Espalhamento intervales na liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$

por

Leandro Hostalácio Freire de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz

Este exempl. corr. à red. fi- da tese def. por LHFA apr. pela C.-Julg.

Tese de mestrado apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin
Universidade Estadual de Campinas

Julho de 1992

UNIDADE IF
Nº CHAMADA: UNICAMP An24e
V E
TOMBO BC/27787
PROC. 667/96
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 22/05/96
Nº CPD CM00082572-8 ✓

IF/1025

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA

BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

An24e

Andrade, Leandro Hostalácio Freire de
Espalhamento intervales na liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ / Leandro Hostalácio Freire de Andrade. -- Campinas, SP : [s.n.], 1992.

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

1. Portadores quentes. 2. Potencial de deformação. 3. Semicondutores de arseneto de galio. 4.*Espalhamento intervales. I. Cruz, Carlos Henrique de Brito. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

RESUMO

Experimentos de espectroscopia de femtosegundos na liga $Al_xGa_{1-x}As$ tem recebido crescente atenção nos últimos anos por causa da sua implicação na compreensão da dinâmica de portadores fora do equilíbrio e por causa da sua importância tecnológica no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Em particular, os processos dinâmicos mais rápidos frequëntemente não podem ser medidos de outra forma. Como importantes eventos de espalhamento na liga $Al_xGa_{1-x}As$ ocorrem na escala de dezenas a centenas de femtossegundos, experimentos usando lasers de femtossegundos são bem apropriados para o estudo de tais processos.

Neste trabalho estudamos experimentalmente os processos de relaxação ultra-rápidos aos quais estão sujeitos portadores na banda de condução da liga $Al_xGa_{1-x}As$. Para esta composição da liga o "gap" é indireto. Experiências recentes indicam a ocorrência de fenômenos ultra-rápidos interessantes para esta região de composição. As experiências são realizadas utilizando-se a técnica de "excitação e prova" utilizando-se pulsos de 50 fs derivados de um laser "colliding pulse mode-locked dye laser" funcionado na configuração "cavity-dumping". Os portadores fotoexcitados pelo pulso de excitação são sujeitos à vários processos de espalhamento de seus estados iniciais, a transmissão de um feixe de prova é a "sonda" usada para se medir a desocupação destes estados iniciais.

O principal processo observado é o espalhamento dos portadores fotoexcitados no vale central Γ para os vales laterais, principalmente os vales X na fronteira da zona de Brillouin. Através de uma análise baseada na estrutura de bandas da liga $Al_xGa_{1-x}As$ e na regra de ouro de Fermi determinamos o potencial de deformação $D_{\Gamma-X}$ (4.5×10^8), para este material. Este potencial de deformação é basicamente igual ao acoplamento existente entre o vale central e os vales laterais X induzido pelas vibrações dos fonons LO da rede.

Este potencial de deformação é um número não conhecido na literatura. Mesmo para o GaAs estimativas para este parâmetro se espalham entre valores que vão de 1×10^8 eV/cm até 1×10^9 eV/cm. A não-linearidade medida indica algumas prováveis novas aplicações para a liga do ponto de vista de fenômenos ultra-rápidos: chave eletro-ótica ultra-rápida, absorvedor saturável para lasers e bistabilidade ótica.

ABSTRACT

Femtosecond laser spectorscopy experiments in $Al_xGa_{1-x}As$ have received much attention in recent years because in their implication in the understanding of fundamental nonequilibrium carrier dynamics and because of their thecnological importance in the development of optoeletronic devices. In particular, the fastest processes often can not be measured by other means. Since important scattering times in $Al_xGa1 - xAs$ are in the range of tens to hundred of femtoseconds, femtosecond optical experiments are well suited for studyng relaxation processes.

In this work, we studied esperimentaly the ultrafast scattering porcesses occurryng in the $Al_xGa_{1-x}As$ alloy after photoexcitation by 50 fs pulses centered at 2 eV. For this composition the alloys display a indirect gap. Recent measuremnts based on exciton line broadening and picosecond time resolved luminescence show evidence that interesting ultrafast phenomena occurs for this composition range.

The thecnique of study used was the "pump and probe" thecnique with 50 fs pulses derived from a "colliding pulse mode-locked dye laser" working in the cavity-dumping configuration. The pulse excites carriers in the conduction band of the alloy and a adjustable probe delayed pulse measures the optical properties of the sample.

The main observed process is the scattering of the photoexcited carriers from the Γ valley to the valleys X at the frontier of the Brillouin zone. Based on the band structure of the alloy and on Fermi's golden rule we estimate the deformation potential constant $D_{\Gamma-X}$ for the alloy (4.5×10^8 eV/cm). This constant is not known for the alloy. Even for GaAs estimatives for this parameter varies from 1×10^8 eV/cm to 10^9 eV/cm. This measured non-linearity suggests new possible applications for the alloy from the point of view of fast processes: a fast optoeletronic switch, saturable absorber for lasers, and optical bistability.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Brito pela orientação paciente e pela oportunidade de trabalhar em um assunto realmente interessante.

Ao pessoal e amigos do lab., Matinaga, Tsuda, Miriam, Telma, Thoróh, Alexandre, Mané, Marcos, Adriana, Janúncio pelo bom ambiente de trabalho e colaboração durante a relização desta tese.

Ao Cesar pelas medidas de fotoluminescência a 2 K e ao Sasaki e ao Lisandro pelas medidas de raio X.

Ao pessoal de apóio técnico, o Zé, o Bresil e o Waldemar pela boa vontade na resolução dos problemas.

Agradecimentos especiais

Aos amigos Fantini, Matinaga, Flávio, Gian e Fernando.

À Angela.

Ao Sr. Andrade, à Dona Marlene, à Gi e à Dani.

Conteúdo

1 Introdução 1

2 Fenômenos ultra-rápidos na liga $Al_xGa_{1-x}As$ 5

2.1 Introdução 5

2.2 Estados eletrônicos da liga $Al_xGa_{1-x}As$ 5

2.2.1 Investigações dos estados eletrônicos da liga $Al_xGa_{1-x}As$ . . . 6

2.2.2 Cálculos teóricos dos estados eletrônicos 9

2.3 Processos de espalhamento 15

2.3.1 Principais mecanismos de espalhamento 16

2.3.2 Espalhamento acústico 25

2.3.3 Espalhamento acústico com interação piezoelétrica 27

2.3.4 Espalhamento por fonons óticos via potencial de deformação . 28

2.3.5 Espalhamento por fônons óticos via interação polar 29

2.3.6 Espalhamento por fônons intervales 31

2.3.7 Espalhamento por impurezas ionizadas 33

2.3.8 Espalhamento por Impurezas Neutras 34

2.3.9 Espalhamento portador-portador 34

2.3.10 Espalhamento intravale devido às flutuações de potencial da liga 37

2.3.11 Espalhamento intervales devido às flutuações de potencial da liga 39

2.3.12 Fenômenos ultra-rápidos: experimentos 39

3 Descrição do experimento 47

3.1 Introdução 47

3.2 O Laser CPM 47

3.3 A cavidade e as características do laser CPM 50

3.4 O sistema de autocorrelação de pulsos 52

3.4.1 "Cavity-Dumping" no laser CPM 54

3.5 A Técnica de "excitação e prova" 56

4 Preparação e Caracterização das Amostras **61**
4.1 Preparação e caracterização das amostras 61
4.2 Preparação das amostras 61
4.3 Caracterização da amostra 64
4.3.1 Difração de raios X 66
4.3.2 Espectro de absorção da amostra. 69
4.3.3 Fotoluminescência 72

5 Resultados e discussões dos resultados **75**
5.0.4 Resultados experimentais 75
5.0.5 Discussão dos resultados 84

6 Conclusões **95**

Lista de Figuras

2.1 Estrutura da rede cristalina tipo Zincoblende [1] 7
2.2 Coeficiente de Absorção da liga perto do "gap direto" Γ_V - Γ_C para temperaturas de 4 K e 300 K [2] 8
2.3 Variação da energia dos pontos críticos Γ, X, L, e dos estados de doadores profundos como função da composição da liga [3] 10
2.4 Transmitância interna da liga em função da composição [4] 11
2.5 Medida de fotoluminescência em função da composição de Al [5] . . 12
2.6 Cálculo das energias dos pontos Γ, e X, em função da composição da liga, usando-se o método VCA [6] 13
2.7 Cálculo das energias dos pontos Γ, X, e L da banda de condução, usando-se o método CPA[7] 15
2.8 Probabilidade de Transição de um estado com energia E(k) para um estado com energia E(k') para um dado tempo t [8] 18
2.9 Desvios dos extremos das bandas de valência e condução de um semicondutor induzidos por vibrações da rede cristalina 24
2.10 Oscilação dos dois átomos diferentes em um cristal polar dando origem à um campo elétrico macroscópico que espalha portadores carregados [8] 30
2.11 Ilustração do mecanísmo físico que origina espalhamento de portadores em uma liga, devido às flutuações intrinsicas do material (no caso AsGaIn)[9] 38
2.12 Medidas experimentais de Lin et. al. (esquerda) e correspondentes tempos rápidos deconvoluídos (direita)[10] 40
2.13 Sensitividade da transmissão diferencial à mudanças nas taxas de espalhamento elétron-elétron e ao parâmetro de potencial de deformação intervales.[11] 42
2.14 Espalhamento intervales para o GaAs [12] 43

2.15 Espectro de luminescência resolvida no tempo ($Al_{0.48}Ga_{0.52}As$)[13] . 45

3.1 Diagrama de blocos do sistema no qual foram feitas as experiências . 48
3.2 Progressos na busca de pulsos lasers curtos, [14] 49
3.3 Cavidade do Laser CPM 50
3.4 Esquema de autocorrelação de intensidade dos pulsos 53
3.5 Autocorrelação de um pulso típico usado nas experiências 54
3.6 O experimento de "Pump and probe" 56

4.1 Amostra a ser estudada, mostrando o substrato de GaAs em (a) e o filme de AlGaAs em (b). 62
4.2 Esquema usado para se monitorar os ataques químicos. 63
4.3 Foto da amostra de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ mostrando a região do filme que se apresenta exposta 65
4.4 Montagem onde é feita a experiência de difração dupla de raios X. . . 66
4.5 Espectro de difração dupla da amostra de AlGaAs. 68
4.6 Borda de absorção no $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$. 71
4.7 Fotoluminescência do $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ a 2 K. 74

5.1 Espectro dos pulsos de excitação e prova (pontilhado) juntamente com o espectro de absorção da amostra (linha continua), os pulsos se encontram centrados em 2.035 eV e possuem largura temporal de 100 fs. 76
5.2 Excitação da amostra na região da "cauda de Urbach", por pulsos de 50 fs centrados em 1.99 eV 77
5.3 Transmitância diferencial da amostra excitada por pulsos de excitação e prova ressonantemente. 79
5.4 Interpretação das experiências de excitação e prova para atrasos entre os pulsos 0 e atrasos maiores do que 130 fs 80
5.5 Transmitância relativa em função do atraso entre os pulsos detectada com polarizador analizador cruzado com o feixe de bombeio e com o analisador paralelo ao feixe de prova 82
5.6 Transmitância relativa da amostra como função do atraso relativo entre excitação e prova medida em função da intensidade de excitação . . . 83

5.7 (a)Transmitância relativa da amostra como função do atraso relativo entre excitação e prova medida para a situação em que a amostra é excitada na "cauda de Urbach"(b) autocorrelação dos pulsos de bombeio e prova, (c)Exponencial com 130 fs de tempo de decaimento, comparada com o dado experimental 85
5.8 Transmitância diferencial da amostra excitada na "cauda de Urbach" observada na escala de picossegundos 86
5.9 Termalização dos portadores no vale central em um semicondutor de "gap" direto, para baixas temperaturas. 88
5.10 Espalhamento dos portadores do vale central Γ para os vales laterais X e L 89

Lista de Tabelas

2.1 Dados disponíveis para as constantes de potencial de deformação para o GaAs, AlAs, e AlGaAs [15] 23
2.2 Principais elementos de matriz para o espalhamento de portadores fotoexcitados na banda de condução de uma liga semicondutora 25

3.1 Parâmetros de funcionamento do laser CPM comparados com os parâmetros de um laser CPM funcionando na forma "cavity-dumped" 55

5.1 Dados disponíveis sobre potenciais de deformação intervales $D_{\Gamma X}$ na liga $Al_xGa_{1-x}As$ 94

Capítulo 1

Introdução

O trabalho apresentado nesta tese é o resultado de estudos dos fenômenos ultra-rápidos que ocorrem no $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ após excitação desta liga semicondutora por pulsos óticos de 60 fs. Estes pulsos são derivados de um laser CPM ("colliding pulse mode-locked dye laser"), são centrados em 620 nm e têm largura espectral de 8 nm. Os principais processos relacionados ao espalhamento dos portadores de seus estados iniciais fotoexcitados são revisados e os experimentos são analisados à luz desses processos. O principal processo observado é o espalhamento ultra-rápido dos portadores fotoexcitados no vale central Γ para os vales laterais X, principalmente os vales X na fronteira da zona de Brillouin. O processo de espalhamento intervales em semicondutores tem sido um assunto de constante interesse nos últimos 20 anos. Porém, apesar da quantidade de trabalhos teóricos e experimentais sobre este processo de espalhamento, a sua dinâmica é ainda pouco conhecida[10][12][13][16][17] [18][19][20] [21][22][23][24] [25][26][27][28][29] [30][31][32][33][34] [35][36][37].

A absorção de fótons de energia maiores que o gap em um semicondutor, induz a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução; os portadores resultantes desse processo possuem excesso de energia, de acordo com a energia dos fótons e a massa dos portadores. Esses "portadores quentes" relaxarão rapidamente dentro das bandas de valência e condução através de vários processos colisionais entre si e com as demais excitações elementares presentes no material[11][38][39][25][40].

Tentativas de se compreender o comportamento de "portadores quentes" começaram já na década de 30. Esses trabalhos se concentravam na resposta dos portadores a campos intensos aplicados, i. e. , propriedades de transporte. Neste caso, intensos campos externos aplicados fornecem a energia excedente aos portadores. Na década de 60, com o surgimento do laser, tais estudos começaram a ser feitos utilizando-

se técnicas óticas. Na década de 80 com o desenvolvimento da tecnologia laser de geração de pulsos ultracurtos, uma ferramenta poderosa para esses estudos tornou-se disponível[39].

O $Al_xGa_{1-x}As$ é um semicondutor que tem recebido crescente atenção nos últimos anos. Isso se deve ao fato de que a constante de rede e gap desta "solução sólida" poderem ser variados sistematicamente com uma escolha apropriada da composição da liga. Esse grau de liberdade permite que se fabriquem novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, tais como, "high eletron-mobility transistors" e "quantum-well lasers"[15]. Uma das primeiras aplicações de espectroscopia de fentossegundos trata do estudo de fenômenos ultra-rápidos nesta liga para a região de composição onde o material possui "gap" direto ($x \leq 0.4$))[10][11][12][24] [23][25].

O motivo de termos escolhido como tema de trabalho essa liga na região de composição do "gap" indireto se deve basicamente a quatro fatos; em primeiro lugar essa liga na região do gap indireto não havia sido ainda estudada com espectroscopia de fentossegundos, apesar das evidências de fenômenos ultra-rápidos interessantes nessa região, que são indicadas por experiências de luminescência resolvida no tempo[13][41][42] e largura de linha de luminescência[43][44]; segundo, o fato de essa liga possuir gap indireto permite verificar a importância do espalhamento de portadores do vale central para os vales laterais; terceiro, trabalhos recentes relatam não-linearidades rápidas em múltiplos poços quânticos e super-redes de AlAs/AlGaAs "tipo II", nos quais, portadores são excitados no vale Γ nas camadas de AlGaAs e transicionam em centenas de femtossegundos para os vales tipo X nas camadas de AlAs[30][29][45] e quarto, o fato de o gap desta liga se encontrar próximo da energia do laser CPM, 2 eV, significa uma situação experimental que a princípio facilita a execução e interpretação das experiências.

A técnica de estudo usada é a técnica de saturação da absorção. Essa técnica se baseia em efeitos não lineares produzidos em materiais submetidos a uma alta intensidade de fotoexcitação. A disponibilidade de pulsos ultracurtos é uma situação bastante favorável para tais experiências. Altos níveis de potência de pico estão necessariamente ligados ao uso de pulsos ultracurtos, pois pulsos de uma certa energia estão comprimidos em um intervalo temporal bastante pequeno (cerca de $50fs$). Dessa forma, altas intensidades da ordem de 10^{12} (W/cm^2) podem ser aplicadas com pulsos ultracurtos sem causar danos irreversíveis. O fato de o fluxo de fótons incidente ser intenso favorece o uso da teoria eletrodinâmica clássica, enquanto o sólido a ser estudado é analisado sob o formalismo da estrutura de bandas[46]. A possibilidade de se observar saturação da absorção direta é determinada pela força relativa dos mecanismos de geração de portadores oticamente versus espalhamento dos portadores

das regiões oticamente acopladas[47].

No capítulo 2 discutiremos sobre a liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$, revisaremos trabalhos experimentais e teóricos ligados à sua estrutura eletrônica, e o conhecimento teórico e experimental que se possui sobre as propriedades de transporte ultra-rápido nessa liga semicondutora.

No capítulo 3 discutiremos a montagem experimental usada durante as experiências e as características do sistema de espectroscopia de fentossegundos que utilizamos. Esse sistema se resume basicamente ao laser CPM que é bombeado por um laser de argônio, um sistema de autocorrelação de pulsos que monitora a largura temporal dos pulsos gerados pelo CPM, um espectrômetro de "excitação e prova" onde são feitas as experiências e um sistema de aquisição de dados.

O ponto de partida para a interpretação dessas experiências é a estrutura de bandas do material a ser estudado. Os estados eletrônicos permitidos indicam as possíveis transições eletrônicas e fornecem indicações sobre os possíveis mecanismos de espalhamento presentes no material. Cálculos da estrutura de bandas dessas ligas são feitos, por exemplo, através do método de "média de energia" que se baseia no cálculo da estrutura de bandas de todos os cristais periódicos que possam ser formados por simetria translacional de diferentes configurações locais possíveis que ocorrem numa liga, e no cálculo da média ponderada destas possíveis configurações[48].

Tomando como ponto de partida o conhecimento dos níveis de energia acessíveis aos elétrons e buracos na liga $Al_xGa_{1-x}As$, o nosso próximo passo é considerar a interação elétron-fóton no material e a dinâmica dos portadores criados. Cada fóton absorvido é considerado como um par elétron-buraco criado. A partir do instante em que são criados, os portadores se encontram em estados de não-equilíbrio; com o passar do tempo ocorre uma redistribuição de energia na liga, através de interações variadas dos portadores entre si e com as demais excitações elementares presentes[38].

No capítulo 4 discutiremos as características da liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$, e a preparação que foi necessária para que pudéssemos estudar o material através de transmissão ótica, já que o material é crescido sob substrato de GaAs, opaco à luz do laser CPM.

No capítulo 5 apresentaremos os resultados experimentais do nosso trabalho juntamente com uma discussão dos resultados e no capítulo 6 apresentamos as conclusões do nosso trabalho.

Em suma, esta tese está organizada da seguinte forma:

1)-Esta introdução, onde é dada uma visão geral do trabalho, sua motivação, e organização;

2)-Um capítulo central que revisa as propriedades do material que foi investigado, a liga $Al_{1-x}Ga_xAs$; suas propriedades eletrônicas determinadas experimentalmente e

através de cálculos teóricos, os principais processos de espalhamento ultra-rápido presentes em uma liga semicondutora, primeiro descritos teoricamente, e posteriormente determinados experimentalmente para a liga $Al_xGa_{1-x}As$ (Capítulo 2);

3)-Um capítulo dedicado a uma descrição detalhada dos aspectos experimentais envolvidos nesta tese;

4)-Um capítulo onde são descritas a caracterização e preparação das amostras para que possam ser estudadas através de técnicas óticas;

5)-Um capítulo onde são descritos e discutidos os principais resultados experimentais e conclusões deste trabalho;

6)-A conclusão, onde resumimos os principais resultados obtidos e delineamos perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fenômenos ultra-rápidos na liga $Al_xGa_{1-x}As$

2.1 Introdução

Neste Capítulo descreveremos alguns estudos experimentais e teóricos que têm sido feitos sobre as propriedades dos estados eletrônicos (mais especificamente a estrutura eletrônica de bandas) e de transporte ultra-rápido na liga $Al_xGa_{1-x}As$. O nosso objetivo é ter o embasamento teórico e as informações experimentais sobre os trabalhos anteriores, necessários para que possamos discutir o nosso trabalho na liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$. Iniciaremos este Capítulo com uma descrição de investigações experimentais e teóricas sobre a estrutura eletrônica da liga $Al_xGa_{1-x}As$. A seguir revisaremos os possíveis mecanismos de espalhamento de portadores fotoexcitados dos seus estados inicias, aos quais, em geral, estão sujeitos portadores numa liga semicondutora; e finalmente sumarizaremos as informações disponíveis sobre estudos experimentais de fenômenos ultra-rápidos na liga $Al_xGa_{1-x}As$, a fim de compararmos subseqüentemente com os resultados (que apresentaremos e discutiremos no Capítulo 5) da nossa investigação da liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$.

2.2 Estados eletrônicos da liga $Al_xGa_{1-x}As$

O sistema $Al_xGa_{1-x}As$ é de bastante interesse atual por suas potenciais aplicações em dispositivos para eletrônica ultra-rápida e opto-eletrônica. A pequena diferença existente entre os parâmetros de rede do GaAs e $Al_xGa_{1-x}As$ ($0 < x < 1$), (menos do

que 0.15% a 300 K)[15], permite que se obtenha amostras com densidade de estados interfaciais insignificante. A liga $Al_xGa_{1-x}As$ é a mais próxima da ideal entre as formadas a partir dos elementos III-V da tabela periódica e está entre as mais fáceis de serem crescidas [15].

Essa liga é formada pelos compostos binários AlAs e GaAs. Ambos possuem rede tipo zincoblende, com um átomo em (0,0,0) e outro em (1/4,1/4,1/4) do cubo unitário fcc não primitivo. Este cubo está ilustrado na figura 2.1 e contém quatro moléculas de GaAs ou AlAs em um volume A^3. A distância entre os vizinhos mais próximos é $3^{1/2}A/4 = r_0$, e tais ligações (Ga ou Al para quatro vizinhos As e As para quatro vizinhos Ga ou Al) são mutuamente separadas pelo ângulo de um tetraedro ($\phi =$ 109.47 graus) (figura 2.1)[1].

Na liga $Al_xGa_{1-x}As$ os átomos de Ga e Al se distribuem aleatoriamente nos sítios da rede ocupados por cátions, provocando flutuações estatísticas no potencial cristalino que implicam na existência de fenômenos na liga $Al_xGa_{1-x}As$ que não são encontrados em semicondutores binários. Três dos efeitos mais importantes são a dependência não linear do gap da banda de condução com a composição x da liga, o alargamento adicional dos estados eletrônicos provocados pela desordem, e a presença de processos de espalhamento peculiares a ligas (ligados a flutuações de potencial típicas de uma liga)[15].

Do ponto de vista de interpretação de experiências de fenômenos ultra-rápidos é de fundamental importância um bom conhecimento dos estados eletrônicos do material sob investigação.

2.2.1 Investigações dos estados eletrônicos da liga $Al_xGa_{1-x}As$

Para a liga $Al_xGa_{1-x}As$ existem várias investigações experimentais da estrutura dos níveis eletrônicos, além de vários cálculos teóricos dos estados eletrônicos da liga, que apresentam bom acordo com a experiência. As primeiras investigações experimentais da dependência composicional dos "gaps" diretos e indiretos da liga foram feitas por absorção[49][50][51][2], refletância[52], eletro-reflectância, [53], "Schottky barrier photoresponse" [54], e medidas de "Schottky barrier photovoltage" [55].

Um dos trabalhos mais interessantes é devido a Monemar[2]. Nesse trabalho é feito um estudo dos coeficientes de absorção (α) da liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ para várias frações molares, nas temperaturas de 4 K e 300 K. As amostras estudadas têm espessuras variando entre $1.5\mu - 4\mu$, permitindo medidas de α entre $5 \times 10^2 cm^{-1}$ e $5 \times 10^4 cm^{-1}$[2]. Os autores concluem nesse trabalho que o "absorption edge" para ligas de "gap" direto é bastante parecido com a forma do "absorption edge" para o GaAs, sendo a absorção

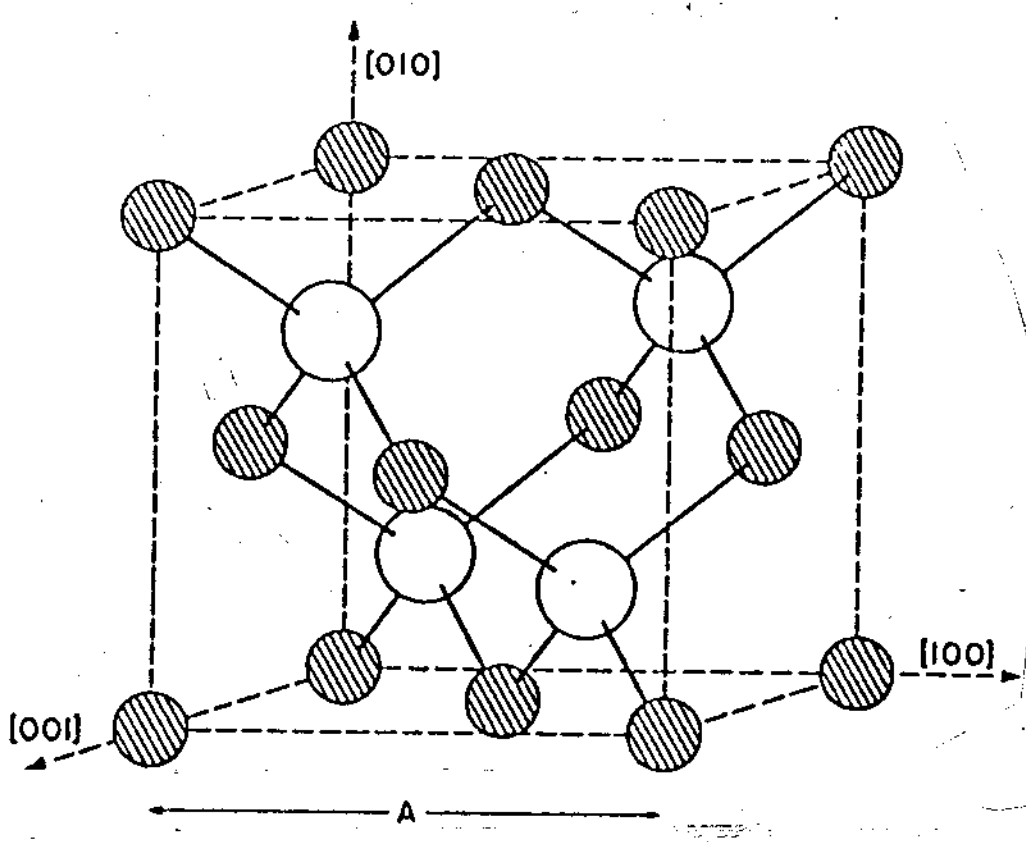

Figura 2.1: Estrutura da rede cristalina tipo Zincoblende [1]

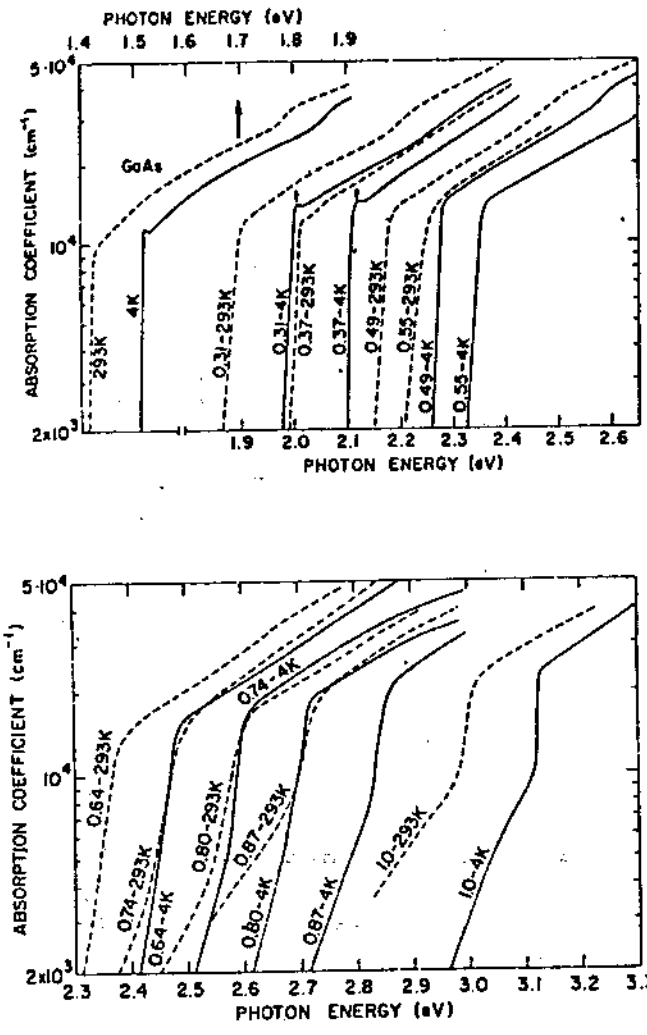

Figura 2.2: Coeficiente de Absorção da liga perto do "gap direto" Γ_V - Γ_C para temperaturas de 4 K e 300 K [2]

dominada pela interação elétron-buraco[2]. Para $x > 0.4$ o "edge" de absorção é menos bem definido, no sentido de que os autores não observam nenhuma estrutura ligada a estados discretos do éxciton. Para baixas temperaturas o espectro de absorção medido é bem fitado levando-se em conta a interação elétron-buraco. Para a região do 'gap' direto, a única diferença entre o "absortion edge" da liga e o "absorption edge" do GaAs é o alargamento maior apresentado pela liga, observado pelos autores na região abaixo do "gap fundamental" (E_0) na chamada "Urbach tail"[2]. Os autores medem um valor de α para a energia definida como "gap fundamental", E_0, como sendo igual a $10^4 cm^{-1}$.

Em um trabalho mais recente a estrutura dos níveis eletrônicos é investigada através de medidas de condutividade e coeficiente Hall para várias composições da liga $Al_xGa_{1-x}As$. As energias dos pontos Γ, X, e L são usadas então como parâmetros ajustáveis de modo a se ajustar às medidas experimentais[3]. Os autores sugerem a seguinte fórmula para a variação dos pontos críticos Γ, X, e L em função da composição(T= 300 K) (Figura 2.3 [3]):

$$E_0 = 1.425 + 1.155x + 0.37x^2 eV \quad (2.1)$$

$$E_L = 1.734 + 0.574x + 0.055x^2 eV \quad (2.2)$$

$$E_X = 1.911 + 0.005x + 0.245x^2 eV \quad (2.3)$$

Existem também trabalhos recentes de estudo da transmissão interna da liga para várias composições diferentes[4], (figura 2.4 e do estudo da fotoluminescência da liga $Al_xGa_{1-x}As$ para composições de Al entre 0% e 50%[5] (figura 2.2.1). O gap de energia é obtido a partir dos estudos de fotoluminescência somando-se a energia de ligação do exciton ao pico observado. Esta correção é cerca de 5 meV para GaAs puro, cerca de 8 meV para $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$ e é mais significante na região de "gap" indireto, onde a energia de ligação é, por exemplo para $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$, da ordem de 40 meV[5].

2.2.2 Cálculos teóricos dos estados eletrônicos

Existe um bom acordo entre experiência e teoria em relação ao cálculo dos níveis eletrônicos da liga. Descreveremos brevemente alguns dos cálculos existentes para a liga $Al_xGa_{1-x}As$. O nosso objetivo com esta discussão é aumentar a familiaridade com as propriedades eletrônicas da liga, além de ter em mente o acordo existente entre os cálculos teóricos disponíveis e os resultados experimentais.

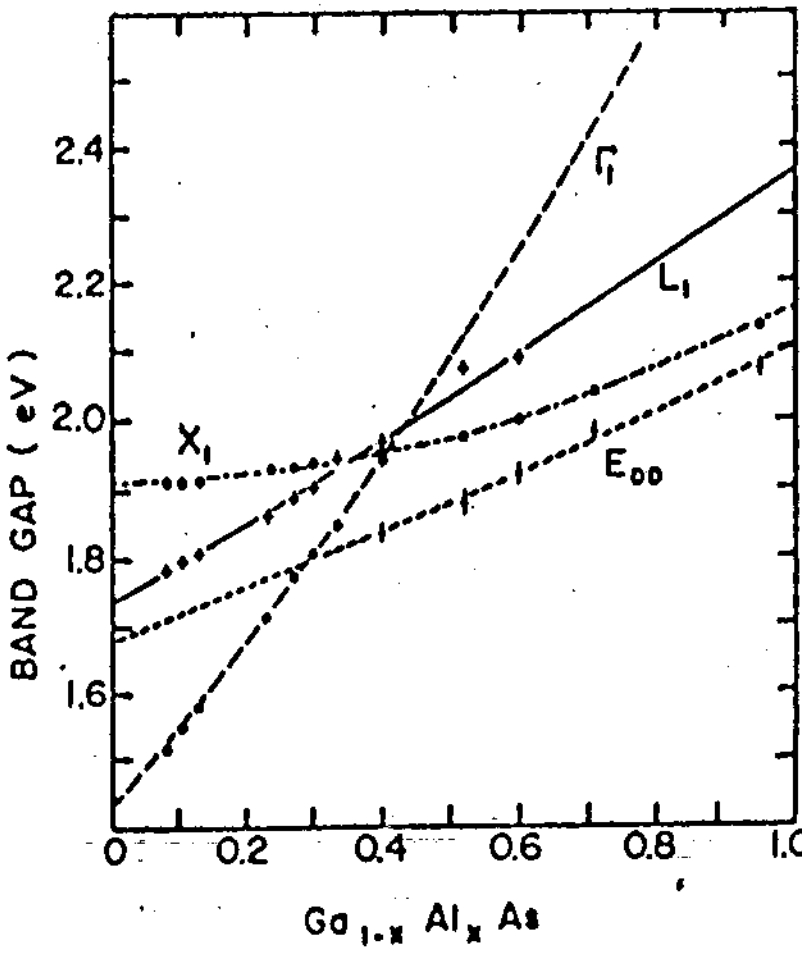

Figura 2.3: Variação da energia dos pontos críticos Γ, X, L, e dos estados de doadores profundos como função da composição da liga [3]

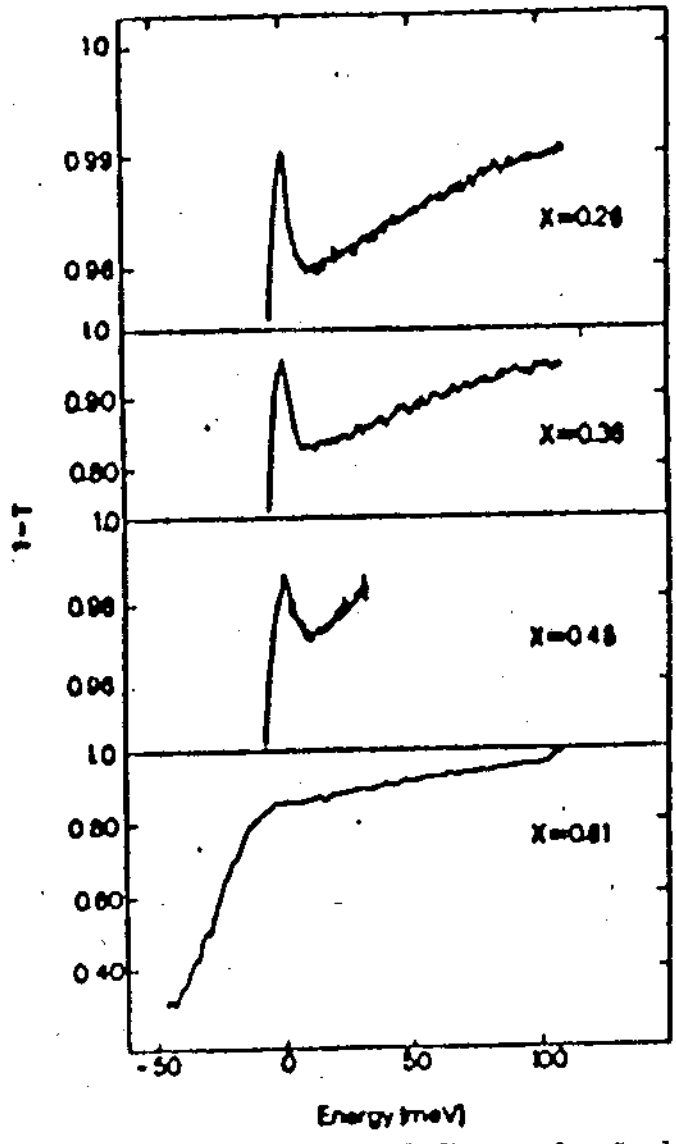

Figura 2.4: Transmitância interna da liga em função da composição [4]

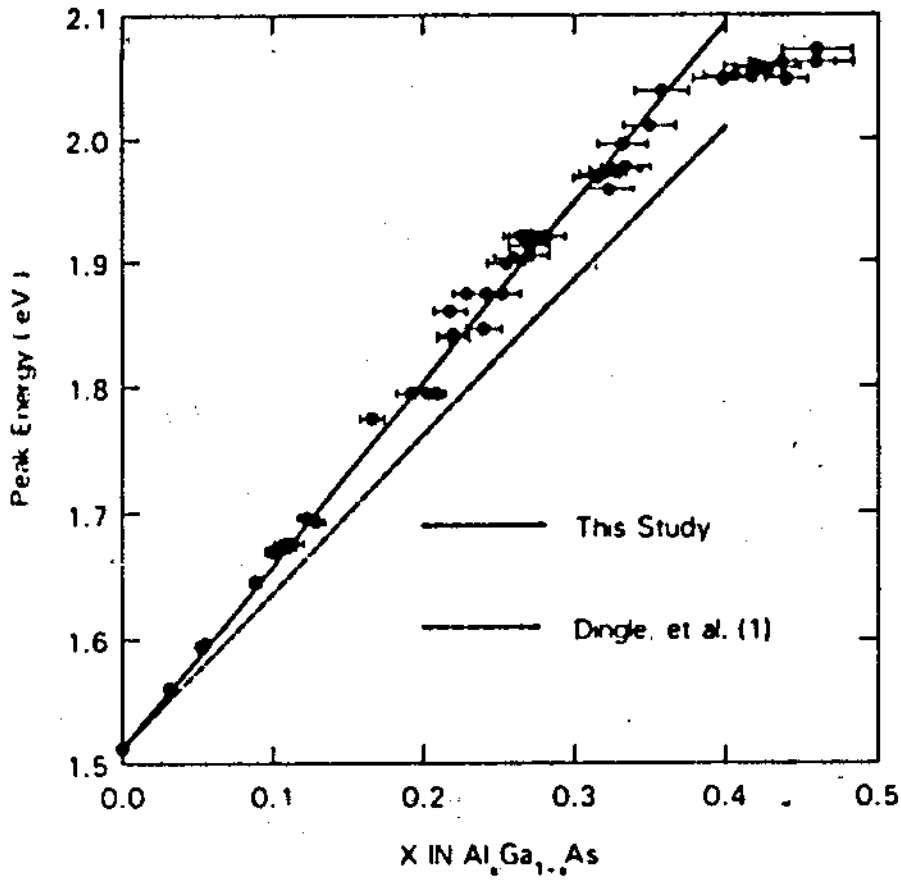

Figura 2.5: Medida de fotoluminescência em função da composição de Al [5]

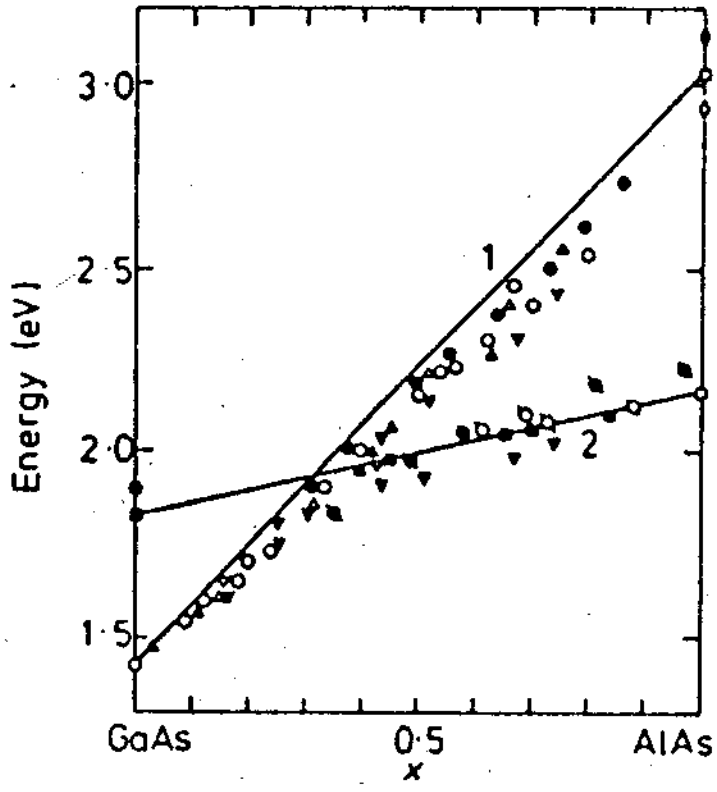

Figura 2.6: Cálculo das energias dos pontos Γ, e X, em função da composição da liga, usando-se o método VCA [6]

Uma das primeiras abordagens para esse problema se trata do método do cristal virtual (VCA)[6]. Este método trata uma liga como um cristal periódico perfeito com um potencial médio em cada sítio da sub-rede e não inclui em primeira ordem os efeitos de flutuações aperiódicas do potencial cristalino. Quando a parte aperiódica do potencial é suficientemente pequena, teoria de pertubação pode ser aplicada ao resultado VCA para levar em conta alguns efeitos induzidos por desordem. Na figura 2.6 vemos o resultado do cálculo dos níveis de energia dos pontos de simetria Γ, X, L, para várias composições da liga $Al_xGa_{1-x}As$ usando-se o método VCA.

No caso da aproximação VCA o hamiltoniano da liga pode ser escrito como[6]:

$$H_x = p^2/2m + V_{GaAs}(r) + x.(V_{AlAs}(r) - V_{GaAs}(r)) \tag{2.4}$$

V_{GaAs} e V_{AlAs} são os pseudopotenciais para os compostos binários puros. Na abordagem VCA o cátion é trocado por um potencial médio dos átomos de Ga e Al. O

hamiltoniano acima, e teoria de pertubação de primeira ordem, descrevem a variação com a composição dos "gaps" de energia direto e indireto.

Um aperfeiçoamento do método VCA consiste no método "coherent potential aproximation" (CPA)[56][57]. Este método é planejado de modo a interpolar detalhes da estrutura de bandas de ligas entre valores conhecidos para os constituintes binários. Os cálculos são ajustados de modo a fitar as informações experimentais disponíveis, ou cálculos teóricos mais sofisticados.

No caso da liga $Al_xGa_{1-x}As$ os cátions (no caso Al ou Ga) estão aleatoriamente distribuídos em cada uma das duas sub-redes fcc e cada um deles é ligado através de um tetraedro a quatro ânions de As que se encontram na outra sub-rede fcc (que se encontra deslocada de (1/4, 1/4, 1/4) em relação à primeira). O comprimento a é o comprimento da aresta do cubo. Claramente, o aspecto mais importante de desordem nessa liga é a diferença entre as ligações AlAs e GaAs[7]. Esta desordem é tratada no método CPA a partir de um modelo "tight-binding" conhecido como "modelo do orbital de ligação" ("bond orbital model", BOM). A maior vantagem da base tipo BOM sobre outras "tight binding basis" é que os elementos de matriz nesse cálculo se dividem naturalmente entre termos diagonais grandes e termos fora da diagonal pequenos[7].

Como o hamiltoniano da liga não é periódico, também não são periódicos os elementos de matriz expressos nas bases "ligante" e "antiligante"[56]. O modelo mais simples para uma liga assume que o único elemento de desordem reside nos elementos de matriz diagonais da ligação E_A e E_B[57].

Os estados eletrônicos são obtidos então a partir do hamiltoniano:

$$H_{alloy} = < H > + \sum_i V_i \tag{2.5}$$

Onde V_i é dado por:

$$V_i = \sum_{j=1}^{4} |j > (D_j - < D >) < j,| \tag{2.6}$$

D_j toma a forma de D_A se um átomo A é localizado em j, D_B se um átomo B se encontra em j, e $< D >$ é o parâmetro da energia de ligação obtido da aproximação VCA. O hamiltoniano $< H >$ é o hamiltoniano obtido da aproximação do cristal virtual. Portanto, o mecanismo de espalhamento por liga nesse modelo é devido às diferenças das energias de ligação "ligante" e "anti-ligante" ao longo do cristal[57].

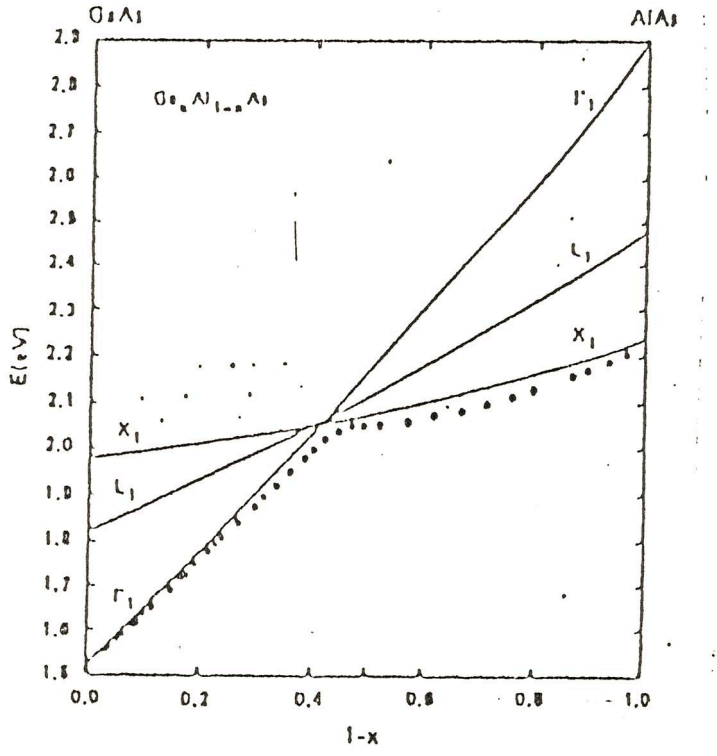

Figura 2.7: Cálculo das energias dos pontos Γ, X, e L da banda de condução, usando-se o método CPA[7].

Na figura 2.7 vemos um resultado do cálculo das energias dos pontos críticos Γ, X, e L em função da composição de Al da liga usando-se o método CPA[57].

2.3 Processos de espalhamento

Uma vez conhecidas as energias dos diversos estados eletrônicos, podemos passar à análise dos diversos mecanismos de espalhamento ao qual estão sujeitos portadores em estados eletrônicos excitados em uma liga semicondutora. Em particular, colocaremos ênfase nos aspectos que predominam na liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$[10][17][12][11][18][23][24][25]. Tais estudos se aplicam, por exemplo, aos processos que ocorrem após excitação de um semicondutor por um pulso laser. A absorção de fótons de energia maiores do que o "gap" em um semicondutor, induz a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução; cada fóton absorvido tem comprimento de

onda muito maior do que a constante de rede de um sólido e portanto tem vetor de onda que é desprezível na escala da zona de Brillouin. As transições óticas em primeira ordem, devem deixar o vetor de onda de um elétron essencialmente inalterado. Os portadores resultantes desse processo possuem excessos de energia, de acordo com a energia dos fótons e a massa dos portadores[47]. Estes "portadores quentes" se relaxarão rapidamente dentro das bandas de valência e condução através de vários processos colisionais entre si e com as demais excitações elementares presentes no material[58].

2.3.1 Principais mecanismos de espalhamento

De forma geral, as transições eletrônicas de interesse no transporte de portadores quentes em semicondutores podem ser classificadas como intravales, quando os estados iniciais e finais dos elétrons se encontram no mesmo vale, ou transições intervales, quando os estados iniciais e finais se encontram em vales diferentes. No caso de buracos as transições são chamadas de forma correspondente intrabanda ou interbandas. As fontes de espalhamento mais importantes que determinam essas transições são os fônons, impurezas e outros elétrons [59][60].

As interações dos fônons com os portadores de carga podem ser devidas às deformações do cristal perfeito, ou às forças eletrostáticas produzidas pelas ondas de polarização que acompanham os fônons. O primeiro tipo de mecanismo, típico de semicondutores covalentes, é chamado potencial de deformação, tanto para fônons acústicos como para fônons óticos. O segundo tipo de mecanismo, típico de materiais polares, é chamado de interação piezoelétrica quando se trata de fônons acústicos e interação polar, no caso de fônons óticos. Freqüentemente, o nome de piezoelétrico ou polar é dado diretamente ao fônon envolvido. Então, nós falamos de fônons piezoelétricos, fônons óticos polares assim como de "fônons intervales"[59].

No caso de impurezas, estas podem ser neutras ou ionizadas. No último caso a interação é do tipo de Coulomb, enquanto para impurezas neutras a interação é de alcance bem menor, sendo o efeito em geral bem mais fraco. Já o efeito das colisões portador-portador, este é em geral limitado à relaxação de momento dos portadores, e muito difícil de ser tratado em teorias de transporte. Como a seção de choque de Coulomb decresce rapidamente à medida que a transferência de momento Δk aumenta, o espalhamento pelo campo de Coulomb de impurezas ionizadas e de outros elétrons são em geral considerados apenas para transições intravales, sendo desconsiderado para espalhamento intervales, devido ao Δk grande envolvido nestas transições[59].

A seguir listamos os principais processos de espalhamento aos quais estão sujeitos portadores fotoexcitados em ligas semicondutoras.

- Espalhamento intravale por fônons acústicos devido ao potencial de deformação
- Espalhamento intravale devido a fônons piezoelétricos
- Espalhamento intravale devido ao potencial de deformação associado a fônons óticos
- Espalhamento intravale causado pelas ondas de polarização associadas a fônons óticos polares
- Espalhamento intervales devido a fônons
- Espalhamento devido às impurezas ionizadas
- Espahamento devido às impurezas neutras
- Espalhamento devido a outros elétrons
- Espalhamento intravale devido às flutuações de potencial presentes numa liga
- Espalhamento intervales devido às flutuações de potencial presentes numa liga

Uma vez excitados na banda de condução, considerando a aproximação de bandas de energia e de elétrons independentes, os elétrons são sujeitos a estes vários mecanismos de espalhamento de seu estado inicial. Na maioria dos materiais de interesse, a mobilidade é alta, indicando que a interação dos portadores com os fônons, por exemplo, pode ser tratada por teoria de perturbação[61]. Um portador em um estado com vetor de onda k pode fazer uma transição para um estado caracterizado por um vetor de onda k', por exemplo, por emissão ou absorção de fônons. Então, após uma transição envolvendo um fônon de vetor de onda q o portador se encontra em um estado caracterizado por $k' = k \pm q$, onde o número de fônons no modo da rede caracterizado por q, se torna $N_q \pm 1$, onde, em ambos os casos, o sinal de mais indica absorção de fônons e o sinal de menos emissão.

A probabilidade de transição para o espalhamento de um portador que se encontre em um estado de vetor de onda k, para um estado k', devido à perturbação de seu estado por um potencial externo V(r) independente do tempo é dado pela regra de

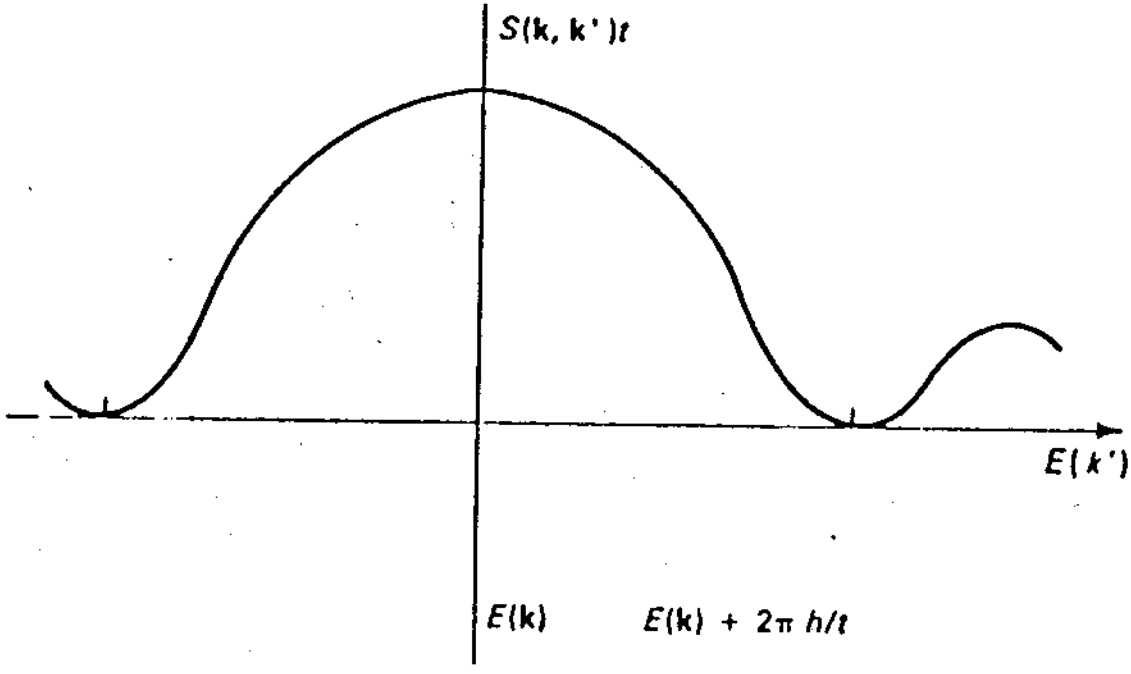

Figura 2.8: Probabilidade de Transição de um estado com energia E(k) para um estado com energia E(k') para um dado tempo t [8]

ouro de Fermi. Seguindo Hess[8], a probabilidade por unidade de tempo ($S(k,k')$) de que a interação considerada cause uma transição é dada por:

$$S(k,k') = \int \Psi^*_{k'} V(r) \Psi_k dr \frac{[sen(E(k') - E(k))t/(2\hbar)]}{(E(k') - E(k))t^{1/2}/2} \tag{2.7}$$

A função entre parênteses contém a dependência temporal da probabilidade de transição e é mostrada na figura 2.8.

Se o tempo livre entre transições é grande o suficiente, como é o caso nos materiais de interesse que apresentem alta mobilidade, a função $\frac{[sen(E(k')-E(k))t/2\hbar]}{(E(k')-E(k))t^{1/2}/2}$ pode ser substituída pela função $\delta(E(k) - E(k'))$. Ou seja, como podemos ver da Figura 2.8, para tempos suficientemente grandes a função $S(k,k')$ fica mais e mais concentrada perto de $E(k)$. Isto significa que a energia deve ser conservada no caso de um potencial que não dependa do tempo. É interessante analisar situações especiais para o potencial V(r) (seguindo Hess[8]):

a)No caso em que V(r) seja uma constante no espaço, o elemento de matriz é dado por:

$$\frac{constante}{Vol.} \int_{Vol} (e^{-ik'r} e^{ikr} dr) \tag{2.8}$$

A integração é feita sobre o volume do cristal. Na maioria dos casos práticos esse volume será bem maior do que o comprimento λ de de Broglie do elétron, que é da ordem de 100 $\AA$ em um semicondutor típico[8]. Isso significa que a integral acima será próxima de zero, pois as funções seno e cosseno às quais o expoente e^{iKr} é equivalente passam por valores negativos e positivos no volume cristalino. Existe apenas uma exceção: o caso em que K=K', para o qual a integral é igual ao volume cristalino. O elemento de matriz neste caso é igual a (constante. $\delta(k,k')$). Portanto, para elétrons sujeitos a um potencial independente do tempo e constante no espaço, há conservação de momento, i. e., elétrons livres em um potencial constante não mudam seu momento.

b) No caso de um potencial com uma dependência espacial qualquer, devemos expandir este potencial em termos de suas componentes de Fourier:

$$V(r) = \sum_q V_q . e^{iqr} \tag{2.9}$$

neste caso o elemento de matriz fica:

$$H_{k,k'} = \sum_q V_q/Vol. \int_{Vol.} e^{i(k-k'+q)r} dr H_{k,k'} = \sum_q V_q \delta_{k'-k,q} \tag{2.10}$$

Um potencial estático com o qual se encontra em contato um portador que tenha momento k, pode, portanto, fornecer momento ao portador de acordo com suas componentes de Fourier, V_q. Assim o elemento de matriz toma conta da conservação de momento. No caso de um potencial dependente do tempo harmonicamente, $V(r,t) = V(r).(e^{-iwt} + e^{iwt})$, para t tendendo a infinito, obtemos a seguinte probabilidade de transição:

$$S(k,k') = \frac{2\pi}{\hbar}(\sum_q V_q \delta_{k'-k,q})[\delta(E(k) - E(k') - \hbar\omega) + \delta(E(k) - E(k') + \hbar\omega)] \tag{2.11}$$

Neste caso as funções δ levam em conta a conservação de energia e momento. Para um potencial perturbador dependente harmonicamente do tempo, o sistema pode ganhar ou perder energia correspondendo à emissão ou absorção de excitações elementares.

De uma forma geral, o quadrado do elemento de matriz para o espalhamento de um estado k para um estado k' pode ser sumarizado como[59]:

$$H'^2 = A.V(q).G(k,k') \tag{2.12}$$

onde A é uma constante de acoplamento apropriada, V(q) contém a dependência em q do coeficiente de Fourier do potencial de interação e G(k,k') é um fator de "overlap" entre as partes periódicas dos estados de Bloch iniciais e finais :

$$G(k,k') = (\int u_k(r) u_{k'}(r') dr')^2 \tag{2.13}$$

A dependência das probabilidades de transição em q é devida à natureza do espalhamento e é a mesma para elétrons e buracos nos vales central ou periféricos. A Tabela 2.2 resume as expressões para $AV(q)$ para diferentes mecanismos de espalhamento de interesse, sem distinguir entre elétrons e buracos e portanto sem entrar em detalhes sobre a forma das bandas ou número de vales envolvidos[59].

O fator de overlap é igual a $\delta(k,k')$ no caso de ondas planas ou para funções de onda formadas com estados tipo s (quando a integral é feita sobre o volume inteiro do cristal, em vez de $\delta(k,k')$, obtemos (volume $\delta(k,k')$). Quando simetrias mais baixas são envolvidas nas funções de Bloch, um fator de overlap menor do que 1 é obtido e que depende principalmente do ângulo θ entre os estados iniciais e finais k e k'[40].

Se considerarmos agora estados do gás inteiro de elétrons e fônons, a probabilidade por unidade de tempo de um portador ser espalhado de um estado com vetor de onda k para um estado final qualquer com vetor de onda k' é dada por[61]:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_q (2\pi/\hbar)[|k+q, N_q-1|H'|k, N_q|]^2\delta(E_{k+q}-E_k)+|(K-q, N_q-1|H'|k, N_q|^2\delta(E_{k-q}-E_k)| \tag{2.14}$$

O primeiro termo é a probabilidade de transição devido a absorção de fônons, e o segundo termo devido à emissão de fônons; N_q indica o número médio de fônons no estado com vetor de onda q. No caso, estamos considerando materiais não degenerados, e, não são consideradas limitações devido ao princípio de Pauli. Para superfícies de energia esféricas e uma massa efetiva dos portadores m, o argumento da função δ é dado por:

$$E_{k+q} - E_k = \frac{\hbar^2(2kq + q^2)}{2m} - \hbar w_q \tag{2.15}$$

Já a soma sobre os vetores de onda q dos estados finais que aparece na equação 2.14 pode ser convenientemente transformada numa integração sobre as coordenadas esféricas q, θ, ϕ, com a direção k tomada como eixo z. Para esse propósito consideramos uma esfera no espaço q com raio q_0, de modo que a esfera contenha um número correto de modos normais; então a somatória sobre q fica[61]:

$$\sum_q = \int_0^{q_0}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{V}{2\pi^3} F(q) q^2 sen(\theta) d\theta d\phi dq \tag{2.16}$$

onde V é o volume do cristal.

Se substituirmos as equações 2.15 e 2.16 na equação 2.14 para a taxa de transição e considerarmos a relação de dispersão entre w_q e q para os modos de vibração acústicos, obtemos a taxa de espalhamento dos portadores devido à interação com os fonôns acústicos[61]:

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{mV}{2\pi\hbar^3 k}\left[\int_0^{k_{max}} |(k+q|H'|k)^2 q dq + \int_0^{k_{min}} (|k-q|H'|K|)^2 q dq\right] \tag{2.17}$$

No caso, falta-nos ainda determinar o elemento de matriz $|k \pm q|H'|k|$ para determinarmos a taxa de transição. Esse elemento depende do tipo de interação específica

sob consideração. Antes de prosseguirmos nesta "derivação" é conveniente distinguir os diversos mecanismos de espalhamento elétron-fônon em um semicondutor e introduzir o conceito de potencial de deformação.

Os mecanismos de espalhamento por fônons em um semicondutor podem ser separados em dois grupos: os mecanismos que são induzidos por deformações da rede (potencial de deformação acústico, potencial de deformação ótico, potencial intervales) e mecanismos induzidos pelas ondas de polarização que acompanham um fônon polar, seja ele acústico ou ótico. Na tabela 2.1 vemos os valores conhecidos para os diversos potenciais de deformação na liga [15].

O conceito de potencial de deformação é introduzido quando analisamos o espalhamento induzido por deformações da rede. Se consideramos que as posições dos extremos das bandas de valência e condução em semicondutores dependem do espaçamento da rede e que o espaçamento relativo entre átomos do cristal mudam enquanto eles vibram, o mínimo e o máximo da banda de valência mudam de um ponto a outro da rede. Por exemplo, quando um elétron de energia E e estado k, em uma banda cujo mínimo é E_c, encontra uma descontinuidade no mínimo da banda de condução, tem sua função de onda modificada, e essa descontinuidade pode ser encarada como uma divisão da função de onda eletrônica numa parte refletida e numa parte transmitida. Ou seja, existe uma probabilidade finita do elétron ser refletido por causa das vibrações da rede.

Podemos nos valer do teorema do potencial deformação enunciado por Bardeen e Shockley na década de 50 para determinar o valor da perturbação provocada pelas vibrações da rede[62]. Esse teorema diz o seguinte: Assumamos que seja aplicada uma tensão homogênea $S_{\mu\nu}(\mathrm{r})$ a um cristal semicondutor, a tensão causará um deslocamento $\delta V(r)$ no potencial efetivo dos "estados de um elétron". Em primeira ordem nós podemos escrever[63]:

$$H' = \delta V(r) = \delta V^{\mu\nu}(r) S_{\mu\nu} \tag{2.18}$$

Esta tensão causará um desvio na energia de um elétron $E_{k,n}$ da quantidade seguinte:

$$\delta E_{K,n} = < k,n|H'|k,n > = D_{\mu\nu}(k,n) S_{\mu\nu} \tag{2.19}$$

onde D é o parâmetro de deformação para o estado (k,n) ($D_{\mu\nu} = < k,n|\delta V^{\mu\nu}|k,n >$).

Kahn e Allen[63] consideram o conceito de potencial de deformação um "conceito útil" (que segundo os mesmos não recebe a devida atenção por parecer muito óbvio),

Parâmetro	GaAs	AlAs	AlGaAs
Banda de valência (eV):			
a	2.7	2.6	2.7 - 0.1 x
b	-1.7	-1.5	-1.7 +0.2 x
c	-4.55	-3.4	-4.55 + 1.15 x
Deformação acústico (eV):	6.7	5.5	6.7 - 1.2 x
Deformação fenomenológico (eV):	3.6	2.9	3.6 - 0.7 x
Deformação ótico (eV):	3.6	2.9	3.6 - 0.7 x
Deformação intravale (eV):			
Γ valley	6.8	6.3	6.8 - 0.5 x
X valley	-2.5	-2.3	-2.5 + 0.2 x
L valley	0.23	0.55	0.23 + 0.32 x
Deformação intervales (eV/cm):			
$D_{\Gamma-X}$	$(0.5-1.1)\times 10^9$	?	?
$D_{\Gamma-L}$	$(0.15-1.0)\times 10^9$	?	?
D_{X-L}	$(0.34-1.1)\times 10^9$	?	?
D_{X-X}	$(0.27-1.1)\times 10^9$	1.47×10^9	?
D_{L-L}	1×10^9	?	?

Tabela 2.1: Dados disponíveis para as constantes de potencial de deformação para o GaAs, AlAs, e AlGaAs [15]

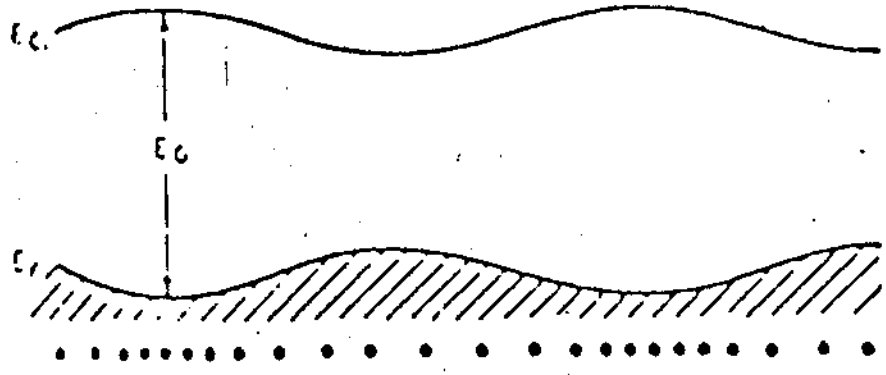

Figura 2.9: Desvios dos extremos das bandas de valência e condução de um semicondutor induzidos por vibrações da rede cristalina

a saber, que o elemento de matriz elétron-fônon é diretamente relacionado ao deslocamento de energia dos níveis eletrônicos relevantes quando sujeitos à uma deformação de mesma simetria do fônon em questão[63].

A idéia que se tem atualmente sobre o teorema do potencial de deformação não é tão simples em geral como a idéia original de Bardeen-Shockley, mas ainda é uma idéia simples, que inclusive se reduz à versão original nos extremos da banda de um semicondutor[63][64]. A idéia central é que o elemento de matriz é praticamente igual ao obtido ao se substituir H'(r) pelo desvio do extremo da banda que seria produzido por uma deformação homogênea da rede perfeita de magnitude igual à deformação local em r produzida pelo modo q. Ou seja, um fônon "monocromático congelado" de momento q, definido pelos deslocamentos dos átomos da rede ($u_l = u(q)e^{ikR}$) induz uma variação do hamiltoniano eletrônico cujo elemento de matriz entre estados não perturbados governa a interação elétron-fônon. Como os deslocamentos são pequenos,

Processo de Espalhamento	Elementos de matriz
Potencial de deformação acústico	$\frac{E_1 \hbar q}{2\rho V u}(N_q + 1/2 \pm 1/2)$
Espalhamento piezoelétrico acústico	$(\hbar e^2 p)/(2\rho V u \epsilon^2 q)(N_q + 1/2 \pm 1/2)$
Espalhamento não polar ótico	$(D_t k)^2 \hbar^2)/2\rho V k \theta_{op}(N_q + 1/2 \pm 1/2)$
Polar ótico	$(2\pi e^2 k w_{op})/(V q^2)(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon})(N_q + 1/2 \pm 1/2)$
Intervales	$(D_{ij}^2 \hbar^2)/(2\rho V k w_{ij})(N_q + 1/2 \pm 1/2)$
Impurezas Ionizadas	$(N Z^2 e^4)/(V \epsilon^2 (q^2 - \lambda^{-2})^2$
Intravale por "alloy"	$\frac{3\pi^2 x(1-x)\Delta U^2}{16N}$
Intervales por "alloy" (Taxa)	$\frac{22^{1/2}\pi\hbar^4}{a(x)^3 x(1-x)(V_{alloy})^2 m_x^{3/2}} \Delta_{\Gamma-X}^{1/2}$
Impurezas Neutras	$(20\pi N \hbar^4 a_1)/(V m^2 k)$

Tabela 2.2: Principais elementos de matriz para o espalhamento de portadores foto-excitados na banda de condução de uma liga semicondutora

os desvios são tratados em termos lineares na deformação[62][63].

A seguir discutiremos sobre os diversos mecanismos de espalhamento de portadores presentes numa liga e usaremos o conceito introduzido acima para tratar os espalhamentos por potencial de deformação ótico, acústico e intervales.

2.3.2 Espalhamento acústico

O elemento de matriz quadrado usado para o espalhamento acústico é dado na Tabela 2.2[61]. E_1 é parâmetro de potencial de deformação acústico, q o vetor de onda do fônon, V o volume do cristal, ρ a densidade do cristal, N_q a função de distribuição de Bose-Einstein, os sinais $\pm$ se referem aos processos de emissão e absorção respectivamente, e, u é a velocidade das ondas sonoras longitudinais, desde que no caso esférico apenas as ondas longitudinais interagem com os elétrons[65]. Se o mesmo

elemento de matriz for usado em casos mais complicados u deve ser considerada uma velocidade do som efetiva, que leva em conta a possibilidade dos elétrons interagirem também com fônons acústicos transversais[59].

Num modelo simples de bandas parabólicas a conservação de momento e energia implicam :

$$k' = (\hbar^2 k^2)/(2m) \pm \hbar q u \tag{2.20}$$

Podemos resolver a equação acima para q obtendo:

$$q = \pm 2(K cos(\theta) - mu/\hbar) \tag{2.21}$$

θ é o ângulo entre k' e k. O valor máximo de transferência de momento q é obtido para absorção com retroespalhamento (cos(θ)=-1) e é dado por :

$$Q_{max} = 2k + 2mu/\hbar \tag{2.22}$$

Se o espalhamento fosse elástico, retroespalhamento envolveria uma transferência de momento máximo $q_{max} = 2K$, portanto o segundo termo na equação acima é devido à energia do fônon envolvido na transição[59]. A contribuição relativa deste acréscimo é da ordem de u/v^2, onde v é a velocidade dos elétrons que em geral é bem maior do que u[59]. Portanto, a transferência de momento máxima envolvida em tais transições é bem próxima de 2K[59]. A transferência máxima de energia devido a colisões com fônons acústicos é:

$$\hbar q_{max} = 2\hbar K u = 2mvu \tag{2.23}$$

essa contribuição é em geral bem menor do que a energia dos elétrons ($mV^2/2$). Assim, o processo acústico é considerado freqüentemente um processo elástico[65].

Na situação em que a energia térmica é muito maior do que a energia dos fônons acústicos envolvidos na transição, vale o teorema da equipartição da energia para a população de fônons acústicos (esta aproximação deixa de ser válida para temperaturas muito baixas). Nesse caso considerando-se o espalhamento elástico e o teorema da equipartição de energia, o espalhamento acústico torna-se isotrópico: qualquer estado k' na "esfera de energia constante" tem a mesma probabilidade de ocorrência independente do ângulo formado com o estado inicial K[65]. Nesse caso, em cada evento de espalhamento o momento do elétron é completamente perdido [65].

Da condição $cos\Theta \leq 1$ os limites de variação do vetor de onda q envolvidos em uma transição podem ser obtidos. Esses limites são diferentes se um elétron é mais

lento ou mais rápido que o som. Para elétrons lentos não é possível emitir fônons acústicos e os valores de q absorvidos se situam entre[59]:

$$q_1 = 2(mu/\hbar - K) \tag{2.24}$$

$$q_2 = 2(mu/\hbar + K) \tag{2.25}$$

Para elétrons mais rápidos do que o som não há q mínimo envolvido nas transições, porém os valores de q máximo são para os processos de absorção e emissão de fônons, respectivamente, os seguintes[59]:

$$q_a = 2(K + mu/\hbar) \tag{2.26}$$

$$q_e = 2(K - mu/\hbar) \tag{2.27}$$

Enfim, considerando o limite em que o teorema da equipartição vale para os osciladores da rede (segundo Conwell[61] isso é verdade para a maioria dos materiais acima de 20 K), a taxa de espalhamento devido ao potencial de deformação acústico é dada por[61]:

$$\frac{1}{\tau_{ac}} = \frac{2^{1/2} E_1^{1/2} m^{3/2} kT E^{1/2}}{\hbar^4 c_l} \tag{2.28}$$

onde c_l é uma constante elástica longitudinal média, E_1 é o parâmetro de potencial de deformação acústico, m a massa efetiva do portador e E a sua energia[59].

2.3.3 Espalhamento acústico com interação piezoelétrica

Todas as considerações da seção prévia sobre a natureza elástica do espalhamento acústico, a aproximação da equipartição da energia e as regras de seleção para os momentos dos fônons envolvidos em transições acústicas via potencial de deformação são baseadas na conservação de momento e energia e são, portanto, independentes do tipo de mecanismo da interação. Essas considerações valem também, portanto, para interações de elétrons com fônons piezoelétricos.

O elemento de matriz quadrado do espalhamento piezoelétrico acústico é dado na tabela 2.2 [59]; p é o componente apropriado do tensor piezoelétrico e ϵ a constante dielétrica estática do cristal e u a velocidade das ondas sonoras longitudinais[59].

A taxa de espalhamento devido às vibrações acústicas piezoelétricas, no limite do teorema da equipartição para os modos acústicos, como derivado por Conwell[66] é dada por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m^{1/2}e^2kT}{2^{3/2}\pi\hbar^2E^{1/2}} < \frac{p^2}{k^2c_l} > \tag{2.29}$$

onde c_l é uma constante elástica longitudinal média, E é a energia dos portadores e p é a componente apropriada do tensor piezoelétrico. É interessante notar que a natureza eletrostática desse mecanismo leva a uma eficiência de espalhamento que decresce com o aumento da energia dos portadores, de modo que sua importância no caso de elétrons quentes é em geral limitada, e esse espalhamento deve ser sempre acompanhado no caso de elétrons quentes pelo espalhamento por fônons acústicos via potencial de deformação.

2.3.4 Espalhamento por fonons óticos via potencial de deformação

O Hamiltoniano de perturbação usado para espalhamento via potencial de deformação por fônons óticos é uma generalização daquele para o caso de fônons acústicos e o elemento de matriz quadrado calculado em ordem zero nos vetores de onda dos fônons é dado na tabela 2.2 [59][61]. A taxa de transição nesse caso é obtida de forma análoga às etapas que levaram à equação 2.17 (D_tk sendo uma constante de interação e k um vetor de onda da rede recíproca),(D_tk) representa o potencial de deformação ótico (no caso acústico esta parte do elemento de matriz era E_1q), e ω_{op} a freqüência equivalente dos fônons óticos, que é assumida constante, já que as curvas de dispersão para esses fônons são praticamente constantes para os vetores de onda envolvidos em transições intravales. Não existe dependência angular e o espalhamento é portanto isotrópico [59].

Para esse caso a taxa de espalhamento do estado inicial por unidade de tempo é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{op}} = \frac{D_tK^2m^{3/2}}{2^{1/2}\pi\hbar^3\rho\omega_0}[N_q(E+\hbar\omega_0)^{1/2} + (N_q+1)(E-\hbar\omega_0)^{1/2}] \tag{2.30}$$

onde m é a massa efetiva dos portadores, D_t é o potencial de deformação ótico e K é um vetor da rede recíproca, ρ é a densidade do cristal, ω_0 é a freqüência do fônon

ótico envolvido na transição, N_q é o número de ocupação para fônons com freqüência ω.

Embora o elemento de matriz ótico seja parecido com o elemento de matriz acústico, sua origem é bastante diferente devido ao fato de que no caso de fônons óticos as duas sub-redes do cristal vibram uma contra a outra. Essa situação é diferente da mudança de volume que ocorre no caso acústico. Como conseqüência, espalhamento por fônons óticos é sensitivo à simetria da região particular da estrutura de bandas na qual o elétron é espalhado. Acontece, então, que se elétrons são espalhados próximos ao mínimo em Γ (o mesmo sendo verdadeiro para o mínimo em X) e se a função de onda tem simetria esférica, o elemento de matriz desse tipo de espalhamento se anula, isto é, espalhamento por potencial de deformação ótico é proibido. Este é o caso do mínimo da banda de condução do GaAs e do AlGaAs e é a razão para a alta mobilidade do GaAs[8][67].

2.3.5 Espalhamento por fônons óticos via interação polar

Em cristais polares a polarização resultante das vibrações dos modos óticos LO originam uma interação dos portadores com os fônons, ou espalhamento dos portadores pelos fônons, conhecido como ótico polar[59]. Em geral se espera que esse mecanismo seja mais forte que o espalhamento, devido ao potencial de deformação ótico, apesar de que para portadores com alta energia a importância da interação polar diminua[61]. O elemento de matriz é dado na tabela 2.2, onde ϵ_0 e ϵ_∞ são as constantes dielétricas a baixa e alta freqüência respectivamente.

Para materiais com alta concentração de portadores o elemento de matriz deve ser modificado para levar em conta o efeito de "screening", que reduz a interação dos portadores com a polarização associada aos fônons LO[20].

O espalhamento polar advém das polaridades de dois átomos diferentes em compostos III-V. O deslocamento, como ilustrado na figura 2.10, resulta em um campo macroscópico que pode espalhar elétrons. Como o potencial é de longo alcance, o elemento de matriz quadrado possui um fator de Coulomb $(1/k^2)$, o que indica que o espalhamento acontece preferencialmente em pequenos ângulos (k próximo de k'). Desta dependência podemos induzir que a interação polar não contribui significantemente para transições intervales, devido ao grande momento k envolvido em tais transições. O cristal polar indica claramente que o elétron não é mais uma entidade singular, mas deve ser considerado em conjunto com a rede cristalina[8].

A probabilidade por unidade de tempo de um portador ser espalhado de seu estado k por interação polar ótica pode ser calculada de forma análoga ao caso não-polar.

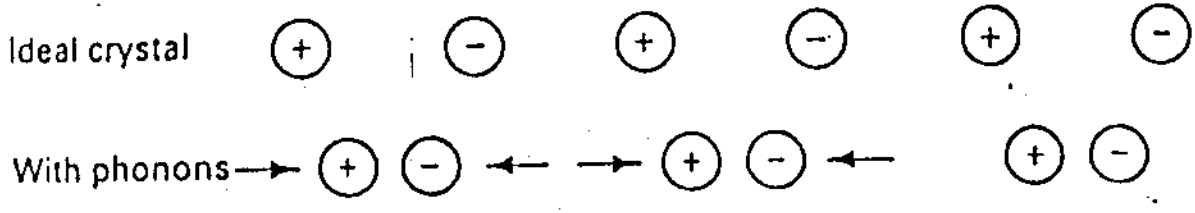

Figura 2.10: Oscilação dos dois átomos diferentes em um cristal polar dando origem à um campo elétrico macroscópico que espalha portadores carregados [8]

A taxa de transição resultante é[66]:

$$\frac{1}{\tau_{po}} = \frac{2eE_0}{(2mE)^{1/2}}[N_q sinh^{-1}(e/\hbar W_l)^{1/2} + (N_q+1)sinh^{-1}((E-\hbar W_l)/\hbar W_l)^{1/2}] \quad (2.31)$$

A natureza da interação é tal que o espalhamento na direção da interação é favorecido, de modo que esse mecanismo é fortemente anisotrópico[61]. O tratamento desse espalhamento é novamente simplificado pela constância da energia do fônon envolvido na transição. À medida que aumenta a energia dos portadores, a taxa de espalhamento total para esse mecanismo decresce devido à natureza eletrostática da interação.

2.3.6 Espalhamento por fônons intervales

Transições eletrônicas entre estados, entre dois vales equivalentes podem ser induzidas tanto por fônons acústicos, quanto óticos, ou flutuações de potencial presentes na rede de uma liga. O vetor de onda q envolvido na transição tem comprimento de onda próximo da diferença entre os vetores de onda dos mínimos envolvidos. Essa diferença é usualmente da ordem da fronteira da zona de Brillouin. Dados esses dois vales, o elemento de matriz é essencialmente independente da localização dos estados iniciais e finais nos respectivos vales, e ω, a freqüência do fônon envolvido na transição, é praticamente constante como no caso do espalhamento ótico intravales[31]. Dessa forma espalhamento intervales é geralmente tratado da mesma forma que espalhamento intravales por fônons óticos via potencial de deformação. A constante D_{ij} é uma constante que representa o acoplamento entre os vales i e j, induzido por um fônon de energia w_{ij}.

Consideremos o caso de um portador inicialmente no vale i, no extremo da banda, sendo espalhado para o vale j. Este pode ser um vale equivalente a i ou um vale não equivalente com um mínimo de energia ΔE_j do extremo da banda. O elemento de matriz para esse processo de espalhamento pode ser escrito de forma análoga ao elemento de matriz para o espalhamento via potencial de deformação ótico intravale, com Dt substituído por D_{ij}, uma constante de interação conveniente para o espalhamento do vale i para o vale j, e ω_0 substituído por ω_{ij}, a freqüência angular apropriada para este processo[61]. A taxa de transição é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{iv}} = \sum_j \frac{D_{ij}^2 (m_x m_y m_z)^{1/2}}{2^{1/2}\pi(\hbar)^3 \rho w_{ij}} [N_q(E - \Delta E_j + \hbar w_{ij})^{1/2} + (N_q + 1)(E - \Delta E_j - \hbar w_{ij})^{1/2}] \tag{2.32}$$

onde m_i é a massa efetiva dos vales finais, que se relaciona com a disponibilidade de estados finais acessíveis e ω_{ij} é a freqüência do fônon envolvido na transição.

A interação piezoelétrica ou polar é geralmente negligenciada para espalhamento intervales, já que o fato de os vetores de onda envolvidos nessa transição terem módulo grande (na fronteira da zona de Brillouin), faz com que sua probabilidade de ocorrência seja muito pequena[59].

No tratamento de espalhamento intervales, regras de seleção desempenham um papel fundamental. Transições são proibidas ou permitidas dependendo do tipo de vales ou fônons envolvidos.

Espalhamento intervales entre vales diferentes é responsável pelo fenômeno de mobilidade diferencial negativa (N.D.M.), fenômeno na origem do efeito Gunn. Esse fenômeno é caracterizado por uma região de intensidade de campo na qual a velocidade de arraste exibe comportamento decrescente com o aumento da intensidade do campo e conseqüentemente a mobilidade diferencial é negativa, $(\mu' = dv_d/dE)$[68]. De acordo com Jacoboni [59], NDM não deve estar presente em semicondutores com único vale parabólico, e deve ocorrer devido à transferência de elétrons para outros vales.

Na fórmula para o espalhamento intervales em uma liga, seguindo Adachi[15] e Kash[69] e as referências [22] [21], usamos para os fônons intervales uma média das energias dos fônons tipo GaAs e AlAs ao invés de incluirmos separadamente os dois tipos de fônons presentes na liga AlGaAs. Kash[69] fez um estudo teórico e experimental de fônons em alloys e afirma que no caso do AlGaAs a dinâmica total não é significantemente afetada por esta aproximação.

A interpretação para o espalhamento intervales induzido por fônons no AlGaAs, por exemplo, para espalhamento $\Gamma - X$ é a seguinte: portadores no vale Γ têm seus estados perturbados pelas vibrações da rede associadas aos fônons LO. Esta perturbação pode induzir transições entre estados em Γ e estados com energia $E_\Gamma \pm (\hbar\omega)$, e momento $\pm k$, onde k é um vetor na fronteira da zona de Brillouin. Esses processos ocorrem através da emissão ou absorção de um fônon da rede[1].

[1]Em um trabalho recente [70] é questionada a validade do uso de teoria de pertubação para tratamento de transições intervales, já que os tempos envolvidos em tais transições são comparáveis

2.3.7 Espalhamento por impurezas ionizadas

Este tipo de colisão é elástico por natureza e portanto não pode controlar sozinho o processo de transporte em campos externos, devendo ser acompanhado por algum mecanismo dissipativo se a distribuição de energia adequada deve ser derivada[59]. A razão física pela qual o espalhamento por impurezas é elástico é porque a impureza é muito mais pesada do que um elétron[65]. Na tabela 2.2, N é a concentração de impurezas ionizadas, Z é o número de unidades de carga da impureza e λ é o comprimento de "screening" de Debye. Devido à natureza eletrostática da interação, a eficiência de espalhamento por impurezas ionizadas decresce com o aumento da energia do elétron. Dessa forma a influência de impurezas ionizadas decresce à medida que a temperatura do cristal aumenta. Esse fato é acompanhado pela crescente importância do espalhamento por fônons[59].

Como no caso de espalhamento piezoelétrico ou polar, o campo coulombiano de impurezas ionizadas é uma fonte desprezível de espalhamento intervales devido ao momento grande envolvido em tais transições[59] .

Para obter a taxa de espalhamento devido ao espalhamento provocado por impurezas devemos calcular primeiramente o elemento de matriz $M_{K,K'}$, a probabilidade de espalhamento de um estado caracterizado por um vetor de onda k para um estado caracterizado por um vetor de onda k'. Na aproximação de massa efetiva obtemos[8] :

$$M_{K,K'} = 1/V(\int dr H' e^{(K-K')r}) \tag{2.33}$$

O hamiltoniano de perturbação é no caso o campo de energia potencial produzido pela impureza:

$$M_{K,K'} = 1/V(\int dr e V e^{(K-K')r}) \tag{2.34}$$

O potencial V que entra nessa equação é o potencial verdadeiro, isto é, é o potencial criado pelo campo de impurezas considerado isolado, mais o potencial criado pelo rearranjamento das cargas do meio no qual se encontra imersa a impureza. Nesta equação usando que $K - K' = q$, obtemos que o elemento de matriz é igual à transformada de Fourier do potencial[8]:

$$M_{K,K'} = ((1/V_{ol}) e V^q) \tag{2.35}$$

ao recíproco dos fônons envolvidos. Os autores investigam os efeitos do retardamento da transição devido ao tempo finito de colisão

Para calcular V^q calculamos primeiramente o potencial que seria produzido por uma impureza isolada localizada em r=0, resolvendo a equação de Poisson[8]:

$$\nabla^2 V_{isolada} = \frac{-e}{\epsilon_0}\delta(r) \tag{2.36}$$

No caso, como estamos interessados no valor da componente de Fourier q do potencial, tiramos a transformada de Fourier dos dois lados da última equação para obter:

$$V^q = \frac{-e}{\epsilon_0 q^2} \tag{2.37}$$

usando a função dielétrica para q pequenos, podemos obter[8]:

$$V^q = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon(q^2 + (q_s^2/\epsilon)} \tag{2.38}$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica para baixas freqüências e q_s é o vetor de onda de Debye.

Desta forma a taxa de espalhamento de K para K' é dada por[8]:

$$1/\tau(K,K') = ((2\pi)/(\hbar))\frac{e^4}{(\epsilon^2)(\epsilon_0)^2(q_s^2 + (q^2)/(\epsilon)^2)V_{ol}^2}\delta(E(k) - E(k')) \tag{2.39}$$

2.3.8 Espalhamento por Impurezas Neutras

Impurezas neutras têm secção de choque muito pequena a concentrações normais (cerca de $10^{16}cm^{-3}$). Assim eles influenciam as propriedades de transporte apenas a baixas temperaturas[59]. No elemento de matriz da tabela 2.2, a_1 é o raio de Bohr do estado fundamental da impureza e N é a concentração de impurezas neutras.

No elemento de matriz dado na tabela 2.2[59], N é a concentração de impurezas neutras e a_1 o raio de Bohr do estado fundamental da impureza. Essa formulação leva a uma taxa de espalhamento independente da energia.

2.3.9 Espalhamento portador-portador

Dentre os mecanismos de espalhamento eletrônico de interesse em teoria de transporte, espalhamento portador-portador é o mais difícil de ser tratado, por causa de sua interação de longo alcance, e pelo motivo da probabilidade de espalhamento

depender da função distribuição, que é, em geral, uma função desconhecida a ser determinada pela teoria de transporte[59]. A influência do espalhamento elétron-elétron é em geral bastante pequena, por que as colisões não mudam o momento total, nem a energia total das partículas colidentes[59].

Em um trabalho recente, Kann[20], estudou a importância do espalhamento portador-portador em um semicondutor de "gap" direto, o GaAs, excitado por pulsos de 20 fs centrados em 2 eV através de "cálculos para o ensemble de Monte Carlo" (EMC), combinados com cálculos numéricos do tipo "dinâmica molecular". As simulações de "Monte Carlo" se baseiam na inclusão de todos os possíveis mecanismos de espalhamento de portadores através de uma abordagem semiclássica baseada na "regra de ouro" de Fermi. No método numérico "dinâmica molecular" a interação eletrostática não blindada entre todos os pares de portadores é calculada e o efeito de "screening" aparece como uma deformação da distribuição das cargas vizinhas a cada partícula[20]. No trabalho de Kann[20] esse cálculo é realizado em paralelo com a EMC, cujo objetivo é determinar a função distribuição de portadores. A vantagem desta combinação é que não é necessário assumir nenhuma teoria sobre os processos de "screening" num plasma de não equilíbrio, assunto para o qual até o momento, não existe nenhuma boa teoria[20].

Segundo os autores os estágios iniciais da relaxação de portadores fotoexcitados ocorrem através de uma competição entre processos de espalhamento portador-portador e processos portador-fônon. A principal conseqüência do espalhamento portador-portador é alargar a distribuição de energia inicial dos portadores, que segue o formato da banda de freqüências do pulso excitador, em torno de uma energia central (dependente da estrutura de bandas do material), e levar a função de distribuição dos portadores para uma função distribuição tipo Fermi-Dirac dentro do vale Γ, a uma temperatura em geral mais quente que a temperatura da rede.

Em geral, podem ser definidos dois regimes de importância para a interação portador-portador, o regime de altas densidades de portadores ($n \geq 10^{18}$ cm^{-3}), e o regime de baixas densidades. No primeiro caso, a relaxação de energia acontece através da interação elétron-elétron e principalmente devido à interação elétron-buraco. Isso se deve aos seguintes fatores: aumento com a densidade de portadores da taxa de espalhamento elétron-buraco, a blindagem da interação elétron-fônon e a alta eficiência do espalhamento buraco-fônon através da interação via potencial de deformação (não-blindada) dos buracos com os fônons TO[71]. Hoepfel et. al.[71] observaram que as taxas de perda de energia de elétrons fotoexcitados dobram na presença de um plasma de buracos frios. No segundo caso, a relaxação é dominada pela emissão e absorção de fônons intravales e intervales. Quando a densidade de elétrons é baixa, o espa-

lhamento portador-portador além de ser fraco favorece interações quase-elásticas de baixo ângulo, com pequenos vetores de onda sendo trocados[20]. Quando a densidade de portadores é pequena o vetor de "screening" é pequeno.

Simulações mostram que, a baixas intensidades, a taxa de perda de energia dos elétrons no primeiro picossegundo através da interação elétron-fônon é cinco vezes maior do que a taxa de perda de energia para a interação elétron-buraco[20]. Por outro lado, para altas densidades a taxa de perda de energia através de colisões elétron-buraco é quase duas vezes maior do que para o caso da interação elétron-fônon[20].

É interessante notar nesse ponto os estudos feitos por Bayley et. al.[11] do "espectro de transmissão diferencial" do GaAs sob excitação de pulsos de femtosegundos centrados em 2 eV. A dinâmica de elétrons e buracos é calculada usando o mesmo método de Monte Carlo usado no trabalho de Kann et. al.[20] . Usando as funções distribuição obtidas da simulação de Monte Carlo a transmissão diferencial é calculada e comparada com os resultados experimentais obtidos por Lin et. al.[18] (experiências que discutiremos na seção seguinte que consistem em experiências de "excitação e prova" no GaAs)[20]. Nesse trabalho os autores demonstram que, embora o espalhamento portador-portador possa ocorrer a uma alta taxa, as experiências de "excitação e prova" não medem esse efeito eficientemente (a menos que um pulso de prova contínuo seja usado ou a coerência de fase seja medida). A transmissão diferencial é uma integral sobre a energia do pulso. Desde que espalhamento portador-portador em semicondutores não resulta geralmente em uma grande troca de energia (embora possa ocorrer a uma alta taxa), um portador pode realizar várias colisões antes que saia da região aferida pelo pulso de prova. Espalhamento intervales porém, sempre tira portadores da região "provada". A transmissão diferencial é uma medida da taxa em que os portadores são removidos da região oticamente acoplada, que não é equivalente à taxa de espalhamento. Dessa forma, as experiências onde são medidas as transmissões dos pulsos de "excitação e prova", são muito mais sensíveis à relaxação de energia (e portanto, principalmente às interações dos portadores com os fônons óticos), do que à relaxação de momento (mais convenientemente medida, por exemplo em experiências de "eco de fótons").

2.3.10 Espalhamento intravale devido às flutuações de potencial da liga

O espalhamento por flutuações de potencial da liga, referido na literatura como "alloy scattering" é devido à distribuição estatística de cátions (Al ou Ga) na sub-rede fcc do AlGaAs. Esse tipo de espalhamento existe apenas em ligas. O tratamento clássico no caso de espalhamento por "alloy" intrabanda é devido a J. W. Harrison, Hauser, Littlejohn e Glissson [72][73][74]. O modelo foi desenvolvido para o espalhamento por liga em compostos III-V no caso em que um dos elementos é comum a ambos os constituintes. As ligas estudadas também apresentam a estrutura tetraédrica tipo zincoblende e os cátions se distribuem aleatoriamente em uma das duas sub-redes fcc.

Para levar em conta o efeito de espalhamento por liga, Littlejohn et. al.[74] considera o conceito de cristal virtual e trata desvios da periodicidade cristalina perfeita do cristal virtual como um potencial perturbador, calculando assim o elemento de matriz para o espalhamento de um estado k para um estado k'.

No caso de uma liga na qual a posição dos átomos na sub-rede ocupada pelos cátions seja completamente aleatória, o elemento de matriz para o espalhamento de k para k' fica[73]:

$$(M(K,K'))^2 = \frac{x(1-x)}{N\Omega^2}\left(\int_{vol} \Psi_{K'} \Delta U \Psi_K dr\right)^2 \tag{2.40}$$

onde x se relaciona à composição da liga, Ω é o volume da célula unitária e o valor de ΔU usado segue os conceitos introduzidos por Mott[75] quando considerou o efeito substitucional em "alloys". Mott considera uma rede na qual as funções de onda eletrônicas $\Psi_K = u_K . e^{iKr}$ são soluções da equação de Schöredinger e elétrons de condução têm energias dadas por: $E(K) = (\hbar^2 K^2)/2m + E_0$, onde E_0 é a energia do extremo da banda. Quando um átomo de potencial diferente substitui um átomo nativo, a função de onda na região do átomo substituinte terá a forma $\Psi_{K'} = u_{K'} e^{iK'r}$ e energia igual a $E(K') = (\hbar^2 K'^2)/2m + E_0'$, correspondendo a uma mudança de comprimento de onda e portanto de K' na região considerada. Um elétron que passe de uma região normal para uma região alterada experimentará uma mudança de potencial. Como colocado por Mott[75] e discutido por Littlejohn et. al. [73], o problema é análogo ao espalhamento de um feixe de elétrons por um potencial que é denominado potencial interno:

$$\Delta U = E_0 - E_0' \tag{2.41}$$

quando $r \leq r_0$,

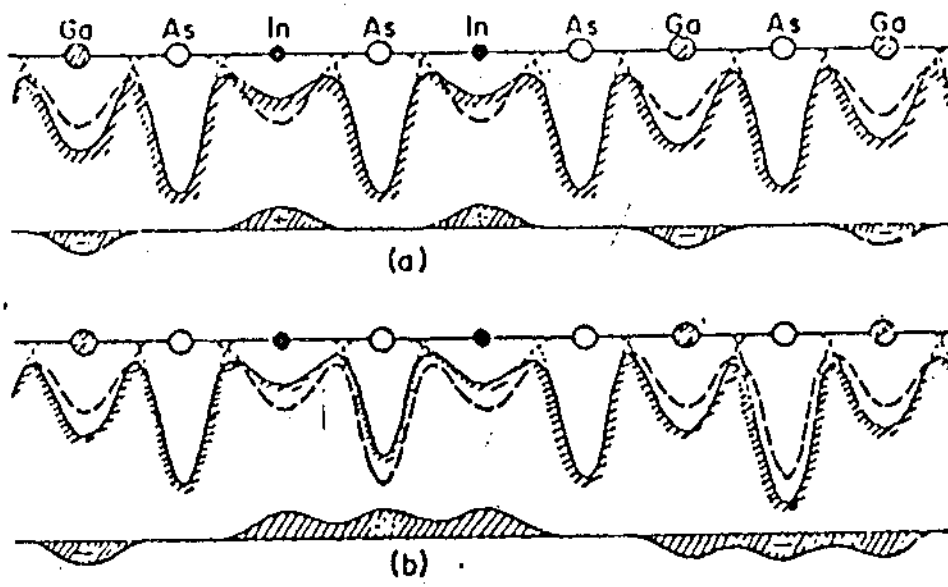

Fig. 3. Crystal potential and scattering potential of $(In_{0.3}Ga_{0.7})As$.
(a) In case that As potential is assumed periodic.
(b) In case that As potential is assumed aperiodic.

Figura 2.11: Ilustração do mecanísmo físico que origina espalhamento de portadores em uma liga, devido às flutuações intrinsicas do material (no caso AsGaIn)[9]

$$\Delta U = 0 \tag{2.42}$$

, se $r \geq r_0$.

Nesta equação r_0 é a distância entre primeiros vizinhos $a3^{1/2}/4$ (referência [73]). Calculando essa taxa de espalhamento considerando um potencial esférico, a taxa de espalhamento por "alloy" é dada por[73]:

$$\tau_A = \frac{8N_A\hbar^4E^{-1/2}}{32^{1/2}\pi x(1-x)(\Delta E)^2m^{*3/2}} \tag{2.43}$$

Na equação acima N_A é a densidade de sítios de cátions no cristal, m* é a massa efetiva do elétron, x é a fração molar de Al da liga e o parâmetro ΔE é o potencial espalhador. Littlejohn et. al. usam esse parâmetro como a diferença de energia entre os orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes[73].

2.3.11 Espalhamento intervales devido às flutuações de potencial da liga

A possibilidade de flutuações de potencial provocarem espalhamento na liga $Al_xGa_{1-x}As$ foi provada por H. Kalt numa série de trabalhos[42][13]. Nesse caso as flutuações de potencial aperiódicas da rede misturam as funções de onda de vales diferentes provocando, por exemplo, espalhamento $\Gamma - X$ sem a participação de fônons. Por exemplo, em um dos trabalhos que foram feitos é estudada uma liga que tem os vales central e lateral X com praticamente a mesma energia, o vale X tendo energia um pouco menor. Nessa situação é medida uma linha de fotoluminescência devida à recombinação de portadores do vale X sem a participação de fonons ("linha de fonon zero")[13].

Apesar da larga comprovação experimental, há falta de um tratamento teórico para espalhamento intervales provocado por liga. Kalt[13] propõe a seguinte expressão (proposta ánaloga à expressão para o espalhamento intravale) para este processo :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{a(x)^3 x(1-x)(V_{alloy})^2 m_x^{3/2}}{2.2^{1/2}\pi\hbar^4}\Delta_{\Gamma-X}^{1/2} \tag{2.44}$$

onde x se refere à composição da liga a^3 é o volume da célula unitária, $Delta_{\Gamma-X}$ é a diferença de energia entre os vales e V_{alloy} é um potencial adequado que correlaciona as funções de onda dos pontos Γ e X devido às flutuações de potencial da liga.

De seu trabalho experimental Kalt[13] estima o valor de V_{alloy} como igual a 110 meV.

2.3.12 Fenômenos ultra-rápidos: experimentos

Nesta subsecção descreveremos algumas das experiências de fenômenos ultra-rápidos já realizadas na liga $Al_xGa_{1-x}As$, anteriores ao nosso trabalho. Notadamente aquelas experiências mais relevantes no contexto desta tese, frisando as principais conclusões obtidas em cada experiência a respeito dos principais canais de espalhamento ultra-rápido neste material.

Em relação às experiências que usam a mesma técnica utilizada nesta tese no estudo de fenômenos ultra-rápidos na liga $Al_xGa_{1-x}As$, existem basicamente publicações de três grupos: os trabalhos de Lin et. al.[18][10][11], os trabalhos de Becker et. al.[12], e os trabalhos de Erskine et. al.[23][24] (este com uma técnica experimental um pouco diferente dos demais).

No trabalho de Lin et. al.[10] é estudada a dinâmica ultra-rápida de portadores em amostras de $Al_xGa_{1-x}As$ com frações de Al iguais a 0.2, 0.3, e 0.4[10]. Os autores

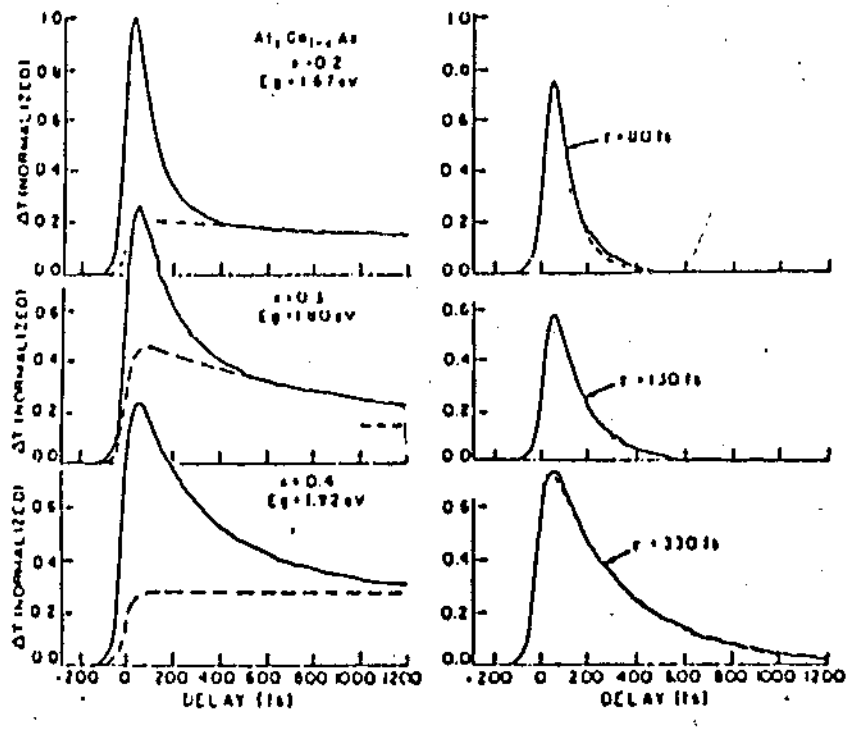

Figura 2.12: Medidas experimentais de Lin et. al. (esquerda) e correspondentes tempos rápidos deconvoluídos (direita)[10]

usaram a técnica de "excitação e prova" com um laser CPM e o resultado é mostrado na figura 2.12.

Os dados mostram a presença de um processo de recuperação da transmissão que possui essencialmente duas componentes. O processo inicial que ocorre numa escala de tempo comparável à duração do pulso, e um processo mais lento que ocorre numa escala de picosegundos.

A resposta medida é interpretada baseado na estrutura de bandas do $Al_xGa_{1-x}As$ e nos principais canais de espalhamento possíveis em cada circunstância. Os autores observam um aumento da amplitude da componente de resposta longa com o aumento da fração de Al e correlacionam esse fato ao "enchimento da banda" de condução pela distribuição de portadores frios. Isso se deve ao fato de que os autores não consideram o deslocamento relativo entre o vale central e os vales laterais, e argumentam levando em conta apenas o aumento de energia do vale Γ à medida que a amostra fica mais

rica em Al, o que acarreta uma excitação de portadores cada vez mais próxima do fundo da banda Γ, onde o número de estados acessíveis é cada vez menor. Os tempos de decaimento iniciais da distribuição de portadores fotoexcitados extraídos deste trabalho são de 130 fs e 330 fs para as amostras com x=0.3 e x= 0.4, respectivamente.

Segundo Lin et. al.[18], à medida que se excitam portadores mais próximos do "gap", os portadores são gerados com um excesso menor de energia, a temperatura efetiva da distribuição de portadores diminui, e o número de estados para os quais o espalhamento é possível diminui. Lin et. al.[18] afirmam nos seus trabalhos que para x > 0.2, considerando o comprimento de onda do CPM (620 nm, 2 eV) espalhamento do vale Γ para o vale L é permitido, porém espalhamento Γ - X se torna menos favorável[10]. Os autores atribuem os tempos de relaxação rápidos medidos ao resfriamento da distribuição de portadores devido ao efeito de colisões portador-portador e às transições intervales. No final do seu trabalho os autores concluem que novas experiências são necessárias para separar os processos ultra-rápidos intravales dos processos ultra-rápidos intervales que ocorem na liga $Al_xGa_{1-x}As$.

Nos trabalhos de Erskine et. al.[23] os autores usam a técnica de "equal pulse correlation" para estudar a dinâmica inicial de portadores fotoexcitados em uma liga de $Al_{0.34}Ga_{0.66}As$. Em relação à relaxação rápida observada os autores consideram a presença de dois processos rápidos aos quais estão sujeitos portadores excitados na liga $Al_xGa_{1-x}As$. O mais rápido é atribuído à relaxação intervales (IV), e em menor escala espalhamento portador-portador[17][23]. Mais exatamente, os autores estimam, que dos portadores que deixam os estados iniciais nos primeiros 50 fs, aproximadamente 65% espalham-se para os vales laterais, 30% são espalhados por interação portador-portador e cerca de 5% desaparecem dos estados iniciais por emissão de fônons LO. Outra conclusão desses trabalhos se relaciona com a dependência observada do processo de espalhamento em relação à temperatura. Pode-se concluir daí, que as medidas de "excitação e prova" são sensitivas principalmente à dinâmica eletrônica e não à dinâmica dos buracos. É que como a massa dos buracos é bem maior do que a massa dos elétrons e sua energia cinética inicial é menor, esses portadores são menos sensitivos à temperatura.

Em 1989 D. W. Bayley et. al.[11], reanalisaram as experiências de Lin et. al. comparando os resultados experimentais com simulações da dinâmica dos portadores que levam em conta os diversos processos de espalhamento ("Ensemble Monte-Carlo simulations")[11].

Os autores concluem que o espalhamento intervales é o efeito dominante nas primeiras centenas de femtosegundos, e que o espalhamento elétron-elétron só é importante em tempos posteriores. Bayley et. al.[11] estudam a importância dos vários

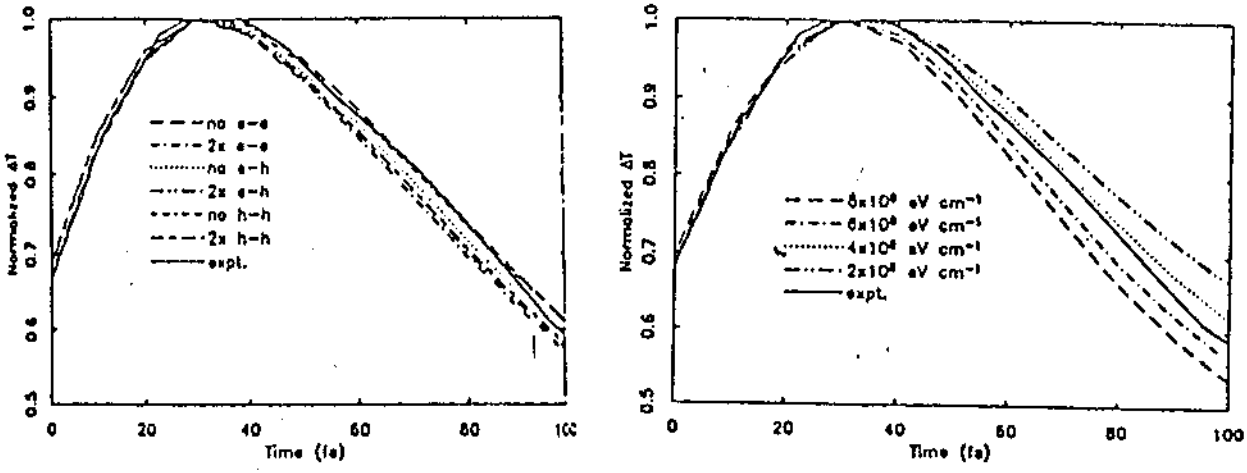

Figura 2.13: Sensitividade da transmissão diferencial à mudanças nas taxas de espalhamento elétron-elétron e ao parâmetro de potencial de deformação intervales.[11]

mecanismos de espalhamento observando a sensitividade da transmissão diferencial à mudanças nas taxas de espalhamento, figura 2.13. Podemos ver da escala de tempo da figura 2.13 que a transmitância diferencial (que é o que é medido em experiências de "excitação e prova") é muito mais sensitiva ao espalhamento intervales do que à taxa de espalhamento elétron-elétron.

Como exemplo do estudo de espalhamento intervales, um trabalho especialmente interessante no contexto desta tese é feito no GaAs e é descrito na referência [12] (figura 2.14). Os autores fazem espectroscopia de "excitação e prova" usando pulsos de 2.0 eV derivados de um CPM. Os autores observam uma saturação da absorção seguida de uma recuperação parcial ultra-rápida do sinal com tempo de 33 fs acompanhada de um decaimento longo de dezenas de picosegundos. O tempo mais rápido é atribuído principalmente ao espalhamento ultra-rápido de portadores excitados no vale Γ para os vales X e L[12].

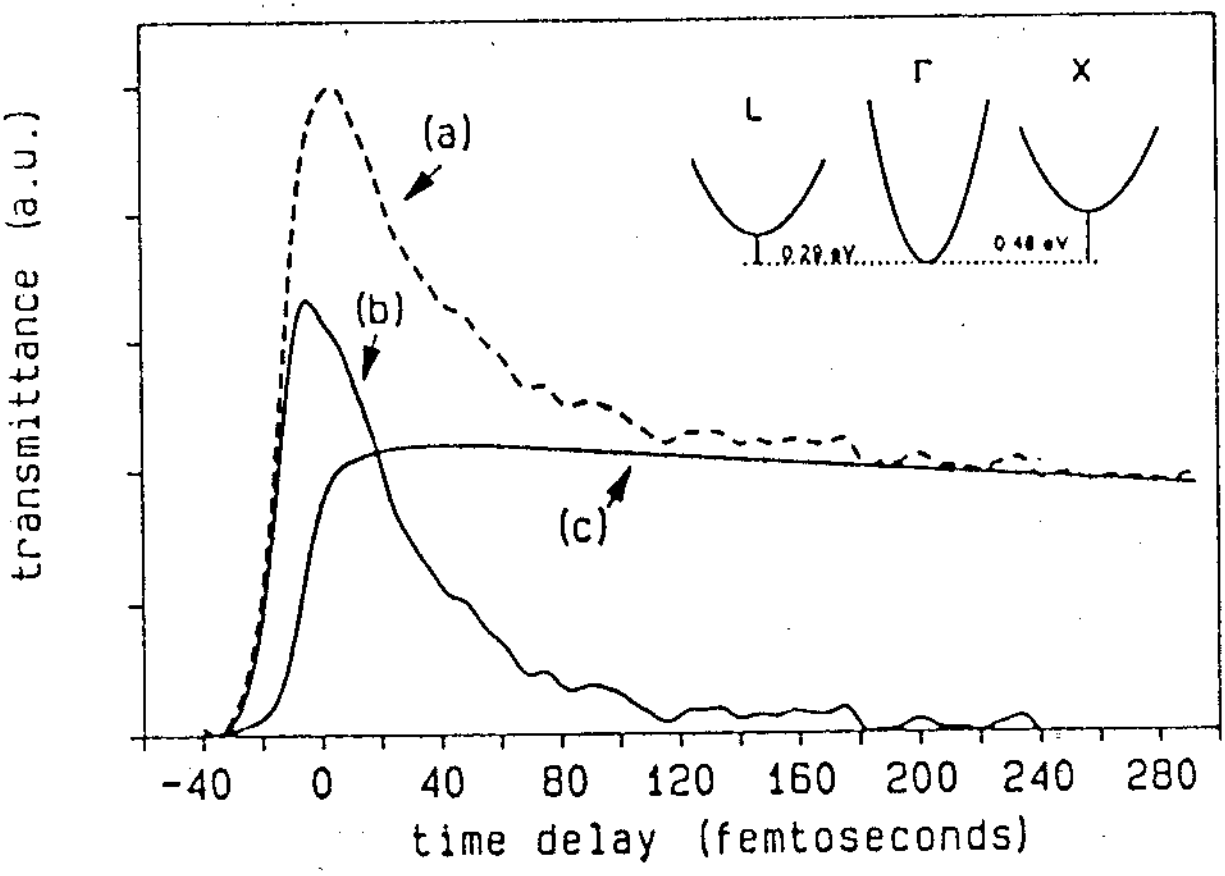

Figura 2.14: Espalhamento intervales para o GaAs, (a) indica o sinal de "excitação e prova medido, (b) indica o sinal rápido atribuído principalmente ao espalhamento intervales, (c) indica uma resposta lenta atribuída principalmente á termalização dos portadores no vale Γ, o sinal (c) deconvoluído de (a) origina (b) [12].

Já na região do gap indireto o $Al_xGa_{1-x}As$ é um semicondutor relativamente pouco estudado do ponto de vista de fenômenos ultra-rápidos. Estudos de processos ultra-rápidos nesta região (x>0.4) se restringem, para o nosso conhecimento, aos trabalhos de Kalt et. al.[13], basicamente de luminescência resolvida no tempo em picosegundos e espectroscopia de transmissão transiente em picosegundos[13], e ao nosso trabalho, onde fizemos espectroscopia de "excitação e prova" em amostras de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ usando pulsos de 60 fs derivados de um CPM. Nos trabalhos do grupo de Cardona[43][44] são feitos estudos não resolvidos no tempo da largura de linha para vários pontos críticos da banda do $Al_xGa_{1-x}As$, inclusive na região de "gap" indireto[43]. É observado um alargamento na fotoluminescência da liga com o aumento da quantidade de Al do "alloy"; este alargamento é atribuído às possíveis transições intervales na banda de condução da liga.

Nos trabalhos de Boggess et. al.[41] o espalhamento intervales numa liga de $AlGaAs$ com "gap" indireto é observado indiretamente. A resolução temporal é de picosegundos. Na figura 2.15 vemos o espectro de fotoluminescência tirado em diferentes intervalos de tempo após excitação da liga com composição $Al_{0.52}Ga_{0.48}As$. O espectro consiste de duas bandas distintas de luminescência que são atribuídas à recombinação de elétrons do ponto X com buracos no ponto Γ (energia menor) e elétrons do ponto Γ com buracos no ponto Γ (energia maior). Enquanto a luminescência da banda X decai com uma constante de tempo da ordem de cerca de 650 ps, a emissão em energias maiores é visível apenas durante o processo de excitação. Isso reflete o espalhamento rápido de elétrons do ponto Γ para os vales laterais. Os autores afirmam que a recombinação de elétrons do ponto L não dá contribuição significante para o espectro de luminescência devido às baixas densidades de portadores e probabilidade de transição para estes estados[41].

Os autores estudam também espectros de transmissão transientes. É observada uma saturação persistente da absorção, acompanhado de renormalização do "gap" da liga devido às altas densidades envolvidas ($10^{19}cm^{-3}$). Altas não-linearidades são medidas (amostra $Al_{0.52}Ga_{0.48}As$)[76].

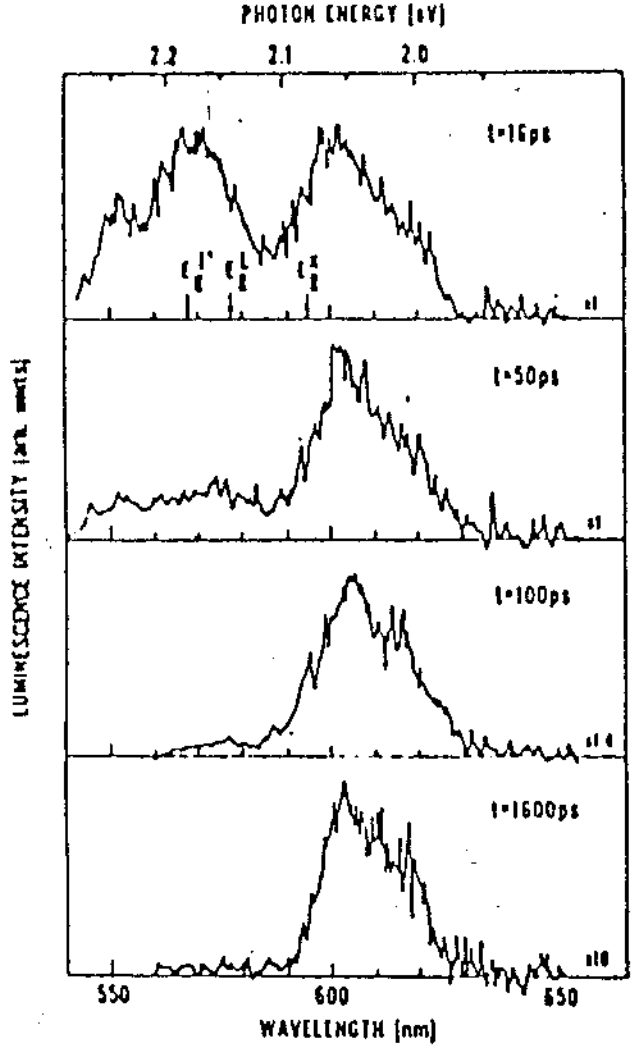

Figura 2.15: Espectro de luminescência resolvida no tempo ($Al_{0.48}Ga_{0.52}As$)[13]

Capítulo 3

Descrição do experimento

3.1 Introdução

O arranjo experimental para as experiências descritas nesta tese é mostrado na figura 3.1. Pulsos ultracurtos de 60 fs de duração são retirados de um laser CPM e direcionados para um interferômetro de Michelson modificado, onde um dos braços do interferômetro tem comprimento controlável. No interferômetro cada pulso do CPM é dividido em dois pulsos de intensidades diferentes (razão de cerca de 8:1) que são focalizados na amostra que se encontra sob investigação. Após a amostra, o feixe forte é bloqueado enquanto o feixe fraco é focalizado em um detetor lento, após passar por filtros espaciais. Medidas são feitas para diversas configurações do interferômetro de Michelson; para cada configuração corresponde um sinal integrado pelo detetor lento. O sistema de aquisição de dados usado ajusta os braços do interferômetro e faz a leitura do sinal para cada configuração.

3.2 O Laser CPM

Agora,descreveremos brevemente o instrumento básico a ser usado no nosso trabalho,o laser CPM. O laser CPM surgiu no contexto de uma procura por lasers que apresentassem pulsos cada vez mais curtos. Esse esforço concentrou-se nas últimas duas décadas,como pode ser visto na figura 3.2 [14].

Hoje já se dispõe de uma certa maturidade em relação à geração de pulsos de subpicossegundos. Há inclusive disponibilidade de equipamentos comerciais para geração

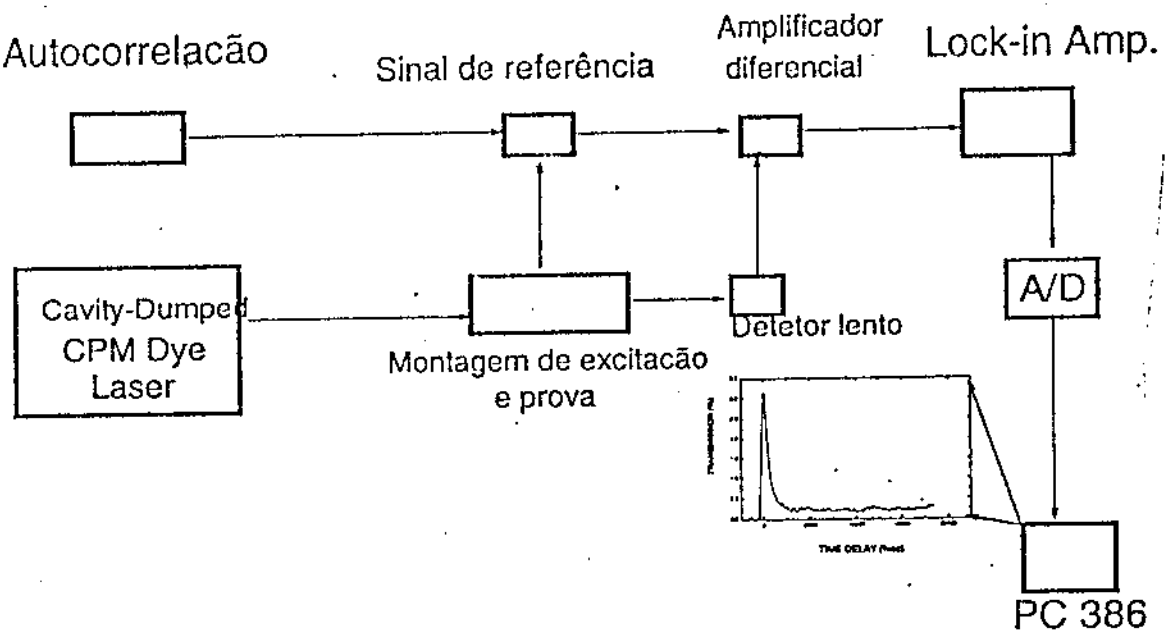

Figura 3.1: Diagrama de blocos do sistema no qual foram feitas as experiências

e análise de pulsos de subpicossegundos[1].

Os comprimentos de onda disponíveis cobrem uma larga faixa, do ultravioleta ($\sim 300nm$) ao infravermelho intermediário ($\sim 12\mu m$) [77]. Nesta região as técnicas de mode-locking ativo e passivo são as mais usadas.

Bem diferente, porém, é a situação para pulsos de 100 fs ou menos. Nesta região o espectro de freqüências é bem limitado e a maioria dos sistemas operam no comprimento de onda da Rodamina 6G (R6G), 620 nm. Neste caso os problemas são conseguir suficiente potência de pico, reprodutibilidade e estabilidade. Muita pesquisa é feita atualmente com esse fim. Neste contexto ganha importância o laser CPM (das iniciais em inglês, "colliding pulse mode-locked dye laser"). A introdução de lasers de cavidade em anel operando no modo CPM foi um marco fundamental

[1] Atualmente tem havido um avanço muito rápido das técnicas de geração de pulsos curtos, sendo que um dos desenvolvimentos mais interessantes é o do laser de $Ti : Al_2O_3$, capaz de gerar pulsos de dezenas de femtosegundos, e sintonizáveis no visível e infravermelho

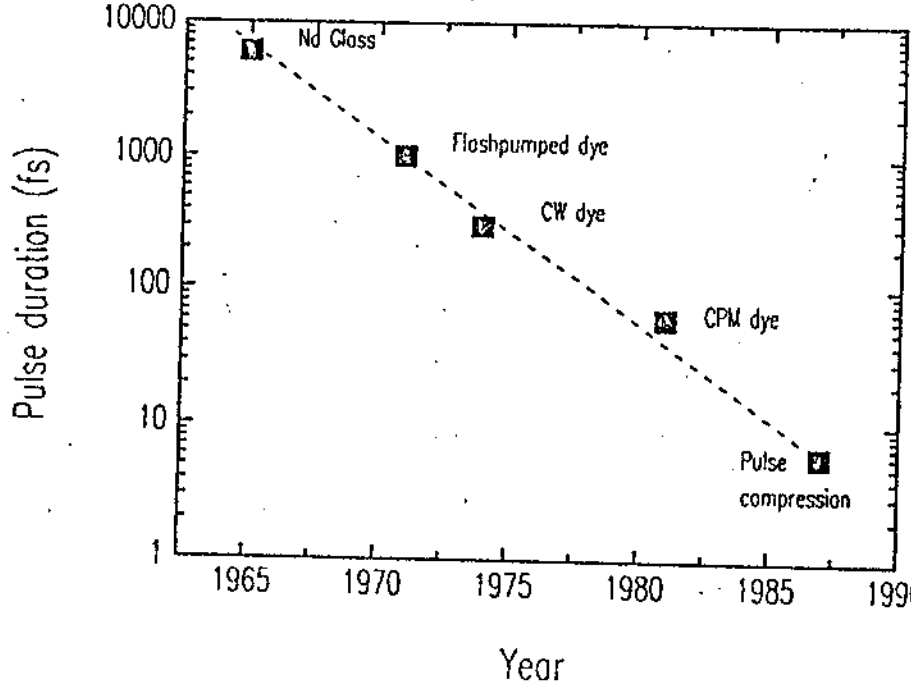

Figura 3.2: Progressos na busca de pulsos lasers curtos, [14]

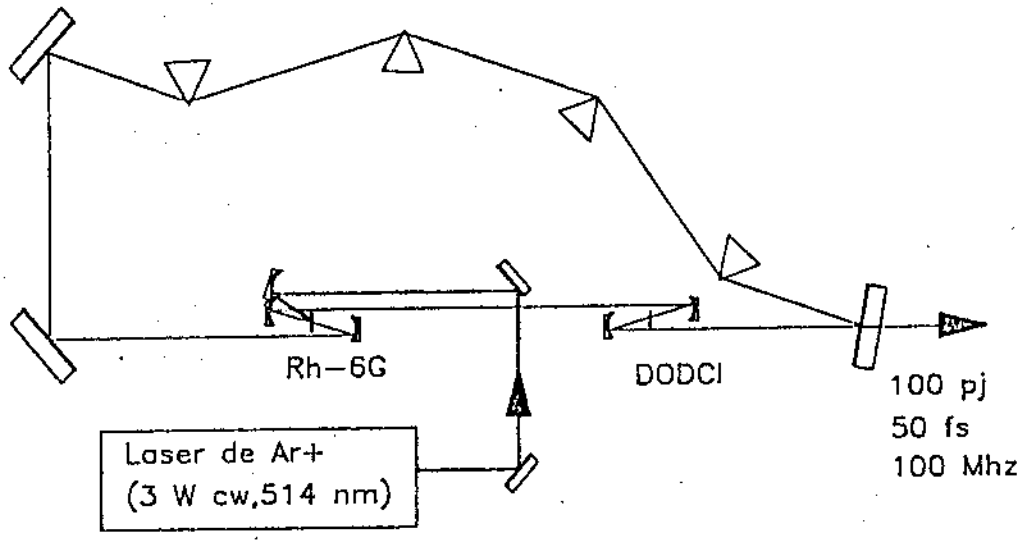

Figura 3.3: Cavidade do Laser CPM

na área. Dessa forma podemos obter lasers de 50 fs com razoável estabilidade e reprodutibilidade.

A seguir discutimos o funcionamento do laser, seus parâmetros e os processos pelos quais o laser CPM produz pulsos tão curtos. [2]

3.3 A cavidade e as características do laser CPM

A relativa simplicidade da configuração da cavidade (figura 3.3) explica em parte a sua habilidade de geração de pulsos de femtossegundos [79]. A minimização da quantidade de materiais na cavidade diminui os efeitos de dispersão da velocidade de grupo, permitindo à cavidade manter uma larga banda de freqüências de oscilação, o que é necessário pelo princípio da incerteza tempo-energia para formar pulsos curtos.

[2]Com um laser CPM foram obtidos os pulsos óticos mais curtos já obtidos, 6 fs[78]

Os principais eventos que ocorrem nesta cavidade são: a amplificação saturável e a absorção saturável, responsáveis pela formação do pulso, a existência de mecanismos que filtram a "banda de oscilação", causada pela dependência do ganho e da absorção em relação às freqüências oscilantes, a auto-modulação de fase, a dispersão da velocidade de grupo (que ocorre quando o pulso atravessa meios dispersivos) e perdas lineares[80].

A fim de se evitar perdas por reflexão os espelhos são cobertos com filmes dielétricos,com alta refletividade na faixa de $480nm$ a $650nm$[81]. É importante que os feixes incidam no centro dos espelhos, pois neste caso evita-se aberrações óticas e a reflexão é maior. Os raios das cavidades confocais onde estão o DODCI e a rodamina 6G tendo raios respectivamente iguais a $5cm$ e $10cm$ provocam uma intensidade luminosa no absorvedor saturável quatro vezes maior do que no amplificador, o que é desejável[81]. Corantes orgânicos possuem seções de absorção da ordem de $10^{-16}cm^2$ e conseqüentemente fluência de saturação de $\frac{h\nu}{\sigma} = mJ.cm^{-2}$ por isso ganho saturado e absorção saturados podem ser facilmente conseguidos.

Na figura 3.3 vemos um desenho da cavidade. Um laser de argônio (Innova 200) é usado para bombear o corante rodamina 6G. A linha laser usada é a de 514.5 nm. A potência usada situa-se tipicamente entre 2.8 W e 4.5 W, dependendo da concentração dos corantes, tempo de uso, e alinhamento. Os jatos de corante fluem perpendicularmente ao plano do papel. Suas expessuras típicas são respectivamente 50 μm para o DODCI e 0.3 mm para a Rodamina. Esses jatos de corante se encontram dissolvidos em Etileno Glicol (DODCI)[81] e são bombeados continuamente, de modo que o jato circula fora da cavidade em regiões onde é continuamente resfriado, evitando assim possíveis distorções termo-óticas (que poderiam ser provocadas por um superaquecimento devido ao bombeio). Assim a área exposta de corante na cavidade é continuamente renovada, evitando que regiões degradadas permaneçam na cavidade. Esses corantes se degradam no tempo com taxas que dependem das condições ambientais de modo que é necessário que eles sejam trocados periodicamente[81].

Um detalhe importante da cavidade do CPM é que os jatos formam um ângulo de Brewster em relação ao pulso que se propaga na cavidade. Isso provoca que a componente do campo elétrico paralela ao plano de incidência tenha 100% de transmissão em cada passagem do pulso, enquanto a componente normal é parcialmente refletida em cada passagem do pulso[82]. Isso faz com que a componente paralela seja a que sobreviva no estado estacionário. O pulso de saída é portanto polarizado[82].

Outra característica adicional da cavidade, elaborada a fim de se encurtar ainda mais os pulsos que se propagam dentro da cavidade laser é a inserção de um par de prismas intra-cavidade. Esse sistema introduz uma dispersão de velocidade de grupo,

(DVG), negativa ou positiva, que contrabalança a DVG positiva do pulso devido à dispersão deste por meios materiais, além de contrabalançar efeitos de automodulação de fase que ocorrem no interior da cavidade laser (em geral positivos). Isso pode ser feito de duas formas: alterando-se a separação entre os prismas ou transladando-se um dos prismas na direção perpendicular à sua base.

Quando o pulso atinge a região de 50 fs de duração os fatores que preponderam na determinação da forma de pulso do laser são a automodulação de fase (SPM) e a dispersão do pulso na cavidade. A automodulação de fase é originada pelo índice de refração dependente da intensidade $n = n_0 + n_2 I$. A automodulação de fase dominante advém do efeito Kerr, que ocorre principalmente nos jatos de corante, originando em geral uma varredura de freqüência positiva (vermelho na frente). Neste caso é necessário introduzir uma dispersão anômala na cavidade a fim de compensar a automodulação de fase (SPM)[83]. No absorvedor saturável porém, se a densidade de saturação é alcançada durante a subida do pulso, um "chirp" negativo é introduzido no pulso, e então é necessário introduzir uma dispersão normal para compensar tais pulsos [83].

Em geral os fatores que contribuem para efeitos dispersivos em um CPM são os seguintes[83]: a)-A dispersão normal de materiais transparentes; b)-A dispersão anômala devido às perdas não saturadas no absorvedor; c)-A auto-modulação de fase devido à saturação do absorvedor; d)- A dispersão introduzida pelos prismas. Em suma, a dispersão da cavidade é contrabalançada pela não-linearidade (SPM).

O laser ilustrado apresenta pulsos de 50 fs de duração, numa taxa de repetição de $100MHz$,potência média de saída de $10mW$ e potência de pico de $6.4KW$. O fato de os pulsos serem curtos permite a obtenção de altas potências de pico com baixas energias. A energia dos pulsos é da ordem de $0.1nJ$.

3.4 O sistema de autocorrelação de pulsos

Como já foi dito na seção anterior, um dos principais parâmetros indicativos da performance de um laser CPM é a largura temporal do pulso[84]. Não existem porém detetores capazes de monitorar em tempo real pulsos de subpicossegundos nem osciloscópios com largura de faixa adequada [14]. Os sistemas mais rápidos usando detetores óticos e oscilosópios apresentam tempo de subida de 10 ps a 20 ps. "Streak câmeras" são equipamentos caros e com resolução temporal limitada a 0.8 ps atualmente[14]. Para medições de pulsos de subpicossegundos, a técnica mais utilizada atualmente é a de autocorrelação por geração de segundo harmônico. Nesse tipo de medida é determi-

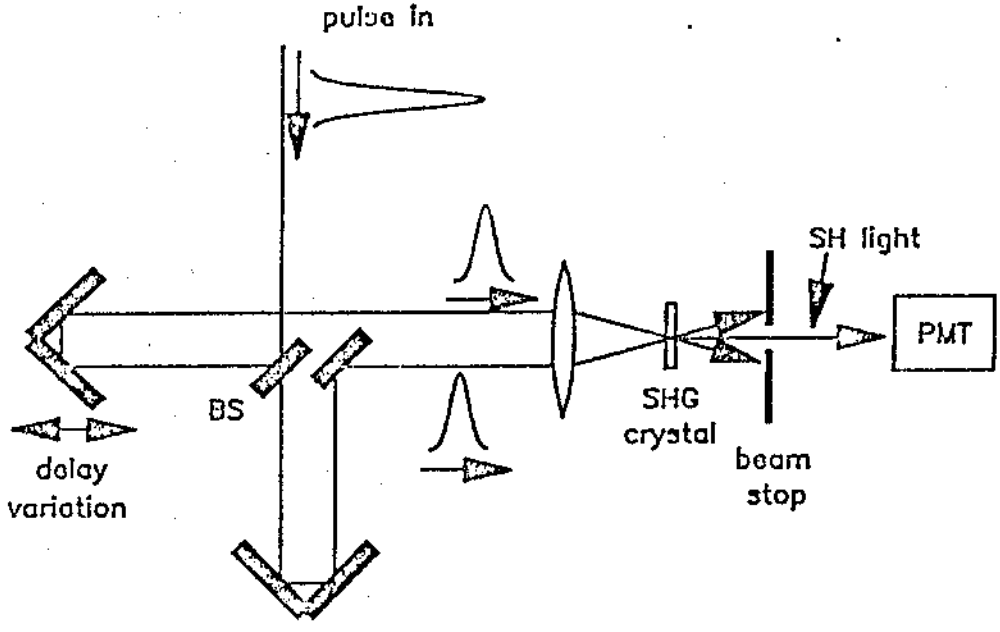

Figura 3.4: Esquema de autocorrelação de intensidade dos pulsos

nada a função de autocorrelação de segunda ordem do pulso. Essa função contém informação sobre a duração do pulso, que pode ser deduzida através de análise do sinal medido. O esquema básico para a realização das medidas de autocorrelação é mostrado na figura 3.4.

Nessa montagem o pulso a ser medido é dividido em dois, e cada uma das metades percorre um braço diferente de um autocorrelador, que é um interferômetro de Michelson modificado, onde um dos braços do interferômetro é um alto-falante que vibra com a freqüência da rede. Após o interferômetro os pulsos são focalizados sobre um cristal gerador de segundo harmônico ("casamento de fases tipo 2 " usando os cristais KDP ou $LiIO_3$), onde uma intensidade de luz de segundo harmônico proporcional à autocorrelação dos dois pulsos é gerada. A medida que o alto-falante se desloca, muda a autocorrelação dos pulsos no cristal gerador de segundo harmônico, e conseqüentemente a quantidade de luz gerada. A luz gerada é coletada por uma fotomultiplicadora Hamamatsu e a corrente resultante é medida por um osciloscópio.

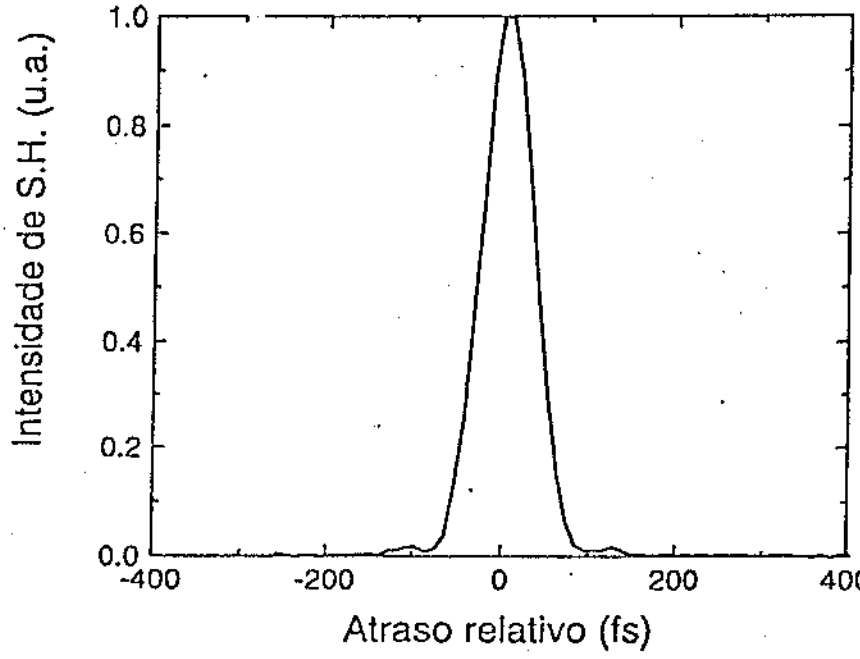

Figura 3.5: Autocorrelação de um pulso típico usado nas experiências

O alto-falante que altera o comprimento de um dos braços oscila com o período da rede, e assim podemos ver na tela do osciloscópio um pulso na escala de ms. A largura desse pulso é proporcional à duração do pulso, sendo a constante de proporcionalidade dependente da forma exata do pulso. Um traço típico de autocorrelação dos pulsos usados no nosso trabalho é mostrado na figura 3.5 e mostra um pulso com duração de 60 fs.

3.4.1 "Cavity-Dumping" no laser CPM

A fim de extrair mais energia por pulso da cavidade, o que facilita o estudo de fenômenos não-lineares, e obter pulsos a uma taxa de repetição variável, usamos o CPM numa configuração modificada, conhecida como "cavity-dumping"[85]. Nessa configuração é introduzida uma nova cavidade no laser CPM, no foco da qual é colocado um modulador acusto-ótico que difrata luz para fora da cavidade[85]. O

CPM convencional	"Cavity-dumped" CPM
E= 0.1 nJ	$E = 1.6nJ$
$P_m = 10mW$	$P_m = 1.6mW$
$P_{pico} = 10$ KW	$P_{pico} = 32kW$
f = 100 Mhz	$f = 500Khz$
Δ T = 50 fs	$\Delta\ T = 50fs$

Tabela 3.1: Parâmetros de funcionamento do laser CPM comparados com os parâmetros de um laser CPM funcionando na forma "cavity-dumped"

sistema usado é um acoplador modelo 365 com Excitador, fabricado pela Spectra-Physics.

O acoplador consiste num cristal de quartzo de 4 mm de espessura que fica em contato com um transdutor de material piezoelétrico. Aplica-se a este transdutor um sinal de RF que faz vibrar o material piezoelétrico, e conseqüentemente o quartzo. As vibrações aplicadas numa extremidade do quartzo, propagam-se ao longo do cristal. Essa onda acústica fará com que existam dentro do cristal regiões de baixa densidade e regiões de alta densidade; conseqüentemente o índice de refração do cristal ficará modulado espacialmente. Se alguma luz incidir no cristal nessas condições ocorrerá então difração de luz em ângulos para o qual a condição de Bragg for satisfeita ($sen(\theta_B) = \frac{\lambda}{2\Lambda}$), onde λ é o comprimento de onda da radiação, Λ é o comprimento da onda acústico e θ_B é o ângulo de Bragg. A velocidade do som no quartzo é de 6 Km/s e, assim, para uma freqüência aplicada de 470 Mhz, o comprimento de onda acústico neste material é de 12. 7 μm. Portanto, o ângulo de Bragg é de cerca de 3 graus[85].

A radiofreqüência aplicada ao transdutor é pulsada, sendo que para isso pulsos de "gatilho" fornecidos por um gerador de pulsos HP modelo 1901A são aplicados ao gerador de radiofreqüência.

O uso da técnica de "cavity-dumping" se mostra especialmente importante no nosso trabalho, pois com o laser CPM na configuração normal não é observada saturação da absorção nas nossas medidas. Com o ganho de energia por pulso permitido pelo uso da técnica de "cavity-dumping" conseguimos mais energia por pulso e funcionamento de laser CPM com uma taxa de repetição variável. Na tabela 3.1 vemos uma comparação dos parâmetros do CPM e do laser "cavity-dumped".

3.5 A Técnica de "excitação e prova"

O princípio da técnica de "excitação e prova" [86] consiste em excitar uma amostra com um pulso de bombeio forte e subseqüentemente, depois de um atraso temporal ajustável, medir alguma propiedade ótica desta amostra excitada como, por exemplo , sua capacidade de absorção, amplificação, reflexão ou rotação da polarização de um pulso de prova. O pulso de prova pode possuir o mesmo comprimento de onda do pulso de excitação ou qualquer outro comprimento de onda, de modo que pode-se investigar diferentes transições da amostra. O esquema básico deste experimento está ilustrado na figura 3.6.

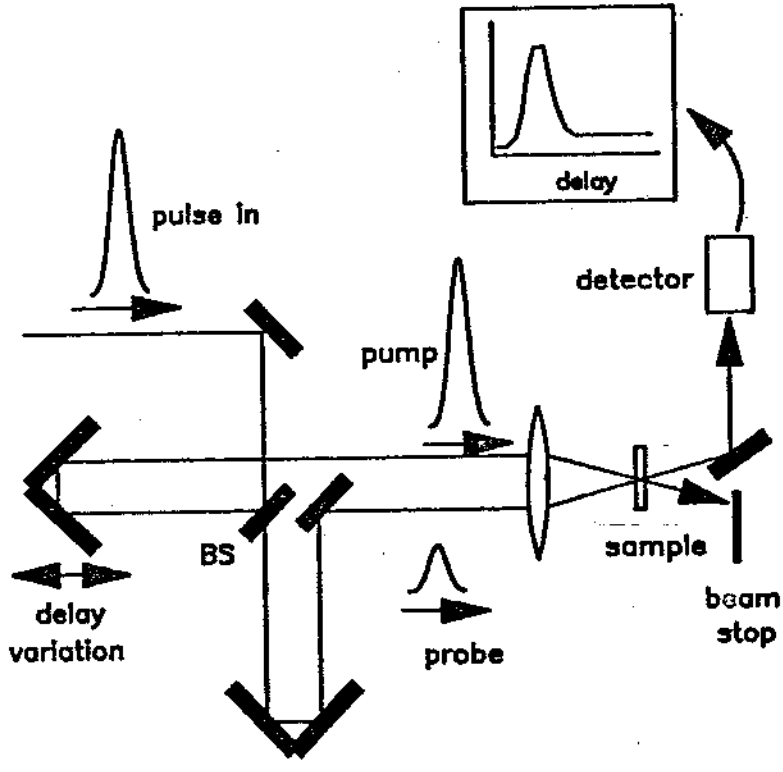

Figura 3.6: O experimento de "Pump and probe"

Nas medidas que fizemos a técnica usada será a de saturação da absorção. Neste caso, o trem de pulsos que sai do CPM na configuração "cavity-dumping" (460 khz) é dividido em dois pulsos de intensidades diferentes (com razão de 8:1) que percorrem dois braços diferentes de um autocorrelador similar ao descrito na secção que descreve

a autocorrelação dos pulsos. Um dos braços desse autocorrelador é controlado por um motor de passo da Microcontrole, capaz de dar passos de $0.1\mu m$, o que corresponde a 0.67 fs por passo. Esse motor é controlado por um acionador Microcontrole modelo IT 6DCA que pode controlar o motor de passo à distância através de seleção manual ou através de comandos enviados via microcomputador.

O feixe do pulso de bombeio é modulado por um modulador mecânico funcionando a 2 khz. Os pulsos de bombeio e o de prova são então focalizados no mesmo ponto da amostra usando-se uma lente de 2.5 cm de distância focal. A lente é escolhida de modo a satisfazer basicamente a três fatores: primeiro, o "spot size" deve ser suficientemente pequeno de modo que o feixe seja acoplado completamente na área da janela que existe sobre a amostra (a região do ataque químico, onde o substrato foi retirado), segundo, o parâmetro confocal não deve ser muito menor do que a espessura da amostra, de modo que possa haver homogeneidade na excitação da amostra, e terceiro a focalização deve ser tal de modo a permitir intensidade suficiente para que possam ser observados fenômenos não-lineares. A transmissão na amostra é analisada usando um detector lento, tipo PIN 10. Para evitar que luz espalhada do feixe de bombeio incida no detetor, o feixe de prova passa por filtros espaciais[87][85] e polarizadores convenientemente orientados. No caso, usamos os feixes de excitação e prova orientados com um ângulo de 45 graus entre si, com um "analisador" antes do detector "cruzado" com o feixe de bombeio, ou seja, a 90 graus do feixe de bombeio. Nessa situação, efeitos coerentes, que por ventura ocorram na amostra devido à superposição dos pulsos de excitação e de prova na amostra, provocando espalhamento do sinal de bombeio na direção do sinal de prova e dessa forma mascarando "a leitura" das propriedades óticas incoerentes da amostra que o probe realiza , são diminuídos. Ao mesmo tempo é possível monitorar o atraso entre os pulsos que incidem na amostra desviando uma fração dos pulsos para um sistema de autocorrelação.

O sinal lido pelo detector vai então para um amplificador "lock-in" cuja referência é dada pelo mesmo modulador que modula o feixe de bombeio; assim o "lock-in" amplificará sinais que possuam esta freqüência. Durante as experiências, com o feixe de bombeio bloqueado não é possível ver "a olho nú" nenhuma luz chegando ao detector; no entanto, devido às propriedades de amplificação do " lock-in, " um sinal é detectado na escala de mV. Esse sinal se relaciona com as alterações das propriedades óticas da amostra que tenham sido induzidas pelo feixe de bombeio, pois apenas os sinais que tenham a mesma freqüência do modulador serão amplificados. O "lock-in" usado é um modelo SR530 da "Stanford Research Systems" . A amplificação "lock-in" é uma técnica tradicionalmente usada para medir sinais ac muito pequenos. Um amplificador Lock-in pode fazer medidas acuradas de pequenos sinais mesmo quando

os sinais estão obscurecidos por fontes de ruídos que podem ser milhares de vezes mais fortes [88].

O sinal medido pelo lock-in é um sinal DC que corresponde ao sinal integrado pelo detector lento e a um dado atraso relativo entre os pulsos de bombeio e prova. A saída do lock-in é conectada a um divisor de tensão, passa por um conversor A/D (STD modelo 8502) e é armazenada em um microcomputador PC 386[89]. Para cada atraso relativo entre os pulsos de bombeio e prova corresponde um sinal DC na saída do "lock-in". Em cada medida o programa de aquisição de dados e controle da experiência[85][87][89] posiciona o motor de passo, faz a leitura do sinal medido pelo "lock-in", e desenha os sinais de saída do lock-in para cada atraso relativo entre os pulsos de excitação e prova.

Antes da amostra uma fração dos feixes de bombeio e prova é desviada para um autocorrelador que monitora o atraso temporal entre os pulsos que incidem na amostra. O alinhamento das medidas é feito bloqueando-se o feixe de prova e girando o polarizador "analisador" de modo a deixar passar um pouco de sinal de bombeio que é espalhado pela amostra; a fase do "modulador" é então ajustada por essa luz espalhada. A seguir, o feixe de prova é desbloqueado e uma vez encontrado algum sinal tenta-se otimiz/'a-lo, melhorando a superposição espacial e a focalização dos feixes na amostra.

Em suma, os pulsos de excitação e prova são focalizados na amostra de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ e processos relacionados à saturação da absorção do pulso de prova são investigados medindo-se a transmissão do feixe de prova. Em primeira aproximação a saturação decai com o tempo de relaxação da inversão de população T_2, que a princípio pode ser medido diretamente. Esse tempo é assumido pequeno em comparação com o espaçamento temporal entre os pulsos do "trem" de pulsos incidente. Nesse experimento, a desocupação dos estados que inicialmente eram responsáveis pelo processo de absorção é medida.

Antes de encerrar este capítulo é interessante ressaltar uma particularidade da montagem de "excitação e prova" que nós utilizamos. Trata-se do fato de que utilizamos feixes de bombeio e prova colocados em um ângulo de 45° entre si[87]. A escolha deste ângulo cumpre um compromisso que precisamos fazer para satisfazer simultâneamente a duas exigências: em primeiro lugar, tentar minimizar possíveis efeitos de "artefato coerente" que possam existir entre os pulsos de bombeio e prova; segundo, monitorar continuamente a resolução temporal das experiências.

No esquema da montagem de "excitação e prova" os feixes incidem na amostra polarizados a 45 graus entre si, e, após a amostra, é colocado um polarizador analisador cruzado com o feixe de bombeio. Antes da amostra uma fração dos feixes

de "excitação e prova" é desviada para um cristal dobrador de freqüência que mede a correlação dos pulsos incidentes na amostra, e assim controla o atraso temporal dos pulsos que estão incidindo nela. Assim, se usássemos a situação mais favorável sob o ponto de vista de minimização de efeitos de artefatos coerentes (polarizadores perpendiculares), perderíamos por sua vez informação em tempo real sobre o atraso entre os pulsos que estão chegando na amostra. Por outro lado, se colocássemos os pulsos paralelos entre si, teríamos uma função de autocorrelação máxima, porém os efeitos coerentes entre os pulsos também seriam maximizados.

Nas nossas medidas procuramos fazer medidas com o polarizador analisador presente e sem o polarizador analisador a fim de testar a importância dos efeitos coerentes nas amostras estudadas. Trabalhos anteriores (Tang et. al.[25]) estudam experimental e teoricamente a importância de efeitos de artefato coerente nas medidas de "excitação e prova" em GaAs e AlGaAs ("gap" direto). Teoricamente, os autores calculam que deve haver uma contribuição de cerca de 45% e 38%de artefato no sinal medido de "excitação e prova", mas medem apenas uma porcentagem de 17%, tanto para GaAs como para AlGaAs. Nos trabalhos de Lin et. al.[18] os autores observam pouca anisotropia de absorção e para bombeio e prova perpendiculares entre si, as contribuições somadas de anisotropia de absorção e artefatos coerentes não passam de 20% nas medidas que os autores fizeram na liga AlGaAs. Outro ponto, é que se espera que o sinal de artefato coerente siga a forma da autocorrelação dos pulsos usados na experiência e que o sinal de AC deve durar apenas enquanto houver superposição dos pulsos na amostra, podendo ser facilmente distinguível de sinais incoerentes quando estes tiverem um tempo de resposta maior do que a largura do pulso (nesse caso o AC aparece como um pico em t=0). No caso que estes efeitos são importantes a variação da transmissão depende da direção analisada [90], aumentando à medida que o polarizador analisador, que fica "cruzado" com o feixe de bombeio, é "descruzado".

Capítulo 4

Preparação e Caracterização das Amostras

4.1 Preparação e caracterização das amostras

Neste capítulo descrevemos as características da liga escolhida para o nosso trabalho experimental de fenômenos ultra-rápidos (a liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$), assim como os procedimentos de preparação da amostra, que são necessários para que a amostra possa ser estudada através de técnicas de transmissão ótica.

A amostra $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ estudada foi crescida usando a técnica "Metalorganic vapor-phase epitaxy" (MOVPE) por M. A. Sacilotti, no CPqD, Telebrás. A caracterização da amostra foi feita usando-se as técnicas de difração dupla de raios X, absorção ótica, efeito Hall e fotoluminescência a 2 K. Foi feito um ataque químico na amostra deixando apenas a película de AlGaAs numa região com diâmetro de $\sim 300\mu m$ a fim de se retirar o substrato de GaAs (opaco para o visível).

Iniciamos este capítulo com uma descrição da preparação da amostra e em seguida descrevemos os resultados de caracterização da amostra com as diferentes técnicas.

4.2 Preparação das amostras

A amostra possui porcentagem nominal de alumínio de 48% e é crescida sobre um substrato de GaAs. O crescimento foi feito na Telebrás por M. A. Sacilotti usando a técnica MOVPE. A espessura do filme de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ é de 6μm (Figura 4.2).

Essas amostras após crescidas necessitam de uma preparação subseqüente para que

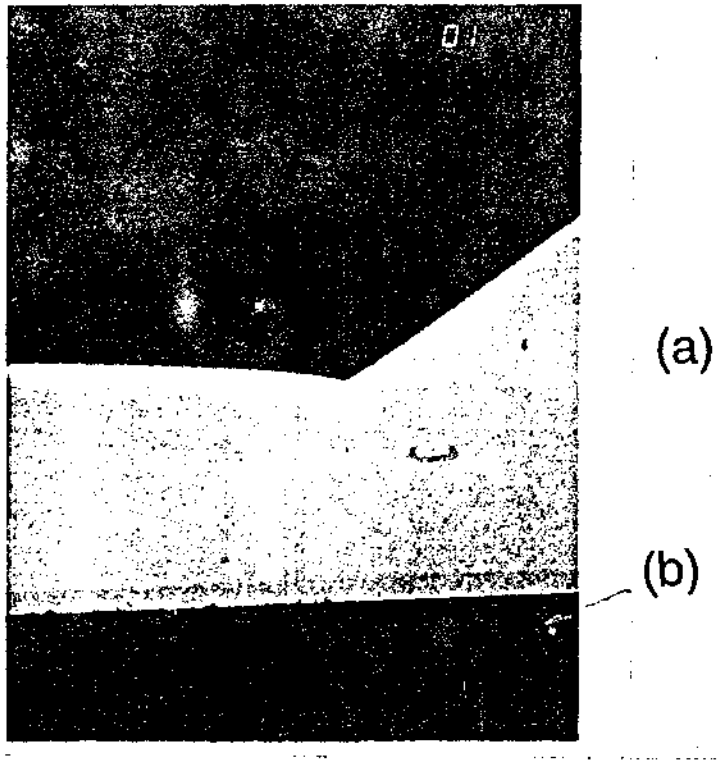

Figura 4.1: Amostra a ser estudada, mostrando o substrato de GaAs em (a) e o filme de AlGaAs em (b).

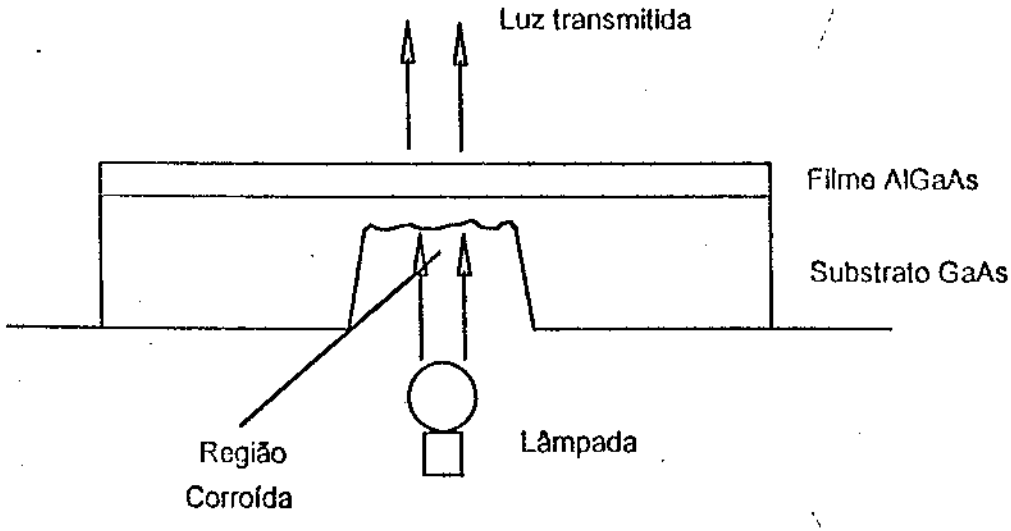

Figura 4.2: Esquema usado para se monitorar os ataques químicos.

possam ser estudadas usando transmissão ótica[91]. As amostras devem ser suficientemente finas devido ao alto coeficiente de absorção desses materiais no comprimento de onda do laser CPM ("colliding pulse mode-locked dye laser") , $\lambda = 620nm$.

A preparação das amostras se inicia por uma clivagem. A espessura inicial de 400μm do substrato é então reduzida a 200μm. Deve-se então fazer uma máscara no substrato numa região de cerca de 0.2 mm^2. Cera de abelha é o material usado para esse fim. A cera é derretida sobre uma lâmina de vidro e a amostra é colocada sobre ela. Este sistema é então colocado em contato com algum dissipador de calor para que a cera endureça rapidamente (qualquer metal). Uma outra lâmina com cera de abelha derretida é usada para se fazer a máscara sobre a amostra.

A seguir imergimos a amostra numa solução de bromo-metanol a fim de realizar um ataque químico rápido. A solução preparada contém 15% de volume de bromo e 85% de volume de metanol.

O ataque para espessura do substrato de 200 μm e porcentagem de Al de 48% é

feito da seguinte forma:

a) Ataque em solução de 15% de volume de bromo, 85% de volume de metanol. A velocidade média desse ataque é de 10 μm por minuto. Essa velocidade é um valor médio, pois rigorosamente a velocidade depende da profundidade do ataque e da geometria da máscara. O ataque é interrompido após 10 minutos para se observar a amostra no microscópio; se começa a aparecer luz através da amostra (no caso da amostra com 48% de Al, luz vermelha) esse ataque é interrompido e passamos para o ataque químico lento. Caso contrário, atacamos por intervalos de tempo de 1 minuto até que apareça luz através do filme, indicando que a camada de GaAs deve estar bem fina e passamos à etapa b.

b) A segunda etapa do processo de ataque químico consiste em fazer um ataque com uma solução de 50% de volume de H_2O_2, 50% de volume de NH_3OH. Esse ataque é bem mais lento do que o ataque anterior (alguns microns por hora) e deixa-se a amostra nele até que a região atacada fique nitidamente vermelha (é feito um monitoramento do ataque no microscópio de 2 em 2 minutos). Deve-se tomar bastante cuidado nessa etapa do experimento para que a região atacada não oxide. Para isso, após o ataque, a amostra deve ser lavada com metanol, água deionizada e imediatamente em seguida secada com nitrogênio seco[1].

c)Tendo chegado à região do filme, passamos para a etapa 3 do ataque que é um ataque bem seletivo (ataca bem mais o $GaAs$) e lento. Esse ataque consiste num polimento com uma solução com 99 % de H_2O_2 e 1 % de NH_3. As amostras continuam a ser monitoradas no microscópio de minuto em minuto e a região avermelhada vai se tornando cada vez mais intensa. Na figura 4.3 vemos a foto da amostra preparada, onde é mostrada a região do filme (140 μm $\times$ 180 μm de dimensão). No comprimento de onda do laser CPM a transmitância interna deste filme é de 63%.

4.3 Caracterização da amostra

A amostra de início, foi parcialmente caracterizada na própria Telebrás através de medidas de fotoluminescência e efeito Hall, apresentando as seguintes características: x = 48%, E_g = 2.026 eV (300 K), densidade de portadores tipo n (dopagem não-intencional) igual a $1.7 \times 10^{16} cm^{-3}$.

Posteriormente, procuramos fazer outras medidas de caracterização na própria UNICAMP que descreveremos a seguir.

[1] Procedimentos semelhantes são citados por D.E. Aspnes et alli[92]

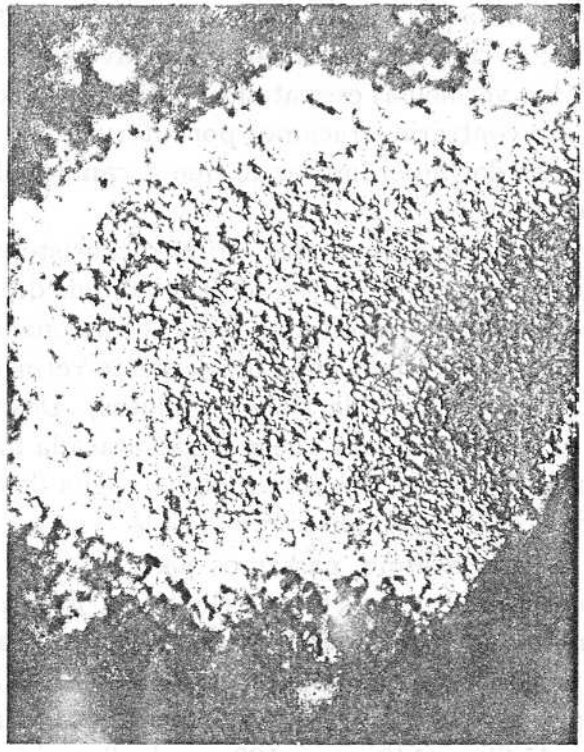

Figura 4.3: Fotos das amostras de $Al_xGa_{1-x}As$ mostrando a região do filme que se apresenta exposta

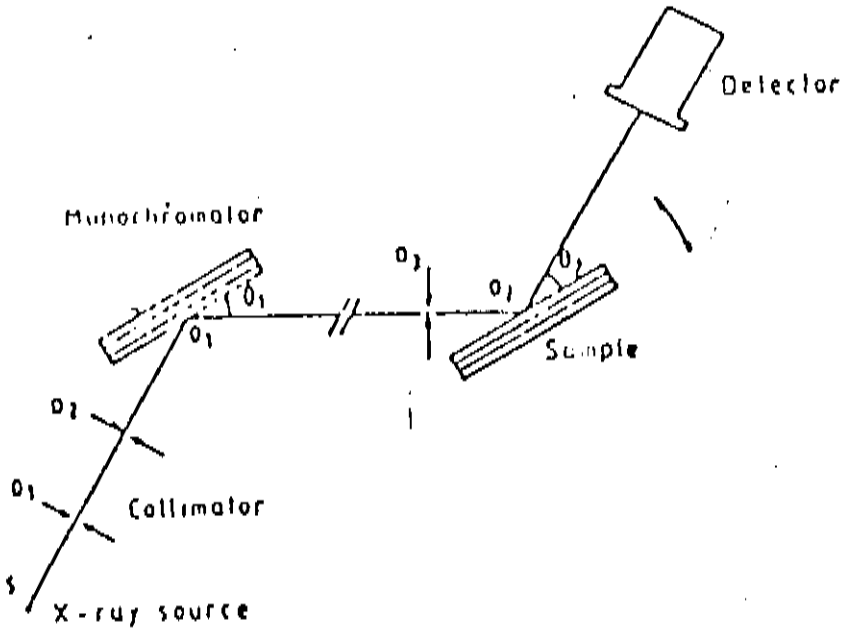

Figura 4.4: Montagem onde é feita a experiência de difração dupla de raios X.

4.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X foi feita no laboratório do Prof. Lisandro Cardoso (Unicamp), usando a técnica "X-ray double crystal diffractometry". O esquema experimental está descrito na Figura 4.4.

Esse tipo de técnica é uma forma não-destrutiva que pode ser usada para determinar a composição, a perfeição cristalina e a espessura de amostras[93][94][95][96]. No nosso caso, ao se fazer essa medida a intenção era averiguar a composição da amostra e principalmente a qualidade do filme de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$.

O princípio da determinação da composição de Al a partir de espectros de raio-X, baseia-se no seguinte: a diferença de constante de rede entre o AlAs e o GaAs é de apenas $\Delta a/a = 14 \times 10^{-4}$ à temperatura ambiente, sendo que o AlAs possui o maior parâmetro de rede entre os dois cristais. Essa diferença diminui para $\Delta a/a = 5 \times 10^{-5}$ em temperaturas típicas de crescimento do filme de AlGaAs, devido à diferença de coeficiente de expansão térmico do AlAs e o GaAs[93]. Porém, ao se resfriar

a amostra para a temperatura ambiente, uma quantidade considerável de tensões é introduzida sobre o filme[93]. O cristal de AlGaAs fica elasticamente deformado devido ao descasamento das redes. Essa deformação é maior, quanto maior o valor da composição de alumínio da camada. A diferença entre os parâmetros de rede do GaAs e do AlGaAs pode ser medida, então, através de espectros de raio X, pois a lei de Bragg implicará em posições angulares diferentes para os picos de difração dos dois materiais.

Na Figura 4.5 vemos a curva de difração no plano cristalino (004). Podemos ver distintamente dois picos de difração separados por uma distância angular de 189". O pico do substrato é o pico menor que aparece à direita, e se localiza a 33°. A condição de Bragg impõe que $2dsen(\theta) = \lambda$, onde d é o espaçamento entre os planos cristalinos, λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Da lei de Bragg obtemos $\Delta d/d = -cotg(\theta)(\delta\theta)$. Nesta fórmula θ é o pico de difração do substrato e $\delta\theta$ é a distância angular entre os picos do filme e do substrato. Neste caso, o parâmetro $\Delta d/d$ medido, corresponde à diferença entre o parâmetro de rede do cristal sob tensão e sem tensão, tensão esta correspondente ao descasamento que existe entre o cristal que possui uma certa composição e o GaAs. Uma vez obtida a relação entre os parâmetros de rede do cristal relaxado e do GaAs devemos achar a diferença correspondente entre um cristal não sujeito a tensões e o GaAs. Esse é um problema de elasticidade e para certas direções cristalinas se encontra resolvido[93].

Vemos da Figura 4.5 que a separação entre os picos de difração do GaAs e do AlAs é de 189". O ângulo de Bragg correspondente ao pico do substrato no nosso caso é igual a 33.025°. Para aplicar a lei de Vegard ao cristal[15] (interpolação das propriedades da liga AlGaAs entre as propriedades do GaAs e do AlAs) devemos corrigir a diferença de parâmetro de rede medido em relação ao parâmetro de rede do cristal não tensionado, descontando-se a deformação do cristal.

Pode-se mostrar experimentalmente que a separação angular entre os picos de raio X devido ao plano (004), em segundos de arco, é linearmente relacionada com x por[97]:

$$\delta\theta = (375 \pm 1)x \tag{4.1}$$

Se usamos a separação angular medida de 189" nessa fórmula obtemos um valor de x para a nossa medida de 50%.

Outra informação que podemos tirar dessa medida é a respeito da qualidade cristalina da amostra. Podemos comparar as larguras de linha de raio X do substrato e do filme de AlGaAs, e considerando-se como primeira aproximação que a largura de

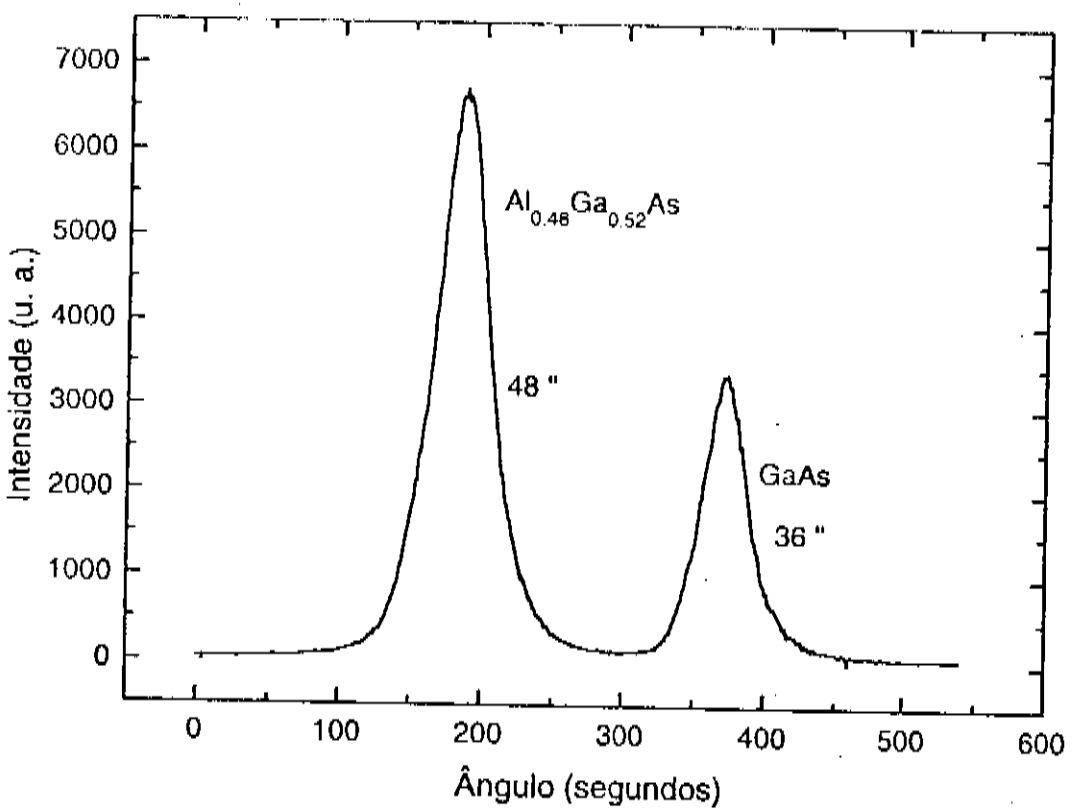

Figura 4.5: Espectro de difração dupla da amostra de AlGaAs.

linha do substrato de GaAs não é alargada homogeneamente, (i. e., não considerando-se o efeito de impurezas e defeitos na largura de linha de raio X), a largura de linha medida para o GaAs corresponde então à resolução do nosso aparelho de medida, e considerando-se a linha do AlGaAs alargada de forma puramente inomogênea, obtemos para a diferença de largura de linha à meia altura dos picos de raio X do filme de AlGaAs e do substrato de GaAs o seguinte: $\Delta\theta = (\Delta\theta_{ho}^2 + \Delta\theta_{ino}^2)^{1/2}$. Como consideramos $\Delta\theta_{hom} = 0$, obtemos desta análise que $\Delta\theta = (42" - 36") = 6"$. Tomando esse valor como um parâmetro de dispersão do pico de difração, consideramos a dispersão de composição do filme como sendo proporcional a esse parâmetro: largura à meia altura do filme 6", correspondendo a $\pm$ 3" de dispersão. Assim, a dispersão de composição do filme é obtida substituindo-se este valor de 3" na fórmula de Lambert[97], o que dá uma dispersão de cerca de 1% na composição de alumínio.

4.3.2 Espectro de absorção da amostra.

O espectro de absorção da amostra foi obtido focalizando-se uma lâmpada de tungstênio na amostra e recolimando a luz transmitida para um monocromador ao qual está ligado um OMA ("optical multichanel analyser"), que consiste num conjunto linear de detetores. A medida foi realizada à temperatura ambiente. A medida foi feita com a montagem descrita, porque a amostra não pôde ser medida em um espectrômetro convencional devido à sua pequena espessura.

O espectro está mostrado na figura 4.6. A região mostrada corresponde à "subida" da absorção no $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$. Para energias maiores das que aparecem na figura não conseguimos ver luz suficiente transmitida pela amostra devido à espessura da mesma (valor nominal igual a 6μm).

É sabido que espectros de absorção mostram estruturas ligadas ao "gap" direto. Informações sobre o "gap" indireto podem ser obtidas apenas em experiências de fotoluminescência. Alguns autores já tentaram observar estruturas ligadas ao "gap" indireto em espectros de absorção. Segundo Monemar[2], como o coeficiente de absorção é muito fraco, é necessário que a amostra tenha comprimento entre 100 μm e 1000 μm, e composição uniforme para que possam ser observadas estruturas na absorção para este "gap". No espectro mostrado na Figura 4.6 podemos observar portanto, apenas estruturas ligadas ao "gap" direto.

O ponto onde identificar o "gap" direto do espectro de absorção não é uma questão clara na literatura, e os critérios adotados diferem de autor para autor. Sasaki[98] adota o critério que o "absortion edge" ocorre quando o coeficiente de absorção se torna $100cm^{-1}$. Monemar[2] por outro lado, adota o critério de que transições diretas

ocorrem a partir de $\alpha \geq 500\ cm^{-1}$ e que o "gap fundamental" E_0 é definido para absorções de cerca de $2 \times 10^4 cm^1$. A região de absorção direta entre $500 cm^{-1}$ e $2 \times 10^4 cm^{-1}$ cobre a "cauda de Urbach". Essa definição se baseia no fato de que nas medidas de Monemar para o "gap" direto é observado o pico de absorção devido ao éxciton e como a energia de ligação do éxciton no GaAs é pequena (cerca de 4 meV) o "gap" fundamental pode ser definido no ponto onde se localiza o pico do éxciton sem maiores erros. Bosio[99], em um trabalho recente, adota o critério de Monemar ao interpretar as suas medidas do espectro de absorção da liga AlGaAs para várias composições de Al diferentes.

Na região do "gap" indireto a definição é menos clara porque não se observa picos devido ao éxciton no espectro de absorção (nem a baixas temperaturas), além do fato de que a "subida" da absorção é um pouco mais alargada na cauda de Urbach e que a energia de ligação de um éxciton ligado ao ponto X nesse caso é de cerca de 40 meV. Se adotassemos os critérios de Sasaki[98] e Monemar[2] para determinar o "gap" fundamental E_0 da amostra através do espectro de absorção, obteríamos um "gap" igual a 1.96 eV e 2.05 eV, respectivamente[2].

Num outro trabalho, Monemar[100] afirma que o começo da absorção direta em materiais de "gap indireto" aumenta com inclinação crescente à medida que se aproxima do "gap" E_x, devido aos efeitos combinados da diminuição dos denominadores que controlam a probabilidade de transição para o "gap" indireto (que dependem da diferença de energia em relação ao ponto X) e um aumento exponencial da absorção devido à absorção da cauda de Urbach. A partir de energias 50 meV abaixo do ponto X a cauda exponencial devido às transições diretas geralmente são dominantes nos espectros de absorção de materiais de "gap" indireto[100].

Adotando o critério de Monemar[2] para o "gap" direto, E_0, e considerando as variações dos "gaps" direto e indireto como dado por Casey e Panish[54] (valor que é tabelado por Landolt-Bornstein[101], $E^{\Gamma} = (1.424 + 1.247x + 1.147(x - 0.45)^2)$ eV com $(0.45 \leq x \leq 1)$, podemos considerar o espectro de absorção medido na figura 4.6 como sendo de uma amostra com 49% de alumínio.

Assim, o espectro de absorção mostrado na figura 4.6 é interpretado em termos de transições diretas acima do "gap" fundamental E_0 localizado em 2.05 eV, e transições diretas devido à cauda de estados abaixo de E_0 ("cauda de Urbach"). Ainda segundo Monemar[2] a forma de linha da absorção para a liga AlGaAs é dominada pela interação elétron-buraco (absorção excitônica).

Outro aspecto interessante a ser observado na medida do espectro de absorção são as franjas de interferência observadas abaixo de 2 eV. Pelos comprimentos de onda nos quais acontecem os máximos ou os mínimos pode-se fazer uma estimativa

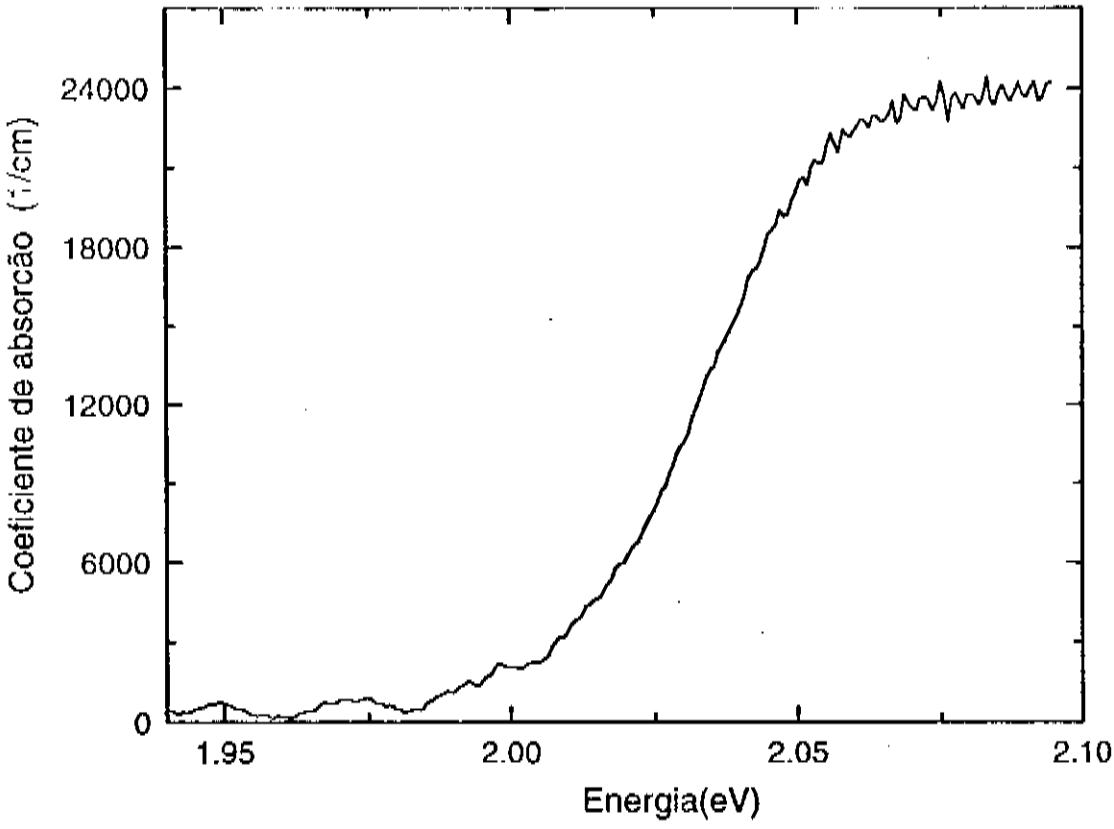

Figura 4.6: Borda de absorção no $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$.

da espessura da amostra, pela fórmula[102].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad . \tag{4.2}$$

Da figura 4.6 vemos que dois máximos ocorrem em 1.92 eV e 1.95 eV. Valores para n são dados por Aspnes[92] para 1.9 eV e 2.0 eV. Fazendo uma interpolação, podemos determinar os valores de n para 1.92 eV e 1.95 eV e assim estimar a espessura da amostra (n(1.95)=3.554, n(1.92)=3.551, $d = 7\mu m$). Esse número é razoavelmente próximo do valor nominal de espessura da amostra.

4.3.3 Fotoluminescência

Estudos de fotoluminescência foram feitos a 2 K e a 300 K no laboratório do Prof. Eliermes Menezes, na UNICAMP. Essas medidas são relatadas nesta tese, apenas com a finalidade de completeza, pois não apresentaram informações novas em relação às medidas anteriores, e foram consideradas apenas como dados subsidiários.

À temperatura ambiente não conseguimos medir sinal de fotoluminescência. Isto é de se esperar de um material que possui "gap" indireto como é o caso do $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$[103][104]. À temperatura de 2 K, no entanto, é possível obter sinal de fotoluminescência apesar de a amostra possuir "gap" indireto[103]. Nós obtivemos o espectro mostrado na figura 4.7.

Podemos observar um pico de fotoluminescência de cerca de 14 meV de largura centrado em 2.035 eV, seguido de uma banda lateral mais larga centrada em 2 eV.

No caso de materiais de "gap" indireto o sinal de fotoluminescência dá informações sobre o mínimo de energia, ou seja, no caso o ponto X. No entanto, a determinação do "gap" a partir do espectro de fotoluminescência, não é muito conveniente no caso indireto, pelo fato de a energia de um éxciton ligado a um ponto X não ser um número bem conhecido (segundo Kuech[5], numa estimativa que tomava como valor desta energia de ligação, a energia de um éxciton ligado a um ponto X do GaAsP este número é de cerca de 40 meV)[105]. Assumindo-se que seja conhecida a energia de ligação de um éxciton ligado a um ponto X, a determinação do "gap" é feita somando-se a energia do pico do éxciton à energia de ligação de um éxciton ligado ao ponto X ($E_{gap} = E_{PL} + E_l$)[105][5].

O espectro que nós observamos, se assemelha a espectros relatados por Oelgart et. al.[105] para uma camada com x = 0.51, crescida por LPE, e aos estudos de Shah[106] para uma camada com x = 0.48, também crescida por LPE[106]. A forma do espectro também se assemelha aos espectros de fotoluminescência do AlGaAs encontrados por

Sasaki et. al., para amostras crescidas por MOCVD[98]. Outra semelhança das nossas medidas com os resultados de Shah[106] e Oelgart[105] refere-se a um desvio da banda mais larga observado nessas medidas para energias maiores á medida que a intensidade de excitação é aumentada.

Como uma possível interpretação das nossas medidas, seguindo os autores acima citados, interpretamos o sinal observado como consistindo de um pico em 2.035 eV devido à recombinação de éxcitons livres e ligados ao ponto X, e a banda mais larga que aparece em torno de 2 eV, que se desvia para energias maiores, com o aumento da intensidade de excitação, se refere à recombinação de pares doadores aceitadores.

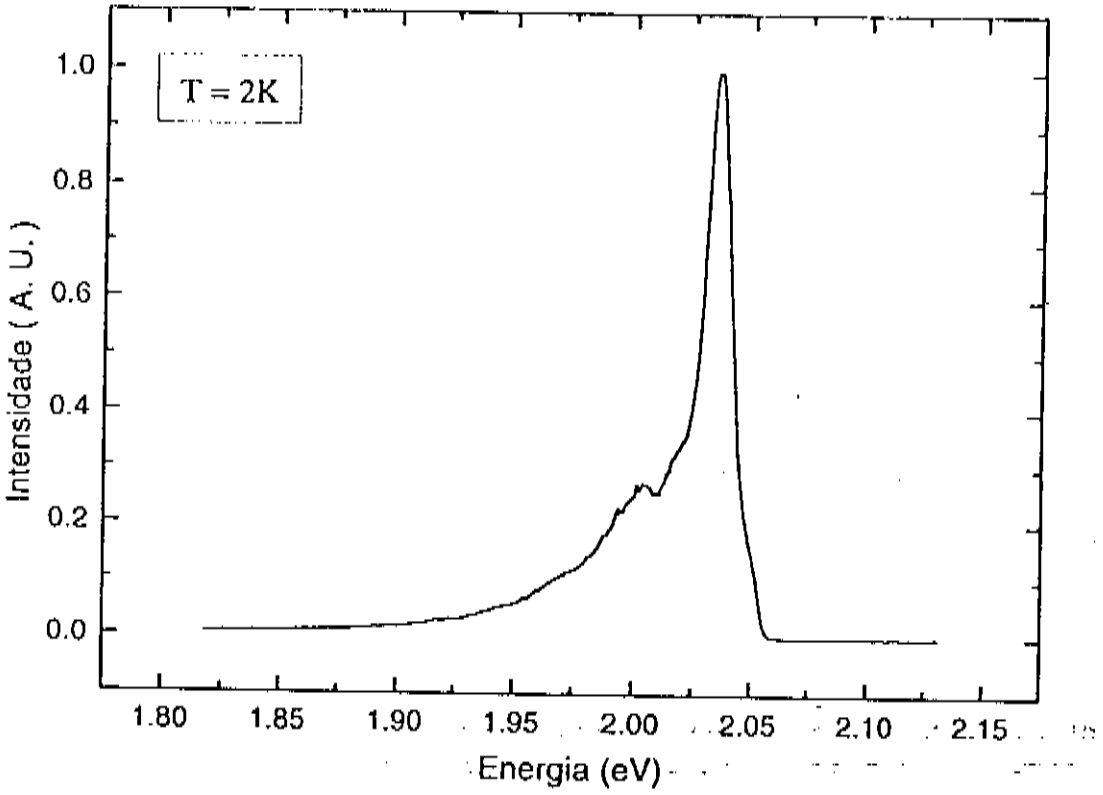

Figura 4.7: Fotoluminescência do $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ a 2 K.

Capítulo 5

Resultados e discussões dos resultados

Neste Capítulo descrevemos as medidas que fizemos de saturação da absorção na liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ usando a técnica de "excitação e prova" com pulsos de 50 fs. Os resultados são discutidos em termos da estrutura de bandas da liga e dos principais mecanismos de espalhamento possíveis para a liga.

5.0.4 Resultados experimentais

As medidas foram realizadas utilizando-se a técnica de "excitação e prova" já descrita no capítulo 3. O procedimento padrão em cada experiência consiste em focalizar os feixes de excitação e prova, utilizando-se uma lente de 2.5 cm de foco, na amostra de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$, ajustar a fase do "lock-in" com a luz do feixe de bombeio desbloqueando o polarizador analisador, cruzar 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 primeiras experiências que realizamos, o laser CPM estava alinhado de modo que gerava pulsos de 100 fs de duração, a uma taxa de 460 Khz, centrados em 2.035 eV, i. e., o espectro do pulso se encontrava ligeiramente deslocado para o amarelo em relação ao funcionamento normal do laser CPM (pulsos centrados em 1.99 eV, de 50 fs de duração). Essa foi a situação inicial na qual conseguimos realizar as nossas primeiras medidas de excitação e prova na liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$. Como podemos ver da Figura 5.1, essa situação corresponde à excitação ressonante da liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$.

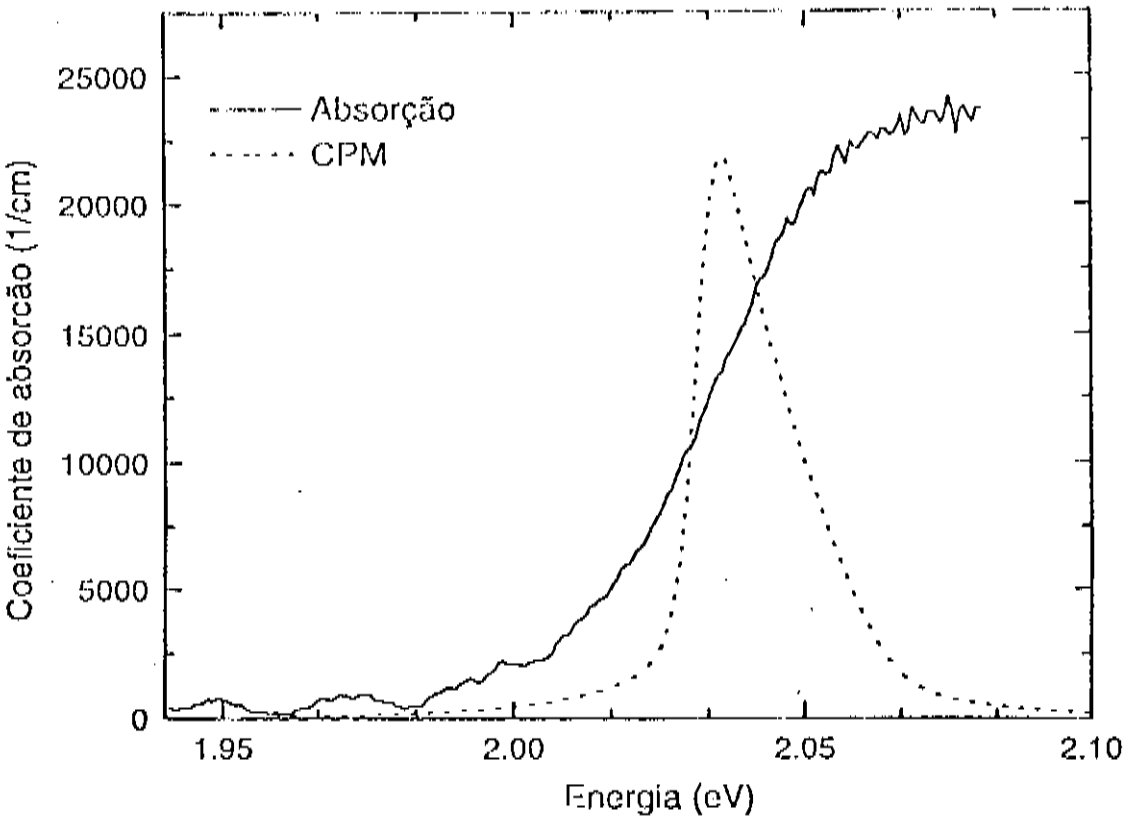

Figura 5.1: Espectro dos pulsos de excitação e prova (pontilhado) juntamente com o espectro de absorção da amostra (linha continua), os pulsos se encontram centrados em 2.035 eV e possuem largura temporal de 100 fs.

Para esse espectro de energia do pulso de excitação ("bombeio"), o coeficiente de absorção da amostra varia de 10.000 cm^{-1} a 22.000 cm^{-1}.

Posteriormente, realizamos uma série de medidas com a amostra de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ excitada em 1.99 eV, i. e., na cauda de Urbach (Figura 5.2). Nessa condição o laser CPM tem performance ideal, fornecendo pulsos de 50 fs de duração a uma taxa de 460 Khz, energia por pulso de 100 pJ, com uma potência média típica de bombeio na amostra de 200 μW.

Em todas as experiências realizadas, o pulso de excitação tem intensidade oito vezes maior do que o pulso de prova. A densidade de portadores injetada na amostra pelo pulso de excitação depende da energia do pulso de excitação com respeito ao "gap" da liga e da energia por pulso dos pulsos de excitação usados em cada experiência.

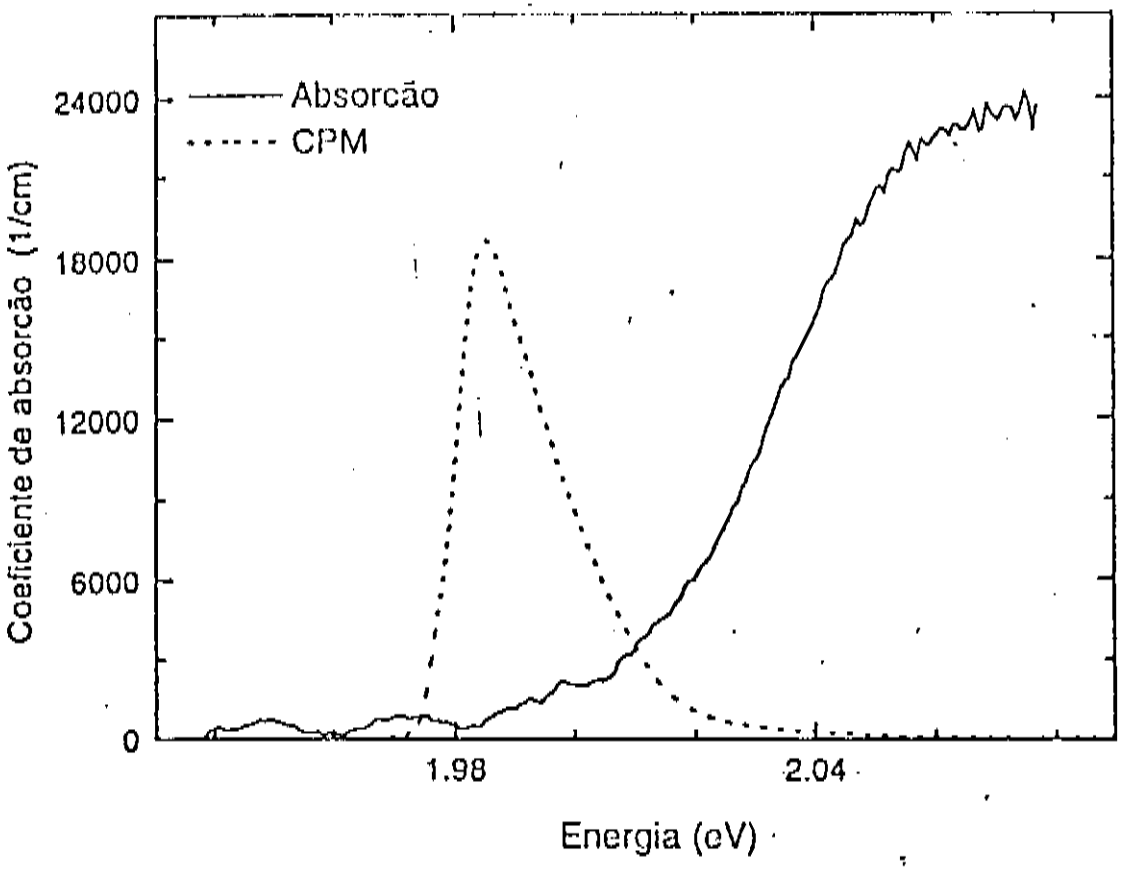

Figura 5.2: Excitação da amostra na região da "cauda de Urbach", por pulsos de 50 fs centrados em 1.99 eV

Nas experiências de "excitação e prova" a propriedade ótica da amostra medida é a transmissão, que é função do número de portadores nas bandas de condução e valência (propriedade não-linear), como podemos ver da equação abaixo[107]:

$$\alpha(\omega) = Clc(\hbar\omega - E_g)^{1/2}[1 - f_c(E_c) - f_v(E_v)] \tag{5.1}$$

nessa equação f_c e f_v são os fatores de ocupação de Fermi-Dirac. Antes da excitação ótica f_c e f_v são considerados iguais a zero. Após a excitação pelo pulso excitador as probabilidades de se encontrar portadores nas bandas de valência e condução tornam-se diferentes de zero. Isso ocorre porque o coeficiente de absorção da amostra depende da densidade conjunta de estados que o feixe incidente prova na amostra, e esta densidade, no caso da injeção de portadores nas bandas de valência e condução fica diminuída devido ao princípio da exclusão de Pauli que inibirá transições se os estados iniciais ou finais estiverem ocupados, ou em outras palavras, não ocorrerá absorção se o estado inicial estiver vazio (presença de um buraco) ou o estado final estiver cheio (presença de elétrons). A transmissão não linear depende, portanto, tanto do número de estados cheios para os elétrons quanto do número de buracos presentes.

Na figura 5.3 vemos o sinal de transmissão diferencial da amostra obtido com a amostra excitada ressonantemente (figura 5.1) por pulsos de 100 fs centrados em 2.035 eV. A experiência é feita com os pulsos de excitação e prova polarizados à 45 graus entre si e o polarizador analisador cruzado com o feixe de bombeio. Podemos observar da figura 5.3 um aumento ultra-rápido da transmissão da amostra, seguido de um decaimento rápido que pode ser ajustado por uma exponencial decrescente com constante de tempo de 130 fs. O que podemos deduzir desse resultado é que os portadores excitados pelo pulso de excitação saturam instantaneamente os estados disponíveis no vale Γ para o pulso de prova, tornando a amostra mais "transparente", porém esses portadores desaparecem com uma constante de tempo da ordem de 130 fs dos seus estados iniciais, pois para atrasos desta ordem entre os pulsos de bombeio e prova, o pulso de prova não sofre variação de transmissão e é absorvido da mesma forma que ocorre quando ele é o único pulso presente (figura 5.4).

Nessa situação, podemos fazer uma estimativa do número de portadores que foram excitados pelo pulso de "excitação" e que 130 fs depois já desapareceram dos seus estados iniciais no vale Γ. Considerando que o pulso de bombeio possui potência média de 200 μW, taxa de repetição de 460 Khz e largura temporal de 100 fs, temos que: $P_p = \frac{P_m}{f\Delta T} = 4.3KW$. E a energia por pulso, para uma potência média de $200\mu W$ é dada por $E_{pulso} = P_{pico}.\Delta T = \frac{200\mu W}{460Khz} = 0.43nJ$.

Para o pulso com energia centrada em 2.035 eV, podemos tomar um coeficiente

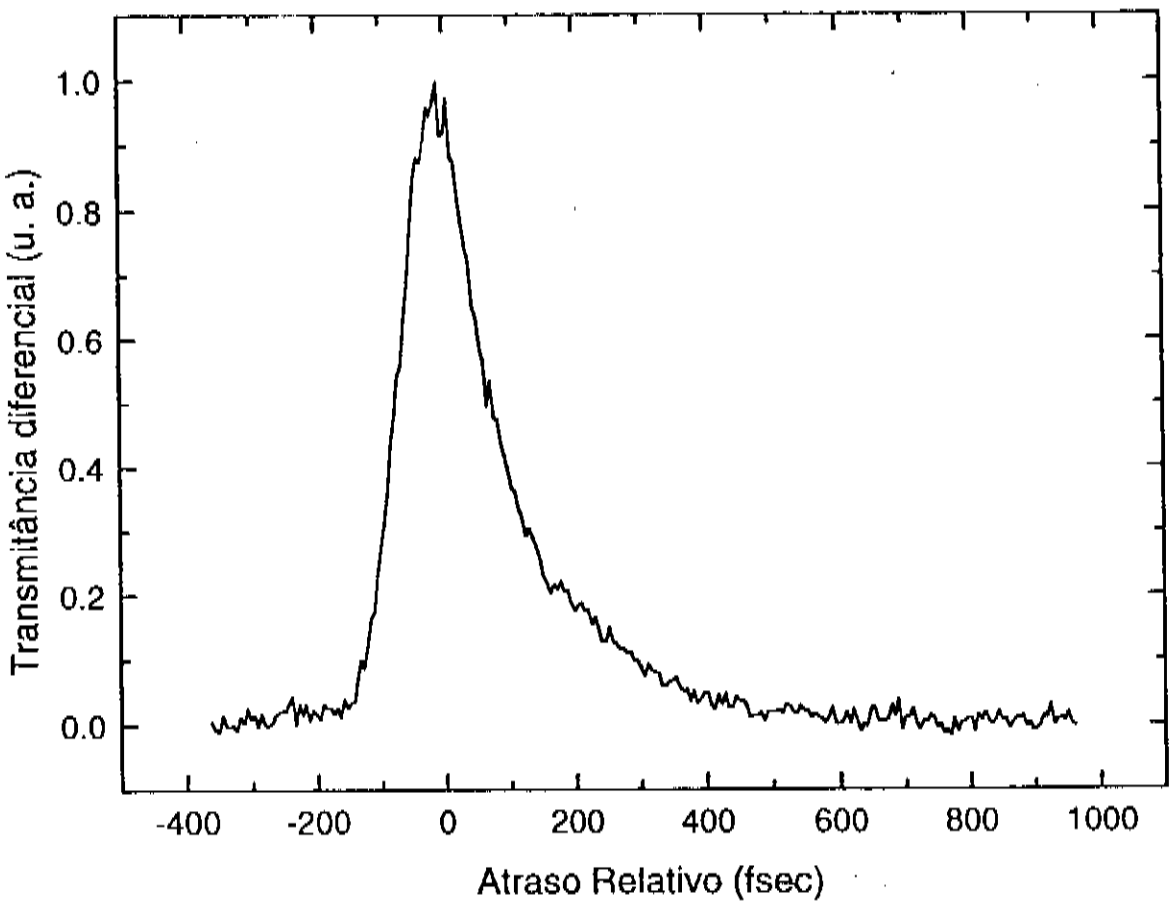

Figura 5.3: Transmitância diferencial da amostra excitada por pulsos de excitação e prova ressonantemente.

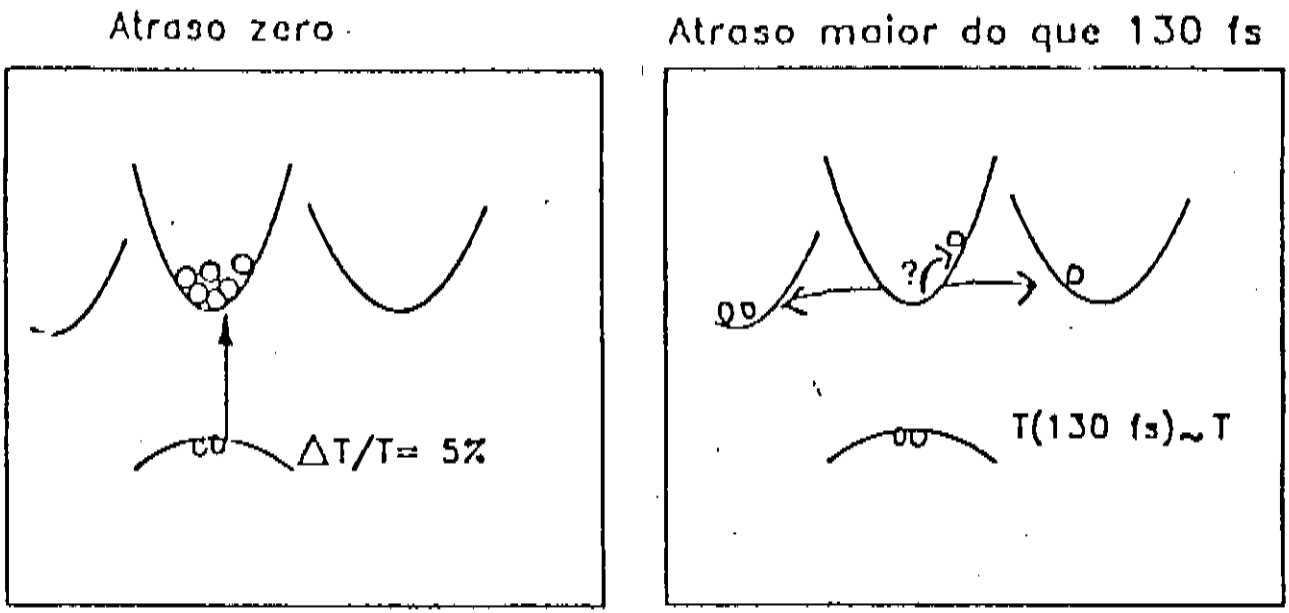

Figura 5.4: Interpretação das experiências de excitação e prova para atrasos entre os pulsos 0 e atrasos maiores do que 130 fs

de absorção médio igual à 18.000 cm^{-1}. Assim, a fração da energia incidente que é absorvida na amostra é igual a $(1 - R)(1 - e^{-\alpha l})$, ou seja $0.62E_{in} = 0.26nJ$. o que corresponde no volume de excitação da amostra ($47 \times 10^{-11} cm^{-3}$, para uma lente de distância focal 2.5 cm e amostra de espessura $6\mu m$) a uma densidade de portadores injetada de $2 \times 10^{18} cm^{-3}$.

Em seguida, para nos certificarmos que efeitos coerentes nessas medidas possuem importância secundária (de fato efeitos coerentes devem seguir o perfil do pulso e no sinal medido podem contribuir apenas enquanto houver superposição dos pulsos na amostra), fizemos medidas de excitação e prova com os pulsos polarizados a 45 graus entre si e o polarizador analisador cruzado com o feixe de excitação (45 graus do feixe de prova) e medidas com os feixes a 45 graus entre si e com o polarizador analisador paralelo ao feixe de prova. Os sinais obtidos nessa situação, normalizados, são mostrados na figura 5.5. O que vemos nesta figura é que os dois sinais são praticamente idênticos quando normalizados, mostrando a ocorrência de um embranquecimento ultra-rápido da amostra de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$, seguido de uma recuperação ultra-rápida da absorção com uma constante de tempo de 130 fs, como no caso anterior. Essa independência do sinal em relaç ao ao ângulo do polarizador analisador comprova que efeitos coerentes possuem importância secundária nesta medida.

Fizemos estudos, também, da variação do sinal de "excitação e prova" da amostra, com a amostra excitada em 2.035 eV, para diferentes potências médias incidentes na amostra, $100\mu W$, $200\mu W$ e $300\mu W$, correspondendo respectivamente à uma densidade de portadores fotoexcitados de $3.10^{18} cm^{-3}$, $4.10^{18} cm^{-3}$ e $8.10^{18} cm^{-3}$. Na Figura 5.6 vemos o espectro de "transmissão relativa" da amostra em função do atraso entre os pulsos de excitação e prova para as três densidades de portadores injetadas. Podemos observar que a transmitância relativa das três curvas evolui temporalmente de forma bastante parecida, mostrando, mais uma vez a saturação ultra-rápida dos estados em Γ seguida de uma desocupação desses estados com uma constante de tempo da ordem de 130 fs. O fato de não havermos observado dependência da constante de tempo de recuperação da absorção com a densidade de portadores é uma indicaç ao que o espalhamento portador-portador não está sendo muito importante nas nossas medidas. Como previsto por Bayley[40], as experiências de excitação e prova não são muito adequadas para observar colisoês portador-portador, pois são mais sensíveis á relaxação de energia. Apesar de a colisão portador-portador poder ocorrer á uma alta taxa, as colisões são quasi-elásticas e não mudam muito a distribuição de energia.

Até aqui, relatamos experiências com os pulsos de excitação e prova centrados em 2.035 eV para excitar ressonantemente a liga. No entanto, a desvantagem desse procedimento é que trabalhamos com pulsos de largura temporal de 100 fs. Fizemos

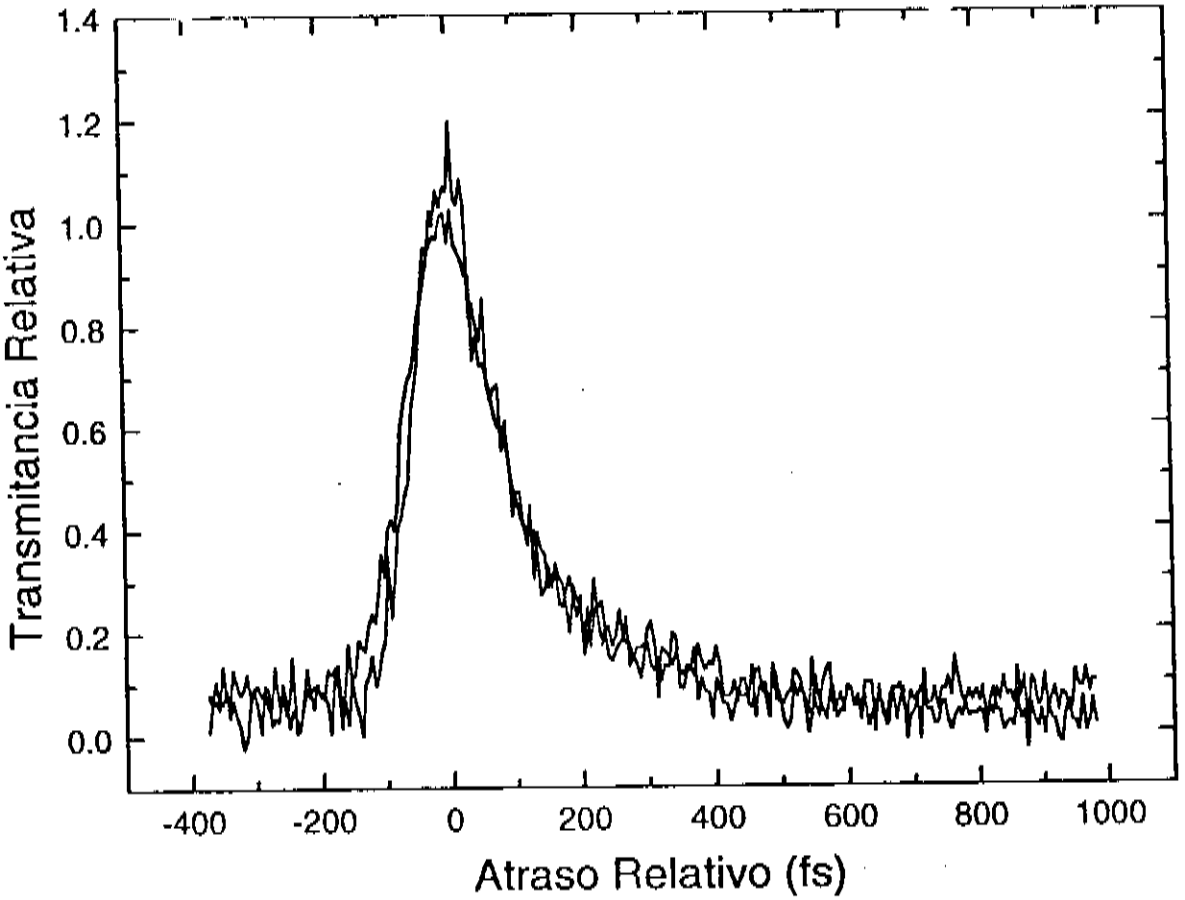

Figura 5.5: Transmitância relativa em função do atraso entre os pulsos detectada com polarizador analizador cruzado com o feixe de bombeio e com o analisador paralelo ao feixe de prova

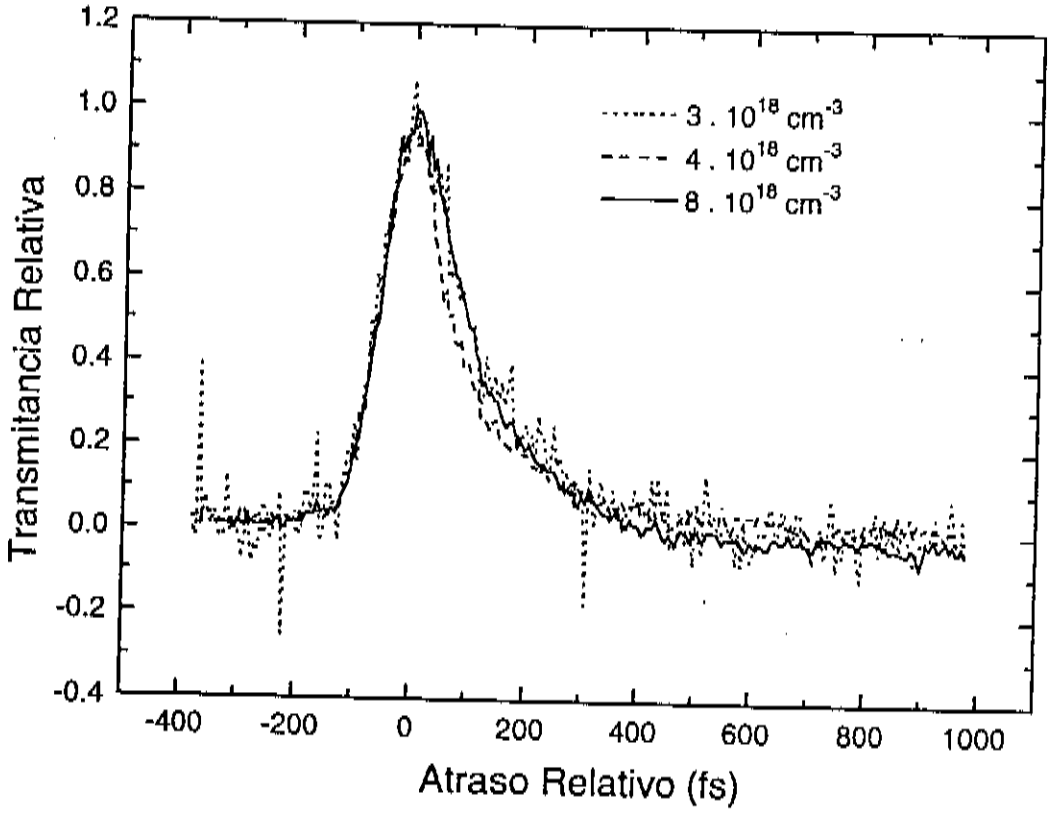

Figura 5.6: Transmitância relativa da amostra como função do atraso relativo entre excitação e prova medida em função da intensidade de excitação

então, uma série de outras experiências com os pulsos do CPM centrados em 1.99 eV, ou seja, excitando a amostra na região da "cauda de Urbach" como mostra a figura 5.2. Nessa situação experimental, a densidade de portadores injetada é estimada como sendo igual a $6.5 \times 10^{17} cm^{-3}$, (transmitância interna da amostra de 65 %, potência média de excitação incidente na amostra $200 \mu W$,pulsos de 50 fs, taxa de repetição de 460 Khz).

Como observado por Haug e Schmitt-Rink[108], em um semicondutor ideal a absorção começa para energias $\hbar\omega > E_g$, i. e., energias maiores do que a energia do "gap" fundamental. Em sistemas reais no entanto, a energia do estado de uma partícula e a energia dos pares elétron-buraco têm uma largura finita devido à interação com os fônons, imperfeições e interações entre si. Essas interações provocam o aparecimento de uma cauda de estados para energias abaixo do "gap fundamental". No caso de ligas, há ainda o mecanismo de desordem que alarga ainda mais os estados de uma partícula. Segundo os mesmos autores, quase todos os experimentos nos quais são medidas mudanças dependentes da intensidade em $n(\omega)$ e $\alpha(\omega)$ e usados para se obter bistabilidade ótica, são realizados nesta cauda de estados[108].

Excitando a amostra na "cauda de Urbach" obtemos o sinal mostrado na figura 5.7. Nesta medida podemos ver analogamente às medidas anteriores um aumento da transparência da amostra, seguido de uma recuperação da absorção em um tempo de 130 fs. Diferentemente do caso anterior, onde a absorção se recuperava praticamente para o seu valor inicial, neste caso observamos um patamar de 6% do valor máximo da variação da transmissão da amostra, que dura por dezenas de picosegundos, como mostrado na figura 5.8. Nessa Figura 5.8 podemos ver que a variação máxima da transmissão da amostra medida ("embranquecimento da amostra"), corresponde a $\frac{(\Delta T)}{T} = 5\%$.

5.0.5 Discussão dos resultados

Vamos analisar os possíveis processos de espalhamento que podem ocorrer nesta liga excitada, eliminando os menos prováveis para interpretar os resultados do nosso trabalho. A análise que faremos parte da condição inicial dos portadores excitados no vale Γ e considera os possíveis mecanismos de espalhamento inicial de portadores atuantes que poderiam retirar a maior parte dos portadores dos seus estados iniciais na escala de tempo observada (centenas de femtosegundos).

No caso presente, a amostra foi fotoexcitada ressonantemente e na "cauda de Urbach" do espectro de absorção. Essa condição de excitação de portadores no fundo da banda de condução é interessante do ponto de vista experimental, pois os processos

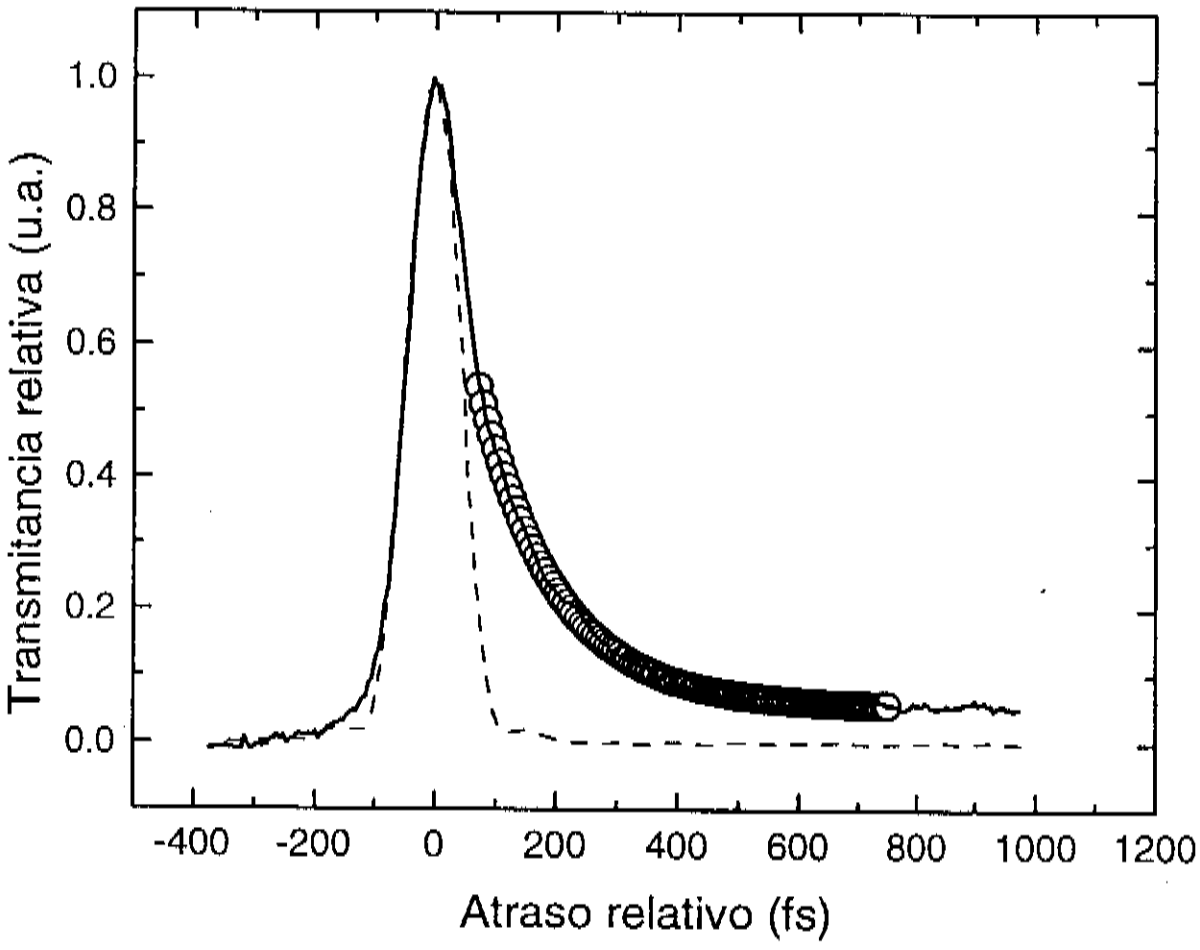

Figura 5.7: (a)Transmitância relativa da amostra como função do atraso relativo entre excitação e prova medida para a situação em que a amostra é excitada na "cauda de Urbach"(b) autocorrelação dos pulsos de bombeio e prova, (c)Exponencial com 130 fs de tempo de decaimento, comparada com o dado experimental

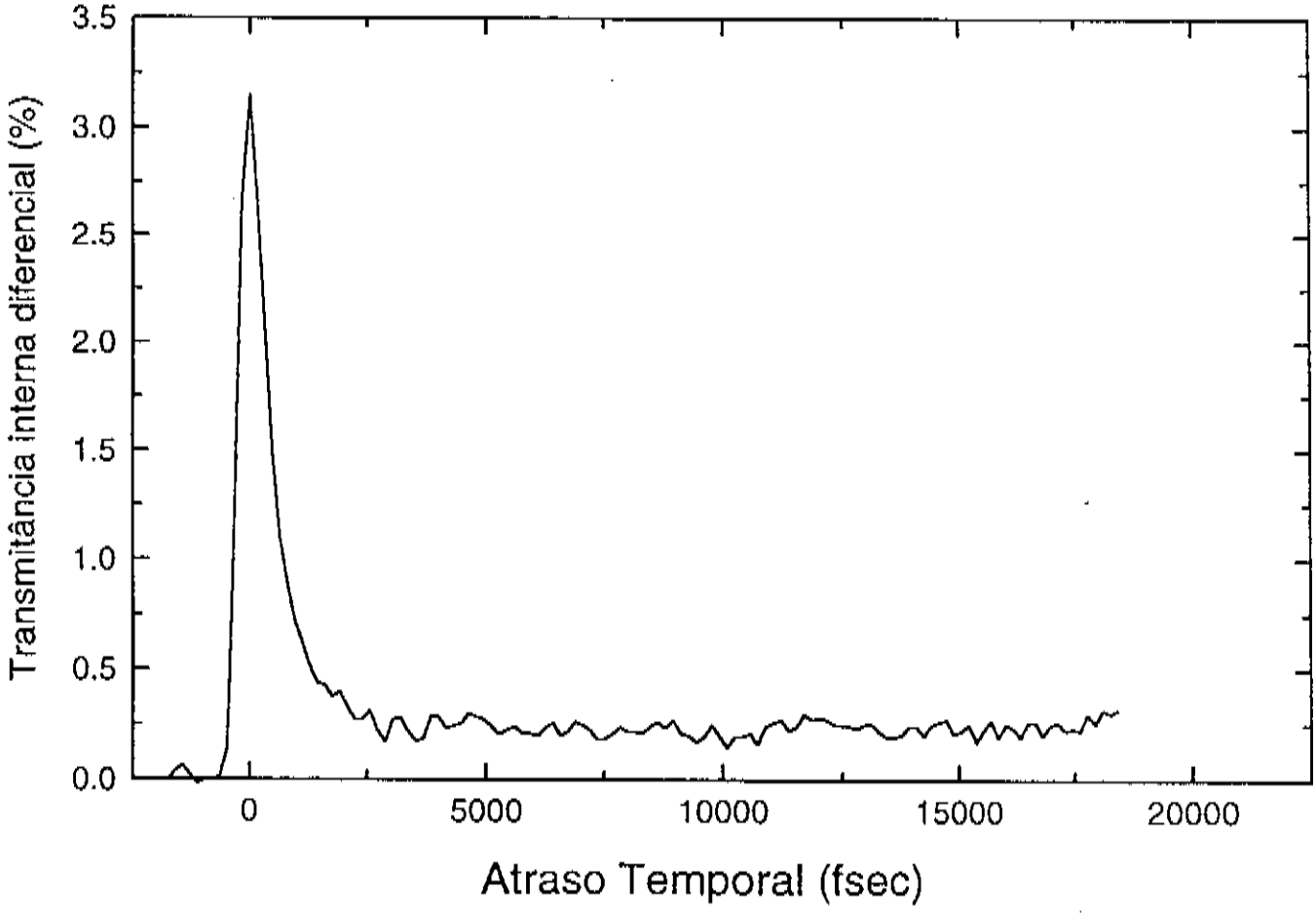

Figura 5.8: Transmitância diferencial da amostra excitada na "cauda de Urbach" observada na escala de picossegundos

intrabanda são minimizados. Isso ocorre devido ao baixo excesso de energia dos portadores fotoexcitados, impossibilitando a emissão de fônons óticos pelos portadores fotoexcitados (para emissão de fonons óticos na liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ é necessário que os portadores possuam um excesso de energia em relação ao fundo da banda de condução de pelo menos 30 meV) e favorecendo as colisões portador-portador quase-elásticas de baixo ângulo de espalhamento[40]. Já as interações acústicas, estas não são importantes na escala de tempo de nossas medidas, escala de subpicosegundos, e geralmente não são consideradas na análise dessas medidas[12][25]. Essas taxas adquirem importância, no entanto, na situação em que as massas efetivas são grandes, tais como para buracos[59]. As interações com as impurezas ionizadas e neutras por sua vez, são quase-elásticas e também não contribuem significativamente para tirar os portadores da região do espaço k para o qual estes foram excitados pelo pulso de bombeio[8].

Assim, os processos que alteram significantemente a energia dos portadores na escala de tempo de nossas medidas são o espalhamento dos portadores para os vales laterais via absorção e emissão de fônons ótico longitudinais (LO), as colisões portador-portador e a absorção de fônons óticos dos osciladores da rede[12][25][40].

Dentre os processos acima mencionados, o espalhamento para os vales laterais é o mais importante na desocupação dos estados iniciais dos portadores fotoexcitados. Para compreender essa importância , consideremos a situação experimental na qual a amostra estudada seja excitada ressonantemente e não possua vales laterais, ou que estes se situem energeticamente muito acima da banda de condução e dessa forma não influenciem na dinâmica dos portadores fotoexcitados. Nessa situação, os processos principais de retirada dos portadores dos seus estados iniciais são as colisões portador-portador e a absorção de fônons óticos da rede. Se estes mecanismos agissem isoladamente, o resultado final da ação combinada destes dois mecanismos de espalhamento dos portadores dos seus estados iniciais seria estabelecer uma distribuição de Fermi para os estados no vale Γ (figura 5.9).

Como podemos ver da Figura 5.9, como o excesso de energia dos portadores é pequeno, os portadores encheriam a banda de condução até a energia de Fermi, com apenas uma pequena fração de portadores ocupando estados acima da energia de Fermi no vale Γ. Portanto, esses mecanismos de espalhamento contribuem pouco para a retirada dos portadores dos seus estados iniciais excitados pelo pulso de bombeio no vale Γ, e, se fossem os únicos mecanismos presentes em uma dada situação, a recuperação da absorção do pulso de prova nessas experiências (que depende da desocupação dos estados iniciais pelos portadores fotoexcitados), ficaria limitada pelo tempo de recombinação dos portadores da banda de condução para a banda de valência, o que para

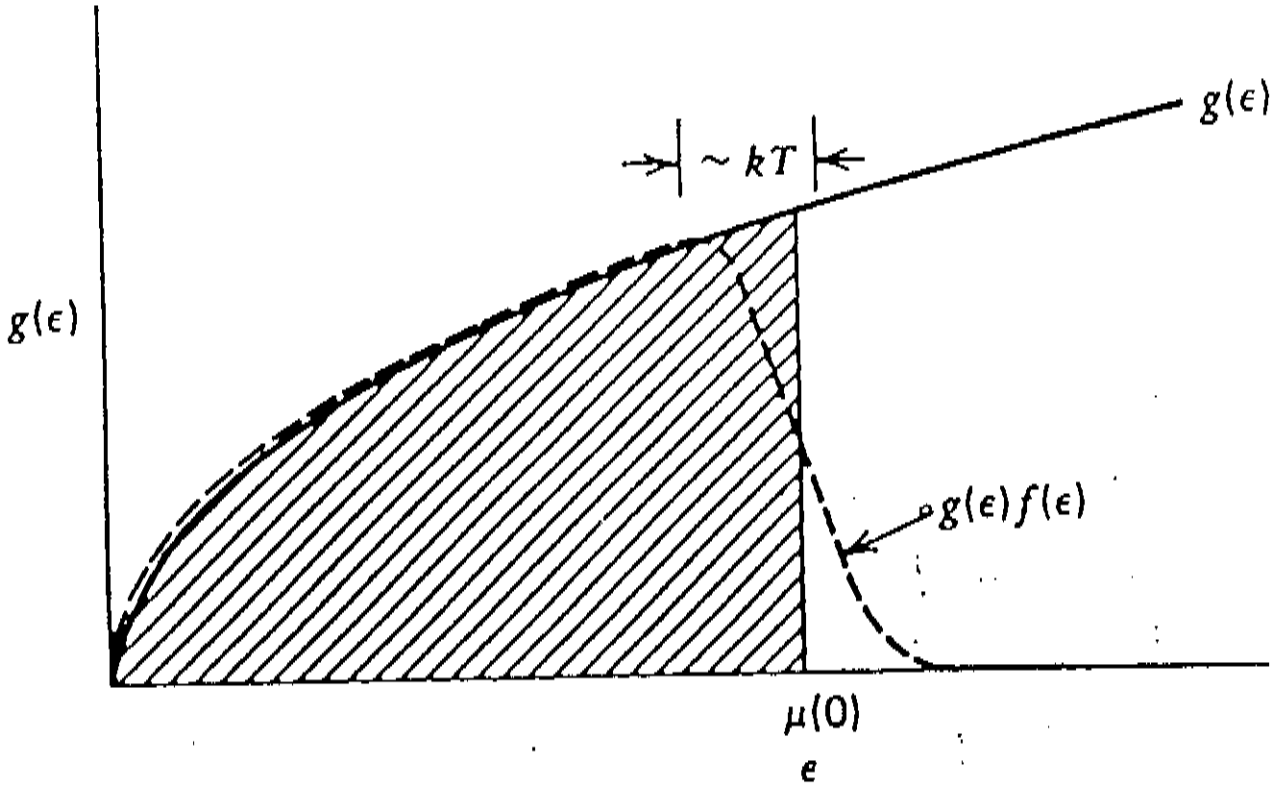

Figura 5.9: Termalização dos portadores no vale central em um semicondutor de "gap" direto.

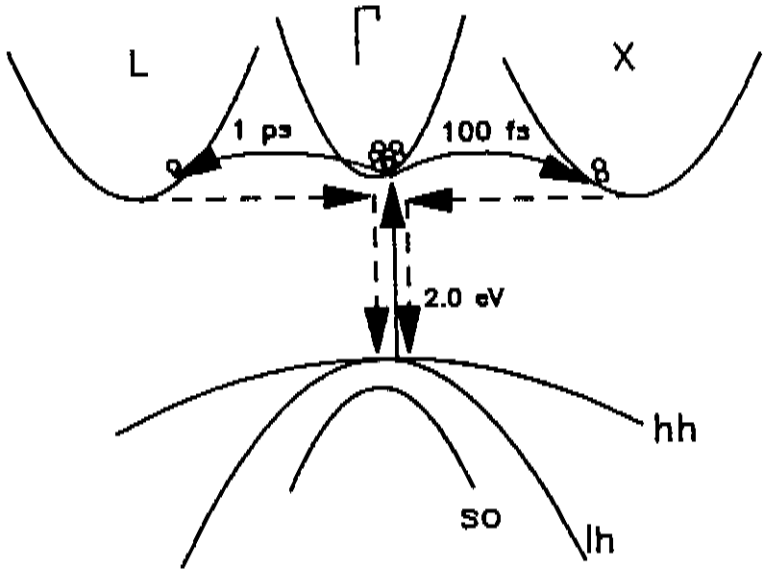

Figura 5.10: Espalhamento dos portadores do vale central Γ para os vales laterais X e L

a liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ ocorre num tempo de centena de picossegundos[13].

Assim, na situação experimental em que realizamos nossas medidas, nós atribuimos a desocupação dos estados iniciais observada ao espalhamento intervales dos portadores ocupando estados iniciais em Γ para estados nos vales X e L. O patamar de 6 % observado na figura 5.8 nós atribuimos aos buracos injetados na banda de valência pelo pulso de excitação, que só se extinguem quando houver recombinação (centenas de picossegundos). Portanto, há uma pequena saturação residual devida aos buracos.

Para espalhamento intervales em ligas semicondutoras polares, onde os vales X e L da banda de condução possuem energia abaixo do vale Γ, os mecanismos possíveis de espalhamento são os seguintes[10][13][40]: a)-Espalhamento Γ-X induzido pelo mecanismo de potencial de deformação associado aos fônons LO da rede, b)-Espalhamento Γ-L induzido pelo mecanismo de potencial de deformação associado aos fonons LO,

c)-Espalhamento devido às flutuações de potencial típicas de uma liga, para os vales X e L.

A taxa total de espalhamento intervales nessa situação, pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\tau_{iv}} = [\frac{1}{\tau^{f}_{\Gamma-X}} + \frac{1}{\tau^{f}_{\Gamma-L}} + \frac{1}{\tau^{liga}_{\Gamma-X}} + \frac{1}{\tau^{liga}_{\Gamma-L}}] \tag{5.2}$$

O índice f corresponde aos processos assistidos por fônons, enquanto *liga* designa os processos assistidos por flutuações da liga.

Seguindo Kalt[13], consideramos que a taxa de espalhamento por liga pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\tau_{\Gamma-i}} = \frac{(a(x))^3 \times x \times (1-x)(V^{\Gamma-i}_{liga})^2 \times m_i^{3/2} \times (\Delta_{\Gamma-i})^{3/2}}{2 \times 2^{1/2}\pi h^4} \tag{5.3}$$

Nesta equação $a(x)$ é a constante de rede da liga para o composto com composição de alumínio x, $V^{\Gamma-i}_{liga}$ é o potencial de acoplamento para espalhamento devido às flutuações da liga entre os vales Γ e i (i sendo X ou L) m_i é a massa efetiva no vale i (i sendo X ou L), $\Delta_{\Gamma-i}$ é a diferença de energia entre o extremo da banda Γ e o extremo da banda designada por i ($\Delta_{\Gamma-X} = 96meV$ e $\Delta_{\Gamma-L} = 43meV$, para x=0.48).

Kalt et. al.[13] propõe a equação acima para descrever o espalhamento intervales $\Gamma - X$, em analogia à equação conhecida para a taxa de transição intravale devido às flutuações da liga. Nós assumimos que o espalhamento $\Gamma - L$ pode ser descrito da mesma forma. Assumimos também que $V^{liga}_{\Gamma-L}$ é igual a 110 meV que é o valor obtido por Kalt para $V^{\Gamma-X}_{liga}$. Usando a equação 5.3 nós encontramos que $\tau^{liga}_{\Gamma-X} = 1$ ps e $\tau^{liga}_{\Gamma-L} = 2.2$ps. Estes números indicam que o espalhamento por liga não é muito importante nos primeiros 130 fs. Da Equação 5.2 substituindo para τ o tempo de espalhamento total medido de 130 fs e os valores para a taxa de transição devido às flutuaçõs da liga referidas acima, podemos obter:

$$\frac{1}{\tau^{ph}_{\Gamma-X}} + \frac{1}{\tau^{ph}_{\Gamma-L}} = \frac{1}{163} fs^{-1} \tag{5.4}$$

Seguindo a análise que é feita usualmente para o espalhamento intervales na liga $Al_xGa_{1-x}As$[10][21][25][40][22][36] provocado por fônons, ,nós consideramos um modelo simples baseado na regra de ouro de Fermi para o espalhamento intervales de elétrons nesta liga.Como mecanismo de espalhamento dos portadores entre os vales nós consideramos o potencial de deformação da rede induzido pelas vibrações dos fônons LO[31].

A contribuição da interação de Froelich para o espalhamento intervales é considerada secundária devido a sua dependência com o momento do fônon $(1/(k^2))$, já que os fônons necessários para espalhamento intervales têm k grande.

As vibrações da rede tipo TO não contribuem para o espalhamento intervales via emissão ou absorção de fônons por causa das regras de seleção para esse espalhamento, envolvendo a simetria dos fônons em questão dos estados iniciais e finais[31][109]. Podemos entender melhor a origem dessas regras de seleção se considerando o elemento de matriz para o espalhamento de um portador de um estado $|K>$, por absorção ou emissão de um fônon de estado $|qj>$, na ausência de campos externos, i. e., $<K \pm q|H_1|K>$, onde H_1 é o primeiro termo da expansão de Taylor da variação de potencial eletrônico que acompanha as vibrações da rede[31]. Como H_1 tem a simetria do fônon envolvido, a transição é proibida a menos que a representação pertencente ao estado $|K \pm q>$ esteja contida no produto das representações pertencentes aos estados $|q,j>$ e $|q>$[31][109]. Em semicondutores de simetria tipo zincoblende a simetria para o estado da banda de condução de mais baixa energia no ponto X da zona de Brillouin é do tipo X_1. Os fônons transversais têm simetria X_5 e, portanto, não contribuem para espalhamento intervales entre os vales Γ e X[31].

Neste modelo, as deformações da rede perfeita, associadas às vibrações tipo LO induzem uma mudança no potencial produzido pelos íons da rede que em primeira ordem é proporcional à deformação da rede, $\Delta V(r,u) = V(r+u) - V_0(r)$. No método do potencial de deformação ΔV é considerado como sendo igual à mudança no autovalor eletrônico da função de onda indexada por k devido às deformações do cristal perfeito[62]. Na condição deformada da rede as curvas $E - K$ mudam devido à mudança do espaçamento interatômico[62]. O autovalor E correspondendo ao valor particular de k e a derivada da curva $E-k$ mudam devido à mudança do espaçamento interatômico. Este último efeito aparece como uma mudança na massa efetiva. Nós podemos escrever o autovalor de um elétron de vetor de onda k na condição da rede deformada como:

$$E(K,\epsilon) = E_0(K) + D \times \Delta + O(K^2) \tag{5.5}$$

Δ é a dilatação local dos átomos, D é uma constante, e $O(k^2)$ leva em conta termos de segunda ordem na expansão de Taylor. Se assumimos que termos da ordem de k^2 multiplicados pela deformação da rede são desprezíveis comparados com os primeiros dois termos, nós obtemos[65][62]:

$$E(k,\epsilon) = E_0(k) + D\Delta \tag{5.6}$$

D Δ é o potencial de deformação, e D a constante de potencial de deformação. A

consideração acima é valida perto do extremo da banda de condução, situação para a qual k^2 é pequeno.

A taxa de espalhamento devido às deformações da rede induzida pelos fonons LO é deduzida via regra de ouro de Fermi e é dada por [61]:

$$\frac{1}{\tau_{\Gamma i ph}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{D_{\Gamma i}^2 (m_x^i m_y^i m_z^i)^{1/2}}{2^{1/2}\pi(\hbar)^3 \rho w_{\Gamma i}} [N_q (E - \Delta E_i + \hbar w_{\Gamma i})^{1/2} + (N_{\Gamma i} + 1)(E - \Delta E_i - \hbar w_{\Gamma i})^{1/2}] \tag{5.7}$$

onde i é o vale final X ou L, n o número de vales finais, m_j^i é a componente j da massa efetiva do vale X, ρ é a densidade do cristal, $w_{\Gamma i}$ é a frequência dos fonons situados no extremo da banda que acoplam os estados Γ e i, $D_{\Gamma i}$ é a constante de acoplamento do "potencial de deformação entre os vales Γ e i, E é a energia inicial do elétron na banda Γ, ΔE_i é a diferença de energia entre os vales Γ e i, , $N_{\Gamma i}$ é o número de ocupação para a distribuição de fônons com frequencia $w_{\Gamma i}$[66] para a temperatura de 300 K. A taxa de transição expressa pela fórmula 5.7 é basicamente igual ao produto da probabilidade de transição do estado $|\Gamma>$ para o estado $|X>$ multiplicada pela densidade de estados finais (a densidade de estados finais no vale i é dada pela fórmula 5.8).

$$\rho_i(E) = \frac{N_i m_i^{3/2} (E - E_i)^{1/2}}{2^{1/2} \times \pi^2 \hbar^3} \tag{5.8}$$

Possíveis dispersões de $D_{\Gamma X}$ são desprezadas na fórmula 5.7, o elemento de matriz sendo considerado constante nas vizinhanças dos pontos i da zona de Brillouin (onde i é igual a X ou L), constante proporcional ao espalhamento do ponto Γ para os pontos i (X ou L) da zona de Brillouin[31].

Se substituirmos na equação 5.4 as taxas de transição deduzidas da equação 5.7 e usando para a liga $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ os valores dados pela referência [15],($m_{xl} = 0.23m_e, m_{tx} = 1.2m_e, \Delta E = 70meV, N(\omega) = 0.46, (300K), \rho = 4.6g/cm^{-3}, m_{ll} = 0.0754m_e, m_{ll} = 1.9m_e, \omega_{ij} = 30meV$, número de vales X igual a 3 e número de vales L igual a 4 [32][74]), podemos obter a seguinte relação:

$$D_{\Gamma X}^2 + 0.28 \times D_{\Gamma L}^2 = 2.49 \times 10^{17} \frac{eV^2}{cm^2} \tag{5.9}$$

Ou seja, as nossas medidas prevêem um valor para $(D_{\Gamma X}^2 + 0.28 \times D_{\Gamma L}^2)^{1/2} = 5.04 \times 10^8$eV/cm. Este valor compara bem com os cálculos teóricos feitos por Zollner[31],

dos quais se obtem $(D^2_{\Gamma X} + 0.28 \times D^2_{\Gamma L})^{1/2} = 5.05 \times 10^8$eV/cm para o GaAs e $(D^2_{\Gamma X} + 0.28 \times D^2_{\Gamma L})^{1/2} = 4.74 \times 10^8$eV/cm para o AlAs.

Dos nossos dados podemos estimar que se $D_{\Gamma X}$ é $\sim D_{\Gamma L}$, tal como calculado por Zollner[31], então $D_{\Gamma X}$ vale 4.5×10^8 eV/cm. Este valor está em bom acordo com estimativa recente de Goni do valor de $D_{\Gamma X}$ no GaAs (4.8×10^8 eV/cm), deduzida de análise do alargamento da linha de absorção excitônica quando o GaAs, sob pressão, passa de "gap" direto para "gap" indireto. Apesar de o valor estimado por Goni se referir ao GaAs, a comparação com o valor que medimos para o $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ é válida já que os cálculos de Zollner[31] para os potenciais intervales para o $GaAs$ e o $AlAs$ mostram que estes não mudam muito com a composição da liga. Na tabela 5.1 vemos as estimativas existentes na literatura para o nosso conhecimento do parâmetro $D_{\Gamma-X}$ para a liga $Al_xGa_{1-x}As$.

Está claro que o espalhamento intervales é um dos principais mecanismos de espalhamento presentes em semicondutores. Diversos trabalhos recentes em super-redes e múltiplos poços quânticos de AlGaAs/AlAs relatam observações de espalhamento intervales no espaço real (entre as camadas) e no espaço recíproco (espalhamento Γ-X). Os progressos recentes em dispositivos para eletrônica ultra-rápida e integração de grande escala, têm estimulado intensa pesquisa em fenômenos de espalhamento intervales. No entanto, apesar de grande parte da tecnologia atual em opto-eletrônica e microeletrônica se bascar em materiais do tipo $Al_xGa_{1-x}As$ (e do interesse que existe neste tipo de parâmetro para as pessoas que estudam a física de semicondutores , por exemplo como um dado a ser usado em simulaçoẽs, ou comparado com cálculos teóricos), não existe uma estimativa para o valor de $D_{\Gamma-X}$ na literatura.

Mesmo para o GaAs, para o qual existem estimativas na literatura para $D_{\Gamma X}$, os valores se espalham no intervalo $5 - 10eV/\AA$. Isso se deve ao fato de que estas estimativas são feitas em geral interpretando medidas indiretas (por exemplo, oscilações de microondas) ou medindo-se tempos de relaxação de portadores fotoexcitados ou excitados por campos elétricos. No segundo caso, em geral existem muitos mecanismos de espalhamento competindo simultaneamente e, na maior parte das vezes, complicadas simulações de Monte Carlo são necessárias para interpretação dos resultados. Na nossa experiência, escolhemos uma situação experimental bastante especial em que o número de processos de espalhamento relevantes é diminuído e argumentamos que os resultados podem ser interpretados sem ambiguidades apenas com argumentos qualitativos.

Até recentemente (1991), não existia nenhuma estimativa de potenciais intervales para a liga AlGaAs, deduzida de resultados experimentais que tenha sido publicada.

Potenciais de deformação	(eV/cm)	(eV/cm)	(eV/cm)
Autor	GaAs	AlAs	$Al_xGa_{1-x}As$
Blackmore (1982)	1×10^9 eV/cm	?	?
Adachi (1985)	$0.5 - 1.1 \times 10^9$ eV/cm	?	?
Mirlin (1988)	1.5×10^9 eV/cm	?	?
Cardona (1989)	4.1×10^8 eV/cm	4.4×10^8 eV/cm (teórico)	?
Goni (1991)	$4.8 \times 10^8 eV/cm$	?	?
Este trabalho	—	—	$4.5 \times 10^8 eV/cm$

Tabela 5.1: Dados disponíveis sobre potenciais de deformação intervales $D_{\Gamma X}$ na liga $Al_xGa_{1-x}As$

Recentemente (1992), saiu uma primeira publicação a esse respeito sobre o potencial de deformação **L-X** medido por Wang et. al.[22] e os autores estimam D_{L-X} como sendo $3.44 \times 10^8 eV/cm$.

Capítulo 6

Conclusões

Estudamos a dinâmica de portadores em escala de tempo de femtosegundos em filmes finos de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ (liga que possui gap indireto). A técnica utilizada foi a espectroscopia de "excitação e prova ". Observações de recuperação ultra-rápida da saturação da absorção se relacionam ao fato de os portadores desocuparem os estados para os quais eles são excitados em um tempo ultra-rápido. Apesar da complexidade da dinâmica de portadores em semicondutores e das limitações das experiências de "excitação e prova" com uma única freqüência, é possível, em certas circunstâncias, realizar experiências bastante conclusivas.

No nosso caso, o fato de injetarmos portadores no fundo da banda de condução facilita a interpretação dos resultados. As conclusões mais interessantes a que chegamos foram:

-Primeiro, semicondutores e ligas semicondutoras na região de gap indireto são materiais interessantes para estudos do ponto de vista de estudo de fenômenos ultra-rápidos. Os interesses principais que esses materiais apresentariam são, em primeiro lugar, a facilidade de se estudar o espalhamento intervales nestes materiais, pois os portadores invariavelmente devem atingir os vales laterais, que nesse caso possuem menor energia, em segundo lugar estudar a viabilidade desses materiais como chaves opto-eletrônicas e/ou eletro-óticas ultra-rápidas, devido à não-linearidade ultra-rápida existente.

-Segundo, estimamos o potencial de deformação intervales $D_{\Gamma-X}$ para a liga AlGaAs, na região de composição intermediária (x=0.5), um parâmetro não conhecido na literatura e que mesmo para o GaAs não é bem conhecido. A importância do espalhamento intervales em semicondutores não deve ser subestimada; segundo Shah[35], "...espalhamento intervales governa a física de muitos dispositivos rápidos e podem

desempenhar um papel fundamental na relaxação inicial de portadores excitados por lasers ultra-rápidos, uma área de interesse atual. Apesar de sua importância falta-nos uma compreensão quantitativa dos processos de espalhamento intervales ... mesmo para um semicondutor importante como o GaAs, valores por exemplo para $D_{\Gamma L}$ (o potencial de deformação que nesse caso governa o potencial de deformação intervales) variam de $1 * 10^9 eV/cm$ até $1.5 * 10^8 eV/cm$".

No nosso trabalho estudamos fenômenos ultra-rápidos no $Al_xGa_{1-x}As$ na região do "gap" indireto, uma região na qual esse material não havia ainda sido estudado do ponto de vista de fenômenos ultra-rápidos (com resolução de subpicosegundos). A partir de uma análise cuidadosa dos vários mecanismos de espalhamento estimamos o valor do parâmetro de potencial de deformação $D_{\Gamma-X}$, um parâmetro não conhecido para este material.

Essa não-linearidade rápida medida não é relatada na literatura e entre suas possíveis aplicações se encontram as seguintes:

- chave eletro-ótica ultra-rápida
- absorvedor saturável para lasers
- bistabilidade ótica

O primeiro item usaria a mudança brusca induzida na massa efetiva pela transição $\Gamma - X$ para gerar transientes elétricos ultracurtos [89]. O segundo ponto se aplicaria apenas a lasers no vis/ível, em torno de 2 eV, porém a idéia poderia ser estendida para outros materiais em regiões espectrais mais interessantes do ponto de vista de aplicações.

Do ponto de vista de estudos de fenômenos físicos, algumas perspectivas de trabalhos posteriores que se delineam são as seguintes:

a)- O estudo de uma liga de $Al_xGa_{1-x}As$ que possua "gap" direto, por volta de 30% de Al, na qual seja aplicada pressão hidrostática até que o "gap" fique indireto, e assim o processo de espalhamento intervales possa ser monitorado continuamente desde a região onde este processo não é relevante (amostra de "gap" direto em que os vales laterais estejam muito acima do mínimo Γ) até a situação em que a amostra possua "gap" indireto e o espalhamento intervales se torne o processo dominante;

b)-Alguma medida de espalhamento intervales a baixas temperaturas para que as contribuições relativas do espalhamento por ligas e espalhamento por fônons (contribuições estimadas por Kalt[13] do seu trabalho de luminescência) sejam verificadas;

c)-Estudo da renormalização do "gap" nesse material, indo além da aproximação de elétrons independentes usada nesta tese, estudo que já feito por Kalt por luminescência resolvida no tempo (resolução de picossegundos), mas que nas medidas de "excitação e prova" apareceria de uma forma mais 'direta' nos resultados, e poderia ser feita com resolução de femtossegundos.

d)-Estudo de "excitação e prova" em múltiplos poços quânticos de AlGaAs/AlAs no qual as camadas de AlGaAs tenham por volta de 18% de Al, nesse caso a não-linearidade medida deve ser maior do que a relatada nesta tese devido ao efeito de confinamento quântico, sendo um material mais interessante do ponto de vista de desenvolvimento de dispositivos.

Bibliografia

[1] J. S. Blackmore. Semiconducting and othre major properties of gallium arsenide. *J. Appl. Phys.*, 53, 1982.

[2] G. D. Petit B. Monemar, K. K. Shih. Some optical properties of the $Al_xGa_{1-x}As$ alloy system. *J. Appl. Phys.*, 47:2604–2613, 1976.

[3] H. J. Lee, L. Y. Juravel, J. C. Woolley, and A. J. SpringThorpe. Electron transport and band structure of $Al_xGa_{1-x}As$. *Phys. Rev. B*, 24:659–669, 1980.

[4] C. Bosio, J. L. Staehli, M. Guzzi, G. Burri, and R. A. Logan. Direct-energy-gap dependence on al concentration in $Al_xGa_{1-x}As$. *Phys. Rev. B*, 38:3263–3268, 1988.

[5] T. F. Kuech, D. J. Wolford, R. Potemski, J. A. Bradley, K. H. Kellher, D. Yan, J. Paul Farred, P. M. S. Lesser, and 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.*, 51:505 507, 1987.

[6] A. Baldereschi, E. Hess, B. Maschket, H. Neumann, and K-R Schulze. Energy band structure of $Al_xGa_{1-x}As$. *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 10:4709–4715, 1977.

[7] A. B. Chen and A. Sher. Electronic structure of pseudobinary semiconductors alloys $Al_xGa_{1-x}As$, GaP_xAs_{1-x}, and $Ga_xIn_{1-x}P$. *Phys. Rev. B*, 23:5360–5374, 1981.

[8] Karl Hess. *Advanced Theory of Semiconductor Devices.* Prentice Hall, New York, 1988.

[9] Fukunobo Oosaka, Takuo Sugano, Uochi Okabe, and Yutaka Okada. Scattering of electrons by potential clusters in ternary alloy semiconductor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15:2371–2380, 1988.

[10] W. Z. Lin, Robert W. Schoenlein, James Fujimoto, and E. P. Ippen. Femtosecond absorption saturation studies of hot carriers in GaAs and AlGaAs. *IEEE J. Quantum Electron.*, 24:267–275, 1988.

[11] D. W. Bayley, C. J. Stanton, K. Hess, M. J.Lagaesse, R. W. Schoenlein, and J. G. Fujimoto. Femtosecond studies of intervalley scattering in GaAs and AlGaAS. *Solid-State Electron.*, 12:1491–1495, 1989.

[12] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, J. Shah, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank. Femtosecond intervalley scattering in GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 53:2089–2090, 1988.

[13] W. W. Kuhle H. Kalt, K. Reimann, M. Rinker, and E. Bauser. Alloy-disorder-induced intervalley coupling. *Phys. Rev. B*, 43:12364–12373, 1991.

[14] Carlos H. de Brito Cruz and Hugo L. Fragnito. Fenômenos ultra-rápidos: Geração de pulsos laser ultra-curtos e aplicações. Technical report, Unicamp, 1992.

[15] 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.

[16] P. N. Butcher and W. Fawcet. Intervalley transfer of hot electrons in gallium arsenide. *Phys. Letters*, 17:216–217, 1965.

[17] F. W. Wise, I. A. Walmsley, and C. L. Tang. Experimental determination of hot-carrier scattering process in $Al_xGa_{1-x}As$. *Appl. Phys. Lett.*, 51:605–607, 1987.

[18] W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, and R. A. Logan. Femtosecond dynamics of highly excited carriers in $Al_xGa_{1-x}As$. *Appl. Phys. Lett.*, 51:161–163, 1987.

[19] J. Y. Bigot, M. T. Portella, R. W. Schoenlein, J. E. Cunningham, and C. V. Shank. Resonant intervalley scattering in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 65:3429–3432, 1990.

[20] M. J. Kann, A. M. Kriman, and D. K. Ferry. Effect of electron-electron scattering on intervalley transition rates of photoexcited carriers in GaAs. *Phys. Rev. B*, 41:12659 12666, 1990.

[21] S. Satpathy, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, and U. Venkateswara. Pressure-induced resonance broadening of exciton line shapes in semiconductors: Direct determination of intervalley scattering rates in GaAs. *Phys. Rev. B*, 44:11339–11342, 1991.

[22] W. B. Wang, R. R. Alfano, D. Szmyd, and A. J. Nozik. $L_6 - X_6$ 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.*, 68:662–664, 1992.

[23] D. J. Erskine, A. J. Taylor, and C. L. Tang. Femtosecond studies of intraband relaxation in GaAs AlGaAs, and GaAs/AlGaAs multiple quantum wells structures. *Appl. Phys. Lett.*, 45:54–56, 1984.

[24] C. L. Tang and D. J. Erskine. Femtosecond relaxation of photoexcited nonequilibrium carriers in $Al_xGa_{1-x}As$. *Phys. Rev. Lett.*, 51:840–843, 1983.

[25] A. J. Taylor, D. J. Erskine, and C. L. Tang. High field distribution function in GaAs. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2:663–673, 1985.

[26] J. Feldmann, R. Sattmann, E. O. Gobel, J. Nunnenkamp, J.. Kuhl, J. Hebling, K. Ploog, R. Muralidharan, P. Dawson, and C. T. Foxon. γ-x transfer rates in type ii (Al)GaAs/AlAs supperlattices. *Solid-State Electron.*, 32:1713 1717, 1989.

[27] J. Feldmann, R. Sattmann, E. O. Gobel, J. Kuhl, J. Hebling, K. Ploog an R. Muralidharan, P. Dawson, and C. T. Foxon. Subpicosecond real space charge transfer in type-IIGaAs/AlAs superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1892–1895, 1989.

[28] Fujio Minami, Takeshi Nakayama, and Kuon Inoue. $X - \Gamma$ scattering in GaAs/AlAs short-period superlattices. *Journal of Luminescence*, 48:768–771, 1991.

[29] P. Sacta, J. F. Federici, R. J. Fischer, B. I. Greene, L. Pfeiffer, and R. C. Spitzer. Γ to X transport of photoexcited electrons in type ii GaAs/AlAs multiple quantum well structures. *Appl. Phys. Lett.*, 17:1681–1683, 1989.

[30] J. Feldmann, J. Nunnenkamp, G. Peter, E. Gobel, J. Kuhl, P. Dawson, and C. T. Foxon. Experimental study of the Γ-X electron transfer in Type-II (Al,Ga)As/AlAs supperlattices and mmultiple-quantum well structures. *Phys. Rev. B*, 42:5809–5820, 1990.

[31] Stefan Zollner, Suhda Gopalan, and Manuel Cardona. Intervalley deformation potentials and scattering rates in zinc blende semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 54:614–616, 1989.

[32] C. L. Collins and P. Y. Yu. Generation of nonequilibrium optical phonons in GaAs and their application in studyng intervalley electron-phonon scattering. *Phys. Rev. B*, 30:4501–4515, 1984.

[33] D. N. Mirlin, I. Ya. Karlik, and V. F. Sapega. Intervaley $\Gamma - X$ scattering in Gallium Arsenide cristals. *Solid State Communications*, 65:171–172, 1988.

[34] R. G. Ulbrich, J. A. Kash, and J. C. Tsang. Hot-electron recombination at neutral acceptors in GaAs: A cw probe of femtosecond intervalley scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 62:949–952, 1989.

[35] J. Shah, Benoit Deveaud, T. C. Damen, W. T. Tsanga, A. C. Gossard, and P. Lugli. Determination of intervalley scattering rates in GaAs by subpicosecond luminescênce spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 59:2222–2225, 1987.

[36] A. R. Go ni, A. Cantarero, K. Syassen, and M. Cardona. Effect of pressure on the low-temperature exciton absortion in GaAs. *Phys. Rev. B*, 41:10111–10119, 1990.

[37] Stefan Zollner, Suhda Gopalan, Manuel Garriga, Joseph Humlicek, Luiz Vina, and Manuel Cardona. Ultrafast relaxation of hot electrons and holes in tetrahedral semiconductors via deformation potential interaction. *Appl. Phys. Lett.*, 26:2838–2840, 1990.

[38] J. Collet and T. Amand. Model calculation of the laser-semiconductor interaction in subpicosecond regime. *J. Phys. Chem. Solids*, 47:153–163, 1986.

[39] S. A. Lyon. Spectroscopy of hot carriers in semiconductors. *Journal of Luminescence*, 35:121–154, 1986.

[40] D. W. Bayley and C. J. Stanton. Numerical studies of femtosecond carrier dynamic in GaAs. *Phys. Rev. B*, 42:3423–3434, 1990.

[41] H. Kalt, K. Bohnert, D. P. Norwood, Thomas F. Boggess, Arthur L. Smirl, and I. J. D'Haenens. Nonlinear optical properties of the electron-hole plasma in $Al_{0.52}Ga_{0.48}As$. *J. Appl. Phys.*, 62:4187–4191, 1987.

[42] M. Rinker, H. Kalt, Y. C. Lu, E. Bauser, P. Ganser, and K. Kochler. Indirect-to-direct transition of stimulated emission in $Al_xGa_{1-x}As$. *Appl. Phys. lett.*, 59:1102–1104, 1991.

[43] S. Logothetidis, M. Cardona, and M. Garriga. Temperature dependence of the dieletric function and the interband critical point parameters of $Al_xGa_{1-x}As$. *Phys. Rev. B*, 38:11950–11965, 1991.

[44] E. F. Schubert, E. O. Gobel, Y. Horikoshi, K. Ploog, and H. J. Queisser. Alloy broadening in photoluminescence spectra of $Al_xGa_{1-x}As$. *Phys. Rev. B.*, 30:813–820, 1989.

[45] K. Meissner, B. Fluegel, R. Binder, S. W. Koch, G. Khitrova, and N. Peygambarian. Comparision of optical nonlinearities of type I and type II quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 59:259–261, 1991.

[46] Allan Miller, David A. B. Miller, and S. Desmond Smith. Dynamic non-linear optical processes in semiconductors. *Advances in Physics*, 30:697–800, 1981.

[47] Arthur Smirl. *Physics of Nonlinear Transport in Semiconductors*. Plenum Press, New York, 1980.

[48] M. F. Ling and D. J. Miller. Band structure of semiconductors alloys. *Phys. Rev. B*, 38:6113–6119, 1988.

[49] J. F. Black and S. M. Ku. Preparation and properties of $Al_xGa_{1-x}As$ mixed crystals. *Journal Eletrochem. Soc.*, 113:249–254, 1966.

[50] M. B. Panish and S. Sumski. *J. Phys. Chem. Solids*, 30:129, 1969.

[51] H. Neumann and W. Junge. Temperature dependence of the indirect absorption edge in $Al_xGa_{1-x}As$. *Phys. Stat. Solid, (a)*, 34:pp. k39–k41, 1976.

[52] A. Y. Cho and S. E. Stokowski. *Solid State Commun.*, 9:565, 1971.

[53] O. Berolo and J. C. Woolley. Electroreflectance spectra of $Al_xGa_{1-x}As$ alloys. *Canad. J. Phys.*, 49:1135–1339, 1971.

[54] H. C. Casey and M. B. Panish. Dependence of the $Al_xGa_{1-x}As$ band edge on alloy composition based on the absolute measurement of x. *J. Appl. Phys.*, 40:4910–4912, 1969.

[55] H. P. Klug and H. Reimann. *Exp. Theen. Phys.*, 23:605, 1975.

[56] A. B. Sher. Valence band structures of iii-v compounds and alloys: Bond orbital and coherent potential approximations. *Phys. Rev. B*, 17:4726–4743, 1978.

[57] An-Ban-Cher and Arden Chen. Electronic structure of iii-v semiconductors and alloys using simple orbitals. *Phys. Rev. B*, 22:3886–3896, 1980.

[58] J. F. Ryan C. W. W. Bradley, R. A. Taylor. *Solid State Electron.*, 32:1173–1177, 1982.

[59] Carlo Jacoboni and Lino Reggiani. Bulk hot electrons properties of cubic semiconductors. *Advances in Physics*, 28:493 553, 1979.

[60] D. A. B. Miller. Dynamic nonlinear optics in semiconductors: Physics and applications. *Laser Focus*, 53:61–68, 1983.

[61] E. Conwell. High field transport in semiconductors. *Solid State Physics-suppl. 9*, 36:105 160, 1967.

[62] J. Bardeen and W. Shockley. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. *Phys. Rev.*, 80:72–80, 1950.

[63] F. S. Khan and P. B. Allen. Deformation potentials and electron-phonon scattering: two new theorems. *Phys. Rev. B*, 24:3341–3349, 1984.

[64] R. Resta. Deformation potential in metals and in dieletrics. *Phys. Rev. B*, 44:11035–11041, 1990.

[65] B. R. Nag. *Theory of Electrical Transport in Semiconductors.* Pergamon Press, New York, 1972.

[66] E. M. Conwell and M. O. Vassel. High field distribution function in GaAs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 13:22 27, 1966.

[67] Walter A. Harrison. Scattering of electrons by lattice vibrations in nonpolar crystals. *Phys. Rev.*, 104:1281–1289, 1956.

[68] G. E. Dzhamukashvili. Investigation of isotropic and anisotropic distribution of hot electrons in the case of dynamic intervalley transfer in materials of the $Al_xGa_{1-x}As$ type. *Sov. Phys. Solid State*, 32:398–403, 1990.

[69] K. Kash, P. A. Wolff, and W. A. Bonner. *Appl. Phys. Lett.*, 42:173–175, 1983.

[70] M. A. Osman and D. K. Ferry. Monte carlo investigation of the electron-hole-interaction on the ultrafast relaxation of hot photoexcited carriers in gaas. *Phys. Rev. B*, 36:6018–6032, 1990.

[71] R. A. Hoepfel, J. Shah, and A. C. Gossard. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2736, 1986.

[72] M. A. Littlejohn, J. R. Hauser, and T. H. Glisson. Velocity-field characteristics of GaAs with Γ^c-L^c-X^c ordering. *J. Appl. Phys.*, 48:4587–4590, 1977.

[73] J. W. Harrison and J. R. Hauser. Alloy scattering in ternary iii-v compounds. *Phys. Rev. B*, 13:5347, 1976.

[74] M. A. Littlejohn, J. R. Hauser, T. H. Glisson, D. K. Ferry, and J. W. Harrison. Alloy scattering in high field transport in ternary and quaternary III-V semiconductors. *Solid-State Eletron.*, 21:107–114, 1978.

[75] N. F. Mott. *Proc. Phylos. Soc.*, 32:281, 1936.

[76] 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, 1990.

[77] C. V. Shank. *Ultrashort Light Pulses*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1988.

[78] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank. Compression of optical pulses to six femtoseconds by cubic phase compensation. *Opt. Lett.*, 12:483–485, 1987.

[79] C. V. Shank. Measurement of ultrafast phenomena in the femtosecond domain. *Science*, pages 219–223, 1983.

[80] M. R. X. Barros, R. S. Miranda, and C. H. Brito Cruz. Third-order group-dispersion in a colliding-pulse mode-locked dye laser. *Opt. Lett.*, 15:127–130, 1990.

[81] G. Jacobovitz. Geração de pulsos laser com duração de femtosegundos. Master's thesis, Unicamp, 1985.

[82] Francis A. Jenkins and Harvey E. White. *Fundamentals of Optics*. McGraw-Hill, New York, 1976.

[83] Roy Taylor. Laser physics. Technical report, International Center for Theoretical Physic (ICTP), 1991.

[84] Andrew Marc Weiner. *Femtosecond Optical Pulse Generation and Dephasing Measurements in Condensed Matter*. PhD thesis, MIT, 1984.

[85] Miriam R. X. Barros. *Geração de Pulsos Ultra-curtos e Estudo de Relaxações Rápidas em Vidros Dopados com $CdTe_{1-x}S_x$*. PhD thesis, Unicamp, 1991.

[86] Joachim Hermann. *Lasers for Ultrashort Light Pulses*. North Holand, 1989.

[87] Sérgio Tsuda. Comutação ótica ultra-rápida com vidros dopados com semicondutores. Master's thesis, Unicamp, 1991.

[88] Stanford Research Systems. *Manual do lock – in modelo SR540*, 1988.

[89] Franklin Matinaga. *Geração e aplicação de transientes elétricos de subpicosegundos*. PhD thesis, Unicamp, 1991.

[90] J. Tauc Z. Vardeny. Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique. *Optics Communications*, 39:396–400, 1981.

[91] C. H. Brito Cruz L. H. F. Andrade. Etching químico de amostras de $Al_xGa_{1-x}As$. In *Anais do Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, 1991.

[92] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, and R. Bhat. Optical properties of $Al_xGa_{1-x}As$. *J. Appl. Phys.*, 60:754–766, 1986.

[93] W. Nijman W. J. Bartels. X-ray double-crystal diffractometry of $Ga_{1-x}Al_xAs$ epitaxial layers. *Journal of Crystal Growth*, 44:518 525, 1978.

[94] W. Nijman S. Isomae. Lattice mismatch and crystal system in epitaxial garnet films. *Journal of Crystal Growth*, 23:253–258, 1974.

[95] Haruo Nagai. Structure of vapor-deposited $Ga_xIn_{1-x}As$ crystals. *Journal of Appl. Phys.*, 45:3789 3794, 1974.

[96] Yoshimitsu Sugita Seishi Kikuta, Kazutake-Kohra. Measurements on local variations in spacing and orientation of the lattice plane of silicon single crystals by x-ray double-crystal topography. *Japanese Journal of Appl. Phys.*, 5:1047 1055, 1966.

[97] B. Lambert, J. Caulet, A. Regreny, M. Baudet, B. Deveaud, and A. Chomette. Optical determination of the $al_xga_{1-x}as$ energy gap variation versus the al concentration in mbe grown samples. *Semic. Sci. Techinol.*, 2:491–493, 1987.

[98] Akio Sasaki. Optical and luminescence properties of disordered supperlattices. *Jornal of Crystal Growth*, 115:490 497, 1991.

[99] C. Bosio, J. L. Staehli, M. Guzzi, G. Burri, and R. A. Logan. Direct-energy-gap dependence on al concentration in $Al_xGa_{1-x}As$. *Phys. Rev. B*, 38:3263–3268, 1988.

[100] B. Monemar. Fundamental energy gaps of AlAs and AlP from photoluminescence excitation spectra. *Phys. Rev. B*, 8:5711 5718, 1973.

[101] O. Madelung, M. Shulz, and H. Weiss. *Landolt-Bornstein, new series, group III, Vol. 17.* Springer Verlag, 1982.

[102] R. Swanepael. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E.:Sci. Instrun.*, 16:1214–1222, 1983.

[103] J. Shah, B. I. Miller, and A. E. Digiovanni. Photoluminescence of $Al_xGa_{1-x}As$ crystals. *J. Appl. Phys.*, 43:3436–3441, 1972.

[104] Belita Koiller R. B. Capaz, J. P. Von der Weid. Physical criteria for the direct-to-indirect gap crossover in $Al_xGa1 - xAs$ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 60:704–706, 1992.

[105] G. Oelgart, R. Schwabe, M. Heider, and B. Jacobs. Photoluminescence of $Al_xGa_{1-x}As$ near the $\Gamma - X$ crossover. *Semicond. Sci. Technol.*, 2:468–474, 1987.

[106] A. E. Digiovanni J. Shah, B. I. Miller. Photoluminescence of $Al_xGa_{1-x}As$. *J. Appl. Phys.*, vol. 43:3436 3441, 1972.

[107] Philippe Roussignol. *Nonlincarité optiques de microcristaux de semiconductor CdSSe en matrice de verre. Dynamique des portes photoexcités et confinement quantique.* PhD thesis, Université de Paris-Sud, 1984.

[108] H. Haug and S. Schmitt-Rink. Basic mechanisms of the optical nonlinearities of semiconductors near the band edge. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2:1135–1142, 1985.

[109] Joseph Birman, Melvin Lax, and Roudney Loudon. Intervalley scattering selection rules in III-V semiconductors. *Phys. Rev B.*, 145:620, 1966.