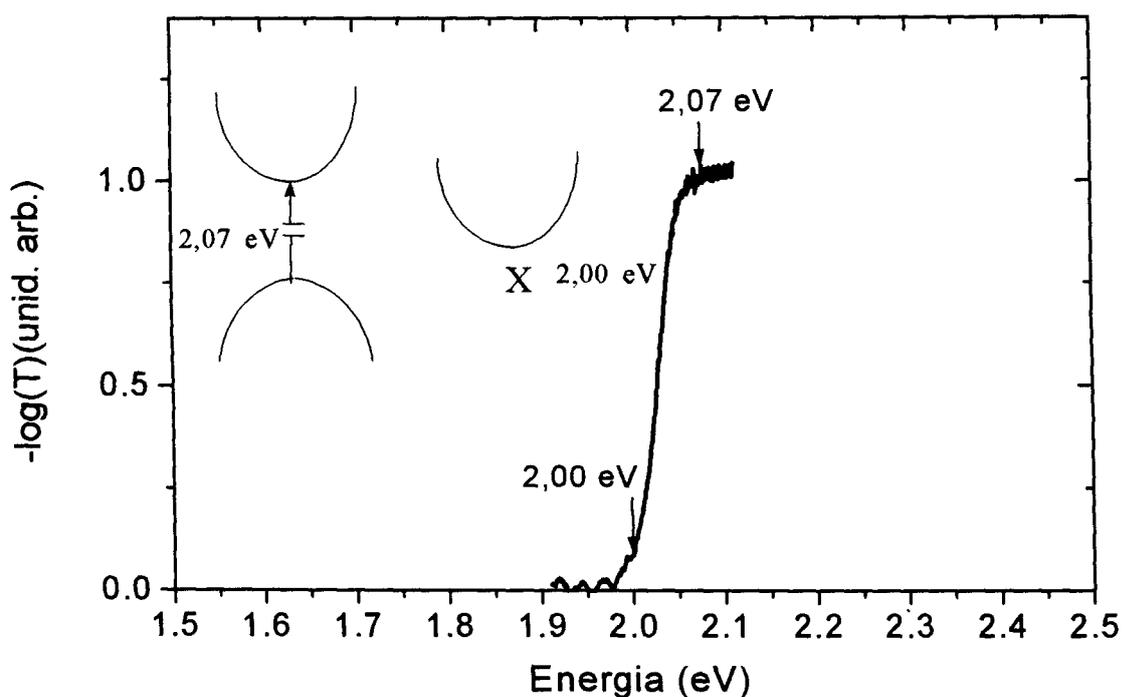


Figura 37- Espectro de absorção e estrutura eletrônica da amostra com  $x = 0,48$ .

Na Figura 37 apresentamos o espectro de absorção da amostra com  $x=0.48$  juntamente com um esquema da sua estrutura eletrônica. Os resultados de excitação e prova para a amostra com  $x=0.48$  são apresentados nas Figura 38 e Figura 39. Mais uma vez, constatamos que se trata de uma não-linearidade muito rápida e que os efeitos de renormalização se tornam mais evidentes quanto maior o *detuning* do pulso de prova em relação ao *band gap* (Neste caso  $\sim 60$  meV).

Observamos também que para tal *detuning* ao aumentamos a potência de bombeamento, o sinal é dominado pela absorção induzida, isto é, pelos efeitos de renormalização.

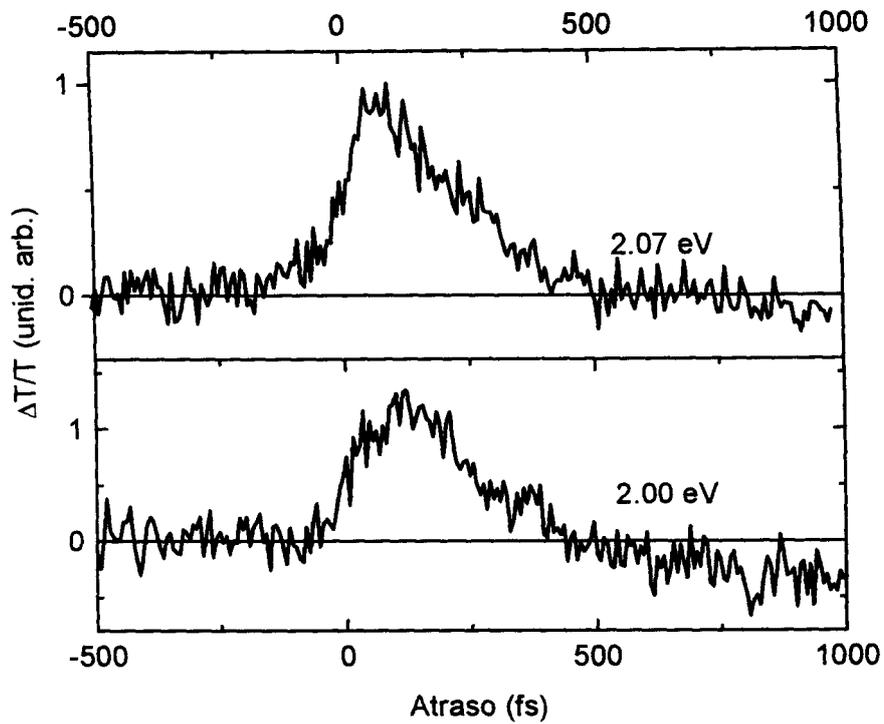


Figura 38- Sinal de transmissão diferencial da amostra com  $x = 0,48$  nas energias de prova de 2,00 eV e 2,07 eV ( $n \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

Na Figura 39 observamos a forte dependência com a potência da transmissão diferencial para tal *detuning*. A medida que aumentamos a potência de bombeamento a transmissão diferencial é dominada pela absorção induzida devido ao efeito de renormalização do *band gap*.

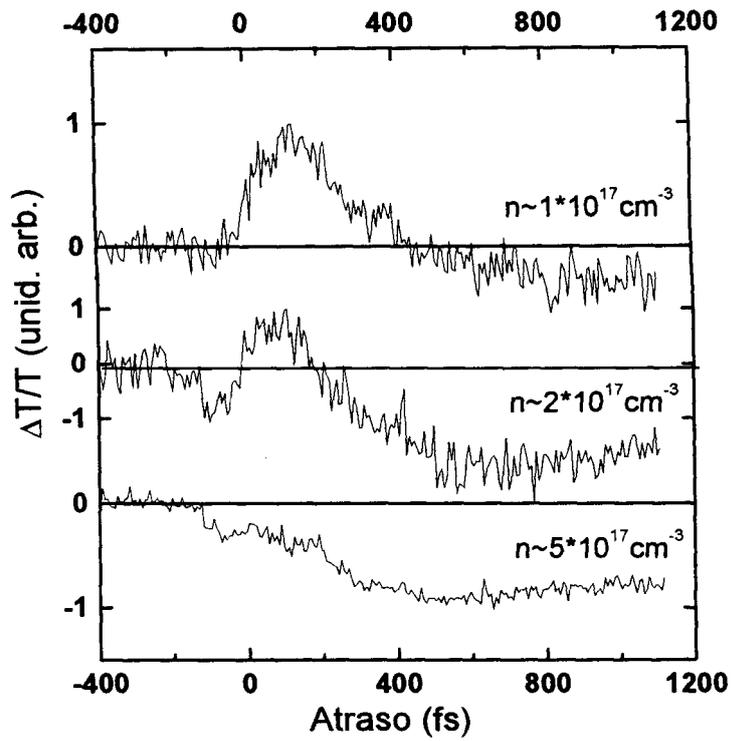


Figura 39- Dependência com a potência da transmissão diferencial da amostra  $x = 0,48$  para energia de teste centrada em 2,0 eV.

## Capítulo V

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### Cenário para um semicondutor fotoexcitado

Em relação à descrição teórica de um semicondutor fotoexcitado, as diferentes escalas temporais exigem diferentes níveis de sofisticação. No estágio inicial de relaxação, como os processos de espalhamento são raros, uma descrição exata de efeitos relacionados à população e à polarização é requerida. Este regime pode, em princípio, ser descrito por teoria de funções de Green de não-equilíbrio ou formalismo de matriz densidade<sup>4</sup>. Este tratamento se torna extremamente complexo quando efeitos de defasamento, principalmente devido a colisões portador-portador são incluídos. Uma descrição geral do regime de defasamento transiente é muito difícil e segundo J. Collet, ainda não foi obtida<sup>4</sup>.

A abordagem mais comum para tratar o regime coerente tem sido procurar descrever essa dinâmica inicial através das equações de Bloch para um semicondutor (*Semiconductor Bloch Equations*, SBE), que descrevem o acoplamento entre populações e polarização na interação luz-semicondutor a partir de um Hamiltoniano de partículas interagentes (onde é considerado acoplamento entre partículas de mesma carga, descrito como intrabanda, e partículas de cargas opostas, interação interbandas). Em geral, a constante dielétrica do meio é levada em conta fenomenologicamente, obtida tipicamente através de aproximações tais como a *single plasma pole approximation* e nos cálculos são feitas fatorizações de produtos de operadores resultando em equações semelhantes às equações de Bloch para sistemas de dois níveis<sup>118,119,120</sup>.

Recentemente, experimentos têm mostrado que as equações de Bloch para um semicondutor não são suficientes para entender a dinâmica inicial em experiências realizadas com pulsos muito curtos se as colisões forem tratadas dentro da Cinética de Boltzmann. Essas experiências têm sido interpretadas com sucesso no formalismo da Cinética Quântica (Quantum Kinetics, QK)<sup>121,122</sup>, mudando os termos de colisão nas SBE por termos calculados através da QK. QK é um nome genérico para a descrição da cinética com memória<sup>121</sup>. Ela extrapola a

abordagem baseada na cinética de Boltzmann (BK), pois esta em geral, sendo baseada no limite de tempos longos da regra de ouro de Fermi, rigorosamente, não é aplicável em tempos curtos, i. e., que sejam comparáveis com os tempos de colisão no fenômeno sob investigação<sup>121</sup>. Em outras palavras: somente para tempos muito maiores do que um período de oscilação envolvido na interação pode a reação do reservatório ser descrita pela regra de Ouro de Fermi<sup>121</sup>. Por exemplo, para interação portador-fônon ótico este tempo de resposta  $T_{LO} = \frac{2\pi}{\omega} = 113 \text{ fs}$  é determinado pela energia do fônon LO,  $\hbar\omega_{LO}$ . No caso de espalhamento portador-portador, o tempo de resposta é determinado pela frequência do plasma  $\omega_{pl}$ . Para uma densidade de portadores igual a  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  encontra-se  $T_{pl} = 2\pi / \omega_{pl} \approx 148 \text{ fs}$ . Embora ainda não tenha sido tentada consideração simultânea dos diversos espalhamentos que ocorrem em um semiconductor fotoexcitado<sup>121</sup>, cálculos considerando espalhamentos isolados têm mostrado o sucesso desta abordagem promissora (QK) para explicar a dinâmica no regime coerente.

Uma descrição intuitiva e comumente aceita de um semiconductor fotoexcitado é a de que no estágio inicial da interação da luz com o semiconductor os pares elétrons-buracos oscilam coerentemente entre suas respectivas bandas<sup>120</sup>. Em seguida, há o espalhamento dos pares elétrons-buracos entre si e com as outras excitações elementares do cristal. À medida que os portadores perdem coerência, eles formam distribuições de não-equilíbrio que, eventualmente, evoluem para distribuições termalizadas, seguindo uma distribuição de Fermi-Dirac com temperaturas que dependem da energia inicial dos portadores. Finalmente os portadores se equilibram termicamente com a rede e, posteriormente, se recombinam.

Após o estágio de defasamento dos pares elétrons-buracos, a evolução temporal dos portadores livres pode ser descrita por equações de Boltzmann cinéticas para funções de distribuição de uma partícula<sup>123,124</sup>. Estas equações podem ser resolvidas diretamente<sup>123</sup> ou por métodos Monte Carlo<sup>125</sup>. Para comparações com dados experimentais se requer um modelo adicional para as mudanças óticas induzidas por portadores fotoexcitados.

Simplificações no tratamento teórico decorrem devido às escalas de tempo típicas de defasamento de portadores livres em semicondutores altamente fotoexcitados (para  $\rho_{exc} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ou mais, a temperatura ambiente, o tempo de defasamento é da ordem de  $10 \text{ fs}$ <sup>14</sup>). Assim, a descrição da dinâmica de portadores numa escala de tempo de algumas centenas de femtossegundos pode ser restrita ao regime incoerente<sup>24</sup>.

Nesta escala temporal, após defasamento dos pares elétrons-buracos, também chamado **regime incoerente**, os efeitos resultantes da população de portadores fotoexcitados podem ser divididos em duas classes gerais<sup>1</sup>: a primeira classe engloba os efeitos de muitos-corpos, que resultam, por exemplo, de mudanças nas energias dos estados eletrônicos (por exemplo, renormalização do *gap*, ou mudança na energia de ligação excitônica), alargamento de níveis de energia, ou mudanças nos elementos de matriz interbandas. A segunda categoria de efeitos engloba os efeitos de ocupação, quer seja mudanças nas propriedades óticas, ou nas taxas de transição derivadas da ocupação de não-equilíbrio de certos estados (por exemplo, a absorção interbandas em uma dada energia é reduzida se o estado final é parcialmente ocupado por elétrons e/ou buracos). Em geral estes dois efeitos se acoplam, porque os efeitos de muitos-corpos dependem não somente da densidade de portadores e éxcitons fotoexcitados como também das suas funções de distribuição<sup>1</sup>.

Em relação aos efeitos de muitos-corpos, estes dependem fortemente da densidade de portadores fotoexcitados e da natureza do sistema que está sendo investigado (por exemplo, éxcitons ou portadores livres). Para éxcitons, os efeitos de muitos-corpos tais como mudanças dos níveis de energia, alargamentos e *bleaching* induzidos por blindagem, ou enchimento do espaço de fase, dominam, mesmo para densidades moderadas. Para portadores livres, por outro lado, efeitos importantes, como renormalização do *gap* e mudanças nos elementos de matriz ótico, tomam-se importantes somente a densidades relativamente altas. Se a densidade é suficientemente alta, tanto efeitos de muitos-corpos, quanto efeitos de ocupação devem ser considerados.

## Modelo para o coeficiente de absorção

Neste trabalho, interpretaremos a transmissão diferencial baseados no modelo para o coeficiente de absorção da amostra excitada desenvolvido por Banyai-Koch<sup>Error! Bookmark not defined.</sup>, Haug-Koch<sup>118</sup>, Nunnemkamp et al.<sup>4</sup> e Hunshe et al.<sup>4,24</sup> que desconsideram a influência de múltiplas interferências e mudanças na refletividade no espectro de transmissão diferencial<sup>ix</sup>, que tem obtido um bom acordo na interpretação de experimentos de espectroscopia resolvida no tempo em semicondutores<sup>4,24</sup>. A transmissão da amostra neste contexto é dada por:

$$I_T \propto \exp(-ad) \tag{18}$$

---

<sup>ix</sup> Embora Hunshe et al. (op. cit.) tenham demonstrado que uma análise quantitativa exata da transmissão diferencial requer medições simultâneas das mudanças da refletividade da amostra, trabalhos experimentais recentes em GaAs (Tomasi et al.) e Ge *bulk* (Mack et al.), mostraram que estas variações podem ser desconsideradas na análise da transmissão diferencial.

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $d$  a espessura da amostra.

A transmissão diferencial, a diferença na transmitância da amostra medida por um pulso de teste, entre a amostra não-excitada, e a transmitância da amostra excitada por um pulso de bombeamento em um instante anterior  $\Delta t$ , para pequenas mudanças ( $-\Delta\alpha d \ll 1$ ), resulta:

$$DTS(t) = \frac{\Delta T(t)}{T} = \frac{I_T(\Delta t) - I_T(-\infty)}{I_T(-\infty)} \cong -\Delta\alpha(t)d \quad (19)$$

de forma que o espectro de transmissão diferencial medido pode ser diretamente relacionado a um modelo de variações do coeficiente de absorção do material. Usar esta aproximação equivale a um erro relativo em  $\Delta\alpha$  de algumas unidades percentuais<sup>24</sup>.

Este modelo é semi-empírico<sup>24</sup>, assumindo bandas parabólicas e uma única banda de valência efetiva, a absorção interbandas é expressa como:

$$\alpha_b(\hbar\omega, \rho) = \alpha_0 \times CEF(\hbar\omega, \rho) \times \sqrt{\hbar\omega - E_g(\rho)} \times (1 - f_e - f_h) \quad (20)$$

onde  $E_g(\rho)$  é o band gap em presença de um plasma de elétrons-buracos  $\rho$ ,  $CEF(\hbar\omega, \rho)$  é o fator de *enhancement* de Coulomb para a energia de transição  $\hbar\omega$  e  $f_e$  e  $f_h$  são as funções de distribuição de elétrons e buracos nas respectivas energias de excesso  $\Delta E_e(\hbar\omega)$  e  $\Delta E_h(\hbar\omega)$ .

Sob certas condições experimentais, pode ser uma boa aproximação assumir que os efeitos de muitos-corpos, dependem somente da densidade fotoexcitada e são independentes do tempo para a escala temporal de interesse e independentes do estado eletrônico em questão, ou para certas regiões espectrais, assumir que as mudanças no elemento de matriz para transições interbandas podem ser pequenas o suficiente para serem desconsideradas<sup>1</sup>. Nessas condições, a análise dos experimentos é consideravelmente simplificada. Se  $f_e$  e  $f_h$  são as funções de distribuição de elétrons e buracos nas energias  $E_e$  e  $E_h$ , acopladas pela energia de fóton  $h\nu$ , as mudanças no coeficiente de absorção na energia  $h\nu$  são dadas por  $\Delta\alpha(h\nu) = (1 - f_e - f_h)\alpha_0(h\nu)$ , onde  $\alpha_0(h\nu)$  é o coeficiente de absorção do semiconductor

não-excitado na energia  $h\nu$ . Este modelo é válido, por exemplo, para analisar experiências no GaAs (para densidades moderadas e para energias maiores do que a frequência do plasma, onde  $\alpha_0(h\nu)$  não muda de forma significativa com a fotoexcitação) e é com ele que iniciaremos a análise dos resultados experimentais do Capítulo 4.

### Efeitos de ocupação na transmitância diferencial

## Cálculo da dinâmica dos portadores fotoinjjetados: equações de taxa

Assim, em uma primeira instância, para calcular a transmissão diferencial, consideraremos apenas os efeitos devido à ocupação de estados, ou seja, precisamos determinar as funções de ocupação ao longo do tempo para modelar a transmissão diferencial ao longo do tempo.

Para determinar as funções de ocupação, seguimos estratégia semelhante à de Bailey-Stanton<sup>117</sup>, Hayes-Phyllips<sup>126</sup> e de Alfano et al.<sup>Error! Bookmark not defined.[ ]</sup> que usam equações de taxa para estudar o espalhamento intervalares respectivamente em GaAs e InP, InGaAs e AlGaAs. Este método é equivalente ao método de “extração de constantes de tempo”, o qual, pela sua praticidade, é popular na análise de estudos de fenômenos ultra-rápidos. Nas palavra de Bayley-Stanton: “Nós apresentamos soluções para um conjunto de equações que descrevem a dinâmica eletrônica após excitação por um laser de 2 eV simulando experiências no GaAs e no InP. Os resultados obtidos, embora mais simples do que “full Monte Carlo calculations” apresentam bom acordo com os resultados experimentais e fornecem *insight* no espalhamento intervalares... nós construímos e resolvemos um conjunto de equações de taxa para o espalhamento intervalares em semicondutores tais como GaAs e InP. Usando valores padrão para os parâmetros de transporte, as soluções para estes modelos de equações de taxa predizem bastante bem as tendências experimentais na mobilidade dependente do tempo e experimentos de luminescência. Embora estas equações de taxa sejam mais simples do que “full Monte Carlo modelling” (Bailey-Stanton)<sup>125</sup> ou simulações numéricas da equação de Boltzmann (Collet)<sup>123</sup> elas de qualquer forma, ilustram vários pontos-chave das experiências”.

Nossa abordagem é mais simplificada do que a abordagem de Bailey-Stanton, cujo modelo pode considerar, além do espalhamento intervalares, o espalhamento intravale ( as experiências que são modeladas são de excitação com 2 eV em GaAs e InP, o excesso de energia é grande e o vale central é dividido em 2 ou 3 níveis separados pela energia de um fônon, a fim de se modelar

a desocupação dos estados iniciais fotoexcitados, ou seja trata-se de equações para 2, 3 e 4 níveis) e se assemelha mais à abordagem de Hayes-Phyllips que usam equações de taxa para estudar o espalhamento intervalas em InGaAs usando taxas de espalhamento médias e independentes do tempo<sup>126</sup> e de Alfano que usa equações de taxa para estudar o espalhamento intervalas L-X na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ <sup>127</sup>.

Ressaltamos que, neste trabalho, como estamos modelando experiências de excitação quasi-ressonante (diferentemente, por exemplo, dos estudos do GaAs fotoexcitado com 2 eV), consideramos apenas o espalhamento intervalas no nosso modelo. Assim, o decaimento da população do vale central é descrito essencialmente por uma constante de tempo, a constante de tempo efetiva devido ao espalhamento para os vales laterais (constante de tempo que leva em conta o espalhamento para todos os vales, e inclui tanto as transições induzidas por fônons quanto as transições induzidas por flutuações de potencial da rede “alloy scattering”) que é o canal privilegiado de espalhamento<sup>40</sup>. Além do que, como os tempos de termalização para as densidades envolvidas são da ordem de 100-200 fs<sup>24</sup>, da ordem da largura temporal do pulso de bombeamento, assumimos que os portadores se termalizam instantaneamente com o excesso de energia inicial.

Com estas hipóteses em mente, nas condições experimentais presentes (excitação quasi-ressonante, densidade de portadores fotoexcitada entre  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), obtemos uma formidável simplificação da descrição teórica, que se restringe à descrição das mudanças de ocupação de cada vale (isolados por uma barreira de energia decorrente da estrutura de bandas) mudanças estas devido às transições entre os vales induzidas por fônons ou decorrentes das flutuações de potencial da rede<sup>65</sup>.

Em suma, na nossa abordagem, consideramos a dinâmica populacional entre os vales central e os vales subsidiários. Consideramos que os portadores injetados no vale central pelo pulso de bombeamento se termalizam instantaneamente com o excesso de energia inicial e desta forma desconsideramos a dinâmica intravale. Os portadores termalizados são sujeitos a apenas um espalhamento: espalhamento para os vales laterais, seja via interação com os fônons da rede via potencial de deformação, seja por espalhamento pelas flutuações de potencial da liga. Assim, consideramos o espalhamento intervalas como o único mecanismo governando a dinâmica.

Considerando-se um pulso de bombeamento de perfil Gaussiano de largura temporal  $t_0$  devemos resolver as seguintes equações de taxa:

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_1}{\partial t} &= -\frac{N_1}{\tau_{12}} + \frac{N_2}{\tau_{21}} + N_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{t_0}\right)^2\right) \\ \frac{\partial N_2}{\partial t} &= -\frac{N_2}{\tau_{21}} + \frac{N_1}{\tau_{12}}\end{aligned}\quad (21)$$

onde  $N_1$  representa a população do vale central,  $N_2$  representa a população nos vales laterais e  $\tau_{12}$  e  $\tau_{21}$  representam as taxas de transição entre os vales 1 para 2 e 2 para 1 respectivamente.

Para estimar a taxa de espalhamento  $\tau_{12}$  precisamos considerar todos os processos que retiram portadores do vale de energia central, que são o espalhamento para os vales X por colisões com os fônons da rede, o espalhamento para os vales L por colisões com os fônons da rede e o espalhamento para X e L devido às flutuações de potencial da rede<sup>40,63</sup>. A taxa de espalhamento intervalares do vale de energia  $i$  para o vale de energia  $j$ , devido ao espalhamento por fônons LO devido às deformações da rede é dada por<sup>128</sup>:

$$\frac{1}{\tau_{iv}} = \frac{D_{ij}^2 \cdot (m_{DS})^{3/2}}{2^{1/2} \cdot \pi \cdot \hbar^3 \cdot \rho \cdot \omega_{ij}} \cdot \left[ (N_{qij} + 1)(E - \hbar\omega_{ij} - \Delta E^j)^{1/2} + (N_{qij})(E + \hbar\omega_{ij} - \Delta E^j)^{1/2} \right]$$

(22)

o primeiro termo do membro direito da equação entre parênteses corresponde ao processo de emissão de fônons e o segundo termo corresponde à absorção de fônons. Na Equação (22)  $D_{ij}$  é o potencial de deformação intervalares entre os vales  $i$  e  $j$ ,  $m_{DS}$  é a *density of state mass* no vale final,  $\rho$  é a densidade da liga,  $\omega_{ij}$  é a frequência dos fônons envolvidos no espalhamento intervalares,  $N_{qj}$  é o fator de ocupação para fônons, e  $\Delta E^j$  é a diferença de energia entre os vales  $i$  e  $j$ ,  $E^j - E^i$ .

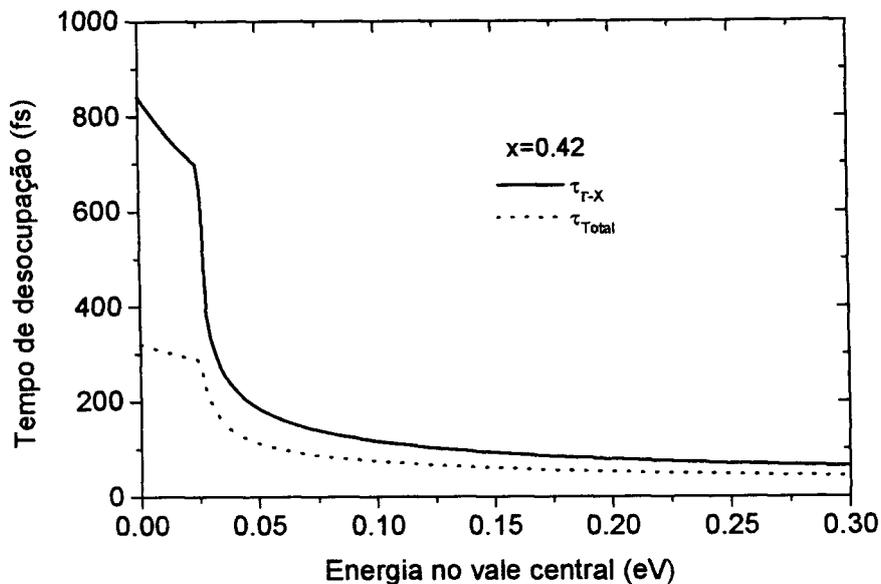


Figura 40- Tempo de espalhamento intervalas  $\Gamma$ -X considerando-se emissão e absorção de fônons em função do excesso de energia inicial no vale central, juntamente com o tempo efetivo de espalhamento intervalas para  $Al_{0,42}Ga_{0,58}As$  (para o cálculo do tempo efetivo considera-se o espalhamento por colisão com os fônons e o espalhamento por flutuações de potencial da liga para os vales X,L).

A aplicação da Equação (22) para o caso da amostra  $Al_{0,42}Ga_{0,58}As$  pode ser observada na Figura 40 onde apresentamos a dependência do tempo de espalhamento  $\Gamma$ -X calculado à partir da expressão (22) em função do excesso de energia no vale inicial juntamente com a tempo de desocupação do vale central levando em conta todos os processos que retiram elétrons do vale central. Para esta amostra com  $x=0.42$  onde a diferença de energia  $\Gamma$ -X é de 14 meV o tempo de desocupação do vale central se torna mais rápido a partir de um excesso de energia de 26 meV no vale central quando o processo de emissão de fônons começa a ser possível (energia do fônon: 40 meV).

Pode-se estimar a desocupação do vale central para cada amostra seguindo o mesmo procedimento. Na Tabela 6 apresentamos previsões teóricas para as constantes de desocupação do vale central para cada amostra<sup>x</sup>.

Amostra $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	$\Delta\Gamma_X$	$\Delta\Gamma_L$	$\tau_{iv}$
x=0.42	<b>14 meV</b>	<b>7 meV</b>	<b>290 fs</b>
x=0.43	<b>25 meV</b>	<b>14 meV</b>	<b>160 fs</b>
x=0.45	<b>43 meV</b>	<b>31 meV</b>	<b>150 fs</b>
x=0.48	<b>72 meV</b>	<b>43 meV</b>	<b>120 fs</b>

Tabela 6-Tempos de desocupação do vale central previstos teoricamente para diferentes composições de Al, considerando portadores injetados pelo pulso de bombeamento (2.02 eV) no vale central.

A partir do tempo efetivo de desocupação do vale central podemos resolver o sistema de Equações (21). Por exemplo, para um tempo efetivo de desocupação do vale central de 240 fs, podemos obter a dependência temporal de ocupação de cada vale como mostrado na Figura 41.

<sup>x</sup> Calculado a partir de "Intervalley scattering in indirect gap  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ ", L.H.F. Andrade et al., Solid State Commun., vol 85, No. 11, pp. 953, 1993. Fizemos uma pequena correção no potencial de deformação usado neste trabalho, a partir da determinação dos níveis de energia da liga do trabalho atual ( $D_{\Gamma X}$  passou de  $4.5 \cdot 10^8$  eV/cm para  $6.4 \cdot 10^8$  eV/cm).

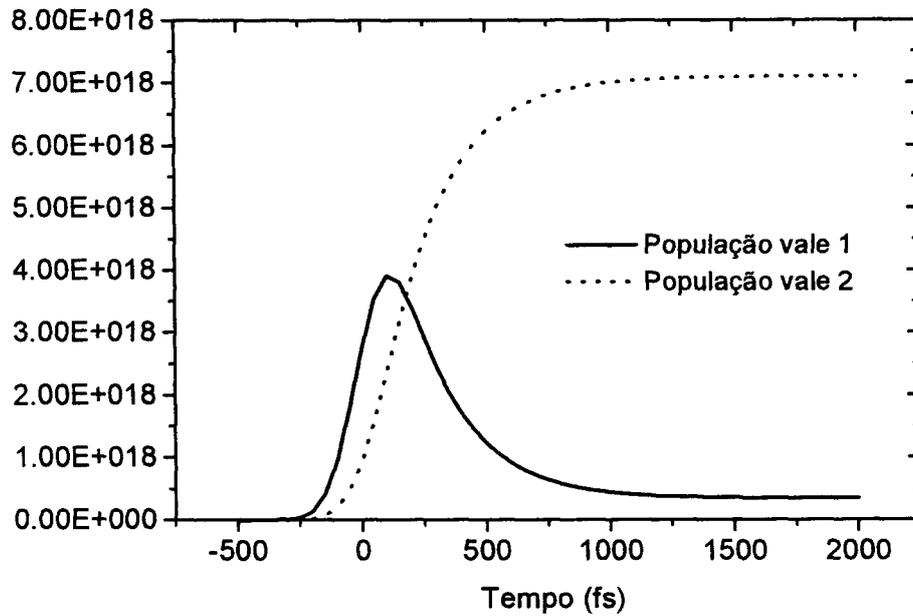


Figura 41 Populações dos vales ao longo do tempo, calculadas a partir da solução das Equações (21), para um pulso Gaussiano de injeção de portadores de  $t_0 = 140$  fs,  $N_0 = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> e um tempo efetivo de desocupação do vale central de 240 fs.

### Cálculo das funções ocupação

Uma vez conhecidas as populações de cada vale ao longo do tempo, os cálculos das funções de ocupação se realizam através do cálculo dos *quasi-níveis de Fermi* usando-se o método de Aguilera-Navarro<sup>129</sup>. A partir dos *quasi-níveis de Fermi* e a partir das populações, temperaturas e *gaps* renormalizados, calculam-se as funções de ocupação para elétrons e buracos<sup>66,67</sup>.

*Quasi-equilibrium* é usado para distinguir equilíbrio térmico parcial de um plasma de elétrons-buraco dentro de uma banda do equilíbrio global de um semiconductor não-perturbado com praticamente ausência total de excitações.

Os *quasi-Fermi levels* de elétrons e buracos em três dimensões são dados implicitamente em função do número de portadores  $n_{e,h}$  por<sup>67</sup>:

$$n_{e,h} = N_{e,h}^c F_{1/2}(\eta_{e,h}) \quad (23)$$

onde  $\eta_{e,h} = E_{e,h}^F / kT$  são os *quasi-Fermi levels* reduzidos e a densidade de estados efetiva é dada por

$$N_{e,h}^c = 2 \cdot \left( \frac{2\pi \cdot m_{e,h} \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (24)$$

A densidade de estados efetiva indica se o sistema é degenerado ou não; se  $n \ll N_c$  a estatística é não-degenerada, se  $n \geq N_c$  a estatística é degenerada.. Na expressão (23)  $F_{1/2}(\eta_{e,h})$  é uma integral de Fermi-Dirac

$$F_{1/2}(\nu) = \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^\infty dy \frac{1}{e^{y-\nu} + 1}, \quad \Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (25)$$

$k$ , a constante de Boltzmann,  $h$ , a constante de Planck; e  $m_{e,h}$  são das *density of state effective masses*, que para os buracos são definidas como:

$$m_d = (m_{lh}^{3/2} + m_{hh}^{3/2})^{2/3} \quad (26)$$

para uma *density-of-states mass* média que combina as bandas de buracos leves e pesados. A *density-of-states mass* em bandas anisotrópicas é dada pela média geométrica sobre as massas transversal e longitudinal:

$$m_d = (m_l m_t^2)^{1/3} \nu^{2/3} \quad (27)$$

onde  $\nu_e$  é o número de vales equivalentes. No caso do mínimo em  $\Gamma$ , aproximadamente isotrópico,  $\nu = 1$ , e  $m_l = m_t$  e assim  $m_d$  se relaciona diretamente à curvatura da banda (*curvature mass*).

A inversão da fórmula (23) é feita usando a aproximação de Aguilera-Navarro<sup>129</sup>, que é válida mesmo para densidades muito altas ( $0 \leq \frac{n}{N^c} \leq 170$ )

$$\eta_{e,h} = \ln\left(\frac{n}{N_{e,h}^c}\right) + K_1 \ln\left(K_2 \frac{n}{N_{e,h}^c} + K_3\right) + K_4 \frac{n}{N_{e,h}^c} + K_5, \quad (28)$$

com as constantes  $K_1, \dots, K_5$  dadas por Aguilera-Navarro. Conhecendo-se os *quasi-níveis de Fermi*, para um dado conjunto de  $n, T$  e  $E_g'$ , ou seja, densidade de portadores, temperatura e *gap* renormalizado, podemos calcular as funções de Fermi,  $f_{e,h}$ .

Em um cenário de múltiplos-vales, como no caso da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  próximo à transição *gap* direto-*gap* indireto, deve-se levar em conta a distribuição de portadores entre os vários vales não-equivalentes, calculando-se a densidade total de portadores de:

$$n_e = n_e^{\text{Gama}} + n_e^X + n_e^L \quad (29)$$

Para o cálculo da densidade de estados efetiva leva-se em conta a não-parabolicidade do vale central substituindo  $N_e^c$  por  $N_{np}^c$  na expressão (23), onde  $N_{np}^c$  se expressa como<sup>xi</sup>:

$$N_{np}^c = N_e^c \left(1 - \frac{15\alpha \cdot kT \cdot F_{3/2}(\eta_e^{\text{Gama}})}{4E_g^{\text{Gama}} \cdot F_{1/2}(\eta_e^{\text{Gama}})}\right) \quad (30)$$

---

<sup>xi</sup> H. Kalt<sup>67</sup>, op. Cit., página 52.

e o coeficiente de não-parabolicidade  $\alpha$  que entra em na Equação (30) é dado por:

$$\alpha = -\frac{(1 - m_e / m_o)^2 (3E_g^2 + 4E_g \Delta_{so} + 2\Delta_{so}^2)}{(E_g + \Delta_{so})(3E_g + 2\Delta_{so})} \quad (31)$$

A separação spin-órbita,  $\Delta_{so}$ , dependente de  $x$  é obtida da Tabela 7 e o *gap* direto da Equação (11). Por sua vez, as integrais de Fermi-Dirac<sup>101</sup> são aproximadas de acordo com Aymerich-Humet et.<sup>130</sup>, a saber:

$$F_j(\eta) = \left[ \frac{(j+1)2^{j+1}}{[b + \eta + |\eta - b|^c + a^{\frac{1}{c}}]^{j+1}} + \frac{e^{-\eta}}{\Gamma(j+1)} \right]^{-1} \quad (32)$$

onde

$$a = 14,9, \quad b = 2,64, \quad c = 9/4 \quad \text{se} \quad j = 3/2$$

e

$$a = 9,60, \quad b = 2,13, \quad c = 12/5 \quad \text{se} \quad j = 1/2$$

O *quasi-Fermi level* para os buracos é determinado de  $n_h = n_e$  usando a aproximação para a banda de valência próximo ao ponto  $\Gamma$  dada por uma única banda parabólica com uma densidade efetiva de estados dada pela Equação (26).

## Cálculo da Transmissão Diferencial

A taxa de transição para a absorção de fótons derivada da regra de Ouro de Fermi é proporcional à densidade final de estados. Para calcular a absorção não-linear é usada a densidade conjunta de estados  $\rho_v(E)$ . Na aproximação de massa efetiva, a densidade de estados em três dimensões é  $g(E)dE = (1/\pi^2)(m^*/\hbar^2)^{3/2} \sqrt{2E}dE$ . A densidade conjunta de estados é dada pela mesma expressão, exceto que  $m^*$  é substituído por  $\mu$  dado por:

$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$ , onde os índices  $c$  e  $v$  denotam bandas de condução e valência, respectivamente<sup>61</sup>. A expressão para a transmissão diferencial é obtida somando-se o número de fótons sobre as transições permitidas usando-se a regra de ouro de Fermi<sup>131</sup>:

$$\frac{\Delta T}{T}(\tau) \cong \int \rho(E_c(k) - E_v(k) - E) dE \int N(E, \tau - t) (f_c + f_v) dt \quad (33)$$

$N(E, t)$  é a densidade de fótons do pulso de prova como função da energia e tempo e  $f_e$  e  $f_h$  são as funções de ocupação de Fermi.

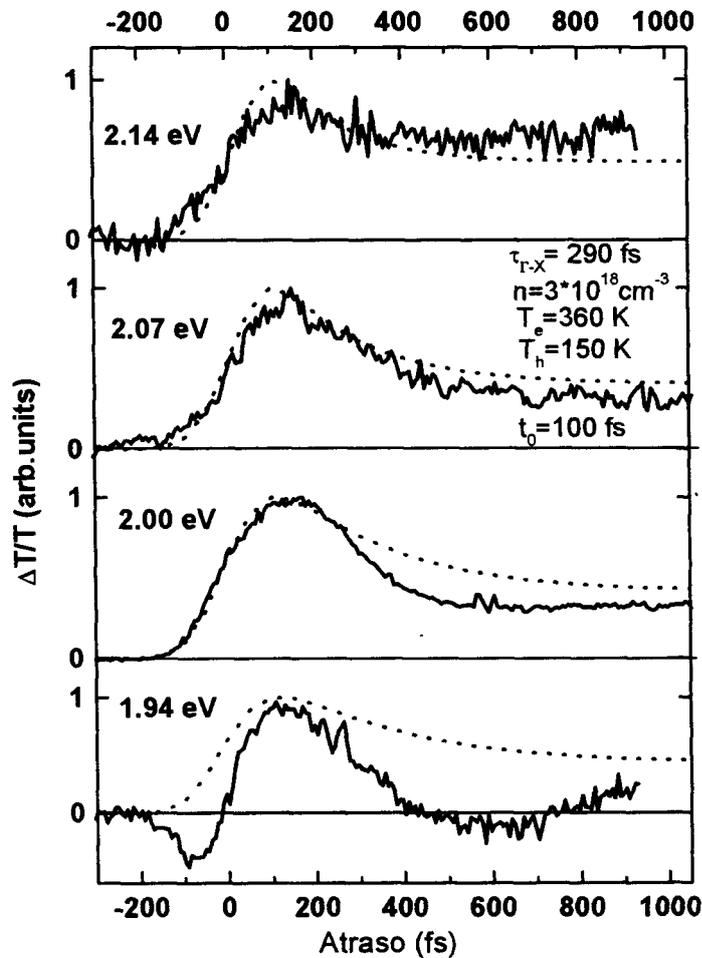


Figura 42-Comparação dos experimentos para  $x=0,42$  (Figura 29), com o modelo que considera apenas efeitos de ocupação. O

pontilhado se refere aos cálculos efetuados segundo a Equação (33). Para a energia de teste em 1,94 eV, a densidade de estados foi considerada uma cauda exponencial para energias abaixo do *gap* (*gap* determinado à partir da Equação (11)).

Na Figura 42, apresentamos os cálculos da transmissão diferencial considerando apenas a ocupação de estados, usamos o tempo de espalhamento intervalares efetivo igual a  $\tau_{iv} = 290 \text{ fs}$  (Tabela 6), largura temporal do pulso de bombeamento igual a  $1.17 \cdot t_0 \text{ fs} \sim 120 \text{ fs}$ , densidade de portadores fotoexcitada igual a  $n \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ( que é a densidade estimada experimentalmente, Equação (16)) e portadores instantaneamente termalizados com temperaturas correspondentes ao seu excesso de energia inicial na densidade  $n \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ :  $T_e = 360 \text{ K}$  e  $T_h = 150 \text{ K}$ , pulso de bombeamento em 2,02 eV, onde a temperatura é calculada a partir de

$$\frac{E_{e,h}(n)}{k_B} \cdot \frac{2}{3}$$

O que se observa na Figura 42 é que considerando-se apenas efeitos de ocupação não é possível compreender todas as experiências realizadas para as densidades estimadas. Para as medidas onde o pulso de prova se encontra acima do *gap* podemos obter um bom acordo qualitativo para a transmissão diferencial a partir da Equação (33). Porém não é possível obter nem mesmo uma descrição qualitativa para a experiência onde se estuda as mudanças na transmitância na energia de prova de 1,94 eV. O mesmo ocorre para as experiências à altas densidades realizadas na amostra com  $x=0,43$ , como podemos observar na Figura 33; tal dinâmica não pode ser descrita considerando-se apenas efeitos de ocupação. Tais indícios de efeitos de muitas-partículas na transmissão diferencial podem ser melhor apreciados na Figura 43 onde comparamos as duas experiências. Na Figura 43, na curva indicada para  $x=0,42$ , usamos uma energia de prova em 1.94 eV, abaixo do *gap* da amostra não-excitada, após excitação em 2.02 eV. Como trabalhos recentes<sup>72,73,74,75</sup>, observamos um aumento instantâneo da absorção que interpretamos como renormalização instantânea do *band gap* induzida pelos portadores fotoexcitados em  $\Gamma$ . Um *bleaching* da absorção e um decaimento ultra-rápido do *bleaching* se seguem, provavelmente devido ao enchimento dos estados na região óticamente acoplada pelo pulso de prova e espalhamento dos portadores para os vales laterais por absorção de fônons da rede<sup>75</sup>. Os resultados referentes à transmissão diferencial após atrasos positivos de  $\sim 500 \text{ fs}$  são originais. Comportamento similar é apresentado para  $x=0,43$  como mostrado na mesma Figura 43,

sugerindo alguma generalidade na dinâmica. Ressaltamos: não conseguimos compreender estes resultados baseados somente em mudanças de ocupação dos portadores fotoexcitados, por exemplo, em um cenário de dois vales acoplados  $\Gamma$ -X. **Os efeitos relacionados ao retorno de portadores espalhados para os vales laterais para o vale central, não podem explicar os resultados, porque como mostrado por Bayley-Stanton, este cenário implicaria que a população do vale central deveria decair exponencialmente com a soma das duas taxas de espalhamento:**  $\frac{1}{\tau_{\Gamma X}} + \frac{1}{\tau_{X\Gamma}}$ <sup>117</sup>. Concluímos que para compreender os resultados do Capítulo IV é necessário ir além dos efeitos de ocupação na transmissão diferencial, e levar em conta os efeitos de muitas-partículas na transmissão diferencial da amostra fotoexcitada.

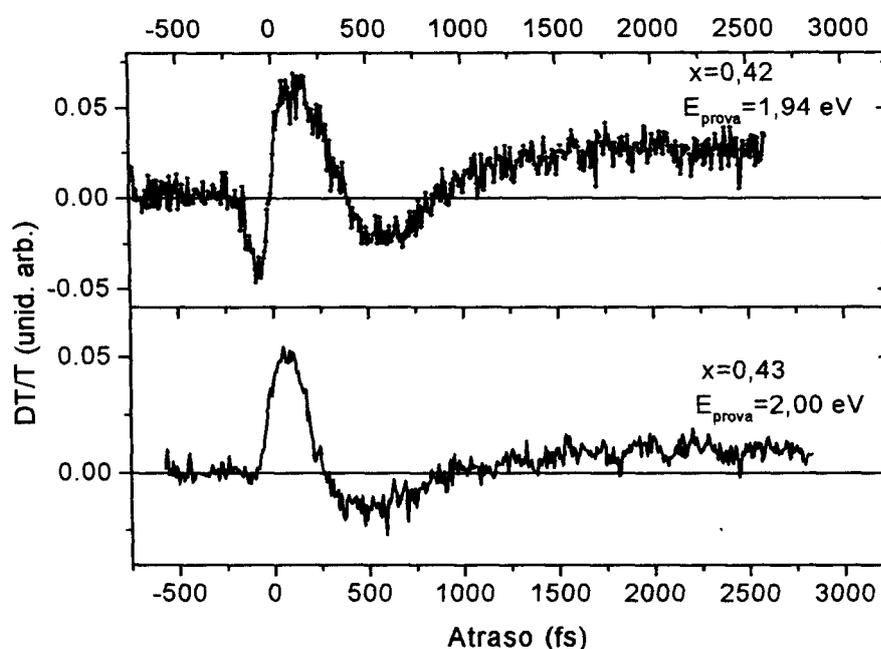


Figura 43-Similaridade da transmissão diferencial para  $x=0,42$  e  $x=0,43$ . Para  $x=0,42$ , o centro espectral do pulso de teste se encontra 45 meV abaixo do *gap* da amostra não-excitada; para  $x=0,43$  o centro espectral do pulso de teste é ressonante com o *gap* da amostra não-excitada.

Neste contexto vale destacar também que os efeitos das interações Coulombianas se tornam mais pronunciados próximos ao *band edge*. A absorção interbandas começa em  $E \geq E_g$ .

Em sistemas reais, as energias das partículas e dos pares têm uma largura finita devido à interação com fônons, imperfeições, e entre si. Estes efeitos causam uma cauda exponencial abaixo da frequência do *gap*<sup>132</sup>. A maioria dos experimentos, nos quais mudanças dependentes da intensidade em  $\alpha(\omega)$  e  $n(\omega)$  são medidas, ou usadas para se obter bistabilidade ótica, são realizadas na região de frequência desta cauda de absorção<sup>132</sup>. Cabe observar também que recentemente tem aumentado o interesse no estudo dos efeitos de muitos corpos no regime de não-equilíbrio principalmente por causa da ausência de uma teoria rigorosa de muitos corpos para o não-equilíbrio e por causa dos estudos experimentais escassos neste regime<sup>133,134</sup>.

Enfim, como já descrevemos o cálculo da contribuição referente à ocupação dos estados para a transmissão diferencial (que não é suficiente para descrever todos os experimentos) e como surgiram evidências da presença de efeitos de muitos-corpos nas propriedades óticas, no que segue discutiremos a natureza destes efeitos e descreveremos as duas outras contribuições principais à transmissão diferencial quando se considera efeitos de muitos-corpos dentro do modelo semi-empírico com o qual estamos trabalhando (Equação (20)): as mudanças no *band gap* e no *CEF*.

#### Efeitos de muitos corpos nas propriedades óticas de semicondutores fotoexcitados

A descrição teórica das propriedades eletrônicas de sólidos é, a primeira vista, uma tarefa difícil. Na maioria dos casos, o sólido pode ser considerado como composto de íons localizados nos sítios da rede com uma densidade da ordem de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . A maioria dos elétrons em um sólido estão fortemente ligados aos caroços iônicos, enquanto os elétrons externos, os chamados elétrons de valência contribuem para as propriedades dos sólidos, tais como ligação química, condutividade e transições óticas<sup>67</sup>. A primeira aproximação para simplificar este problema se baseia nas diferenças de massa entre os elétrons e núcleos. Assume-se que os elétrons seguem adiabaticamente quaisquer movimentos dos íons, enquanto os íons reagem lentamente a mudanças na distribuição eletrônica espacial. Assim, as propriedades eletrônicas podem ser tratadas considerando-se a rede como rígida.

Na aproximação seguinte, devido à Hartree, começa-se com uma função de onda para o sistema inteiro escrita como um produto de funções de onda de uma partícula,  $\Psi_i$ :  $\Psi = \prod_{\alpha} \Psi_{\alpha}(r_{\alpha})$ .

Pode-se mostrar que as funções de onda que minimizam a energia do sistema obedecem à equação de Hartree:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + e^2 \sum_{\beta, \beta \neq \alpha} \left\langle \Psi_{\beta}(r') \left| \frac{1}{|r-r'|} \right| \Psi_{\beta}(r') \right\rangle \right\} \Psi_{\alpha}(r) = \varepsilon_{\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (34)$$

onde o segundo termo do lado esquerdo leva em conta o campo médio agindo no elétron<sup>135</sup>. O método é autoconsistente se os  $\Psi_{\alpha}$  escolhidos são autofunções da equação. Caso contrário, prossegue-se por interações sucessivas. Devido ao *background* uniforme de cargas positivas, o campo médio agindo em um elétron se anula, de modo que ondas planas são uma solução consistente e a aproximação de Hartree dá o mesmo resultado que a aproximação de elétrons livres<sup>135</sup>.

Na aproximação seguinte, Hartree-Fock, leva-se em conta o princípio de exclusão de Pauli, e constrói-se uma função de onda propriamente anti-simetrizada. A função de onda anti-simetrizada normalizada pode ser escrita como um determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Agora as funções de onda de um elétron devem ser consistentes com a equação de Hartree-Fock<sup>xii, 135</sup>:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + e^2 \sum_{\beta} \left\langle \Psi_{\beta}(r') \left| \frac{1}{|r-r'|} \right| \Psi_{\beta}(r') \right\rangle \right\} \Psi_{\alpha}(r) - e^2 \sum_{\beta, \parallel spins} \left\langle \Psi_{\beta}(r') \left| \frac{1}{|r-r'|} \right| \Psi_{\alpha}(r') \right\rangle \Psi_{\beta}(r) = \varepsilon_{\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (35)$$

<sup>xii</sup> D. Pines, op. cit., pag. 71.

O terceiro termo que aparece do lado esquerdo desta equação é o termo de troca que se deve exclusivamente ao caráter anti-simétrico da função de onda. Calculando, por exemplo, a correlação entre a posição de partículas no modelo de Hartree-Fock, constatamos que existe uma tendência dos elétrons de mesmo spin de se afastarem e que não se deve ao fato dos elétrons possuírem carga, mas sim ao princípio de Pauli. Decorre que como a interação eletrostática, repulsiva entre partículas de mesma carga, é diminuída com este afastamento de elétrons de mesmo *spin*, resulta uma diminuição da energia fundamental do sistema. Pode-se considerar a energia de troca como advinda das *correlações induzidas por spin* no gás de elétrons.

Qualquer sofisticação no cálculo da energia do estado fundamental além do modelo Hartree-Fock, é definida como energia de correlação<sup>136</sup>. Esta definição decorre do fato de que a aproximação de Hartree-Fock leva em conta as correlações devido a spin, mas desconsidera correlações nas posições das partículas derivadas das suas interações mútuas.

Os efeitos de correlação além da aproximação de Hartree-Fock derivam da interação Coulombiana entre as partículas. Segundo Mahan, não há cálculo exato dessa contribuição e expressões aproximadas são obtidas por uma variedade de métodos<sup>136</sup>. A energia do estado fundamental do sistema se expressa desta forma naturalmente como:

$$E_0 = E_0^{HF} + E_{corr} = E_{kin}^{HF} + E_{exc} + E_{corr}$$

onde a energia de correlação é definida como

$$E_{corr} = E_0 - E_0^{HF} \tag{36}$$

Haug-Koch reiteram que um cálculo exato de  $E_{corr}$  não é possível em geral e afirmam: "to obtain good estimatives for  $E_{corr}$  is one of the tasks of many-body theory"<sup>116xiii</sup>.

## Cálculo da renormalização do gap em semicondutores

Neste trabalho, nosso interesse se concentra na compreensão das propriedades eletrônicas de semicondutores fotoexcitados e a correlação destas propriedades, com as propriedades óticas. Semicondutores sob excitação ótica, ou com uma corrente de portadores injetada são ideais para

<sup>xiii</sup> H. Hug, S. Koch, op. Cit., pag. 124.

o estudo de renormalizações das energias de uma-partícula dependentes da densidade, porque pode-se variar a densidade neste sistema por várias ordens de magnitude<sup>39,132</sup>.

As investigações existentes mostram claramente que as propriedades não-lineares de semicondutores são fortemente influenciadas pelas interações Coulombianas no sistema de elétrons-buracos<sup>39,118,132</sup>. Os efeitos mais importantes em um plasma são a blindagem do potencial Coulombiano  $V_s(q, \omega) = V_q / \epsilon(q, \omega)$ , onde  $V_q$  é o potencial Coulombiano não-blindado e  $\epsilon(q, \omega)$  é a função dielétrica longitudinal, e o desenvolvimento de um modo coletivo de plasma com frequência  $\omega_{pl}$ <sup>39</sup>.

No entanto, em semicondutores fotoexcitados a descrição da blindagem da interação Coulombiana é complicada pelo fato de que elétrons e buracos podem formar pares ligados: os éxcitons. Com o aumento da densidade de pares elétrons-buracos excitados, o *gap* diminui e as forças Coulombianas são fortemente reduzidas tendo como consequência o desaparecimento dos efeitos excitônicos (como observado experimentalmente neste trabalho para a amostra  $x=0,37$ , Figura 12). O processo de blindagem, que nada mais é que um pequeno rearranjo espacial dos portadores carregados, é descrito no espaço  $k$  como espalhamento intrabanda dos elétrons e buracos<sup>132</sup>. O principal efeito da interação eletrostática nos estados de uma partícula é mudar a energia destes (na linguagem da teoria de muitos-corpos, renormalizar as energias). Além disso, foi demonstrado que a renormalização do *band gap* é praticamente independente da temperatura<sup>137</sup>.

A força das interações excitônicas é diferente dependendo do *gap* do semicondutor. Em semicondutores com um *gap* de energia pequeno entre as bandas de valência e condução, as forças Coulombianas são blindadas fortemente de modo que os efeitos excitônicos não são muito pronunciados. Aumentando o *gap*, os efeitos excitônicos aumentam por causa da diminuição da blindagem. Uma medida direta da intensidade das forças Coulombianas é a energia de ligação de um par elétrons-buracos individual, ou seja de um éxciton<sup>132</sup>. Enquanto esta é pequena em semicondutores de *gap* pequeno, ela é maior em semicondutores de *gap* grande.

## A abordagem de Haug-Koch

H. Haug e S. Koch analisaram extensivamente os efeitos das interações de muitas-partículas nas propriedades óticas de semicondutores fotoexcitados<sup>xiv</sup>. No seu livro<sup>118</sup>, os autores iniciam o tratamento deste problema analisando um gás ideal quântico no formalismo de segunda quantização<sup>xv</sup>. Um gás ideal é definido com um sistema de partículas não-interagentes em equilíbrio termodinâmico. No caso de partículas de spin semi-inteiro, trata-se de um gás de Férmions; no caso de partículas de spin inteiro, trata-se de um gás de Bosons. Para Fermions, o princípio de exclusão de Pauli proíbe que duas partículas idênticas ocupem o mesmo estado quântico.

Para descrever um sistema quântico à temperatura  $T$  é necessário o conceito de médias no *ensemble*. Tais médias são calculadas usando o operador estatístico  $\rho$  que é definido como:

$$\hat{\rho} = \frac{\exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})]}{\text{tr} \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})]} \quad (37)$$

que é o operador estatístico para o *ensemble* grand-canônico, com um número variável de partículas. O valor esperado de um operador arbitrário  $\hat{Q}$  é calculado como  $\langle \hat{Q} \rangle = \text{tr} \hat{\rho} \hat{Q}$ . O traço de um operador pode ser calculado usando-se um conjunto ortonormal de funções  $|n\rangle$ . Por razões práticas é conveniente escolher funções que sejam autofunções do operador  $\hat{Q}$ .

O Hamiltoniano de um sistema de Fermions não-interagentes se expressa como:

$$\hat{H} = \sum_{k,s} E_k \hat{n}_{k,s} \quad (38)$$

---

<sup>xiv</sup> O livro "Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors"<sup>118</sup> apresenta uma detalhada apresentação do trabalho dos autores.

<sup>xv</sup> Op. cit., Capítulo 6.

onde  $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$  é a energia cinética e  $\hat{n}_{k,s}$  é o operador número de partículas com autoestados  $|n_{k,s}\rangle$ . Para se obter a função distribuição para Fermions calcula-se o valor esperado do operador número de partículas no estado  $(k,s)$ , isto é, calcula-se o número de ocupação médio:

$$f_{k,s} = \langle \hat{n}_{k,s} \rangle = \frac{\text{tr}[(e^{-\beta \sum_{k',s'} (E_{k'} - \mu) \hat{n}_{k',s'}}) \hat{n}_{k,s}]}{\text{tr}[(e^{-\beta \sum_{k',s'} (E_{k'} - \mu) \hat{n}_{k',s'}})]} \quad (39)$$

avaliando-se o traço com as autofunções do operador número de partículas obtém-se a distribuição de Fermi-Dirac:

$$f_{k,s} = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} + 1} \quad (40)$$

esta distribuição depende apenas do módulo de  $k$  e não depende de spin. Assim freqüentemente denota-se a distribuição de Fermi-Dirac apenas por  $f_k$ . Obtem-se o número de partículas somando-se a função distribuição  $f_k$  sobre todos os números quânticos  $k,s$ :

$$N = \sum_{k,s} f_k = 2 \sum_k f_k \quad (41)$$

esta relação determina o potencial químico  $\mu = \mu(n, T)$  como função da densidade de partículas  $n$  e temperatura  $T$ . Para um sistema 3-dimensional a expressão (41) resulta:

$$N = \frac{L^3}{2 \cdot \pi^2} \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \right]^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (42)$$

Esta expressão é equivalente à Equação (23). Esta integral não tem solução analítica. É interessante ver que no limite de baixas temperaturas,  $T \rightarrow 0$ ,  $f_k = \theta(\mu - \varepsilon)$ , isto é, a função de Fermi vira uma função degrau neste limite. No limite, a distribuição é chamada degenerada, e o potencial químico desta distribuição degenerada é chamado de energia de Fermi,  $E_F$ .

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \cdot n)^{2/3} \quad (43)$$

No limite de altas temperaturas a distribuição de Fermi dá o mesmo que o resultado clássico para uma distribuição clássica, não-degenerada, ou distribuição de Boltzmann:

$$f_k = 4n \left[ \frac{\hbar^2 \pi \cdot \beta}{2m} \right]^{3/2} \cdot e^{-\beta \cdot E_k} \quad (44)$$

É possível resolver a equação (42), usando-se também métodos numéricos, como por exemplo, o método de Aguilera-Navarro<sup>129</sup> (Equação (28)).

A partir do modelo de um gás ideal de elétrons e/ou buracos Haug e Koch discutem um gás de elétrons interagentes. Para simplificar a análise desconsidera-se a estrutura discreta da rede cristalina de íons e trata-se as cargas positivas como um *background* suave, chamado *jellium*. Ao Hamiltoniano do gás de elétrons (Equação (38)), adiciona-se a interação Coulombiana entre elétrons e buracos:

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \int d^3r d^3r' \rho_{\alpha}(r) \rho_{\alpha'}(r') W(r-r') \quad (45)$$

onde  $W$  é o potencial de interação. O termo  $r=r'$  é excluído da interação, pois indica a interação de cargas na mesma posição, o que dá uma interação divergente. O índice  $\alpha$  varia entre elétrons,  $\alpha = e$  ou íons,  $\alpha = i$ . A densidade de carga é:

$$\rho_e(r) = (-e) \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \quad (46)$$

para elétrons, e

$$\rho_i(r) = (e) \frac{N}{L^3} \quad (47)$$

para os íons, refletindo o fato dos íons formarem um *background* de cargas positivas, onde  $L^3$  é o volume. Pode-se escrever o Hamiltoniano em termos de uma soma da interação

Coulombiana, elétron-elétron, elétron-íon e íon-íon. Para se obter o Hamiltoniano Coulombiano em segunda quantização, usa-se análise de Fourier, a densidade de carga é substituída pelo operador densidade de carga,

$$\rho_{e,-q} \rightarrow \hat{\rho}_{e,-q} \quad (48)$$

$N$  é substituído pelo operador  $\hat{N}$  para o número total de elétrons e se introduz os operadores criação e destruição  $\hat{a}^+_{k,s}$  e  $\hat{a}_{k,s}$  e os operadores de campo para criação e destruição de elétrons na posição  $r$  com spin  $s$ ,  $\hat{\Psi}_s^+(r)$ ,  $\hat{\Psi}_s(r)$ . Escreve-se o operador densidade de carga no espaço real como:

$$\hat{\rho}_e(r) = -e\hat{n}(r) = -e \sum_s \hat{\Psi}_s^+(r) \hat{\Psi}_s(r) \quad (49)$$

usando-se a expansão do operador de campo em termos de ondas planas,

$$\hat{\Psi}_s(r) = \frac{1}{L^{3/2}} \cdot \sum_k \hat{a}_{k,s} e^{ik \cdot r} \quad (50)$$

chega-se, após alguma algebra ao Hamiltoniano do gás de elétrons<sup>118</sup>:

$$H = \sum_k E_k \hat{a}^+_{k,s} \hat{a}_{k,s} + \frac{1}{2} \sum_{k,k',s,s',q \neq 0} \hat{a}^+_{k+q,s} \hat{a}_{k'-q,s'} \hat{a}^+_{k',s'} \hat{a}_{k,s} V_q \quad (51)$$

a forma do potencial de interação pode ser calculada a partir do potencial Coulombiano no espaço real:  $V(r) = \frac{e^2}{\epsilon_0 r}$ . Tomando-se a transformada de Fourier espacial obtém-se:

$$V_q = \frac{4\pi \cdot e^2}{\epsilon_0 L^3} \cdot \frac{1}{q^2} \quad (52)$$

A partir do cálculo do Hamiltoniano eletrônico, computa-se a energia do estado fundamental ( $T = 0$ ) na aproximação Hartree-Fock<sup>118</sup>. A  $T = 0$  todas as partículas ocupam estados com  $|k| \leq k_F$  e o estado fundamental no formalismo de segunda quantização é:

$$|0\rangle_{HF} = \hat{a}^+_{k_1, s_1} \hat{a}^+_{k_2, s_2} \dots \hat{a}^+_{k_N, s_N} |0\rangle = \prod_{k_i \leq k} \hat{a}^+_{k_i, s_i} |0\rangle \quad (53)$$

devido às relações de anti-comutação entre os operadores a equação (53) tem automaticamente a simetria correta. A energia de Hartree-Fock no estado fundamental é:

$$E_0^{HF} = \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle_{HF} = E_{kin}^{HF} + E_{pot}^{HF} \quad (54)$$

substituindo o Hamiltoniano da Equação (51) na Equação (54) resulta<sup>118</sup>:

$$E_{kin}^{HF} = \frac{\hbar^2 \cdot L^3}{10 \cdot m \cdot \pi^2} \cdot (3 \cdot \pi^2 \cdot n)^{5/3} \quad (55)$$

e para a energia potencial obtém-se<sup>118</sup>:

$$E_{pot}^{HF} \equiv E_{exc} = -\frac{e^2 \cdot L^3}{4 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0} \cdot (3 \cdot \pi^2 \cdot n)^{4/3} \quad (56)$$

o resultado de Hartree-Fock para a energia potencial é justamente a energia de troca, que aparece devido à repulsão elétron-elétron e aumenta com a densidade com uma potência ligeiramente menor do que a energia cinética<sup>118</sup>. A energia de troca é uma redução da energia do sistema devido aos efeitos da interação de troca. Para ganhar-se *insight* nas propriedades do gás de elétrons, calcula-se a probabilidade de se achar no estado fundamental de Hartree-Fock um elétron na posição  $r$  com spin  $s$  e simultaneamente um elétron na posição  $r'$  com spin  $s'$ . Esta probabilidade condicional é a função correlação:

$$R_{s, s'}(r, r') =_{HF} \langle 0 | \hat{\Psi}^+_s(r) \hat{\Psi}^+_{s'}(r') \hat{\Psi}^+_{s'}(r') \hat{\Psi}^+_s(r) | 0 \rangle_{HF} \quad (57)$$

O resultado do cálculo da probabilidade condicional de se achar um elétron em  $r'$  com spin  $s'$ , dado que exista um elétron em  $r$  com spin  $s$ , depende apenas da separação entre os dois elétrons  $|r - r'|$ . Para elétrons com spins diferentes, obtém-se uma função correlação constante. Entretanto, para elétrons com mesmo spin,  $s = s'$  a função correlação tende à zero para a distância entre os elétrons tendendo à zero. Este resultado significa que elétrons de mesmo spin se repelem como consequência do princípio de exclusão de Pauli. Pode-se dizer que cada elétron está envolvido por um *exchange hole*, ou seja por uma distribuição de carga líquida não-neutra, positiva. A existência do *exchange hole* expressa o fato que a separação média entre elétrons com mesmo spin é maior do que a separação que ocorreria se não existisse o princípio de exclusão de Pauli. Este resultado é correto também para o gás de Fermi ideal, onde o estado Hartree-Fock fundamental do sistema é o estado fundamental exato do sistema. Para o gás de elétrons interagentes o aumento da separação entre cargas repulsivas diminui a repulsão Coulombiana total. Diz-se que o elétron interage com seu próprio *exchange hole*. Como esta energia é atrativa, a energia total é reduzida.

De acordo com a teoria de Hartree-Fock, elétrons com spins diferentes não se repelem, desde que o estado Hartree-Fock é escolhido para satisfazer o princípio da exclusão, mas não inclui correlações Coulombianas. O princípio da exclusão é satisfeito desde que um número quântico, no caso, o spin, seja diferente. Entretanto haverá uma correlação adicional, o chamado *Coulomb hole*. Para tratar-se estes efeitos de correlação deve-se ir além da teoria de Hartree-Fock, usando a teoria de Hartree-Fock blindada (RPA)<sup>118</sup>.

### A abordagem de Haug-Schmitt-Rink

Uma outra abordagem popular e eficaz para o cálculo das renormalizações das energias das partículas em um plasma de elétrons-buracos em semicondutores e que leva conta em conta correlações Coulombianas no plasma de elétrons-buracos, consiste na aproximação quasi-estática de Haug-Schmitt-Rink<sup>137</sup> que usa técnicas-padrão de muitos-corpos.<sup>137</sup> Nesta aproximação, a variação da energia de uma partícula de estado  $k$  devido à interação com as outras partículas do plasma é devida à soma de contribuições de muitas-partículas resultante da interação de troca, o termo interação de troca-blindada (sx), e às interações Coulombianas, representadas pelo *coulomb hole* (ch). A blindagem das interações Coulombianas é levada em conta substituindo-se fenomenologicamente o potencial coulombiano no Hamiltoniano do sistema de muitas-partículas pelo potencial blindado,  $V_s(q, \omega) = V_q / \epsilon(q, \omega)$ , cuja constante dielétrica é

calculada por exemplo na *single-plasmon-pole approximation* onde os polos da função dielétrica são substituídos por um único polo efetivo Error! Bookmark not defined..

Dentro da aproximação *Random Phase Approximation*, RPA, e de bandas parabólicas obtém-se para a variação da energia dos estados eletrônicos em um semiconductor, para o estado correspondente ao momento cristalino  $k$  <sup>133</sup>

$$\Delta E_i(k) = E_i^{Ch}(k) + E_i^{sx}(k) \quad (58)$$

$$E_i^{Ch}(k) = \frac{1}{2} \sum_{k'} (V_s(k') - V(k')) \delta_{i,i'} \quad (59)$$

$$E_i^{sx}(k) = -\frac{1}{V} \sum_{k'} V_s(k-k') f_i(k') \quad (60)$$

em que  $E_i^{sx}(k)$  e  $E_i^{Ch}(k)$  são as contribuições das interações de troca blindada e o do *Coulomb hole* para as mudanças na auto-energia de cada partícula,  $V$  é o volume do cristal e  $V_s(k)$  e  $V(k)$  se referem aos potenciais Coulombianos blindado e não-blindado respectivamente. Segundo Haug, a expressão para o *Coulomb hole* não é nada mais que a auto-energia clássica de uma partícula carregada de teste localizada em um plasma Error! Bookmark not defined. <sup>137</sup>.

Kalt discute da seguinte forma o significado das correlações coulombianas (*Coulomb hole*) e da interação de troca blindada <sup>66</sup>: enquanto o primeiro termo incorpora os efeitos de correlação no EHP, o segundo descreve as consequências do princípio de exclusão de Pauli. De acordo com H. Kalt <sup>66</sup>, interação de troca blindada significa que se leva em conta o fato de que esta interação é reduzida dado que a repulsão Coulombiana impede que portadores de mesma carga aproximem-se suficientemente a ponto de que efeitos de correlação de curta distância se tomem efetivos. Os

efeitos de correlação de curta distância se referem ao fato de que cada portador no sistema repele os outros com a mesma carga via interação Coulombiana, o que resulta numa diminuição local da densidade de carga média na posição de cada portador, o que pode ser descrito como uma carga induzida virtual de carga oposta. O processo de repulsão é contrabalanceado por esta carga virtual, de modo que cada portador mantém espaço livre ao seu redor, o chamado *correlation hole*.

A diminuição do *gap* como efeito da aumento do número de portadores fotoexcitados é explicada qualitativamente por Klingshim<sup>100</sup> de uma forma interessante: “em um plasma existem energias Coulombianas que atraem portadores de cargas opostas e repelem portadores de cargas iguais. **Se elétrons e buracos estivessem distribuídos completa e aleatoriamente na amostra, as energias de atração e repulsão Coulombianas se cancelariam exatamente e o *gap* de energia seria independente do número de portadores fotoexcitados.** Na realidade, os portadores não estão distribuídos aleatoriamente. O princípio de Pauli, que é uma consequência da interação de troca de Férmions idênticos, proíbe dois elétrons com spins paralelos de ocuparem uma mesma célula unitária no espaço de fase. Como esta situação ocorreria para uma distribuição aleatória, mas não para Fermions, nós podemos concluir que a interação de troca aumenta a distância média entre elétrons com mesmo spin e conseqüentemente reduz a sua energia repulsiva Coulombiana. Já a energia de correlação independe de spin e descreve o fato de que o sistema de pares elétrons-buracos pode diminuir ainda mais sua energia se a distribuição de elétrons e buracos não são aleatórias uma em relação a outra, mas sim, se na vizinhança de um buraco um elétron é encontrado com maior probabilidade do que outro buraco e vice-versa. Esta correlação realmente ocorre. Ela é um “resíduo” da interação Coulombiana entre elétrons e buracos que é responsável pela formação de éxcitons a baixas densidades”.

Foi mostrado também que a renormalização dos estados de uma partícula é aproximadamente independente do valor e direção de  $k$  devido à natureza local das interações blindadas<sup>66,67</sup>. A consequência é um deslocamento aproximadamente rígido da estrutura de bandas dentro da região ocupada de um extremo de banda e apenas um pequena renormalização das massas efetivas. Porém, esta rigidez não se aplica à banda inteira, por exemplo, estados não ocupados, ou extremos em diferentes pontos da zona de Brillouin. Entretanto, a rigidez dentro de cada extremo da banda, leva ao fato de que o *band gap* e o potencial químico se deslocam pela mesma quantidade. A renormalização da energia de um estado  $k$ , ou como se considera um deslocamento rígido em um extremo, do *gap* (BGR),  $\Delta E_g$ , mostou-se<sup>70</sup>, relaciona-se diretamente ao potencial químico renormalizado<sup>66</sup>:

$$\mu = E_e^F + E_h^F + \Delta E_g \quad (61)$$

A definição do potencial químico como função da densidade de portadores<sup>70,118</sup>, Equação (42), leva à definição da renormalização do *gap* como função da densidade de portadores fotoexcitados e da energia de troca-correlação,  $E_{xc}$ <sup>66</sup>:

$$\Delta E_g = E_{xc} + n \frac{\partial E_{xc}}{\partial n} \quad (62)$$

Assim, conhecendo-se o número de portadores fotoexcitados e a energia de troca-correlação podemos estimar a renormalização do *gap* em semicondutores fotoexcitados. Vashishta-Kalia<sup>70</sup> demonstram a validade de uma expressão geral para o cálculo da energia de troca-correlação em semicondutores que facilita muito as estimativas dos efeitos de renormalização do *gap* em um plasma de elétrons-buraco, pois este formalismo não requer qualquer cálculo de muitos-corpos. Esta expressão será apresentada na próxima seção. **É importante observar que estes resultados comparam bastante bem em relação às previsões para a renormalização do *gap*, com a teoria de Haug-Schmitt-Rink**<sup>Error! Bookmark not defined.,xvi</sup>, que como já mostramos, (Equações (37)), não calcula a energia de troca-correlação, e sim divide as contribuições das interações de muitas-partículas à renormalização do *gap* como somatório de duas contribuições diferentes: a interação de troca-blindada e o *coulomb hole*<sup>Error! Bookmark not defined.</sup>.

### A fórmula universal de Vashishta-Kalia

A fórmula de Vashishta-Kalia é conhecida como universal pois é aplicável a qualquer semicondutor. Vashishta e Kalia mostram, aplicando uma teoria do campo médio auto-consistente para vários semicondutores<sup>70</sup>, que a soma das energias de troca e correlação em um plasma fotoexcitado em um semicondutor é aproximadamente independente de detalhes da estrutura de bandas, tais como a razão das massas elétrons-buracos, a degenerescência e a anisotropia dos extremos das bandas<sup>70</sup>. A mudança de uma das contribuições para a energia de troca-correlação é sempre compensada pela outra, uma tendência que também se aplica até certo ponto para a dependência desta energia com a temperatura. Esta propriedade torna possível descrever  $E_{xc}$  em uma fórmula universal aplicável a todos os semicondutores com pequeno acoplamento polar,

<sup>xvi</sup> Haug, Schmitt-Rink, op. cit., pag. 43.

desde que a energia e a densidade de portadores sejam expressos em unidades reduzidas do Rydberg excitônico,  $Ry^*$  e uma distância entre partículas normalizada

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \frac{1}{a_B} \quad (63)$$

$$Ry^* = \frac{e^4 \cdot m_r}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_s)^2 2\hbar^2} \quad (64)$$

em que  $e$  é a carga do elétron,  $m_r$  a massa excitônica reduzida,  $\epsilon_s$  a constante dielétrica estática e  $a_B$  o raio de Bohr excitônico. Assim,  $r_s$  é pequeno para um plasma com altas densidades e grande para um plasma a baixas densidades. O *rydberg* excitônico e o raio de Bohr  $Ry^*$  e  $a_B$ , se referem respectivamente, ao éxciton direto, no caso  $x < x_c$  ( $x_c$  é a *composição de crossover*) e ao éxciton indireto, no caso  $x > x_c$ . Esta distância normalizada entre-partículas representa o raio do volume permitido a cada par elétrons-buracos no plasma em unidades de raio de Bohr excitônico. Esta distância é igual a 1 quando o volume médio permitido a cada par elétrons-buracos no plasma iguala o volume do éxciton.

A fórmula universal de Vashishta-Kalia se expressa como:

$$E_{xc}(r_s) = \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} Ry^* \quad (65)$$

com as constantes independentes do material  $a = -4.8316, b = -5.0879, c = 0.0152, d = 3.0426$ . Esta expressão simples depende apenas de um parâmetro: a densidade de portadores em unidades reduzidas. Para estimar a renormalização do *gap* em semicondutores basta substituir a Equação (65) na Equação (62).

A aplicabilidade desta fórmula foi testada para vários materiais semicondutores, GaAs, Si e Ge e somente em semicondutores muito polares esta fórmula deve ser corrigida para efeitos polarônicos que diminuem ainda mais o *band gap*<sup>66</sup>.

## O trabalho de Kalt na liga AlGaAs próximo à transição *gap* direto - *gap* indireto

Experimentos de Capizzi et al.<sup>138</sup> (1984) colocaram em questão a aplicabilidade da fórmula de Vashishta-Kalia para a renormalização do *gap* da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  próximo à transição *gap* direto-indireto e esta aparente “anomalia”, como chamaram os autores<sup>138</sup>, só foi resolvida por Kalt et al. em (1990)<sup>66</sup>. No trabalho de Capizzi et al.<sup>138</sup>, constatava-se que a renormalização do *gap* fundamental da liga (ou seja o *gap* de menor energia) era bem maior do que o previsto por Vashishta-Kalia. O desacordo se relaciona com o fato de que a posição energética e a densidade de portadores nos vales laterais não podem ser extraídas da análise usual que se faz do espectro de luminescência (próximo à transição *gap* direto-*gap* indireto, basicamente luminescência do *gap* direto)<sup>66,67</sup>. Isto porque os elétrons nos vales laterais não contribuem para a luminescência direta; e assim a população total de portadores e portanto também a população total de buracos pode ser bem maior do que a população do vale central (que é a população que é extraída do espectro de fotoluminescência), devido às altas massas efetivas dos vales laterais.

Fazendo-se uma expansão para muitos-vales da fórmula universal simples de Vashishta-Kalia<sup>66</sup>, que detalharemos na próxima seção, obtém-se uma previsão para a renormalização do *band gap* em bom acordo com as experiências de fotoluminescência. Ressalte-se que os níveis de energia, densidades de portadores e temperaturas são usados como parâmetros ajustáveis no trabalho de Kalt et al.<sup>66,67</sup>. Basicamente, a principal modificação introduzida nesta expansão é o tratamento explícito da interação de troca em cada mínimo individual. Próximo ao *crossover*, espera-se que os poucos elétrons que estejam no mínimo em  $\Gamma$  continuem a interagir através da interação Coulombiana com a maioria dos elétrons ocupando o vale X. No entanto, espera-se que a interação de troca entre elétrons em pontos diferentes da Zona de Brillouin seja desprezível, isto é, a interação de troca seja restrita essencialmente a elétrons que se encontrem dentro de um mesmo vale<sup>66</sup>. **A contribuição dos buracos para a diminuição do *gap* central é, entretanto, a mesma da contribuição para a diminuição do *gap* indireto<sup>66,67</sup>.**

Nos experimentos de Kalt, o estudo da luminescência direta em amostras indiretas é realizado dentro da resolução temporal de 20 ps<sup>66,67</sup>. Ele envolve elétrons no mínimo central o que permite que se observe a renormalização do *gap* direto na liga indireta  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Neste caso, o *gap* direto vai do alto da banda de valência (altamente populada) até o fundo do mínimo em  $\Gamma$  (ligeiramente ocupado). No caso deste trabalho não há resolução temporal suficiente para acompanhar o rápido espalhamento de portadores do vale  $\Gamma$  para o mínimo em X<sup>66,67</sup>. Assim, o mínimo em  $\Gamma$  é assumido como essencialmente vazio em comparação ao mínimo em X altamente

populado (o mínimo em  $\Gamma$  se encontra essencialmente vazio do ponto de vista de efeitos de renormalização, porém com população suficiente para gerar um sinal de fotoluminescência detectável). É interessante notar, para se ter uma idéia de ordem de grandeza, que para estas experiências onde a informação é obtida em *quasi-equilibrium*, com os portadores distribuídos entre os vales da banda de condução de acordo com a densidade de estados, para amostras indiretas com  $x$  entre 0,49 e 0,55, que a diminuição do *gap* direto é de 25-40 meV enquanto o *gap* fundamental indireto diminui de 60-90 meV conforme deduzido do mesmo espectro de luminescência (para populações fotoexcitadas da ordem de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>66</sup>.

A fórmula não-modificada de Vashishta-Kalia continua válida quando somente o mínimo fundamental está populado. Por exemplo, Kalt estuda a renormalização do *gap fundamental* para amostras com *gap* indireto é estudada do sinal de fotoluminescência de 7 amostras diferentes<sup>66</sup>. As composições  $x$  se encontram entre 0.49 e 0.55 para assegurar que apenas os vales X estão populados (a resolução temporal dos experimentos é de 20 ps. Nesta escala temporal os portadores fotoexcitados se encontram nos mínimos de energia da banda de condução: os vales subsidiários neste caso). As densidades de portadores fotoexcitados se encontram entre  $10^{19} - 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Os dados experimentais estão em excelente acordo com o comportamento universal previsto pela fórmula de Vashishta-Kalia. Neste caso os parâmetros usados na fórmula de Vashishta-Kalia, o Rydberg excitônico e a distância inter-partículas normalizada ( Equações (63) e (64) ), se referem ao *gap* indireto. Um acordo muito bom também é obtido para amostras próximas à transição *gap* direto-indireto para densidades de portadores entre  $4 \cdot 10^{18} - 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  cuja população dos mínimos em  $\Gamma$  e L é insignificante e o vale populado é essencialmente o vale X. O Método de Vashishta-Kalia de duas bandas descreve bem desta forma a BGR do *gap* fundamental quando mínimos de mais alta energia estão vazios<sup>66</sup>.

É importante ressaltar que é observado experimentalmente que o BGR se reduz em ~50 % devido à ausência da interação de troca eletrônica, o que demonstra que os efeitos de correlação eletrônica desempenham apenas um papel menor em altas densidades<sup>66</sup>. De fato, espera-se teoricamente que em altas densidades BGR seja determinada essencialmente por efeitos de troca<sup>66</sup>. Kalt apresenta uma explicação qualitativa para esta tendência: os portadores não têm espaço para se repelirem a altas densidades, ou valores de  $r_s$  muito menores que 1; assim, a redução da interação de troca pela repulsão coulombiana é cada vez menor<sup>66</sup>.

Frisamos também, que espera-se que modificações das interações de muitas-partículas a altas temperaturas resulte em apenas pequenas alterações da fórmula de Vashishta-Kalia (VK)<sup>137</sup>

*Expansão de Kalt da fórmula de Vashishta-Kalia para semicondutores de múltiplos-vaies*

A energia de troca-correlação se expressa na fórmula universal de Vashishta-Kalia pela Equação (65). A mudança de energia do *band edge* pela Equação (62). Assim, substituindo a energia de *exchange-correlation* da equação (65) na Equação (62), e usando:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{xc}}{\partial n} = \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}}{\partial r_s} \cdot \frac{\partial r_s}{\partial n}, \quad (66)$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{xc}}{\partial r_s} = \frac{bc - ad - 2ar_s - br_s^2}{[c + dr_s + r_s^2]^2} \quad (67)$$

$$\frac{\partial r_s}{\partial n} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{r_s}{n} \quad (68)$$

obtemos a seguinte equação para a variação do gap em função da densidade de portadores fotoexcitados:

$$\Delta E_g = \left[ \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} + \frac{(ad - bc)r_s + 2ar_s^2 + br_s^3}{3(c + dr_s + r_s^2)^2} \right] \cdot Ry^* \quad (69)$$

A Equação (62) considera a renormalização do *band gap* do semiconductor fotoexcitado devido à população de  $n$  elétrons na banda de condução e  $n$  buracos na banda de valência<sup>70</sup>. A hipótese de Kalt, corroborada pelos seus trabalhos experimentais é que a contribuição eletrônica de troca é sensível à ocupação eletrônica dos vales de energia da banda de condução. Por exemplo, um elétron ocupando um estado de índice  $k$  próximo à zero terá a sua energia alterada pela interação coulombiana com todos os elétrons da banda de condução, porém a interação de troca deste elétron se restringirá aos portadores que ocupem o vale central<sup>66,67,68</sup>. No caso em que os portadores fotoexcitados na liga migrem para os vales subsidiários, a energia de um elétron no vale central não sofrerá mais a influência da interação de troca com os elétrons que se espalharam para os vales subsidiários, pois estes (no

caso de uma amostra de *gap* indireto) ficarão "confinados" aos vales subsidiários, possuindo número quântico diferente dos elétrons que ocupam o vale central. Assim, a medida que os elétrons migram para os vales subsidiários a interação destes com os portadores que permaneceram no vale central é "desligada". A distância média entre um portador que ocupe o vale central e um portador que ocupe o vale X não é alterada pela ação da interação de troca pois os números quânticos são diferentes e assim não há repulsão devido à interação de troca. Assim, para a estimativa da renormalização da energia do vale central é necessário subtrair da expressão (62), que leva em conta as interações de troca e correlação entre elétrons e buracos, a energia eletrônica de troca dos elétrons no vale central (pois este se encontra por hipótese vazio, e a expressão (62) considera todas as interações para o cálculo da renormalização da energia do vale central, inclusive a interação eletrônica de troca entre todos os elétrons da banda de condução). A energia de troca eletrônica em em vale de um semiconduttore é dada por<sup>62</sup>:

$$E_x^e = \left[ \frac{-0.916 \cdot \phi(\rho_e)}{r_s \cdot \nu_e^{1/3}} \right] \cdot Ry^* \quad (70)$$

onde  $\nu_e$  é a degenerescência do vale,  $\phi$  um fator de anisotropia, e  $\rho_e$  a razão das massas efetivas longitudinal e transversal.

$$\phi(\rho_e) = \frac{\rho_e^{1/6} \cdot \sin^{-1}[(1 - \rho_e)^{1/2}]}{(1 - \rho_e)^{1/2}} \quad (71)$$

Para o vale central, que é essencialmente o que é observado em experimentos de absorção e transmitância diferencial, a Equação (70) se reduz<sup>62</sup> à  $(-0.916 \cdot r_s^{-1} \cdot RyG)$ . Para os vales X, tomando a razão das massas efetivas longitudinal e transversal na liga  $Al_xGa_{1-x}As$  para  $x=0.43$ , a Equação (71) resulta 0.908 e a Equação (70) fica  $-0.769 \cdot r_s^{-1} \cdot RyX$ . A contribuição da energia de troca eletrônica para a renormalização do *gap* resulta<sup>66</sup>:

$$\Delta E_x^e = E_x^e + n \frac{\partial E_x^e}{\partial n} \quad (72)$$

No caso em que os elétrons da banda de condução ocupem os vales subsidiários a renormalização do vale de energia central é calculada a partir da Equação (69), que dá a

diminuição total do  $\text{gap}$ <sup>66</sup> subtraindo-se em seguida a contribuição da interação de troca eletrônica para portadores no vale central para a renormalização, Equação. (72):

$$\Delta E_g^\Gamma = E_{xc} + n \cdot \frac{\partial E_{xc}}{\partial n} - \left( E_x^e + \frac{\partial E_x^e}{\partial n} \right) \quad (73)$$

Para o vale de energia central a expressão (72) se reduz à<sup>68</sup>  $-1,221 \cdot r_s^{-1} \cdot RyG$  e a Equação (73) resulta:

$$\Delta E_g = \left[ \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} + \frac{(ad - bc)r_s + 2ar_s^2 + br_s^3}{3(c + dr_s + r_s^2)^2} \right] \cdot Ry^* + \frac{1,221}{r_s} \cdot Ry^* \quad (74)$$

Assim, o tratamento correto da renormalização do  $\text{gap}$  em um cenário de múltiplos vales se reduz essencialmente à avaliação correta dos efeitos eletrônicos de troca. Quando todos os portadores se encontram no vale central, calculamos a renormalização do  $\text{gap}$  pela fórmula (69); caso o vale central esteja vazio, ainda ocorre renormalização dos estados eletrônicos neste vale, devido à interação de troca e correlação entre os buracos e devido à interação de correlação entre todos os elétrons da banda de condução; porém, neste caso devemos subtrair a interação eletrônica de troca, ou seja, usar a expressão (74) para a renormalização da energia dos estados eletrônicos no vale central, ou seja para o  $\text{gap}$  direto do semiconductor.

Devemos observar que embora usando-se a Equação (74) H. Kalt<sup>66</sup> tenha obtido um bom acordo com experiências onde os portadores fotoexcitados se encontravam em equilíbrio na banda de condução, que  $\Delta E_g(\rho)$  não é bem conhecido no regime transiente<sup>139</sup>.

## Modelos para o CEF do semiconductor fotoexcitado

Para calcular a transmitância diferencial a partir do modelo semi-empírico baseado na Equação (20), uma vez descritos os efeitos de ocupação e de renormalização dos estados eletrônicos nas propriedades óticas, é necessário descrever os efeitos excitônicos, representados pelo *Coulomb Enhancement Factor* (CEF) e suas mudanças no semiconductor fotoexcitado.

Como chamado a atenção por Chow et. al.<sup>119,xvii</sup>, como os cálculos do CEF para o semicondutor fotoexcitado são em geral mais complicados dos que os cálculos de renormalização do *gap*, existe uma tendência para ignorar o CEF na literatura. Chow et. al. ressaltam que costuma-se usar freqüentemente uma teoria que é na verdade uma teoria para a absorção de portadores livres com uma inclusão “ad hoc” de renormalização do *gap* e esta teoria é chamada erroneamente de “teoria de muitos-corpos”.

### *Cálculo do Coulomb Enhancement Factor do semicondutor não-excitado*

Em termos gerais, quando se considera os efeitos da interação elétrons-buracos, o cálculo do coeficiente de absorção é modificado e a absorção é aumentada por um fator conhecido como *Coulomb Enhancement Factor* (CEF). Na aproximação de elétrons independentes, pares elétrons-buraco são criados pela radiação incidente em um semicondutor. Isto é, assume-se que as funções de onda de elétrons e buracos são produtos de estados de uma partícula de elétrons e buracos não-interagentes. **Em geral, quando se diz que são considerados efeitos excitônicos trata-se de incluir a parte Coulombiana da interação elétron-elétron desprezando-se os efeitos de correlação e troca<sup>89,xviii</sup>.** Além disso, a interação entre o elétron excitado na banda de condução e os elétrons que permanecem na banda de valência quase-cheia pode ser substituída por uma interação elétrons-buracos. A atração entre o elétron e o buraco causa uma correlação entre eles e o par elétrons-buracos resultante é conhecido como um éxciton. Devido à atração Coulombiana, elétrons e buracos tem um aumento na sua tendência de se encontrarem na vizinhança um do outro em relação à situação de partículas não-interagentes. Este fato aumenta o tempo de interação, que por sua vez leva à uma maior probabilidade de uma transição ótica.

Tipicamente, éxcitons têm sido estudados em dois casos limite. Para atração elétrons-buracos forte, como em cristais iônicos, o elétron e buraco se encontram fortemente ligados um ao outro dentro da mesma célula unitária ou células vizinhas. Estes éxcitons são conhecidos como éxcitons de Frenkel. Na maioria dos semicondutores, a interação Coulombiana é fortemente blindada pelos elétrons de valência por causa do valor alto da constante dielétrica. Assim, os pares elétrons-buracos se encontram apenas fracamente ligados. Tais éxcitons são conhecidos como éxcitons de Wannier-Mott, ou simplesmente éxcitons de Wannier.

---

<sup>xvii</sup> Chow, Koch, Sargent III, op. cit., pag. 157.

<sup>xviii</sup> P. Yu, M. Cardona, op. cit., pag. 270.

Na aproximação que a constante de decaimento de um éxciton é maior do que a interação éxciton-fóton, i. e., se consideramos que sempre que um fóton é convertido em um éxciton ele irá perder sua energia completamente no meio, via processos excitônicos de decaimento pode-se calcular a probabilidade de transição ótica por unidade de volume para transformar um fóton em um éxciton usando-se a Regra de Ouro de Fermi<sup>89</sup>. O que se obtém, é que a probabilidade de se excitar um éxciton óticamente é proporcional ao *overlap* das funções de onda do elétron e do buraco<sup>89</sup>. O efeito da interação excitônica é aumentar o coeficiente de absorção tanto acima como abaixo do *band gap*. Em vez de decair a zero no *band gap*, o coeficiente de absorção se aproxima de um valor constante.

Nesta abordagem, transições banda a banda acima do *gap* têm como correspondentes transições excitônicas de estados não-ligados. O efeito de se usar funções de onda não-ligadas para o elemento de matriz ótico em vez das funções não-interagentes é multiplicar a absorção de portadores livres por um fator de aumento conhecido por *Coulomb Enhancement Factor* dado pela fórmula de Elliot<sup>89,118,119,141,140,xix</sup>.

$$\alpha_{cont} = \alpha_{livres} \times \frac{\pi}{\sqrt{\Delta}} \cdot \frac{e^{\pi/\sqrt{\Delta}}}{\sinh(\pi/\sqrt{\Delta})} = \alpha_{livres} \times CEF \quad (75)$$

onde  $\Delta = \frac{E - E_{gap}}{Ry}$ ,  $E_{gap}$  é o *band gap* e  $Ry$  é o Rydberg excitônico do material<sup>119,141</sup>.

A absorção excitônica é conceitualmente diferente da absorção ótica na concepção de estados de uma partícula. A absorção excitônica é proporcional à probabilidade de se encontrar um elétron e um buraco dentro da mesma célula unitária. Sendo  $\phi(r)$  a função de onda que represente o movimento relativo do par elétrons-buracos,  $r = 0$  significa que as coordenadas do elétron e buraco são iguais, isto é,  $r_e = r_h$ . Para o caso de estados discretos o coeficiente de absorção excitônico é proporcional à  $\phi(0) = (\pi \cdot \alpha^3 \cdot n^3)^{-1}$  e no caso de estados no contínuo a absorção é proporcional à:  $|\phi(r=0)|^2 = \frac{\pi \cdot \alpha \cdot e^{\pi \cdot \alpha}}{\sinh(\pi \cdot \alpha)}$ , onde  $\alpha = \Delta$  previamente definido<sup>140</sup>.

<sup>xix</sup> H.aug, S. Koch, op. cit., pag. 194.

Abaixo do *gap*, a absorção é dada pelas ressonâncias excitônicas<sup>141</sup>. Em termos quantitativos, para o GaAs e considerando-se alargamento Gaussiano das transições, a absorção abaixo do *gap* se expressa como<sup>141,xx</sup>:

$$\alpha_{ex}(\hbar\omega) = \sum_n \frac{1}{n^3} \cdot \frac{1,45 \cdot 10^4}{\sigma(meV)} \cdot \exp\left(\frac{-(\hbar\omega - E_n)^2}{1,44 \cdot \sigma_n^2}\right) \cdot cm^{-1} \quad (76)$$

onde  $\sigma$  é a largura à meia altura da ressonância excitônica e  $E_n$  a posição energética da transição. Em termos gerais, a absorção incluindo-se efeitos excitônicos é dada por<sup>118</sup>:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \cdot \frac{\hbar\omega}{Ry} \cdot \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \cdot \pi}{n^3} \cdot \delta\left(\Delta + \frac{1}{n^2}\right) + \Theta(\Delta) \cdot \frac{\pi \cdot e^{\frac{\pi}{\sqrt{\Delta}}}}{\sinh\left(\frac{\pi}{\sqrt{\Delta}}\right)} \right] \quad (77)$$

onde  $\Theta(\Delta)$  é a função degrau e  $\delta(x)$  em geral é substituída por uma função que represente a largura de linha da transição.

Embora estejamos seguindo a abordagem fenomenológica de Hunshe et. al.<sup>24</sup> (Equação 20), que considera os efeitos de blindagem das interações excitônicas e de renormalização do *gap* independentemente, gostaríamos de chamar a atenção para o fato que estes efeitos se relacionam profundamente<sup>119</sup>, pois ambos derivam da interação entre os elétrons. Por exemplo, *Plasma Screening* contribui cada vez mais com o aumento da densidade para a renormalização dos estados de uma partícula. Como explicam Chow et. al.<sup>119</sup>, para entendermos, basta pensar que à baixas densidades, a falta de estados vazios na banda de valência, juntamente com o princípio da exclusão de Pauli, limitam a capacidade da distribuição de elétrons de valência de se rearranjar para blindar efetivamente as interações Coulombianas repulsivas entre um elétron de condução e qualquer elétron de valência<sup>119</sup>. À densidades de portadores maiores, mais estados da banda de valência estão disponíveis para permitir uma melhor redistribuição de portadores e blindagem mais efetiva. Como a blindagem de uma interação repulsiva leva a uma diminuição da energia dos elétrons de condução, a energia de transição diminui com o aumento da densidade de portadores fotoexcitados<sup>119,xi</sup>.

<sup>xx</sup> J. Sing, op. cit., pag. 242.

<sup>xi</sup> Chow et. al., op. cit., pag. 134.

Cabe destacar ainda que uma análise baseada nas equações de Bloch para um semicondutor (SBE)<sup>118</sup> poderia em princípio, derivar a partir do mesmo Hamiltoniano de elétrons interagentes tanto as renormalizações das energias das partículas tratadas quando discutimos a renormalização do *gap* (tratadas como interações repulsivas intrabanda), quanto as mudanças no CEF que serão consideradas nesta seção (tratadas como interações atrativas interbandas), que podem ser tratadas como renormalização do elemento de matriz interbandas<sup>119,xxi</sup> (*electric dipole interaction energy*)<sup>118,119</sup>. Para o limite de baixas densidades de portadores fotoexcitados Chow-Koch-Sargent III<sup>119,xxiii</sup> mostram que as equações de Bloch para um semicondutor resultam na equação de Wannier, parecida com a equação para o átomo de Hidrogênio, que descreve as propriedades excitônicas de um meio dielétrico. Também a partir das SBE os mesmos autores derivam as conseqüências de *plasma screening* substituindo fenomenologicamente<sup>xxiv</sup> nas SBE o potencial Coulombiano pelo potencial Coulombiano blindado, onde a constante dielétrica é calculada assumindo que os efeitos de blindagem em um plasma igualam a soma dos efeitos resultantes de plasmas separados de elétrons e buracos, isto é, não é considerada a blindagem excitônica, o que é uma boa aproximação à altas densidades. Estas aproximações levam à expressões à partir das SBE para o CEF e também à expressões para a renormalização da energia de transição<sup>119,xxv</sup>, mas a expressão obtida desta forma para o CEF não tem dependência com a densidade de portadores excitados. Segundo H. Haug e S. Koch<sup>118</sup> até o momento não existe a solução das SBE em condições genéricas<sup>xxvi</sup>.

### *Cálculo do Coulomb Enhancement Factor do semicondutor excitado*

A seguir, apresentaremos os modelos analíticos encontrados na literatura para o CEF do semicondutor fotoexcitado, juntamente com uma descrição do acordo de cada modelo com experimentos nos quais estes modelos tenham sido usados/testados como base para análise teórica. Quando fizermos uma análise dos nossos dados experimentais, faremos uma comparação entre as previsões destes modelos para os nossos experimentos.

---

<sup>xxi</sup> Chow, Koch, Sargent III, op. cit., pag. 134.

<sup>xxii</sup> Chow, Koch, Sargent III, op. cit., pag. 138.

<sup>xxv</sup> Chow, Koch, Sargent III, op. cit., pag. 130.

<sup>xxv</sup> Chow, Koch, Sargent III, op. cit., pag. 134.

<sup>xxvi</sup> H. Haug, S. Koch, op. cit., pag. 224.

Como já comentamos, a maior parte das análises de experimentos de fenômenos ultra-rápidos se restringe à análise dos efeitos de ocupação na transmissão diferencial<sup>40,58,59,117,123,125,126</sup>. De modo geral, quando se leva em conta o CEF e suas mudanças em função do número de portadores fotoexcitados, leva-se em conta o modelo desenvolvido por Banyai-Koch<sup>4,24,75,133,134,142</sup>, que provê soluções analíticas. Para tratar as influências do plasma fotoexcitado no *Coulomb Enhancement Factor* nós seguiremos este tratamento<sup>118</sup>.

Bányai-Koch usam o conceito que a susceptibilidade ótica pode ser calculada no esquema da teoria da resposta linear. Neste modelo o sistema de elétrons e buracos no semiconductor é descrito pelo hamiltoniano<sup>142</sup>:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\alpha} \int \Psi_{\alpha}^{+}(r) \cdot \left( -\frac{(\hbar\nabla)^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} \cdot E_g^0 \right) \Psi_{\alpha}(r) dr \\
 & + \frac{e^2}{2\epsilon_0} \cdot \sum_{\alpha} \iint dr \cdot dr' \Psi_{\alpha}^{+}(r) \cdot \Psi_{\alpha}^{+}(r') \cdot \frac{1}{|r-r'|} \cdot \Psi_{\alpha}(r') \cdot \Psi_{\alpha}(r) \\
 & - \frac{e^2}{2\epsilon_0} \iint dr \cdot dr' \Psi_h^{+}(r) \cdot \Psi_h(r) \cdot \frac{1}{|r-r'|} \cdot \Psi_e^{+}(r') \cdot \Psi_e(r')
 \end{aligned} \tag{78}$$

onde  $\Psi_{\alpha}(r)$  é o operador destruição para uma quasi-partícula  $\alpha$  na região do espaço  $r$ ,  $\alpha = h$  significa buraco da banda de valência e  $\alpha = e$  significa elétron da banda de condução,  $m_{\alpha}$  é a massa respectiva,  $E_g^0$  é o *band gap* do semiconductor para densidade zero de pares elétrons-buracos e  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica estática do cristal.

Usando teoria de função resposta padrão, para um campo externo monocromático de frequência  $\omega$  na aproximação do dipolo, obtem-se para a susceptibilidade<sup>142</sup>

$$\text{Im } \chi(\omega) = A(\omega) \cdot \sum_{n,m} \pi \cdot \frac{e^{-\beta(E_n - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha})}}{Z} \cdot \{ |P_{nm}^{(+)}|^2 \cdot \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) + |P_{nm}^{(-)}|^2 \cdot \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) \} \quad (79)$$

onde  $A(\omega) = \tanh\left\{\frac{\beta(\hbar\omega - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha})}{2}\right\}$ , leva em conta a ocupação de estados,  $E_n$  e  $N_{\alpha}$

são os autovalores de energia e número de partículas correspondentes ao estado  $|n\rangle$  e  $P_{nm} = \langle n|P|m\rangle$ , onde  $P = P^{(+)} + P^{(-)}$  é o operador polarização e  $P^{(+)} = r_{cv} \cdot \sum_k a_{e,k}^+ a_{h,-k}^+$ ,  $r_{cv}$  é o elemento de matriz interbandas na direção do campo que é assumido independente de  $k$  e  $P^{(-)} = P^{(+)\dagger}$ .

Caso consideremos a Equação (79) no limite de ausência de interação Coulombiana resulta a absorção de portadores livres, e para o caso de interação Coulombiana e para temperatura e densidades zero, resulta a fórmula de Elliot para a absorção excitônica<sup>140</sup>:

$$\text{Im } \chi(\omega) = 2 \cdot \pi \cdot r_{cv}^2 \sum_{\lambda} |\phi_{\lambda}(r=0)|^2 \delta(\hbar\omega - E_{\lambda}) \quad (80)$$

onde a energia do par é  $E_{\lambda} = E_g^0 + \tilde{E}_{\lambda}$  e  $\tilde{E}_{\lambda}$  é o autovalor de energia da equação de Wannier.

No caso geral, no qual nem a temperatura nem a densidade de elétrons é nula, não é possível obter uma solução analítica da Equação (79). Neste caso Banyai-Koch sugerem uma extensão da Equação (80). A hipótese é que as funções de onda  $\phi_{\lambda}$  obedecem à uma equação de Wannier modificada, na qual o potencial Coulombiano é substituído por um potencial Coulombiano blindado, onde o vetor de *screening* é função da densidade e da temperatura de elétrons e buracos;  $\tilde{E}_{\lambda}$  torna-se o autovalor de energia da Equação de Wannier modificada e o *gap* do semiconductor é substituído pelo *gap* efetivo:  $E_g = E_g^0 + \delta E_g$ . Com estas hipóteses obtem-se:

$$\text{Im } \chi(\omega) = 2 \cdot \pi \cdot r_{cv}^2 \cdot A(\omega) \cdot \sum_{\lambda} |\phi_{\lambda}(r=0)|^2 \delta(\hbar\omega - E_{\lambda}) \quad (81)$$

Banyai-Koch chamam a Equação (81) de fórmula generalizada de Elliot.

Assim, na hipótese de Banyai-Koch, as funções  $\phi_{\lambda}(r=0)$  que entram na Equação (81) satisfazem a Equação de Wannier modificada:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot \frac{e^{-\sigma}}{r} - \tilde{E}_{\lambda} \right) \phi_{\lambda}(r) = 0 \quad (82)$$

a energia de ligação do éxciton derivada da Equação (82) é diminuída devido à blindagem da interação Colombiana, e eventualmente os estados ligados desaparecem na densidade de Mott.

Por outro lado, devido à "nuvem" de polarização no plasma, a energia do sistema com duas cargas opostas é menor do que na ausência destas. Esta diferença de energia é calculada por Banyai-Koch na aproximação "quasi-clássica"<sup>142</sup>:

$$\delta \langle E \rangle = -\frac{3}{2} \cdot a_0 \cdot \kappa \cdot E_R$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr e  $E_R$  o Rydberg. Esta variação de energia  $\delta \langle E \rangle$  é interpretada como o valor quasi-clássico da redução da energia do *gap*. Um cálculo de muitos-corpos, para baixas densidades, levando em conta efeitos da interação de troca, dá um valor ligeiramente diferente:

$$\delta E_g = -2 \cdot a_0 \cdot \kappa \cdot E_R \quad (83)$$

que coincide exatamente com a redução da energia de ligação do estado fundamental do éxciton, no limite de contribuições lineares no vetor de onda de blindagem  $\kappa$ . A compensação das reduções da energia do *band gap* e da energia de ligação do éxciton, leva à uma energia de ligação constante para o éxciton:

$$E_x = E_g + E_1^b \quad (84)$$

este é um fato experimental bem estabelecido em semicondutores fotoexcitados para densidades arbitrárias<sup>142</sup> Também teoricamente no escopo de elaboradas teorias de muitos-corpos<sup>142</sup> obtém-se uma energia de ligação excitônica praticamente constante até a densidade de Mott, mas estas teorias não levam à expressões analíticas. A solução dada por Banyai-Koch é, para aplicações práticas, postular uma energia de ligação excitônica constante, assumindo um cancelamento completo das mudanças em energia de  $E_1^b$  e  $E_g$ , isto é,

$$\delta E_g = -\delta E_1^b \quad (85)$$

com estas hipóteses toda a informação necessária para o cálculo da Equação (81) pode ser obtida da Equação (82). Porém, não existe solução analítica considerando-se o potencial de Yukawa, e uma boa aproximação que resulta em resultados semelhantes<sup>142</sup> substitui o potencial de Yukawa pelo potencial de Hulthén na Equação (82)<sup>142</sup>

$$V_H(r) = \frac{-2 \cdot e}{\epsilon_0 \cdot a_0 \cdot g} \cdot (e^{\frac{2r}{a_0 g}} - 1) \quad (86)$$

as energias dos estados ligados para este potencial são dadas por:

$$E_n^b = -E_R \cdot \left(\frac{1}{n} - \frac{n}{g}\right)^2 \quad (87)$$

A estimativa para  $g$  é obtida usando-se o teorema de Bargamnn que estabelece um limite superior para os estados ligados em um dado potencial. Igualando-se o limite superior dos estados ligados para os potenciais de Hulthén e Yukawa resulta<sup>142</sup>

$$g = \frac{12}{\pi^2 \cdot a_0 \cdot \kappa} \quad (88)$$

Na aproximação de Hulthén, admitindo-se a constância de  $E_x$ , a Equação (85) toma-se:

$$\frac{\delta E_g}{E_R} = \frac{E_g - E_g^0}{E_R} = -1 + \left(1 - \frac{1}{g}\right)^2, \text{ para } g \geq 1 \quad (89)$$

Para densidades acima da densidade de Mott, Banyai-Koch assumem fenomenologicamente uma dependência em  $g$  simples da variação do  $gap$  que satisfaça continuidade e a observações empírica que no caso não-degenerado acima da densidade de Mott, a variação do  $gap$  vai com a raiz quadrada da densidade de portadores:

$$\frac{\delta E_g}{E_R} = \frac{E_g - E_g^0}{E_R} = -\frac{1}{g} \text{ para } g < 1 \quad (90)$$

Esta escolha está de acordo<sup>142</sup> com os resultados da teoria de funções de Green<sup>137</sup>, com resultados experimentais<sup>138</sup> e com os resultados de Vashista-Kalia<sup>70</sup>.

Em suma o coeficiente de absorção no modelo de Banyai-Koch se expressa como<sup>142</sup>

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) = & \frac{\omega}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot c}} \cdot \bar{\varepsilon} \cdot \tanh\left(\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\tilde{\omega}}{\tilde{T}} - \tilde{\mu}_e - \tilde{\mu}_h\right) \cdot \left\{ \sum_{l=1}^{\lfloor g^{1/2} \rfloor} \pi \cdot \delta_{\Gamma} \left(\tilde{\omega} + \left(\frac{1}{l} - \frac{l}{g}\right)^2\right)\right. \right. \\ & \times \frac{2 \cdot (g - l^2) \cdot (2 \cdot l^2 - g)}{l^3 \cdot g^2} \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq l}}^{\infty} \left(1 + \frac{n^2 \cdot [n^2 \cdot l^2 - (g - l^2)^2]}{(n^2 - l^2) \cdot (n^2 \cdot l^2 - g^2)}\right) \\ & \left. + \int_0^{\infty} x^{1/2} \cdot \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{2 \cdot g \cdot n^2 - g^2}{(n^2 - g)^2 + n^2 \cdot g^2 \cdot x}\right) \cdot \delta_{\Gamma}(x - \tilde{\omega})\right\} \end{aligned} \quad (91)$$

Nesta equação são usadas as seguintes quantidades adimensionais:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{r_{cv}^2}{2 \cdot \pi \cdot a_0^3 \cdot E_R}, \quad \bar{\omega} = (\hbar\omega - E_g) / E_R,$$

$$\tilde{T} = k_B \cdot T / E_R \quad \text{e} \quad \tilde{\Gamma} = \frac{\Gamma}{E_R},$$

$\tilde{\mu}_{e/h} = (\mu_{e/h} - E_{g/2})/k_B \cdot T$ ,  $g = 12/\pi^2 \cdot a_0 \cdot \kappa$ . A expressão  $[g^{1/2}]$  indica que a soma é feita sobre os estados ligados, ou seja até o maior número inteiro  $L \leq g^{1/2}$ . Se  $g < 1$  a Equação (91) se reduz ao último termo que representa a absorção do contínuo e o *gap* renormalizado é dado pelas Equações (89) e (90).

Para comparações com dados experimentais é escolhida a seguinte representação para a função  $\delta$  alargada:

$$\delta_{\Gamma}(x) = \frac{1}{\pi \cdot \tilde{\Gamma} \cdot \cosh(\frac{x}{\tilde{\Gamma}})} \quad (92)$$

Esta expressão é escolhida pela simplicidade, por ser adequada ao ajuste de larguras de linha excitônicas e por produzir uma cauda exponencial excitônica para baixas energias, que é conhecida como cauda de Urbach. Em geral, a largura  $\tilde{\Gamma}$  depende da qualidade da amostra usada experimentalmente, mas também pode depender da frequência, da densidade de pares elétrons-buraco e da temperatura. No trabalho de Banyai-Koch não é considerada a dependência de  $\tilde{\Gamma}$  com a densidade e toma-se uma expressão dependente da temperatura ajustando o espectro de absorção à baixas densidades ao espectro experimental correspondente.

O modelo de Banyai-Koch foi aplicado com sucesso para explicar qualitativamente a origem microscópica das não-linearidades óticas observadas nos experimentos de Lee et. al.<sup>143</sup>.. Nestes experimentos, experimentos de excitação e prova não-resolvidos no tempo onde a intensidade do pulso de bombeamento foi variada (entre  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), foi demonstrado que as contribuições mais importantes para as não-linearidades dispersivas observadas se referem à blindagem pelo plasma do CEF dos estados não-ligados e o enchimento de estados.

Nunnenkamp et. al.<sup>4</sup> também usam o tratamento de Banyai-Koch para modelar os seus resultados de transmissão no regime de femtossegundos em filmes de  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$ . A cinética é calculada com a absorção de portadores livres dada pela Equação (20) e a absorção total é dada por:

$$\alpha_{EHP}(h\nu, \rho) + \alpha_{exc}(h\nu, \rho) \quad (93)$$

realmente Nunnenkamp et. al.<sup>4</sup> usam o modelo de Banyai-Koch para calcular o termo  $CEF(h\nu, \rho)$  na Equação (20), mas a absorção excitônica é tratada de forma diferente de Banyai-Koch. O  $CEF(h\nu, \rho)$  usado no trabalho de Nunnenkamp et. al.<sup>4</sup>, se refere apenas à contribuição do contínuo e é dado por:

$$C(h\nu, \rho) = \prod_{n=1}^{\infty} \left[ 1 + \frac{2 \cdot g \cdot n^2 - g^2}{(n^2 - g)^2 + \frac{n^2 \cdot g^2 \cdot \pi^2}{\lambda^2}} \right] \quad (94)$$

que é o último termo da Equação (91) para a absorção no modelo de Banyai-Koch. Para a absorção excitônica do semiconductor excitado Nunnenkamp et. al. não usam o modelo de Banyai-Koch, mas sim, a expressão:

$$\alpha_{exc}(h\nu, \rho) = 4 \cdot \pi \cdot \alpha^* \cdot R_H^{1,5} \cdot \sum_n \frac{1}{n^3} \otimes \delta_{\Gamma_{exc}}(h\nu - E_n(\rho), \rho) \quad (95)$$

onde  $E_n(\rho) = E_G(\rho) - \frac{R_H(\rho)}{n^2}$ , com

$$R_H(\rho) = R_H - \Delta E_G(\rho) \text{ se } R_H \geq \Delta E_G(\rho) \quad (96)$$

$$R_H(\rho) = 0 \text{ se } R_H < \Delta E_G(\rho)$$

onde  $R_H$  é o Rydberg excitônico. A função de alargamento usada por Nunnenkamp et. al. é:

$$\delta_{\Gamma}(x, \rho) = \frac{1}{\pi \cdot \Gamma(\rho)} \cdot \frac{1}{\cosh\left[\frac{x}{\Gamma(\rho)}\right]} \quad (97)$$

onde a função  $\Gamma(\rho)$  usada é dada por:

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_0 + \Gamma_1 \times \rho \quad (98)$$

$$\text{onde } \Gamma_0 = 1,4 \cdot R_H \text{ e } \Gamma_1 = 2 \cdot R_H \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$$

Nunnenkamp et. al. foram pioneiros<sup>4</sup> na análise de experimentos de espectroscopia resolvida em subpicosegundos usando um modelo para o coeficiente de absorção mais sofisticado, que levasse em conta também os efeitos na transmissão diferencial do CEF e suas mudanças na presença de um plasma fotoexcitado. Mostra-se que o modelo para a absorção representado pelas Equações (93)-(98), combinado com um modelo para a dinâmica do plasma, descreve qualitativamente a posição e a forma do espectro de transmissão diferencial (DTS) no regime de subpicosegundos, ficando claro que para descrever os resultados experimentais de DTS é essencial levar em conta os efeitos de blindagem excitônica e de portadores livres. É mostrado também, que a termalização dos portadores fotoexcitados ocorre dentro da duração de 150 fs do pulso de bombeamento usado nas experiências. Do ponto de vista de descrição teórica da dinâmica do plasma, é necessário usar blindagem dinâmica dos processos de espalhamento para descrever tais processos rápidos de termalização. Duas observações: como chamado a atenção pelos autores, os ajustes para atrasos de +400 fs são melhores do que para atraso 0 fs (observamos que Nunnenkamp et. al. não levam em conta na suas análises efeitos coerentes que se sobressaem próximos de  $\Delta t = 0$ ; **em segundo lugar é curioso observar que Nunnenkamp et. al. não observam absorção induzida abaixo do gap nas suas medidas<sup>4</sup> em contraste com as previsões do modelamento teórico que adotam<sup>4</sup> baseado nas Equações (93)-(98).**

Outro trabalho correlato que se baseia no modelo de Banyai-Koch para estudar as mudanças do CEF em um plasma de elétrons-buracos em semicondutores é o trabalho de Hunshe et. al.. Hunshe et. al.<sup>24</sup> executam experimentos de espectroscopia resolvida no tempo em GaAs à temperatura ambiente usando pulsos de 70 fs de duração e procuram modelar teoricamente os resultados a partir de um modelo para o DTS similar ao usado por Nunnenkamp et. al.<sup>4</sup>, baseado na Equação (20). Alguns aspectos do DTS experimental são descritos pelo modelo teórico, como a ocorrência e alargamento do buraco espectral inicial e a amplitude do DTS, porém, a teoria não consegue reproduzir o espectro correto de DTS nem a posição correta do buraco espectral<sup>24</sup>. Este desacordo aumenta com o aumento do excesso de energia da excitação.

Na análise de Hunshe et. al.<sup>24</sup> o cálculo da variação do *gap* do semiconductor fotoexcitado é feito com o modelo de Banyai-Koch (Equações (89)-(90)) e o modelo para o CEF usado também é

devido à Banyai-Koch, de forma semelhante à abordagem de Nunnenkamp et. al.<sup>4</sup>, com a diferença que Hunshe et. al. expressam a absorção excitônica como:

$$\alpha_{ex}(\hbar\omega) = 4 \cdot \alpha_0 \cdot R_H^{3/2}(\rho) \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \cdot \frac{\Gamma(\rho)}{(\hbar\omega - E_g(\rho, T) - \frac{R_H(\rho)}{n^2})^2 + \Gamma(\rho)^2} \quad (99)$$

onde o Rydberg é definido como na Equação (96). Hunshe et. al. observam oscilações coerentes no DTS para atrasos negativos que atribuem à efeitos coerentes que se encontram foram do escopo do modelo usado para a absorção do semiconductor excitado e assim modelam o DTS apenas para atrasos positivos entre excitação e pulso de teste. A partir dos atrasos positivos o modelo de Hunshe et. al. permite uma análise semi-quantitativa dos dados experimentais. Para atraso zero entre excitação e teste observa-se um buraco espectral à temperatura ambiente que é previsto teoricamente. Pode-se deduzir dos dados experimentais que a termalização de portadores nos experimentos ocorre dentro do intervalo de 150 fs-200 fs para densidades de portadores variando entre  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e excessos de energia da excitação de 35 meV e 90 meV. É mostrado que o DTS é sensível principalmente à dinâmica eletrônica nestes experimentos. **É interessante observar que, diferentemente dos experimentos de Nunnenkamp et. al., absorção induzida abaixo do *gap*, devido à renormalização do *band gap* é claramente observada nos experimentos de Hunshe et. al..** Observa-se dos cálculos teóricos que esta absorção é subestimada teoricamente; provavelmente, uma das razões da presença de pequena absorção induzida nos espectros teóricos de Hunshe et. al. esteja no uso do modelo de Banyai-Koch para a renormalização do *band gap* e também no modelo de absorção excitônica usado (Equação (99)).

Um outro trabalho que usa o modelo de Banyai-Koch para analisar experimentos de espectroscopia resolvida em femtossegundos é o trabalho de Bair et. al.<sup>133,134</sup>. Segundo Bair, a teoria de Banyai-Koch é usada da mesma forma que Nunnenkamp et. al.<sup>4</sup>. No trabalho de Bair et. al. são realizados experimentos de “equal pulse correlation” (ECP) em filmes de  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ . ECP trata-se de uma técnica de espectroscopia de femtossegundos similar à técnica de excitação e prova e que apresenta resultados similares, onde porém os pulso de excitação e prova possuem a mesma intensidade. A peculiaridade deste trabalho é que, como destacam os autores ele se refere à uma situação experimental pouco explorada em filmes “bulk” que é o regime de excitação e prova próximo ao *band gap* que é o mesmo cenário dos nossos experimentos.

Bair et. al. executam uma série de experimentos em várias energias e densidades de portadores fotoinjjetados e obtêm uma boa correlação com o seu modelamento teórico. O modelamento teórico em questão usa uma técnica sofisticada para o cálculo da dinâmica do plasma de elétrons-buracos, baseada na técnica de Monte Carlo habitualmente usada para análise do transporte em semicondutores (comumente a técnica Monte Carlo usada trata as partículas como independentes com a dinâmica ditada por equações semiclássicas de movimento e o campo elétrico macroscópico e com as partículas interagindo com a rede através dos diversos processos de espalhamento) que incorpora a consideração do CEF das transições óticas da mesma forma que Banyai-Koch, renormalização do *gap*, usando-se o formalismo de Haug-Schmitt-Rink<sup>137</sup> (com a simplificação que por simplicidade é considerado deslocamento rígido da banda de condução, independente do vetor de onda  $k$ ) e blindagem dinâmica das principais interações. Efeitos coerentes não são analisados por Bair et. al.<sup>134</sup>. Como os pulso usados nestes experimentos tem duração de cerca de 150 fs, os autores restringem a análise dos dados experimentais para atrasos positivos maiores do que 400 fs, e não consideram efeitos de largura de linha.

Bair et. al. obtêm uma boa correlação entre experimentos e teoria e concluem que CEF e renormalização do *gap* são os fatores mais importantes nas mudanças óticas próximas ao *band gap*. Ao observar que as mudanças óticas observadas neste regime de estudo próximo ao *gap* não dependem da intensidade relativa dos diversos mecanismos de espalhamento de portadores e que por outro lado o CEF e as mudanças do *gap* exercem uma forte influência nas propriedades óticas, Bair et. al. afirmam que os estudos próximos ao *gap* podem ser considerados um estudo de BGR, CEF e blindagem no plasma em uma situação real de não-equilíbrio, um objetivo de muito interesse na procura de uma teoria de muitos-corpos rigorosa que tenha validade no não-equilíbrio. Devido à boa correlação entre os experimentos e o modelo para este trabalho, pode-se supor que o modelo de Banyai-Koch adequou-se bem a estes experimentos; ressalte-se que como os modelamentos foram feitos apenas para atrasos entre os pulsos maiores do que 400 fs isto significa que o modelo tem bom acordo em uma situação onde já ocorre um *quasi-equilibrium* do gás de elétrons<sup>133,134</sup>.

Apresentamos a seguir algumas últimas observações sobre o trabalho de Bair et. al.. Bair et. al. ressaltam que o modelo que usam para a blindagem das interações Coulombianas não é o ideal devido à ausência de uma teoria de muitos corpos para sistemas de não-equilíbrio mas que usam o modelo "random phase approximation" (RPA), como a melhor teoria disponível. Um outro ponto que gostaríamos de destacar é que como o cenário destes experimentos é parecido com o nosso, diz respeito à vantagens apontadas por Bair et. al. no seu experimento: que os estudos

foram realizados no InGaAs, mas a física envolvida deve ser universal à todos os semicondutores III-V, que o fato do regime próximo ao gap ser potencialmente menos complexo do que o regime de altas excitações, torna-o um regime mais interessante para estudar alguns processos. De um ponto de vista prático, muitos aspectos da física próxima ao *band gap* são de interesse por serem diretamente aplicados à fontes optoeletrônicas e detetores.

Finalmente, uma última observação: da forma abordada por Bair et. al. para tratar a BGR, a renormalização do gap é função da constante dielétrica dos portadores livres o que a torna dependente do tempo através da temperatura e distribuição dos portadores. Notemos que nosso experimento, pelo nosso modelo e como se trata de um semiconductor de múltiplos vales, a dependência do gap e do CEF ocorre por causa das mudanças populacionais do vale central onde são injetados os portadores. No caso do experimento de Bair et. al. os portadores são injetados no fundo do vale central e como não há vales laterais acessíveis ali permanecerão até que se termalizem. As mudanças no *band gap* e no CEF ocorrem por causa de variações na distribuição de portadores no vale central e também na temperaturas dos portadores (neste caso onde os portadores são injetados com temperatura pequena, do aquecimento de elétrons e buracos por colisões com os fônons da rede).

Mais recentemente Haug-Koch<sup>118</sup> retomam o tratamento de Banyai-Koch partindo da equação de Elliot generalizada. Haug-Koch<sup>xxvii</sup> também usam o potencial de Hülthen para calcular as autofunções da Equação (81), mas chegam à um resultado um pouco diferente do de Banyai-Koch para a absorção do semiconductor fotoexcitado:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \cdot \tanh\left[\frac{\beta}{2} \cdot (\hbar \cdot \omega - E_g - \mu)\right] \cdot \frac{\hbar \omega}{E_0} \cdot \left\{ \sum_n \frac{1}{n} \cdot \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{n^2}{g^2} \right] \cdot \delta\left[\Delta - \frac{E_n}{E_0}\right] + \int_0^\infty dx \cdot \frac{\sinh(\pi \cdot g \sqrt{x})}{\cosh(\pi \cdot g \sqrt{x}) - \cos(\pi \cdot \sqrt{4g - xg^2})} \cdot \delta(\Delta - x) \right\}$$

(100)

---

<sup>xxvii</sup> Haug-Koch, op. cit., pag. 256.

onde  $g = \frac{1}{\alpha_0 \cdot \kappa}$ ,  $\Delta = \frac{(\hbar\omega - E_g)}{E_0}$ ,  $\beta = \frac{1}{k_B \cdot T}$ ,  $\kappa = \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot N}{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T}}$  (N é o número de portadores fotoexcitados e  $\epsilon_0$  a constante dielétrica estática),  $E_n = -E_0 \cdot \frac{1}{n^2}$  onde  $E_0$  é o Rydberg de energia do éxciton e  $\delta_\Gamma(x) = \frac{2}{\pi \cdot \Gamma \cdot \cosh(\frac{x}{\Gamma})}$ .

G. Mak e H. Van Driel aplicam o tratamento de Haug-Koch do CEF ( Equação (100) ) para entender qualitativamente experimentos de espectroscopia resolvida em femtossegundos no Ge. Este trabalho tem um interesse especial no contexto desta tese, pois trata-se de experimentos de excitação e prova em um semiconductor de múltiplos-vales. Mak et. al. usam pulsos de excitação e prova sempre da mesma energia (neste experimento não é possível fazer a excitação em uma energia e o pulso de teste em outra energia), de duração temporal de 120 fs, derivados de um *optical parametric oscillator* (OPA). Neste experimento, como nesta tese, as principais mudanças no espectro de transmissão são atribuídas aos elétrons no vale central. É observada uma dependência do espectro de transmissão diferencial com a densidade de portadores fotoexcitados (para os pulsos de excitação e prova 35 meV acima do gap do semiconductor não-fotoexcitado) que poderia ser interpretada a princípio como uma variação do tempo de espalhamento intervalares (IVS) com a densidade de portadores fotoexcitados, mas como o IVS deveria ser independente do número de portadores fotoexcitados (o potencial de deformação não é blindado em primeira ordem) as mudanças da transmissão diferencial são atribuídas à blindagem do CEF. À partir da Equação (100) Mak et. al., mostram que as mudanças na absorção neste contexto se reduzem à<sup>75</sup>

$$\Delta\alpha \approx \frac{-1}{\sqrt{g}} \alpha \propto -\sqrt{n} \quad (101)$$

Em termos intuitivos Mak et. al. comentam que a Equação (101) na interpretação de blindagem estática significa que o potencial Coulombiano é diminuído por:  $\exp(-q_D \cdot r)$  e assim a interação coulombiana é diminuída por um fator  $q_D \propto \sqrt{n}$ .

Notamos que Mak et. al. também executam o experimento de excitação e prova provando um pouco acima do band edge ( 7 meV ) e não observam dentro da incerteza experimental qualquer dependência do IVS com a densidade de portadores por uma ordem de magnitude.

Também estas experiências são explicadas qualitativamente pelo modelo de interpretação usado baseado na Equação (100). **Ressaltamos que Mak et. al. observaram manifestações de BGR nos seus experimentos, porém não consideram BGR no seu modelo para a absorção do semiconductor fotoexcitado.**

Um outro modelo mais simples que os anteriores e que encontramos na literatura é devido à Islam et. al.<sup>144</sup>. Este modelo foi usado com sucesso para interpretar qualitativamente os resultados experimentais de estudos de excitação e prova e mistura de quatro ondas degenerada (DFWM) usando pulsos de 10 ps - 15 ps, de um laser de centro de cor (F-center laser). Islam et. al. mediram as não-linearidades óticas em ligas de GaInAsP para diversas composições da liga (o que corresponde a diferentes *gaps*) e espessuras de filmes, para a região de energia próxima ao *band gap*. A não-linearidade foi medida para um atraso fixo entre excitação e prova de 67 ps, para as frequências próximas ao *gap*. Não foi possível para Islam et. al. entenderem estas medidas apenas considerando os efeitos de ocupação de estados e de renormalização do *band gap*. As medidas de Islam et. al. sugerem que há um aumento da não-linearidade observada (no caso aumento da transmissão) próximo ao *band edge* que é devido à blindagem dos efeitos excitônicos. Para energias maiores, provando suficientemente dentro da banda de condução, a não-linearidade é somente devido ao enchimento de estados.

No modelo de Islam et. al., a absorção é expressa pela Equação (19), e é definida uma seção de absorção não-linear como:

$$-\Delta\alpha \cdot l = -\sigma_{eh} \cdot N \cdot l \quad (102)$$

onde  $N$  é o número de pares elétrons fotoexcitados. Islam et. al. assumem uma estatística de Boltzmann para a distribuição de portadores fotoexcitada, consideram somente transições entre a banda de buracos pesados e a banda de condução, assumem bandas parabólicas e  $\hbar\omega > E_G$ , desconsideram a ocupação de buracos (observam que a massa de buracos é mais de dez vezes maior do que a massa de elétrons em quaternários) e a seção de absorção não-linear  $\sigma_{eh}$  se reduz à:

$$\sigma_{eh} \approx -\frac{\alpha_0}{2} \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2}{m_e^* \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \times \exp\left( -\frac{1}{k_B \cdot T} \cdot \frac{\hbar\omega - E_G}{1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}} \right) \quad (103)$$

Para as mudanças do *gap* com a densidade de portadores fotoexcitados Islam et. al. consideram a expressão de Vashishta-Kalia (Equação (65)). Como este modelo não foi suficiente para entender os experimentos por causa do aumento da transmissão linear verificado próximo ao *band edge*, Islam et. al. sofisticam o modelo para a absorção considerando o CEF e sua blindagem por um plasma fotoexcitado. Islam et. al. observam que o modelo de enchimento de estados é um “blocking modelo”, que não considera a natureza das partículas envolvidas. Entretanto, como elétrons e buracos são partículas carregadas de cargas opostas, elas podem ter uma força Colombiana atrativa entre si. Islam et. al. usam a Equação (75) que é a fórmula de Elliot para o CEF do semiconductor não-fotoexcitado e a partir desta fórmula definem uma extensão da Equação (75) que leve em conta a variação do coeficiente de absorção com o número de portadores fotoexcitados. Islam et. al. comentam que os portadores fotoexcitados blindam a interação Coulombiana e assim mudam a forma e a intensidade do potencial que liga os pares elétrons-buraco, o raio de Bohr excitônico se expande enquanto a energia de ligação excitônica diminui. Islam et. al. definem um coeficiente de pequenos sinais a partir da Equação (75):

$$\alpha_s(\hbar\omega) = \alpha_0 \cdot \frac{z \cdot \exp(z)}{\sinh(z)}, \quad (104)$$

$$\sigma_s = \left. \frac{\partial \alpha_s}{\partial N} \right|_{N=0} \quad (105)$$

onde o índice  $s$  se refere à *screening*, blindagem da interação elétrons-buracos e  $z = \pi \cdot \left[ \frac{E_{ex}}{\hbar\omega - E_G} \right]^{1/2}$  e  $E_{ex}$  é a energia de ligação excitônica. Além do coeficiente de pequenos sinais, Islam et. al. consideram a variação da energia de ligação excitônica na presença de um plasma de elétrons-buracos. Esta variação é considerada levando em conta as variações da constante dielétrica na presença de portadores fotoexcitados, considerando as contribuições à constante dielétrica devida à transições interbandas e transições intrabanda<sup>145</sup>. Em um modelo de duas bandas, onde se considera que as contribuições de uma única banda de valência isotrópica e uma banda de condução, assumindo-se que os portadores se encontrem em quasi-equilíbrio nas bandas, a variação da constante dielétrica com o número de portadores fotoexcitados pode ser expressa por<sup>145</sup>:

$$\Delta\varepsilon_1 = -\frac{4 \cdot \pi \cdot N \cdot e^2}{m^* \cdot \omega^2} \cdot \frac{\omega_g^2}{\omega_g^2 - \omega^2} \quad (106)$$

onde a expressão se encontra no sistema cgs de unidades. Para transformar para o sistema

MKS devemos substituir  $e^2$  na Equação (105) por  $\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0}$  <sup>119,xxviii</sup>.

A partir da definição do Rydberg excitônico como:

$$E_{ex}(0) = \left(\frac{m_{eh}^*}{m_0}\right) \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot (13,6) \text{ eV} \quad (107)$$

e da definição da frequência de plasma  $\omega_p^2 = \frac{N \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_{eh}^*}$  e de um parâmetro  $\beta(\hbar\omega)$

definido como:

$$\beta(\hbar\omega) = \frac{e^2 \cdot \hbar^2}{\varepsilon_0 \cdot m_{eh}^*} \cdot \frac{1}{(\hbar\omega)^2} \cdot \frac{(\hbar\omega_G)^2}{(\hbar\omega)^2 - (\hbar\omega_G)^2} \quad (108)$$

a constante dielétrica pode ser escrita como:

$$\varepsilon(N) = \varepsilon_0 \cdot (1 + \beta \cdot N) \quad (109)$$

e a energia excitônica dependente do número de portadores fotoexcitados como:

$$E_{ex} = E_{ex}(0) \cdot [1 - 2 \cdot \beta \cdot N] \quad (110)$$

substituindo a Equação (110) na Equação (104) e usando-se a Equação (105), obtemos a equação para a transmissão diferencial no modelo de Islam et. al.<sup>144</sup>:

$$\frac{1}{N \cdot l} \frac{\Delta T}{T} = \alpha_0 \cdot \frac{z \cdot \exp(z)}{\sinh(z)} \cdot \beta(\hbar\omega) \cdot \left(\frac{1 - 2 \cdot z \exp(-2 \cdot z)}{1 - \exp(-2 \cdot z)}\right) \quad (111)$$

<sup>xxviii</sup> Chow, Koch, Sargent III, op. cit, pag. 42.

onde  $N$  é o número de portadores fotoexcitados por unidade de volume e  $l$  é o comprimento da amostra.

Uma vez descritos os modelos analíticos para o CEF existentes na literatura, passamos à comparações das predições dos diversos modelos com os nossos espectros experimentais de transmissão diferencial.

#### Comparação dos resultados experimentais com o modelo completo para a transmissão diferencial

Iniciaremos as comparações das medidas realizadas à altas densidades com o modelo teórico completo para a transmissão diferencial que inclui as considerações a respeito das correlações Coulombianas entre elétrons e buracos. Inicialmente, consideremos o modelo de Nunenkamp et. al. para a transmissão diferencial. Como base para análise do acordo entre experimento e teoria tomaremos os dados da Figura 29. Considerando um modelo de dois vales acoplados, como na Equação (21), com  $\tau_{12} = 290 \text{ fs}$ ,  $\tau_{21} = 5000 \text{ fs}$ ,  $N_0 = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $t_0 = 140 \text{ fs}$ , analisaremos as predições do modelo de Nunenkamp para o comportamento das propriedades óticas na região da borda de absorção subsequente à fotoexcitação do semiconductor.

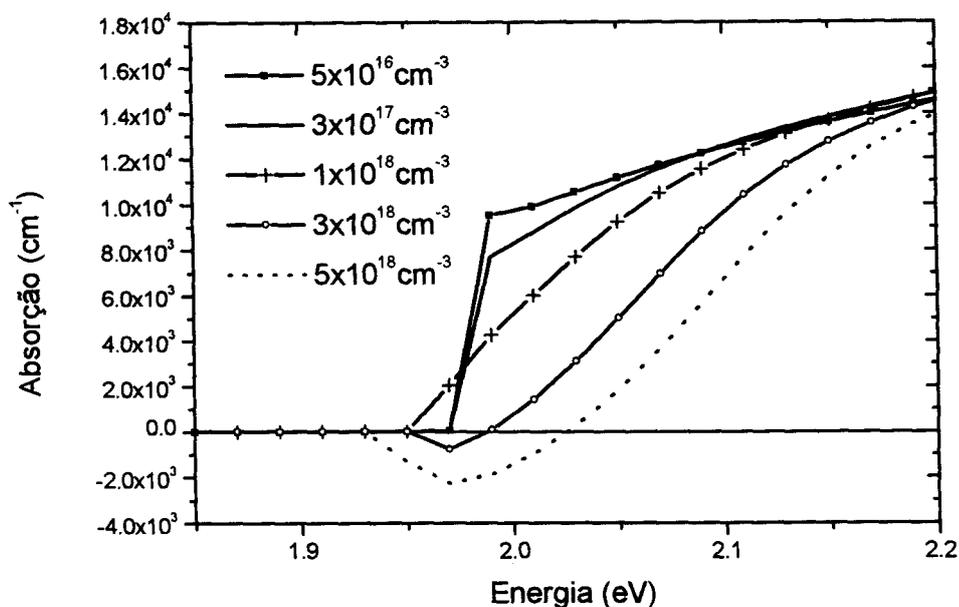


Figura 44-Dependência do espectro de absorção com a densidade de portadores fotoexcitados (modelo de Nunnemkamp).

Inicialmente analisemos a dependência do coeficiente de absorção da liga  $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$  em função da densidade de portadores fotoexcitados (Figura 44). Podemos observar que com o aumento da densidade de portadores na banda, a absorção inicialmente diminui devido ao enchimento de estados, para densidades de  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , o modelo prevê que a absorção aumenta para energias menores do que o *gap* do semiconductor não fotoexcitado (BGR), e para densidades de portadores maiores do que  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  o modelo prevê absorção negativa, isto é, ganho para região de frequências próximas ao *gap*. Como já descrito, o modelo de Nunnemkamp dá o tratamento de Banyai-Koch para a renormalização do *band gap*. Dentro dos parâmetros indicados de espalhamento e fotoexcitação o modelo de Nunnemkamp prevê uma dinâmica do *gap* como descrito na Figura 45.

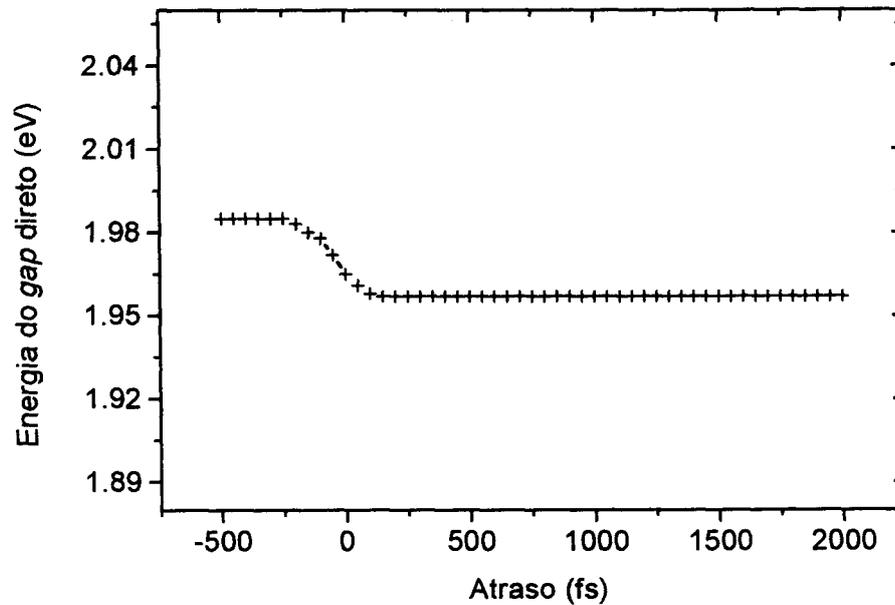


Figura 45-Dependência do *gap* direto na liga  $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$  com a densidade de portadores fotoexcitados. Usamos o modelo de dois vales acoplados para a dinâmica e a energia do *gap* é calculada no modelo de Nunenkamp.

Note-se que o *gap* diminui com a fotoinjeção de portadores e se mantém no mesmo patamar assim que se completa a fotoinjeção, pois o modelo de Nunenkamp para a renormalização se baseia em um *rigid band shift*, só depende do número de portadores excitados na banda de condução, e nos primeiros picossegundos esta população é praticamente constante. Um aspecto que poderia influenciar a renormalização seriam variações de temperatura (resfriamento ou aquecimento da distribuição<sup>xxx</sup>), mas no nosso modelo assumimos uma temperatura constante durante a escala temporal da dinâmica.

<sup>xxx</sup> Por exemplo, como descrito por Bair et. al.<sup>133</sup>

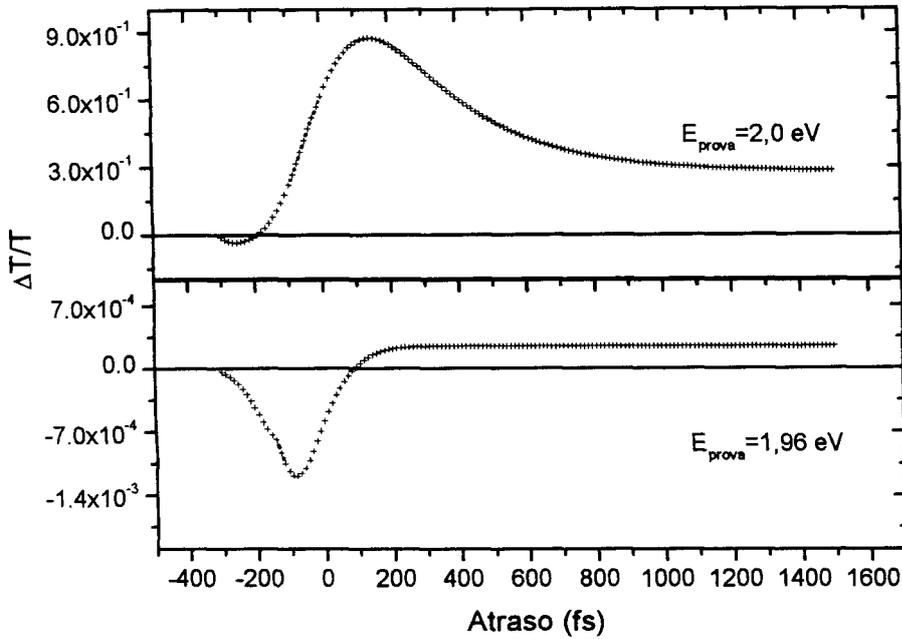


Figura 46-Transmissão próximo ao *band gap* da liga  $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$  prevista no modelo de Nunenkamp para as energias de teste 2,0 eV e 1,96 eV. Número de portadores fotoexcitados:  $n \approx 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Na Figura 46 mostramos a previsão do modelo de Nunenkamp et. al. para a transmissão diferencial ao longo do tempo para as energias de prova de 2,00 eV e 1,96 eV. Os portadores são considerados termalizados à 300 K.

O modelo teórico reproduz qualitativamente a transmissão diferencial em 2,0 eV, porém, não prevê a oscilação na transmissão diferencial observada nas medidas experimentais em 1,94 eV (Figura 30). O modelo de Hunshe et. al.<sup>24</sup>, bastante parecido com o modelo de Nunenkamp e que também se baseia no modelo de Banyai-Koch<sup>142</sup> para tratar as mudanças do *band gap*, apresenta previsões similares às previsões do modelo de Nunenkamp et. al.<sup>4</sup>, e assim não as apresentaremos neste trabalho.

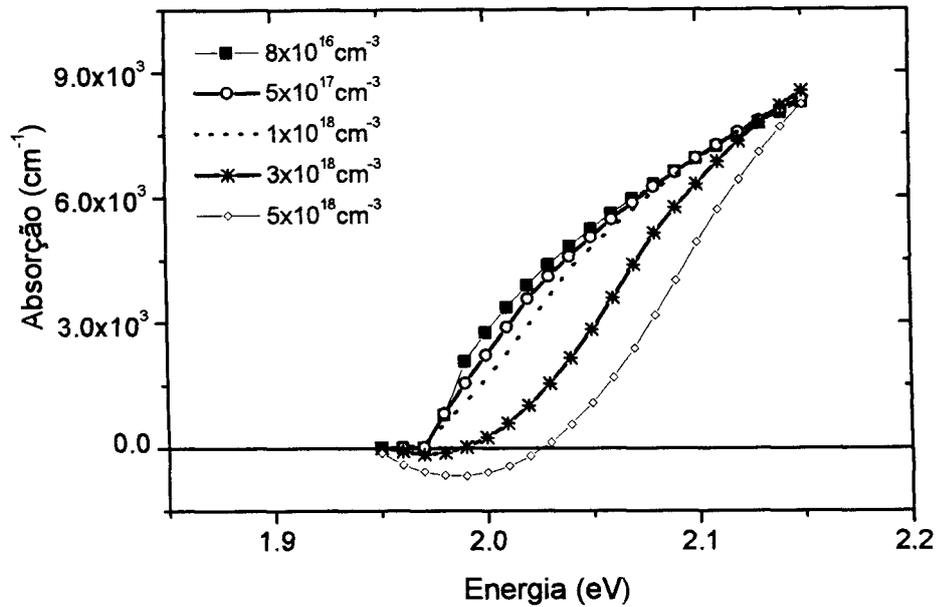


Figura 47-Absorção da amostra em função da densidade de portadores dentro do modelo de Haug-Koch<sup>118</sup>.

O modelo original de Banyai-Koch, e o modelo de Haug-Koch, também apresentam previsões semelhantes para o comportamento das propriedades óticas com o número de portadores fotoexcitados. Na Figura 47 apresentamos os cálculos baseados no modelo de Haug-Koch<sup>118</sup> para a absorção em função da densidade de portadores fotoexcitados. Podemos observar que a previsão do modelo de Haug-Koch para a absorção do semiconductor fotoexcitado é qualitativamente parecida com a previsão dos modelos de Nunenkamp e de Hunshe, porém aparecem algumas diferenças, como por exemplo os efeitos menos pronunciados de BGR para a densidade de portadores de  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Na Figura 48 apresentamos a transmissão diferencial (DT) ao longo do tempo de acordo com este modelo para a energia de teste de 1,96 eV (pulso de teste 25 meV abaixo do *gap* do semiconductor não-fotoexcitado). A DT é parecida com a obtida no modelo de Nunenkamp et. al. para a energia de 1,96 eV, porém, para atrasos positivos o modelo de Haug-Koch prevê uma pequena absorção induzida, enquanto o modelo de Nunenkamp et. al. prevê *bleaching* da amostra

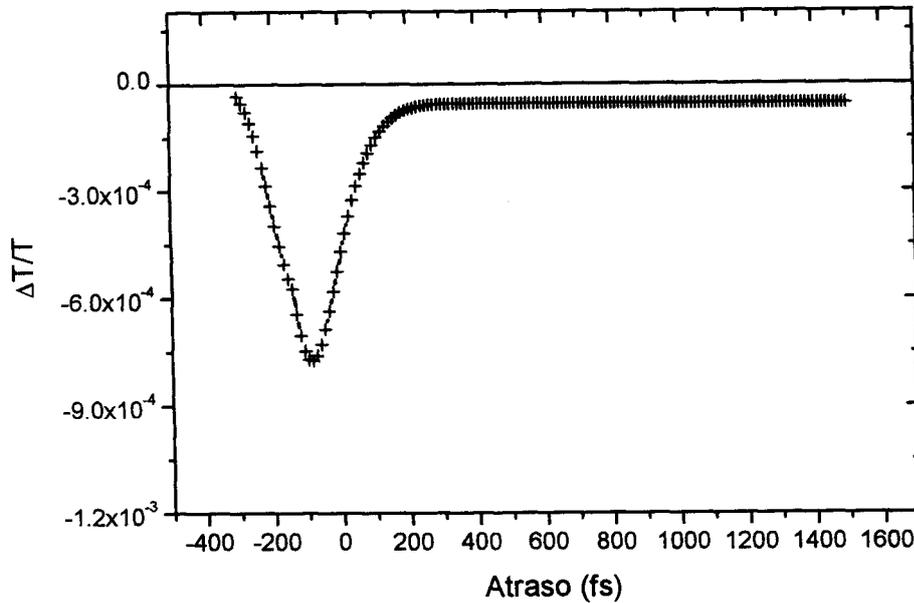


Figura 48- Previsão do modelo de Haug-Koch para a transmissão diferencial da amostra  $\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{As}$  usando-se um pulso de teste na simulação de energia 1,96 eV.

Podemos constatar que qualquer que seja o modelo existente que usemos para a absorção do semiconductor fotoexcitado, não é possível reproduzir nem qualitativamente dados como os mostrados na Figura 43. Porém, é claro que os modelos até aqui apresentados, apresentam pelo menos uma óbvia incorreção no que se refere à descrição da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  próximo à transição *gap* direto – *gap* indireto: os modelos não levam em conta a necessidade se se fazer um tratamento para a renormalização do *gap* que leve em conta a natureza multivale do semiconductor.

Constante Dielétrica à baixas frequências- Unidade;	$\epsilon_s(x)=12.85-2.79x$
$\epsilon_0=8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m (Pavesi <sup>77</sup> )	$\epsilon_s(0.42)=11.67$

Constante dielétrica à altas frequências- Unidades F/m $\epsilon_0=8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m(Pavesi <sup>77</sup> )	$\epsilon_{inf}(x)=10.89-2.73x$ $\epsilon_{inf}(0.42)=9.74$
Massa do elétron livre em Kg	$m_0=9.11 \cdot 10^{-31}$ Kg
Mass efetiva em Gama (Adachi <sup>78</sup> ): $(0.067+0.083x)m_0$	$m_G(0.42)=0.10157 \cdot m_0$
Density of state mass em X (Adachi <sup>78</sup> ): $(0.85-0.14x)m_0$	$M_X(0.42)=0.82 \cdot m_0$
Density of state mass no vale L(Adachi <sup>78</sup> ): $(0.56+0.1x)m_0$	$M_L(0.42)=0.602 \cdot m_0$
Massa reduzida do éxciton ( $x=0.42$ )	$0.089 \cdot m_0$
Massa efetiva combinada dos buracos <sup>xxx</sup> ( $x=0.42$ )	$0.701 \cdot m_0$
Energia do fônon “médio” (meV) $E_{med}(x)=36.25+1.83x+17.12x^2-5.11x^3$	$E(0.42)=40$ meV
Temperatura da rede cristalina	300 K
Raio de Bohr em função da composição (x) para éxcitons no ponto Gama	$a_0G(x) = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_s(x) \cdot \epsilon_0 \cdot h^2}{e^2 \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot \mu_G(x)}$
Raio de Bohr em função da composição (x) para excitons no ponto X	$a_0X(x) = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_s(x) \cdot \epsilon_0 \cdot h^2}{e^2 \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot \mu_X(x)}$
Ry em $\Gamma$ e X(eV) ( $x=0,5$ , Kalt)	0.007 e 0.011
Separação spin-órbita, $\Delta(x)$ (Kalt <sup>67</sup> )	$(0,34-0,065 \cdot x)$ eV
Densidade da liga ( $x=0,42$ )	$4.6 \cdot 10^3 \frac{Kg}{m^3}$

Tabela 7-Constantes da liga AlGaAs usadas no modelamento dos dados experimentais.

Tal tratamento, Equações (66)-(74), se mostrou obrigatório para compreender as experiências neste cenário de multivales nesta liga nos experimentos de Kalt et. al<sup>66</sup> ( resolução temporal de 15 ps – 20 ps ). Neste ponto introduzimos esta modificação nos

<sup>xxx</sup> Calculada a partir de  $mdh = (mhl^{3/2} + mhh^{3/2})^{2/3}$

modelos existentes na literatura para interpretar os experimentos no regime de subpicossegundos: a renormalização do *gap* direto passa a ser tratada com a expansão multivale de Kalt et. al..

O modelo de Haug-Koch ( modificado para levar em conta a expansão multivale para a renormalização do *gap* (Apêndice: linhas 72-111) é o único que consegue um acordo qualitativo com os resultados experimentais. Este acordo depende sensivelmente da densidade de portadores, da energia de prova, da largura temporal do pulso de bombeio, do tempo de espalhamento intervalares e da temperatura  $T_s$  que usamos para o vetor de onda de Debye-Hückel,

$$q_D = \sqrt{\frac{e^2 \cdot N}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot k_B \cdot T_s}} . \text{ Esta sensibilidade da transmitância diferencial `a tantos parâmetros}$$

resulta no desafio de controlar muitos parâmetros durante a realização de experimentos e impõe muito cuidado no momento de comparar experimentos diferentes, pois a transmissão diferencial depende sensivelmente destes parâmetros.

Procuramos fazer uma análise semi-quantitativa utilizando este modelo, analisando por exemplo os experimentos realizados na amostra com  $x=0,42$  e utilizando o algoritmo apresentado no apêndice 1. Na Tabela 7 apresentamos os parâmetros usados no cálculo da dinâmica nestas experiências. Consideramos o seguinte cenário: portadores são injetados no vale central  $\Gamma$  por um pulso de bombeamento com perfil Gaussiano com largura a meia altura (FWHM) de 110 fs. Antes da fotoexcitação, o vale central se encontra energeticamente 14 meV mais alto do que o vale X e 7 meV mais alto do que o vale L. Nesta configuração, como a energia do fônon médio para esta composição da liga é  $\sim 40$  meV, a transferência intervalares ocorre somente por absorção com fônons da rede e espalhamento por flutuações de potencial da liga e não é possível a transferência por emissão de fônons.

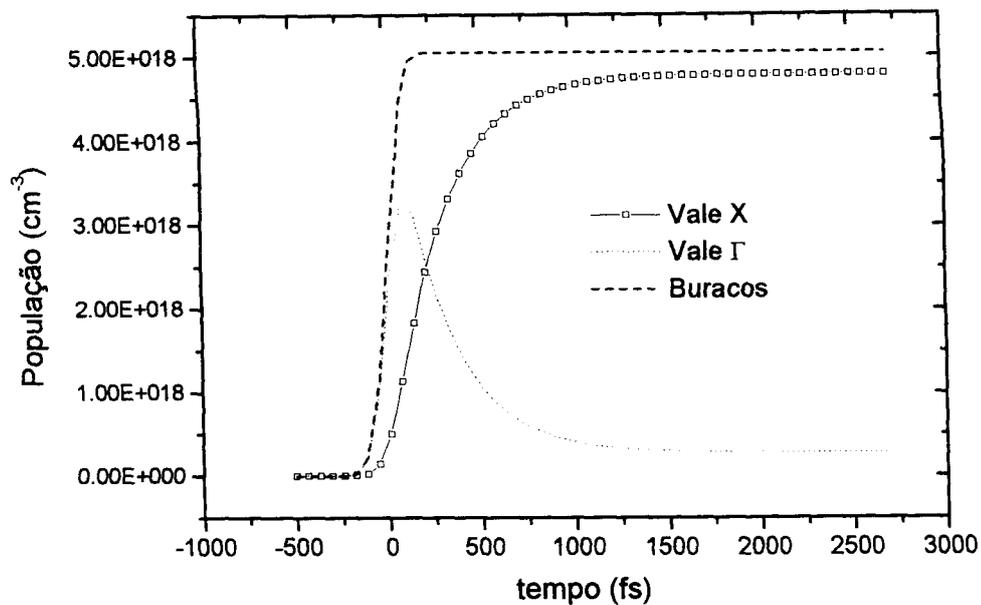


Figura 49- Variação das populações de cada vale da amostra  $x=0,42$  ao longo do tempo considerando o acoplamento entre os vales.

Na Figura 49 apresentamos o resultado do cálculo das equações de taxa neste cenário mostrando as previsões deste modelo, com relação às ocupações dos vales de energia principais ao longo do tempo (Apêndice: linhas 174-219). Para que possamos ter uma idéia qualitativa à respeito de cada contribuição à transmissão diferencial, nós apresentamos também na Figura 50 as três principais contribuições para as mudanças do espectro de absorção consideradas no nosso modelo: o enchimento de estados que se manifesta através dos fatores de ocupação, a renormalização do *gap* e as mudanças do CEF do semiconductor na presença de portadores fotoexcitados na banda de condução. Podemos observar que enquanto os fatores de ocupação e mudanças do CEF aumentam a transmissão da amostra excitada, a renormalização do *gap* produz um efeito contrário de aumento de absorção da amostra, ou seja, diminuição da transmissão.

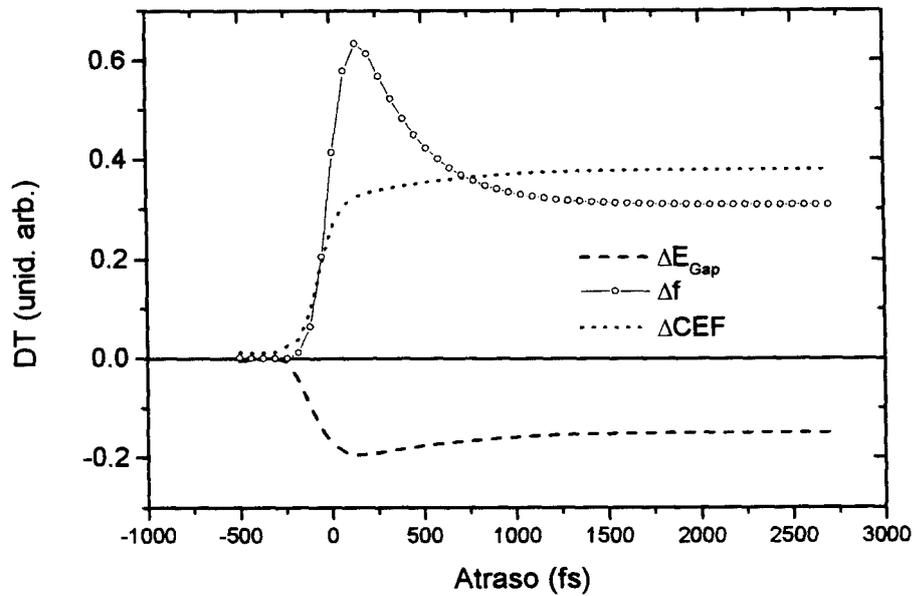


Figura 50- Principais contribuições à transmissão diferencial para  $x=0,42$  e pulso de teste em 2,0 eV: mudanças na ocupação dos estados, no CEF, e no gap da liga.liga.

Na Figura 51 apresentamos a previsão deste modelo para as variações decorrentes na energia do vale central ao longo do tempo e na Figura 52 apresentamos o cálculo teórico da transmissão diferencial para a energia de teste abaixo do *gap*. O cálculo foi realizado à partir do algoritmo descrito no Apêndice. Os parâmetros utilizados no cálculo são apresentados na Figura 52.

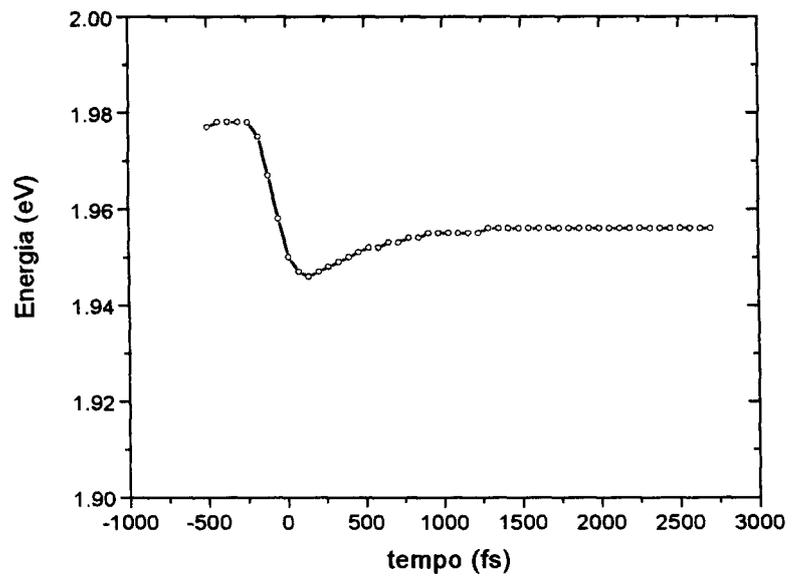


Figura 51- Variação do gap da liga  $x=0,42$  no modelo de Haug-Koch modificado.

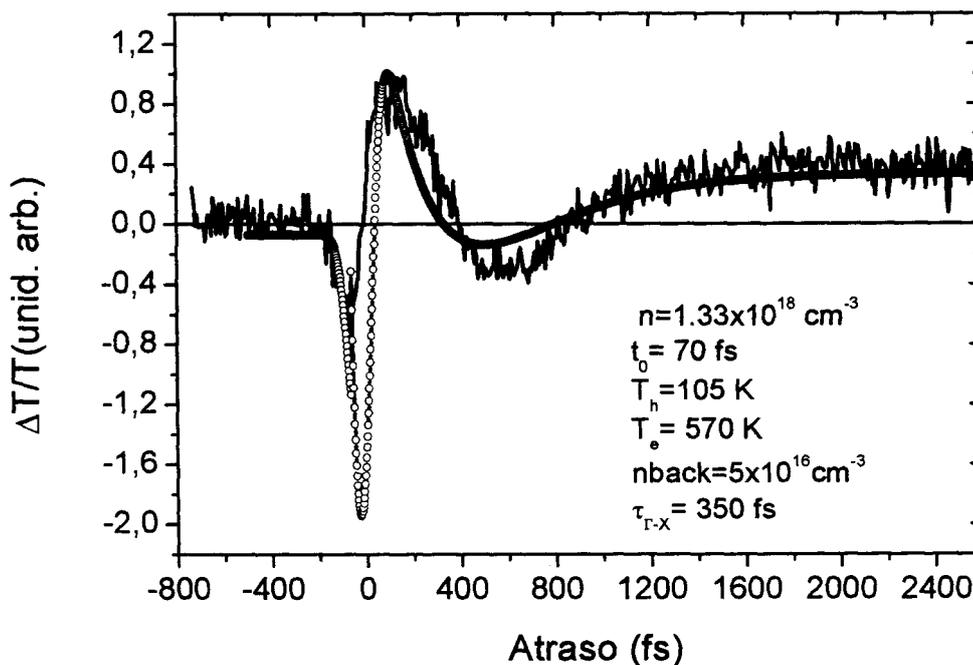


Figura 52- Comparação entre simulação e dado experimental para a transmissão diferencial na amostra com 0,42 Al para o pulso de teste usado no experimento centrado em 1,94 eV.

O modelo construído é capaz de reproduzir também os experimentos realizados nas outras ligas. Na Figura 53 apresentamos o acordo obtido pelo modelo na comparação com os dados da Figura 33. Neste caso trata-se de experimentos de transmissão diferencial onde se estudam as muanças do gap da liga próximas ao gap e onde é variada a intensidade de fotoexcitação a fim de se variar o número de portadores fotoexcitados. Nesta situação é essencial considerar a variação do tempo de espalhamento intervalas com a densidade de portadores fotoexcitados a fim de se obter um bom acordo com os dados experimentais. Estima-se que o tempo de espalhamento intervalas para a liga com  $x=0,43$  para baixas fotoexcitações seja  $160 \text{ fs}^{\text{xxx}}$  (Tabela 6); este tempo aumenta até  $295 \text{ fs}$  à medida que aumenta a fotoexcitação.

<sup>xxx</sup> Ver linhas 283-323 do apêndice.

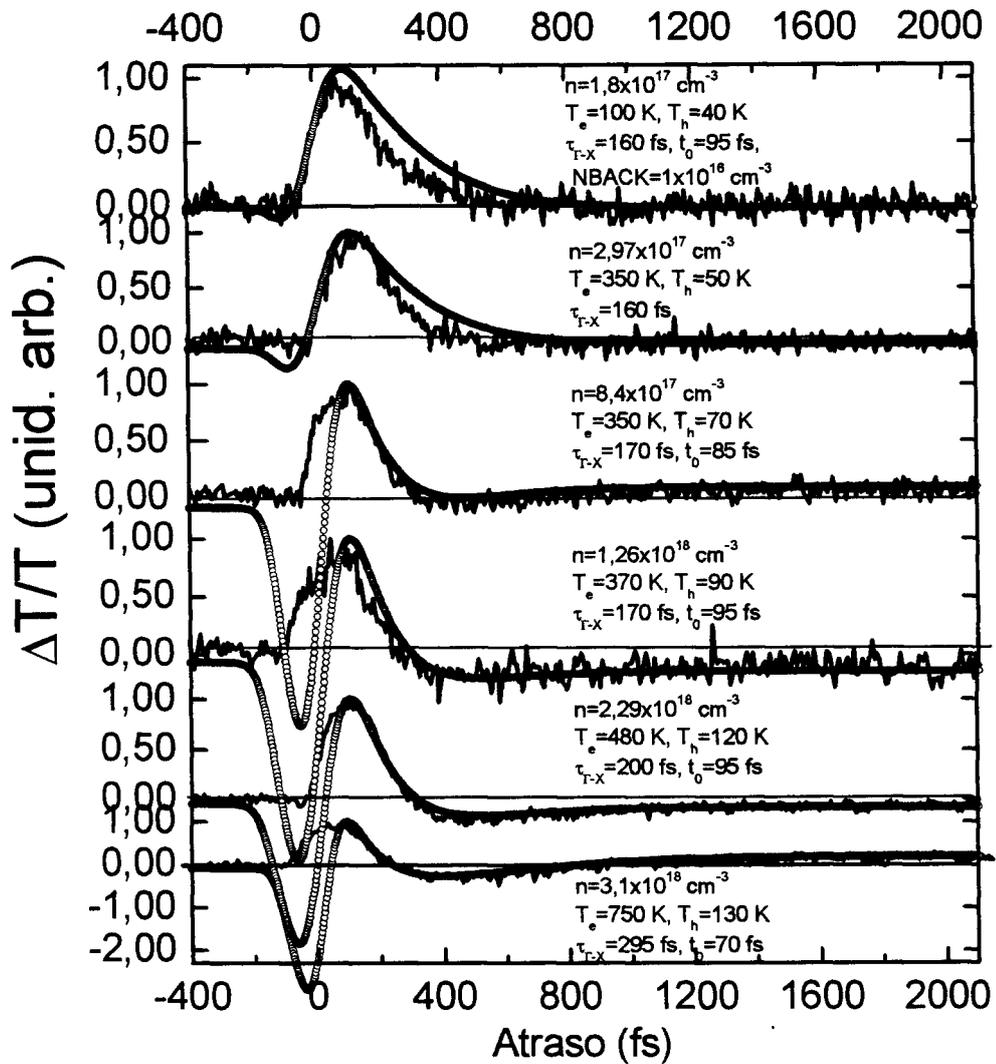


Figura 53-Comparação entre simulação e dado experimental para a transmissão diferencial na amostra com 0,43 Al, pulso de teste na energia de 2,0 eV, ressonante com o gap da amostra não-fotoexcitada.

Este aumento faz sentido se lembrarmos que para esta liga a separação entre o vale central e os vales X que para a amostra não fotoexcitada é  $\Delta\Gamma_X=25$  meV, correspondendo à um tempo teórico de desocupação do vale central de 160 fs, muda para  $\Delta\Gamma_X=15$  meV (por causa da variação da energia do vale central decorrente da renormalização, aqui estimada com o modelo de Vashshta-Kalia), se consideramos uma fotoinjeção de  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (da ordem da fotoexcitação

na experiência onde houve maior bombeamento). Se estimarmos a taxa de desocupação do vale central correspondente à esta separação energética entre os vales obtemos um valor de 287 fs (linhas 283-323 do apêndice). A simulação dos dados experimentais obtem um bom acordo com os tempos de espalhamento intervalos previstos teoricamente.

É importante observar que nas simulações consideramos temperaturas separadas para elétrons e buracos quasi-termalizados e que foi necessário considerar diferentes temperaturas para a temperatura de *screening* que entra no vetor de onda de Debye (linhas 228-230 do apêndice). É de se esperar que esta temperatura varie com a temperatura dos portadores fotoexcitados.

Na Figura 54 é mostrado o acordo do modelo com os experimentos para a amostra com  $x=0.45$ . Para a amostra com  $x=0.45$ , consideramos as 2 medidas apresentadas, nas energias do pulso de teste de 2,07 eV e 2,00 eV (Figura 35), com potências de bombeamento de 400  $\mu\text{W}$  e 700  $\mu\text{W}$ . Obtemos um bom acordo com a densidade de portadores estimada experimentalmente e reproduzimos qualitativamente os dados experimentais. Podemos observar que o modelo prevê, como observado experimentalmente, que o efeitos de renormalização são mais pronunciados abaixo do *band gap*. Nestas medidas obtivemos um melhor acordo entre teoria e experimento usando na simulação um tempo de espalhamento intervalos efetivo  $\tau_{iv} = 110 \text{ fs}$ .

Na Figura 55 apresentamos o acordo obtido na comparação com as medidas executadas na amostra com  $x=0,48$  e na qual é variada a densidade de portadores fotoexcitados (Figura 39).

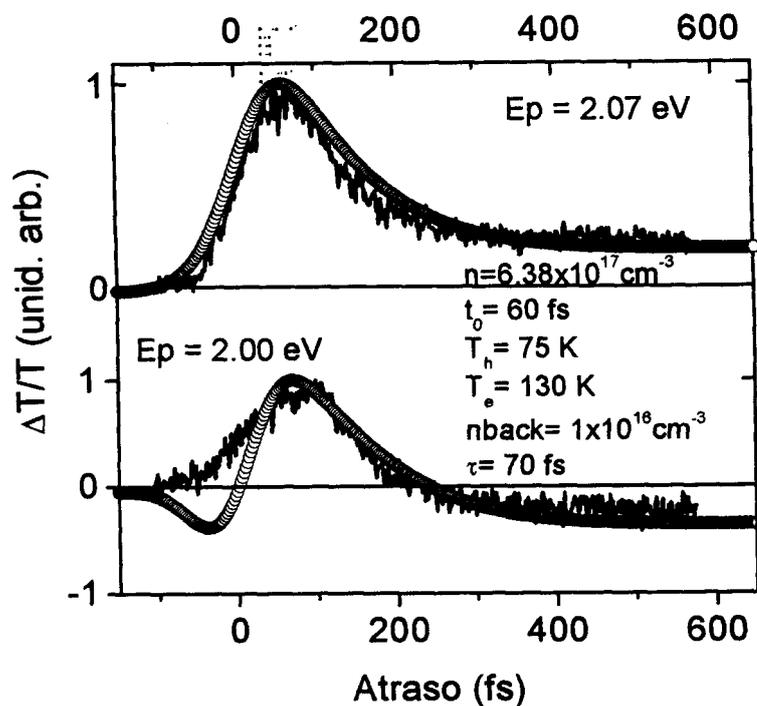


Figura 54-Comparação entre simulações e dados experimentais para a transmissão diferencial na amostra com 45% Al para pulsos de teste de 2,07 eV e 2,00 eV.

O modelo obtém um bom acordo com os resultados experimentais, a partir do tempo de espalhamento intervalas previsto teoricamente para esta composição ( $\tau_{iv} = 120$  fs) e das densidades de portadores fotoexcitados previstas teoricamente. Para se obter acordo com os dados experimentais é necessário ajustar as temperaturas de elétrons e buracos em cada densidade, observando-se a tendência de temperaturas mais altas à medida que aumenta a densidade de portadores fotoexcitados, o que faz sentido levando-se em conta que as energias de elétrons e buracos aumentam à medida que aumenta o efeito de renormalização do *gap* o que ocorre à medida que aumenta a densidade dos portadores.

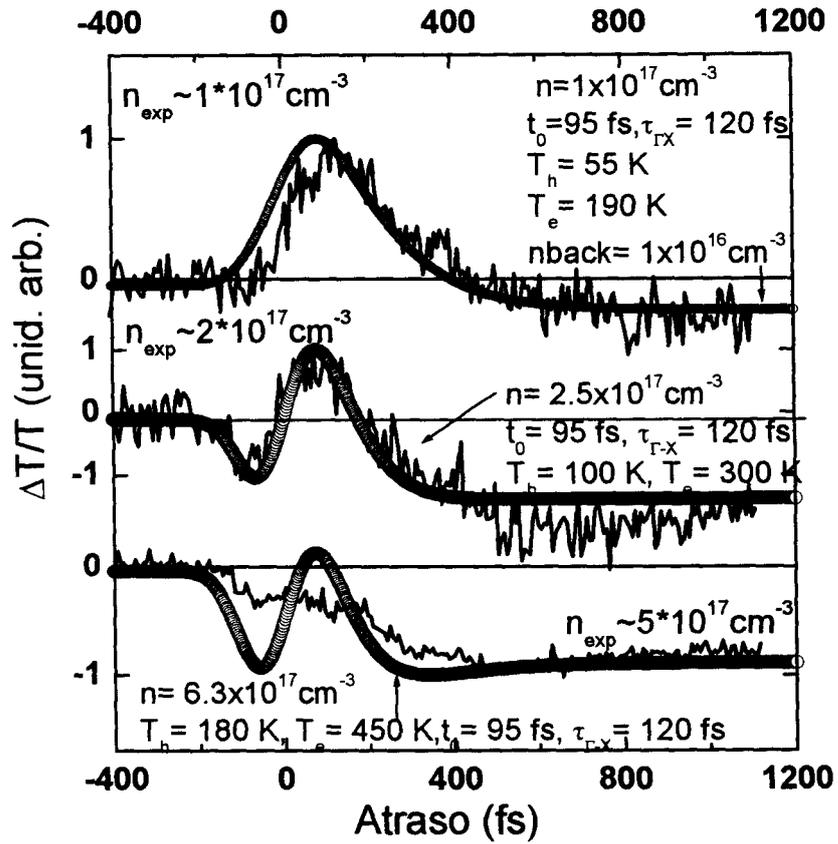


Figura 55- Comparação entre simulações e dados experimentais para a transmissão diferencial na amostra com 48% Al.

## CONCLUSÕES

Estudamos a dinâmica de portadores em escala de tempo de femtossegundos em filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para composições de Al nas quais a liga se encontra próxima à transição *gap* direto-*gap* indireto. A técnica utilizada foi a espectroscopia de excitação e prova, e onde o pulso de prova se trata de um contínuo cujo espectro cobre o *gap* das ligas estudadas e possui tipicamente 30 fs de duração. As principais observações da dinâmica ultra-rápida das propriedades óticas, como a forte dependência da recuperação da absorção com a composição de Al e processos de absorção induzida associados à renormalização do *gap* observados, relacionam-se à dinâmica ultra-rápida de redistribuição de portadores fotoexcitados entre os vales  $\Gamma$ , X e L da banda de condução.

Apesar da complexidade da dinâmica de portadores fotoexcitados em semicondutores é possível entender os resultados com modelos simples e fazer comparações semiquantitativas.

No nosso trabalho, o fato de injetarmos portadores no fundo da banda de condução (excitação quasi-ressonante) facilita a interpretação e modelamento das experiências (pois no nosso modelo desconsideramos a dinâmica intravale).

Procuramos fazer uma caracterização cuidadosa das amostras estudadas de modo a facilitar a interpretação dos dados de dinâmica ultra-rápida (mesmo para o  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ainda há muitas discrepâncias na literatura a respeito da energia dos pontos críticos principais).

As conclusões mais interessantes a que chegamos foram:

- Observamos uma correlação entre a dinâmica dos portadores fotoexcitados na banda de condução (dinâmica intrabanda, consequência da redistribuição de portadores entre os vales de energia da banda de condução) e a renormalização do *gap* direto. Apesar de ser um fato esperado (principalmente a partir dos trabalhos de Kalt et. al. com resolução de 20 ps) tal dinâmica é revelada, pelo nosso conhecimento, pela primeira vez

- Modelos simples podem explicar qualitativamente os resultados e tais experimentos podem ser usados para testar os diferentes modelos existentes para renormalização do *band gap* e *plasma screening*.

- A dinâmica de portadores fotoexcitados em semicondutores é extremamente complexa e para interpretação das experiências de excitação e prova é necessário levar em conta não apenas o enchimento de estados nas bandas mas também efeitos de blindagem tais como *plasma screening* e para densidades de portadores fotoinjetadas suficientemente altas, efeitos de muitos corpos tais como a renormalização do *band gap*.

Como em um trabalho anterior, em que a espectroscopia ultra-rápida é usada para resolver no tempo o espalhamento intervalas, neste trabalho pudemos acompanhar no tempo as mudanças do *band gap* da liga.

Chama-nos a atenção como perspectiva de trabalhos futuros, o estudo mais detalhado da não-linearidade destes filmes, que por sua qualidade ótica poderiam ser estudados, por exemplo, pela técnica de scan-Z. Como aponta G. Mak<sup>76</sup> em um estudo recente feito no Ge, o uso de semicondutores com *gap* indireto para obtenção de não-linearidades se constitui numa abordagem promissora e diferente da convencional.

Outras possibilidades que se vislumbram do ponto de vista de fenômenos físicos são:

- O estudo da dinâmica em femtossegundos de éxcitons fotoexcitados ressonantemente na liga indireta. Este estudo poderia ser feito a 77 K, onde os picos excitônicos da liga poderiam ser bombeados ressonantemente pelo laser CPM.

- O estudo de uma estrutura de múltiplos poços quânticos (MQW) de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , onde a liga é indireta, ou próximo à transição *gap* direto-*gap* indireto, confinada pelas barreiras de AlAs. Neste caso, além de se tratar de uma estrutura pouco convencional (em geral os MQW mais comumente estudados não possuem o material do poço e da barreira indiretos) que ainda não foi estudada com espectroscopia ultra-rápida, a não-linearidade a ser medida deve ser maior do que a dos filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  devido aos efeitos de confinamento quântico. Este estudo talvez tenha mais propósito se realizado em ligas de SiGe, que pela

posição em energia dos seus pontos críticos e disponibilidade de fontes mais estáveis para o seu estudo como por exemplo o laser de  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ . Estes estudos se mostram hoje mais atraentes do ponto de vista de possíveis aplicações.

*Apêndice: Listagem do programa usado para o cálculo da transmissão diferencial*

1	Constantes	
2	Contante dielétrica vácuo ( F/m)-(10 <sup>7</sup> )/(4πc <sup>2</sup> ):	$\epsilon_0 := 8.85 \cdot 10^{-12}$
3	Constante dielétrica `a baixas freqüências:	$\epsilon_{\text{Pavesi}}(x) := 12.85 - 2.79 \cdot x$
4		$\epsilon_s := (11.678)$
5	Constante dielétrica a altas freqüências:	$\epsilon_{\text{inf}}(x) := (10.6 - 2.73 \cdot x)$
6		$\epsilon_{\text{inf}}(0.42) = 9.453$
7	Constante dielétrica semiconductor:	$\epsilon := \epsilon_0 \cdot \epsilon_s$
8	Energia do fônon médio:	$E_{\text{med}}(x) := 36.25 + 1.83 \cdot x + 17.12 \cdot x^2 - 5.11 \cdot x^3$
9	Energia dos fônons (J) (Adachi):	$E_{\text{fo}} := (39.66) \cdot 1.6 \cdot 10^{-22}$
0	Energia do fônon medio (eV):	$E_{\text{foeV}} := 39.66 \cdot 10^{-3}$
1	Carga do elétron (C):	$e := 1.6 \cdot 10^{-19}$
2	Constante de Planck (eV/s):	$h_{\text{eV}} := 4.135 \cdot 10^{-15}$
3	Constante de Planck (J/s):	$h := 6.62 \cdot 10^{-34}$
4	hbar (J/s):	$h_b := 1.054 \cdot 10^{-34}$
5	Constante de Boltzmann, J/K:	$k := 1.380 \cdot 10^{-23}$
6	Unidades eV/K:	$k_{\text{BeV}} := 8.617 \cdot 10^{-5}$
7	Temperatura da rede cristalina:	$T := 300$
8	Densidade da liga em Kg/m <sup>3</sup> :	$\rho_0 := 4.6 \cdot 10^3$
9	Massas efetivas	
20	Massa do elétron livre em Kg:	$m_0 := 9.11 \cdot 10^{-31}$
21	Massa efetiva em Gama: 0.067+0.083x:	$m_G := 0.10157 \cdot m_0$
22		$m_G(x) := (0.0665 + x \cdot 0.0835) \cdot m_0$
23	Massa em X	$m_{\text{IX}}(x) := (1.9 - 1.02 \cdot x) \cdot m_0$
24		$m_{\text{tX}}(x) := (0.19 + 0.06 \cdot x) \cdot m_0$
25	Quando eletrons estão no extremo da ZB formam um éxciton; devemos levar em	
26	conta a anisotropia do minimo via uma massa efetiva media Pavesi, JAP, 94.pag. 4796, 1994,	
27	massa ótica:	$m_X(x) := \left[ \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{1}{m_{\text{IX}}(x)} + \frac{2}{m_{\text{tX}}(x)} \right) \right]^{-1}$
28	Massa dos buracos	
29	Light Hole: 0.082+0.068*X:	$m_{\text{lh}}(x) := (0.082 + 0.078 \cdot x) \cdot m_0$
30	Heavy Hole: 0.51+0.2*X:	$m_{\text{hh}}(x) := (0.51 + 0.2 \cdot x) \cdot m_0$
31	Como o lh e o hh sao praticamente degenerados é tomada uma massa	
32	efetiva media para os buracos para o calculo da massa efetiva excitonica Pavesi, pag. 4797:	
33		$m_h(x) := \left[ \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{m_{\text{lh}}(x)} + \frac{1}{m_{\text{hh}}(x)} \right) \right]^{-1}$
34	Density of state mass em X (Pavesi):	$m_{\text{DSX}}(x) := (0.85 - 0.06 \cdot x) \cdot m_0$

35 Condutivity effective mass (Adachi)

36  $mc(x)=0.32-0.06x:$

$$mcX := 0.294 \cdot m0$$

37 Density of state mass para os buracos:

$$mDSh(x) := \left[ \left( mlh(x)^{\frac{3}{2}} + mhh(x)^{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$$

38 Massa reduzida do Exciton Gama:

$$\mu\Gamma(x) := \frac{1}{\frac{1}{mh(x)} + \frac{1}{mG(x)}}$$

39 Massa reduzida do exciton em X:

$$\mu X(x) := \frac{1}{\frac{1}{mh(x)} + \frac{1}{mX(x)}}$$

40 Massa reduzida do exciton em X. É necessário levar em conta anisotropias

41 Também para o cálculo da massa efetiva em L.

42 Massa longitudinal em L

$$mL(x) := (1.9 - 0.58 \cdot x) \cdot m0$$

43 Massa transversal em L

$$mtL(x) := (0.075 + 0.075 \cdot x) \cdot m0$$

$$44 \quad mL(x) := \left[ \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{1}{mL(x)} + \frac{2}{mtL(x)} \right) \right]^{-1}$$

45 Massa reduzida do exciton em L

$$\mu L(x) := \frac{1}{\frac{1}{mh(x)} + \frac{1}{mL(x)}}$$

46 Density of state mass no vale L (Pavesi)

$$mDSL(x) := (0.56 + 0.22 \cdot x) \cdot m0$$

47 Ry em eV para AlGaAs, 50% Al (Kalt, Landolt-Bornstein)

48 Em Gama

$$RyG := 0.007$$

49 Em X

$$RyX := 0.0115$$

50 Parâmetros excitônicos

51 Raio de Bohr no ponto Gama, x=0.42

$$a0G(x) := \frac{4 \cdot \pi \cdot (\epsilon0 \cdot \epsilon Pavesi(x)) \cdot h^2}{e^2 \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot \mu\Gamma(x)}$$

52 Raio de Bohr no ponto Gama em Angstroms (x=0.42)

$$a0GA(x) := a0G(x) \cdot 10^{10}$$

53 Rydberg do Éxciton em Gama(J)

$$RyG(x) := \frac{e^4 \cdot \mu\Gamma(x)}{((4 \cdot \pi \cdot \epsilon0 \cdot \epsilon Pavesi(x)))^2 \cdot 2 \cdot hb^2}$$

$$54 \quad RyGeV(x) := RyG(0.42) \cdot 6.25 \cdot 10^{18}$$

55 Raio de Bohr em função do Rydberg

$$a0G(x) := \left[ \frac{e^2}{(\epsilon0 \cdot 4 \cdot \pi)} \right] \cdot \frac{1}{\epsilon Pavesi(x) \cdot RyG(x) \cdot 2}$$

56 Raio de Bohr em X

$$a0X(x) := \frac{4 \cdot \pi \cdot (\epsilon0 \cdot \epsilon Pavesi(x)) \cdot h^2}{e^2 \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot \mu X(x)}$$

57

$$RyX(x) := \frac{e^4 \cdot \mu X(x)}{((4 \cdot \pi \cdot \epsilon0 \cdot \epsilon Pavesi(x)))^2 \cdot 2 \cdot hb^2}$$

58

$$RyXeV(x) := RyX(x) \cdot 6.25 \cdot 10^{18}$$

59 Raio de Bohr em Angstroms

$$a0XA(x) := a0X(x) \cdot 10^{10}$$

60 Raio de Bohr em função do Rydberg

61

$$a0X(x) := \left[ \frac{e^2}{(\varepsilon_0 \cdot 4 \cdot \pi)} \right] \cdot \frac{1}{\varepsilon Pavesi(x) \cdot RyX(0.42) \cdot 2}$$

62  $a0L(x) := \frac{4 \cdot \pi \cdot (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon Pavesi(x)) \cdot h^2}{e^2 \cdot 4 \cdot \pi^2 \cdot \mu L(x)}$

63  $a0LA(x) := a0L(x) \cdot 10^{10}$

64  $RyL(x) := \left[ \frac{e^4 \cdot \mu L(x)}{((4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon Pavesi(x)))^2 \cdot 2 \cdot h b^2} \right] \cdot 6.25 \cdot 10^{18}$

65 Ocupação para fônons

66 Fator de ocupação Bose-Einstein (E em meV, T em Kelvin)

67

$$n(E, T) := \frac{1}{\exp\left(\frac{E \cdot 10^{-3}}{kBev \cdot T}\right) - 1}$$

68 Posições dos pontos críticos (determinados

69 experimentalmente dependem de x)

70 EX

71 EL (Pavesi)

72 Cálculo da Renormalização do Bandgap

73 Usamos o modelo de Vashita-Kalia (que calcula a renormalização considerando a população total na  
74 banda) modificado por Kalt (que considera a ocupação de cada vale de energia) para calcular a  
75 renormalização devido a cada vale.

76 Constantes no modelo de Vashita-Kalia:

77  $a := -4.8316$   $b := -5.0879$   $c := 0.0152$   $d := 3.0426$

78 Distância normalizada interpartículas em Gama

$$rsG(np, x) := \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot \pi \cdot (np + 1)} \cdot 10^8 \cdot \frac{1}{a0GA(x)}}$$

79

80 Distância normalizada interpartículas em X e L:

$$rsX(np, x) := \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot \pi \cdot (np + 1)} \cdot 10^8 \cdot \frac{1}{a0XA(x)}}$$

81

$$rsL(np, x) := \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot \pi \cdot (np + 1)} \cdot 10^8 \cdot \frac{1}{a0LA(x)}}$$

82 Fórmula de Vashishta-Kalia para a energia de *exchange-correlation* em função da distância

83 interpartículas em X, L e  $\Gamma$

$$ExcG(np, x) := \frac{a + b \cdot rsG(np, x)}{c + d \cdot rsG(np, x) + (rsG(np, x))^2}$$

84

$$ExcX(np, x) := \frac{a + b \cdot rsX(np, x)}{c + d \cdot rsX(np, x) + (rsX(np, x))^2}$$

85

$$ExcL(np, x) := \frac{a + b \cdot rsL(np, x)}{c + d \cdot rsL(np, x) + (rsL(np, x))^2}$$

86

87 Derivada em função do número de portadores: dExc/dn em  $\Gamma$ , X e L:

88 
$$dExcG(np, x) := \frac{(a \cdot d - b \cdot c) \cdot rsG(np, x) + 2 \cdot a \cdot (rsG(np, x))^2 + b \cdot (rsG(np, x))^3}{3 \cdot (c + d \cdot rsG(np, x) + (rsG(np, x))^2)^2}$$

89 
$$dExcX(np, x) := \frac{(a \cdot d - b \cdot c) \cdot rsX(np, x) + 2 \cdot a \cdot (rsX(np, x))^2 + b \cdot (rsX(np, x))^3}{3 \cdot (c + d \cdot rsX(np, x) + (rsX(np, x))^2)^2}$$

90 
$$dExcL(np, x) := \frac{(a \cdot d - b \cdot c) \cdot rsL(np, x) + 2 \cdot a \cdot (rsL(np, x))^2 + b \cdot (rsL(np, x))^3}{3 \cdot (c + d \cdot rsL(np, x) + (rsG(np, x))^2)^2}$$

91  
92 Energia de troca dos portadores no vale central (Brikmann-Rice1973), H. Kalt, PRB 1990:

93 
$$Eexchange(n, x) := -\frac{1.221}{rsG(n, x)}$$

94 Renormalização em múltiplos-vaes: renormalização de acordo com fórmula universal de Vashishta-  
95 Kalia, subtraída da energia de troca de todos os portadores na banda de condução, somada com a ,  
96 energia de troca dos portadores que efetivamente ocupem o vale central

97 
$$\Delta EG(NG, NX, x) := (ExcG(NG + NX, x) + dExcG(NG + NX, x)) \cdot RyGeV(x) - Eexchange(NX + NG, x) \cdot RyGeV(x) + Eexchange(NG, x) \cdot R$$
  
98 Calcula o valor renormalizado do Gap

99 
$$EG(NG, NX, x) := EexpG(x) + \Delta EG(NG, NX, x)$$

100 Cálculo da renormalização para vaes anisotrópicos (Brinkman-Rice, pp. PRB, pp.1514):

101 Razão das massas transversal e longitudinal: 
$$\rho(x) := \frac{mtX(x)}{mlX(x)}$$

102 
$$\phi(x) := \rho(x)^{\frac{1}{6}} \cdot \frac{1}{csc(1 - \rho(x))^2}$$
  
$$(1 - \rho(x))^{\frac{1}{2}}$$

103 Fator de anisotropia: 
$$EexX(n, x) := -\frac{0.916 \cdot \phi(x)}{rsX(n, x)^{\frac{1}{3}}}$$

104 Energia de troca em X: 
$$EexchangeX(n, x) := -\frac{0.769}{rsX(n, x)}$$

105 Renormalização do gap X (cálculo análogo ao cálculo para o vale central:

106 
$$\Delta EX(NG, NX, x) := (ExcX(NG + NX, x) + dExcX(NG + NX, x)) \cdot RyXeV(x) - EexchangeX(NX + NG, x) \cdot RyXeV(x) + EexchangeX(NX, x) \cdot R$$
  
107 
$$EX(NG, NX, x) := EexpX(x) + \Delta EX(NG, NX, x)$$

108 **Perfil temporal do laser de bombeio**

109 Duração do pulso (fs) 
$$t0 := 140$$

110 Amplitude nominal em un. de densidade gerada 
$$N0 := 3 \cdot 10^{16}$$

111 Pulso gaussiano com duração t0 e ampl. N0 
$$GL(t, t0) := N0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{t0}\right)^2\right]$$

112 Densidade total de portadores fotogerados 
$$NT := \int_{-500}^{1500} GL(t, t0) dt$$

113 Densidade fotogerada até t=q 
$$Np(q, t0) := \int_{-500}^q GL(x, t0) dx$$

114  $i := 0..140$   
 115  $j := 0..1$   
 116  $A_{i,j} := 10 \cdot i - 500$  if  $j := 1$   
 117  $A_{i,j} := (GL(10 \cdot i - 500, t0))$  if  $j := 0$   
 118  $WRITEPRN(Pulso) := A$

119 Número de portadores fotoexcitados até o instante q:

120  $i := 0..140$   
 121  $j := 0..1$   
 122  $A_{i,j} := 10 \cdot i - 500$   
 123  $j := 1$   
 124  $A_{i,j} := (Np(10 \cdot i - 500, t0))$  if  $j := 0$   
 125  $WRITEPRN(Total) := A$

126 Energia dos buracos em função da energia de fotoexcitação:

127 
$$Eh(E, NG, NX, x) := \frac{mG(x)}{(mG(x) + mh(x))} \cdot (E - EG(NG, NX, x))$$

128 Energia dos elétrons em função da energia de fotoexcitação:

129 
$$Ee(E, NG, NX, x) := \frac{mh(x)}{(mG(x) + mh(x))} \cdot (E - EG(NG, NX, x))$$

130 
$$Th(NG, NX, x) := \frac{Eh(2.03, NG, NX, x)}{kBev} \cdot \frac{2}{3}$$

131 Fixada temperatura dos buracos injetados com excesso de energia Eh:

132  $Th := 200$

133 Temperatura dos elétrons injetados com excesso de energia Ee

134 
$$Te(NG, NX, x) := \frac{Ee(2.03, NG, NX, x)}{kBev} \cdot \frac{2}{3}$$

135 Fixa as temperatura eletrônica Te

136  $Te := 300$

137 Cálculo das Funções de Ocupação  
 138 O potencial químico para elétrons e buracos é calculado a partir da equação de Aguilera-Navarro

139 Constantes de Aguilera-Navarro  $K1 := 4.897$   $K2 := 3.311$   $K3 := 73.626$   $K4 := 0.133$   $K5 := -21.051$

140 Função de Aguilera-Navarro

140 
$$AN(nn, NN) := \ln \left[ \frac{(nn + 1) \cdot 10^6}{NN} \right] + K1 \cdot \ln \left[ \left( K2 \cdot \frac{nn}{NN} \right) \cdot 10^6 + K3 \right] + \left( K4 \cdot \frac{nn}{NN} \right) \cdot 10^6 + K5$$

141 Densidade efetiva de estados para os elétrons: 
$$Ne(Te, x) := 2 \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot mG(x) \cdot k \cdot Te}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

142 Potencial químico para elétrons: 
$$\eta_e(N1, T, x) := AN(N1, Ne(T, x))$$

143 Densidade efetiva para os buracos 
$$Nb(Th, x) := 2 \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot mDSh(x) \cdot k \cdot Th}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

144 Potencial químico – buracos: 
$$mih(Np, Th, x) := kBev \cdot T \cdot AN(Np, Nb(Th, x))$$

145 Integral de Fermi-Dirac de ordem j 
$$F1(\eta, j) := \int_0^{\infty} \frac{x^j}{\exp(x - \eta) + 1} dx$$

146 Aproximação de F. X. Aymerich et. al

147

$$\text{Fermaprox}(\eta, j) := \left[ \frac{(j+1) \cdot 2^{(j+1)}}{\left[ 2.64 + \eta + \left[ \left( |\eta - 2.64| \right)^{\frac{9}{4}} + 14.9 \right]^{\frac{1}{4}} \right]^{j+1}} + \frac{\exp(-\eta)}{\Gamma(j+1)} \right]^{-1} \text{ if } j = \frac{3}{2}$$

$$\left[ \frac{(j+1) \cdot 2^{(j+1)}}{\left[ 2.13 + \eta + \left[ \left( |\eta - 2.13| \right)^{\frac{12}{5}} + 9.60 \right]^{\frac{1}{5}} \right]^{j+1}} + \frac{\exp(-\eta)}{\Gamma(j+1)} \right]^{-1} \text{ if } j = \frac{1}{2}$$

148 Separação spin-órbita

149  $\Delta so := 0.3127$

150 Coeficiente de não-parabolicidade

151 
$$\alpha(NG, NX, x) := \frac{-\left(1 - \frac{mG(x)}{m_0}\right)^2 \cdot (3 \cdot (EG(NG, NX, x))^2 + (4 \cdot EG(NG, NX, x) \cdot \Delta so + 2 \cdot (\Delta so)^2))}{(EG(NG, NX, x) + \Delta so) \cdot (3 \cdot EG(NG, NX, x) + 2 \cdot \Delta so)}$$

152 Densidade efetiva de estados levando em conta não-parabolicidade

153 
$$Nnpe(T, NG, NX, x) := Ne(T, x) \cdot \left[ 1 - \frac{15 \cdot \alpha(NG, NX, x) \cdot kBev \cdot Te}{4 \cdot EG(NG, NX, x)} \cdot \frac{\text{Fermaprox}\left(\eta e(NG, T, x), \frac{3}{2}\right)}{\text{Fermaprox}\left(\eta e(NG, T, x), \frac{1}{2}\right)} \right]$$

154 Potencial químico – elétrons

154  $mie(T, NG, NX, x) := kBev \cdot T \cdot AN(NG, Nnpe(T, NG, NX, x))$

155 Potencial químico

155  $\mu(Te, Th, NG, NX, x) := mih(NG + NX, Th, x) + mie(T, NG, NX, x)$

156 Função de ocupação de Fermi para os elétrons

157 
$$FE(E, NG, NX, T, x) := \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Ee(E, NG, NX, x) - mie(T, NG, NX, x)}{kBev \cdot Te}\right)}$$

158 Função de ocupação de Fermi para os buracos

159 
$$FH(E, Np, NG, NX, T, x) := \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Eh(E, NG, NX, x) - mih(Np, T, x)}{kBev \cdot Th}\right)}$$

160 Frequencia de plasma

161 
$$\omega p(n, x) := \sqrt{16 \cdot \pi \cdot n \cdot a_0 G(x)^3 \cdot \left(\frac{RyG(x) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{hb}\right)^2}$$

162  $NBACK := 2 \cdot (10)^{16}$

162 Numero de portadores no *background*:

163 Tempo de espalhamento GX:

164  $TGX := 290$

165 Tempo de espalhamento XG:

165  $TXG := (5) \cdot 10^3$

166  $\Gamma XPopFac := \frac{TXG}{TGX} \cdot 10$

167 NBKG := NBACK·Γ·XPopFac  
 168 NBKX := NBACK·(1 - Γ·XPopFac)

169 **Cálculo das evoluções temporal das populações eletrônicas em Γ e X**

170 
$$GL(t,t_0) := N_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{t}{t_0} \right)^2 \right]$$

171 **THE RUNGE-KUTTA METHOD**

172 This application implements a vector version of the fourth order Runge-Kutta method for solving  
 173 systems of first order ordinary differential equations.

174 Ponto inicial...

175 X1 := -500

176 Atraso inicial entre excitação e prova

177 Ponto final... X2 := 2700

178 Atraso final entre excitação e prova

179 Número de pontos... npoints := 50

180 Número de pontos considerados

181 Valores iniciais...  $y^{<0>} := \begin{pmatrix} \text{NBKG} \\ \text{NBKX} \end{pmatrix}$

182 Condições iniciais para as populações dos dois vales

183

184 Fixamos TGX e TXG

TGX := 350 TXG := (5)·10<sup>3</sup>

185 Sistema de equações...

186

$$D(t,y) := \begin{pmatrix} \left( -\frac{y_0}{\text{TGX}} + \frac{y_1}{\text{TXG}} \right) + GL(t,t_0) \\ \frac{y_1 \cdot (-1)}{\text{TXG}} + \frac{y_0}{\text{TGX}} \end{pmatrix}$$

187 **The Solution**

188 Value of jth component of system at time (o tempo é representado pelo índice i)

189  $y_{i,j} = (y^{<j>})_i$

190 Pacote Runge-Kutta que resolve o sistema e coloca o

resultado na matriz M

191

Rkadapt(y,X1,X2,npoints,D)

192

M := Rkadapt(y,X1,X2,npoints,D)

193

i := 0,1..npoints

194 População: Vale G

i := 0..npoints

195

j := 0..1

196

$B_{i,j} := (M^{<0>})_i$  if j := 1

197

$B_{i,j} := (M^{<1>})_i$  if j := 0

198

WRITEPRN(ValeG) := B

199 População: Vale X

i := 0..npoints

200

j := 0..1

201

$B_{i,j} := (M^{<0>})_i$  if j := 1

202

$B_{i,j} := (M^{<2>})_i$  if j := 0

203 WRITEPRN(ValeX) := B  
 204 Variação Gap i := 0.. npoints  
 205 j := 0.. 1  
 206 B<sub>i,j</sub> := (M<sup><0></sup>)<sub>i</sub> if j := 1  
 207 B<sub>i,j</sub> := EG[(M<sup><1></sup>)<sub>i</sub> + 10<sup>12</sup>, (M<sup><2></sup>)<sub>i</sub>, 0.42] if j := 0

208 WRITEPRN(Gap) := B  
 209 População Buracos i := 0.. npoints  
 210 j := 0.. 1  
 211 D<sub>i,j</sub> := (M<sup><0></sup>)<sub>i</sub> if j := 0  
 212 D<sub>i,j</sub> := Np[(M<sup><0></sup>)<sub>i</sub>, t0] if j := 1  
 213 WRITEPRN(Buracos) := D  
 214 Número total de elétrons: Nelec := max  $\left[ \frac{(M^{<1>}) + (M^{<2>})}{1} \right]$

215 Cálculo do Coeficiente de Absorção  
 216 FatOcup(E, NG, NX, Te, Th, x) := 1 - FE(E, NG, NX, Te, x) - FH(E, NG + NX, NG, NX, Th, x)  
 217 DOS(E, NG, NX, x) :=  $\left( \sqrt{|E - EG(NG, NX, x)|} \right)$   
 218  $\alpha_0 := 2 \cdot 10^4$   
 219 AbsNunemkamp(E, NG, NX, x, Te, Th) := (DOS(E, NG, NX, x) · FatOcup(E, NG, NX, Te, Th, x)) ·  $\alpha_0$

220 **Cálculo do Coulomb Enhancement Factor**  $\Gamma_0(x) := 1.4 \cdot RyGeV(x)$   
 221  $\Gamma_1(x) := 2 \cdot RyGeV(x) \cdot 10^{-16}$   
 222  $\Gamma(N, x) := \Gamma_0(x) + \Gamma_1(x) \cdot I$   
 223 F Ts é a temperatura que entra na fórmula de debye-Hückel.

224  $q(N, Ts) := \sqrt{\frac{e^2 \cdot (10^{16} + N) \cdot 10^6}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot k \cdot Ts}}$   
 225  $g(N, x, Ts) := \frac{12}{a0G(x) \cdot q(N, Ts) \cdot \pi^2}$

226 Modelo de Haug-Koch g é definido um pouco diferente de Nunemkamp  
 227  $EG(NG, NX, x) := EexpG(x) + \Delta EG(NG, NX, x)$   
 228  $R(NG, NX, E, x) := \frac{E - EG(NG, NX, x)}{RyGeV(x)}$   
 229  $nsmax(N, x, Ts) := \text{floor} \left( \sqrt{g(N, x, Ts)} \right)$   
 230  $\delta_{Haug}(N, x) := \frac{2}{\pi \cdot \Gamma(N, x) \cdot \cosh \left( \frac{x}{\Gamma(N, x)} \right)}$   
 231

CEFXHaug(E, NG, NX, x, Ts) :=  $\begin{cases} 0 & \text{if } nsmax(NG + NX, x, Ts) < 1 \\ \sum_{ns=1}^{nsmax(NG + NX, x, Ts)} \left( \frac{1}{ns^2} - \frac{ns^2}{g(NG + NX, x, Ts)^2} \right) \frac{1}{ns} \delta_{Haug} \left( NG + NX, \frac{E - EG(NG, NX, x) + \frac{RyGeV(x)}{ns^2}}{0.5} \right) & \text{otherwise} \end{cases}$

232  
 233 CEFHaug(E, NG, NX, x, Ts) := CEFunbound(E, NG, NX, x, Ts) + CEFXHaug(E, NG, NX, x, Ts) · 0.03

234  $Abstotall(E, NG, NX, x, Te, Th, Ts) := (AbsNunemkamp(E, NG, NX, x, Te, Th)) \cdot CEFHaug(E, NG, NX, x, Ts)$   
 235  $Abstotalconvl(E, NG, NX, x, Te, Th, Ts) := \begin{cases} \delta \text{Haug}(NG + NX, E - EG(NG, NX, x)) & \text{if } E < EG(NG, NX, x) \\ Abstotall(E, NG, NX, x, Te, Th, Ts) & \text{if } E > EG(NG, NX, x) \end{cases}$

236  $Ts := 60$   
 237  $\Gamma XPopFac := \frac{TGX}{TXG} \cdot 10$

238  $NBKG := NBACK \cdot \Gamma XPopFac$   
 239  $NBKX := NBACK \cdot (1 - \Gamma XPopFac)$

240  $ALFA(E, Te, Th, NG, NX, x, Ts) := Abstotalconvl(E, NG, NX, x, Te, Th, Ts)$

241 Variando a frequência de prova

242  $EPR := 2.0;$

243  $DensFac := 3.0; NBACK := 9 \cdot (10)^{16}$

244  $Te := 355; Th := 122; NBKG := NBACK \cdot \Gamma XPopFac$

245  $NBKX := NBACK \cdot (1 - \Gamma XPopFac);$

246  $EPRv_0 := 1.95; EPRv_1 := 1.96$

247  $i := 0..npoints; j := 0..1; NG_i := \frac{(M^{<1>})_i}{DensFac} + NBKG; NX_i := \frac{(M^{<2>})_i}{DensFac} + NBKG$

248  $Nelec := \max \left[ \frac{(M^{<1>})_i + (M^{<2>})_i}{DensFac} \right]$

249  $ALFA0_j := ALFA(EPRv_j, Te, Th, NBKG, NBKX, 0.42, Ts)$

250  $DALFA_{i,j} := -1 \cdot (ALFA(EPRv_j, Te, Th, NG_i, NX_i, 0.42, Ts) - ALFA0_j) \cdot 1$

251  $ncols := 1; STEP := 0.3; i := 0..npoints; j := 0..ncols$

252  $XY_{i,j} := DALFA_{i,j} + j \cdot STEP \cdot (2)$

253  $i := 0..npoints$

254  $j := 0..1$

255  $F_{i,j} := (M^{<0>})_i \text{ if } j = 0$

256  $F_{i,j} := (DALFA^{<1>})_i \cdot 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ if } j = 1$

257  $WRITEPRN(DT) := F$

258 **Cálculo dos diferenciais de CEF, BGR e Ocupação.**

259  
 260  $DCEFHaug(EPR, NG, NX, x, Ts) := \frac{CEFHaug(EPR, NG, NX, x, Ts) - CEFHaug(EPR, NBACK \cdot \Gamma XPopFac, NBACK \cdot (1 - \Gamma XPopFac), x, Ts)}{CEFHaug(EPR, NBACK \cdot \Gamma XPopFac, NBACK \cdot (1 - \Gamma XPopFac), x, Ts)}$

261  $BGR(EPR, NG, NX, NBACK, x) := \frac{EG(NG, NX, x) - EG(NBACK \cdot \Gamma XPopFac, NBACK \cdot (1 - \Gamma XPopFac), x)}{(EPR - EG(NG, NX, x)) \cdot 2}$

262  $FEH(EPR, NG, NX, Te, Th, x) := -(FatOcup(EPR, NG, NX, Te, Th, x) - FatOcup(EPR, NBACK \cdot \Gamma XPopFac, NBACK \cdot (1 - \Gamma XPopFac), Te, Th, x))$

263 Cálculo da Transmissão Diferencial completa - (Delta Alpha)/Alpha

264  $i := 0..npoints; j := 0..4; EPR := 2; DensFac := 3; NBACK := 1 \cdot (10)^{16}; T := 360$

265  $NBKG := NBACK \cdot \Gamma XPopFac; NBKX := NBACK \cdot (1 - \Gamma XPopFac)$

266  $NG_i := \frac{(M^{<1>})_i}{DensFac} + (NBKG); NX_i := \frac{(M^{<2>})_i}{DensFac} + (NBKX)$

267  $P_{i,0} := (M^{<0>})_i$

268  $P_{i,1} := FEH(EPR, NG_i, NX_i, Te, Th, 0.42)$   
269  $P_{i,2} := BGR(EPR, NG_i, NX_i, NBACK, 0.42)$   
270  $P_{i,3} := DCEFHaug(EPR, NG_i, NX_i, 0.42, 60)$   
271  $P_{i,4} := P_{i,1} + P_{i,2} + P_{i,3}$   
272  $WRITEPRN(DTa) := P$   
273  $i := 0 .. npoints$   
274  $j := 0 .. 1$   
275  $F_{i,j} := (M^{<0>})_i$  if  $j = 0$   
276  $F_{i,j} := (P^{<3>})_i$  if  $j = 1$   
277  $WRITEPRN(v03) := F$   
278 Cálculo das taxas de espalhamento: potencial de deformação  
279 Potencial de deformação  $\Gamma-X, SSC, 93$  eV/cm  $D\Gamma X := 4.5 \cdot 10^{\epsilon}$   
280 Potencial de deformação em J/m:  $D\Gamma XJ := 4.5 \cdot 10^8 \cdot (1.6 \cdot 10^{-17})$   
281 Potencial de deformação  $\Gamma-L, PRB; Ulman et. al., 94$  eV/cm  
282  $D\Gamma LJ := 5 \cdot 10^8 \cdot (1.6 \cdot 10^{-17})$   
283  $D\Gamma L := 5 \cdot 10^{\epsilon}$   
284 Definimos a constante A e as variáveis B e C, em termos das quais definiremos a taxa de  
285 espalhamento.  $A := \sqrt{2 \cdot \pi \cdot hb^3 \cdot \frac{Efo}{hb} \cdot rc}$   
286  $B(x, Ei) := n(40,300) \cdot \sqrt{(Ei + Efo \cdot 6.25 \cdot 10^{18} + EG(3 \cdot 10^{17}, 0, x) - EX(0, 0, x)) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \dots}$   
287  $C(x, Ei) := n(40,300) \cdot \sqrt{(Ei - EfoeV + EG(3 \cdot 10^{17}, 0, x) - EX(0, 0, x)) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot (n(40,300) + 1)}$   
288 Taxa de espalhamento iv:  $\tau(D, x, Ei) := \left( \frac{D^2 \cdot mDSX(x)^2}{A} \cdot B(x, Ei) \right)^{-1}$   
289  $\alpha(x, Ei) := \frac{B(x, Ei)}{A} \cdot mDSX(x)^{\frac{3}{2}}$   
290  $\beta(x, Ei) := \frac{C(x, Ei)}{A} \cdot mDSL(x)^{\frac{3}{2}}$   
291 A partir da taxa experimental medidan para a amostra  $x=0,48$   
292 podemos determinar DexpGX (SSC, Andrade et. al, op. cit., 1993).  
293  $DexpGX(x, Ei) := \left( \frac{1}{160} \cdot 10^{15} - D\Gamma LJ^2 \cdot \beta(x, Ei) \right)^{\frac{1}{2}}$   
294 Potencial de deformação  $\Gamma-X:$   $D\Gamma XJ := DexpGX(0.48, 0.01)$   
295 Taxa  $\Gamma X$  por emissão de fônons (energia em  $\Gamma$  é em eV)

296 
$$\text{Semi}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{m^2 D^2}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \text{hb}^3 \cdot \frac{\text{Efo}}{\text{hb}} \cdot r_0}} \cdot (n(40, 300) + 1) \cdot \sqrt{(E - \text{EfoeV} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EX}(\text{NG}, 0, x)) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \Phi((E - \text{EfoeV} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EX}(\text{NG}, 0, x))) + 1}$$

297 Taxa  $\Gamma\text{L}$  por emissão de fônons (energia em  $\Gamma$  é em eV)

298 
$$\text{SemiL}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{m^2 D^2}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \text{hb}^3 \cdot \frac{\text{Efo}}{\text{hb}} \cdot r_0}} \cdot (n(40, 300) + 1) \cdot \sqrt{((E - \text{EfoeV} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x)) - \text{EL}(x)) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \Phi(((E - \text{EfoeV} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x)) - \text{EL}(x))) + 1}$$

299 Taxa  $\Gamma\text{L}$  por absorção de fônons (energia em  $\Gamma$  é em eV)

300 
$$\text{SabsL}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{m^2 D^2}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \text{hb}^3 \cdot \frac{\text{Efo}}{\text{hb}} \cdot r_0}} \cdot n(40, 300) \cdot \sqrt{(E + \text{EfoeV} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EL}(x)) \cdot \Phi(E + \text{Efo} \cdot 6.25 \cdot 10^{18} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EL}(x)) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} + 1}$$

301 Taxa  $\Gamma\text{X}$  por absorção de fônons (energia em  $\Gamma$  é em eV)

302 
$$\text{Sabs}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{m^2 D^2}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \text{hb}^3 \cdot \frac{\text{Efo}}{\text{hb}} \cdot r_0}} \cdot n(40, 300) \cdot \sqrt{(E + \text{EfoeV} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EX}(\text{NG}, 0, x)) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \Phi(E + \text{Efo} \cdot 6.25 \cdot 10^{18} + \text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EX}(\text{NG}, 0, x)) + 1}$$

303  
304 Tempo de espalhamento  $\Gamma\text{X}$  em

305 fs (E em eV) 
$$T_{\text{emi}\Gamma\text{X}}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) = \left( \frac{10^{15}}{\text{Semi}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1} \right)$$

306 
$$T_{\Gamma\text{X}}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) = \left[ \left( \frac{10^{15}}{\text{Semi}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1} \right)^{-1} + \left( \frac{10^{15}}{\text{Sabs}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1} \right)^{-1} \right]^{-1}$$

307 Tempo de espalhamento  $\Gamma\text{L}$  em fs (E em eV)

308 
$$T_{\Gamma\text{L}}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) = \left[ \left( \frac{10^{15}}{\text{SemiL}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1} \right)^{-1} + \left( \frac{10^{15}}{\text{SabsL}(m, E, D, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1} \right)^{-1} \right]^{-1}$$

309 
$$T_{\text{total}\Gamma\text{X}}(E, \text{D}\Gamma\text{LJ}, \text{D}\Gamma\text{XJ}, \text{NG}, \text{NX}, x) = \left( \frac{1}{T_{\Gamma\text{L}}(m\text{DSL}(x), E, \text{D}\Gamma\text{LJ}, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1} + \frac{1}{T_{\Gamma\text{X}}(m\text{DSX}(x), E, \text{D}\Gamma\text{XJ}, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1} + \frac{1}{1000} + \frac{1}{2200} \right)$$

310 Taxa  $\text{X}\Gamma$  por absorção de fônons (energia em X é em eV)

311 
$$\text{Sabs}_{\text{L}\Gamma}(E, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{m\text{G}(x)^2 \cdot \text{D}\Gamma\text{LJ}^2}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \text{hb}^3 \cdot \frac{\text{Efo}}{\text{hb}} \cdot r_0}} \cdot (n(40, 300)) \cdot \sqrt{((E + \text{Efo} \cdot 6.25 \cdot 10^{18}) - (\text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EL}(x))) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}$$

312 Tempo de espalhamento  $\text{X}\Gamma$  em fs (E em eV)

313 
$$T_{\text{X}\Gamma}(E, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{10^{15}}{\text{Sabs}_{\text{X}\Gamma}(m\text{G}(x), E, \text{D}\Gamma\text{XJ}, \text{NG}, \text{NX}, x) + 1}$$

314 Taxa  $\text{L}\Gamma$  por absorção de fônons (energia em X é E em eV)

315 
$$\text{Sabs}_{\text{L}\Gamma}(E, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{m\text{G}(x)^2 \cdot \text{D}\Gamma\text{LJ}^2}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \text{hb}^3 \cdot \frac{\text{Efo}}{\text{hb}} \cdot r_0}} \cdot (n(40, 300)) \cdot \sqrt{((E + \text{Efo} \cdot 6.25 \cdot 10^{18}) - (\text{EG}(\text{NG}, \text{NX}, x) - \text{EL}(x))) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}$$

316 Tempo de espalhamento  $\text{L}\Gamma$  em fs (E em eV)

317 
$$T_{\text{L}\Gamma}(E, \text{NG}, \text{NX}, x) = \frac{10^{15}}{\text{Sabs}_{\text{L}\Gamma}(E, \text{NG}, \text{NX}, x)}$$

---

318  $T_{\text{backtota}}(E, NG, NX, x) := \left( \frac{1}{T_{L\Gamma}(E, NG, NX, x) + 1} + \frac{1}{T_{X\Gamma}(E, NG, NX, x) + 1} \right)^{-1}$

## BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>1</sup> J. Shah, *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, Springer Series in Solid State Science, AT&T, (1996).
- <sup>2</sup> Karl Leo, Jagdeep Shah, Ernst O. Göbel, Theodore C. Damen, Stefan Scmitt-Rink, Wilfried Schäfer, Klaus Köhler, *Coherent Oscillation of a wave packet in a semiconductor Double Quantum-Well Structure*, Phys. Rev. Lett. **66** (2), pp. 201, (1991).
- <sup>3</sup> Marc Dignam, J. E. Sipe, Jagdeep Shah, *Coherent excitations in the Stark ladder: excitonic Bloch oscillations*, Phys. Rev. B **49** (15), pp. 10502, (1994).
- <sup>4</sup> J. Nunnemkamp, J. H. Collet, J. Klebniczki, J. Kuhl, K. Ploog, *Subpicosecond kinetics of band-edge absorption in  $Al_{0.25}Ga_{0.75}As$* , Phys. Rev. B **43**, (17) (1991).
- <sup>5</sup> A. J. Taylor, D. J. Erskine, C. L. Tang, *Ultrafast relaxation of photoexcited carriers in GaAs and related compounds*, J. opt. Soc. Am B **2**, (4), pp. 663, (1985).
- <sup>6</sup> P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, J. Shah, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, C. V. Shank, *Femtosecond intervalley scattering in GaAs*, Appl. Phys. Lett. **53** (21), pp. 2089, (1988).
- <sup>7</sup> W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, R. A. Logan, *Femtosecond carrier dynamics in GaAs*, Appl. Phys. Lett. **50** (3), pp. 124, (1987).
- <sup>8</sup> F. W. Wise, I. A. Walmsley, C. L. Tang, *Experimental determination of hot-carrier scattering processes in  $Al_xGa_{1-x}As$* , Appl. Phys. Lett. **51** (8), pp. 605, (1987).
- <sup>9</sup> W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, R. A. Logan, *Femtosecond dynamics of highly excited carriers in  $Al_xGa_{1-x}As$* , Appl. Phys. Lett. **51** (3), pp. 161, (1987).
- <sup>10</sup> U. Hohenester, P. Supancic, P. Kocevar, X. Q. Zhou, W. Kütt, H. Kurz, *Subpicosecond thermalization and relaxation of highly photoexcited electrons and holes in intrinsic and p-type GaAs and InP*, Phys. Rev. B **47** (20), pp. 13233, (1993).
- <sup>11</sup> Wayne S. Pelouch, L. A. Schile, *Ultrafast carrier dynamics in GaSb*, Appl. Phys. Lett. **66** (1), pp. 82 (1995).

- 
- <sup>12</sup> D. C. Smith, E. D. O'Sullivan, L. Rota, A. C. Maciel, J. F. Ryan, *Direct Observation of Femtosecond Intervalley Scattering in GaSb: Electron-Phonon Scattering and Continuum Coherent Transients*, Phys. Stat. Sol. (b) **204**, 110 (1997).
- <sup>13</sup> A. Mourchid, D. Hulin, R. Vanderhaghen, W. L. Nighan Jr., K. Gzara, P. M. Fauchet, *Femtosecond spectroscopy determination of the properties of free carriers in a-Si:H*, Solid State Commun. **74**, (11), pp. 1197, (1990).
- <sup>14</sup> P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, J. E. Cunnighan, J. E. Henry, C. V. Shank, *Femtosecond Photon-Echoes from Band-to-Band Transitions in GaAs*, Phys. Rev. Lett. **61**, 1647 (1988);
- <sup>15</sup> Y. Bigot, M. T. Portela, J. W. Schoenlein, C. V. Shank, *2-Dimensional carrier-carrier Screening in a Quantum-well*, Phys. Rev. Lett **67**, 636 (1991);
- <sup>16</sup> D. S. Kim, J. Shah, J. E. Cunnighan, T. C. Damen, S. Schimtt-Rink, W. Shafer, *Carrier-carrier Scattering in a Degenerate Electron System: Strong Inhibition of Scattering near the Fermi Edge*, Phys. Rev. Lett **68**, 2838 (1992).
- <sup>17</sup> J. L. Oudar, A. Migus, D. Hulin, G. Grillon, J. Etchepere, A. Antonetti, *Femtosecond Orientational Relaxation of Photoexcited Carriers in GaAs*, Phys. Rev. Lett. **53**, 384 (1984).
- <sup>18</sup> M. T. Portela, J. Y. Bigot, R. Schoenlein, J. E. Cunnighan, C. V. Shank, *K space carrier Dynamics in GaAs*, Appl. Phys. Lett. **60**, 2123 (1992).
- <sup>19</sup> W. H. Knox, R. L. Fork, M. C. Downer, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, and C. V. Shank, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Femtosecond Dynamics of Resonantly Excited Excitons in Room-Temperature GaAs Quantum Wells*, Phys. Rev. Lett. **54**, 1306, (1985).
- <sup>20</sup> C. T. Hulgren, E. P. Ippen, *Ultrafast refractive index dynamics in AlGaAs diode laser amplifiers*, Appl. Phys. Lett. **59** (6), 635, (1991).
- <sup>21</sup> K. L. Hall, J. Mark, E. P. Ippen, G. Eisenstein, *Femtosecond gain dynamics in InGaAsP optical amplifiers*, Appl. Phys. Lett. **56**, 1740, (1990).
- <sup>22</sup> J. L. Oudar, D. Hulin, A. Migus, and A. Antonetti, F. Alexandre, *Subpicosecond Spectral Hole Burning Due to Nonthermalized Photoexcited Carriers in GaAs*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2074, (1985).
- <sup>23</sup> W. H. Knox, C. Hirlimann, D. A. B. Miller, J. Shah, D. S. Chemla, and C. V. Shank, *Femtosecond Excitation of Nonthermal Carrier Populations in GaAs Quantum Wells*, Phys. Rev. Lett. **56**, 1191, (1986).

- 
- <sup>24</sup> S. Hunshe, H. Heesel, A. Ewertz, H. Kurz, J. H. Collet, *Spectral-hole burning and carrier thermalization in GaAs at room temperature*, Phys. Rev. B **48**, 24, (1993).
- <sup>25</sup> D. Collings, K. L. Schumacher, F. Raksi, H. P. Hughes, R. T. Phillips, *Ultrafast transient measurements of the electron-LO phonon scattering time in GaAs-Al<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>As multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **64** (7), pp. 889, (1994).
- <sup>26</sup> K. Turner, L. Rota, R. A. Taylor, J. F. Ryan, C. T. Foxon, *Femtosecond optical absorption measurements of electron-phonon scattering in GaAs quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **66** (23), pp. 3188, (1995).
- <sup>27</sup> P. Saeta, J. F. Federici, R. J. Fischer, B. I. Greene, L. Pfeifer, R. C. Spitzer,  *$\Gamma$  to X transport of photoexcited electrons in type II GaAs/AlAs multiple quantum well structures*, Appl. Phys. Lett. **54** (17), pp. 1681, (1989).
- <sup>28</sup> J. Feldmann, R. Sattmann, E. O. Goebel, J. Kuhl, J. Hebling, K. Ploog, R. Muralidharan, P. Dawson, C. T. Foxon, *Subpicosecond Real-Space Charge Transfer in Type-II GaAs/AlAs Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **62** (16), pp. 1892, (1989).
- <sup>29</sup> Fujio Minami, Takeshi Nakayama, Kuon Inoue, *X- $\Gamma$  scattering in GaAs/AlAs short-period superlattices*, Journal of Luminescence **48**, pp. 768, (1991).
- <sup>30</sup> A. M. de Paula, A. C. Maciel, Gerald Weber, J. F. Ryan, P. Dawson, C. T. Foxon, *Subpicosecond real-space charge transfer in GaAs/AlAs type II superlattices*, Semicond. Sci. Technol. **7** B120, (1992).
- <sup>31</sup> S. Charbonneau, Jeff F. Young, P. T. Coleridge, *Intervalley scattering time in type-II AlGaAs/AlAs multiple quantum wells*, Phys. Rev. B **48**, (3), pp. 1932, (1993).
- <sup>32</sup> G. C. Cho, W. Kütt, H. Kurz, *Subpicosecond Time-resolved Coherent-Phonon Oscillations in GaAs*, Phys. Rev. Lett. **65** (6), pp. 764, (1990).
- <sup>33</sup> Aishi Yamamoto, Tomobumi Mishina, Yasuaki Masumoto, Masaki Nakayama, *Coherent Oscillations of Zone-Folded Phonon Modes in GaAs-AlAs Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **73** (5), pp. 740, (1994).
- <sup>34</sup> A. Alexandrou, V. Berger, D. Hulin, *Direct observation of electron relaxation in intrinsic GaAs using femtosecond pump-probe spectroscopy*, Phys. Rev. B **52**, (7), pp. 4654, (1995).
- <sup>35</sup> S. D. Benjamin, H. S. Loka, A. Othonos, P. W. Smith, *Ultrafast dynamics of nonlinear absorption in low-temperature-grown GaAs*, Appl. Phys. Lett. **68** (18), pp. 2544, (1996).

- 
- <sup>36</sup> Y. Kostoulas, L. J. Waxer, I. A. Walmsley, G. W. Wicks, P. M. Fauchet, *Femtosecond carrier dynamics in low-temperature-grown indium phosphide*, Appl. Phys. Lett., **66** (14), pp. 1821, (1995).
- <sup>37</sup> Feruz Ganikhanov, Gong-Ru lin, Wen-Chung Chen, C. S. Chang, Ci-Ling Pan, *Subpicosecond carrier lifetimes in arsenic-ion-implanted GaAs*, Appl. Phys. Lett. **67** (23), pp. 3465 (1995).
- <sup>38</sup> D. Auston, *Probing semiconductors with femtosecond pulses*, Physics Today, pag. 46, fevereiro, (1990).
- <sup>39</sup> H. Haug, S. W. Koch, *Semiconductor laser theory with many-body effects*, Phys. Rev. A **39**, 1887, (1989).
- <sup>40</sup> L. H. F. Andrade, M. A. Sacilloti, C. H. de Brito Cruz, *Intervalley scattering in indirect gap  $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$* , Solid State Commun., **85**, 953, (1993).
- <sup>41</sup> S. Zollner, M. Cardona et. al., *Microscopic theory of intervalley scattering in GaAs:  $k$  dependence of deformation potentials and scattering rates*, J. Appl. Phys. **68**, 1682 (1990).
- <sup>42</sup> J. Shah, Benoit Deveaud, T. C. Damen, W. T. Tsang, A. C. Gossard and P. Lugli, *Determination of intervalley scattering rates in GaAs by subpicosecond luminescence spectroscopy*, Phys. Rev. Lett **62**, 949 (1989).
- <sup>43</sup> M. L. Cohen, Phys. Rev. **134**, A511, (1964).
- <sup>44</sup> K. J. Chang et. al., *Superconductivity in High pressure Metallic Phases of Si*, Phys. Rev. Lett **54**, 2375 (1985).
- <sup>45</sup> F. H. Pollak et. al., *Electronic Structure, Dynamics and Quantum Structural Properties of Condensed Matter*, editado por J.T.Devreese (Plenum, NY, 1985), p.451 e referências citadas.
- <sup>46</sup> J. E. Rowe et. al., *Derivative Spectrum of indirect excitons in AlSb*, Solid State Commun. **7** 441, (1969).
- <sup>47</sup> A. R. Goñi et. al., *Pressure dependence of direct and indirect optical absorption in GaAs*, Phys. Rev. B **36**, 1581 (1987).
- <sup>48</sup> H. P. Peka, D. A. Pulemyotov, V. A. radziviluk, *New features of injection phenomena in graded semiconductors structures with intervalley crossover*, J. Appl. Phys. **75** (8), pp. 4040, (1994).
- <sup>49</sup> M. A. Litteljohn, J. R. Hauser, T. H. Glisson, *Velocity-field characteristics of GaAs with  $\Gamma_6-L_6-X_6$  conduction-band ordering*, J. Appl. Phys. **48**, 4587, (1987).

- <sup>50</sup> K. F. Brennan, D. H. Park, K. Hess, and M. A. Littlejohn, *Theory of velocity-field relation in  $Al_xGa_{1-x}As$* , J. Appl. Phys. **63**, 5004 (1988).
- <sup>51</sup> J. B. Gunn, *Microwave oscillations of current in III-V semiconductors*, Solid State Commum. **1**, 88 (1963).
- <sup>52</sup> H. Kroemer, Proc. IEEE **52** 1736, (1964).
- <sup>53</sup> P. Shiktorov, V. Gruzinskis, E. Starikov, L. Reggiani, L. Varanus, *A novel GaAs structure for terahertz generators driven by plasma instability*, semicond. Sci. Technol. **12** (10), pp. 1331, (1997).
- <sup>54</sup> K. Berthold et. al., *High field transport in GaAs transistors*, Appl. Phys. Lett. **54**, 813 (1989).
- <sup>55</sup> J. Vaitkus et. al., 19th International Conference on the Physics of Semiconductors, editado por W. Zawadziki, Warsaw, pg. 1447 (1988).
- <sup>56</sup> C. H. Grein et. al., *Calculation of intervalley scattering in  $Al_xGa_{1-x}As$ : Effects of alloy and phonon scattering*, Phys. Rev. B **44**, 12761 (1991).
- <sup>57</sup> T. R. Parker, C. C. Phillips, P. G. May,  *$Al_xGa_{1-x}As$  intervalley scattering rates from field-assisted photoemission spectroscopy*, Phys. Rev. B **51** (7), pp. 4264, (1995).
- <sup>58</sup> Wei-Zhu Lin, R. Schoenlein, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, *Femtosecond Absorption Saturation Studies of Hot Carriers in GaAs and AlGaAs*, IEEE J. Quantum Electron., vol. QE-24, pp. 267, (1988).
- <sup>59</sup> M. Ulman, D. W. Bailey, L. H. Acioli, F. G. Vallée, C. J. Stanton, E. P. Ippen, J. G. Fujimoto, *Femtosecond tunable absorption spectroscopy in  $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$* , Phys. Rev. B **47** (16), 10267, (1993).
- <sup>60</sup> J. H. Collet, S. Hunshe, H. Heesel, H. Kurz, *Influence of electron-hole correlations on the absorption of GaAs in the presence of nonthermalized carriers*, Phys. Rev. B **50**, 10649, (1994).
- <sup>61</sup> H. Kalt et. al., *Nonlinear optical properties of the electron-hole plasma in  $Al_{0.52}Ga_{0.48}As$* , J. Appl. Phys. **62**, 4187 (1987).
- <sup>62</sup> K. Bohnert, H. Kalt, Arthur L. Smirl, and D. P. Norwood, Thomas F. Borges, I. J. D'Haenens, *Renormalization of Direct and Indirect Band gaps in Highly Excited  $Al_xGa_{1-x}As$* , Phys. Rev. Lett. **60**, 37, (1988).
- <sup>63</sup> H. Kalt, W. W. Rühle, K. Reimann, *Fast, alloy-disorder-Induced intervalley scattering*, Solid State Electronics **32**, 1819, (1989).

- 
- <sup>64</sup> M. Rinker, H. Kalt, K. Reimann, Y. C. Lu, and E. Bauser, *Band-gap renormalization in direct-band-gap  $Al_xGa_{1-x}As$* , Phys. Rev. B **42**, 7274, (1990).
- <sup>65</sup> H. Kalt, W. W. Rühle, K. Reimann, M. Rinker, E. Bauser, *Alloy-disorder-induced intervalley coupling*, Phys. Rev. B **43**, 12364, (1991).
- <sup>66</sup> H. Kalt, M. Rinker, *Band renormalization in semiconductors with multiple inequivalent valleys*, Phys. Rev. B **45**, 1139, (1992).
- <sup>67</sup> H. Kalt, *Optical properties of III-V semiconductors-The influence of Multi-Valley Band structures*, Springer series in Solid State Science **120** Berlin (1996).
- <sup>68</sup> W. F. Brinkman, T. M. Rice, "Electron-Hole Liquids in Semiconductors", Phys. Rev. B **7**, pp. 1508, (1973).
- <sup>69</sup> P. P. Paskov, *Influence of side conduction band valleys on the band gap renormalization in semiconductors*, Europhysics Letters **20**, pp. 143, (1992).
- <sup>70</sup> P. Vashishta, R. K. Kalia, *Universal behavior of exchange-correlation in electron-hole liquid*, Phys. Rev. B **25**, pp. 6492 (1982).
- <sup>71</sup> R. F. Leheny, J. Shah, R. L. Fork, C. V. Shank, A. Migus, *Dynamics of Hot Carrier Cooling in Photoexcited GaAs*, Solid State Comm. **31**, pp. 809, (1979).
- <sup>72</sup> T. Gong, W. L. Nighan, Jr., P. M. Fauchet, *Hot carrier Coulomb effects in GaAs investigated by femtosecond spectroscopy around the band edge*, Appl. Phys. Lett. **57**, 2713, OSA, (1990).
- <sup>73</sup> E. Westiwig, F. Wise, D. Bailey, C. Stanton, *Effects of band-gap renormalization on relaxation of hot carriers investigated by femtosecond spectroscopy around the band edge*, IQEC **9**, OSA Technical Digest Series, (1994).
- <sup>74</sup> R. Tomasi, P. Langot, F. Vallé, *Femtosecond hole thermalization in bulk GaAs*, Appl. Phys. Lett. **66**, 1361, (1995).
- <sup>75</sup> G. Mak, Henry M. Van Driel, *Femtosecond transmission spectroscopy at the direct band edge of germanium*, Phys. Rev. B **49**, 16817 (1994).
- <sup>76</sup> G. Mak, H. M. Van Driel, Appl. Phys. Lett., (1995).
- <sup>77</sup> L. Pavesi, M. Guzzi, "Photoluminescence of  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys", J. Appl. Phys. **75**, 4779, (1994).

- 
- <sup>78</sup> Sadao Adachi, "Optical properties of  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys", Phys. Rev. B **38** (17), 12345, (1988).
- <sup>79</sup> S. M. Sze, "Semiconductor Devices-Physics and Technology", John Wiley and Sons, (1985).
- <sup>80</sup> Amnon Yariv, "Quantum Electronics", 3a edição, John Wiley and Sons, (1989).
- <sup>81</sup> Jasprit Singh, "Semiconductor Optoelectronics-Physics and Technology", McGraw-Hill, (1995).
- <sup>82</sup> M. Guzzi, E. Grilli, S. Oggioni, J. L. Staehli, C. Bosio, L. Pavesi, "Indirect-energy-gap dependence on Al concentration in  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys", Phys. Rev. B **45**, 10591 (1992).
- <sup>83</sup> G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Perez, P. Diaz-Arencibia, J. G. Mendoza-Alvarez, J. L. Orozco-Vilchis, M. Murilo-Lara, A. Serra-jones, "Low temperature photoluminescence study in  $Al_xGa_{1-x}As$  alloy in the indirect gap region ( $x > 0.4$ )", J. appl. Phys. **78** (8) (1995).
- <sup>84</sup> F. Bassani, "Electronic States and Optical Transitions in Solids", Pergamon, London, (1975).
- <sup>85</sup> B. K. Ridley, "Quantum Process in Semiconductors", 2a edição, Clarendon, Oxford, (1988).
- <sup>86</sup> B. Monemar, K. K. Shih, G. D. Petit, "Some optical properties of the  $Al_xGa_{1-x}As$  alloy system", J. Appl. Phys., **47**, (6), (1976).
- <sup>87</sup> J. Shah, B. I. Miller, A. E. DiGiovanni, "Photoluminescence of  $Al_xGa_{1-x}As$ ", J. Appl. Phys., **43**, (8), (1972).
- <sup>88</sup> S. Lassen, R. Schwabe, J. L. Staehli, "Indirect-gap  $Al_xGa_{1-x}As$  and its similarity to Gap", Semicond. Sci. Technol. **10** (1995) pp. 903-913
- <sup>89</sup> Peter Yu, Manuel Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", Springer Verlag, (1996).
- <sup>90</sup> X. Q. Zhou, H. M. Van Driel, G. Mak, "Femtosecond kinetics of photoexcited carriers in germanium", Phys. Rev. B **50**, 5226 (1994).
- <sup>91</sup> J. J. LePore, "An improved selective etching of GaAs and  $Ga_{1-x}Al_xAs$ ", J. Appl. Phys. **51** (12), pp. 6441 December (1980).
- <sup>92</sup> C. Bosio, J. L. Staehli, M. Guzzi, G. Burri, R. A. Logan, "Direct-energy-gap dependence on Al concentration in  $Al_xGa_{1-x}As$ ", Phys. Rev. B **38** (5), pp. 3263, (1988).

- 
- <sup>93</sup> W. B. Wang, R. R. Alfano, D. Szmyd, A. J. Nozik, "Determination of the critical value of  $x_c$  for the direct-to-indirect band gap transition in  $Al_xGa_{1-x}As$  by measuring hot-carrier dynamics in the X valley", *Phys. Rev. B* **46**, 15828, (24) (1992).
- <sup>94</sup> B. Koiller et al., *Direct-to-Indirect Crossover in semiconductors Alloys: A First-Order phase Transition ?*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, p. 769, (1995).
- <sup>95</sup> Sadao Adachi, "GaAs, AlAs and  $Al_xGa_{1-x}As$ : material parameters for use in research and device applications", *J. Appl. Phys.* **58**, R1- R29, (1985).
- <sup>96</sup> B. Lambert, J. Caulet, A. Regreny, M. Baudet, B. Deveaud, A. Chomette, "Optical determination of the  $Al_xGa_{1-x}As$  energy gap variation versus the Al concentration in MBE-grown samples", *Semicond. Sci. technol.* **2** pp. 491, (1987).
- <sup>97</sup> S. W. Gersten, G. J. Vendura, Jr., Y. C. M. Yeh, "Large-scale moiré growth of GaAs and AlGaAs layers", *Journal of Crystal Growth* **77**, pp. 286 (1986).
- <sup>98</sup> Lisandro Cardoso, Marcelo Hayashi, Notas de trabalho, Unicamp, (1997).
- <sup>99</sup> J. I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors", Dover, N.Y., (1971).
- <sup>100</sup> C. F. Klingshirn, "Semiconductor Optics", Springer, (1995).
- <sup>101</sup> J. S. Blakemore, "Solid State Physics", Cambridge University Press, Segunda Edição, Reimpressão (1995).
- <sup>102</sup> H. T. Grahn, C. Thomsen, J. Tauc, "Influence of Interference on Photoinduced changes in transmission and reflection", *Optics Communications* **58**, (4), (1986).
- <sup>103</sup> S. Hunshe, H. Heesel, H. Kurz, "Influence of reflectivity on femtosecond transmission spectroscopy of thin GaAs films", *Optics Communications* pp. 258-264 (1994).
- <sup>104</sup> G. Böhm, St Gürtler, R. Scawabe, K. Unger, "Disorde-induced intervalley scattering rates of  $Al_xGa_{1-x}As$  by empirical pseudopotential calculations", *Semicond. Sci. Technol.* **10** pp. 274, (1995).
- <sup>105</sup> T. F. Kueck, D. J. Wolford, R. Potemski, J. A. Bradley, K H. Kelleher, D. Yan, J. Paul farrell, P. M. S. lesser, F. H. Pollak, "Dependence of the  $Al_xGa_{1-x}As$  band edge on alloy composition based on the absolute measurement of  $x$ ", *Appl. Phys. Lett.* **51** (7), pp. 505, (1987).

- <sup>106</sup> G. Oelgart, R. Scwabe, M. Heider, B. Jacobs, "Photoluminescence of  $Al_xGa_{1-x}As$  near the  $\Gamma$ -X crossover", *Semicond. Sci. Technol.* **2**, pp. 468, (1987).
- <sup>107</sup> R. Dingle, R. A. Logan, and J. R. Arthur, Jr., *Inst. Phys. Conf. Ser.* **33a**, 210 (1977).
- <sup>108</sup> H. C. Jr Casey, "Room-temperature threshold-current dependence of GaAs- $Al_xGa_{1-x}As$  double-heterostructure lasers on  $x$  and active-layer thickness". *Appl. Phys.* **49** pp. 3684, (1978).
- <sup>109</sup> A. R. Goñi, K. Strössner, K. Syassen, and M. Cardona, "Pressure dependence of direct and indirect optical absorption in GaAs", *Phys. Rev. B* **36**, (3), pp. 1581, (1987).
- <sup>110</sup> H. Neumann, W. Junge, "Temperature Dependence of the Indirect Absorption Edge in  $Al_xGa_{1-x}As$ ", *Phys. Stat. Sol. (a)* **34**, K39, (1976).
- <sup>111</sup> D.E. Aspnes, S.M. Kelso, R.A. Logan, R. Bhat, "Optical properties of  $Al_xGa_{1-x}As$ ", *J. Appl. Phys.* **60** (2), 15 July (1986).
- <sup>112</sup> Paul G. Snyder, John A. Woollam, Samuel Alterovitz, Blaine Johs, "Modeling  $Al_xGa_{1-x}As$  optical constants as functions of composition", *J. App. Phys.* **68**, (11), 1 december, (1980).
- <sup>113</sup> W. H. Knox, *Optics Letters*, **9**, pag. 552, december 1984.
- <sup>114</sup> A. L. C. Triques, *Amplificação e Compressão de pulsos laser de femtossegundos*, Tese de Mestrado, (1992).
- <sup>115</sup> R. L. Fork et. al., *Opt. Lett.*, **9**, 150, (1984).
- <sup>116</sup> F. Pedrotti, L. S. Pedrotti, *Introduction to Optics*, Prentice Hall International Editions, (1987), pag. 479.
- <sup>117</sup> C. J. Stanton, D. W. Bailey, *Rate equations for the study of femtosecond intervalley scattering in compound semiconductors*, *Phys. Rev. B* **45**, 8369 (1992).
- <sup>118</sup> *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, H. Haug, S. W. Koch, World Scientific, Third Edition, (1994).
- <sup>119</sup> *Semiconductor-Laser Physics*, Chow, Koch, Sargent III, Springer Verlag, Heidelberg, (1994).
- <sup>120</sup> K. El Sayed, C. J. Stanton, *Line-shape analysis of differential transmission spectra in the coherent regime*, *Phys. Rev. B* **55**, 9671 (1997).

- 
- <sup>121</sup> S. Bar-Ad, P. Kner, M. V. Marquezini, D. S. Chemla, K. El Sayed, *Carrier Dynamics in the Quantum Kinetic Regime*, Phys. Rev. Lett **77**, 3177 (1996).
- <sup>122</sup> F.X. Carnescasse, A. Alexandrou, D. Hulin, L. Bányai, D. B. Tran Thoai, H. Haug *Ultrafast Electron redistribution through Coulomb Scattering in Undoped GaAs: Experiment and Theory*, Phys. Rev. Lett, **77**, 5429, (1996).
- <sup>123</sup> J. Collet, T. Amand, *Model calculation of the laser-semiconductor interaction in subpicosecond regime*, J. Phys. Chem. Solids **47**, 153 (1986).
- <sup>124</sup> L. G. C. Rego, L. H. F. Andrade, C. H. Brito Cruz, *Model calculation of the femtosecond carrier dynamics in  $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$* , J. Appl. Phys. **76**, 3749, (1994).
- <sup>125</sup> D. W. Bailey, C. J. Stanton, K. Hess, *Numerical studies of femtosecond carrier dynamics in GaAs*, Phys. Rev. B **42**, 3423 (1990).
- <sup>126</sup> G. R. Hayes, R. T. Phillips, *The effects of intervalley scattering on the cooling of hot carriers in  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$* , J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7589, (1994).
- <sup>127</sup>  $L_6$ - $X_6$  *Intervalley Scattering Time and Deformation Potential for  $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$  Determined by Femtosecond Time-Resolved Infrared Absorption Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **68** (5), pp. 662, (1992).
- <sup>128</sup> E. M. Conwell, M. O Vassel, *High-Field Distribution Function in GaAs*, IEEE Transactions on Electron devices, vol. ED-13, (1), pp. 2, (1966).
- <sup>129</sup> V. C. Aguilera-Navarro, G. A. Estevez, Allyn Kostecki, *A note on the Fermi-Dirac Integral function*, J. Appl. Phys. **63**, 2848 (1988).
- <sup>130</sup> X. Aymerich-Humet, F. Serra-Mestres, J. Millán, *An analytical approximation for the Fermi-Dirac Integral function*, J. Appl. Phys. **63**, 2848 (1988).
- <sup>131</sup> D. W. Bailey, C. J. Stanton, K. Hess, M. J. LaGasse, R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, *Femtosecond Studies of Intervalley Scattering in GaAs and  $Al_xGa_{1-x}As$* , Solid State Electronics, **32** No. 12, pp. 1491-1495, (1989).
- <sup>132</sup> H. Haug, S. Schmitt-Rink, *Basic mechanisms of the optical nonlinearities of semiconductors near the band edge*, J. Opt. Soc. Am. B **2** (7), (1985).
- <sup>133</sup> J. E. Bair, D. Cohen, J. P. Krusius, C. R. Pollok, *Femtosecond relaxation of carriers generated by near-band-gap optical excitation in compound semiconductors*, Phys. Rev. B, **50** 4355 (1994).

- 
- <sup>134</sup> J. E. Bair, D. Cohen, J. P. Krusius, C. R. Pollok, *Band renormalization and dynamic screening in near band gap femtosecond optical probing of InGaAs*, Solid State Comm. **92**, 231, (1994).
- <sup>135</sup> D. Pines, *Elementary Excitation in Solids*, pag. 70, Ed. W.A. Benjamim, New York, (1964).
- <sup>136</sup> G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Press, New York, (1981).
- <sup>137</sup> H. Haug, S. Schmitt-Rink, *Electron theory of the optical properties of laser-excited semiconductors*, Prog. Quant. Electr. **9**, 3 (1984).
- <sup>138</sup> M. Capizzi, S. Modesti, A. Frova, J. L. Staehli, M. Guzzi, R. A. Logan, *Electron-hole plasma in direct-gap Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As and k-selection rule*, Phys. Rev. B **29**, 2028 (1984).
- <sup>139</sup> J. H. Collet, S. Hunshe, H. Heesel, H. Kurz, *Influence of electron-hole correlations on the absorption of GaAs in the presence of nonthermalized carriers*, Phys. Rev. B **50**, (15), pp. 10649, (1994).
- <sup>140</sup> R. J. Elliot, *Intensity of Optical Absorption by Excitons*, Phys. Rev., **108**,(6), (1957).
- <sup>141</sup> Jasprit Singh, *Semiconductor Optoelectronics*, McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1995.
- <sup>142</sup> L. Bányai, S. W. Koch, *A simple theory for the Effects of Plasma screening on The Optical Spectra of Highly excited Semiconductors*, Z. Phys. B- Condensed Matter **63**, 283,291 (1986).
- <sup>143</sup> Y.H. Lee, A. Chavez-Pirson, S. W. Koch, H. M. Gibbs, S. H. Park, J. Morhange, A. Jeffrey, N. Peyghambarian, L. Bányai, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Room-Temperature Optical Nonlinearities in GaAs*, Phys. Rev. Lett. **57**, (19), pp. 2446, (1986).
- <sup>144</sup> M. N. Islam, E. P. Ippen, E. G. Burkhardt, T. J. Bridges, *Picosecond study of near-band-gap nonlinearities in GaInAs*, J. Appl. Phys. **59**, (8), pp. 2619, (1986).
- <sup>145</sup> D. H. Auston, S. McAfee, C. V. Shank, E. P. Ippen, O. Teschke, *Picosecond Spectroscopy of semiconductors*, Solid state Eletronics **21**, pp. 147, (1978).