

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA E TRANSPORTE EM SEMICONDUTORES DE GAP LARGO EM CAMPOS ELÉTRICOS MODERADOS PARA INTENSOS

Clóves Gonçalves Rodrigues

Este exemplar

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientadora: Dra. Áurea Rosas Vasconcellos

Co-orientador: Dr. Roberto Luzzi

*corresponde à redação
final da tese de doutorado*

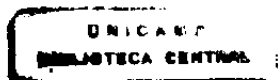
*de defendida pelo aluno
Clóves Gonçalves Rodrigues e*

*aprovada pela Comissão Julgadora
12/03/2001*

Áurea Rosas Vasconcellos

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb
Wataghin da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para
obtenção do grau de doutor em Ciências.

Campinas – 16 de janeiro de 2001



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

R618t

Rodrigues, Clóves Gonçalves

**Termodinâmica estatística e transporte em
semicondutores de gap largo em campos elétricos
moderados para intensos / Clóves Gonçalves Rodrigues. --
Campinas, SP : [s.n.], 2001.**

**Orientadores: Áurea Rosas Vasconcellos e
Roberto Luzzi.**

**Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Mecânica estatística. 2. Termodinâmica estatística.
3. Semicondutores de gap largo. I. Vasconcellos, Áurea
Rosas. II. Luzzi, Roberto. III. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
IV. Título.**



Instituto
de Física
Gleb Wataghin

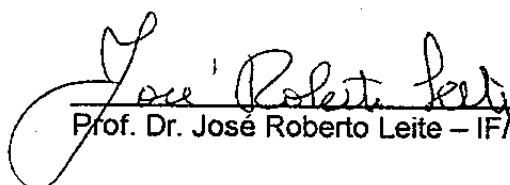
C.P. 6165
CEP: 13083-970
Tel. (19) 788-5305
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CLÓVES GONÇALVES RODRIGUES – RA 956497 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16/01/2001.

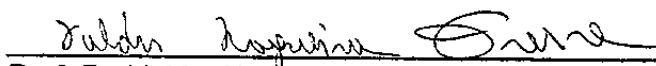
COMISSÃO JULGADORA:



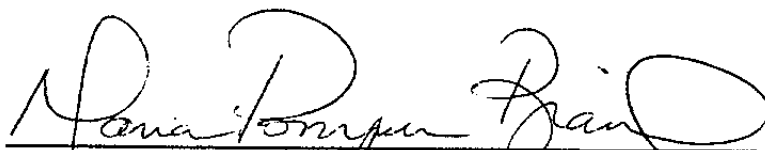
Prof. Dra. Áurea Rosas Vasconcellos (Orientadora do Candidato) –
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. José Roberto Leite – IF/USP



Prof. Dr. Valder Nogueira Freire – DF/UFCe



Prof. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. José Antonio Brum – IFGW/UNICAMP

Agradecimento

Agradeço aos professores Roberto Luzzi e Áurea Rosas Vasconcellos pela dedicação que me deram ao longo de todo este trabalho. Agradeço também a J. R. Fernandes e a J. R. Leite pela gentileza no fornecimento de seus resultados experimentais.

Resumo

Apresentamos um estudo extenso e detalhado do estado termodinâmico de não-equilíbrio, e de propriedades ópticas e de transporte de semicondutores polares de gap direto na presença de campos elétricos moderados a intensos. Para tal fim recorreremos à teoria cinética quântica não-linear, que é baseada num atual e poderoso formalismo mecânico estatístico de ensembles para sistemas abertos longe do equilíbrio. Particular atenção foi dada ao caso de semicondutores polares de gap largo, especialmente aos nitretos dos elementos da coluna III (III-N, como GaN, InN, AlN). Foram deduzidas as equações de evolução temporal para: o momento dos portadores, a energia dos portadores, a energia dos fônons ópticos longitudinais e transversais e dos fônons acústicos. Cálculos numéricos foram realizados considerando o caso particular do plasma fotocriado no semicondutor polar de gap direto GaN, na forma zincblenda (cúbico) e wurtzita (hexagonal), nas condições iniciais estabelecidas em um experimento de espectroscopia óptica de resolução temporal ultra-rápida. Analisamos tanto o estado transiente quanto o estacionário. Foi estudado também o caso dos semicondutores dopados tipo n, em particular: n-AlN, n-GaN e n-InN, todos na forma wurtzita. Comparações com outros resultados teóricos foram feitas para o Arseneto de Gálio e Nitreto de Gálio. Comparações com resultados experimentais no estado estacionário foram realizadas para o Arseneto de Gálio e para o GaN, porém a campos baixos; até o presente há inexistência de experimentos em materiais III-N em campos intensos. Além das propriedades de transporte, estudamos também propriedades ópticas (luminescência e absorção) analisando o efeito de campos elétricos sobre os espectros.

Abstract

It is presented a somewhat extended and detailed study of the nonequilibrium thermodynamic state, as well as transport and optical properties of direct-gap polar semiconductors when under the action of moderate to intense electric fields. For that purpose we resort to a nonlinear quantum kinetic theory which is based on a nowadays existent powerful and physically sounded mechanical statistical ensemble formalism for far-from-equilibrium open systems. Particular attention was given to the case of large-gap polar semiconductors, mainly the III-Nitrides (like GaN, InN, AlN). The equations of evolution – in the nonequilibrium (dissipative) thermodynamic state of the system – for the energy and the linear momentum of the carriers, the energy of the optical (LO and TO) as well as acoustical phonons, are derived. Specific numerical calculations have been performed considering the particular case of the photoinjected plasma in GaN in both the wurtzite (hexagonal) and zincblende (cubic) crystalline structures, in conditions akin to those present in a typical pump-probe experiment in ultrafast time-resolved optical spectroscopy. The transient and the steady state are analyzed. It has also been considered the case of doped GaN, AlN, and InN in the wurtzite (hexagonal) structure. Are also presented comparisons with other theoretical calculations and with some experimental results. This is done for GaN and also GaAs, once for the latter there exists a good amount of experimental data. This is not the case for III-N in high fields, when up to present experimental reports are not available; we have only make comparison with measurements of mobility in GaN (cubic) at low fields. Besides the study of transport properties it has also been studied optical properties, particularly absorption and luminescence, analyzing the effect of the electric field on the corresponding spectra.

SUMÁRIO

LISTAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS	8
LISTA DE ABREVIATURAS	10
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	16
INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 1-PLASMA FOTOINJETADO EM SEMICONDUTOR SUBMETIDO A CAMPO ELÉTRICO	24
1.1 PLASMA FOTOINJETADO EM SEMICONDUTOR	24
1.2 O HAMILTONIANO DO SISTEMA	26
1.3 EQUAÇÕES DE EVOLUÇÃO	29
1.4 AS VARIÁVEIS DE BASE	30
1.5 EQUAÇÕES DE TRANSPORTE PARA O PLASMA EM SEMICONDUTOR FOTOINJETADO	32
1.6 ANÁLISE DAS CONTRIBUIÇÕES ÀS EQUAÇÕES DE TRANSPORTE	37
1.7 CANAIS DE INTERAÇÃO	37
CAPÍTULO 2-APLICAÇÃO AO PLASMA FOTOINJETADO NO SEMICONDUTOR GAN	42
2.1 INTRODUÇÃO	42
2.2 APLICAÇÃO AO PLASMA FOTOINJETADO NO NITRETO DE GÁLIO NA FORMA WURTZITA	43
2.3 APLICAÇÃO AO PLASMA FOTOINJETADO NO NITRETO DE GÁLIO NA FORMA ZINCOBLENDAS	58
CAPÍTULO 3- SEMICONDUTORES DOPADOS	74
3.1 INTRODUÇÃO	74
3.2 O SEMICONDUTOR DOPADO TIPO N	75
3.3 A INFLUÊNCIA DO VALOR DA MASSA EFETIVA DOS PORTADORES NAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	99
CAPÍTULO 4-COMPARAÇÃO COM RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS	106
4.1 INTRODUÇÃO	106
4.2 COMPARAÇÃO COM RESULTADOS TEÓRICOS	107
4.3 COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS	114
CAPÍTULO 5-PROPRIEDADES ÓPTICAS EM III-NITRETOS	124
5.1 INTRODUÇÃO	124
5.2 REGRA GENERALIZADA DE URBACH	127
5.3 A DEPENDÊNCIA DA RELAÇÃO DE ROOSBROECK-SHOCKLEY COM O CAMPO ELÉTRICO	134
CAPÍTULO 6- COMENTÁRIOS FINAIS	140
A. SEMICONDUTOR FOTOINJETADO	141
B. SEMICONDUTOR DOPADO TIPO N	142
C. PROPRIEDADES ÓPTICAS	143

APÊNDICE A- OPERADOR ESTATÍSTICO DE NÃO EQUILÍBRIO.....	146
A.1 INTRODUÇÃO.....	146
A.2 O MÉTODO DO OPERADOR ESTATÍSTICO DE NÃO EQUILÍBRIO	148
APÊNDICE B-CÁLCULO DAS EQUAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE ENERGIA E MOMENTO.....	156
B.1 INTRODUÇÃO.....	156
B.2 EVOLUÇÃO DINÂMICA DA ENERGIA DOS PORTADORES	156
B.3 EVOLUÇÃO DINÂMICA DO MOMENTO DOS PORTADORES	159
APÊNDICE C- CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO AUXILIARES.....	162
C.1 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO AUXILIAR PARA FÔNONS	162
C.2 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO AUXILIAR PARA PORTADORES	163
APÊNDICE D- MECANISMO DE ESPALHAMENTO POLAR ÓPTICO....	166
D.1 INTRODUÇÃO.....	166
D.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA	167
D.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO	171
APÊNDICE E- MECANISMO DE ESPALHAMENTO DEFORMAÇÃO ÓPTICO.....	174
E.1 INTRODUÇÃO.....	174
E.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA.....	174
E.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO.....	176
APÊNDICE F-MECANISMO DE ESPALHAMENTO PIEZOELÉTRICO..	178
F.1 INTRODUÇÃO	178
F.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA.....	179
F.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO.....	180
APÊNDICE G- MECANISMO DE ESPALHAMENTO DEFORMAÇÃO ACÚSTICO.....	182
G.1 INTRODUÇÃO.....	182
G.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA	182
G.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO	184
APÊNDICE H- CÁLCULO DOS ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA E ABSORÇÃO.....	186
H.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE FÓTONS	186
H.2 ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA.....	189
BIBLIOGRAFIA.....	192
ANEXOS.....	198

Lista de Símbolos

$\alpha(\Omega)$	espectro de absorção
a	índice referente a elétrons ($a = e$) ou buracos ($a = h$)
η	índice referente ao tipo de fônon ($\eta = \text{LO}$, $\eta = \text{TO}$, $\eta = \text{LA}$, $\eta = \text{TA}$, $\eta = \text{AC}$)
a	constante de rede
c	constante de rede
$b_{\vec{q},\eta}^+$	operador de criação de fônons do tipo η
$b_{\vec{q},\eta}$	operador de aniquilação de fônons do tipo η
$c_{\vec{k},a}^+$	operador de criação de portadores
$c_{\vec{k},a}$	operador de aniquilação de portadores
D	constante de deformação óptica
E_{1a}	constante de deformação acústica (para elétrons $a = e$, para buracos $a = h$)
E_G	energia de <i>gap</i>
e	módulo da carga do elétron
ϵ_0	constante dielétrica estática
ϵ_∞	constante dielétrica óptica
$\vec{E}$	campo elétrico
$f_{\vec{k},a}(t)$	função de distribuição para os portadores
$F_j(\vec{r}, t)$	variáveis termodinâmicas intensivas (multiplicadores de Lagrange)
h_{PZ}	constante piezoelétrica
$\hbar$	constante de Planck sobre 2π
$I(\Omega)$	espectro de luminescência
$\hat{\mathcal{H}}_C$	hamiltoniano dos portadores
$\hat{\mathcal{H}}_P$	hamiltoniano dos fônons
$\hat{\mathcal{H}}_{CE}$	hamiltoniano da interação entre campo elétrico e portadores
$\hat{\mathcal{H}}_{CP}$	hamiltoniano da interação entre portadores e fônons
k_B	constante de Boltzmann
$\vec{k}$	vetor de onda do portador
k	módulo do vetor de onda do portador
$\mathcal{K}$	coeficiente eletromecânico
$K_1(z)$	função modificada de Bessel de segunda espécie de ordem um e argumento z
$K_0(z)$	função modificada de Bessel de segunda espécie de ordem zero e argumento z
K	Kelvin
ℓ	índice referente ao tipo de espalhamento entre o portador e o fônon

$\Lambda_{a,\eta}^t(t)$	taxa de variação da energia dos portadores
$\mathfrak{M}_a$	mobilidade do portador do tipo a
$\mu_a^*(t)$	pseudo potencial químico efetivo
m_0	massa de repouso do elétron
m_e	massa efetiva do elétron
m_h	massa efetiva do buraco
$M_{a,\eta}^t(\bar{q})$	elemento da matriz de interação entre o portador e o fônon
$\hat{\mathcal{P}}_j(\bar{r})$	variáveis dinâmicas de base
$\mathcal{Q}_j(\bar{r}, t)$	macrovariáveis
σ_η	degenerescência do fonon do tipo η
$v_{\bar{q},\eta}(t)$	função de distribuição para fônons do tipo η
n	densidade de portadores
$\Pi_{a,\eta}^t(t)$	taxa de variação do momento do portador
ρ	densidade do material
$\hat{\rho}(t)$	operador estatístico de não equilíbrio
$\hat{\bar{\rho}}(t)$	operador estatístico auxiliar
$\mathcal{T}_{Ec}(t)$	tempo de relaxação da energia dos portadores
$\mathcal{T}_{oe}(t)$	tempo característico de corrente
$\mathcal{T}_{Pa}(t)$	tempo de relaxação do momento do portador
T_R	temperatura do banho térmico (reservatório)
$T_C^*(t)$	pseudotemperatura dos portadores
$T_{LO}^*(t)$	pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais
$T_{TO}^*(t)$	pseudotemperatura dos fônons ópticos transversais
$T_{AC}^*(t)$	pseudotemperatura dos fônons acústicos
$U(a, b, c)$	função hipergeométrica confluyente de três argumentos a, b, c
$\bar{v}_a(t)$	velocidade de arraste do portador do tipo a
v_s	velocidade dos fônons acústicos
V	volume do cristal (volume da amostra)
V_{cel}	volume da célula unitária
ω_η	freqüência do fônon do tipo η
Ω_L	freqüência do laser

Lista de Abreviaturas

<i>AC</i>	Fônons acústicos
<i>AlN</i>	Nitreto de Alumínio
<i>GaN</i>	Nitreto de Gálio
<i>GaAs</i>	Arseneto de Gálio
<i>InN</i>	Nitreto de Índio
<i>LO</i>	Fônons longitudinais ópticos
<i>NESOM</i>	Acrossemia do inglês: Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio
<i>MaxEnt</i>	Método de Maximização da Entropia
<i>PSAE</i>	Plasma Semicondutor Altamente Excitado
<i>TO</i>	Fônons transversais ópticos
<i>WZ</i>	Wurtzite
<i>ZB</i>	Zincblende

Lista de Figuras

Figura 1.1- PSAE fotoinjetado em semicondutor através de um pulso intenso de radiação.....	24
Figura 1.2- Representação esquemática da situação física a ser tratada, com as interações consideradas: ① Polar Óptica, ② Deformação Acústica, ③ Piezoelétrica, ④ Deformação Óptica, ⑤ Interação anarmônica entre os fônons, ⑥ Difusão de calor.....	25
Figura 1.3- Processo de absorção e emissão de fônons, onde a energia e o momento são conservados.....	34
Figura 2.1- Evolução temporal da velocidade de arraste dos portadores para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetado: (a) velocidade dos elétrons e (b) velocidade dos buracos, com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	44
Figura 2.2- Evolução temporal da pseudotemperatura dos portadores para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetado.....	45

Figura 2.3- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons: (a) <i>LO</i> e (b) <i>TO</i> , para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetoado.....	46
Figura 2.4- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons acústicos para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetoado, com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	47
Figura 2.5(a-c)- Evolução temporal do tempo de relaxação: (a) da energia dos portadores (b) do momento dos elétrons e (c) do momento dos buracos no GaN (WZ) fotoinjetoado.....	48
Figura 2.6- Dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons e dos buracos com o campo elétrico aplicado no GaN (WZ) fotoinjetoado, com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	49
Figura 2.7- Dependência da pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons <i>LO</i> , <i>TO</i> , e <i>AC</i> com o campo elétrico aplicado no GaN (WZ) fotoinjetoado com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	50
Figura 2.8- Dependência da mobilidade dos elétrons com o campo elétrico no GaN (WZ) fotoinjetoado com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	53
Figura 2.9- Dependência da mobilidade dos buracos com o campo elétrico no GaN (WZ) fotoinjetoado com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	54
Figura 2.10- Evolução temporal da velocidade (a) dos elétrons e (b) dos buracos no GaN (ZB) fotoinjetoado com.....	58
Figura 2.11- Evolução temporal da pseudotemperatura dos portadores para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB) fotoinjetoado com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	59
Figura 2.12- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons: (a) <i>LO</i> e (b) <i>TO</i> para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB) fotoinjetoado com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	60
Figura 2.13- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons acústicos para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB) fotoinjetoado, com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	61
Figura 2.14(a-c)- Evolução temporal do tempo de relaxação: (a) da energia dos portadores (b) do momento dos elétrons e (c) do momento dos buracos no GaN (ZB) fotoinjetoado.....	62
Figura 2.15- Dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons com o campo elétrico aplicado no GaN fotoinjetoado com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	64
Figura 2.16- Dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos buracos com o campo elétrico aplicado no GaN fotoinjetoado, para as duas estruturas WZ e ZB, com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$...	64
Figura 2.17- Dependência da pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons com o campo elétrico aplicado no GaN (ZB) fotoinjetoado com $T_R = 300\text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	65

- Figura 2.18-** Dependência da pseudotemperatura estacionária, (a) dos portadores e (b) dos fônons LO, com o campo elétrico aplicado no GaN fotoinjectado, para as duas estruturas WZ e ZB, com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 66
- Figura 2.19-** Dependência da mobilidade dos elétrons com o campo elétrico aplicado no GaN (ZB) fotoinjectado com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 67
- Figura 2.20-** Dependência da mobilidade dos buracos com o campo elétrico aplicado no GaN (ZB) fotoinjectado com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 68
- Figura 3.1a-c-** Velocidade de deslocamento dos elétrons em função do campo elétrico e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K : (a) n-AlN, (b) n-GaN (WZ) e (c) n-InN (WZ).....76,77
- Figura 3.2a-** Pseudotemperatura dos elétrons no Nitreto de Alumínio (WZ), dopado tipo n, em função do campo elétrico aplicado e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K78
- Figura 3.2b-** Pseudotemperatura dos elétrons no n-GaN (WZ) em função do campo elétrico aplicado e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K79
- Figura 3.2c-** Pseudotemperatura dos elétrons no n-InN (WZ) em função do campo elétrico aplicado e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K79
- Figura 3.3-** Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons LO para os três tipos de semicondutores, dopados tipo n.....80
- Figura 3.4-** (a) razão entre a energia cinética e a energia térmica para dois campos elétricos, (b) velocidade e (c) pseudotemperatura dos elétrons, no n-GaN (WZ).....81
- Figura 3.5-** Comparação entre os tempos de relaxação de energia e momento para dois campos elétricos diferentes, no n-GaN (WZ), com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K82
- Figura 3.6-** Evolução dinâmica do tempo de relaxação de energia para diferentes valores do campo elétrico aplicado, no n-GaN (WZ), com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K84
- Figura 3.7-** Evolução dinâmica do tempo de relaxação de momento para diferentes valores do campo elétrico aplicado, no n-GaN (WZ), com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K.....85
- Figura 3.8-** Evolução dinâmica da razão entre o tempo característico de condução e o tempo de relaxação de momento para diferentes valores do campo elétrico aplicado no n-GaN (WZ).....86
- Figura 3.9-** Velocidade estacionária dos elétrons para três tipos de semicondutores, dopados tipo n, em função do campo elétrico, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K88
- Figura 3.9-** Velocidade estacionária dos elétrons em função do campo elétrico para (a) n-AlN, (b) n-GaN e (c) n-InN, $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300$ K89

Figura 3.11- Pseudotemperatura estacionária, (a) dos elétrons e (b) dos fônons LO, nos semicondutores n-InN (WZ), n-GaN (WZ) e n-AlN (WZ), em função do campo elétrico aplicado, com $n = N_I = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$ 90

Figura 3.12- Mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para os Nitretos: n-InN (WZ), n-GaN (WZ) e n-AlN (WZ).....91

Figura 3.13- Mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para o: (a) n-InN, (b) n-GaN e (c) n-AlN.....92

Figura 3.14- Mobilidade dos elétrons em função da concentração n de elétrons para os três nitretos: n-InN, n-GaN e n-AlN, com $N_I = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$ 95

Figura 3.15- Mobilidade dos elétrons em função da concentração de impurezas ionizadas: (a) n-InN, (b) n-GaN e (c) n-AlN, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 96,97

Figura 3.16- Evolução dinâmica da velocidade dos elétrons no n-GaN (WZ) com um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm para diversos valores da massa efetiva dos elétrons: $m_e = 0.10 m_0$, Ref. [80]; $m_e = 0.18 m_0$, Ref. [81]; $m_e = 0.19 m_0$, Ref. [82]; $m_e = 0.20 m_0$, Ref. [83]; $m_e = 0.33 m_0$, Ref. [84].....98

Figura 3.17- Evolução dinâmica da velocidade dos elétrons no n-GaN (ZB) com um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm para diversos valores da massa efetiva dos elétrons: $m_e = 0.13 m_0$, Ref. [85]; $m_e = 0.15 m_0$, Ref. [86]; $m_e = 0.19 m_0$, [Ref. [82]; $m_e = 0.21 m_0$, Ref. [87].....99

Figura 3.18- Evolução dinâmica da velocidade dos elétrons no n-GaN (ZB) com um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm para diversos valores da massa efetiva dos elétrons: $m_e = 0.25 m_0$, Ref. [88]; $m_e = 0.33 m_0$, Ref. [89]; $m_e = 0.35 m_0$, Ref. [82]; $m_e = 0.40 m_0$, Ref. [84].....99

Figura 3.19- Velocidade estacionária dos elétrons em função de sua massa efetiva citada nas referências das legendas das Figs. de 3.16 a 3.18: n-GaN(WZ) □, n-GaN(ZB) o, n-AlN (WZ) Δ.....100

Figura 3.20- Evolução dinâmica da velocidade de arraste dos buracos no p-GaN (WZ) com um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm para diversos valores da massa efetiva dos buracos: $m_h = 0.14 m_0$, Ref. [81]; $m_h = 0.32 m_0$, Ref. [83]; $m_h = 0.35 m_0$, Ref. [82]; $m_h = 0.54 m_0$, Ref. [90]; $m_h = 0.80 m_0$, Ref. [91].....102

Figura 3.21- Evolução dinâmica da velocidade de arraste dos buracos no p-AlN (WZ) com um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm para diversos valores da massa efetiva dos buracos: $m_h = 3.52 m_0$, Ref. [84]; $m_h = 10.42 m_0$, Ref. [88]; $m_h = 11.14 m_0$, Ref. [82]; $m_h = 20.00 m_0$, Ref. [89].....102

Figura 3.22- Velocidade estacionária dos buracos, no p-GaN (WZ), em função de sua massa efetiva citada na referência da legenda da Figura 3.20.....103

Figura 4.23- Velocidade estacionária dos buracos, no p-AlN (WZ), em função de sua massa efetiva citada na referência da legenda da Figura 3.21.....103

Figura 4.1- Evolução temporal da velocidade de deslocamento dos elétrons para um campo de 1 KV/cm e $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	106
Figura 4.2- Pseudotemperatura estacionária dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para uma temperatura da rede de 373 K e $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	107
Figura 4.3- Energia média no estado estacionário dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para uma temperatura da rede de 300 K e $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ no n-GaN.....	108
Figura 4.4a- Velocidade estacionária dos elétrons em função da distância percorrida para um campo elétrico aplicado de 30 kV/cm para uma temperatura da rede de 300 K e $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	109
Figura 4.4b- Velocidade estacionária dos elétrons em função da distância percorrida para um campo elétrico aplicado de 60 kV/cm para uma temperatura da rede de 300 K e $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	110
Figura 4.5(a-d)- Velocidade de arraste dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e uma temperatura da rede de: (a) 300 K, (b) 400 K, (c) 500 K e (d) 600 K.....	111,112
Figura 4.6- Dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons com o campo elétrico com concentração $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$	114
Figura 4.7- Dependência da mobilidade dos elétrons com a temperatura da rede. A curva sólida é a calculada. Resultados experimentais: $\blacktriangle$ ref. [74]; $\times$ ref. [75]; $\circ$, Δ ref. [76].....	115
Figura 4.8- Dependência da mobilidade dos buracos com a temperatura da rede. A curva sólida é a calculada. Resultado experimental: $\times$ ref. [77].....	116
Figura 4.9- Dependência da velocidade dos buracos com o campo elétrico aplicado para duas temperaturas da rede. As curvas sólidas são as calculadas. Resultado experimental: ref. [78].....	116
Figura 4.10- Dependência da velocidade dos elétrons com a temperatura da rede. A curva sólida é a calculada. Resultado experimental: ref. [73].....	117
Figura 4.11- Concentração de buracos como função da temperatura; os dados experimentais são da ref. [79].....	118
Figura 4.12- Mobilidade dos buracos como função da temperatura; os dados experimentais foram obtidos da ref [79].....	119
Figura 4.13- Mobilidade dos buracos como função da temperatura, separando a contribuição à mobilidade por cada tipo de espalhamento.....	120
Figura 5.1a- Processo de produção de pares elétron-buraco.....	124

Figura 5.1b- Processo de recombinação.....	125
Figura 5.2- Valor no estado estacionário para: (a) a pseudotemperatura dos elétrons, (b) velocidade de arraste dos elétrons, (c) pseudotemperatura dos fônons LO. A temperatura do reservatório é $T_R = 300\text{ K}$ e a densidade de portadores é $n_e = 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	128,129
Figura 5.3- O espectro de luminescência, em unidades arbitrárias, do GaN na fase wurtzita sob campos elétricos de 10 kV/cm (curva tracejada) e 80 kV/cm (curva sólida).....	131
Figura 5.4- O espectro de luminescência, em unidades arbitrárias, para baixas energias do GaN na fase wurtzita sob campos elétricos de 10 kV/cm (curva tracejada) e 80 kV/cm (curva sólida). A concentração e a temperatura do reservatório são as mesmas da legenda da Figura 5.2.....	132
Figura 5.5- Relação generalizada de Roosbroeck-Shockley Λ_{RS} para diferentes valores do campo elétrico no GaN com $n_e^0 = 10^{18}\text{ cm}^{-3}$: a) 10 kV/cm, b) 20 kV/cm, c) 40 kV/cm, d) 60 kV/cm, e) 80 kV/cm, f) 100 kV/cm.....	136
Figura 5.6- Comparação entre a relação generalizada de Roosbroeck-Shockley com a relação na ausência da velocidade de arraste.....	137
Figura 7.7- Percentual de modificação introduzido na relação generalizada de Roosbroeck-Shockley pela influência da velocidade de arraste para diferentes valores do campo elétrico: a) 100 kV/cm, b) 80 kV/cm, c) 60 kV/cm, d) 40 kV/cm, e) 20 kV/cm, f) 10 kV/cm.....	137

Lista de Tabelas

Tabela I - Parâmetros característicos do Nitreto de Gálio (WZ).....	42
Tabela II- Condições iniciais típicas correspondentes a uma situação experimentável de espectroscopia óptica de resolução temporal ultra-rápida.....	43
Tabela III - Mobilidade dos elétrons para os diferentes canais de interação no GaN (WZ).....	55
Tabela IV - Mobilidade dos buracos para os diferentes canais de interação no GaN (WZ).....	56
Tabela V- Parâmetros característicos do Nitreto de Gálio (ZB).....	57
Tabela VI - Mobilidade dos elétrons para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB).....	69
Tabela VII - Mobilidade dos buracos para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB).....	70
Tabela VIII - Parâmetros característicos do AlN (WZ), InN (WZ) e GaN (WZ).....	74
Tabela IX - Velocidade de arraste dos elétrons no n-AlN (WZ).....	93
Tabela X - Velocidade de arraste dos elétrons no n-GaN (WZ).....	93
Tabela XI - Velocidade de arraste dos elétrons no n-InN (WZ).....	93
Tabela XII - Pseudotemperatura dos elétrons no n-AlN (WZ).....	94
Tabela XIII - Pseudotemperatura dos elétrons no n-GaN (WZ).....	94
Tabela XIV - Pseudotemperatura dos elétrons no n-InN (WZ).....	94
Tabela XV - Parâmetros característicos do Arseneto de Gálio.....	113
Tabela XVI- Parâmetro g e C para os III-Nítretos.....	132

Introdução

Atualmente existe um grande interesse em semicondutores de *gap* largo pois heteroestruturas destes materiais podem emitir luz no azul, sendo atraente para aplicações tecnológicas no armazenamento óptico de dados, produção de displays com as três cores básicas, lâmpadas para sinais de trânsito, etc. Entre estes materiais podemos destacar os nitretos III-V (GaN, AlN, InN e seus compostos ternários $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$, etc.), compostos de zinco (ZnS, ZnSe, ZnTe, etc. e compostos ternários com Mn, Cd, etc.). Como estes materiais tem recebido mais atenção somente nos últimos cinco anos, não há um bom acordo sobre alguns parâmetros fundamentais^[1]. Os nitretos III-V são os que têm sido mais estudados. Os nitretos III-V existem em duas fases, *wurtzita* e *zincoblenda*. A fase wurtzita (hexagonal) é a mais comumente crescida, mas considerável progresso tem sido obtido no crescimento de cristais na fase zincoblenda. Os semicondutores III-Nitretos são materiais promissores para aplicações tecnológicas, como por exemplo em diodos lasers e diodos emissores de luz (azul/ultravioleta) e também em dispositivos eletrônicos que operam em campos elétricos muito altos (~ 100 kV/cm).

Um dos materiais semicondutores escolhidos para estudarmos as propriedades de transporte do Plasma Semicondutor Altamente Excitado (PSAE) foi o Nitreto de Gálio (GaN) na forma zincoblenda e wurtzita. A escolha deste semicondutor se deve as suas várias propriedades de grande interesse tecnológico. Recentemente o Nitreto de Gálio tem sido sujeito a extensivas investigações experimentais para dispositivos optoeletrônicos e tem experimentado contínuo progresso e melhorias nas técnicas de seu crescimento. O Nitreto de Gálio é um dos mais promissores mate-

riais do grupo III-Nitreto para dispositivos semicondutores. Isto é principalmente devido ao grande *gap* em sua banda de energia. A natureza direta do seu *gap* faz do GaN ideal para detecção e emissão óptica operando em comprimentos de onda do espectro eletromagnético na faixa que se estende do azul ao ultravioleta. Já tem sido demonstrada a possibilidade de diodos emissores de luz e lasers usando heteroestruturas InGaN/GaN e AlGaIn/GaN. Outras interessantes propriedades deste material são sua alta mobilidade eletrônica e alta condutividade térmica. Entre algumas aplicações do GaN podemos citar: imagens de alta definição em painéis de tela plana, aplicação em altas frequências e dispositivos operando em elevadas temperaturas, detectores e emissores no ultravioleta.^[1,2]

É nosso intuito neste trabalho fazer um extenso estudo das propriedades de transporte e ópticas dos III-Nitreto, com especial ênfase na influência de campos elétricos de intensidades intermediárias a fortes. Consideramos os casos de: (1) compostos intrínsecos, onde analisaremos o estado de um plasma duplo de elétrons e buracos produzidos por fotoinjeção, e (2) o caso de niretos dopados tipo *n* ou *p*, quando temos o caso de um plasma simples.

A característica fundamental nessas situações é a de que o sistema está em condições termodinâmicas bem longe do equilíbrio. Assim sendo, seu estudo requer o uso de uma Mecânica Estatística de não equilíbrio apropriada para descrever os rápidos fenômenos de relaxação que se desenvolvem nesses sistemas dissipativos. Nessa direção podemos dizer que o objetivo fundamental da Mecânica Estatística de sistemas longe do equilíbrio é determinar as propriedades termodinâmicas e a evolução temporal de quantidades macroscópicas, em termos das leis dinâmicas que governam o movimento das partículas que formam o sistema. Os fenômenos de transporte em sistemas fora do equilíbrio termodinâmico constituem um tema relevante em áreas tão distintas quanto a Física da Matéria Condensada, Físico-Química, Biologia, Engenharia e outras. Todos os sistemas de muitos corpos destas diferentes áreas exibem comportamentos que, a nível macroscópico, acredita-se poderem ser descritos por equações de movimento de variáveis macroscópicas apropriadas.

Enquanto que a Mecânica Estatística das situações em equilíbrio é uma disciplina bem estabelecida, o mesmo não ocorre para as situações de não equilíbrio. Na natureza nem sempre é possível tratar com sistemas em equilíbrio, isto é, com sistemas cujas propriedades macroscópicas são constantes no tempo e não apresentam fluxos de grandezas físicas (energia, massa, etc...) atra-

vés de seus contornos. Faz-se então necessário, a formulação de uma estatística de não equilíbrio que forneça subsídios teóricos à termodinâmica dos processos irreversíveis, isto é, aqueles que se desenvolvem em sistemas não equilibrados. Um grande número de tratamentos tem sido proposto sem que, até o momento, uma formulação geral universalmente aceita tenha sido alcançada^[3].

Um formalismo de ensembles para cobrir estas situações de sistemas longe do equilíbrio tem sido proposto^[4,5]. Deste formalismo se deriva um método apropriado e prático para sua utilização, que é o denominado Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (NESOM na abreviação em Inglês: Non-Equilibrium Statistical Operator Method)^[4,5]. O NESOM proporciona uma Teoria da Função Resposta para sistemas arbitrariamente longe do equilíbrio, com uma teoria de Funções de Green Termodinâmicas de Não-Equilíbrio^[6], uma Teoria Cinética Não-Linear de amplo escopo^[7], uma Termodinâmica Estatística de Processos Irreversíveis^[8-10], e uma Hidrodinâmica Generalizada^[11]. É esta a formulação que usaremos nesta tese para o estudo dos sistemas acima mencionados. No referente ao seu uso no estudo de semicondutores, existem diversas aplicações com muito êxito – no que se refere a comparação de teoria e experimento –, com alguns exemplos listados na referência [12].

Retornando ao tópico de nosso interesse, pode-se dizer que propriedades de transporte em semicondutores têm sido vastamente estudadas através de métodos experimentais (técnica de microondas, espectroscopia óptica, etc.) e também por modelos teóricos (soluções aproximadas da equação de transporte de Boltzmann, método de Monte Carlo, etc.)^[13-24], e como acima dito, aqui neste trabalho usaremos o NESOM.

Uma das grandes dificuldades do estudo do transporte em semicondutores com campo elétrico aplicado é que há falta de resultados experimentais disponíveis para o regime transiente já que é muito difícil medir fenômenos ultra-rápidos de transporte, o que torna difícil a comparação de resultados teóricos com os medidos experimentalmente. Daí se reveste de grande importância que se possa obter propriedades ópticas (que são mais acessíveis experimentalmente) a partir de dados dos transientes de transporte^[25-27].

Como dito previamente, uma das situações que consideraremos é a do plasma duplo foto-injetado em semicondutores polares na presença de campos elétricos intensos.

A investigação desses fenômenos ultra-rápidos em semicondutores é de grande interesse, tanto do ponto de vista teórico, pois, envolve a descrição de processos de não equilíbrio (e estão

acompanhados por uma vasta produção experimental de notável qualidade), quanto prático, uma vez que tem se tornado indispensável a utilização tecnológica de dispositivos que operem nessas condições ultra-rápidas. Hoje existem transistores que apresentam tempos de trânsito eletrônico que podem ser inferiores a um picossegundo^[1,2]. Para o desenvolvimento de dispositivos de alta velocidade torna-se necessário, então, conhecer em detalhes as propriedades dinâmicas dos elétrons em semicondutores, na escala de tempo de picossegundos (10^{-12} s) e de femtossegundos (10^{-15} s).

Quanto ao estudo do plasma semiconductor dopado tipo-*n* na presença de um campo elétrico, consideramos três tipos de semicondutores: o Nitreto de Gálio (GaN), o Nitreto de Alumínio (AlN) e o Nitreto de Índio (InN), todos na forma wurtzita, e também o Arseneto de Gálio (GaAs) para comparação.

O texto está organizado da seguinte maneira:

- No Capítulo 1 apresentamos a situação física a ser tratada: um Plasma Semiconductor Altamente Fotoexcitado (PSAE) o qual é fotogerado em semicondutores polares de *gap* direto através de um pulso laser intenso. Neste capítulo apresentamos as equações de evolução das variáveis dinâmicas escolhidas para descrever o estado macroscópico de não equilíbrio do plasma semiconductor, considerando os diferentes mecanismos de espalhamentos entre portadores e fônons.
- No Capítulo 2 é feita uma análise numérica dos resultados analíticos obtidos no Capítulo 1 para o plasma semiconductor altamente excitado, tomando-se o caso particular do Nitreto de Gálio na forma zincoblenda e wurtzita.
- O Capítulo 3 trata dos semicondutores Nitreto de Gálio, Nitreto de Alumínio e Nitreto de Índio dopados tipo *n* e tipo *p*.
- No Capítulo 4 fazemos comparações de alguns resultados obtidos nesta tese com o uso do NESOM com outros resultados teóricos obtidos por Simulação de Monte Carlo e alguns experimentais, sendo que os experimentais são escassos nos semicondutores III-N. Para melhor ilustrar a aplicação do método, fazemos também neste mesmo capítulo comparações dos resultados teóricos obtidos para o Arseneto de Gálio com alguns resultados experimentais disponíveis na literatura para este semiconductor.

- No Capítulo 5 tratamos de algumas propriedades ópticas (absorção e espectro de luminescência) do GaN.
- O Capítulo 6 é reservado aos comentários finais e conclusões.
- No Apêndice A é apresentado o Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio, o qual é baseado na construção de um ensemble de réplicas representativas do estado de não equilíbrio do sistema. Neste Apêndice apresentamos um conjunto de equações de transporte não lineares para as diferentes variáveis termodinâmicas de não equilíbrio, obtidas a partir do NESOM.
- No Apêndice B são mostrados os cálculos das equações de evolução da energia e momento dos portadores.
- No Apêndice C são calculadas as funções de distribuição auxiliares para os fônons e os portadores no plasma semiconductor.
- Os Apêndices de D a G tratam das interações entre os portadores e os fônons.
- No Apêndice H são obtidas as expressões analíticas para os espectros de absorção e luminescência.
- Finalizando, apresentamos nos Anexos de 1 a 9 trabalhos publicados ou submetidos para publicação em revistas científicas, escritos empregando os resultados obtidos nesta tese.

Capítulo 1

Plasma Fotoinjetado em Semicondutor Submetido a Campo Elétrico

1.1 PLASMA FOTOINJETADO EM SEMICONDUTOR

Neste capítulo apresentamos um estudo do PSAE fotoinjetado em um semicondutor (intrínseco, polar e de *gap* direto) através de um pulso intenso de radiação laser^[14]. A luz estimula transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, e produz uma distribuição de elétrons energéticos na banda de condução e buracos na banda de valência, altamente excitados (ver Figura 1.1). Como o momento do fóton incidente é relativamente pequeno em relação ao momento dos portadores, essas transições são essencialmente verticais, com mudanças desprezíveis de momento. Uma concentração n (suposta homogênea) de pares de elétron-buraco é então criada, possuindo um excesso de energia $\hbar\Omega_L - E_G$ por par, onde E_G é o gap de energia do semicondutor e Ω_L é a frequência do laser aplicado.

Inicialmente, os portadores ditos “quentes” assim produzidos estão em um estado altamente fora de equilíbrio. A duração temporal deste primeiro estágio depende principalmente da concentração de portadores fotoinjetados e do tipo de semicondutor utilizado. Num exemplo típi-

co, para concentrações iniciais $n_0 \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, os portadores quentes em GaAs só irão se termalizar internamente em tempos superiores a 500 *femtossegundos*^[22]. Principalmente através da interação coulombiana e do espalhamento com os fônons ópticos longitudinais, os portadores quentes chegam ao início de um segundo estágio de relaxação, consistente em uma termalização interna quando podem ser caracterizados por uma pseudotemperatura T_C^* acima daquela temperatura T_R do reservatório térmico que está em contato com o semicondutor. As interações dos portadores com os diferentes subsistemas de fônons geram populações não equilibradas destes últimos.

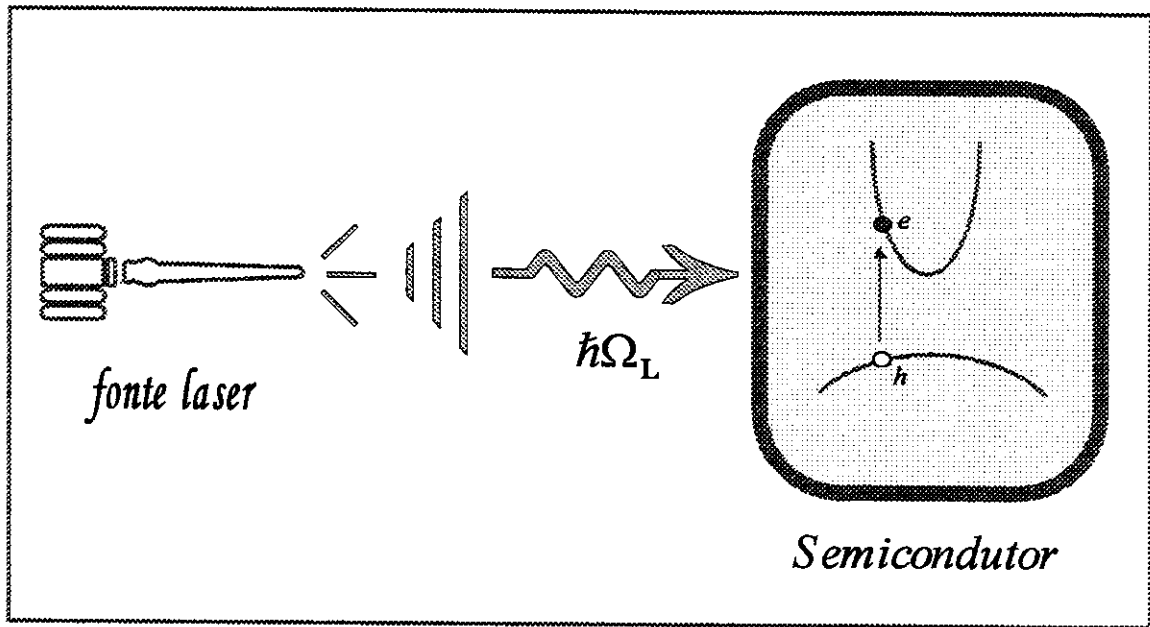


Figura 1.1- PSAE fotoinjetado em semicondutor através de um pulso intenso de radiação.

Consideramos aqui as interações piezoelétrica, polar óptica (ou de Fröhlich), deformação óptica (ou não-polar óptica) e deformação acústica entre os portadores fotoinjetados, já termalizados internamente a uma pseudotemperatura $T_C^*(t)$, e os fônons. Consideramos nestas interações os fônons ópticos longitudinais e transversais caracterizados por pseudotemperaturas $T_{LO}^*(t)$ e $T_{TO}^*(t)$, respectivamente, e os fônons acústicos longitudinais e transversais caracterizados por uma única pseudotemperatura $T_{AC}^*(t)$. Este modelo é esquematizado na Figura 1.2. A mais, estes portadores que se termalizam a uma pseudotemperatura inicial $T_C^*(0)$, estão na presença de um campo elétrico constante $\vec{E}$ aplicado ao PSAE, fornecendo energia e momento aos portadores,

que por sua vez ao interagirem com os fônons, determinam a evolução dinâmica das diferentes pseudotemperaturas e momentos dos subsistemas. Após um transitório, um estado estacionário final é alcançado através do balanceamento das taxas de transferência de energia e momento entre o campo elétrico, portadores e fônons.

Trataremos aqui da evolução temporal do sistema no segundo estágio, imediatamente após os portadores se termalizarem a uma pseudotemperatura $T_C^*(0)$, ou seja, a situação física a ser tratada é aquela representada esquematicamente na Figura 1.2.

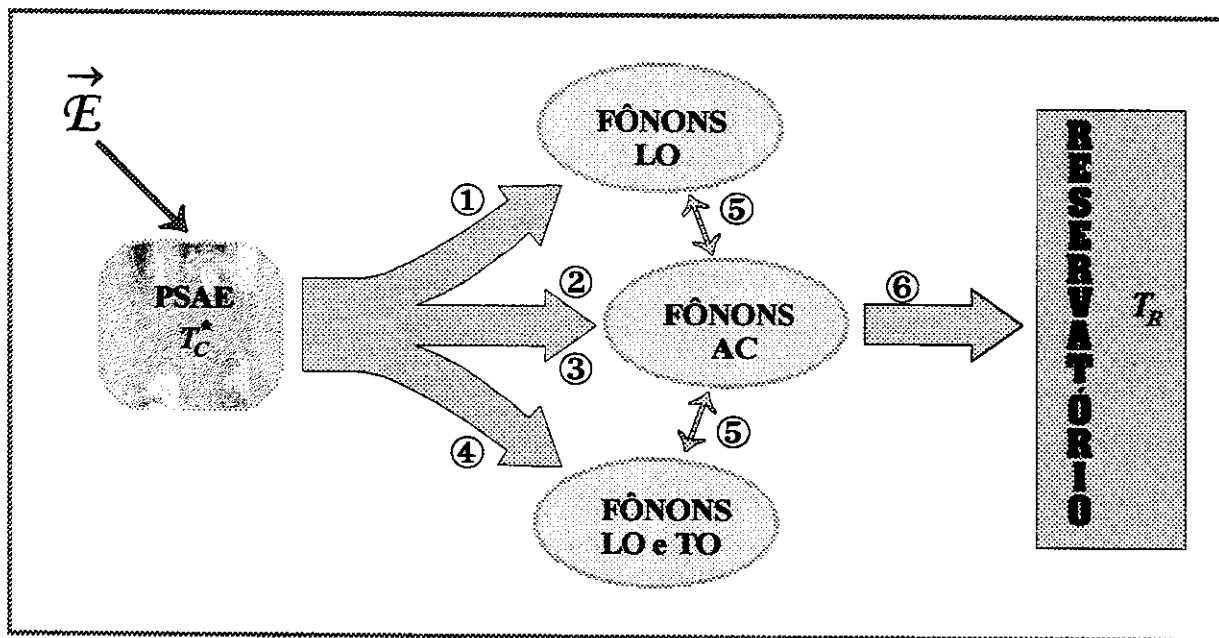


Figura 1.2- Representação esquemática da situação física a ser tratada, com as interações consideradas: ① Polar Óptica, ② Deformação Acústica, ③ Piezoelétrica, ④ Deformação Óptica, ⑤ Interação anarmônica entre os fônons, ⑥ Difusão de calor.

1.2 O HAMILTONIANO DO SISTEMA

O hamiltoniano representativo do sistema acima descrito pode ser expresso por

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1 \quad (1.1)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}_0$ se refere aos subsistemas livres de portadores e fônons, sendo constituído por dois termos

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_C + \hat{\mathcal{H}}_P, \quad (1.2)$$

com $\hat{\mathcal{H}}_C$ relacionado aos portadores e $\hat{\mathcal{H}}_P$ aos fônons. A contribuição $\hat{\mathcal{H}}_1$ se refere às interações internas de relaxação lenta e às interações com fontes externas

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathcal{H}}_{CE} + \hat{\mathcal{H}}_{CP} + \hat{\mathcal{H}}_{AN}, \quad (1.3)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}_{CE}$ é o hamiltoniano da interação dos portadores com o campo elétrico, $\hat{\mathcal{H}}_{CP}$ é o hamiltoniano da interação dos portadores com os fônons e $\hat{\mathcal{H}}_{AN}$ é o hamiltoniano da interação anarmônica entre os modos de fônons. Limitando-se a períodos de tempo em que os processos de recombinação e difusão sejam negligenciáveis (tipicamente menores que dezenas de picossegundos), omitiu-se em (1.3) o hamiltoniano associado à recombinação de portadores. Não levaremos em conta também a estrutura de multivales da banda de condução dos semicondutores, limitando-se somente a um vale central cujo mínimo ocorre no mesmo ponto no espaço- k do máximo da banda de valência no centro da zona de Brillouin. Trataremos aqui com valores do campo elétrico para os quais não há necessidade de considerar a estrutura de multivales. A não consideração da estrutura de multivales é válida uma vez que utilizemos campos tais que sejam desprezíveis transições dos portadores para outros vales^[24]. Na banda de valência nos limitaremos apenas a buracos pesados.

Desprezando-se qualquer anisotropia na massa dos portadores, o hamiltoniano para o subsistema livre dos mesmos é^[28]

$$\hat{\mathcal{H}}_C = \sum_{\vec{k}, a} \mathcal{E}_{\vec{k}, a} c_{\vec{k}, a}^\dagger c_{\vec{k}, a}, \quad (1.4)$$

sendo $c_{\vec{k}, a}^\dagger$ o operador de criação de portadores e $c_{\vec{k}, a}$ o operador de aniquilação de portadores em estados de Bloch caracterizados pelo vetor de onda $\vec{k}$, com $a = e$ referindo-se a elétrons e $a = h$ a buracos. Na aproximação de massa efetiva:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}, e} = E_G + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e}, \quad \mathcal{E}_{\vec{k}, h} = \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h}, \quad (1.5)$$

onde m_e é a massa efetiva do elétron, m_h a massa efetiva do buraco e E_G é o gap de energia do material.

Para o hamiltoniano dos fônons livres teremos^[29]

$$\hat{\mathcal{H}}_P = \sum_{\vec{q}, \eta} \hbar \omega_{\vec{q}, \eta} (b_{\vec{q}, \eta}^\dagger b_{\vec{q}, \eta} + 1/2) , \quad (1.6)$$

onde $b_{\vec{q}, \eta}^\dagger$ é operador de criação e $b_{\vec{q}, \eta}$ é operador de aniquilação de fônons do tipo η (com $\eta = LO$ para fônons ópticos longitudinais, $\eta = TO$ para fônons ópticos transversais, $\eta = AC$ para os fônons acústicos) com vetor de onda $\vec{q}$; $\hbar \omega_{\vec{q}, \eta}$ é a energia associada ao fônon do tipo η .

O hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_{CE}$ associado à interação entre o campo elétrico $\vec{E}$ aplicado e os portadores é dado por

$$\hat{\mathcal{H}}_{CE} = - \sum_{i, a} e_a \vec{E} \cdot \hat{\vec{r}}_{ia} , \quad (1.7)$$

onde $e_e = -e$, $e_h = e$, sendo e o valor do módulo da carga do elétron, enquanto $\hat{\vec{r}}_{ie}$ determina a posição do i -ésimo elétron e $\hat{\vec{r}}_{ih}$ a posição do i -ésimo buraco.

O hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_{CP}$ associado à interação entre os portadores e os fônons é dado por^[30]

$$\hat{\mathcal{H}}_{CP} = \sum_{\substack{\vec{q}, k \\ a, \eta, \ell}} \left[M'_{a, \eta}(\vec{q}) b_{\vec{q}, \eta} c_{\vec{k}+\vec{q}, a}^\dagger c_{\vec{k}, a} + M''_{a, \eta}(\vec{q}) b_{\vec{q}, \eta}^\dagger c_{\vec{k}, a}^\dagger c_{\vec{k}+\vec{q}, a} \right] , \quad (1.8)$$

onde $M'_{a, \eta}(\vec{q})$ é o elemento da matriz de interação entre o tipo a de portador e o tipo η de fônon para o tipo de espalhamento ℓ (como indicado na Figura 1.2 consideraremos os espalhamentos Polar Óptico, Deformação Óptico, Deformação Acústico e Piezoelétrico)[†]. O asterisco no elemento de matriz no segundo termo de (1.8) representa o complexo conjugado do mesmo.

Apesar da interação Coulombiana não estar explícita na equação (1.4) dela decorre a existência de uma pseudotemperatura única para a distribuição dos portadores (isto é, ela produz a termalização interna), e seguindo a teoria usual e bem estabelecida em estado sólido, ela é tratada

[†] o espalhamento de elétrons por impurezas ionizadas será tratado no Capítulo 3.

na aproximação das fases aleatórias, a que precisamente permite de falar em estados em bandas individuais.

1.3 EQUAÇÕES DE EVOLUÇÃO

Passamos agora ao estudo do estado macroscópico de não equilíbrio do sistema. Para a descrição do estado macroscópico do sistema caracterizado na seção anterior, faremos uso do Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio descrito no APÊNDICE A. Neste apêndice é mostrado que dado um particular sistema físico afastado do equilíbrio, as equações de evolução para as macrovariáveis que designamos por $Q_j(t)$ são, na aproximação markoviana^[7], dadas por

$$\frac{d}{dt}Q_j(t) = J_j^{(0)}(t) + J_j^{(1)}(t) + J_j^{(2)}(t) , \quad (1.9)$$

com $j = 1, 2, \dots$, e

$$J_j^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{\mathcal{P}}_j, \hat{\mathcal{H}}_0] \hat{\rho}(t) \} , \quad (1.10)$$

$$J_j^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{\mathcal{P}}_j, \hat{\mathcal{H}}_1] \hat{\rho}(t) \} , \quad (1.11)$$

$$J_j^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{P}}_j] + i\hbar \sum_m \hat{\mathcal{P}}_m \frac{\partial J_j^{(1)}}{\partial Q_m}] \hat{\rho}(t) \} . \quad (1.12)$$

onde $\hat{\rho}(t)$ é um operador estatístico auxiliar que tem a forma (confira Equação (A.5) do APÊNDICE A)

$$\hat{\rho}(t) = \exp \left(-\phi(t) - \sum_{j=1}^n F_j(t) \hat{\mathcal{P}}_j \right) . \quad (1.13)$$

sendo que $\phi(t)$ garante a normalização de $\hat{\rho}(t)$. Os $\{F_j(t)\}$ são as variáveis termodinâmicas intensivas associadas às grandezas dinâmicas $\hat{\mathcal{P}}_j$, tal que $Q_j(t) = \text{Tr} \{ \hat{\mathcal{P}}_j \hat{\rho}(t) \}$. Assim, temos que caracterizar quem são $\{\hat{\mathcal{P}}_j\}$, $\{Q_j(t)\}$ e $\{F_j(t)\}$. Observamos que aqui estamos tratando de um siste-

ma homogêneo onde $\hat{\Phi}_j(\vec{r})$, $Q_j(\vec{r}, t)$ e $F_j(\vec{r}, t)$ não dependem da posição $\vec{r}$, ou seja, temos em Q_j e F_j apenas dependência temporal.

1.4 AS VARIÁVEIS DE BASE

O primeiro passo na utilização do Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio para descrever o estado macroscópico do sistema é a escolha de um conjunto apropriado de variáveis dinâmicas $\{\hat{\Phi}_j\}$ cujos valores médios tomados em relação ao ensemble de não equilíbrio, são as macrovariáveis extensivas capazes de descrever o estado macroscópico do sistema na situação considerada.

O conjunto de variáveis dinâmicas $\{\hat{\Phi}_j\}$ mais apropriado para a descrição do sistema em questão consiste da energia dos portadores $\hat{\mathcal{H}}_C$; da energia dos fônons ópticos longitudinais e transversais, $\hat{\mathcal{H}}_{LO}$ e $\hat{\mathcal{H}}_{TO}$; da energia dos fônons acústicos $\hat{\mathcal{H}}_{AC}$; do momento dos elétrons, $\hat{\vec{p}}_e$ e do momento dos buracos $\hat{\vec{p}}_h$, ou seja

$$\hat{\vec{p}}_e = \sum_{\vec{k}} \hbar \vec{k} c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a} ; \quad (1.14)$$

do número total de elétrons, $\hat{N}_e$, e do número total de buracos $\hat{N}_h$

$$\hat{N}_e = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a} .$$

O conjunto de variáveis intensivas $\{F_j(t)\}$, termodinamicamente conjugadas ao conjunto de variáveis dinâmicas $\{\hat{\Phi}_j\}$ acima escolhido, será interpretado como consistindo:

- do recíproco da pseudotemperatura dos portadores: $\beta_C(t) = [k_B T_C^*(t)]^{-1}$;
- do recíproco da pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais: $\beta_{LO}(t) = [k_B T_{LO}^*(t)]^{-1}$;
- do recíproco da pseudotemperatura dos fônons ópticos transversais: $\beta_{TO}(t) = [k_B T_{TO}^*(t)]^{-1}$;
- do recíproco da pseudotemperatura dos fônons acústicos: $\beta_{AC}(t) = [k_B T_{AC}^*(t)]^{-1}$;

- das variáveis $-\beta_c(t)\bar{v}_e(t)$ e $-\beta_c(t)\bar{v}_h(t)$, onde $\bar{v}_e(t)$ é a velocidade de arraste dos elétrons e $\bar{v}_h(t)$ a velocidade de arraste dos buracos;
- das variáveis $-\beta_c(t)\mu_e^*(t)$ e $-\beta_c(t)\mu_h^*(t)$, onde $\mu_e^*(t)$ é o pseudo potencial químico efetivo dos elétrons e $\mu_h^*(t)$ o pseudo potencial químico efetivo dos buracos, sendo k_B a constante de Boltzmann.

Resumindo, inicialmente o conjunto básico de macrovariáveis a ser usado (relevante para o subsistema de portadores) é composto pela energia e concentração, quantidades que são fundamentais para sua descrição termodinâmica, visto que, são as quantidades físicas básicas variando nestas condições de não equilíbrio. Como um campo elétrico é aplicado, os portadores adquirem um movimento de arraste na direção do campo, e então, os momentos lineares para elétrons e buracos são incorporados ao conjunto básico.

Assim, o conjunto de variáveis dinâmicas de base $\{\hat{\Phi}_j\}$, o conjunto de variáveis intensivas $\{F_j(t)\}$ termodinamicamente conjugadas, e as macrovariáveis termodinâmicas $\{Q_j(t)\}$ são

$$\begin{aligned}
 \{\hat{\Phi}_j\} &= \{\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_{LO}, \hat{\mathcal{H}}_{TO}, \hat{\mathcal{H}}_{AC}, \hat{P}_e, \hat{P}_h, \hat{N}_e, \hat{N}_h\} \\
 &\Updownarrow \\
 \{F_j(t)\} &= \{\beta_c(t), \beta_{LO}(t), \beta_{TO}(t), \beta_{AC}(t), -\beta_c(t)\bar{v}_e(t), -\beta_c(t)\bar{v}_h(t), -\beta_c(t)\mu_e^*(t), -\beta_c(t)\mu_h^*(t)\} \\
 &\Downarrow \\
 \{Q_j(t)\} &= \{E_c(t), E_{LO}(t), E_{TO}(t), E_{AC}(t), \bar{P}_e(t), \bar{P}_h(t), N_e(t), N_h(t)\}
 \end{aligned}$$

onde foi utilizada a seguinte notação: $E_c(t) = Tr\{\hat{\mathcal{H}}_c \hat{\rho}(t)\}$, $E_{LO}(t) = Tr\{\hat{\mathcal{H}}_{LO} \hat{\rho}(t)\}$, $E_{TO}(t) = Tr\{\hat{\mathcal{H}}_{TO} \hat{\rho}(t)\}$, $E_{AC}(t) = Tr\{\hat{\mathcal{H}}_{AC} \hat{\rho}(t)\}$, $\bar{P}_e(t) = Tr\{\hat{P}_e \hat{\rho}(t)\}$, $\bar{P}_h(t) = Tr\{\hat{P}_h \hat{\rho}(t)\}$, sendo $\hat{\mathcal{H}}_c$ expresso pela equação (1.4) e $\hat{\mathcal{H}}_{LO}$, $\hat{\mathcal{H}}_{TO}$, $\hat{\mathcal{H}}_{AC}$ dados pela equação (1.6) com $\eta = LO, TO$ e AC , respectivamente.

Com este conjunto de variáveis intensivas e de variáveis dinâmicas, a equação (1.13) para o operador estatístico auxiliar assume a forma

$$\begin{aligned}
 \bar{\rho}(t) = \exp \{ & -\phi(t) - \beta_c(t)\hat{\mathcal{H}}_c - \beta_{LO}(t)\hat{\mathcal{H}}_{LO} - \beta_{TO}(t)\hat{\mathcal{H}}_{TO} - \beta_{AC}(t)\hat{\mathcal{H}}_{AC} + \\
 & + \beta_c(t)\bar{v}_e(t) \cdot \hat{P}_e + \beta_c(t)\bar{v}_h(t) \cdot \hat{P}_h - \beta_c(t)\mu_e^*(t)\hat{N}_e - \beta_c(t)\mu_h^*(t)\hat{N}_h \}.
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

1.5 EQUAÇÕES DE TRANSPORTE PARA O PLASMA EM SEMICONDUTOR FOTOINJETADO

Utilizando a equação (1.15) e as equações de (1.9) a (1.12) podemos descrever a evolução temporal das macrovariáveis, $Q_j(t)$ para o sistema fora de equilíbrio. Perfazendo todos os comutadores e as integrais que aparecem em (1.10), (1.11) e (1.12) – veja APÊNDICE B – obtemos considerando as diferentes interações entre os portadores e fônons

$$\frac{d}{dt}E_c(t) = \sum_a \frac{e_a \vec{E}}{m_a} \cdot \vec{P}_a + \sum_{a,\eta,\ell} \Lambda'_{a,\eta}(t), \quad (1.16)$$

$$\frac{d}{dt}E_\eta(t) = - \sum_{a,\ell} \Lambda'_{a,\eta}(t) - \dot{E}_{\eta,AN}(t), \quad \eta = LO, TO \quad (1.17)$$

$$\frac{d}{dt}E_{AC}(t) = - \sum_{a,\ell} \Lambda'_{a,AC}(t) + \sum_{\eta=LO,TO} \dot{E}_{\eta,AN}(t) - \dot{E}_{AC,Dif}(t), \quad (1.18)$$

$$\frac{d}{dt}N_a(t) = 0, \quad (1.19)$$

$$\frac{d}{dt}\vec{P}_a(t) = n_a V e_a \vec{E} + \sum_{\eta,\ell} \Pi'_{a,\eta}(t). \quad (1.20)$$

A solução destas equações, dadas as condições iniciais, determinará a evolução temporal do estado macroscópico, isto é, o estado termodinâmico de não equilíbrio do PSAE submetido ao campo elétrico $\vec{E}$. Em todas elas, o primeiro termo da expansão do termo de colisão dado pela equação (1.10), $J_j^{(0)}$, é nulo, ou seja, não existe contribuição proveniente deste termo. Na equação (1.20), n_a é a concentração dos portadores do tipo a (para o caso de semicondutores intrínsecos $n_e = n_h = n$)

O primeiro termo da equação (1.16) para a evolução temporal da energia dos portadores (proveniente de $J_j^{(1)}$) é a taxa de variação de energia dos portadores devido ao campo elétrico $\vec{E}$ aplicado. O segundo termo (proveniente de $J_j^{(2)}$) é a taxa de variação da energia dos portadores

devido à sua interação com os fônons (veja APÊNDICE B), sendo as diferentes contribuições dadas por

$$\Lambda_{a,\eta}^{\ell}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} (\mathcal{E}_{\vec{k}+\vec{q},a} - \mathcal{E}_{\vec{k},a}) |M_{a,\eta}^{\ell}(\vec{q})|^2 \delta(\mathcal{E}_{\vec{k}+\vec{q},a} - \mathcal{E}_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) \times \\ \times \left[v_{\vec{q},\eta}(t) f_{\vec{k},a}(t) (1 - f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t)) - f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t) (1 + v_{\vec{q},\eta}(t)) (1 - f_{\vec{k},a}(t)) \right], \quad (1.21)$$

onde o índice ℓ indica os diferentes tipos de espalhamento dos fônons, sendo $\mathcal{E}_{\vec{k},a}$ dado pela equação (1.5) e

$$v_{\vec{q},\eta}(t) = \frac{1}{\exp\{\beta_{\eta}(t)\hbar\omega_{\vec{q},\eta}\} - 1}. \quad (1.22)$$

tem um papel de uma função de distribuição para fônons do tipo η , cujo cálculo está descrito no APÊNDICE C, enquanto que

$$f_{\vec{k},a}(t) = \frac{1}{\exp\{\beta_C(t)(\mathcal{E}_{\vec{k},a} - \hbar\vec{k} \cdot \vec{v}_a(t) - \mu_a^*(t))\} + 1},$$

tem o papel de uma função de distribuição para os portadores do tipo a , como mostrado no APÊNDICE C, que nas usuais condições experimentais pode ser aproximada pela expressão

$$f_{\vec{k},a}(t) = 4n_a \left(\frac{\pi\hbar^2\beta_C(t)}{2m_a} \right)^{3/2} \exp\left\{ -\frac{\beta_C(t)\hbar^2}{2m_a} (\vec{k} - m_a\vec{v}_a(t)/\hbar)^2 \right\}. \quad (1.23)$$

e que é a que usamos consistentemente nesta tese. É interessante notar que o termo de espalhamento $\Lambda_{a,\eta}^{\ell}(t)$ da equação (1.21) resultou numa forma equivalente a de aplicar a “Golden Rule” da Mecânica Quântica, porém com a média efetuada sobre o ensemble de não equilíbrio.

Nas equações (1.17) e (1.18) os termos $J_j^{(0)}$ e $J_j^{(1)}$ são nulos. Na equação (1.17) para a evolução temporal da energia do fônon do tipo $\eta = LO$ ou $\eta = TO$, o primeiro termo do lado direito (proveniente de $J_j^{(2)}$) é a taxa de variação da energia dos fônons ópticos (longitudinais ou transversais) devido à sua interação com os portadores, sendo dada pela expressão (1.21). O segundo termo é a taxa de transferência de energia dos fônons ópticos (longitudinais ou transver-

sais) para os fônons acústicos, introduzido na aproximação do tempo de relaxação, sendo dada por

$$\dot{E}_{\eta,AN} = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q},\eta} \frac{v_{\vec{q},\eta}(t) - v_{\vec{q},\eta}^{AC}}{\tau_{\eta,AN}}, \quad \text{com } \eta = LO, TO \quad (1.24)$$

onde $\tau_{\eta,AN}$ é um tempo de relaxação associado aos fônons ópticos longitudinais e transversais. Embora este termo de relaxação possa ser tratado explicitamente, a ausência de expressões simples para as matrizes na interação anarmônica não nos permite seu cálculo numérico, e por isto as interações entre os fônons foram introduzidas nas equações de evolução na aproximação de tempos de relaxação associados a cada tipo de fônons. A ordem de grandeza destes tempos de relaxação associados aos fônons pode ser obtida através de espalhamento Raman. Observemos finalmente que

$$v_{\vec{q},\eta}^{AC} = \frac{1}{\exp\{\hbar \omega_{\vec{q},\eta} / k_B T_{AC}(t)\} - 1}, \quad \eta = LO, TO. \quad (1.25)$$

Na equação (1.18) para a evolução temporal da energia dos fônons acústicos o primeiro termo do lado direito (proveniente de $J_j^{(2)}$) é a taxa de variação da energia dos fônons acústicos devido à sua interação com os portadores, sendo dada pela expressão (1.21) com $\eta = AC$. O segundo termo do lado direito é a taxa de transferência de energia recebida pelos fônons acústicos dos fônons ópticos, e o terceiro termo é a taxa de variação da energia dos fônons acústicos devido ao processo de difusão de calor dos mesmos para o reservatório térmico, sendo dado por

$$\dot{E}_{AC,dif} = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q},AC} \frac{v_{\vec{q},AC}(t) - v_{\vec{q},AC}^{eq}}{\tau_{AC,dif}}, \quad (1.26)$$

com

$$v_{\vec{q},\eta}^{eq} = \frac{1}{\exp\{\hbar \omega_{\vec{q},\eta} / k_B T_R\} - 1}, \quad (1.27)$$

sendo T_R a temperatura do reservatório (ou banho térmico). Em (1.26) $\tau_{AC,dif}$ é um tempo de relaxação fenomenológico da difusão de calor do sistema de fônons acústicos para o banho térmico o qual foi tomado constante ($\tau_{AC,dif} = 0,1 \text{ ps}$).^[58]

A equação (1.19) nos mostra que a variação temporal do número total de portadores é nula. Este resultado se deve ao fato de não termos considerado a recombinação de elétrons com buracos e efeitos de difusão, ou seja, admitimos que estamos numa escala de tempo tal que o número de elétrons e buracos seja constante.

Na equação (1.20) para a evolução temporal do momento dos portadores na direção do campo elétrico $\vec{E}$ aplicado, o primeiro termo do lado direito (proveniente de $J_j^{(1)}$) é a taxa de variação de momento dos portadores devido ao campo elétrico e o segundo termo (proveniente de $J_j^{(2)}$) é a taxa de variação de momento dos portadores devido aos processos de espalhamento com os fônons, sendo dada por (veja APÊNDICE B)

$$\Pi'_{a,\eta}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \hbar \vec{q} |M'_{a,\eta}(\vec{q})|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) \times \quad (1.28)$$

$$\times [\nu_{\vec{q},\eta}(t) f_{\vec{k},a}(t) (1 - f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t)) - f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t) (1 + \nu_{\vec{q},\eta}(t)) (1 - f_{\vec{k},a}(t))].$$

A função $\delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta})$ que aparece nas equações (1.21) e (1.28) da conta da conservação de energia nos processos de absorção e emissão de fônons (veja Figura 1.3).

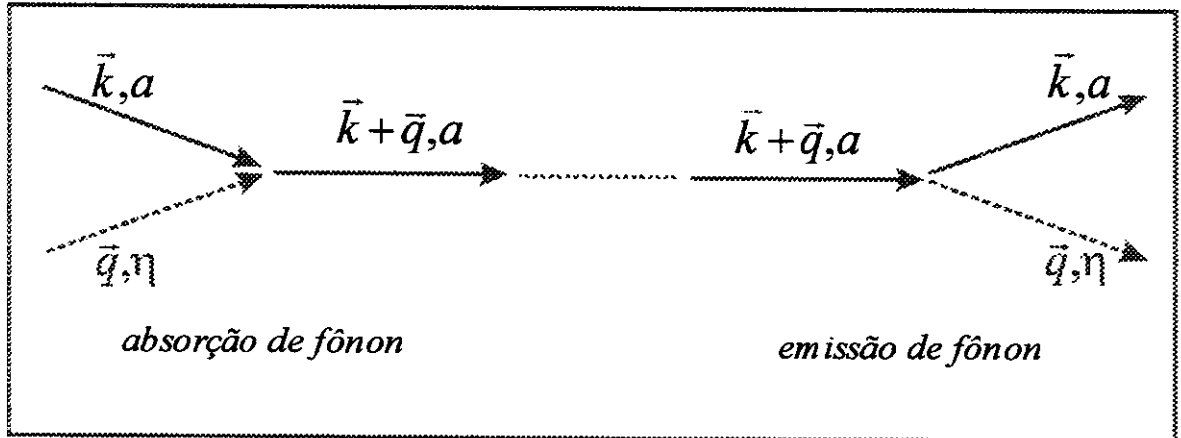


Figura 1.3 - Processo de absorção e emissão de fônons, onde a energia e o momento são conservados.

No processo de absorção, o portador (um elétron por exemplo) com vetor de onda $\vec{k}$ e energia $\varepsilon_{\vec{k},e} = E_G + \hbar k^2 / 2m_e$, interage com um fônon de vetor de onda $\vec{q}$ e energia $\hbar\omega_{\vec{q},\eta}$, sendo

espalhado para o estado com vetor de onda $\vec{k} + \vec{q}$ e energia $\mathcal{E}_{\vec{k},e} = E_G + \hbar(\vec{k} + \vec{q})^2 / 2m_e$, sendo a energia conservada, implicando em

$$\underbrace{\hbar k^2 / 2m_e + \hbar \omega_{\vec{q},\eta}}_{\text{antes}} = \underbrace{\hbar(\vec{k} + \vec{q})^2 / 2m_e}_{\text{depois}}.$$

De maneira semelhante, conservações de energia se verificam para o processo de emissão de fônon.

As macrovariáveis dinâmicas do lado esquerdo das equações de (1.16) a (1.20) se relacionam aos parâmetros termodinâmicos através das expressões

$$N_a = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) = n_a V, \quad (1.29)$$

$$\vec{P}_a(t) = \sum_{\vec{k}} \hbar \vec{k} f_{\vec{k},a}(t) = n_a V m_a \vec{v}_a(t), \quad (1.30)$$

$$E_C(t) = \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k},a} f_{\vec{k},a}(t) = \frac{3nV}{\beta_C(t)} + \sum_a \frac{n_a V m_a v_a^2(t)}{2}, \quad (1.31)$$

$$E_{LO}(t) = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q},LO} v_{\vec{q},LO}(t) = \frac{V}{V_{cel}} \hbar \omega_{LO} v_{LO}(t), \quad (1.32)$$

$$E_{TO}(t) = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q},TO} v_{\vec{q},TO}(t) = \frac{2V}{V_{cel}} \hbar \omega_{TO} v_{TO}(t), \quad (1.33)$$

$$E_{AC}(t) = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q},AC} v_{\vec{q},AC}(t) = \frac{3V}{V_{cel} \beta_{AC}(t)}, \quad (1.34)$$

onde V é o volume da amostra e V_{cel} é o volume da célula unitária. Na obtenção da equação (1.34) foi usado o limite clássico. As somatórias em $\vec{k}$ e em $\vec{q}$ no espaço recíproco que aparecem nestas equações foram calculadas na forma usual passando ao contínuo e as transformando em integrais, sendo que utilizamos nos cálculos as funções de distribuição auxiliares $v_{\vec{q},\eta}(t)$ e $f_{\vec{k},a}(t)$, dadas em (1.22) e (1.23). Com as equações (1.29)–(1.34) podemos construir o sistema de equações para os parâmetros termodinâmicos: $T_C^*(t)$, $T_{LO}^*(t)$, $T_{TO}^*(t)$, $T_{AC}^*(t)$, $\vec{v}_e(t)$, $\vec{v}_h(t)$, $\mu_e^*(t)$, $\mu_h^*(t)$.

1.6 ANÁLISE DAS CONTRIBUIÇÕES ÀS EQUAÇÕES DE TRANSPORTE

O nosso sistema de equações de evolução para as variáveis termodinâmicas para o Plasma em Semicondutor Altamente Excitado é composto pelas equações de (1.16) a (1.20) apresentadas no Capítulo anterior, que reescrevemos neste ponto assim

$$\frac{d}{dt} E_C(t) = \sum_a \frac{e_a \vec{E}}{m_a} \cdot \vec{P}_a(t) + J_{E_C}^{(2)}(t), \quad (1.35a)$$

$$\frac{d}{dt} E_{LO}(t) = J_{E_{LO}}^{(2)}(t) - \dot{E}_{LO,AN}(t), \quad (1.35b)$$

$$\frac{d}{dt} E_{TO}(t) = J_{E_{TO}}^{(2)}(t) - \dot{E}_{TO,AN}(t), \quad (1.35c)$$

$$\frac{d}{dt} E_{AC}(t) = J_{E_{AC}}^{(2)}(t) + \dot{E}_{LO,AN}(t) + \dot{E}_{TO,AN}(t) - \dot{E}_{AC,\vec{a}f}(t), \quad (1.35d)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{P}_e(t) = -n_e V e \vec{E} + J_{P_e}^{(2)}(t), \quad (1.35e)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{P}_h(t) = n_h V e \vec{E} + J_{P_h}^{(2)}(t), \quad (1.35f)$$

onde $J^{(2)}(t)$ são os operadores de colisão associados com a interação dos portadores com os fônons ópticos e acústicos.

1.7 CANAIS DE INTERAÇÃO

Como no nosso modelo consideramos que o tipo α de portador interage com os fônons pelos canais de interação polar óptica (interação com os fônons LO), de deformação óptico (interação com os fônons TO e LO), de deformação acústico (interação com os fônons LA), e piezoelétrico (interação com os fônons LA e TA), teremos nos somatórios das equações (1.21) e (1.28):

$\eta = LO, TO, LA, TA$ referindo aos fônons ópticos longitudinais e transversais e aos fônons acústi-

cos longitudinais e transversais, e $\ell = PO, DO, DA, PZ$, com PO referindo-se ao espalhamento polar óptico (ou de Fröhlich), DO ao espalhamento deformação óptico (ou não polar óptico), DA ao espalhamento de deformação acústico e PZ ao piezoelétrico. Relembramos novamente que os fônons acústicos longitudinais e transversais são descritos por uma única pseudotemperatura $T_{AC}^*(t)$. Obtemos então um conjunto de expressões para os operadores de colisão, específico às interações consideradas:

$$J_{EC}^{(2)}(t) = \sum_{a=e,h} \Lambda_{a,LO}^{PO}(t) + \sum_{\eta=LO,TO} \Lambda_{h,\eta}^{DO}(t) + \sum_{a=e,h} \Lambda_{a,LA}^{DA}(t) + \sum_{a=e,h} \Lambda_{a,LA}^{PZ}(t) + \sum_{a=e,h} \Lambda_{a,TA}^{PZ}(t), \quad (1.36)$$

$$J_{ELO}^{(2)}(t) = -\Lambda_{e,LO}^{PO}(t) - \Lambda_{h,LO}^{PO}(t) - \Lambda_{h,LO}^{DO}(t), \quad (1.37)$$

$$J_{ETO}^{(2)}(t) = -\Lambda_{e,TO}^{PO}(t) - \Lambda_{h,TO}^{PO}(t) - \Lambda_{h,TO}^{DO}(t), \quad (1.38)$$

$$J_{EAC}^{(2)}(t) = -\sum_{a=e,h} \Lambda_{a,LA}^{DA}(t) - \sum_{a=e,h} \Lambda_{a,LA}^{PZ}(t) - \sum_{a=e,h} \Lambda_{a,TA}^{PZ}(t), \quad (1.39)$$

$$J_{Pe}^{(2)}(t) = \Pi_{e,LO}^{PO}(t) + \Pi_{e,LA}^{DA}(t) + \sum_{\eta=LA,TA} \Pi_{e,\eta}^{PZ}(t), \quad (1.40)$$

$$J_{Ph}^{(2)}(t) = \sum_{\eta=LO,TO} \Pi_{h,\eta}^{DO}(t) + \Pi_{h,LO}^{PO}(t) + \Pi_{h,LA}^{DA}(t) + \sum_{\eta=LA,TA} \Pi_{h,\eta}^{PZ}(t), \quad (1.41)$$

A solução do sistema de equações diferenciais apresentadas em 1.35(a-f), dadas as condições iniciais, determinará a evolução temporal das variáveis dinâmicas do PSAE submetido ao campo elétrico $\vec{E}$ aplicado. O cálculo detalhado dos termos do lado direito de (1.36) a (1.41) podem ser encontrados nos Apêndices de D a G, equações: (D.15), (D.20), (E.3) e (E.5), (F.6), (F.8), (G.3) e (G.4), as quais foram obtidas para o limite de altas excitações onde é válida a relação: $\beta_c(t)m_a v_a^2(t)/2 < 1$. Devemos introduzir ainda nas equações 1.35(a-f) as equações de (1.29) a (1.34). O sistema diferencial apresentado em 1.35(a-f) possui como variáveis no tempo: as velocidades dos elétrons e buracos, $\vec{v}_e(t)$ e $\vec{v}_h(t)$, a pseudotemperatura dos portadores $T_c^*(t)$, a pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais $T_{LO}^*(t)$, a pseudotemperatura dos fônons

ópticos transversais $T_{TO}^*(t)$ e a pseudotemperatura dos fônons acústicos $T_{AC}^*(t)$. Podemos também introduzir um análogo dos tempos de relaxação do momento de elétrons e buracos $\tau_{Pa}(t)$ a partir dos operadores de colisão usando a definição

$$\tau_{Pa}(t) \equiv -nV \frac{m_a v_a(t)}{J_{Pa}^{(2)}(t)}, \quad (1.42)$$

sendo $J_{Pa}^{(2)}(t)$ dado em (1.40) e (1.41). De maneira análoga à equação (1.42), podemos definir também um tempo de relaxação relacionado à energia dos portadores $\tau_{Ec}(t)$ como:

$$\tau_{Ec}(t) \equiv -\frac{E_C(t) - E_C^{eq}}{J_{Ec}^{(2)}(t)}, \quad (1.43)$$

com $J_{Ec}^{(2)}(t)$ e $E_C(t)$ dados pelas equações (1.36) e (1.31), e $E_C^{eq}/nV = 3k_B T_R$, sendo T_R a temperatura do reservatório.

Até o presente momento todas as equações obtidas são válidas para semicondutores intrínsecos polares e de *gap* direto. Nos próximos capítulos aplicaremos estas equações para estudar alguns semicondutores em particular.

Resumo

Tratamos neste capítulo sobre a criação de um plasma semicondutor altamente excitado e na presença de um campo elétrico constante. Um pulso intenso de radiação laser incide sobre um semicondutor e a luz estimula transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, e produz uma distribuição de elétrons energéticos na banda de condução e buracos na banda de valência altamente excitados. Uma concentração homogênea n de pares elétron-buraco é então criada. No primeiro estágio de relaxação, os portadores quentes estão em um estado altamente fora de equilíbrio. Através principalmente da interação coulombiana e do espalhamento com os fônons ópticos, os portadores quentes chegam ao início do segundo estágio de relaxação, no qual podem ser caracterizados por uma pseudotemperatura T_C^ acima daquela temperatura T_R do reservatório térmico que está em contato com o semicondutor. Os portadores termalizados a uma pseudotemperatura $T_C^*(0)$, estão na presença do campo elétrico constante, que fornece energia e momento aos portadores, que por sua vez ao interagirem com os fônons, determinam a evolução dinâmica das diferentes pseudotemperaturas e momentos dos subsistemas.*

O hamiltoniano representativo do plasma semicondutor consiste do hamiltoniano do subsistema livre de elétrons e buracos, do hamiltoniano dos fônons livres, do termo de interação entre o campo elétrico aplicado e os portadores e por último do hamiltoniano associado à interação entre os portadores e os fônons.

O primeiro passo para a utilização do Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio para descrever o estado macroscópico do plasma semicondutor é a escolha de um conjunto apropriado de variáveis dinâmicas cujos valores médios tomados em relação ao ensemble de não equilíbrio, são as macrovariáveis extensivas capazes de descrever o estado do sistema. Um conjunto de variáveis dinâmicas apropriado para a descrição do sistema em questão consiste da energia dos portadores; da energia dos fônons ópticos longitudinais e transversais; da energia dos fônons acústicos; do momento dos elétrons e dos buracos e do número total de elétrons e de buracos. O conjunto de variáveis intensivas, termodinamicamente conjugadas ao conjunto de variáveis dinâmicas escolhido, consiste do recíproco da pseudotemperatura dos portadores, $\beta_C(t) = 1/k_B T_C^(t)$; do recíproco da pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais, $\beta_{LO}(t) = 1/k_B T_{LO}^*(t)$; do recíproco da pseudotemperatura dos fônons ópticos*

transversais, $\beta_{TO}(t) = 1/k_B T_{TO}^*(t)$; do recíproco da pseudotemperatura dos fônons acústicos $\beta_{AC}(t) = 1/k_B T_{AC}^*(t)$; das variáveis $-\beta_C(t)\bar{v}_e(t)$ e $-\beta_C(t)\bar{v}_h(t)$, onde $\bar{v}_e(t)$ é a velocidade de arraste dos elétrons e $\bar{v}_h(t)$ a velocidade de arraste dos buracos; das variáveis $-\beta_C(t)\mu_e^*(t)$ e $-\beta_C(t)\mu_h^*(t)$, onde $\mu_e^*(t)$ é o pseudo potencial químico efetivo de elétrons e $\mu_h^*(t)$ o pseudo potencial químico efetivo de buracos. Enfatizamos que a descrição do estado macroscópico do sistema, é igual e completamente feito seja em termos das macrovariáveis básicas ou em termos das variáveis termodinâmicas intensivas; também podem ser utilizadas descrições mistas envolvendo parte de uma e parte de outras quando corretamente escolhidas (temos aqui para o não-equilíbrio o análogo das transformadas de Legendre do equilíbrio).

Para o estudo do estado macroscópico do sistema usamos o Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio, que brevemente descrevemos no APÊNDICE A. A teoria cinética quântica e não linear baseada no formalismo e aqui usada está apresentada e discutida no ANEXO 1, consistindo da cópia de um artigo publicado na revista *Transport Theory and Statistical Physics*.

O nosso sistema de equações diferenciais para o Plasma Semicondutor Altamente Excitado obtido através do NESOM é composto por um conjunto de seis equações diferenciais não lineares acopladas. A solução deste sistema (dadas as condições iniciais) determinará a evolução temporal dos parâmetros de transporte do PSAE submetido ao campo elétrico aplicado. Neste modelo consideramos que os portadores interagem com os fônons pelos canais de interação polar óptico, deformação óptico, deformação acústico e piezoelétrico. Este sistema de equações diferenciais possui como variáveis no tempo: as velocidades dos elétrons e buracos, $v_e(t)$ e $v_h(t)$, a pseudotemperatura dos portadores $T_C^*(t)$, a pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais $T_{LO}^*(t)$, a pseudotemperatura dos fônons ópticos transversais $T_{TO}^*(t)$ e a pseudotemperatura dos fônons acústicos $T_{AC}^*(t)$. Além destas variáveis citadas podemos estudar também os tempos de relaxação do momento dos elétrons e dos buracos e o tempo de relaxação da energia dos portadores. Nos APÊNDICES D a G estão apresentados os desenvolvimentos dos cálculos dos operadores de colisão.

Capítulo 2

Aplicação ao Plasma Fotoinjetado no Semicondutor GaN

2.1 INTRODUÇÃO

Até o presente momento todas as equações obtidas nas seções anteriores são válidas para semicondutores intrínsecos polares e de *gap* direto. Procedemos em continuação ao cálculo específico dos resultados obtidos analiticamente. Consideramos neste capítulo o caso particular do plasma fotocriado no semicondutor polar de *gap* direto do Nitreto de Gálio (GaN). Mostraremos os resultados para duas estruturas possíveis para o GaN: a wurtzita e a zincoblenda. O Nitreto de Gálio é um dos mais promissores materiais do grupo dos III-Nitreto para aplicações em dispositivos semicondutores, o que faz dele, então, um interessante material para estudo de suas propriedades de transporte. Faremos neste capítulo gráficos da evolução dinâmica da velocidade dos elétrons e buracos ($v_e(t)$ e $v_h(t)$), da pseudotemperatura dos portadores ($T_C^*(t)$) e dos fônons acústicos e ópticos ($T_{LO}^*(t)$, $T_{TO}^*(t)$ e $T_{AC}^*(t)$). Analisamos também a dependência do estado estacionário destas grandezas com o campo elétrico e a mobilidade de elétrons e buracos ($\mathfrak{M}_a$).

2.2 APLICAÇÃO AO PLASMA FOTOINJETADO NO NITRETO DE GÁLIO NA FORMA WURTZITA

Na Tabela I, logo abaixo, são especificados os parâmetros característicos do Nitreto de Gálio na forma wurtzita presentes na literatura, os quais são necessários para a solução do sistema apresentado nas equações 1.35(a-f).

Tabela I - Parâmetros característicos do Nitreto de Gálio (WZ)

Parâmetro		Valor
Constante dielétrica óptica ^a	ϵ_{∞}	5,35
Constante dielétrica estática ^a	ϵ_0	9,5
Massa efetiva do elétron ^b	m_e	0,19 m_0
Massa efetiva do buraco ^b	m_h	2 m_0
Energia dos fônons ópticos longitudinais ^c	$\hbar\omega_{LO}$	92 meV
Energia dos fônons ópticos transversais ^d	$\hbar\omega_{TO}$	69,4 meV
Densidade ^e	ρ	6,095 g/cm ³
Constante de rede ^a	a	3,189 Å
Constante de rede ^a	c	5,185 Å
Constante elástica Longitudinal ^{f,g}	C_l	$2,66 \times 10^{12}$ dyn/cm ²
Constante elástica transversal ^{f,g}	C_t	$4,41 \times 10^{11}$ dyn/cm ²
Velocidade do som ^{f,g}	v_s	$4,4 \times 10^5$ cm/s
Constante de acoplamento de Fröhlich para elétrons ^a	α_e	0,61
Constante de acoplamento de Fröhlich para buracos ^a	α_h	1,99
Constante de deformação acústica para elétrons ^h	E_{1e}	8,3 eV
Constante de deformação acústico para buracos ^{f,g,i}	E_{1h}	4,28 eV
Constante de deformação óptica ^{f,g,j}	D	$1,07 \times 10^9$ eV/cm
Constante piezoelétrica ^h	h_{PZ}	0,375 C/m ²

(^a)S. Strite and H. Morkoç, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992); (^b)K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde, Physical Review B **56** (12), 7363 (1997); (^c)A. S. Baker and M. Illegems, Physical Review B **7**, 743 (1973); (^d)K. Miwa and A. Fukumoto, Physical Review B **48** (11), 7897 (1993); (^e)H. Hahn and R. Juza, Z. Allg. Anorg. Chem. **244**, 111 (1940); (^f)M. E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys. **69**, 8423 (1991); (^g)J. D. Wiley, Solid State Communications **8**, 1865 (1970); (^h)M. Shur, B. Gelmont, and M. Asif Khan, Journal of Electronic Materials **25** (5), 777 (1996); (ⁱ)V. W. L. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan, J. Appl. Phys. **75**, 7365 (1994); (^j)I. H. Oguzman, J. Kolník, K. F. Brennan, R. Wang, Tzu-Ning Fang, and P. Paul Ruden, J. Appl. Phys. **80** (8), 4429 (1996).

Informações sobre o estado de não equilíbrio de elétrons e buracos em semicondutores são obtidas principalmente através de medidas de transporte de carga de elétrons e por espectroscopia óptica. A espectroscopia laser fornece uma nova e útil ferramenta para o estudo de processos muito rápidos. O recente desenvolvimento de pulsos ópticos em subpicossegundos permite experimentar diretamente a cinética de distribuição de portadores quentes num tempo de resolução da ordem de picossegundos (menores até que um picossegundo).^[66]

Um plasma duplo num semicondutor se obtém aplicando um pulso de radiação laser de frequência maior que o *gap* da banda, gerando uma distribuição de portadores quentes pela absorção banda-banda^[23]. Um segundo pulso fraco de radiação laser (pulso de prova) é então usado para verificar as mudanças ocorridas durante o tempo transcorrido, realizando medidas de propriedades ópticas.

Vejamos o caso do Nitreto de Gálio intrínseco ($n_e = n_h = n$). Podemos propor uma fonte laser de tal maneira que ela possa gerar portadores com uma pseudotemperatura inicial de 4640 Kelvin e com as condições iniciais mostradas na Tabela II.

Com os dados mostrados nas Tabelas I e II é possível então resolver o conjunto de equações diferenciais apresentados nas equações 1.35(a-f).

Tabela II- Condições iniciais típicas correspondentes a uma situação experimental de espectroscopia óptica de resolução temporal ultra-rápida

Parâmetro		Valor
Temperatura inicial dos portadores	$T_C^*(0)$	4640 K
Temperatura inicial dos fônons ópticos	$T_{LO,TO,AC}^*(0)$	300 K
Temperatura do reservatório térmico	T_R	300 K
Intensidade do laser	I_L	20 MW/cm ²
Duração do pulso	Δt	0,5 ps
Densidade de portadores fotoinjetados	n	$2,6 \times 10^{18}$ cm ⁻³

Na próxima seção mostraremos graficamente os resultados obtidos para o estado transiente bem como para o estado estacionário das variáveis escolhidas para caracterizar o estado termodinâmico do Nitreto de Gálio na forma wurtzita. No Capítulo 6 discutiremos experiências consistentes no estudo de propriedades ópticas que permitem ter informações através destas variáveis.

2.2.1. O Estado Transiente

As Figuras 2.1a e 2.1b mostram a evolução temporal do módulo da velocidade de arraste dos elétrons, $v_e(t)$, e dos buracos, $v_h(t)$, respectivamente, para diferentes valores do campo elétrico aplicado, para uma temperatura do reservatório T_R de 300 Kelvin e uma concentração n de portadores fotoinjetados de $2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Destacamos que embora a velocidade de deslocamento dos buracos tenha praticamente o mesmo comportamento daquela dos elétrons, ela é aproximadamente quarenta vezes menor que a velocidade dos elétrons. Este fato é em razão dos buracos serem mais massivos que os elétrons, ou seja, os buracos sofrem uma aceleração menor pelo campo elétrico aplicado que os elétrons. Notamos também que quanto maior o campo elétrico aplicado, mais rapidamente o sistema atinge o estado estacionário, o qual é atingido tipicamente em tempos inferiores a 0,5 ps. Durante o estado transiente podemos evidenciar no comportamento das curvas a presença de máximos e mínimos (estrutura ultra-rápida). É importante comentar que, como o efeito dos fônons fora de equilíbrio são tomados no cálculo, a estrutura ultra-rápida na velocidade de arraste dos portadores no GaN fotoinjetado é explicada pelo cruzamento das curvas de evolução dos tempos de relaxação de energia e momento, cuja definição é baseada sobre as variáveis de não equilíbrio usadas para descrever o sistema.

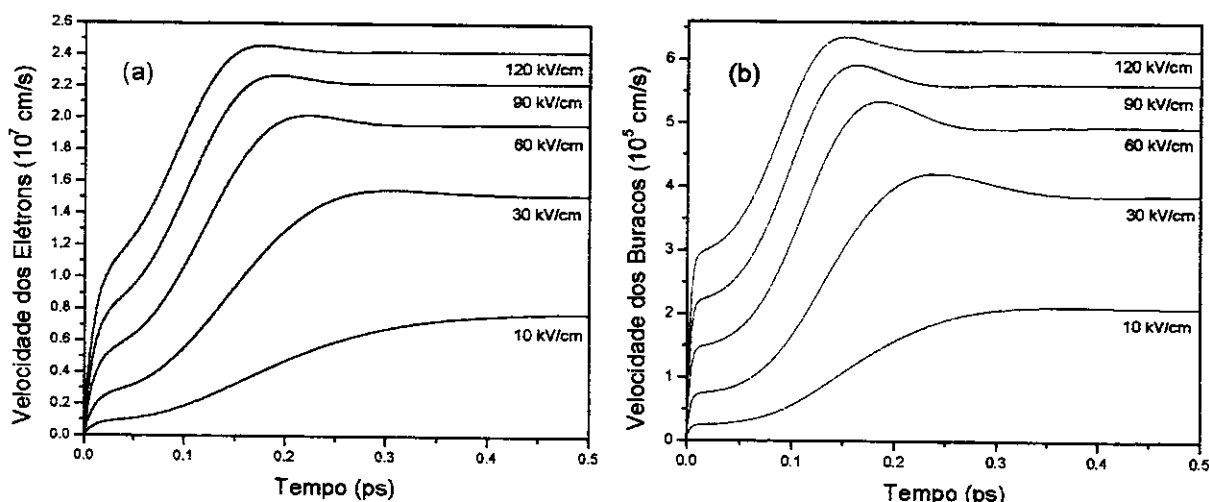


Figura 2.1- Evolução temporal da velocidade de arraste dos portadores para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetado: (a) velocidade dos elétrons e (b) dos buracos, com $T_R = 300\text{K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 2.2 mostra a evolução temporal da pseudotemperatura dos portadores, $T_C^*(t)$, para vários valores do campo elétrico aplicado. Os portadores sofrem um processo contínuo de esfriamento, relaxando todo o seu excesso inicial de energia (recebida, relembramos, do pulso laser excitador) para a rede em tempos inferiores a 0,5 ps, ao final do qual sua pseudotemperatura estacionária é maior que a da rede (isto quando há um campo elétrico aplicado). Este resfriamento muito rápido dos portadores é um resultado da transferência de energia principalmente para os fônons *LO* pela forte interação polar óptica. Notamos que quanto maior o campo, maior é a temperatura estacionária final atingida, como era de se esperar. No caso de um campo elétrico nulo, a pseudotemperatura dos portadores, $T_C^*(t)$, atinge a temperatura da rede de 300 Kelvin no estado estacionário final, que é o estado de equilíbrio final com o reservatório (veja Anexo II). Notamos que o tempo para atingir o estado estacionário é da ordem de algumas centenas de femtossegundos.

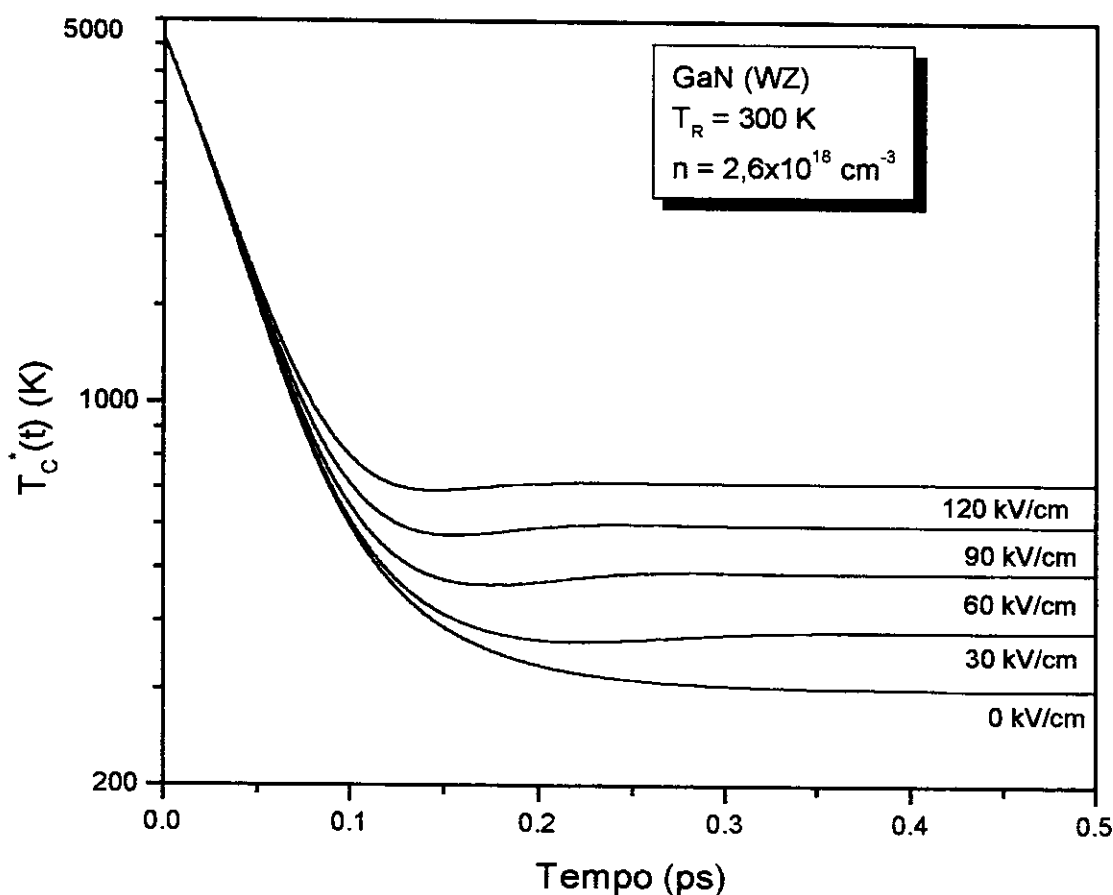


Figura 2.2- Evolução temporal da pseudotemperatura dos portadores para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetado.

As Figuras 2.3a e 2.3b mostram a evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais, $T_{LO}^*(t)$, e transversais, $T_{TO}^*(t)$, respectivamente, para vários valores de campo elétrico. Por elas se comprova que a variação da pseudotemperatura dos portadores é muito maior que da pseudotemperatura dos fônons LO e TO. Os fônons sofrem um rápido aquecimento inicial proveniente da energia térmica recebida dos portadores e depois se resfriam para o meio (reservatório térmico). Notamos ainda que a pseudotemperatura do subsistema de fônons ópticos no estado estacionário cresce com a intensidade do campo aplicado e que a variação na pseudotemperatura dos fônons LO é muito maior que a dos fônons TO, visto que o semicondutor é polar. Para um campo elétrico nulo os fônons se resfriam para 300 Kelvin em centenas de femtossegundos, similar ao caso dos portadores. Isto é uma consequência do fato de que portadores e fônons ópticos termalizam primeiro entre si e depois com os fônons acústicos a 300 Kelvin.

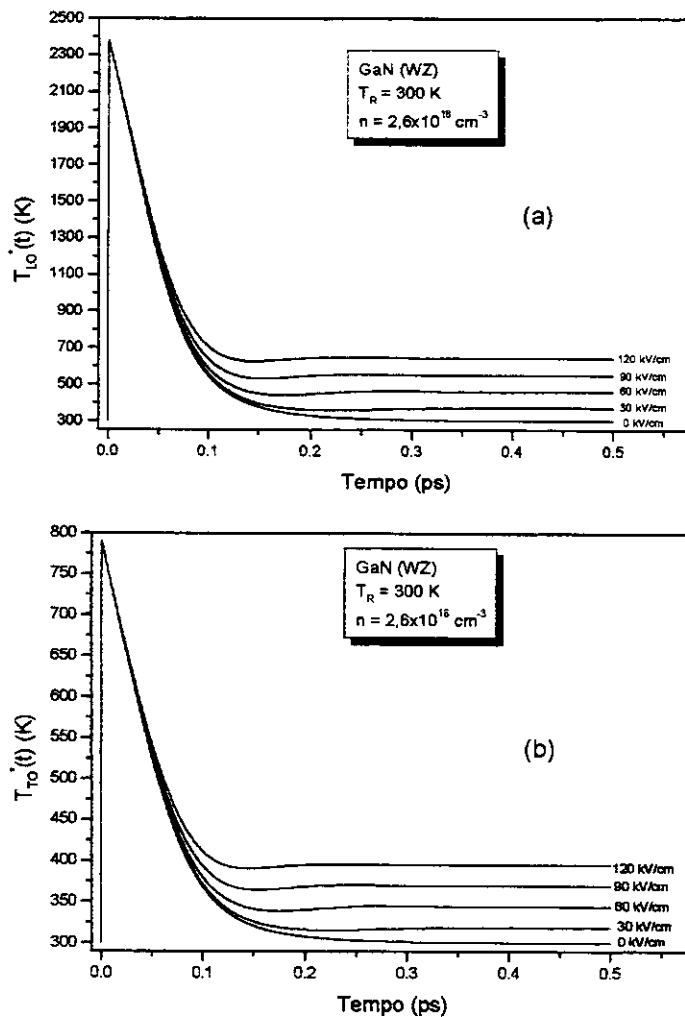


Figura 2.3- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons: (a) LO e (b) TO, para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetado.

Como vemos pela Figura 2.4, logo abaixo, os fônons acústicos não sofrem nenhum aumento notável em sua pseudotemperatura se comparado com os fônons ópticos. No estado estacionário a sua pseudotemperatura não sofre um aumento maior que 1% de sua temperatura inicial de equilíbrio (300 Kelvin). Os fônons acústicos são apenas levemente aquecidos devido à rápida difusão de calor para o reservatório que está a temperatura ambiente.

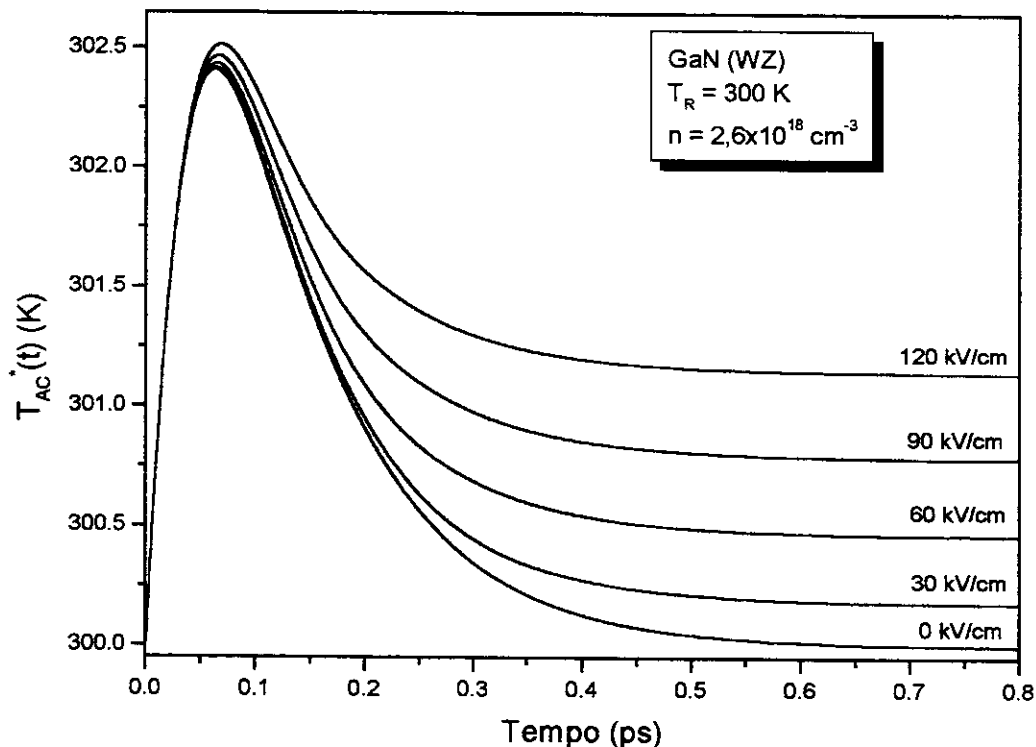


Figura 2.4- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons acústicos para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (WZ) fotoinjetado, com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Nas Figuras de 2.5(a-c) mostramos a evolução temporal dos tempos de relaxação da energia dos portadores, do momento dos elétrons e do momento dos buracos, respectivamente, para vários valores do campo elétrico aplicado. Notamos que à medida que o campo elétrico aumenta o valor do tempo de relaxação alcançado no estacionário é menor. Isto mostra que as interações entre os elétrons e os fônons se tornam mais efetivas à medida que o campo elétrico aumenta. Notamos a presença de um mínimo no tempo de relaxação de energia dos portadores que ocorre em cerca de 0,06 ps; tal mínimo não aparece no tempo de relaxação do momento dos elétrons e dos buracos: a presença desse mínimo está associada à rápida perda de excesso de energia pelos portadores excitados, como a Fig. 2.2 evidencia.

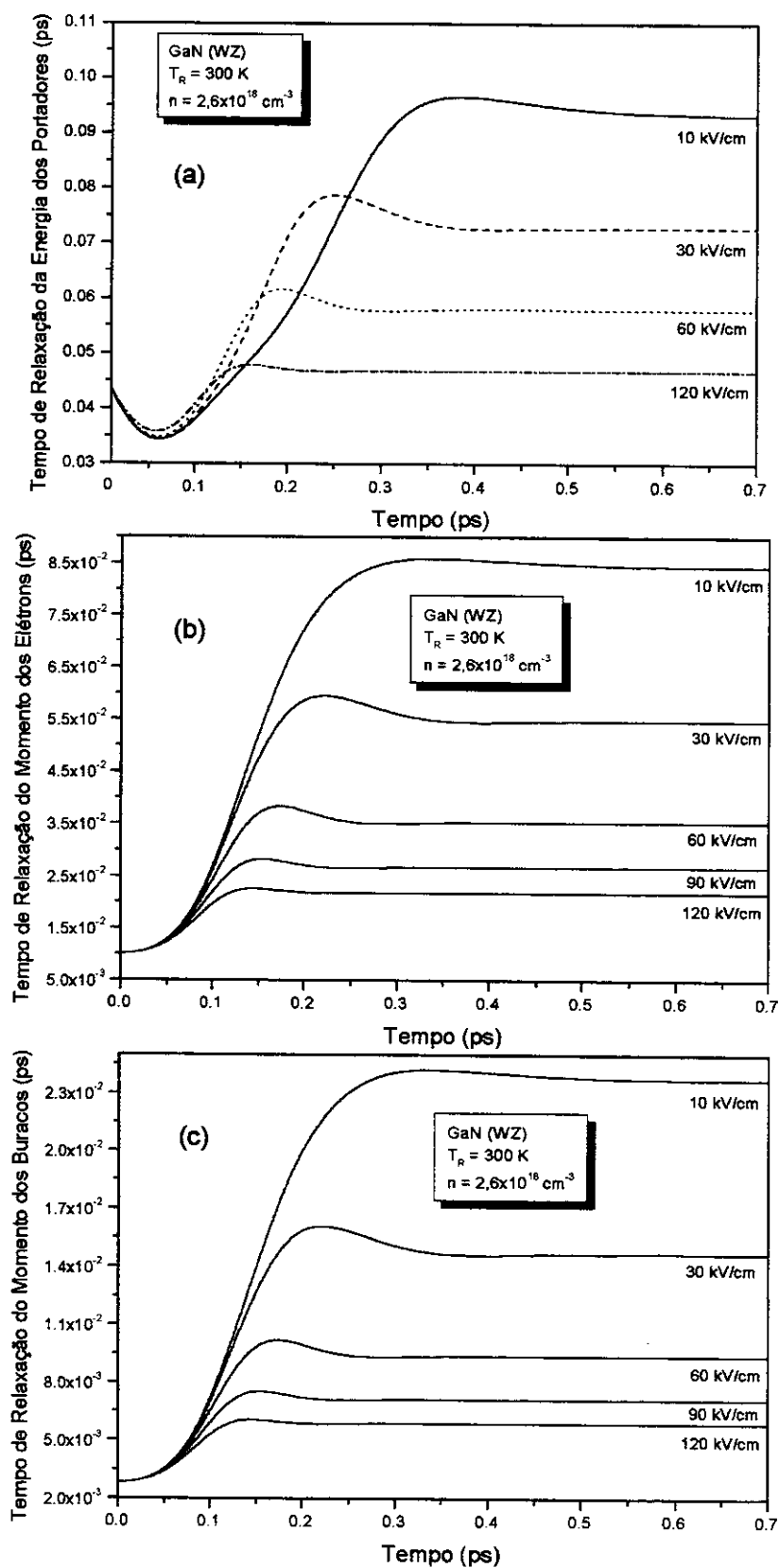


Figura 2.5- Evolução temporal do tempo de relaxação: (a) da energia dos portadores (b) do momento dos elétrons e (c) do momento dos buracos no GaN (WZ) fotoinjetado.

2.2.2 O Estado Estacionário

A Figura 2.6 mostra, a dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons (escala da direita) e dos buracos (escala da esquerda) com o campo elétrico aplicado. Nela verificamos um comportamento ôhmico tanto para os elétrons quanto para os buracos para campos mais baixos (< 15 kV/cm) e um comportamento não ôhmico para campos maiores. Nesta figura nos detemos a um campo máximo de 120 kV/cm, pois, para campos acima disto o efeito de multivales começa a se tornar significativo no Nitreto de Gálio. Notamos que as curvas para os elétrons e os buracos apresentam um mesmo comportamento, lembrando que a velocidade dos buracos é cerca de quarenta vezes menor que a dos elétrons.

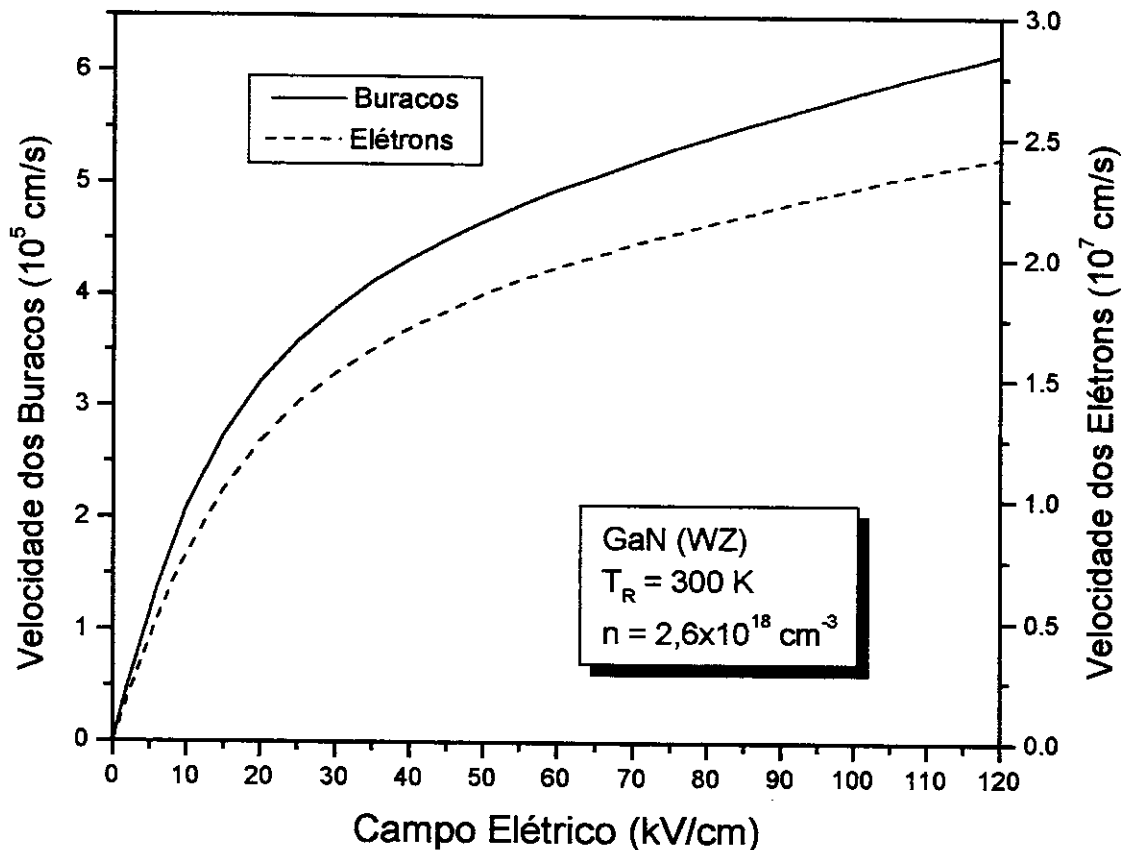


Figura 2.6- Dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons e dos buracos com o campo elétrico aplicado no GaN (WZ) fotoinjetado, com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 2.7 mostra a dependência da pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons com o campo elétrico. Estas curvas da pseudotemperatura dos portadores e dos fônons apresentam uma dependência linear e quadrática com o campo elétrico $\mathcal{E}$ do tipo: $T^* \cong 300\text{K} + B\mathcal{E} + C\mathcal{E}^2$, com $B = 3,015\text{K}/(\text{kV}/\text{cm})$ e $C = 0,004\text{K}/(\text{kV}/\text{cm})^2$ para os portadores, $B = 2,62\text{K}/(\text{kV}/\text{cm})$ e $C = 0,003\text{K}/(\text{kV}/\text{cm})^2$ para os fônons LO e $B = 0,71\text{K}/(\text{kV}/\text{cm})$ e $C = 8,63\text{K}/(\text{kV}/\text{cm})^2$ para os fônons TO . Esta dependência é válida, é claro, para a faixa do campo elétrico apresentada na figura. Pela figura vemos que a variação na pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais é bem maior que a dos fônons ópticos transversais e acústicos, visto o intenso acoplamento polar entre portadores e fônons LO . Os fônons ópticos aumentam sua pseudotemperatura com o campo elétrico de maneira indireta: o campo elétrico interage com os portadores [veja Eq. (1.7)] aumentando sua energia térmica e estes em colisões com os fônons aumentam a pseudotemperatura destes últimos. A pseudotemperatura dos fônons acústicos fica praticamente à mesma temperatura do banho.

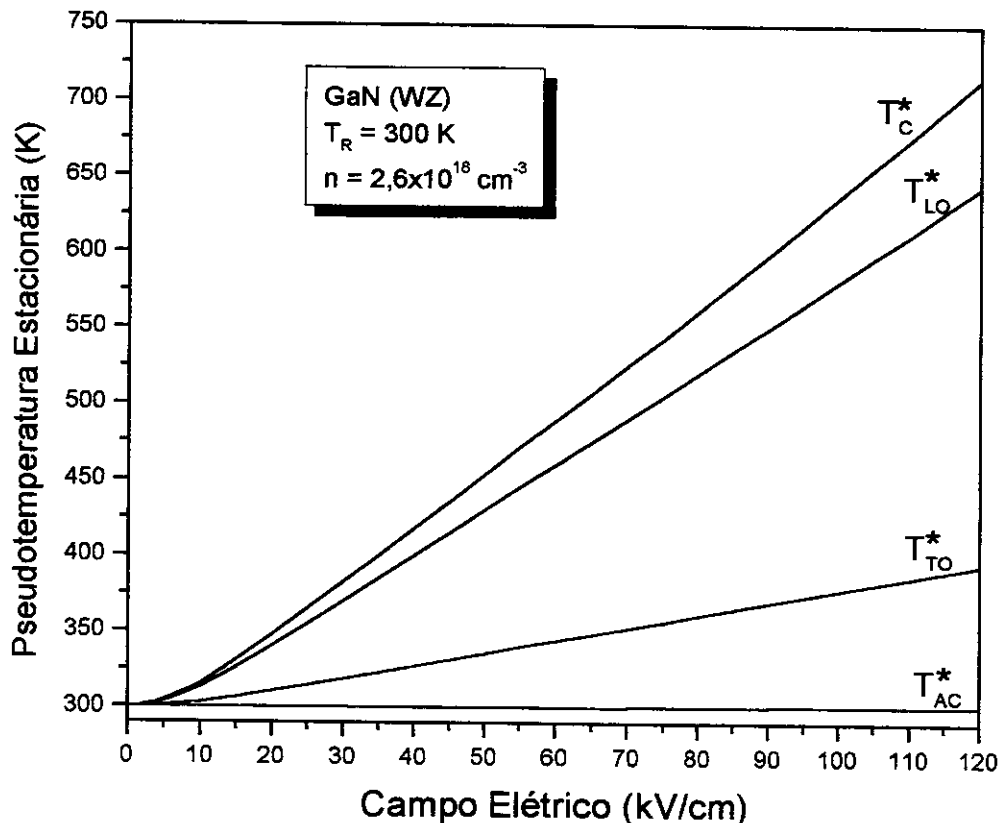


Figura 2.7- Dependência da pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons LO , TO , e AC com o campo elétrico aplicado no GaN (WZ) fotoinjetado com $T_R = 300\text{K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$.

Outra propriedade de transporte importante nos semicondutores, a qual podemos estudar aqui, é a mobilidade, $\mathfrak{M}_a$, dos portadores, definida como

$$\mathfrak{M}_a = \frac{v_a^{est}}{\mathcal{E}}, \quad (2.1)$$

sendo v_a^{est} a velocidade de arraste dos portadores no estado estacionário. A equação (2.1) pode também ser escrita em função do tempo de relaxação de momento. No estado estacionário temos $d\bar{P}_a/dt = 0$, e a equação (1.35e) ou (1.35f) assume, em módulo, a forma

$$nV e \mathcal{E} = J_{P_a}^{(2)} \Rightarrow \mathcal{E} = \frac{J_{P_a}^{(2)}}{nV e}, \quad (2.2)$$

substituindo a equação (2.2) em (2.1) e usando a definição do tempo de relaxação de momento dada pela equação (1.42), temos finalmente

$$\mathfrak{M}_a = \frac{e}{m_a} \tau_{P_a}^{est}, \quad (2.3)$$

onde $\tau_{P_a}^{est}$ é o tempo de relaxação do momento do portador no estado estacionário. A mobilidade constitui uma maneira experimental de termos acesso ao tempo de relaxação do momento dos portadores. A vantagem em se escrever a mobilidade na forma da equação (2.3) é que desta maneira podemos separar a contribuição à mobilidade devida a cada mecanismo de espalhamento sofrido pelos portadores, enquanto que na expressão (2.1) já se encontra a mobilidade total produzida pela soma de todos os tipos de espalhamento. Vejamos como podemos separar a contribuição à mobilidade devida a cada tipo de espalhamento.

Da equação (1.42) temos que

$$\frac{1}{\tau_{P_a}} = - \frac{1}{nV m_a v_a} J_{P_a}^{(2)}. \quad (2.4)$$

Como $J_{P_a}^{(2)}$ é a soma de cada tipo i de espalhamento temos $J_{P_a}^{(2)} = \sum_i J_{P_a,i}^{(2)}$, e a equação (2.4) pode ser escrita como

$$\frac{1}{\tau_{P_a}} = -\frac{1}{nV m_a v_a} \sum_i J_{P_a,i}^{(2)} = \sum_i -\frac{1}{nV m_a v_a} J_{P_a,i}^{(2)}$$

que por (2.4) pode ser reescrita na forma

$$\frac{1}{\tau_{P_a}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (2.5)$$

Observemos que esta última relação que obtivemos aqui é justamente a regra de Matthiessen que diz que o inverso do tempo de relaxação de momento pode ser escrito como a soma dos inversos dos tempos de relaxação devidos a cada tipo de espalhamento. Como a mobilidade difere do tempo de relaxação de momento apenas por uma constante multiplicativa podemos obter uma regra semelhante para a mobilidade. Basta multiplicarmos ambos os lados da equação (2.5) por e/m_a

$$\frac{1}{(m_a/e)\tau_{P_a}} = \sum_i \frac{1}{(m_a/e)\tau_i}$$

e usando a equação (2.3) temos finalmente

$$\frac{1}{\mathfrak{M}} = \sum_i \frac{1}{\mathfrak{M}_i} \quad (2.6)$$

ou seja, o inverso da mobilidade pode ser escrito como as somas dos inversos das contribuições à mobilidade devidas a cada tipo de espalhamento. A relação dada pela equação (2.6) é muito útil, pois através dela podemos analisar a contribuição dada por cada tipo de espalhamento.

Assim temos para dos elétrons e buracos, respectivamente:

$$\frac{1}{\mathfrak{M}_e} = \frac{1}{\mathfrak{M}_{e,PO}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_{e,PZ}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_{e,DA}} \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{\mathfrak{M}_h} = \frac{1}{\mathfrak{M}_{h,PO}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_{h,DO}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_{h,PZ}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_{h,DA}} \quad (2.8)$$

onde os índices *PO*, *DO*, *PZ* e *DA* referem-se aos espalhamentos polar óptico, deformação óptico, piezoelétrico e deformação acústico respectivamente. Em seguida passamos para a análise da mobilidade dos portadores.

As Figuras 2.8 e 2.9 mostram a variação da mobilidade de elétrons e buracos, respectivamente, em função do campo elétrico aplicado. Nestas figuras, a escala da direita é o tempo de relaxação, visto que a relação entre a mobilidade e o tempo de relaxação é uma constante multiplicativa – veja equação (2.3). Nesta faixa do campo elétrico aplicado (de 10 a 120 kV/cm) a mobilidade dos elétrons e buracos variaram do maior valor ($\mu_e \cong 780,5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_h \cong 20,8 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) para o menor valor ($\mu_e \cong 201,9 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_h \cong 5,1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$). É uma variação de cerca de 74 %, ou seja, a mobilidade tem uma diminuição bem grande com o aumento do campo elétrico. A diminuição na mobilidade se deve a uma elevação na pseudotemperatura dos fônons, provocada pelo aumento do campo elétrico, o que torna a interação (colisão) entre portadores e fônons muito mais intensa. Notamos também que os mecanismos de espalhamentos Piezoelétrico, Deformação Acústico e Deformação Óptico tem pequena contribuição, sendo o principal mecanismo de espalhamento o Polar Óptico. Devemos lembrar aqui que a mobilidade total depende do inverso da mobilidade de cada tipo de espalhamento. É notado também que a mobilidade dos buracos é cerca de quarenta vezes menor que a mobilidade dos elétrons, isto porque a massa dos buracos é bem maior que a dos elétrons.

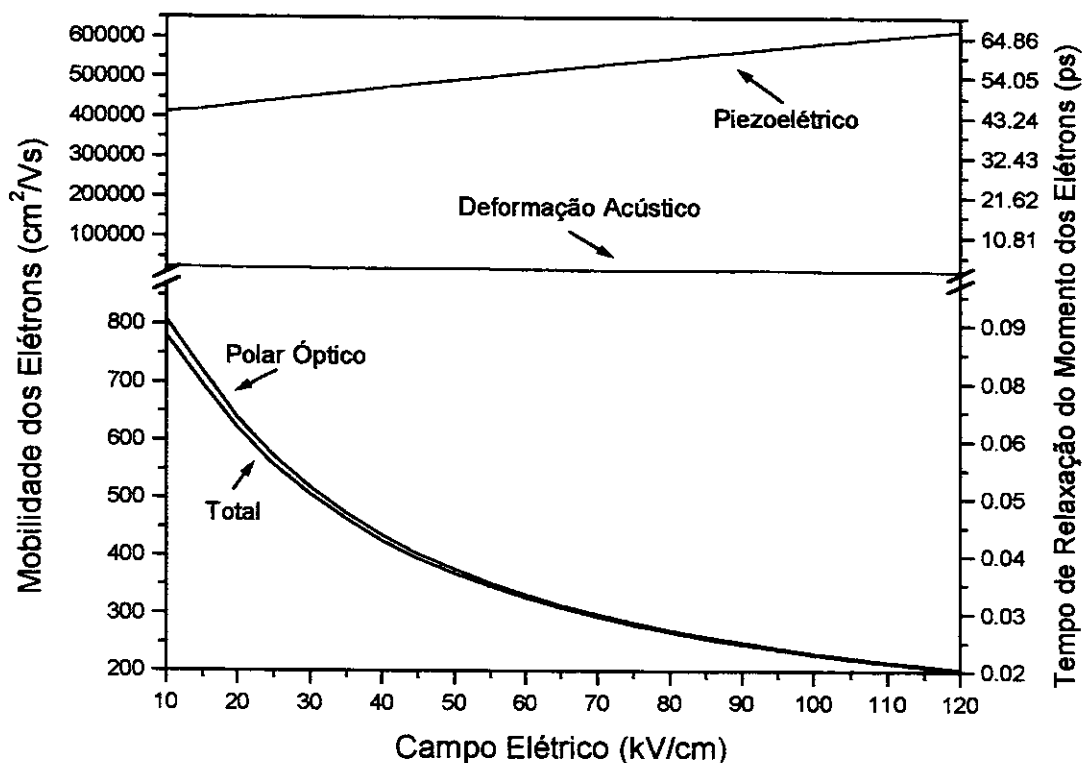


Figura 2.8- Dependência da mobilidade dos elétrons com o campo elétrico aplicado no GaN (WZ) fotoinjetado com $T_R = 300 \text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

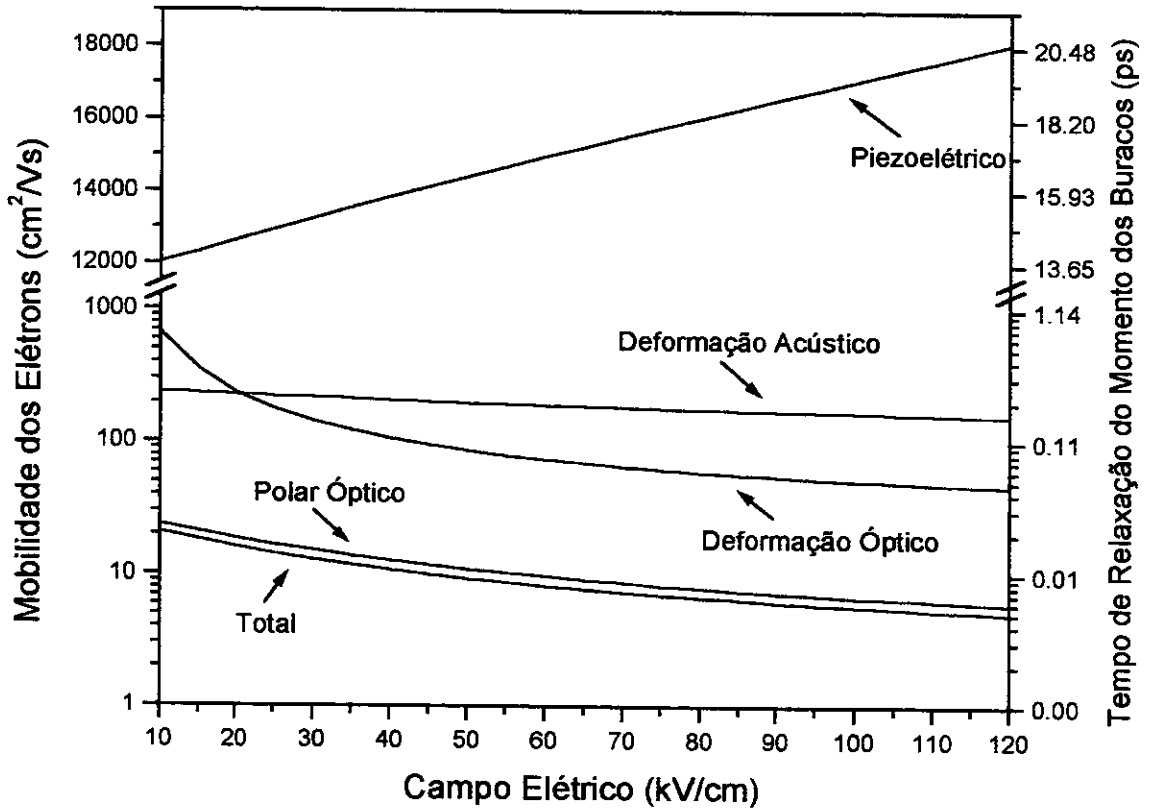


Figura 2.9- Dependência da mobilidade dos buracos com o campo elétrico aplicado no GaN (WZ) fotoinjetado com $T_R = 300\text{K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$.

Observamos ainda que nas Figuras 2.8 e 2.9 a escala da direita apresenta o tempo de relaxação de momento definido pela Equação (1.42). Vemos que este tempo de relaxação é bem menor no caso da interação polar (visto que ela é a mais forte), e levando evidentemente para uma menor mobilidade.

As Tabelas III e IV mostram as mobilidades para elétrons e buracos com campos elétricos aplicados que variam de 10 kV/cm a 120 kV/cm em uma temperatura da rede de 300 Kelvin. Nestas tabelas o campo elétrico, $\mathcal{E}$, é dado em kV/cm e a mobilidade, μ_i , em cm^2/Vs . Nestas duas tabelas são mostradas as contribuições individuais para a mobilidade por cada um dos quatro tipos de espalhamentos: o Polar Óptico, o Deformação Óptico, o Piezoelétrico e o Deformação Acústico. A última coluna é a diferença percentual entre a mobilidade total μ_a (onde estão incluídos todos o espalhamentos) e a mobilidade devida unicamente ao espalhamento polar óptico μ_{PO} . Para a mobilidade eletrônica esta diferença percentual é muito pequena mostrando a notável predominância do espalhamento polar óptico. Notamos que no caso dos buracos esta diferença não é tão pequena. Em conclusão, verificamos por estas duas tabelas que o espalhamento

mais importante é o polar óptico. Isto vem a ser uma decorrência da natureza polar do semicondutor aqui analisado.

Tabela III - Mobilidade dos elétrons para os diferentes canais de interação no GaN (WZ)

E	m_{PO}	m_{DA}	m_{PZ}	m_e	Diferença (%)
10	808,2	24036,0	411506,3	780,5	3,4
15	718,9	23506,3	421250,2	696,4	2,8
20	639,7	22934,5	431752,1	621,5	2,8
25	573,6	22382,9	442391,5	558,5	2,6
30	519,0	21862,3	452926,1	506,4	2,4
35	473,8	21374,0	463271,3	463,1	2,3
40	436,1	20916,4	473407,2	426,8	2,1
45	404,2	20486,5	483340,0	396,1	2,0
50	377,0	20081,5	493086,1	369,7	1,9
55	353,5	19698,8	502664,9	347,0	1,8
60	333,0	19336,0	512096,0	327,2	1,7
65	315,1	18991,0	521397,9	309,8	1,7
70	299,2	18662,0	530587,4	294,3	1,6
75	285,1	18347,6	539679,0	280,5	1,6
80	272,4	18046,3	548688,6	268,2	1,5
85	261,0	17757,0	557626,4	257,1	1,5
90	250,4	17473,2	566681,0	246,8	1,4
95	241,0	17205,2	575507,5	237,6	1,4
100	232,6	16951,5	584117,5	229,4	1,4
105	224,7	16701,2	592870,5	221,6	1,4
110	217,5	16458,9	601597,7	214,5	1,4
115	210,7	16224,0	610305,9	208,0	1,3
120	204,5	15996,0	619001,3	201,9	1,3

Tabela IV - Mobilidade dos buracos para os diferentes canais de interação no GaN (WZ)

E	μ_{PO}	μ_{DO}	μ_{DA}	μ_{PZ}	μ_h	Diferença (%)
10	23,7	673,1	239,7	12049,3	20,9	11,8
15	21,1	354,3	234,2	12334,6	18,3	13,3
20	18,7	236,6	228,5	12642,1	16,1	13,9
25	16,8	178,4	223,0	12953,7	14,3	14,9
30	15,2	144,4	217,8	13262,1	12,9	15,1
35	13,9	122,3	213,0	13565,0	11,8	15,1
40	12,8	106,9	208,4	13861,8	10,8	15,6
45	11,8	95,5	204,1	14152,7	10,0	15,2
50	11,0	86,8	200,1	14438,0	9,3	15,4
55	10,4	80,0	196,3	14718,5	8,8	15,4
60	9,8	74,4	192,6	14994,7	8,2	16,3
65	9,2	69,8	189,2	15267,0	7,8	15,2
70	8,8	66,0	185,9	15536,1	7,4	15,9
75	8,3	62,7	182,8	15802,3	7,1	14,5
80	8,0	59,9	179,8	16066,1	6,8	15,0
85	7,6	57,5	176,9	16327,8	6,5	14,5
90	7,3	55,3	174,1	16593,0	6,2	15,1
95	7,1	53,4	171,4	16851,4	6,0	15,5
100	6,8	51,8	168,9	17103,5	5,8	14,7
105	6,6	50,3	166,4	17359,8	5,6	15,1
110	6,4	48,9	164,0	17615,4	5,4	15,6
115	6,2	47,7	161,6	17870,3	5,3	14,5
120	6,0	46,6	159,4	18125,0	5,1	15,0

2.3 APLICAÇÃO AO PLASMA FOTOINJETADO NO NITRETO DE GÁLIO NA FORMA ZINCOBLENDAS

Consideraremos agora o caso específico do plasma fotocriado no semicondutor polar intrínseco de *gap* direto do Nitreto de Gálio na forma Zincoblendas, nas mesmas condições iniciais da Tabela II (página 43). Na Tabela abaixo são descritos os parâmetros característicos do Nitreto de Gálio na forma Zincoblendas presentes na literatura. Na próxima seção mostraremos graficamente os resultados obtidos para o estado transiente bem como para o estado estacionário das variáveis dinâmicas para o GaN na forma Zincoblendas.

Tabela V- Parâmetros característicos do Nitreto de Gálio (ZB)

Parâmetro		Valor
Massa efetiva do elétron ^a	m_e	0,19 m_0
Massa efetiva do buraco ^a	m_h	0,86 m_0
Energia de Gap (300 K) ^b	E_G	3,4 eV
Energia dos fônons ópticos longitudinais ^c	$\hbar\omega_{LO}$	92 meV
Constante dielétrica óptica ^d	ϵ_∞	5,35
Constante dielétrica estática ^d	ϵ_0	9,5
Constante de rede ^e	a	4,5 Å
Velocidade média do som ^f	v_s	4,68x10 ⁵ cm/s
Constante de acoplamento de Fröhlich para elétrons ^d	α_e	0,61
Constante de acoplamento de Fröhlich para buracos ^d	α_h	1,30
Densidade ^g	ρ	6,095 g/cm ³
Energia dos fônons ópticos transversais ^e	$\hbar\omega_{TO}$	69 meV
Constante de deformação acústica para elétrons ^h	E_{1e}	10,1 eV
Constante de deformação acústica para buracos ^{fi}	E_{1h}	4,02 eV
Constante de deformação óptica ^j	D	1,04x10 ⁹ eV/cm
Constante piezoelétrica ^k	h_{PZ}	0,56 C/m ²

^aK. Kim et al., Physical Review B **56** (12), 7363 (1997); ^bT. L. Lei et al., Appl. Phys. Lett. **59** (8), 944 (1991); ^cA. S. Barker et al., Physical Review B **7** (2), 743 (1973); ^dS. Strite and H. Morkoç, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992); ^eK. Miwa and A. Fukumoto, Physical Review B **48** (11), 7897 (1993); ^fM. E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys. **69** (12), 8423 (1991); ^gH. Hahn and R. Juza, Z. Allg. Anorg. Chem. **244**, 111 (1940); ^hP. Perlin et al., Physical Review B **45**, 13307 (1992); ⁱJ. D. Wiley, Solid State Commun. **8**, 1865 (1970); ^jI. H. Oguzman et al., J. Appl. Phys. **80** (8), 4429 (1996); ^kVer Apêndice G; ^lM. A. Littlejohn et al., Applied Physics Letters **26** (11), 625 (1975).

2.3.1 O Estado Transiente

As Figuras 2.10a e 2.10b mostram a evolução temporal do módulo da velocidade de deslocamento dos elétrons, $v_e(t)$, e dos buracos, $v_h(t)$, respectivamente, para diferentes valores do campo elétrico aplicado. Destacamos que embora a velocidade de deslocamento dos buracos tenha praticamente o mesmo comportamento daquela dos elétrons, ela é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que a velocidade dos elétrons. Este fato é em razão dos buracos serem mais massivos que os elétrons, ou seja, os buracos sofrem uma aceleração menor pelo campo elétrico aplicado que os elétrons. Notamos também que quanto maior o campo elétrico aplicado, mais rapidamente o sistema atinge o estado estacionário. Tudo isto é similar com o caso wurtzita.

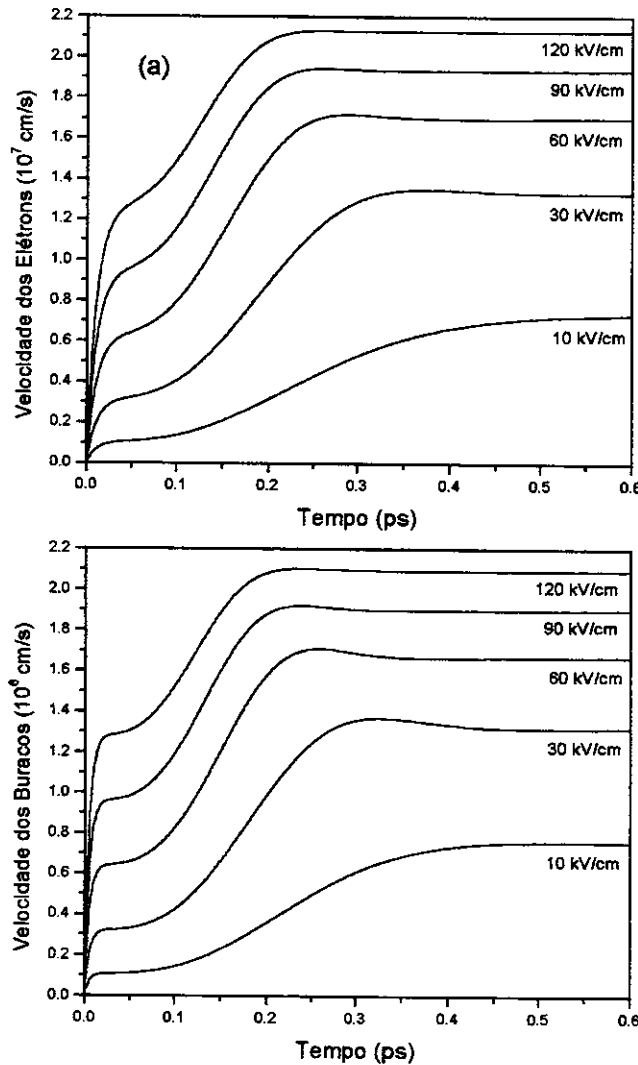


Figura 2.10- Evolução temporal da velocidade, (a) elétrons e (b) dos buracos GaN (ZB) fotoinjetado.

A Figura 2.11 mostra a evolução temporal da pseudotemperatura dos portadores, $T_c^*(t)$, para vários valores do campo elétrico aplicado, com uma temperatura do reservatório de 300 Kelvin e uma concentração de portadores fotoinjetados de $2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Os portadores sofrem um processo contínuo de esfriamento, relaxando todo o seu excesso inicial de energia para a rede em tempos inferiores a 0,4 ps, ao final do qual sua pseudotemperatura estacionária é maior que a da rede (isto quando há um campo elétrico aplicado). Notamos que quanto maior o campo, maior é a temperatura estacionária final atingida. No caso de um campo elétrico nulo, a pseudotemperatura dos portadores, $T_c^*(t)$, atinge a temperatura do reservatório de 300 Kelvin no estado estacionário final em tempos da ordem de algumas centenas de femtossegundos (veja Anexo II). Vemos a semelhança com o caso wurtzita.

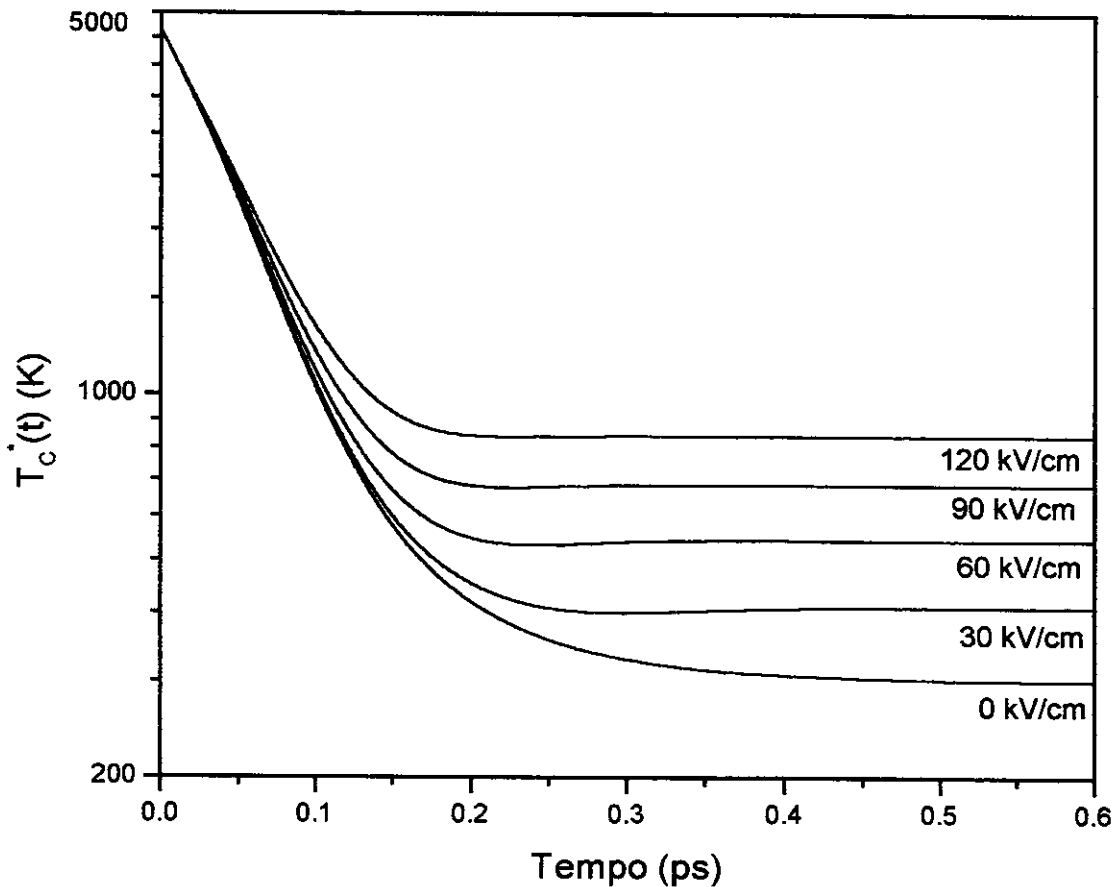


Figura 2.11- Evolução temporal da pseudotemperatura dos portadores para diferentes campos elétricos aplicados: GaN (ZB) fotoinjetado com $T_R = 300 \text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

As Figuras 2.12a e 2.12b mostram a evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais, $T_{LO}^*(t)$, e transversais, $T_{TO}^*(t)$, respectivamente, para vários valores de campo elétrico. Por elas se comprova que a pseudotemperatura dos portadores é muito maior que a pseudotemperatura dos fônons LO e TO no estado estacionário. Os fônons sofrem um rápido aquecimento proveniente da energia térmica recebida dos portadores e depois se resfriam para o reservatório. Notamos ainda que a taxa de variação da pseudotemperatura do subsistema de fônons ópticos cresce com a intensidade do campo aplicado e que a variação na temperatura dos fônons LO é muito maior que a dos fônons TO. Para um campo elétrico nulo os fônons se resfriam para 300 Kelvin, ou seja, atingem o equilíbrio com o reservatório.

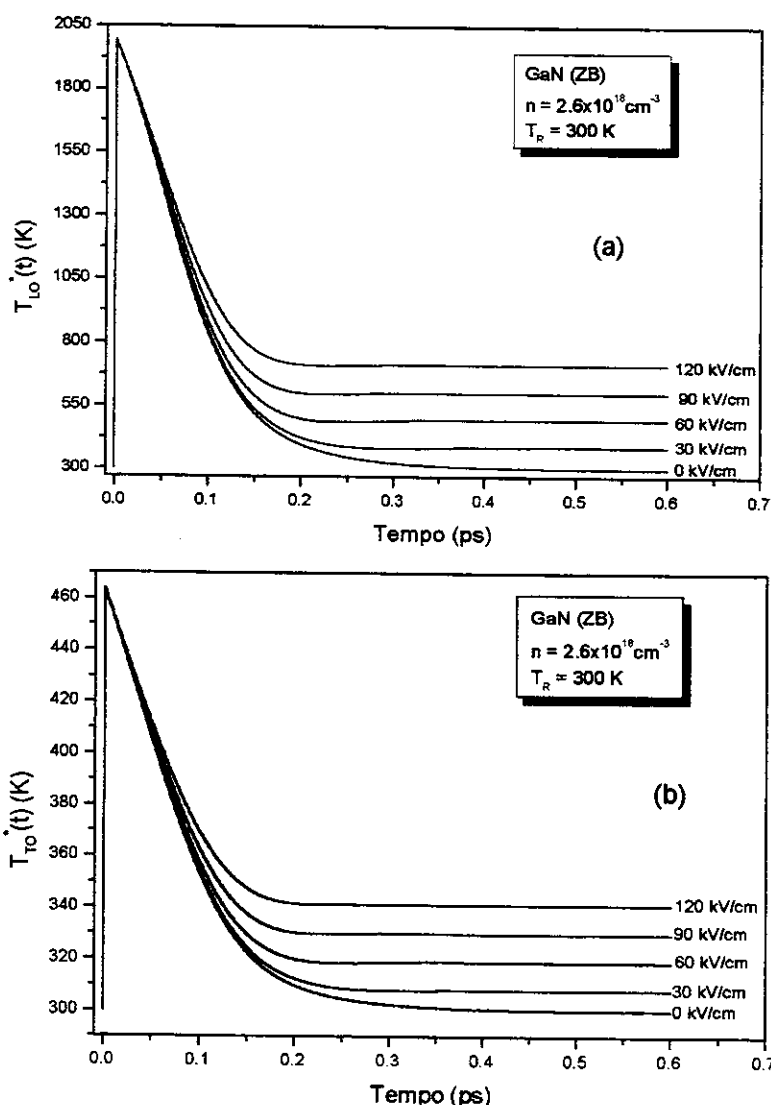


Figura 2.12- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons: (a) LO e (b) TO no GaN (ZB) fotoinjetado com $T_R = 300 \text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Como vemos pela Figura 2.13, os fônons acústicos não sofrem nenhum aumento notável em sua pseudotemperatura se comparado com os fônons ópticos. No estado estacionário a sua pseudotemperatura não sofre um aumento maior que 1 Kelvin entre campos de 10 kV/cm e 120 kV/cm.

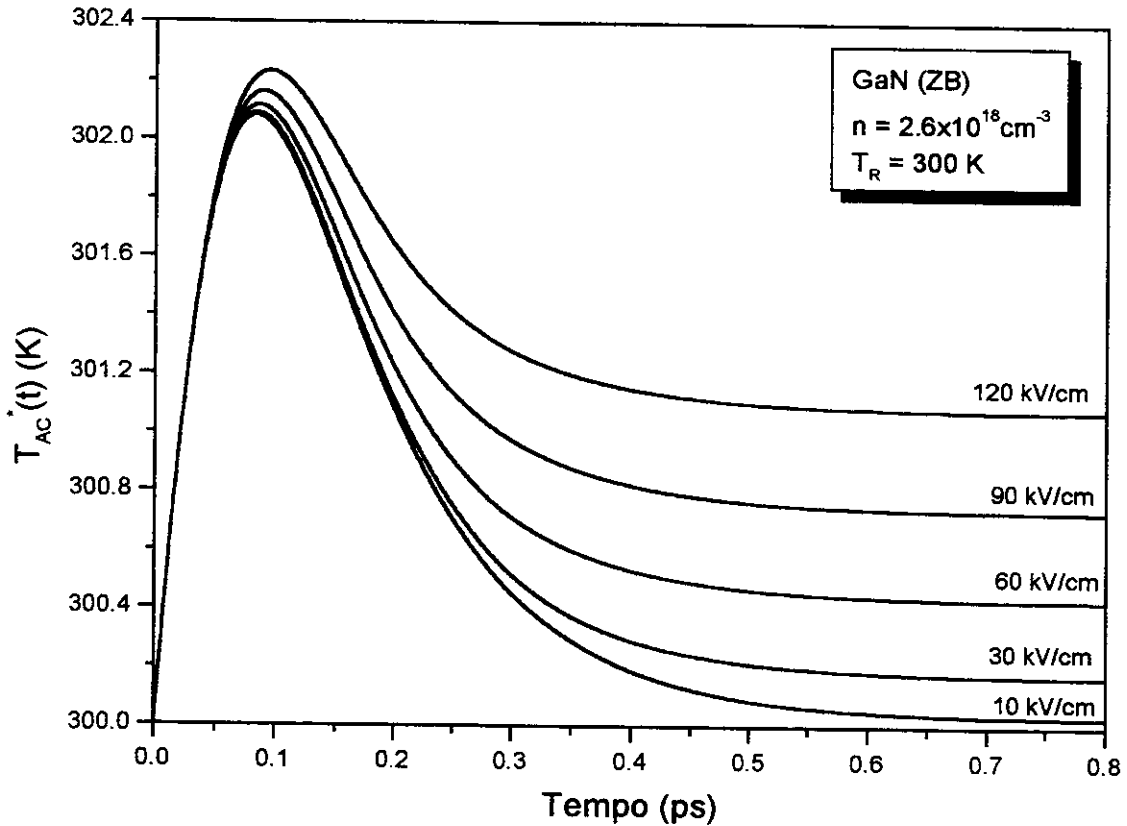


Figura 2.13- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons acústicos para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB) fotoinjetado, com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Nas Figuras 2.14(a-c) mostramos os tempos de relaxação da energia dos portadores, do momento dos elétrons e do momento dos buracos, respectivamente, para vários valores do campo elétrico aplicado. Notamos que à medida que o campo elétrico aumenta, o valor do tempo de relaxação alcançado no estado estacionário é menor. Isto mostra que as interações entre os elétrons e os fônons se tornam mais efetivas à medida que o campo elétrico aumenta. Notamos a presença de um mínimo no tempo de relaxação de energia dos portadores em cerca de 0,1 ps.

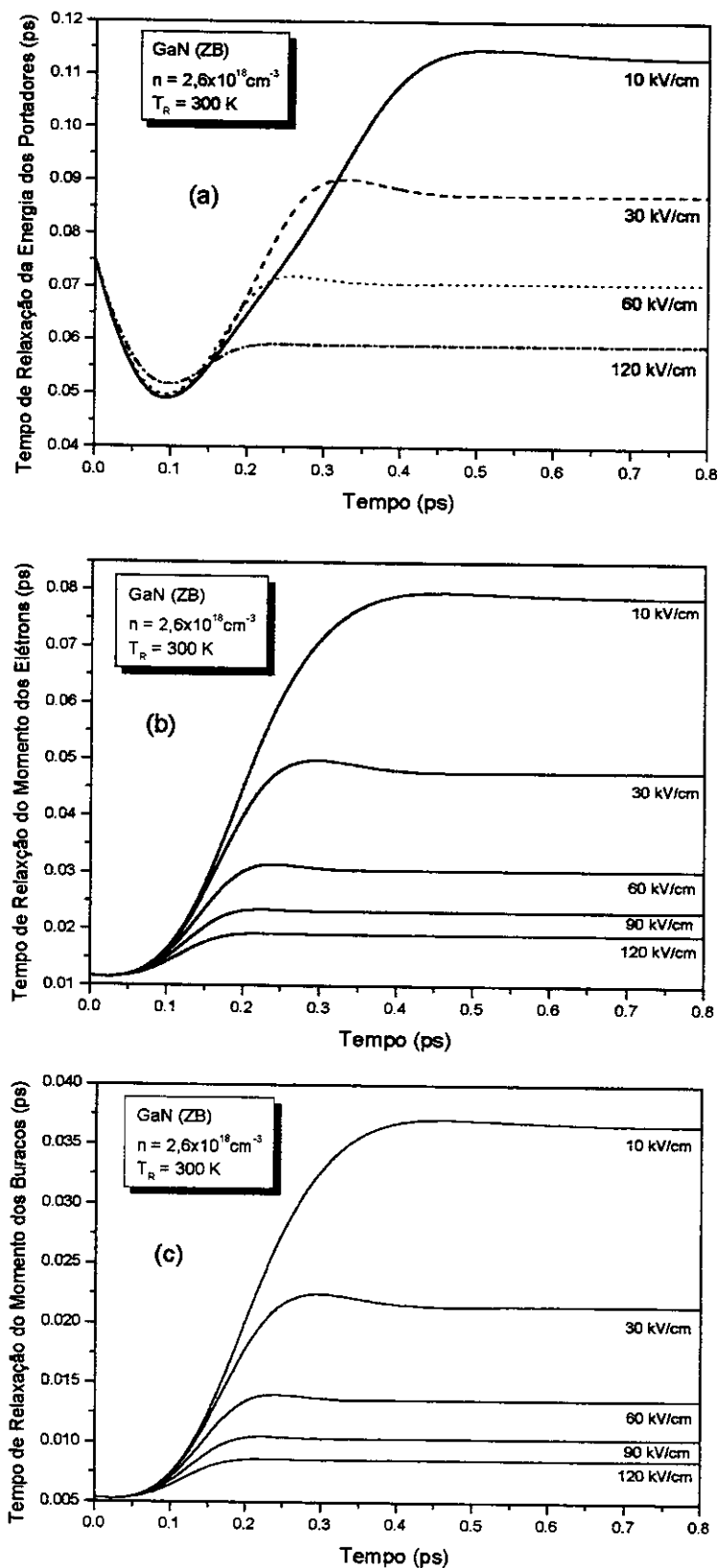


Figura 2.14- Evolução temporal do tempo de relaxação: (a) da energia dos portadores, (b) do momento dos elétrons e (c) do momento dos buracos no GaN (ZB) fotoinjetado.

2.3.2 O Estado Estacionário

A Figuras 2.15 e 2.16 mostram, respectivamente, a dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons, $v_e(t)$, e dos buracos, $v_h(t)$, com o campo elétrico aplicado, para os dois tipos de estruturas: wurtzita e zincoblenda. Nela verificamos um comportamento ôhmico tanto para elétrons quanto para buracos para campos mais baixos ($<15 \text{ kV/cm}$) e um comportamento não ôhmico para campos maiores. Este comportamento não ôhmico para campos maiores é uma decorrência do aumento que a pseudotemperatura dos fônons sofre com o aumento do campo elétrico aplicado, tornando mais intensa as colisões entre portadores e fônons. Notamos que as curvas para a velocidade de arraste dos elétrons e dos buracos apresentam um mesmo comportamento, verificando que a velocidade de arraste dos buracos é cerca de uma ordem de grandeza menor que a velocidade de arraste dos elétrons na fase zincoblenda e quase duas ordens de grandeza na wurtzita. Notamos pela Figura 2.15 que a velocidade de deslocamento dos elétrons na forma wurtzita é maior que na forma zincoblenda enquanto que na Figura 2.16 vemos o contrário, a velocidade dos buracos é maior na estrutura zincoblenda que na wurtzita. Este efeito é provocado pela diferença na massa efetiva do buraco nas duas estruturas, já que os buracos são mais massivos na estrutura wurtzita (WZ: $m_h = 2m_0$ e ZB: $m_h = 0,86m_0$), um portador mais massivo é menos acelerado pela ação do campo elétrico aplicado. A diferença que podemos notar pela Figura 2.15 na velocidade de arraste dos elétrons nas duas estruturas (é maior na fase wurtzita que na zincoblenda) é em princípio conflitante com o fato dos elétrons possuírem a mesma massa efetiva nas duas fases ($m_e = 0,19m_0$). Mas a velocidade de arraste dos elétrons nas duas fases são diferentes porque na estrutura zincoblenda a pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais é maior que na fase wurtzita (veja Figura 2.18) tornando as colisões entre os portadores e os fônons mais efetiva na fase wurtzita, ocasionando uma menor velocidade de arraste dos elétrons na fase zincoblenda que na wurtzita.

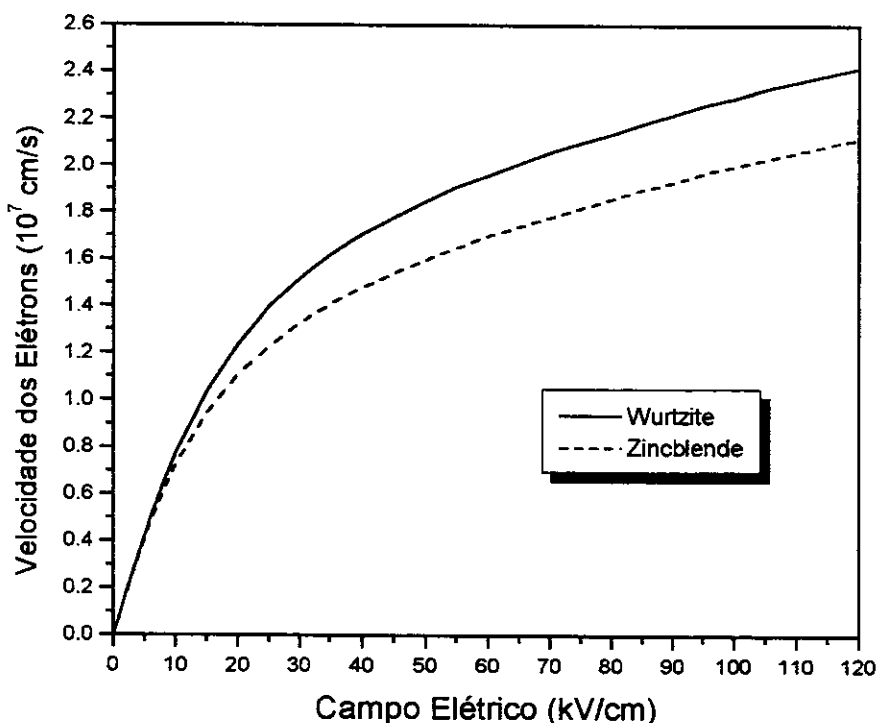


Figura 2.15- Dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons com o campo elétrico aplicado no GaN fotoinjetado com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

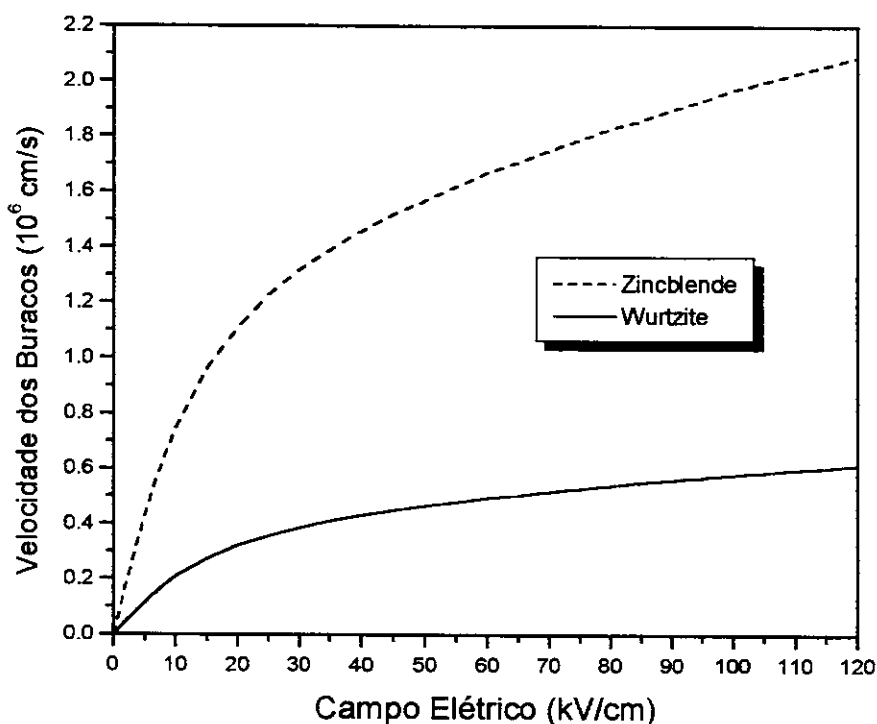


Figura 2.16- Dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos buracos com o campo elétrico aplicado no GaN fotoinjetado, para as duas estruturas wurtzita e zincoblenda, com $T_R = 300$ K e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 2.17 mostra a dependência da pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons com o campo elétrico aplicado no GaN (ZB) fotoinjetado. Na faixa do campo elétrico estudado, estas curvas da pseudotemperatura dos portadores e dos fônons apresentam uma dependência linear e quadrática com o campo elétrico $\mathcal{E}$, do tipo $T_C^* \cong 300\text{ K} + B\mathcal{E} + C\mathcal{E}^2$, com $B = 3,8\text{ K/(kV/cm)}$ e $C = 0,007\text{ K/(kV/cm)}^2$ para os portadores, $B = 3,2\text{ K/(kV/cm)}$ e $C = 0,003\text{ K/(kV/cm)}^2$ para os fônons LO e $B = 0,3\text{ K/(kV/cm)}$ e $C = 4,1 \times 10^{-4}\text{ K/(kV/cm)}^2$ para os fônons TO . Pela figura vemos que a variação na pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais é bem maior que a dos fônons ópticos transversais e acústicos. A pseudotemperatura dos fônons acústicos fica praticamente a mesma temperatura do banho.

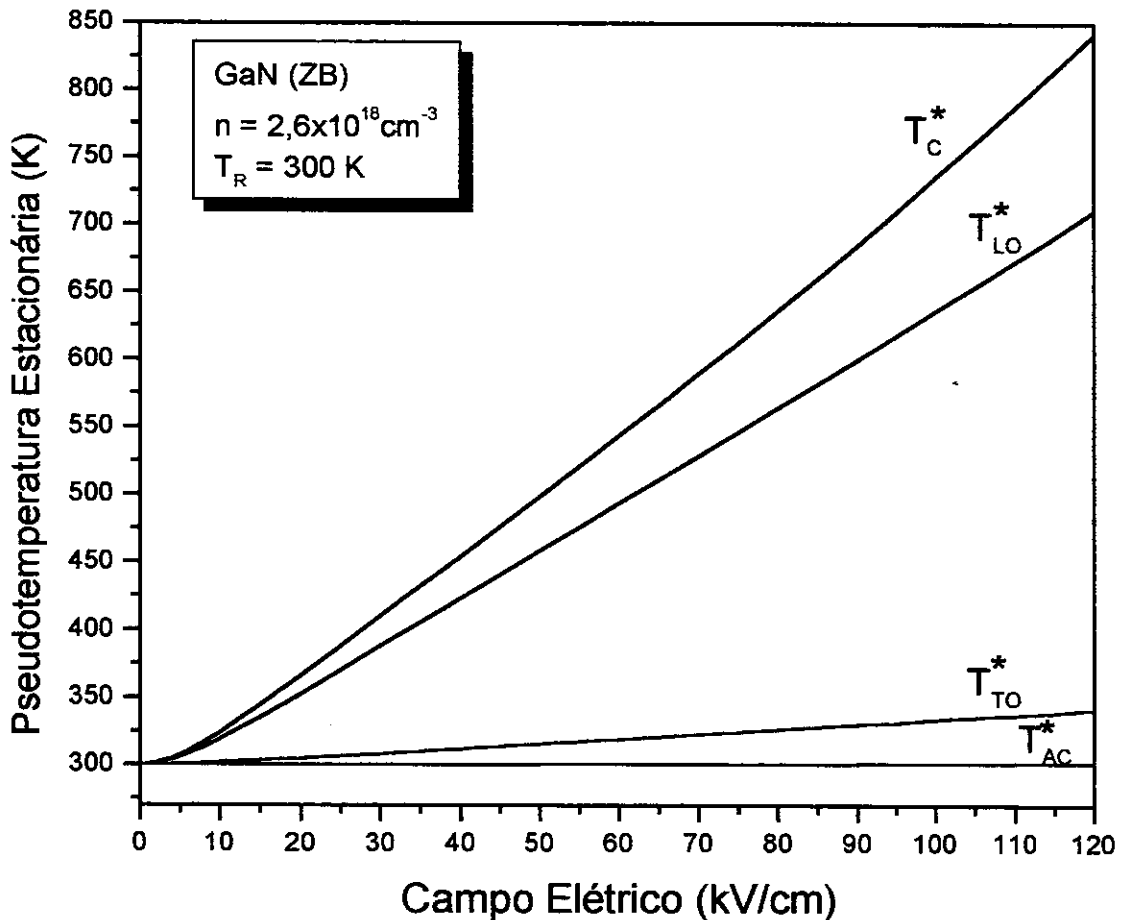


Figura 2.17- Dependência da pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons com o campo elétrico aplicado no GaN (ZB) fotoinjetado com $T_R = 300 \text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 2.18 compara a pseudotemperatura dos portadores e fônons nas duas estruturas: wurtzita e zincoblenda numa temperatura do reservatório de 300 Kelvin e uma concentração de portadores fotojetados de $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

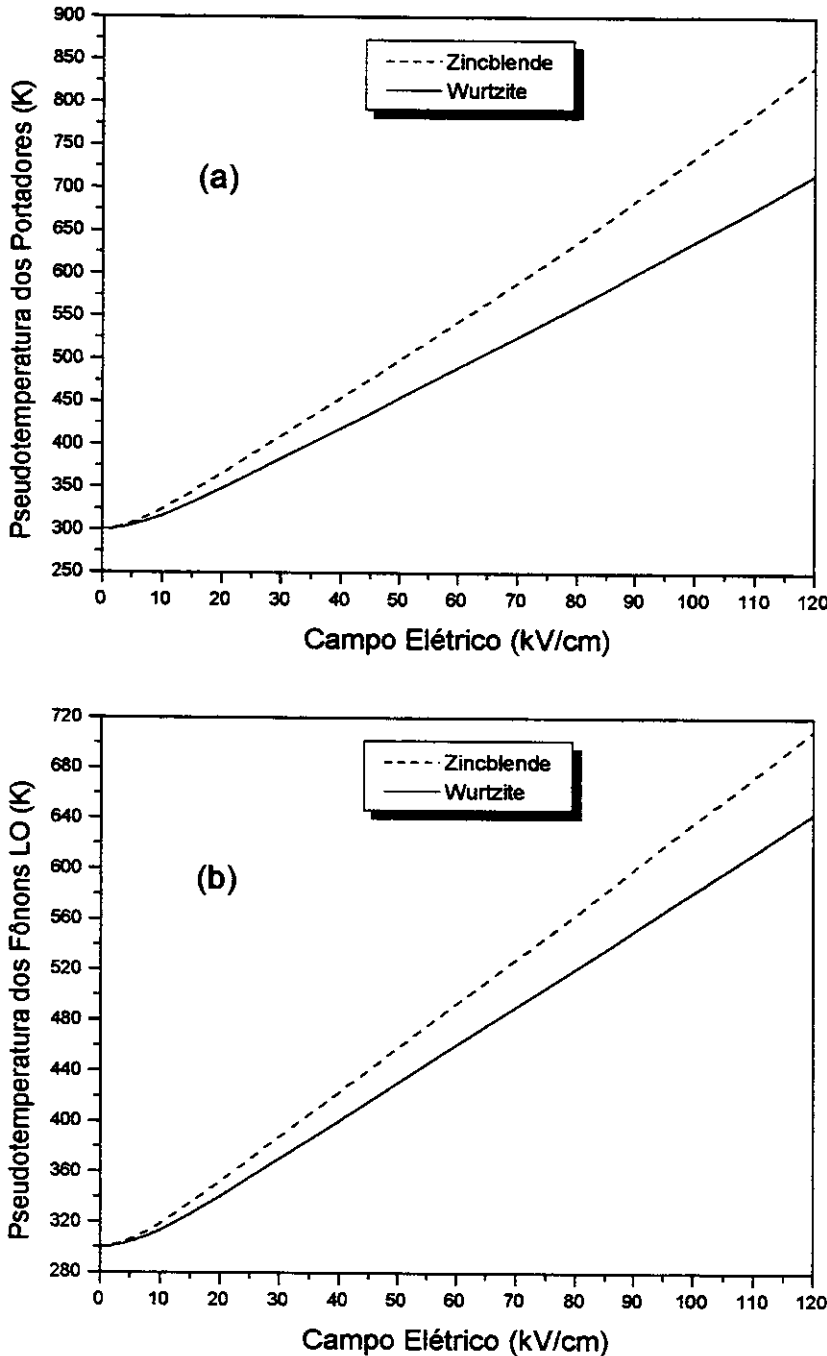


Figura 2.18- Dependência da pseudotemperatura estacionária, (a) dos portadores e (b) dos Fônons LO, com campo elétrico aplicado no GaN fotojetado, para as duas estruturas WZ e ZB, com $T_R = 300 \text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

As Figuras 2.19 e 2.20 mostram a variação da mobilidade de elétrons e buracos, respectivamente, em função do campo elétrico aplicado. Nesta faixa do campo elétrico aplicado (de 10 a 120 kV/cm) a mobilidade dos elétrons e buracos variaram do maior valor ($\mu_e \cong 728,0 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_h \cong 74,9 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) para o menor valor ($\mu_e \cong 177,1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_h \cong 17,4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$). É uma variação de cerca de 75 %, ou seja, a mobilidade tem uma diminuição bem grande com o aumento do campo elétrico. A diminuição na mobilidade se deve ao aumento que a pseudotemperatura dos fônons sofre com o aumento do campo elétrico, tornando mais intensa as colisões entre portadores e fônons. Notamos também que os mecanismos de espalhamentos Piezoelétrico, Deformação Acústico e Deformação Óptico proporcionam contribuições muito menores. O principal mecanismo de espalhamento é o Polar Óptico. Verifica-se também que a mobilidade dos elétrons é um pouco menor na estrutura zincoblenda que na wurtzita, enquanto que a mobilidade dos buracos na estrutura zincoblenda é bem maior que na wurtzita (cerca de quatro vezes maior).

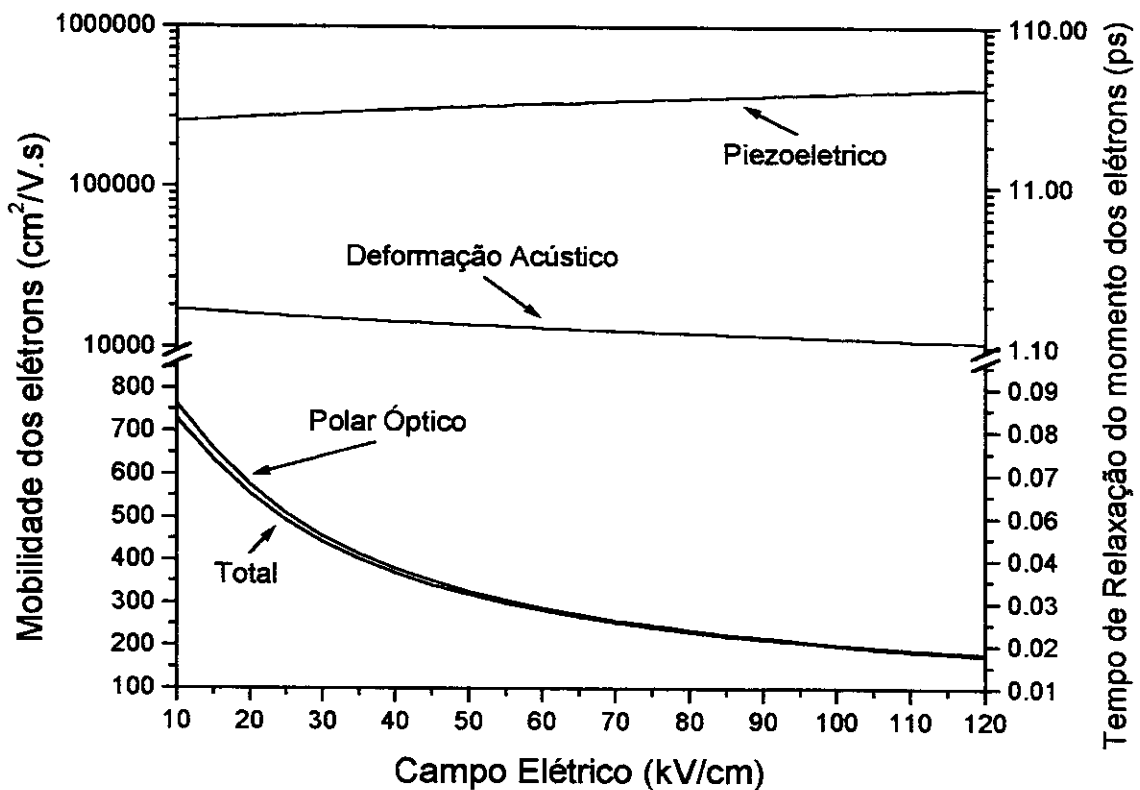


Figura 2.19- Dependência da mobilidade dos elétrons com o campo elétrico aplicado no GaN (ZB) fotoinjetado com $T_R = 300 \text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

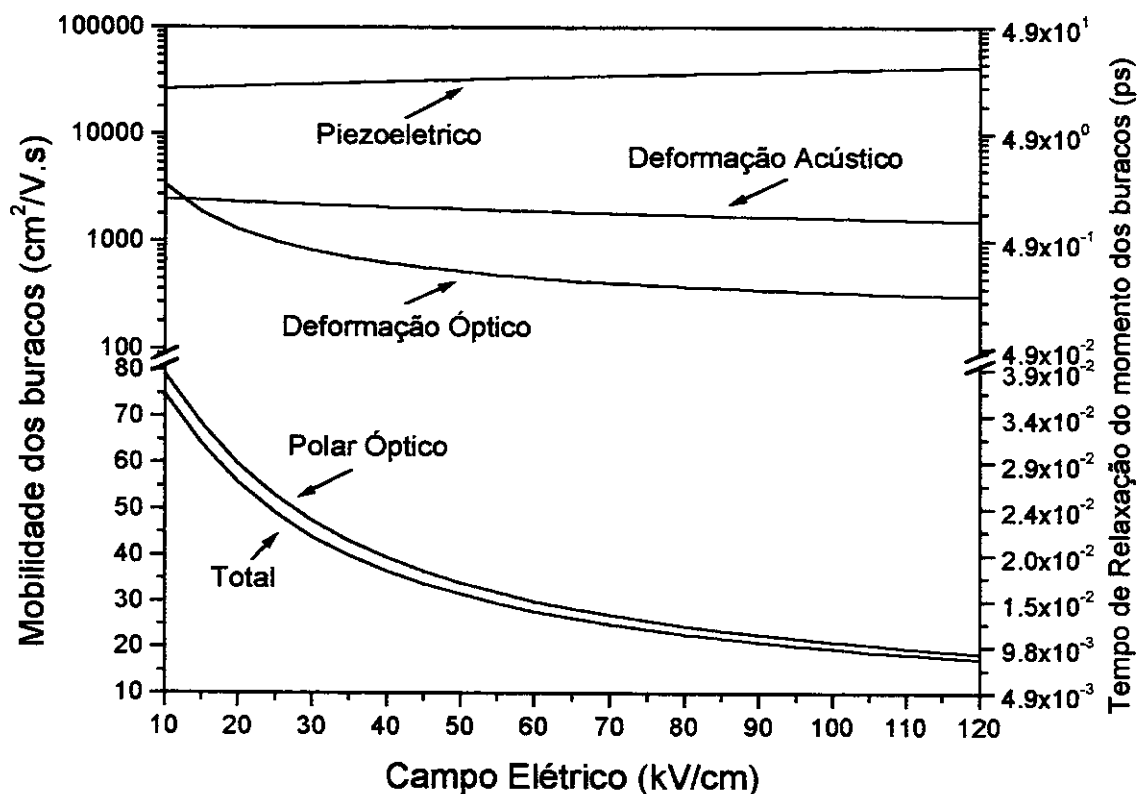


Figura 2.20- Dependência da mobilidade dos buracos com o campo elétrico aplicado no GaN (ZB) fotoinjetado com $T_R = 300 \text{ K}$ e $n = 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

As Tabelas VI e VII, logo a seguir, mostram as mobilidades para elétrons e buracos com campos elétricos aplicados que variam de 10 kV/cm a 120 kV/cm, com uma temperatura da rede de 300 Kelvin. Nestas tabelas o campo elétrico, $\mathcal{E}$, é dado em kV/cm e a mobilidade, μ_i , em $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Nelas são mostrados as contribuições individuais para a mobilidade por cada um dos quatro tipos de espalhamento: Polar Óptico, Deformação Óptico, Piezoeletrico e Deformação Acústico. Notamos novamente que o principal mecanismo de espalhamento é o polar óptico.

Tabela VI - Mobilidade dos elétrons para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB)

E	μ_{PO}	μ_{DA}	μ_{PZ}	μ_e	Diferença (%)
10	763,0	17275,0	255765,2	729,0	4,4
15	659,0	16755,0	263695,8	633,0	3,9
20	575,2	16252,3	271858,5	554,4	3,6
25	509,2	15784,7	279912,6	492,4	3,3
30	457,0	15353,7	287769,6	443,1	3,0
35	414,9	14956,0	295422,4	403,2	2,8
40	380,5	14587,3	302889,4	370,4	2,6
45	351,9	14243,7	310195,3	343,0	2,5
50	327,8	13921,9	317365,0	319,9	2,4
55	307,1	13619,1	324421,0	300,1	2,3
60	289,3	13333,0	331383,6	282,9	2,2
65	273,8	13061,5	338270,3	268,0	2,1
70	260,1	12803,2	345096,6	254,8	2,0
75	248,0	12556,5	351876,1	243,0	2,0
80	237,2	12320,3	358620,9	232,6	1,9
85	227,5	12093,7	365341,8	223,2	1,9
90	218,8	11875,6	372048,4	214,7	1,9
95	210,8	11665,5	378749,7	207,0	1,8
100	203,6	11462,6	385453,5	199,9	1,8
105	197,0	11266,4	392167,6	193,5	1,8
110	190,9	11076,3	398898,8	187,6	1,7
115	185,3	10891,8	405653,7	182,1	1,7
120	180,2	10712,6	412438,7	177,1	1,7

Tabela VII - Mobilidade dos buracos para diferentes campos elétricos aplicados no GaN (ZB)

$\mathcal{E}$	$\mathfrak{M}_{PO}$	$\mathfrak{M}_{DO}$	$\mathfrak{M}_{DA}$	$\mathfrak{M}_{PZ}$	$\mathfrak{M}_s$	Diferença (%)
10	79,2	3392,8	2501,8	26559,8	74,9	5,42
15	68,5	1876,5	2426,5	27383,3	64,1	6,42
20	59,7	1301,0	2353,7	28231,0	55,7	6,7
25	52,9	1008,9	2285,9	29067,3	49,1	7,2
30	47,5	834,6	2223,5	29883,2	43,9	7,6
35	43,1	719,5	2165,9	30677,9	39,9	7,4
40	39,5	638,0	2112,5	31453,3	36,5	7,6
45	36,5	577,4	2062,8	32212,0	33,8	7,4
50	34,0	530,6	2016,2	32956,5	31,5	7,3
55	31,9	493,4	1972,3	33689,3	29,5	7,5
60	30,0	463,2	1930,9	34412,3	27,8	7,3
65	28,4	438,2	1891,6	35127,4	26,3	7,4
70	27,0	417,2	1854,2	35836,3	25,0	7,4
75	25,8	399,4	1818,4	36540,3	23,9	7,4
80	24,6	384,0	1784,2	37240,7	22,8	7,3
85	23,6	370,7	1751,4	37938,7	21,9	7,2
90	22,7	359,0	1719,8	38635,1	21,1	7,0
95	21,9	348,8	1689,4	39331,0	20,3	7,3
100	21,1	339,7	1660,0	40027,2	19,7	6,6
105	20,5	331,7	1631,6	40724,4	19,0	7,3
110	19,8	324,5	1604,1	41423,4	18,5	6,7
115	19,2	318,0	1577,4	42124,8	17,9	6,8
120	18,7	312,3	1551,4	42829,4	17,4	6,9

Resumo

Neste capítulo aplicamos as equações cinéticas obtidas pelo NESOM ao caso específico do plasma fotocriado no semicondutor polar intrínseco de gap direto do GaN, nas formas WZ e ZB. Comparando-se estas duas estruturas, notamos que só aparece uma diferença apreciável entre as duas na velocidade e na mobilidade dos buracos, visto que a massa dos buracos é bem diferente de uma estrutura para a outra. Salientamos que embora a velocidade de deslocamento dos buracos tenha praticamente o mesmo comportamento daquela dos elétrons, ela é bem menor que a velocidade dos elétrons. Este fato é em razão dos buracos serem mais massivos que os elétrons. Notamos também que quanto maior o campo, mais rapidamente as velocidades de arraste $v_e(t)$ e $v_h(t)$ atingem o estado estacionário. Os portadores sofrem um processo contínuo de esfriamento, relaxando todo o seu excesso inicial de energia fotoinjetada para a rede em poucos sub-picossegundos, embora continuem a ganhar energia bombeada pelo campo elétrico. Vemos que quanto maior o campo elétrico, maior é a pseudotemperatura e a velocidade estacionária final atingidas. A pseudotemperatura do subsistema de fônons ópticos e de portadores cresce com a intensidade do campo elétrico sendo que no estado estacionário a variação na pseudotemperatura dos fônons LO é bem maior que a dos fônons TO. A pseudotemperatura dos fônons AC praticamente não se altera, permanecendo praticamente à mesma temperatura da rede. O canal de dissipação polar óptico é mais efetivo que o deformação óptico, que o piezoelétrico e que o deformação acústico, sendo que os fônons LO absorvem mais energia dos portadores que os TO e os AC. Os canais de dissipação piezoelétrico e deformação acústico trazem uma contribuição muito pequena para os resultados. À medida que o campo elétrico aumenta, o valor do tempo de relaxação da energia dos portadores e do tempo de relaxação do momento dos elétrons e buracos alcançado no estacionário é menor. A pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons apresentam uma dependência aproximadamente quadrática com o campo elétrico. Os fônons ópticos aumentam sua pseudotemperatura com o campo elétrico de maneira indireta: o campo interage com os portadores aumentando sua energia térmica e estes em colisões com os fônons aumentam a pseudotemperatura destes últimos. A diminuição da mobilidade dos portadores à medida que o campo elétrico aumenta é uma decorrência do aumento da pseudotemperatura dos fônons, tornando mais intensa a colisão entre portadores e fônons. Verificamos que a mobilidade dos elétrons é um pouco menor na estrutura ZB que na WZ, enquanto que a mobilidade dos buracos na estrutura ZB é cerca de quatro vezes maior que na WZ.

Capítulo 3

Semicondutores Dopados

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo trataremos do plasma em semicondutor dopado, ou seja, um plasma simples. Diferentemente do problema do semicondutor fotoinjetado, onde os portadores estavam inicialmente muito excitados termicamente, o plasma simples (elétrons ou buracos) está inicialmente em equilíbrio térmico com a rede, ou seja, o valor da pseudotemperatura inicial dos portadores passa a ser de 300 K, sendo que agora os portadores são apenas elétrons e não mais elétrons e buracos como no caso do semicondutor fotoinjetado do capítulo anterior.

Analisaremos neste capítulo três tipos de semicondutores dopados tipo *n*: o Nitreto de Alumínio (AlN), o Nitreto de Índio (InN) e o Nitreto de Gálio (GaN), todos na forma Wurtzita, que é uma estrutura mais fácil de ser crescida e que possui mais resultados disponíveis na literatura. A Tabela XV, logo em seguida, mostra os parâmetros destes três semicondutores nitretos na forma wurtzita a serem estudados aqui. Quanto às condições iniciais para a pseudotemperatura dos portadores temos $T_C^*(0) = T_{LO}^*(0) = T_{AC}^*(0) = T_R = 300\text{ K}$, ou seja, os portadores estão no início à mesma temperatura da rede.

Tabela VIII - Parâmetros característicos do AlN (WZ), InN (WZ) e GaN (WZ)

Parâmetro	AlN	InN	GaN
Massa efetiva do elétron (m_0), m_e	0,35 ^(a)	0,11 ^(d)	0,19 ^(a)
Constante de rede (Å), a	3,11 ^(b)	3,54 ^(e)	3,189 ^(f)
Constante de rede (Å), c	4,98 ^(b)	5,7 ^(e)	5,185 ^(f)
Energia dos fônons ópticos longitudinais (meV), $\hbar\omega_{LO}$	99,2 ^(b)	89 ^(e)	92 ^(g)
Constante dielétrica óptica, ϵ_∞	4,77 ^(b)	8,4 ^(e)	5,35 ^(f)
Constante dielétrica estática, ϵ_0	8,5 ^(b)	15,5 ^(e)	9,5 ^(f)
Constante de acoplamento de Fröhlich	1,10 ^(b)	0,31 ^(e)	0,58 ^(f)
Densidade, (g/cm ³)	3,23 ^(b)	6,81 ^(e)	6,09 ^(h)
Velocidade média do som ($\times 10^5$ cm/s), v_s	6,04 ^(b)	4,16 ^(b)	4,40 ^(b)
Constante de Deformação Acústico (eV), E_{1e}	9,5 ^(b)	7,1 ^(e)	8,3 ⁽ⁱ⁾
Constante Piezoelétrica (C/m ²), h_{pz}	0,92 ^(e)	0,375 ^(e)	0,375 ⁽ⁱ⁾

^(a)K. Kim et al., Phys. Rev. B **56** (12), 7363 (1997); ^(b)V. W. L. Chin et al., J. Appl. Phys. **75**, 7365 (1994); ^(c)S. K. O'Leary et al., Solid State Communications **105**, 621 (1998); ^(d)Y. C. Yeio et al., J. Appl. Phys. **75**, 1429 (1998); ^(e)W. M. Yim et al., J. Appl. Phys. **44**, 292 (1973); ^(f)S. Strite and H. Morkoç, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992); ^(g)A. S. Baker and M. Illegems, Phys. Rev. B **7**, 743 (1973); ^(h)H. Hahn and R. Juza, Z. Allg. Anorg. Chem. **244**, 111 (1940); ⁽ⁱ⁾M. Shur et al., Journal of Electronic Materials **25** (5), 777 (1996).

3.2 O SEMICONDUTOR DOPADO TIPO n

Como o semicondutor é dopado tipo n , as equações de evolução neste caso tomam a seguinte forma

$$\frac{d}{dt} E_e(t) = -\frac{e\tilde{E}}{m_e} \cdot \tilde{P}_e(t) + J_{E_e}^{(2)}(t), \quad (3.1a)$$

$$\frac{d}{dt} E_{LO}(t) = J_{E_{LO}}^{(2)}(t) - \tilde{E}_{LO,AN}(t), \quad (3.1b)$$

$$\frac{d}{dt} E_{AC}(t) = J_{E_{AC}}^{(2)}(t) + \tilde{E}_{LO,AN}(t) + \tilde{E}_{AC,df}(t), \quad (3.1c)$$

$$\frac{d}{dt} \tilde{P}_e(t) = -nVe\tilde{E} + J_{P_e}^{(2)}(t) + J_I^{(2)}(t). \quad (3.1d)$$

Neste caso de materiais dopados, na equação de evolução para o momento, (3.1d), temos introduzido o termo $J_I^{(2)}(t)$ que é a taxa de variação do momento dos elétrons pela colisão com as impurezas ionizadas sendo expressa por

$$J_I^{(2)}(t) = -\frac{m_e}{\tau_I} \vec{v}_e(t) , \quad (3.2)$$

onde para a correspondente contribuição ao tempo de relaxação de momento, τ_I , existente para o espalhamento de elétrons por impurezas ionizadas, usamos uma adaptação da formulação de Brooks-Herring^[67] expressa por

$$\tau_I = \frac{128\sqrt{2\pi m_e} (k_B T_e^*(t))^{3/2}}{N_I (e^2 / \epsilon_0)^2 G(t)} , \quad (3.3)$$

onde N_I é a densidade de impurezas ionizadas, $T_e^*(t)$ é a pseudotemperatura dos elétrons e $G(t)$ é dado por

$$G(t) = \ln(1 + b(t)) - \frac{b(t)}{1 + b(t)} , \quad (3.4)$$

onde

$$b(t) = \frac{24\epsilon_0 m_e (k_B T_e^*(t))^2}{N_I e^2 \hbar^2} . \quad (3.5)$$

Apesar da expressão (3.2), para o espalhamento de elétrons por impurezas ionizadas, ter sido introduzida na equação de evolução do momento, ela também poderia, em princípio, ser obtida naturalmente pelo Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio de maneira similar ao espalhamento por fônons mostrados nos APÊNDICES de D a G.

Tendo em mãos o sistema diferencial apresentado em (3.1) e os valores dos parâmetros dos semicondutores da Tabela XV podemos, então, analisar a evolução dinâmica destes sistemas dopados tipo n .

3.2.1 Estado Transiente

As Figuras 3.1(a-c) apresentam o módulo da velocidade de arraste dos elétrons em função do campo elétrico aplicado e do tempo para os semicondutores n -AlN, n -GaN e n -InN, respectivamente. Notamos que em todas elas ocorre um *overshoot* na velocidade a partir de um determinado valor do campo elétrico aplicado: 24 kV/cm para o Nitreto de Alumínio, 11 kV/cm para o Nitreto de Gálio e 6 kV/cm para o Nitreto de Índio. A existência deste *overshoot* na velocidade pode ser compreendida em vista da diferença entre os tempos de relaxação de energia e momento, o que será mostrado mais adiante. Nestas figuras utilizamos uma concentração fixa de portadores e de impurezas ionizadas de 10^{17} cm^{-3} . A temperatura da rede foi mantida a 300 K.

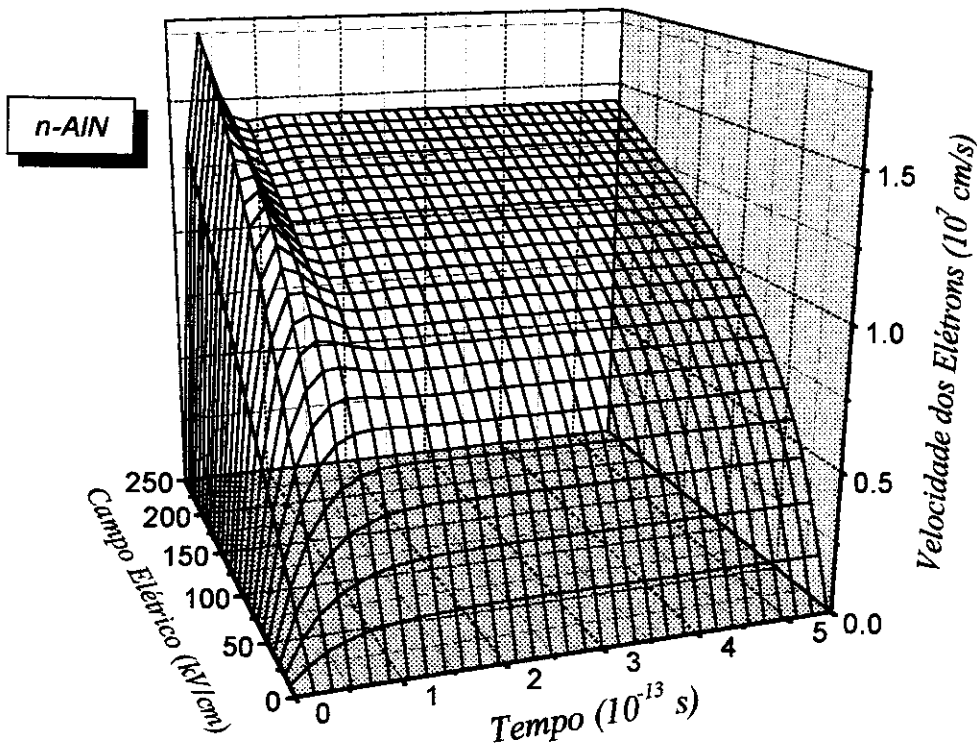


Figura 3.1a- Velocidade de deslocamento dos elétrons no Nitreto de Alumínio (WZ), dopado tipo n, em função do campo elétrico aplicado e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

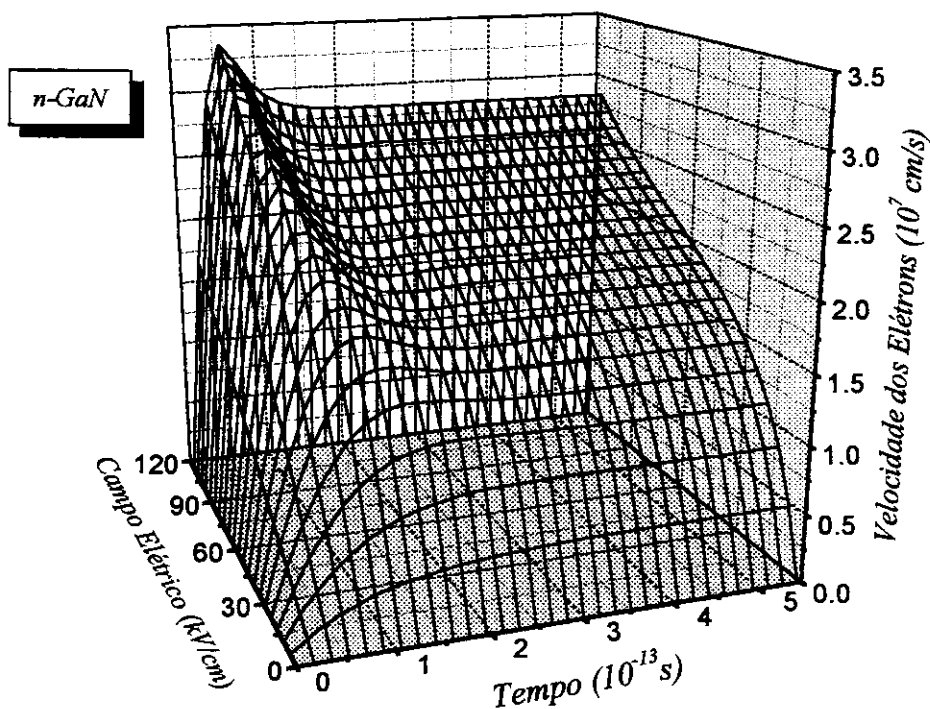


Figura 3.1b

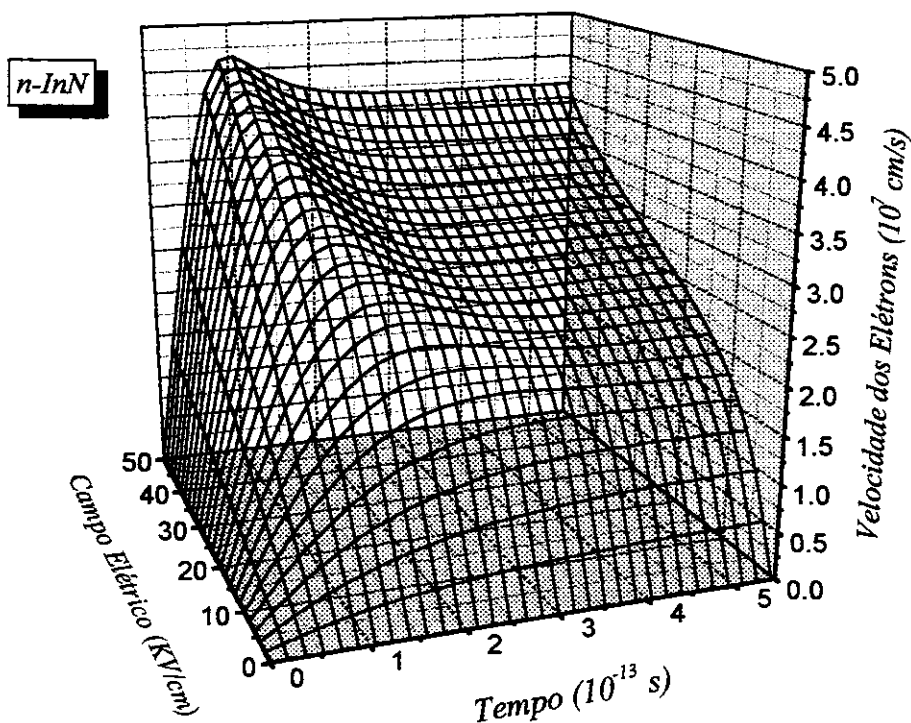


Figura 3.1c

Figura 3.1b-c- Velocidade de deslocamento dos elétrons em função do campo elétrico e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$: (b) n-GaN (WZ), (c) n-InN (WZ).

As Figuras 3.2(a-c) mostram a pseudotemperatura dos elétrons em função do campo elétrico aplicado e do tempo para os semicondutores n -AlN (WZ), n -GaN (WZ) e n -InN (WZ), respectivamente. A temperatura do reservatório foi mantida a 300 K e a concentração de portadores e de impurezas ionizadas utilizada foi de 10^{17} cm^{-3} . Os elétrons são aquecidos de sua pseudotemperatura inicial de 300 Kelvin até um valor estacionário final, verificando-se também nestas curvas, a presença de um pequeno *overshoot*, porém, bem menos acentuado que no caso da velocidade de arraste dos elétrons.

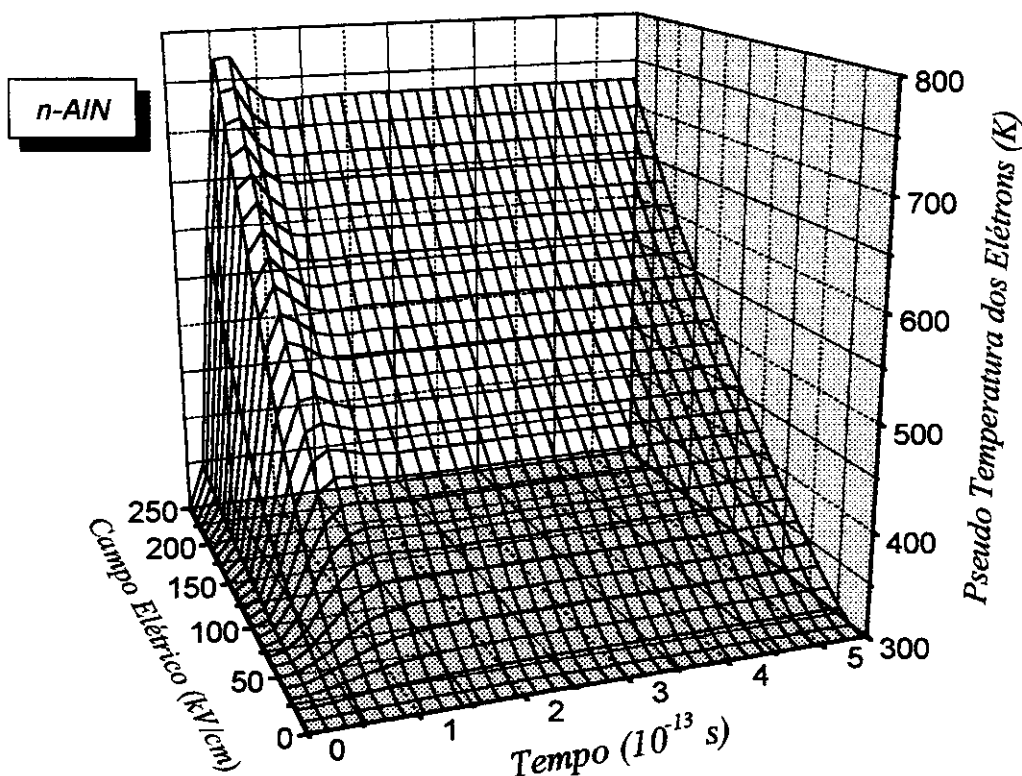


Figura 3.2a- Pseudotemperatura dos elétrons no Nitreto de Alumínio (WZ), dopado tipo n , em função do campo elétrico aplicado e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

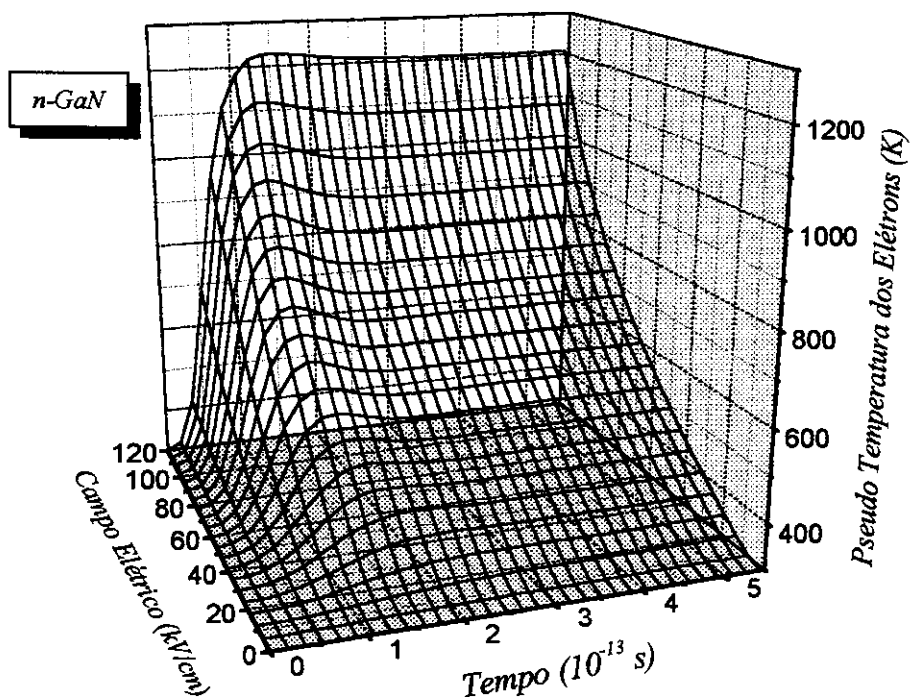


Figura 3.2b- Pseudotemperatura dos elétrons no n-GaN (WZ) em função do campo elétrico aplicado e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

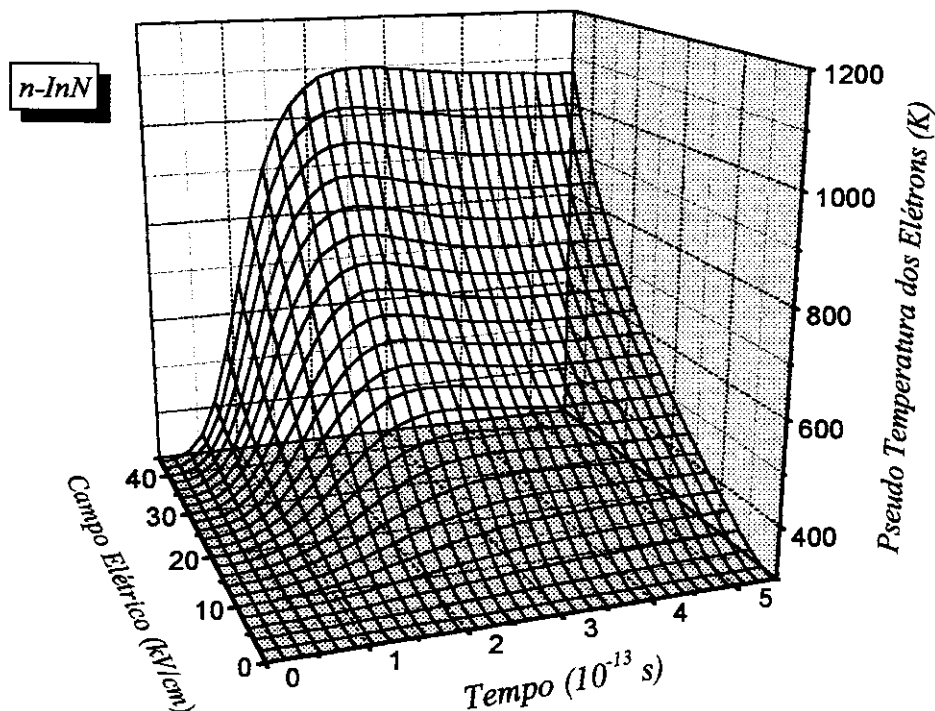


Figura 3.2c - Pseudotemperatura dos elétrons no n-InN (WZ) em função do campo elétrico aplicado e do tempo, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

A Figura 3.3 apresenta a evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons longitudinais ópticos para os três semicondutores para um campo elétrico aplicado de 45 kV/cm. A temperatura da rede foi mantida a 300 K e concentração de impurezas e de portadores utilizada foi de 10^{17} cm^{-3} . Observamos que, para este valor do campo elétrico aplicado, os fônons LO não sofrem um aumento maior que 10 % de seu valor inicial de equilíbrio (300 K).

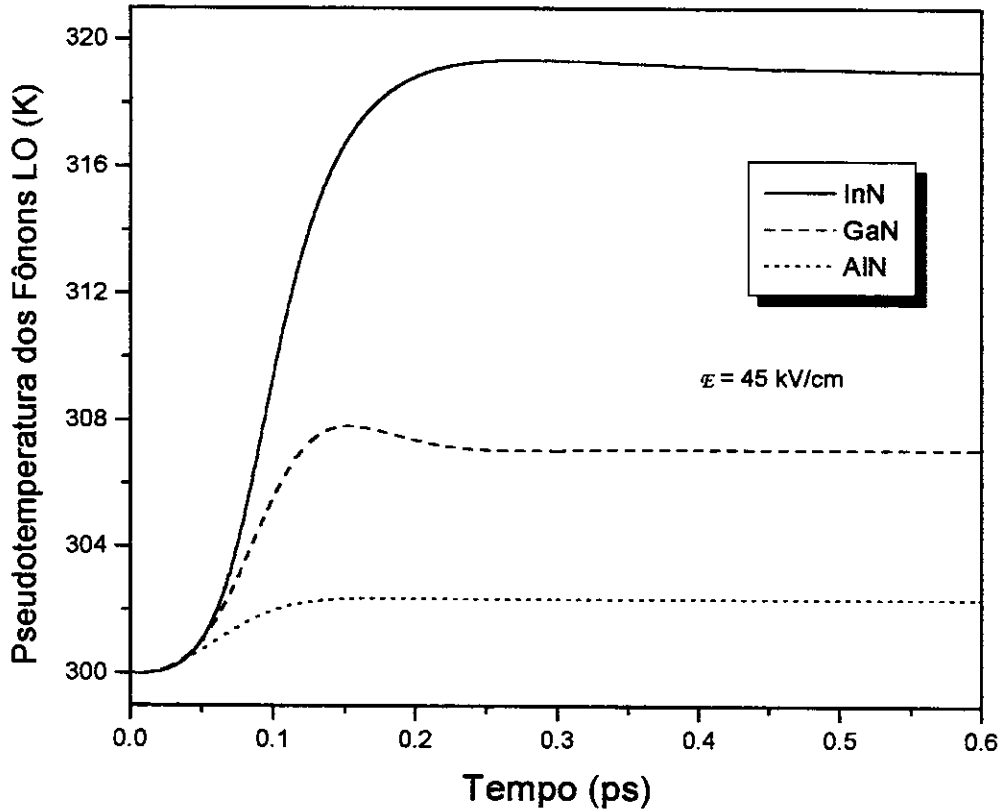


Figura 3.3- Evolução temporal da pseudotemperatura dos fônons LO para os três tipos de semicondutores dopados tipo n.

Na Figura 3.4a mostramos a quantidade $x(t) = m_e v_e^2(t) / k_B T_e^*(t)$, isto é, a razão entre a energia cinética de arraste devido ao campo elétrico aplicado e a energia térmica: os picos evidenciam a presença de um “overshoot” mais acentuado na velocidade de arraste que na pseudotemperatura dos elétrons (veja as Figuras 3.4b e c). Pode ser notado também na Figura 3.4a que na faixa do campo elétrico mostrado (até 100 kV/cm) x no estado estacionário é menor que 1, implicando que a energia térmica é sempre maior que a energia cinética devido ao movimento de arraste. Isto para uma temperatura do reservatório de 300 Kelvin e uma densidade de portadores e de impurezas ionizadas de 10^{17} cm^{-3} .

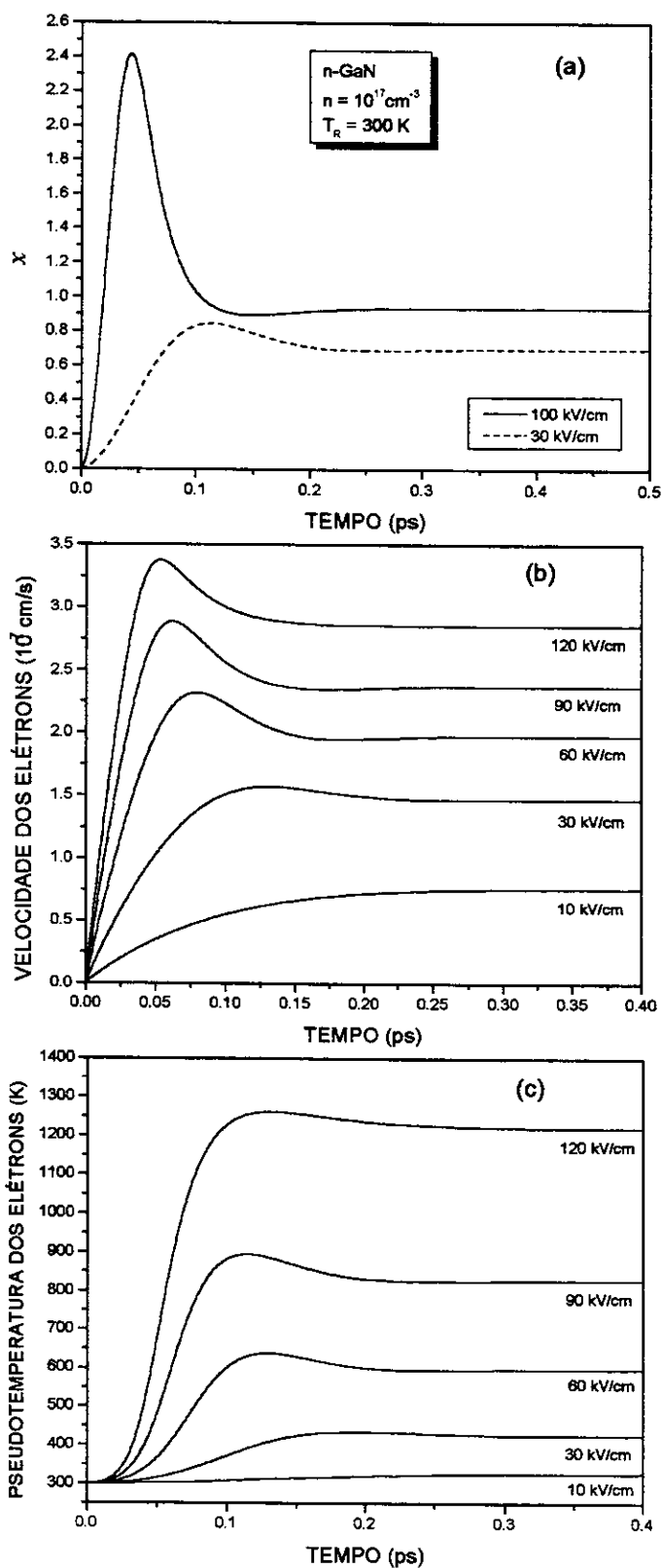


Figura 3.4- (a) Razão entre a energia cinética e a energia térmica dos elétrons, (b) velocidade e (c) pseudotemperatura dos elétrons, no n-GaN (WZ).

A Figura 3.5 compara os tempos de relaxação de energia e momento os quais variam no tempo acompanhando a evolução do estado macroscópico do sistema. Relembrando estes tempos de relaxação foram definidos como

$$\tau_{E_e}(t) \equiv -\frac{E_e(t) - E^{eq}}{J_{E_e}^{(2)}(t)}, \quad (3.6)$$

$$\tau_{P_e}(t) \equiv -nV \frac{m_e v_e(t)}{J_{P_e}^{(2)}(t)}, \quad (3.7)$$

onde $E_e(t) = 3nVk_B T_e^*(t)/2 + nVm_e v_e^2(t)/2$ e $E_e^{eq}/nV = 3k_B T_R/2$, sendo T_R a temperatura do reservatório. Podemos notar que para campos elétricos elevados o tempo de relaxação de energia é sempre maior que o de momento, enquanto que para campos mais baixos existe um cruzamento entre as duas curvas e o tempo de relaxação de momento se torna maior que o de energia a partir de um determinado valor do tempo t .

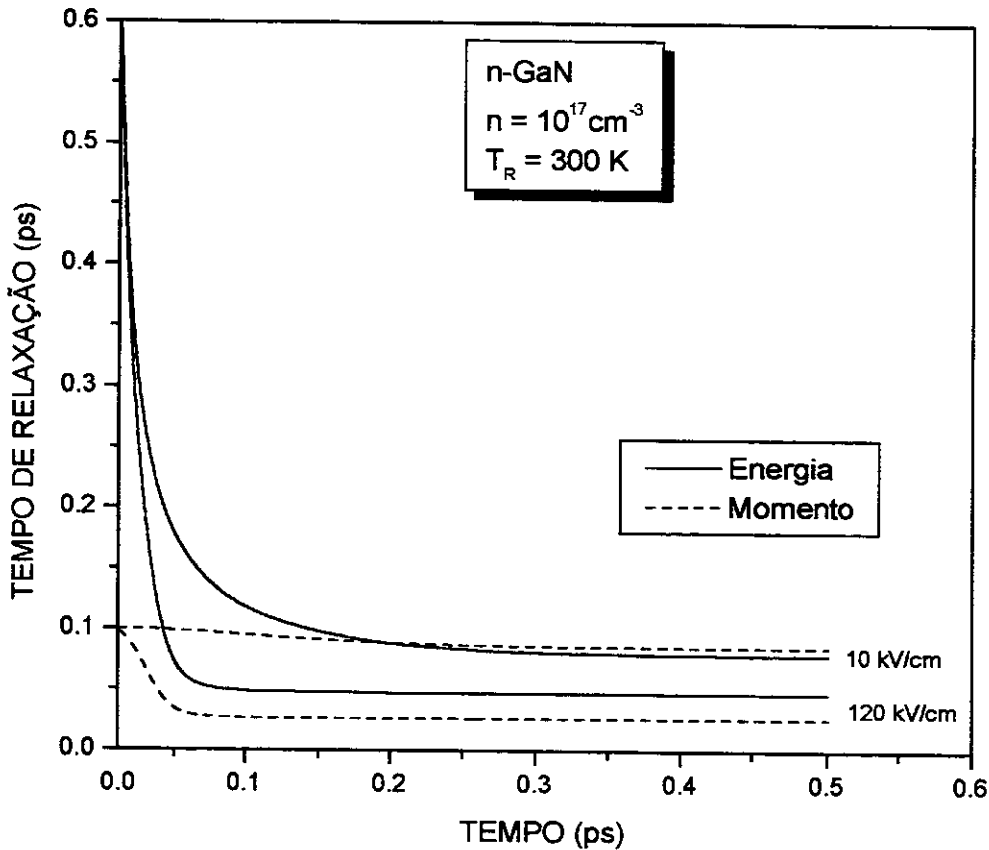


Figura 3.5- Comparação entre os tempos de relaxação de energia e momento para dois campos elétricos diferentes, no n-GaN (WZ), com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

Passamos agora para um estudo mais detalhado sobre o “overshoot” que ocorre na evolução temporal da velocidade de arraste dos elétrons.

Usando as equações (3.1d) e (3.7) e lembrando que

$$\vec{p}_e(t) = \sum_{\vec{k}} \hbar \vec{k} f_{\vec{k},e}(t) = N m_e \vec{v}_e(t), \quad (3.7)$$

encontramos uma equação de evolução para a velocidade de arraste, a saber

$$\frac{d}{dt} \vec{v}_e(t) = \frac{e}{m_e} \vec{E} - \frac{\vec{v}_e(t)}{\tau_{pe}(t)}, \quad (3.8)$$

a qual é uma equação com um tempo de relaxação instantâneo. A equação (3.8) pode ser escrita de uma maneira alternativa na forma de uma equação integral da forma

$$\vec{v}_e(t) = \frac{e}{m_e} \vec{E} \tau_{ce}(t), \quad (3.9)$$

que pode ser diretamente verificado quando substituído na equação 3.8, onde

$$\tau_{ce}(t) = \exp\{\Psi_e(t)\} \int_0^t \exp\{\Psi_e(t')\} dt', \quad (3.10)$$

com

$$\Psi_e(t) = \int_0^t dt' \tau_{pe}(t'), \quad (3.11)$$

sendo que utilizamos a condição inicial $\vec{v}_e(0) = 0$. Além disso definindo a densidade de corrente

$$\vec{I}_e(t) = n_e e \vec{v}_e(t). \quad (3.12)$$

Substituindo nesta última expressão o valor de $\vec{v}_e(t)$ dado em (3.9) ficamos com

$$\vec{I}_e(t) = \sigma_e(t) \vec{E}, \quad (3.13)$$

onde introduzimos a condutividade

$$\sigma_e(t) = (n_e e^2 / m_e) \tau_{ce}(t), \quad (3.14)$$

que evolui no tempo acompanhando o estado macroscópico do sistema, e reconhecemos aqui $\tau_{\infty}(t)$ como sendo o tempo característico de condução (ou corrente).

Consideramos como ilustração o caso específico do *n*-GaN (WZ). Na Figura 3.4b mostramos a evolução dinâmica da velocidade de arraste dos elétrons para diversos valores do campo elétrico aplicado. Notamos nesta figura a presença de um “overshoot” para campos maiores que 30 kV/cm. A Figura 3.6 mostra a evolução do tempo de relaxação de energia, Equação (3.6), a qual decresce monotonamente e com um comportamento similar para todos os campos considerados. Este não é o caso do tempo de relaxação de momento mostrado na Figura 3.7: para campos baixos e intermediários sua variação é lenta enquanto que em campos mais elevados sofre uma variação muito rápida no estágio inicial de sua evolução dinâmica. Este fato é o responsável para que ocorra um “overshoot” na velocidade de arraste. No ponto de máximo da curva da velocidade a primeira derivada é nula e a segunda derivada é negativa.

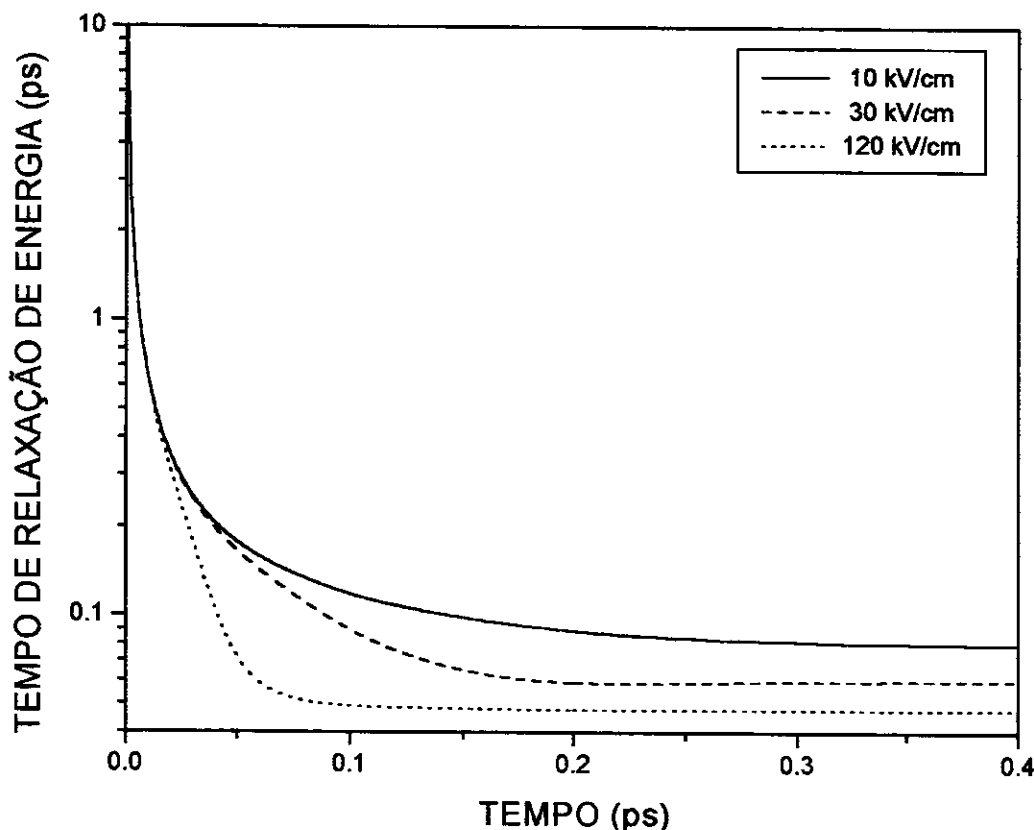


Figura 3.6- Evolução dinâmica do tempo de relaxação de energia para diferentes valores do campo elétrico no *n*-GaN (WZ), com uma concentração de impurezas ionizadas e portadores de 10^{17} cm^{-3} e $T_R = 300 \text{ K}$.

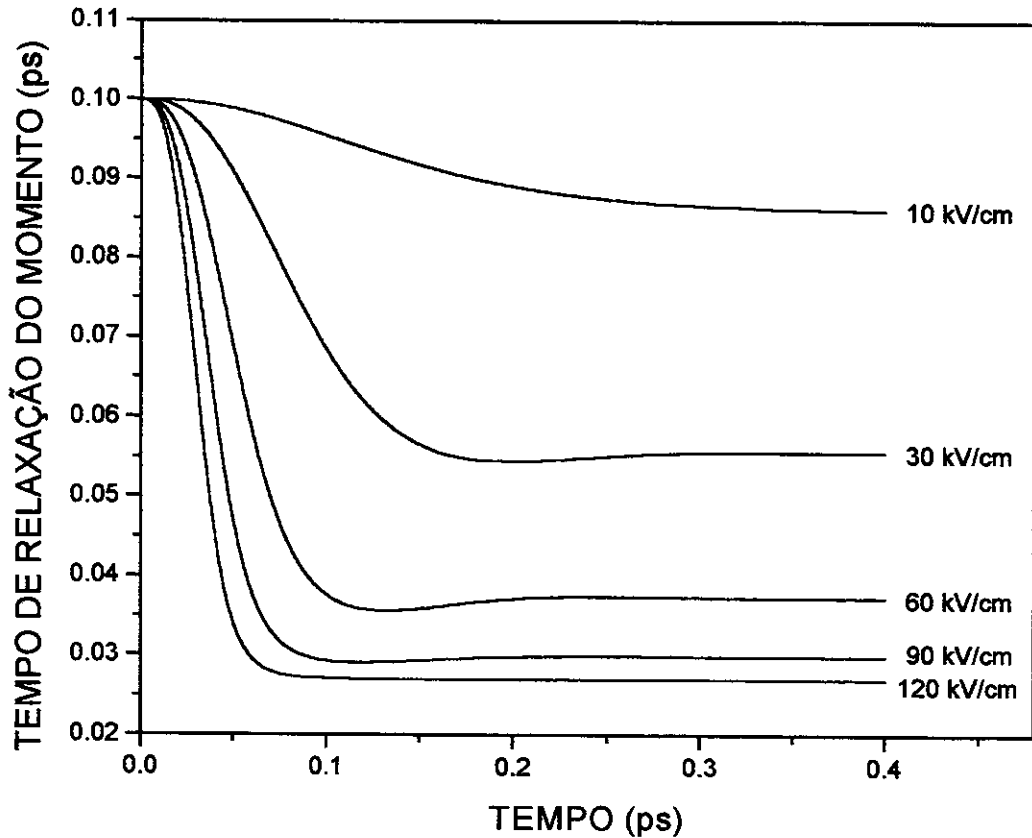


Figura 3.7- Evolução dinâmica do tempo de relaxação de momento para diferentes valores do campo elétrico no n-GaN (WZ), com uma concentração de impurezas ionizadas e portadores de 10^{17} cm^{-3} e $T_R = 300 \text{ K}$.

Se considerarmos a condição de máximo onde a primeira derivada se anula em um tempo dito $\bar{t}$ temos

$$\left. \frac{d\bar{v}_e(t)}{dt} \right|_{\bar{t}} = \frac{e}{m_e} \bar{E} - \frac{\bar{v}_e(\bar{t})}{\tau_{pe}(\bar{t})} = 0, \quad (3.15)$$

Derivando a equação (3.9) obtemos a seguinte expressão

$$\left. \frac{d\bar{v}_e(t)}{dt} \right|_{\bar{t}} = \frac{e\bar{E}}{m_e} \frac{d}{dt} \tau_{ce}(t) \Big|_{\bar{t}} = 0. \quad (3.16)$$

Usando as equações (3.15) e (3.16) podemos obter

$$\left. \frac{d}{dt} \tau_{ce}(t) \right|_{\bar{t}} = -\frac{\tau_{ce}(\bar{t})}{\tau_{pe}(\bar{t})} + 1 = 0, \quad (3.17)$$

e então em $\bar{t}$ teremos $\tau_{\alpha}(\bar{t}) = \tau_{p_e}(\bar{t})$, isto é, o tempo de relaxação de momento coincide com o tempo característico de corrente.

Na Figura 3.8 é mostrada a razão $r(t) = \tau_{\alpha}(t)/\tau_{p_e}(t)$, para três valores do campo elétrico aplicado.

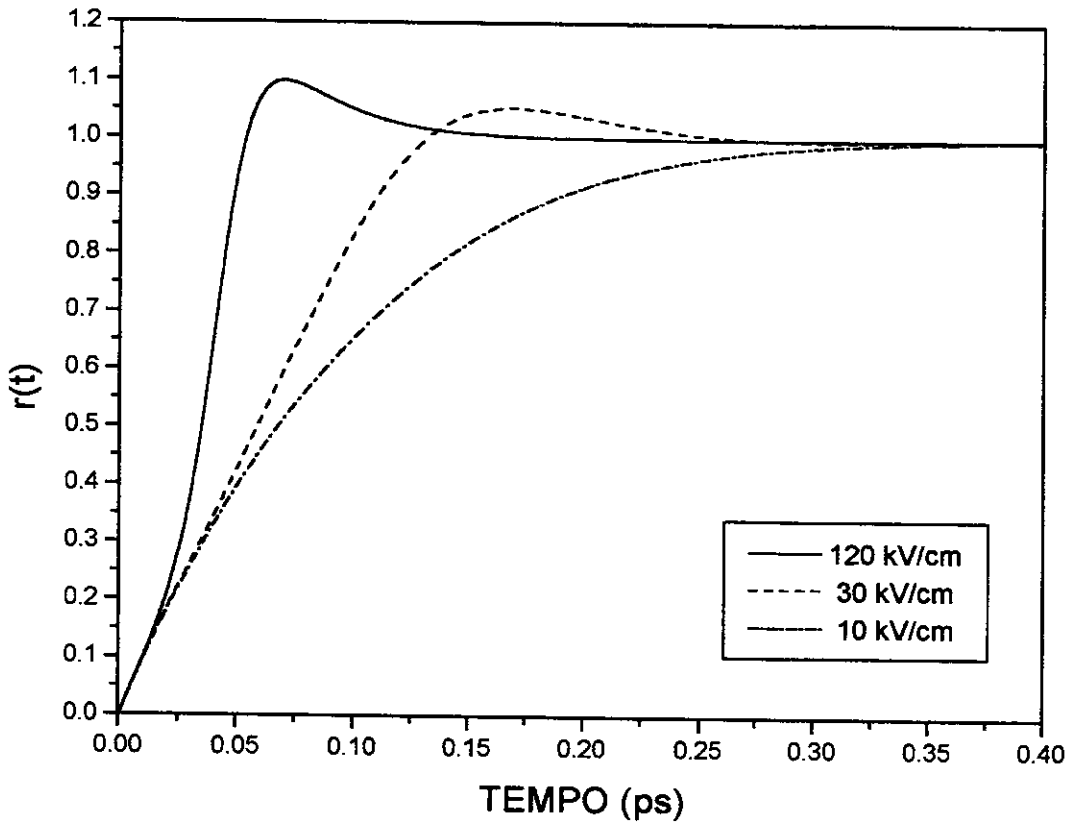


Figura 3.8 – Evolução dinâmica da razão entre o tempo característico de condução e o tempo de relaxação de momento para diferentes valores do campo elétrico, no n-GaN (WZ), com uma concentração de impurezas ionizadas e portadores de 10^{17} cm^{-3} e $T_R = 300 \text{ K}$.

Notamos pela Figura 3.8 que em baixas intensidades do campo esta razão cresce monotonamente tendendo ao valor 1 quando o estado estacionário é alcançado, onde de fato o tempo de relaxação de momento e o tempo característico de corrente são iguais. De campos intermediários para altos nós podemos ver que num certo instante durante o estágio inicial de evolução do estado macroscópico de não equilíbrio do sistema o tempo característico para corrente torna-se maior que o tempo de relaxação de momento e o overshoot ocorre. Este é um resultado do fato já mencionado sob inspeção da Figura 3.7 que em campos baixos a intermediários o tempo de relaxação

de momento varia lentamente com o tempo, enquanto que para campos mais elevados ele muda abruptamente decrescendo numa escala de tempo de subpicossegundos.

Finalmente o fato que a curvatura de $v_e(t)$ é negativa em $\bar{t}$ é uma consequência que em tal ponto a variação do tempo de relaxação de momento está decrescendo. De fato

$$\left. \frac{d^2}{dt^2} \tau_{ce}(t) \right|_{\bar{t}} = -\frac{1}{\tau_{pe}(\bar{t})} \left. \frac{d}{dt} \tau_{ce}(t) \right|_{\bar{t}} + \frac{\tau_{ce}(t)}{(\tau_{pe}(t))^2} \left. \frac{d}{dt} \tau_{pe}(t) \right|_{\bar{t}} < 0, \quad (3.18)$$

e uma vez que $d\tau_{ce}(t)/dt|_{\bar{t}} = 0$, temos

$$\left. \frac{d}{dt} \tau_{pe}(t) \right|_{\bar{t}} < 0, \quad (3.19)$$

como é neste caso. Relembramos aqui que a mudança no tempo no tempo de relaxação de momento é uma consequência da variação no tempo do macroestado do sistema, mais precisamente a pseudotemperatura dos elétrons e fônons. Consequentemente ele depende indiretamente também do tempo de relaxação de energia: o decrescimento do tempo de relaxação de momento num estágio inicial de evolução, quando na presença de campos intensos, segue principalmente de um forte aquecimento dos portadores e um menor aquecimento dos fônons ópticos, que elevam a probabilidade de espalhamento.

3.2.2 Estado Estacionário

A Figura 3.9 mostra a velocidade de arraste estacionária dos elétrons em função do campo elétrico aplicado nos três tipos de semicondutores, para uma temperatura da rede de 300 Kelvin e uma concentração de portadores e de impurezas ionizadas de 10^{17} cm^{-3} . Verifica-se que quanto menor a massa do portador (ver Tabela VIII na página 74) maior é a velocidade de arraste adquirida. Isto faz do Nitreto de Índio um semiconductor mais promissor que os outros dois quanto a dispositivos que necessitem de uma maior velocidade eletrônica. Em baixos campos elétricos aplicados é possível observar um regime ôhmico em todos os três materiais, sendo que a partir de um determinado valor do campo, para cada semiconductor, inicia-se um desvio da lei de Ohm. As Figuras 3.10(a-c) mostram mais claramente a faixa do regime ôhmico e não ôhmico fazendo-se uma quebra de escala. Notamos que o regime ôhmico se estende até $\sim 20 \text{ kV/cm}$ no AlN, $\sim 7 \text{ kV/cm}$ no GaN e $\sim 3 \text{ kV/cm}$ no InN.

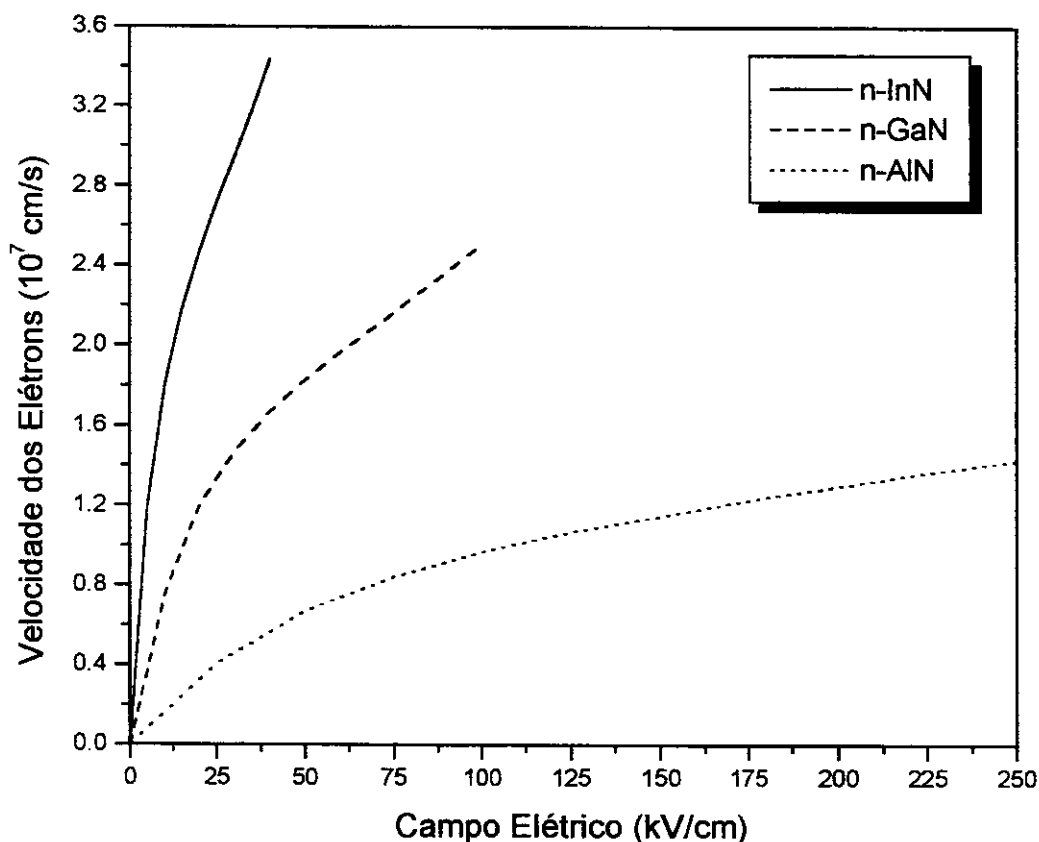


Figura 3.9- Velocidade estacionária dos elétrons para três tipos de semicondutores, dopados tipo n , em função do campo elétrico, uma concentração de portadores e de impurezas ionizadas de 10^{17} cm^{-3} e com $T_R = 300 \text{ K}$.

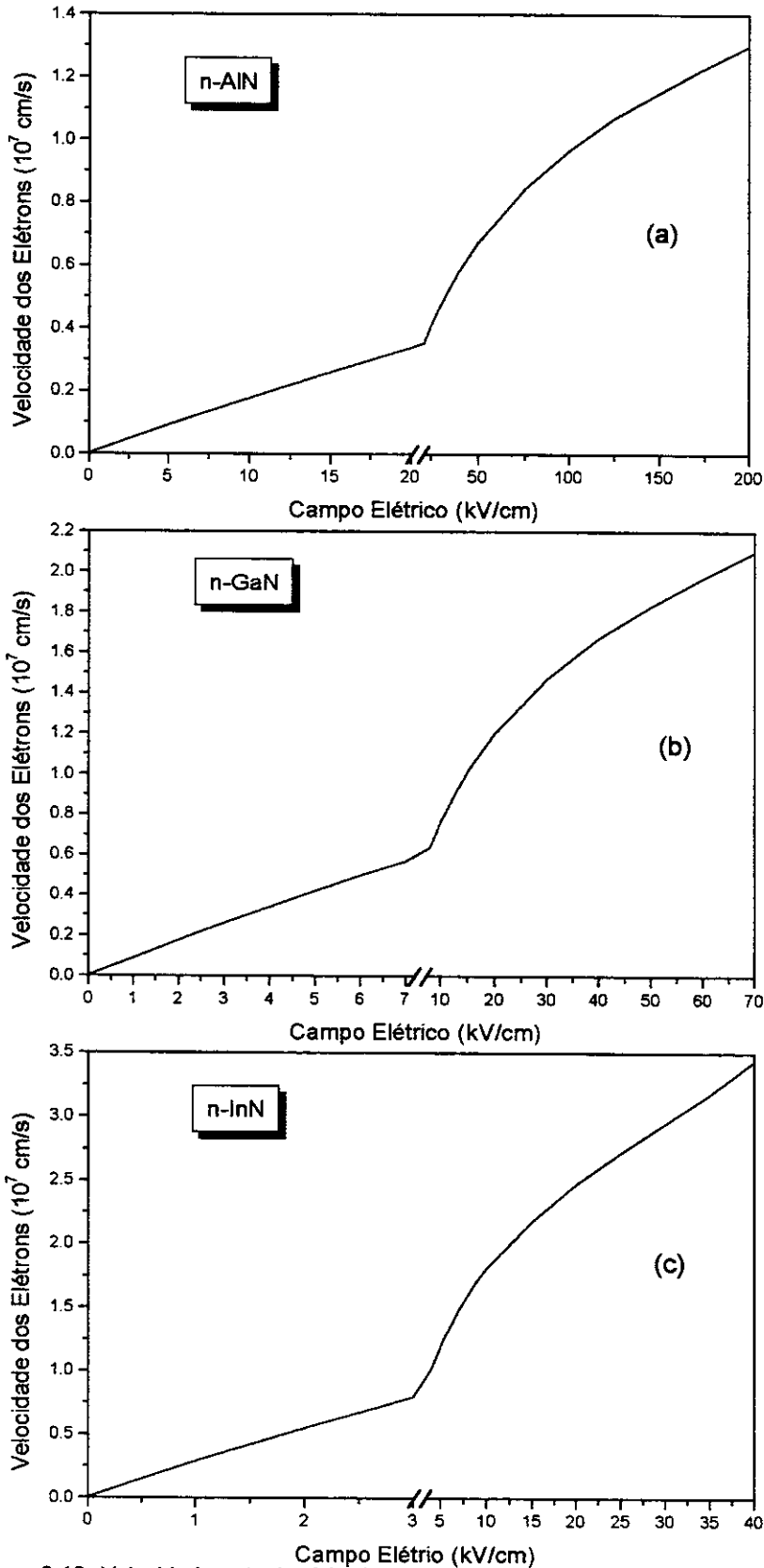


Figura 3.10- Velocidade estacionária dos elétrons em função do campo elétrico para: (a) n-AlN, (b) n-GaN e (c) n-InN, $n = N_I = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

A Figuras 3.11a e 3.11b mostram, respectivamente, a pseudotemperatura estacionária dos elétrons e dos fônons longitudinais ópticos em função do campo elétrico aplicado para os três tipos de semicondutores: n -InN (WZ), n -GaN (WZ) e n -AlN (WZ), com $n = N_f = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$. De maneira similar à velocidade, a pseudotemperatura dos elétrons e dos fônons é maior para semicondutores cujo portador é menos massivo. Observamos ainda que estas pseudotemperaturas (de elétrons e fônons) se ajustam por um polinômio de grau dois no campo elétrico do tipo: $T^* \cong T_R + BE + CE^2$.

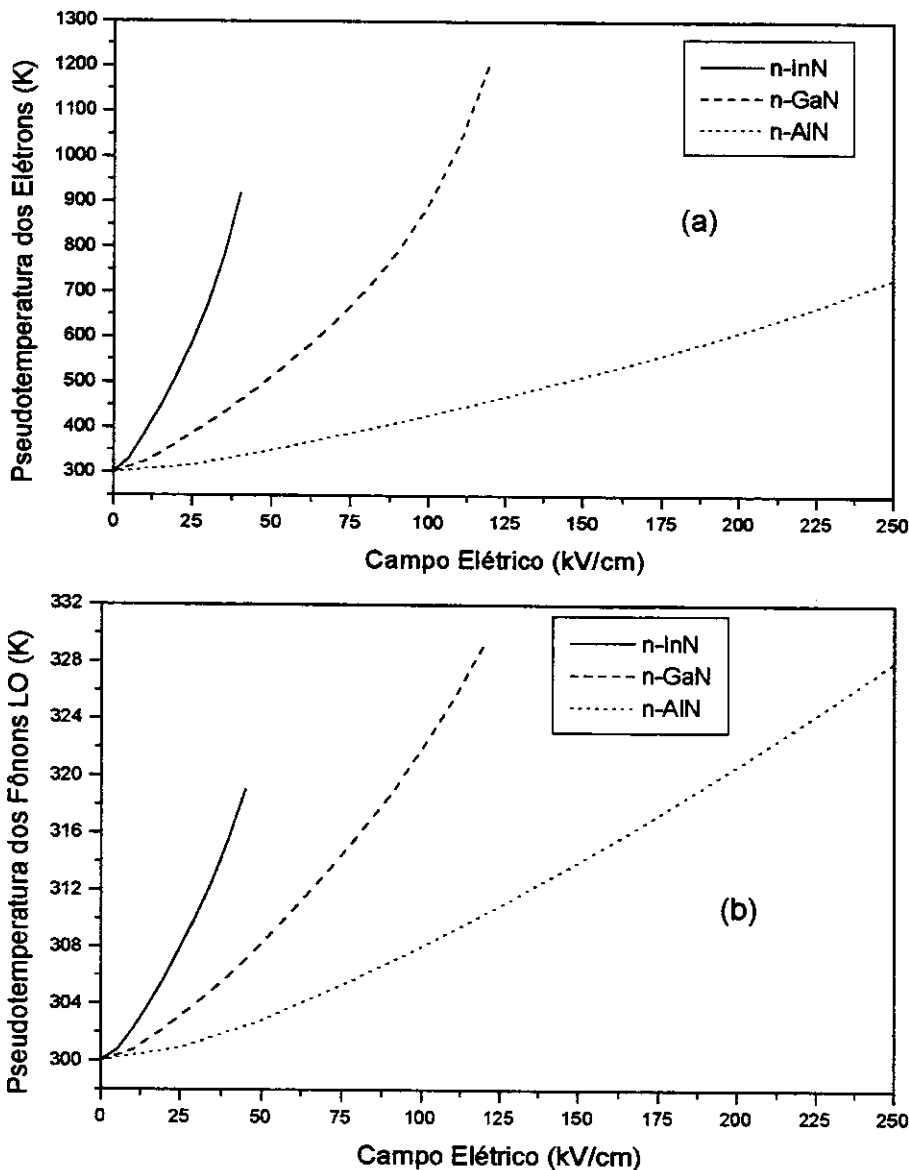


Figura 3.11 - Pseudotemperatura estacionária, (a) dos elétrons e (b) dos fônons LO, nos semicondutores n -InN (WZ), n -GaN (WZ) e n -AlN (WZ), em função do campo elétrico aplicado, com $n = N_f = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

Os fônons ópticos aumentam sua pseudotemperatura com o campo elétrico de maneira indireta: o campo elétrico interage com os portadores [veja Eq. (1.7)] aumentando a energia térmica dos elétrons e estes em colisões com os fônons aumentam a pseudotemperatura destes últimos.

A Figura 3.12 logo abaixo mostra a mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para os nitretos dopados: n -InN (WZ), n -GaN (WZ) e n -AlN (WZ), com uma concentração de portadores e de impurezas ionizadas de 10^{17} cm^{-3} e uma temperatura do reservatório de 300 Kelvin. Notamos aqui, que em acordo com a Figura 3.9, o semiconductor que apresenta a maior mobilidade é o Nitreto de Índio, e como já mencionado, esta alta mobilidade se deve ao menor valor da massa efetiva dos elétrons neste semiconductor quando comparada aos outros dois semicondutores. Nas Figuras 3.13(a-c) mostramos a mobilidade para cada semiconductor separando as contribuições à mobilidade devida a cada mecanismo de espalhamento. Notamos que o mecanismo de espalhamento mais importante é o polar óptico e que para a temperatura de 300 K aqui considerada a contribuição do espalhamento por impurezas ionizadas é insignificante.

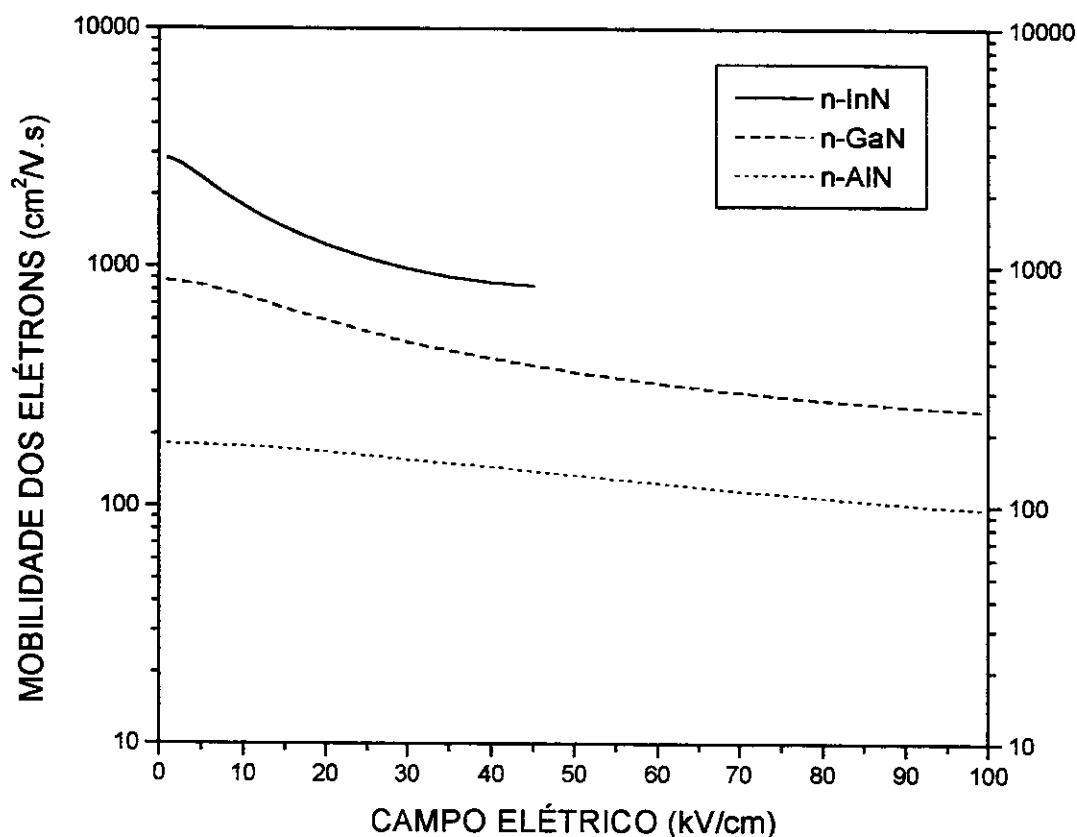


Figura 3.12- Mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para os Nitretos: n -InN (WZ), n -GaN (WZ) e n -AlN (WZ).

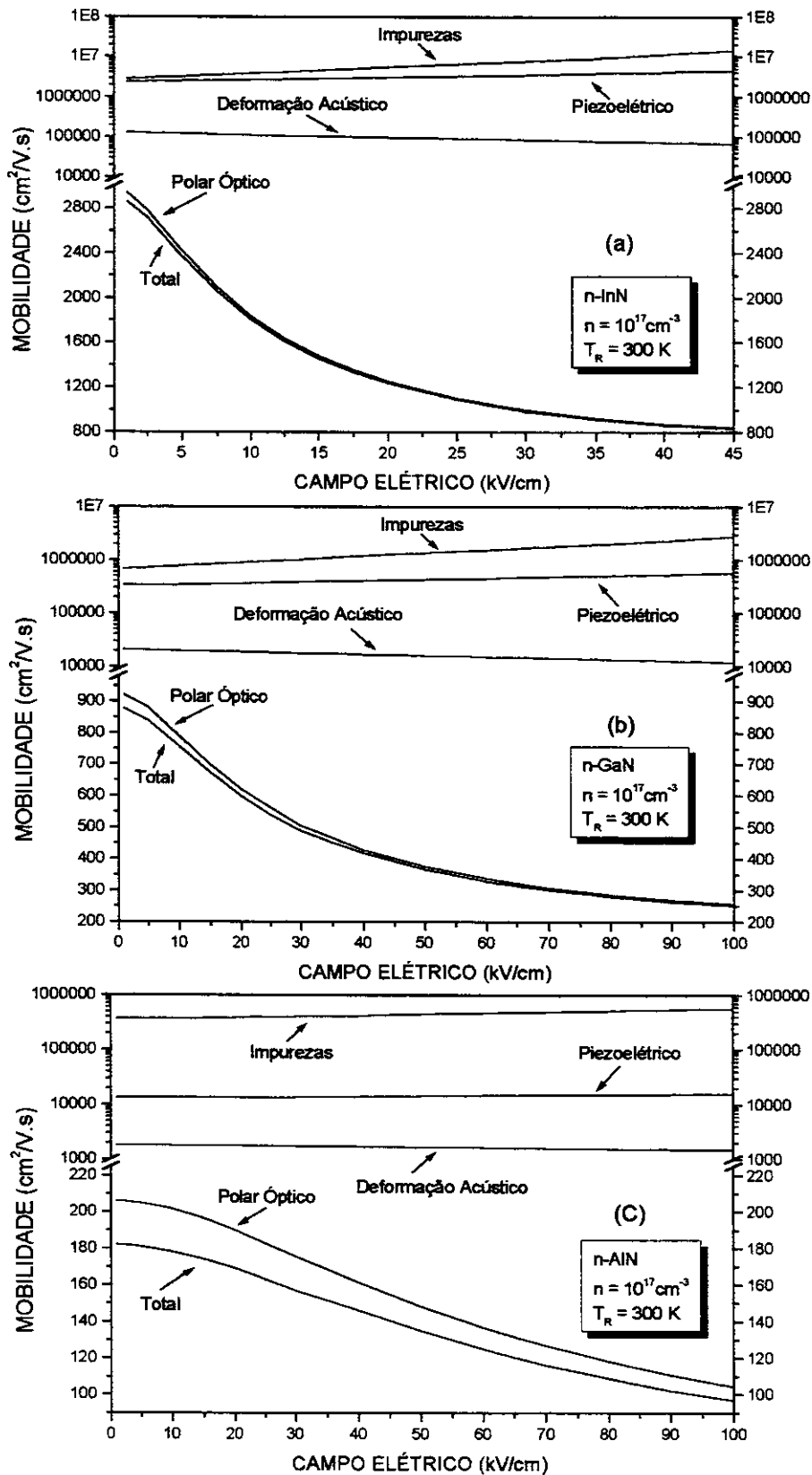


Figura 3.13- Mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico para o (a) n-InN, (b) n-GaN e (c) n-AlN.

Nas Tabelas de IX a XI são mostradas as velocidades de arraste dos elétrons, v_e , no estado estacionário, para alguns valores do campo elétrico aplicado, para os semicondutores dopados tipo n : Nitreto de Alumínio (WZ), Nitreto de Gálio (WZ) e Nitreto de Índio (WZ), respectivamente. A primeira coluna se refere ao campo elétrico aplicado, a segunda é a velocidade de arraste dos elétrons, e a terceira é a velocidade de arraste dos elétrons sem levar em consideração o espalhamento por impurezas ionizadas. A última coluna é a diferença em percentual entre os valores da segunda e da terceira coluna. Nestas tabelas o campo elétrico aplicado é dado em kV/cm e a velocidade de arraste dos elétrons em $\times 10^7$ cm/s.

Tabela IX - Velocidade de arraste dos elétrons no Nitreto de Alumínio (WZ)

Campo	v_e (com impureza)	v_e (sem impureza)	Diferença (%)
50	0,67319	0,67335	0,024
100	0,96817	0,96829	0,012
150	1,15125	1,15134	0,008
200	1,29788	1,29795	0,005
250	1,43400	1,43406	0,004

Tabela X - Velocidade de arraste dos elétrons no Nitreto de Gálio (WZ)

Campo	v_e (com impureza)	v_e (sem impureza)	Diferença (%)
30	1,46843	1,46895	0,035
60	1,97125	1,97155	0,015
90	2,36859	2,36880	0,009
120	2,85544	2,85560	0,006

Tabela XI - Velocidade de arraste dos elétrons no Nitreto de Índio (WZ)

Campo	v_e (com impureza)	v_e (sem impureza)	Diferença (%)
5	1,18714	1,18791	0,065
15	2,18464	2,18514	0,023
30	2,94879	2,94907	0,009
45	3,74422	3,74442	0,005

Nas Tabelas de XII a XIV são mostradas as pseudotemperaturas dos elétrons, T_e^* , no estado estacionário, para alguns valores do campo elétrico aplicado, para os semicondutores dopados: Nitreto de Alumínio, Nitreto de Gálio e Nitreto de Índio, respectivamente. A primeira coluna se refere ao campo elétrico aplicado, a segunda é a pseudotemperatura dos elétrons, a terceira é a pseudotemperatura dos elétrons sem levar em conta o espalhamento por impurezas ionizadas. A última coluna é a diferença em percentual entre os valores da segunda e da terceira coluna. Nessas tabelas o campo elétrico aplicado é dado em kV/cm e a pseudotemperatura dos elétrons em Kelvin.

Tabela XII - Pseudotemperatura dos elétrons no Nitreto de Alumínio (WZ)

Campo	T_e^* (com impureza)	T_e^* (sem impureza)	Diferença (%)
50	348,934	348,945	0,003
100	426,710	426,724	0,003
150	512,642	512,657	0,003
200	611,067	611,083	0,003
250	730,502	730,519	0,002

Tabela XIII - Pseudotemperatura dos elétrons no Nitreto de Gálio (WZ)

Campo	T_e^* (com impureza)	T_e^* (sem impureza)	Diferença (%)
30	409,389	409,424	0,008
60	568,146	568,185	0,007
90	788,907	788,955	0,006
120	1208,39	1208,47	0,007

Tabela XIV - Pseudotemperatura dos elétrons no Nitreto de Índio (WZ)

Campo	T_e^* (com impureza)	T_e^* (sem impureza)	Diferença (%)
5	330,112	330,131	0,006
15	444,886	444,917	0,007
30	672,809	672,846	0,005
45	1118,05	1118,12	0,006

Podemos notar, então, pelas Tabelas de IX a XIV que a inclusão do espalhamento por impurezas ionizadas é irrelevante nos cálculos nas condições de temperaturas elevadas aqui estudadas. Apesar de nestas tabelas termos mostrado apenas o estado estacionário, nenhuma diferença significativa entre incluir ou não o espalhamento por impurezas ionizadas foi observada no estado transiente. É sabido que o espalhamento por impurezas ionizadas só é relevante em temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente (veja por exemplo referências [110] e [111]). No Capítulo 4 (Figura 3.13) mostraremos uma situação de baixa temperatura em que o espalhamento por impurezas ionizadas será relevante.

A Figura 3.14 mostra a mobilidade dos elétrons em função da concentração n de elétrons para um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm e uma temperatura do reservatório de 300 Kelvin, nos semicondutores dopados n-InN (WZ), n-GaN (WZ), n-AlN (WZ). Nela fizemos a concentração de impurezas ionizadas constante ($N_I = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Podemos notar a diminuição da mobilidade com o aumento da concentração de elétrons. Na faixa de concentração de portadores analisada ($1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{20}$) a mobilidade nestes três semicondutores sofre uma variação de cerca de 70 %.

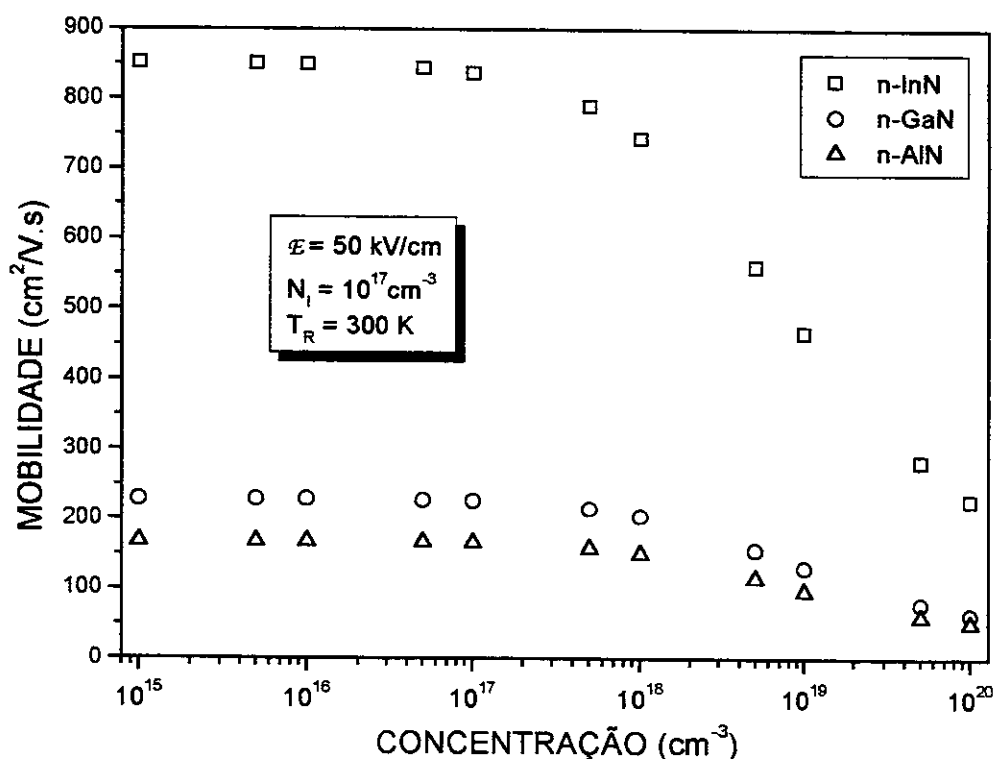


Figura 3.14- Mobilidade dos elétrons em função da concentração n de elétrons para os Nitretos: n-InN, n-GaN e n-AlN, com $N_I = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

As Figuras 3.15(a-c) mostram a variação da mobilidade com a concentração de impurezas ionizadas, N_I , para duas temperaturas do reservatório (200 e 300 K) com uma concentração fixa de elétrons de $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ nos semicondutores dopados n-InN (WZ), n-GaN (WZ), n-AlN (WZ). O campo elétrico aplicado foi de 1 kV/cm, que se encontra no regime ôhmico destes semicondutores. A menor mobilidade para uma temperatura mais elevada se deve ao fato de termos fônons mais excitados em temperaturas mais altas ocasionando um espalhamento mais efetivo entre portadores e fônons. A mobilidade nestes semicondutores varia com a concentração de impurezas cerca de 7% em 300 K e cerca de 16% em 200 K na faixa de impurezas ionizadas analisada: $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A maior variação da mobilidade com a concentração de impurezas ionizadas numa temperatura mais baixa (200 K) é uma decorrência do espalhamento por impurezas ionizadas ser mais efetivo que o espalhamento por fônons para temperaturas mais baixas, como veremos mais adiante no Capítulo 4 (Figura 3.13).

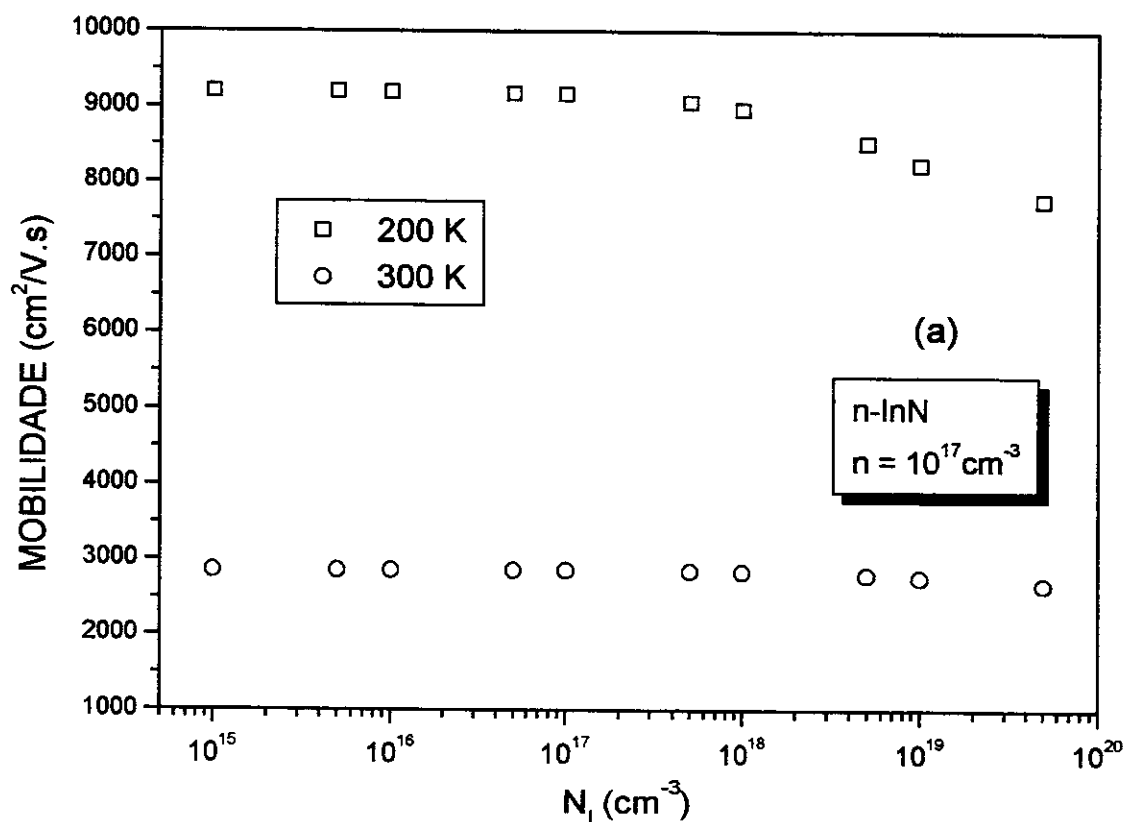


Figura 3.15a- Mobilidade dos elétrons em função da concentração de impurezas ionizadas para o n-InN, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

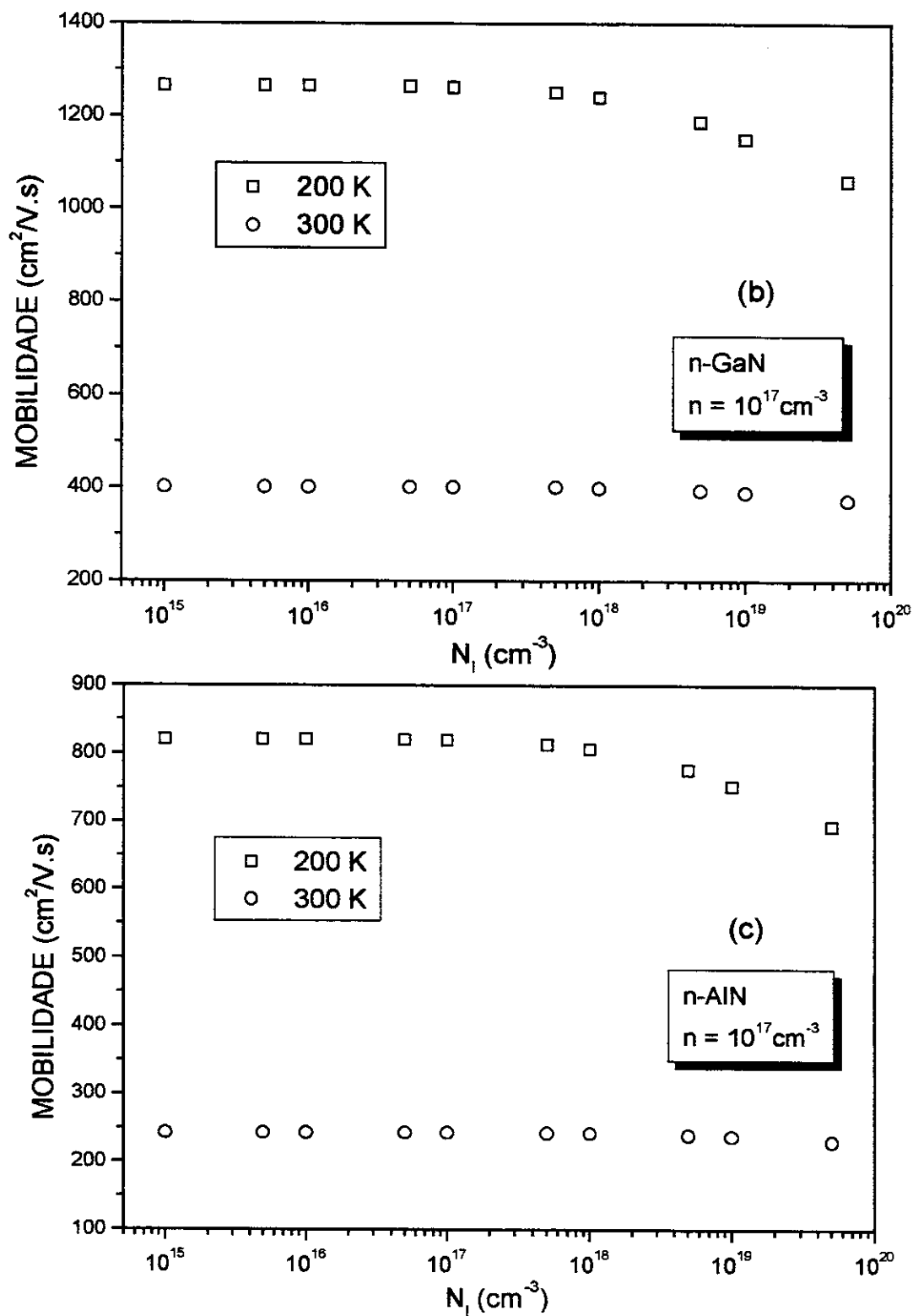


Figura 3.15- Mobilidade dos elétrons em função da concentração de impurezas ionizadas: (b) n-GaN e (c) n-AlN, com $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

3.3 A INFLUÊNCIA DO VALOR DA MASSA EFETIVA DOS PORTADORES NAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

Como já foi mencionado anteriormente, existe uma dificuldade no conhecimento preciso dos parâmetros dos semicondutores GaN, InN e AlN. Nesta seção analisamos os diferentes valores da velocidade de arraste dos portadores usando-se vários valores encontrados na literatura para a massa efetiva dos elétrons e buracos.

As Figuras de 3.16 a 3.18 mostram a evolução dinâmica da velocidade de arraste dos elétrons nos semicondutores n-GaN (WZ), n-GaN (ZB) e n-AlN (ZB) para um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm e com diversos valores adotados para a massa efetiva dos elétrons. A procedência do valor de cada massa efetiva utilizada para a resolução do sistema diferencial apresentado na equação 3.1(a-d) está na legenda das figuras. Nestas figuras a temperatura do reservatório foi mantida a 300 Kelvin e a concentração de portadores e de impurezas ionizadas utilizada foi de 10^{17} cm^{-3} . Podemos notar pelas Figuras de 3.16 a 3.18 que a contribuição da massa efetiva dos elétrons na velocidade de arraste dos portadores é muito significativa, proporcionando uma grande diferença no valor da velocidade dos elétrons.

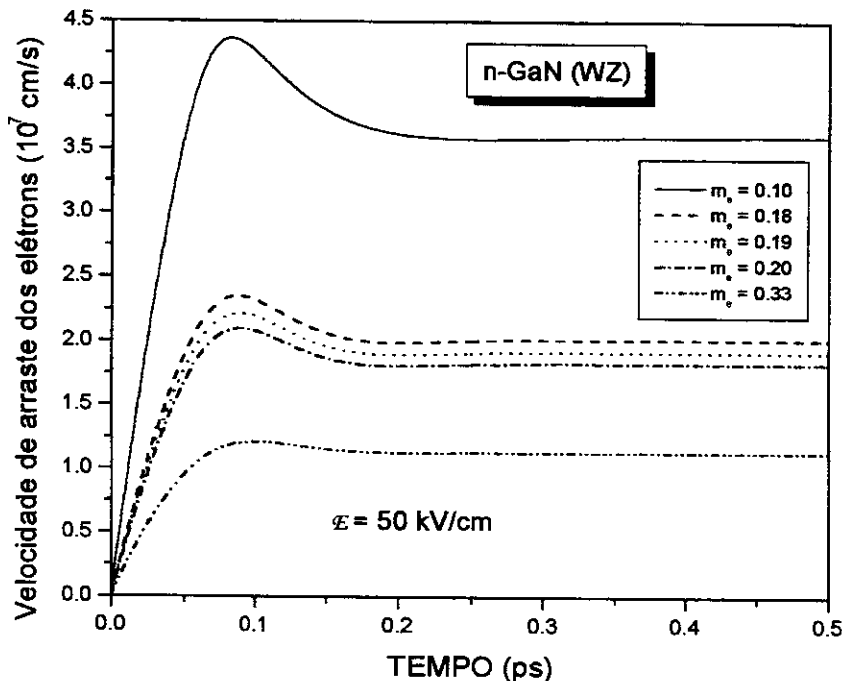


Figura 3.16- Evolução dinâmica da velocidade dos elétrons no n-GaN (WZ) para diversos valores da massa efetiva dos elétrons: $m_e = 0.10 m_0$, ref. [80]; $m_e = 0.18 m_0$, ref. [81]; $m_e = 0.19 m_0$, ref. [82]; $m_e = 0.20 m_0$, ref. [83]; $m_e = 0.33 m_0$, ref. [84].

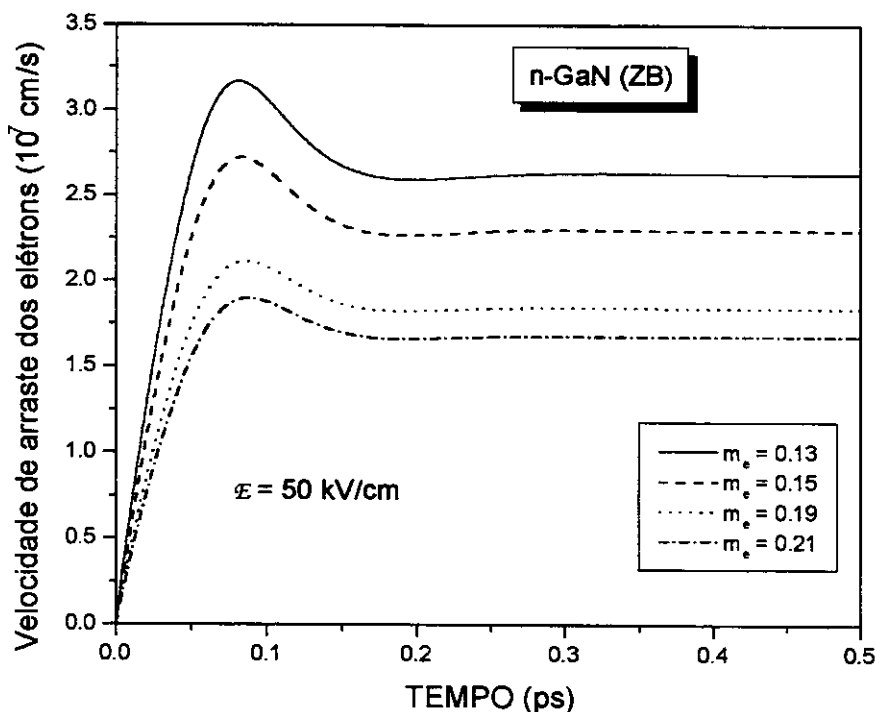


Figura 3.17- Evolução dinâmica da velocidade dos elétrons no n-GaN (ZB) para diversos valores da massa efetiva dos elétrons: $m_e = 0.13m_0$, Ref. [85]; $m_e = 0.15m_0$, Ref. [86]; $m_e = 0.19m_0$, Ref. [82]; $m_e = 0.21m_0$, Ref. [87].

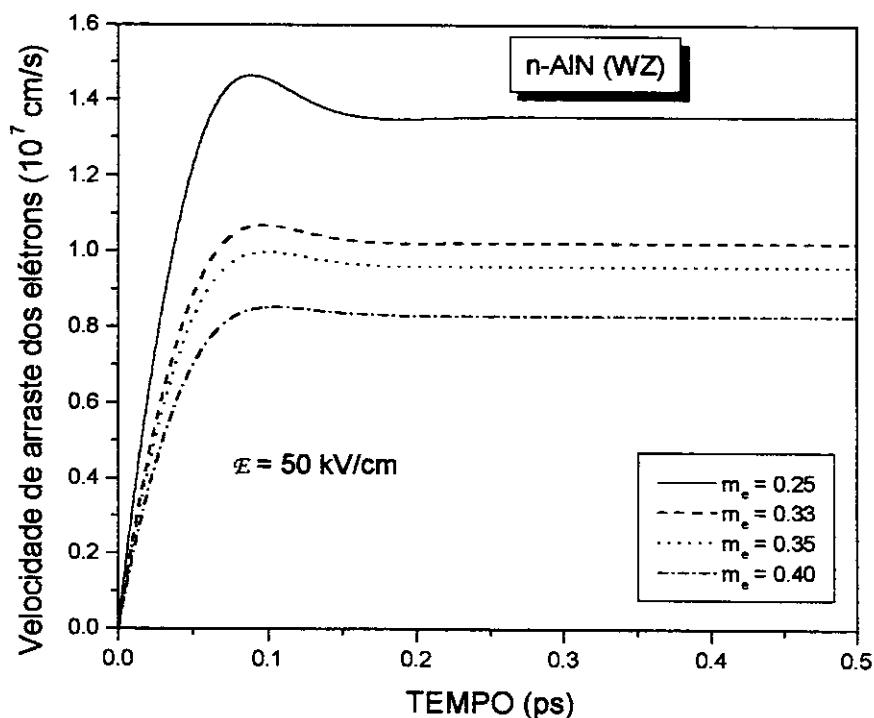


Figura 3.18- Evolução dinâmica da velocidade dos elétrons no n-GaN (ZB) para diversos valores da massa efetiva dos elétrons: $m_e = 0.25m_0$, Ref. [88]; $m_e = 0.33m_0$, Ref. [89]; $m_e = 0.35m_0$, Ref. [82]; $m_e = 0.40m_0$, Ref. [84].

Na Figura 3.16 notamos que a velocidade de arraste dos portadores no estado estacionário com a menor massa ($0,11m_0$) é cerca de 3 vezes o valor da velocidade de arraste com a maior massa ($0,33m_0$). Já nas Figuras 3.17 e 3.18 a velocidade de arraste dos portadores com a menor massa ($0,13m_0$ para n-GaN (ZB) e $0,25m_0$ para n-AlN (ZB)) é cerca de 1,6 vezes o valor da velocidade de arraste dos elétrons com a maior massa ($0,21m_0$ para n-GaN (ZB) e $0,40m_0$ para n-AlN (ZB)).

A Figura 3.19, logo abaixo, mostramos a velocidade estacionária dos elétrons em função das massas efetivas dos elétrons citadas nas referências das legendas das Figuras de 3.16 a 3.18 para um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm nos semicondutores: n-GaN (WZ), n-GaN (ZB) e n-AlN (WZ). Nesta figura a temperatura do reservatório foi mantida a 300 Kelvin e a concentração utilizada foi também de $n = N_T = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

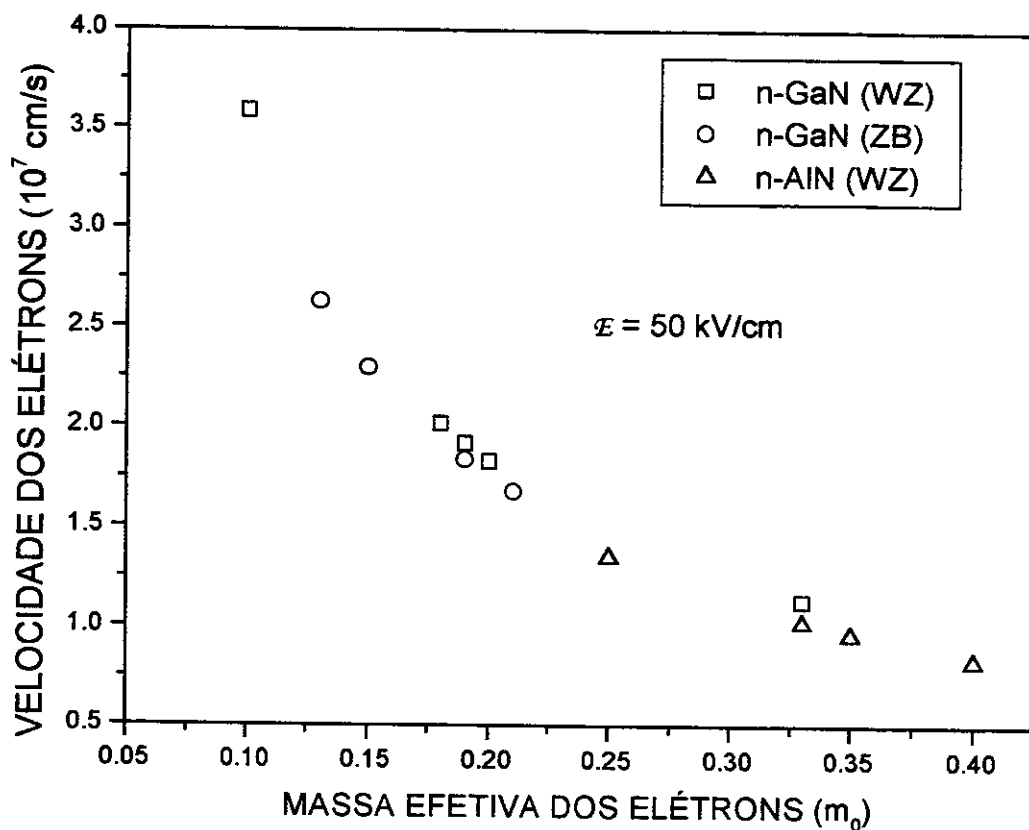


Figura 3.19- Velocidade estacionária dos elétrons em função de sua massa citada nas referências das legendas das Figs. de 3.16-3.18: n-GaN(WZ) $\square$, n-GaN(ZB) $\circ$, n-AlN(WZ) $\triangle$.

Passamos agora para a análise da velocidade de arraste dos buracos usando diferentes valores encontrados na literatura para a massa efetiva dos buracos. No caso de semicondutores dopados tipo *p* temos um análogo do sistema diferencial apresentado para os elétrons nas equações 3.1(a-d), a saber

$$\frac{d}{dt} E_h(t) = \frac{e}{m_h} \vec{E} \cdot \vec{P}_h(t) + J_{E_h}^{(2)}(t), \quad (3.20a)$$

$$\frac{d}{dt} E_{LO}(t) = J_{E_{LO}}^{(2)}(t) - \dot{E}_{LO,AN}(t), \quad (3.20b)$$

$$\frac{d}{dt} E_{TO}(t) = J_{E_{TO}}^{(2)}(t) - \dot{E}_{TO,AN}(t), \quad (3.20c)$$

$$\frac{d}{dt} E_{AC}(t) = J_{E_{AC}}^{(2)}(t) + \dot{E}_{LO,AN}(t) + \dot{E}_{TO,AN}(t) - \dot{E}_{AC,\text{def}}(t), \quad (3.20d)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{P}_h(t) = n_h V e \vec{E} + J_{P_h}^{(2)}(t) + J_I^{(2)}. \quad (3.20e)$$

Resolveremos então este sistema diferencial considerando diferentes valores para a massa efetiva dos buracos.

As Figuras 3.20 e 3.21 mostram a evolução dinâmica da velocidade de arraste dos buracos nos semicondutores p-GaN (WZ) e p-AlN (WZ) para um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm e com diversos valores adotados para a massa efetiva dos buracos. A procedência do valor de cada massa efetiva dos buracos utilizada está na legenda das figuras. Nestas figuras a temperatura do reservatório foi mantida a 300 Kelvin e a concentração de impurezas ionizadas e de portadores *p* utilizada foi de 10^{17} cm^{-3} . Podemos notar por estas figuras que a dependência da velocidade de arraste dos buracos com a massa efetiva dos buracos é muito significativa.

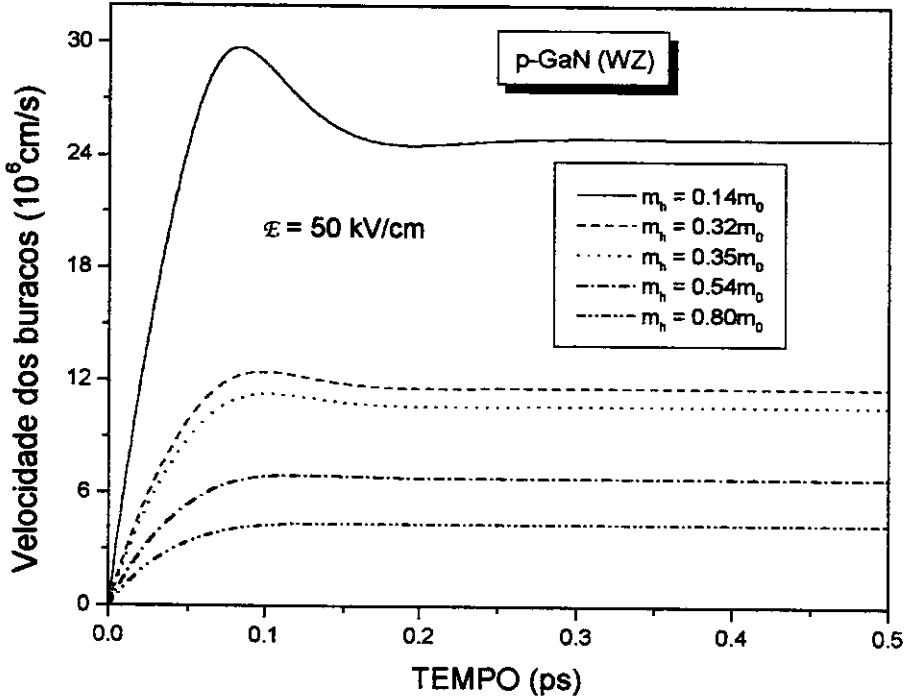


Figura 3.20- Evolução dinâmica da velocidade dos buracos no p-GaN (WZ) para diversos valores da massa dos buracos: $m_h = 0.14m_0$, ref. [81]; $m_h = 0.32m_0$, ref. [83]; $m_h = 0.35m_0$, ref. [82]; $m_h = 0.54m_0$, ref. [90]; $m_h = 0.80m_0$, ref. [91].

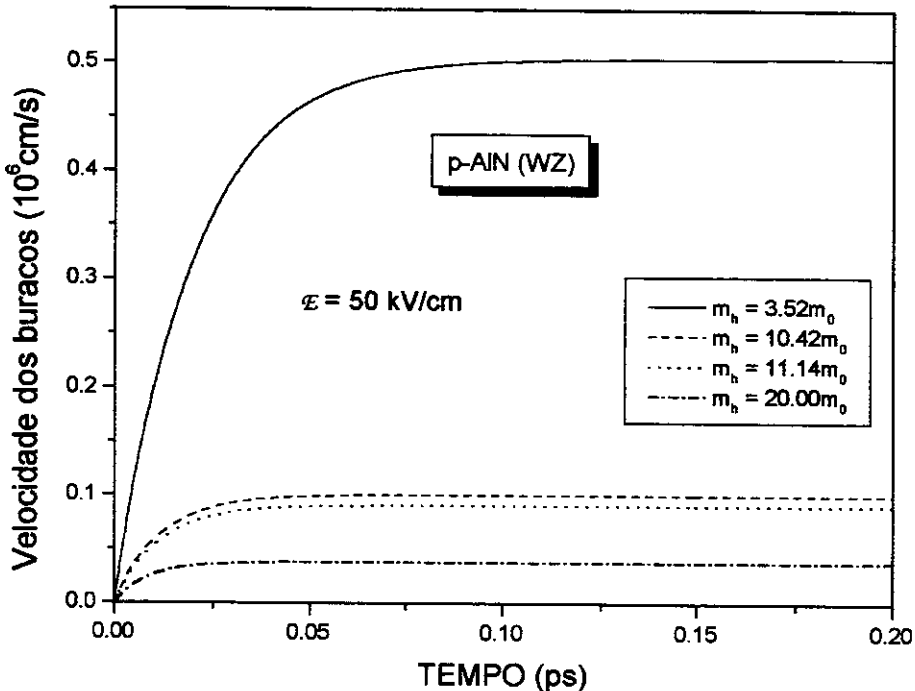


Figura 3.21- Evolução dinâmica da velocidade dos buracos no p-AlN (WZ) com um campo elétrico de 50 kV/cm para diversos valores da massa efetiva dos buracos: $m_h = 3.52m_0$, ref. [84]; $m_h = 10.42m_0$, ref. [88]; $m_h = 11.14m_0$, ref. [82]; $m_h = 20.00m_0$, ref. [89].

As Figuras 3.22 e 3.23 mostram a velocidade estacionária dos buracos em função de sua massa efetiva citada nas referências das legendas das Figuras 3.21 e 3.22 para um campo elétrico aplicado de 50 kV/cm nos semicondutores: p-GaN (WZ) e p-AlN (WZ). Nestas figuras a temperatura do reservatório foi mantida a 300 Kelvin e a concentração de portadores e de impurezas ionizadas utilizada foi de 10^{17} cm^{-3} .

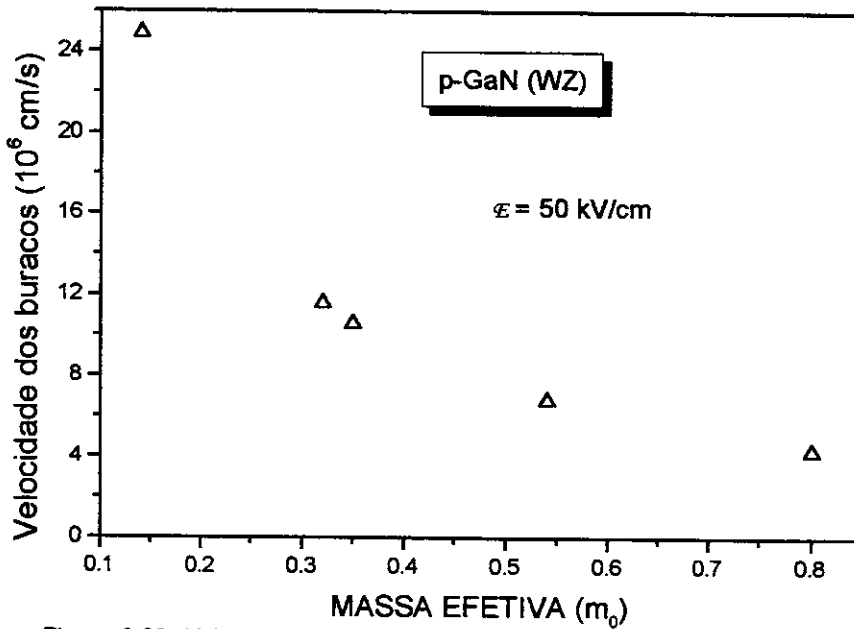


Figura 3.22- Velocidade estacionária dos buracos, no p-GaN (WZ), em função de sua massa efetiva citada na referência da legenda da Figura 3.20.

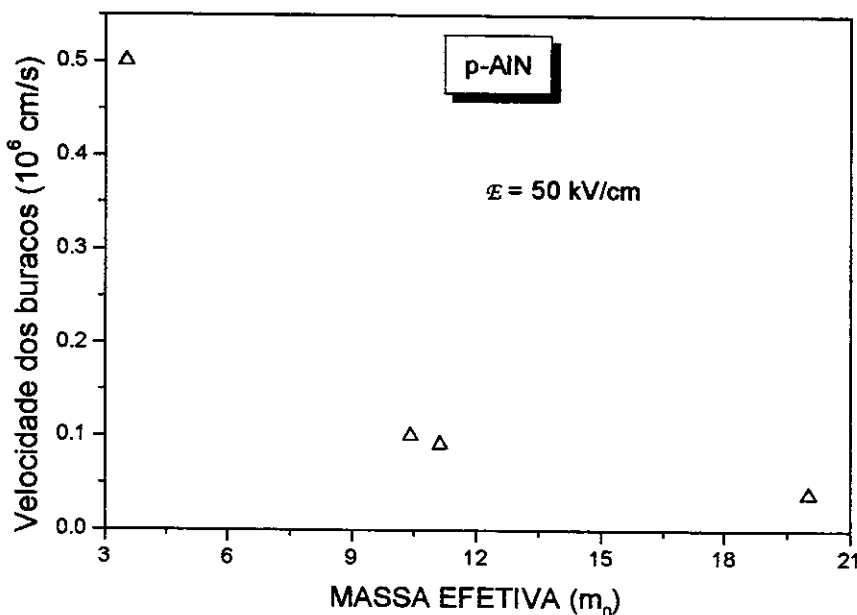


Figura 3.23- Velocidade estacionária dos buracos, no p-AlN (WZ), em função de sua massa efetiva citada na referência da legenda da Figura 3.21.

Resumo

Consideramos neste capítulo o plasma em semicondutor dopado, que está inicialmente em equilíbrio térmico com a rede. Introduzimos em nossas equações o espalhamento por impurezas ionizadas através de sua contribuição ao tempo de relaxação de momento, τ_1 , existente para o espalhamento de elétrons por impurezas ionizadas obtido seguindo a formulação de Brooks-Herring. A existência de um “overshoot” na evolução temporal da velocidade de deslocamento dos elétrons, $v_e(t)$ a partir de um determinado valor do campo elétrico foi evidenciada. Tal comportamento pode ser compreendido em vista dos jogos entre o tempo de relaxação da energia e do momento. Devemos salientar que no caso do semicondutor dopado inicialmente em equilíbrio o estado transiente se altera de maneira muito significativa em relação ao fotoinjetado. Esta alteração é devida às condições iniciais da pseudotemperatura dos portadores. Dos três semicondutores tipo-n analisados o mais promissor quanto a velocidade dos portadores é o Nitreto de Índio pela alta velocidade de arraste dos portadores alcançada em relação aos outros dois semicondutores. Em todos os três materiais foi percebido um regime ôhmico em campos inferiores a uns 5 kV/cm. O espalhamento por impurezas ionizadas na faixa de temperatura aqui estudada (temperatura ambiente) não traz nenhuma contribuição significativa. Notamos que a mobilidade diminui com o aumento da concentração de portadores e de impurezas ionizadas, sendo esta última mais relevante em temperaturas mais baixas. Verificamos também que a contribuição do valor da massa efetiva dos elétrons e buracos na velocidade de arraste dos mesmos é muito significativa. Veja também Anexos de 4 a 6.

Capítulo 4

Comparação com Resultados Teóricos e Experimentais

4.1 INTRODUÇÃO

Como já notamos, até o presente momento existe uma certa carência de resultados experimentais de propriedades ópticas e de transporte de compostos III-N com aplicação de campo elétrico, e assim, não podemos comparar com nossos resultados teóricos dos capítulos anteriores. Conseqüentemente a validação de tal teoria ficaria pendente, porém, podemos ter algumas indicações analisando o formalismo estatístico empregado neste trabalho quando aplicado à comparação com:

- i)* medidas experimentais em GaAs;
- ii)* resultados de cálculo com o método de Monte Carlo em GaN;
- iii)* medidas de mobilidades em campos fracos em GaN.

Fazemos isto neste Capítulo, encontrando boa concordância entre os nossos resultados com experimentos e com simulação de Monte Carlo.

4.2 COMPARAÇÃO COM RESULTADOS TEÓRICOS

Devemos salientar que devido à variação dos parâmetros do semiconductor de um cálculo teórico para outro (como, por exemplo, a massa dos portadores, constante dielétrica, etc.) devemos adaptar os parâmetros de nossas equações do sistema diferencial aos valores usados na simulação por estes autores, para podermos fazer uma comparação que seja compatível. Esta variação nos parâmetros no caso dos nitretos é um resultado das dificuldades no conhecimento preciso destes parâmetros, que dependem do crescimento dos cristais que é difícil de se controlar.

A Figura 4.1 mostra a evolução temporal do módulo da velocidade de deslocamento dos elétrons, $v_e(t)$, para um campo elétrico aplicado de 1 kV/cm no *n*-GaAs, com $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Nela fizemos uma comparação do nosso cálculo com um resultado teórico obtido por Ruch^[68] onde ele utilizou o *Método de Monte Carlo* em sua simulação. Nesta simulação Ruch considera os portadores com uma temperatura igual a da rede. Aqui a temperatura T_R do reservatório foi de 300 Kelvin. Observamos que as duas curvas possuem o mesmo comportamento no estado transiente e no estado estacionário o resultado de Ruch é cerca de 6 % maior que o nosso. No caso do estacionário o resultado calculado por nós é mais próximo do resultado experimental que o de Ruch, como será visto mais adiante na próxima seção.

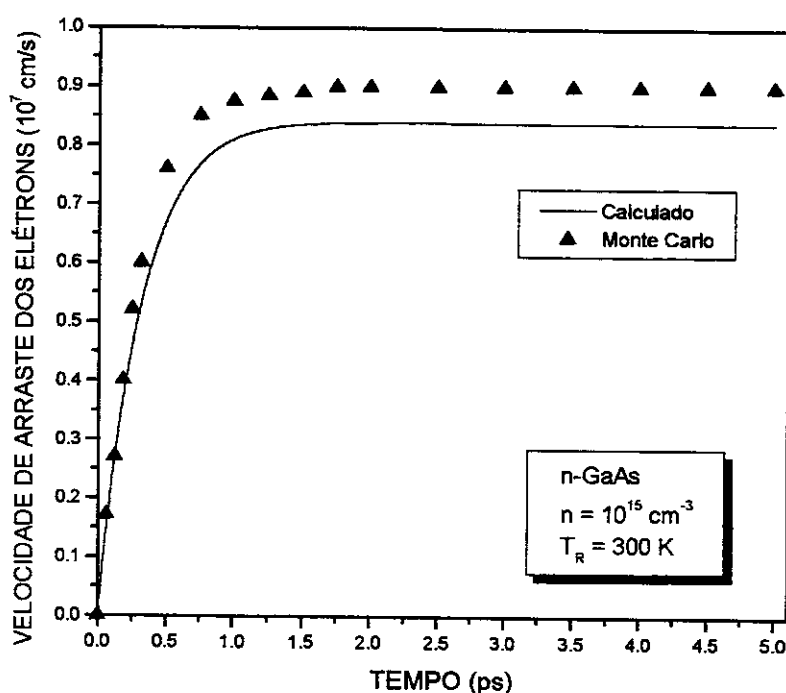


Figura 4.1- Evolução temporal da velocidade de deslocamento dos elétrons para um campo elétrico de 1 KV/cm e $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 4.2 mostra a pseudotemperatura estacionária dos elétrons, T_e^* , no *n-GaAs* comparada com um resultado teórico obtido por Hilsum^[69]. Hilsum determina a distribuição de portadores através de uma simulação de Monte Carlo e deduz a pseudotemperatura ajustando uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. A concentração eletrônica utilizada foi de $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e a temperatura da rede de 373 Kelvin. Notamos que o resultado por nós obtido apresenta uma boa concordância com a simulação realizada por Hilsum.

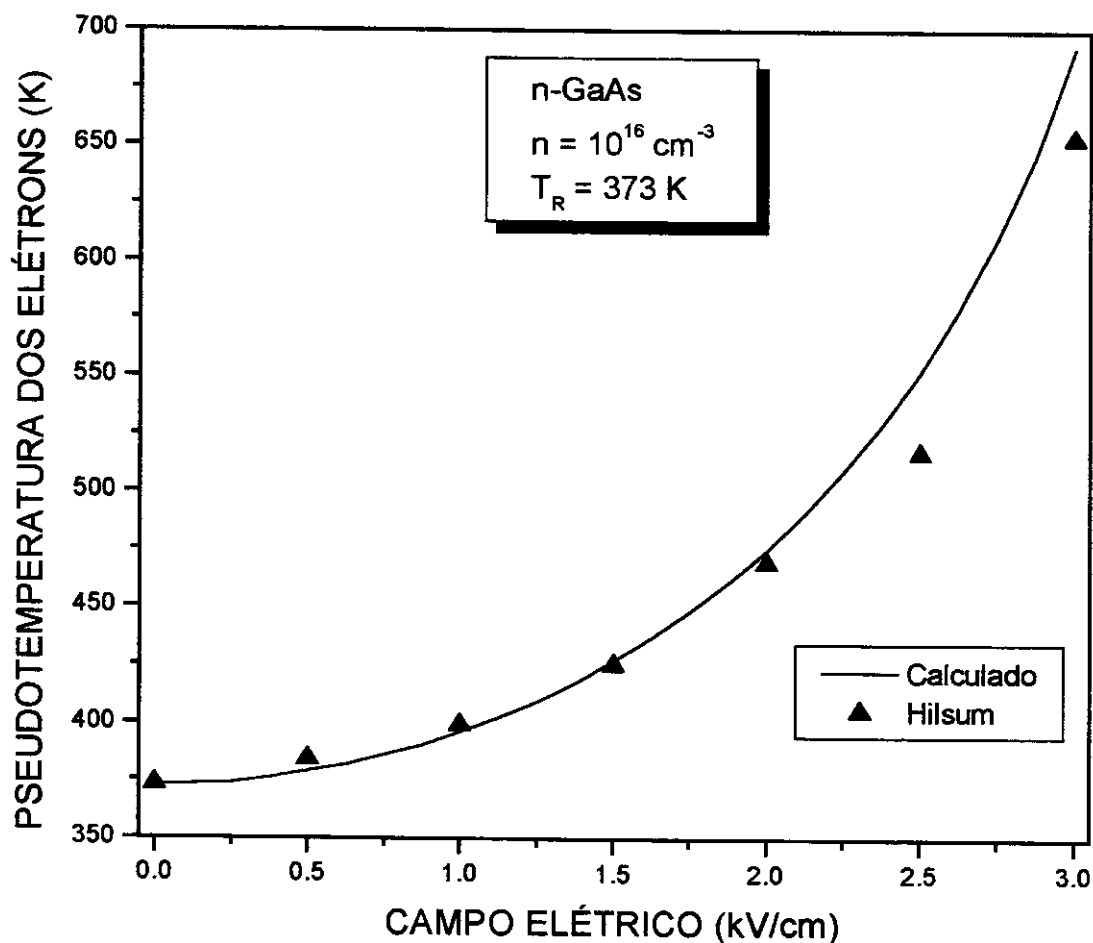


Figura 4.2- Pseudotemperatura estacionária dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para uma temperatura da rede de 373 K e uma concentração eletrônica de 10^{16} cm^{-3} .

A Figura 4.3 mostra a energia média, $Energia = 3k_B T_e^* / 2 + m_e v_e^2 / 2$, no estado estacionário em função do campo elétrico aplicado para o *n*-GaN, onde $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A comparação é feita com um resultado por Simulação de Monte Carlo obtido por Kolník^[70]. Aqui a temperatura da rede foi de 300 K. O acordo é bom, e começa a ter diferenças mais acentuadas para campos elétricos aplicados maiores que 80 kV/cm.

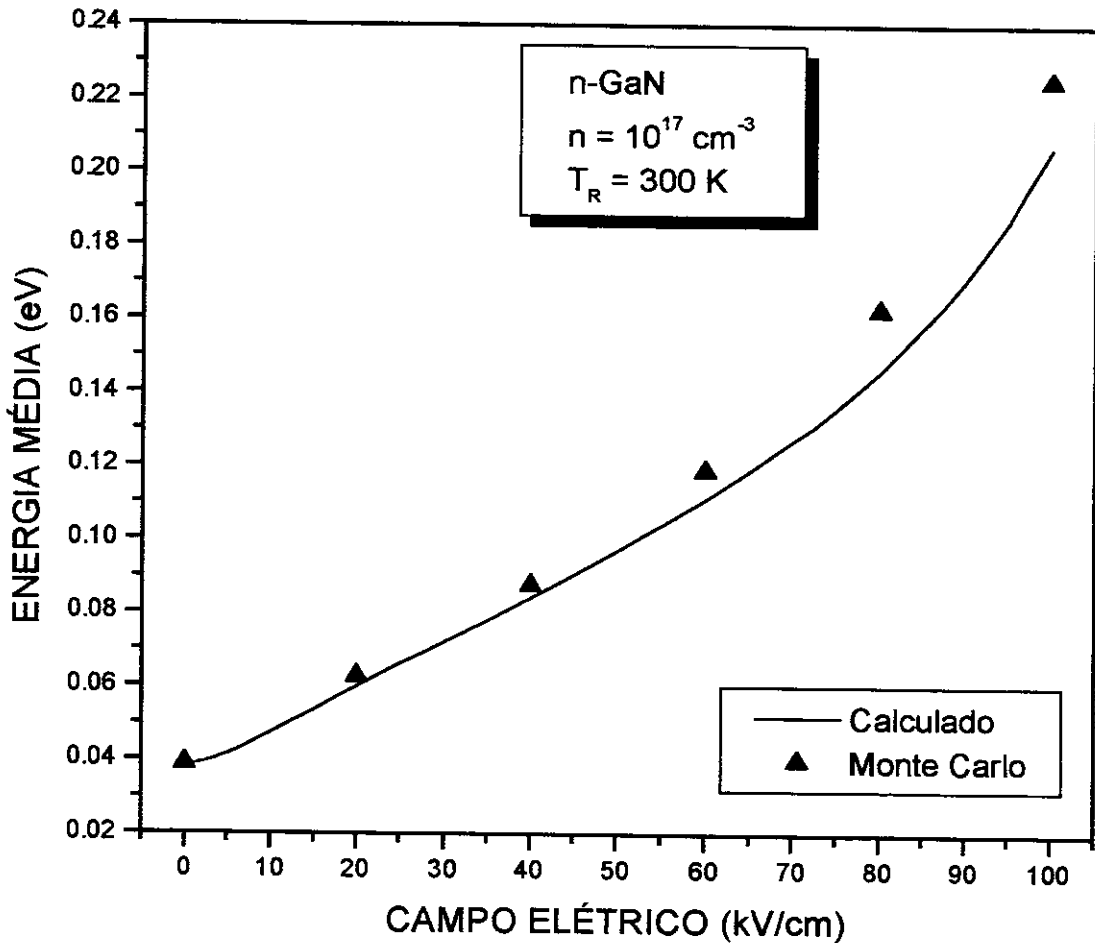


Figura 4.3- Energia média dos elétrons no estado estacionário em função do campo elétrico aplicado no *n*-GaN para uma temperatura da rede de 300 K e $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 4.4a mostra a velocidade de arraste dos elétrons, $v_e(t)$, em função da distância percorrida por eles no *n*-GaN na forma Zincoblenda para um campo elétrico aplicado de 30 kV/cm com uma temperatura da rede de 300 K e uma concentração de portadores de 10^{17} cm^{-3} . O eixo horizontal é expresso em termos do comprimento trafegado pelos portadores, e os valores aqui apresentados correspondem a um tempo transcorrido de 1 ps (para $0,2 \text{ } \mu\text{m}$). Esta distância é obtida pela integração da curva da velocidade *versus* tempo. Esta figura é importante para sabermos a partir de que dimensão do semiconductor o efeito do estado transiente será significativo. Notamos que a partir de $0,045 \text{ } \mu\text{m}$ a velocidade de arraste dos elétrons atinge o estado estacionário. Entendemos então que para dispositivos semicondutores de dimensão menor que este valor o efeito do estado transiente será importante. A comparação de nosso resultado é feita com um resultado por Simulação de Monte Carlo obtido por Foutz^[71], e pela figura podemos ver que o acordo é excelente.

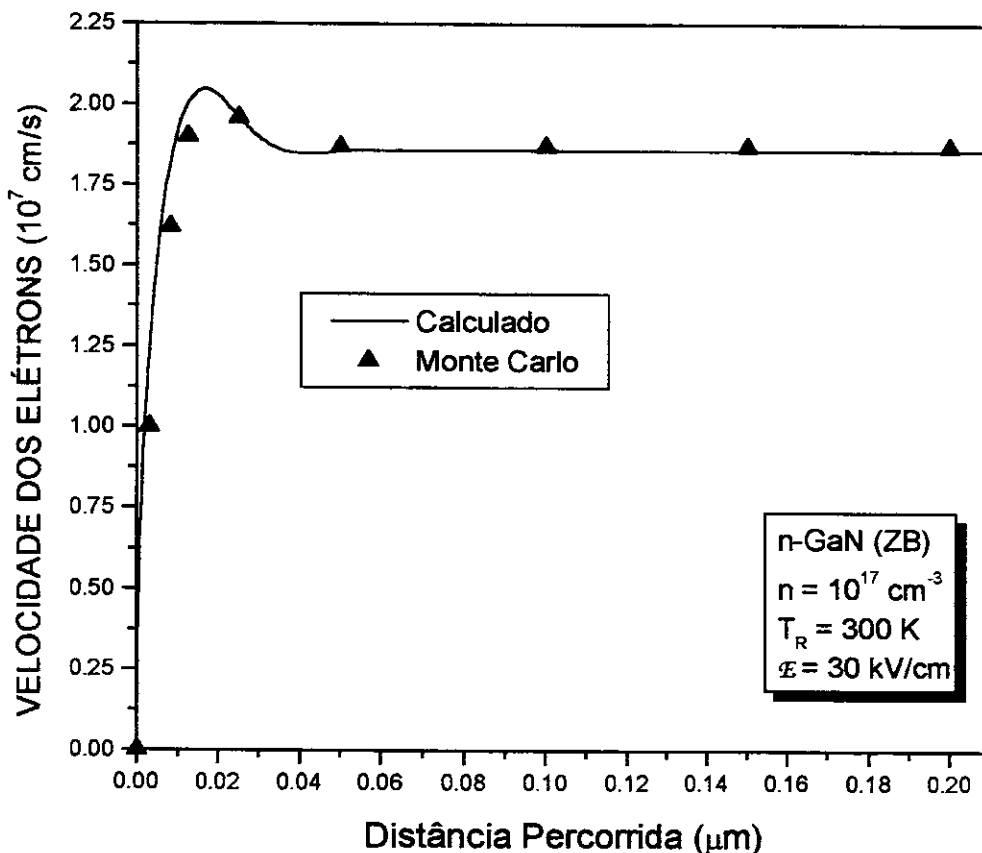


Figura 4.4a- Velocidade estacionária dos elétrons em função da distância percorrida para um campo elétrico aplicado de 30 kV/cm para uma temperatura da rede de 300 K e $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

A Figura 4.4b mostra a velocidade de arraste dos elétrons em função da distância percorrida por eles no n-GaN na forma Wurtzita para um campo elétrico aplicado de 60 kV/cm, com uma temperatura da rede de 300 K e uma concentração de portadores de 10^{17} cm^{-3} . Notamos que a velocidade de arraste dos elétrons atinge o estado estacionário em uma distância percorrida de cerca de $0,06 \mu\text{m}$. O resultado por Simulação de Monte Carlo, o qual comparamos com o nosso, foi realizado por Foutz^[71], sendo o acordo bastante satisfatório.

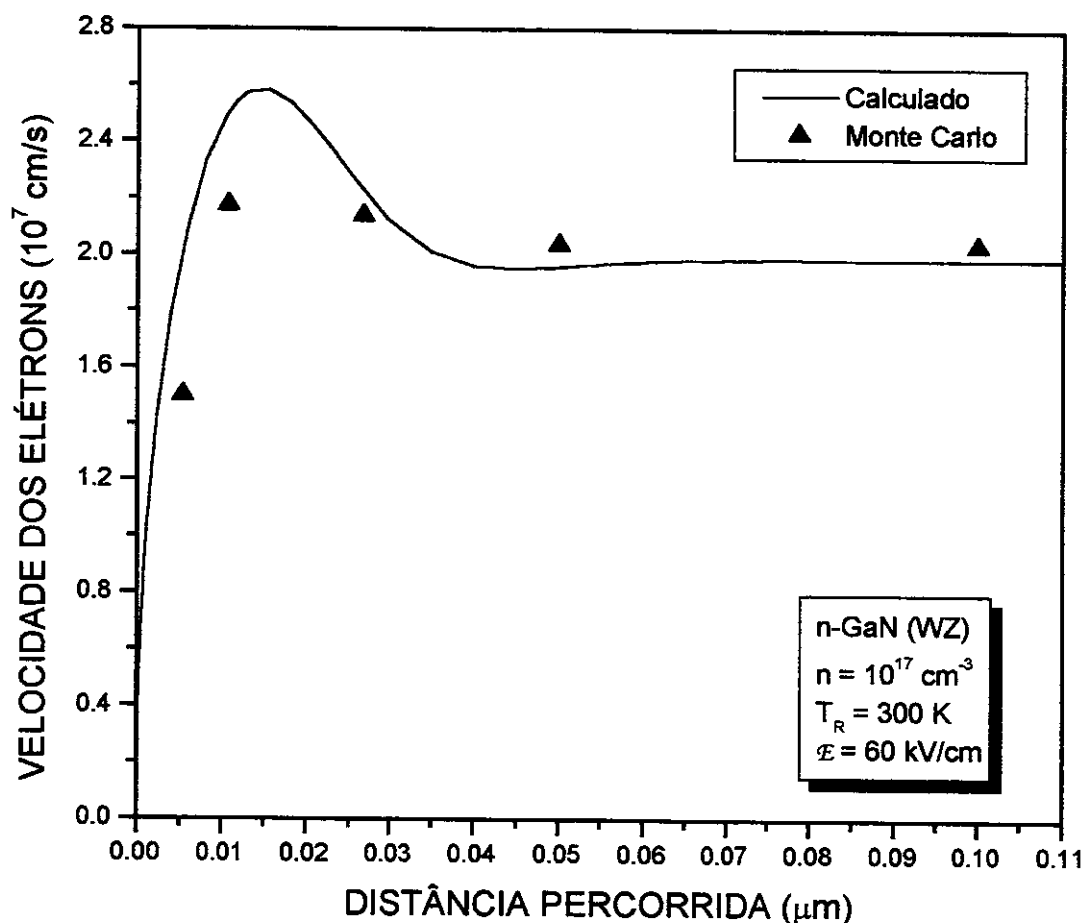


Figura 4.4b-Velocidade estacionária dos elétrons em função da distância percorrida para um campo elétrico aplicado de 60 kV/cm para uma temperatura da rede de 300 K e $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

A Figuras 4.5(a-d) apresentam a velocidade de arraste estacionária dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para uma temperatura da rede de 300, 400, 500, e 600 Kelvin, respectivamente. O semiconductor é o *n*-GaN, onde $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nosso resultado é comparado com uma *Simulação de Monte Carlo* realizada por Mansour^[72], havendo muito boa concordância (diferenças de no máximo ou na ordem de 8 %). Nós podemos notar que, para um dado valor do campo elétrico, a velocidade de arraste dos portadores diminui com o aumento da temperatura do reservatório. Isto era esperado: a relaxação do excesso de energia do equilíbrio do sistema para o reservatório é menos efetiva o que aumenta os níveis de excitação dos fônons ópticos e portadores aumentando então suas pseudotemperaturas e conseqüentemente decrescendo a velocidade de arraste dos portadores.

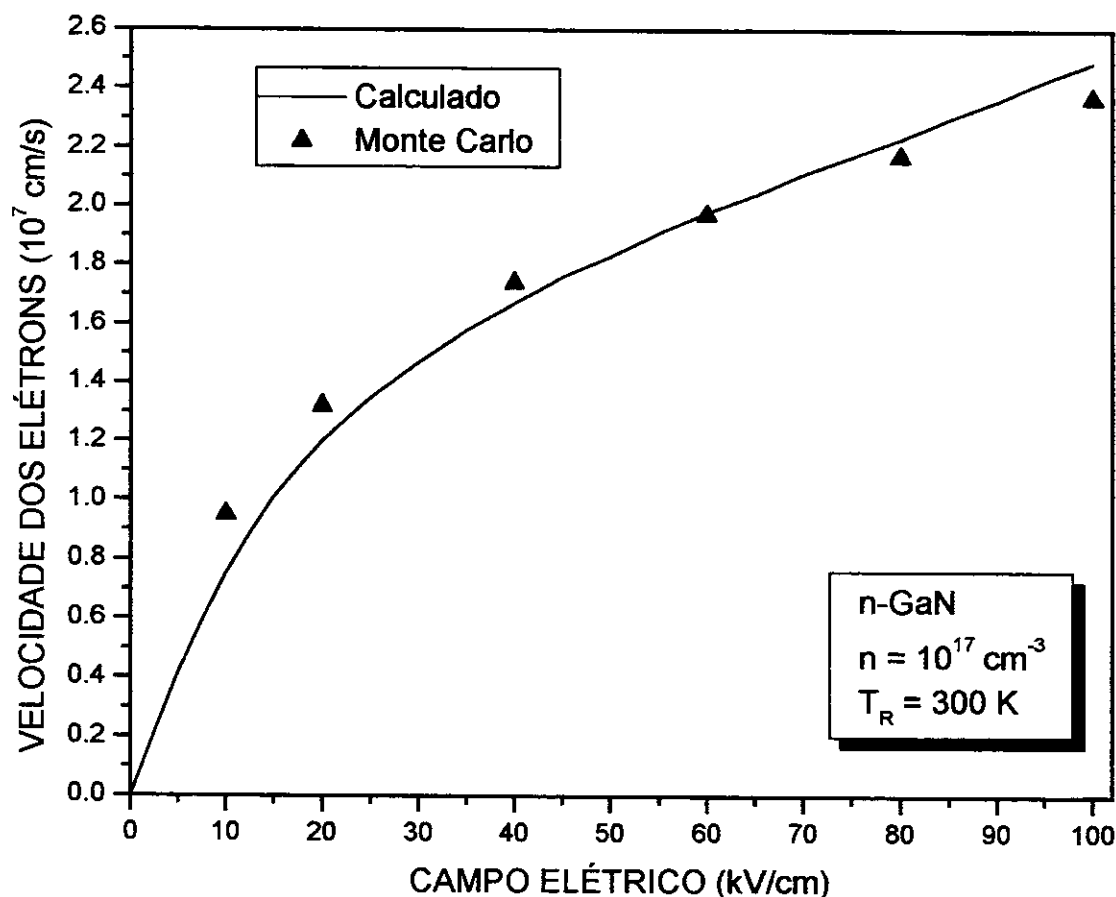


Figura 4.5a-Velocidade de arraste dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para uma temperatura da rede de 300 K e $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

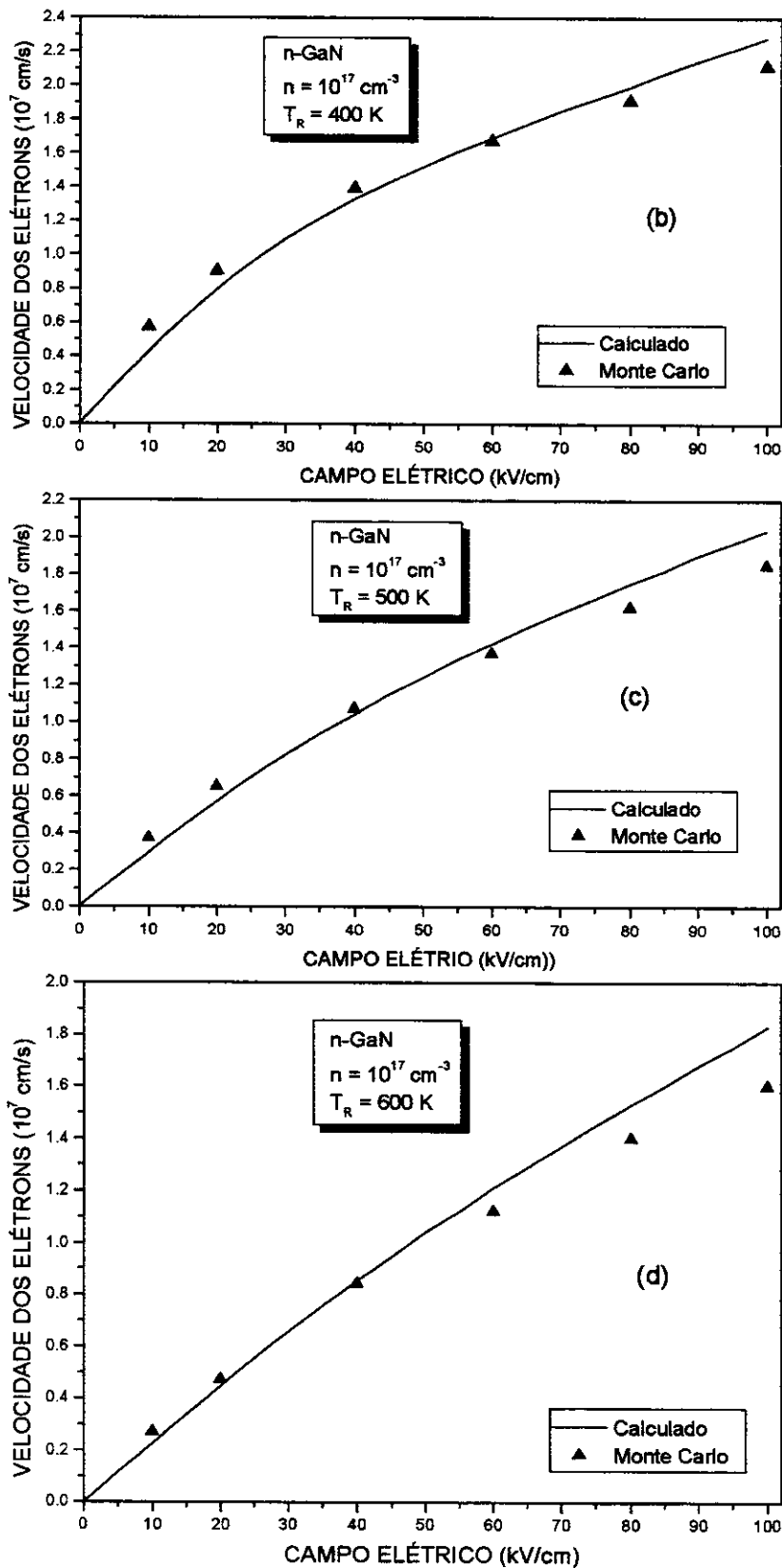


Figura 4.5-Velocidade de arraste dos elétrons em função do campo elétrico aplicado para temperatura da rede de (b) 400 K, (c) 500 K e (d) 600 K.

Notamos então pelas Figuras mostradas nesta seção, que os resultados obtidos nesta tese através da teoria cinética de um formalismo de ensembles de não equilíbrio apresentam uma boa concordância com outros resultados teóricos obtidos pelo método de simulação de Monte Carlo, valendo salientar que no nosso formalismo obtemos resultados analíticos que permitem a clara compreensão dos processos físicos envolvidos e, importante, ver quais são os efeitos e parâmetros que influenciam os resultados.

4.3 COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Como dito, a comparação dos resultados teóricos no estado transiente mostrados no capítulo anterior com resultados experimentais torna-se difícil devido a escassez de experimentos realizados com resolução temporal em campo elétrico. Existe, porém, no estado estacionário, alguns resultados experimentais para o Arseneto de Gálio que podem ser comparados com os calculados neste trabalho. Na comparação com resultados experimentais utilizamos em toda esta seção os parâmetros do GaAs mostrados na Tabela XV.

Tabela XV - Parâmetros característicos do Arseneto de Gálio

Parâmetro		Valor
Massa efetiva do elétron ^a	m_e	$0,067m_0$
Massa efetiva do buraco ^b	m_h	$0,5m_0$
Energia de Gap (300 K) ^c	E_G	1,42 eV
Energia dos fônons ópticos longitudinais ^a	$\hbar\omega_{LO}$	37 meV
Energia dos fônons ópticos transversais ^a	$\hbar\omega_{TO}$	34 meV
Constante dielétrica óptica ^d	ϵ_∞	10,91
Constante dielétrica estática ^d	ϵ_0	12,91
Constante de acoplamento de Fröhlich ^d	α_e	0,10
Constante de acoplamento de Fröhlich ^d	α_h	0,27
Constante de deformação óptica ^c	D	$6,5 \times 10^8$ eV/cm
Volume da célula ^d	V_C	$1,8 \times 10^{-22}$ cm ³
Densidade ^c	ρ	5,31 g/cm ³

^aJ.D. Dow and D. Redfield, Phys. Rev. B 5, 594 (1972); ^bR. Banerjee and Y.P. Varshni, Can. J. Phys. 47, 451 (1969); ^cC. Jacoboni and L. Reggiani, Advances in Physics 28, 493 (1979); ^dB.R. Nag, *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Vol. 11, p. 372, Springer-Verlag (1980).

Na Figura 4.6 consideramos o caso do GaAs dopado tipo n , obtendo a dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons com o campo elétrico. Nosso resultado é comparado com um resultado experimental obtido por Ruch^[73] a uma temperatura da rede de 300 Kelvin. Na Figura 4.6 verificamos um comportamento ôhmico tanto na curva teórica quanto experimental para campos inferiores a 2,5 kV/cm. O decréscimo na velocidade de deslocamento na curva experimental para campos superiores a 3 kV/cm, se deve a excitação de elétrons do vale central para vales superiores onde a sua massa efetiva é maior, provocando uma diminuição da corrente. Tal comportamento não pode ser verificado por nós pelo fato de não termos considerado uma estrutura de multivales em nossos cálculos, o que pode ser feito e será considerado num futuro próximo. Nesta figura tanto o resultado teórico obtido por nós quanto o experimental refere-se a uma amostra de n -GaAs com concentração $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

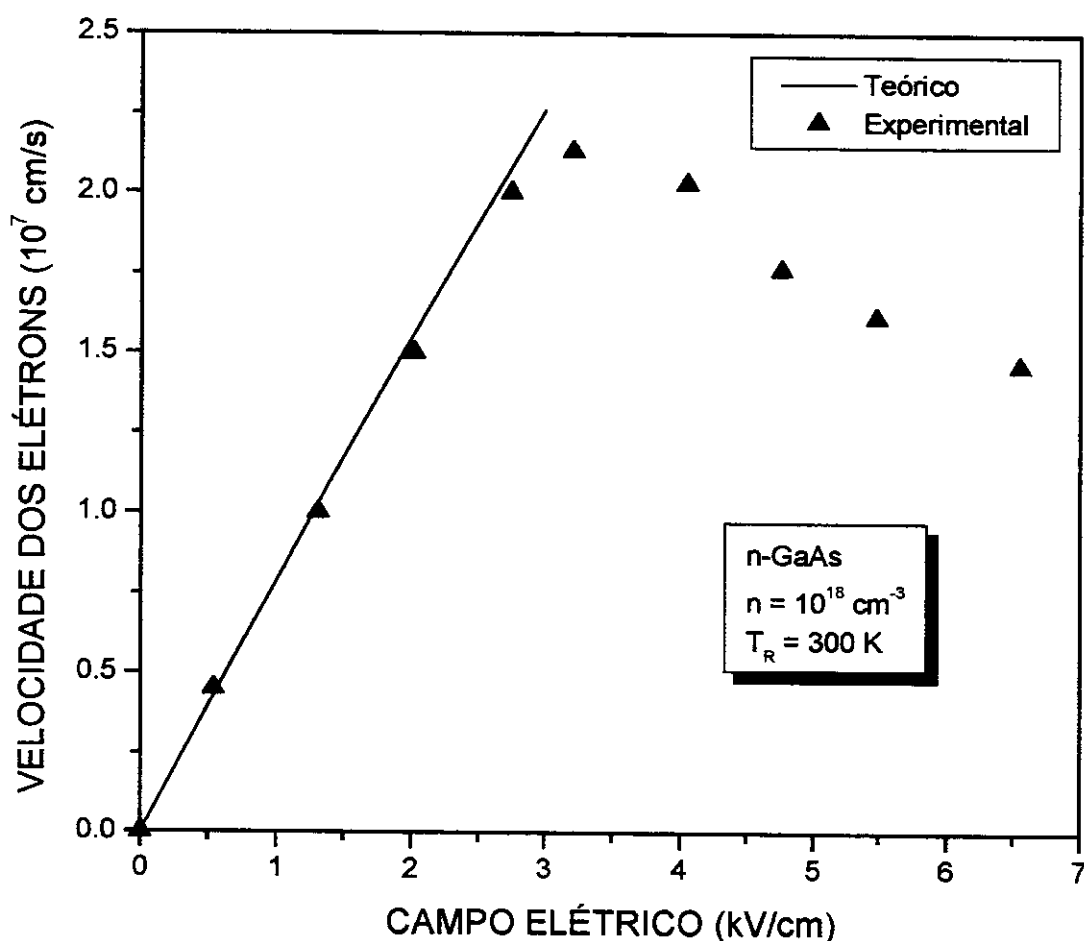


Figura 4.6- Dependência da velocidade de arraste estacionária dos elétrons com o campo elétrico com concentração $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $T_R = 300 \text{ K}$.

Consideramos agora o caso do GaAs dopado tipo n e tipo p , analisando o efeito da variação da temperatura da rede na mobilidade e no tempo de relaxação de momento dos portadores. As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam, respectivamente, as mobilidades de elétrons e buracos em função da temperatura da rede para campos baixos (regime ôhmico) e sua comparação com resultados experimentais relatados nas referências dadas nas legendas das figuras. Para a mobilidade dos elétrons vemos que a concordância entre nossa teoria e o experimento é boa entre 250 e 600 Kelvin enquanto que para a mobilidade dos buracos existe um razoável acordo entre 300 e 450 Kelvin. A maior discrepância que surge em temperaturas mais elevadas deve ser uma consequência de termos usado nos cálculos um único tempo de relaxação para os processos anarmônicos, os quais se tornam importantes em altas temperaturas.

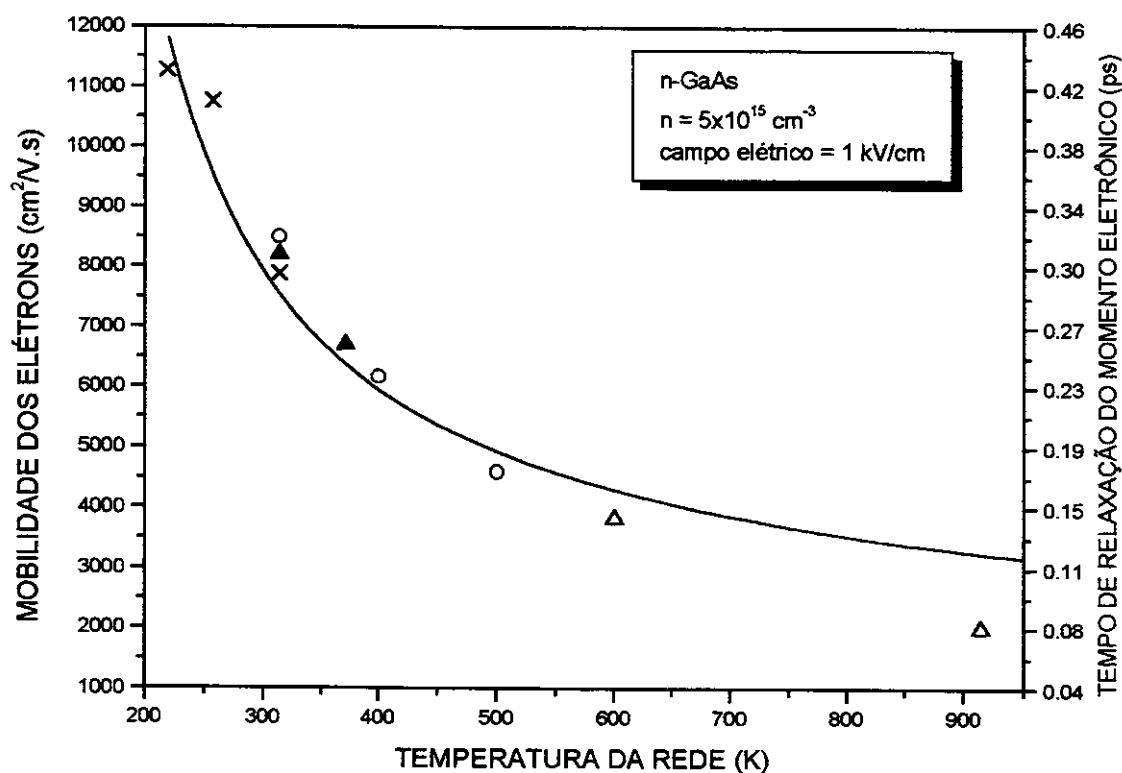


Figura 4.7- Dependência da mobilidade dos elétrons com a temperatura da rede. A curva sólida é a calculada. Resultados experimentais: ▲ ref. [74]; × ref. [75]; O, Δ ref. [76].

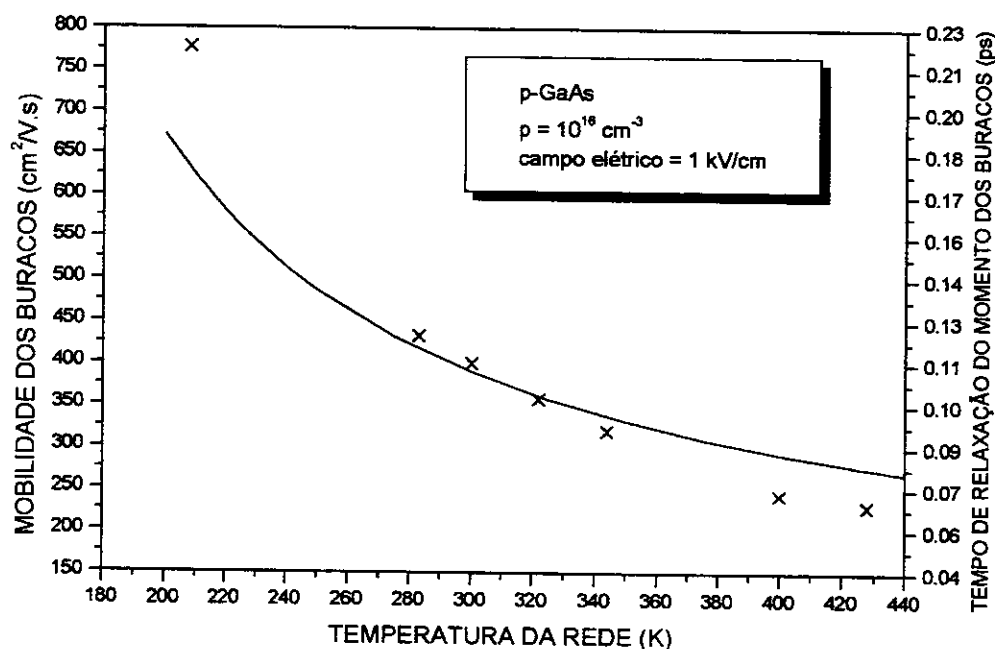


Figura 4.8- Dependência da mobilidade dos buracos com a temperatura da rede. A curva sólida é a calculada. Resultado experimental: x ref. [77].

Na Figura 4.9 é mostrado o gráfico da velocidade estacionária dos buracos em função do campo elétrico aplicado para duas diferentes temperaturas da rede (469 e 300 Kelvin) no GaAs dopado tipo p com $p = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Temos nele uma razoável concordância entre os nossos resultados calculados e os experimentais^[78]. Nesta experiência a barra de erro ficou dentro de 15 %. Notamos novamente que para uma temperatura mais elevada (469 Kelvin) a discrepância entre o nosso resultado teórico e o experimental é maior que para a temperatura mais baixa (300 K).

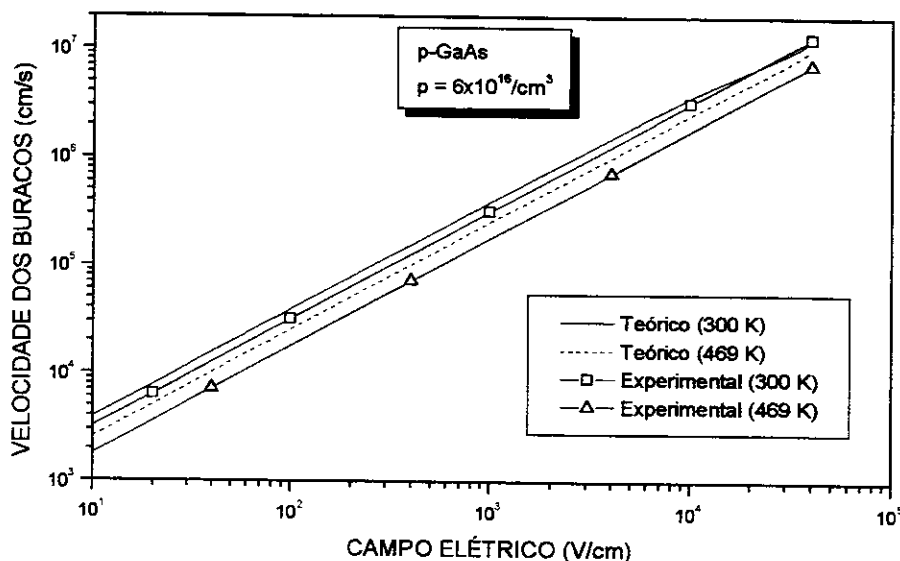


Figura 4.9- Dependência da velocidade dos buracos com o campo elétrico para duas temperaturas da rede. Resultado experimental: ref. [78].

A Figura 4.10 apresenta a velocidade estacionária dos elétrons em função da temperatura da rede para um campo elétrico aplicado de 2 kV/cm no GaAs dopado tipo n com $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Nela podemos perceber que a concordância entre nosso resultado teórico e o experimental^[73] é razoavelmente boa.

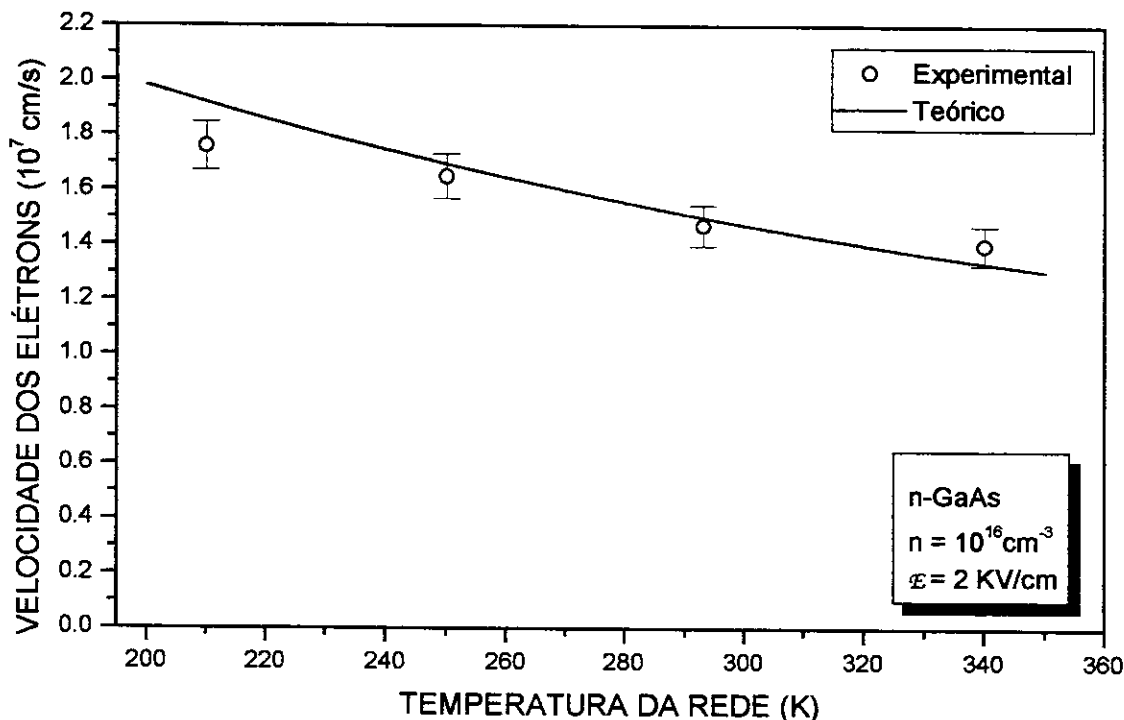


Figura 4.10- Dependência da velocidade dos elétrons com a temperatura da rede. A curva sólida é a calculada. Resultado experimental: ref. [73].

Consideramos aqui propriedades elétricas do semiconductor GaN na sua dependência com a temperatura da rede, em particular resultados apresentados por J. Fernandez et al.^[79], onde a concentração de portadores e a mobilidade são medidas como função da temperatura em amostras de InN e GaN intrínsecos e na estrutura zincoblenda, assim como GaN dopado com Si. Observa-se uma condutividade metálica tipo n nas amostras de InN, enquanto aquela de tipo p foi observada em GaN intrínseco. Com o conhecimento da dependência da concentração de portadores com a temperatura foi determinada a importante informação de qual é a energia de ativação dos níveis aceitadores e doadores.

Concentramos a atenção aqui no caso do GaN (ZB) intrínseco. No experimento descrito em [79] é medida a concentração de portadores por efeito Hall, o que é mostrado na Figura 4.11, havendo um nível de tipo aceitador, com o qual a concentração se refere a buracos.

Esta concentração cresce de $\sim 4.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ a 100 K para $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a 350 K. A partir das concentrações na região ao redor da temperatura ambiente foi determinada uma energia de ativação $E_A = 166 \text{ meV}$ para o aceitador envolvido, cuja concentração é estimada em algo da ordem de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para esta amostra nominalmente não dopada.

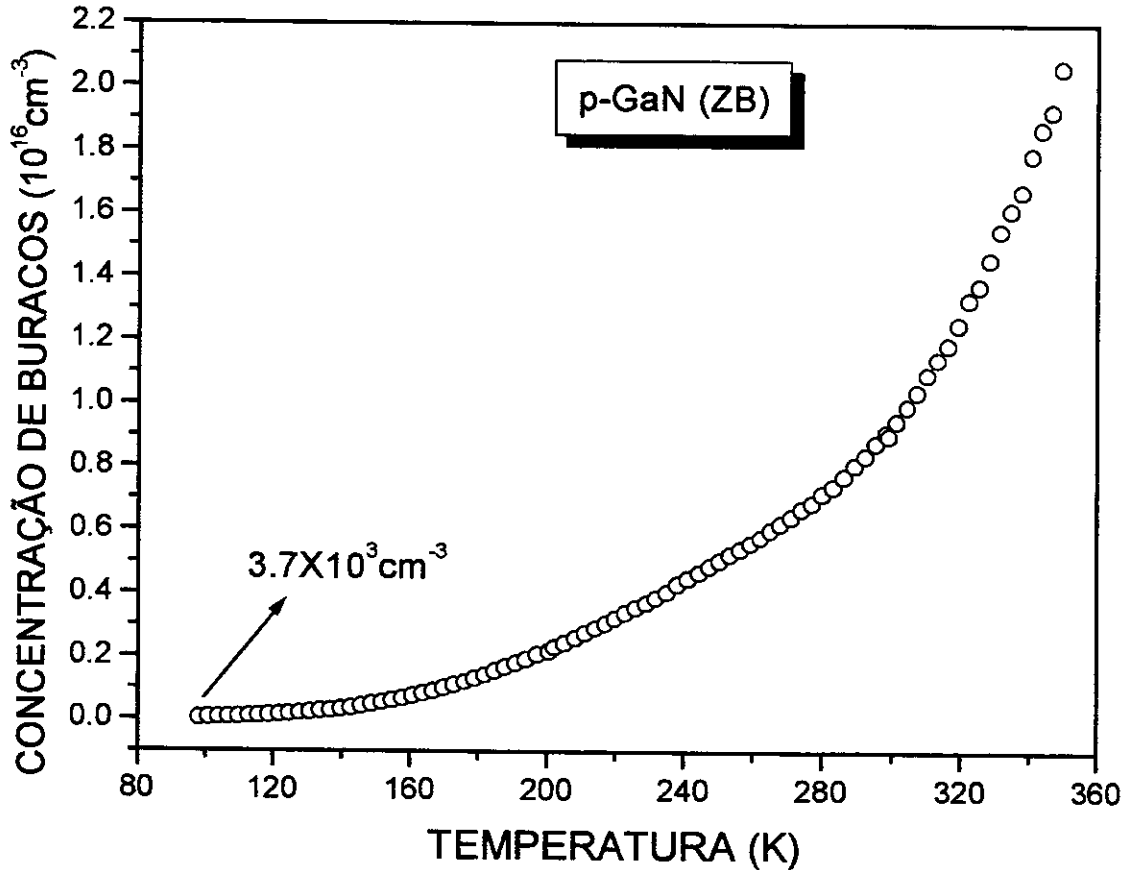


Figura 4.11- Concentração de buracos como função da temperatura; os dados experimentais são da ref. [79].

No experimento descrito em [79] a mobilidade vai inicialmente crescendo com a temperatura até aproximadamente $T \sim 120 \text{ K}$, quando vale uns $1240 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Para temperaturas maiores vai decrescendo, quase uma ordem de magnitude quando se chega a temperatura ambiente. As características desta curva sugerem que a baixas temperaturas ($< 120 \text{ K}$) a mobilidade é limitada pelas colisões com fônons. Iremos analisar a questão em termos da teoria dos Capítulos anteriores.

Como mostrado a mobilidade segue uma regra de Mathiessen no que se refere às contribuições dos diferentes processos de colisão [vide Equações (2.7) e (2.8)]. Repetimos então os cálculos realizados previamente (apresentado nas Figuras 2.8 e 2.9), especificados para este caso, isto é, para campos muito baixos mas com diferentes temperaturas da rede, e para as concentrações de portadores livres usamos os valores dados a partir dos resultados experimentais e mostrados na Figura 4.11. A concentração de impurezas ionizadas é de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

O resultado teórico comparado com o experimental é mostrado na Figura 4.12. Podemos ver por esta figura uma boa concordância qualitativa e semiquantitativa entre o nosso resultado teórico e o experimental obtido por J. Fernandez et al.^[79].

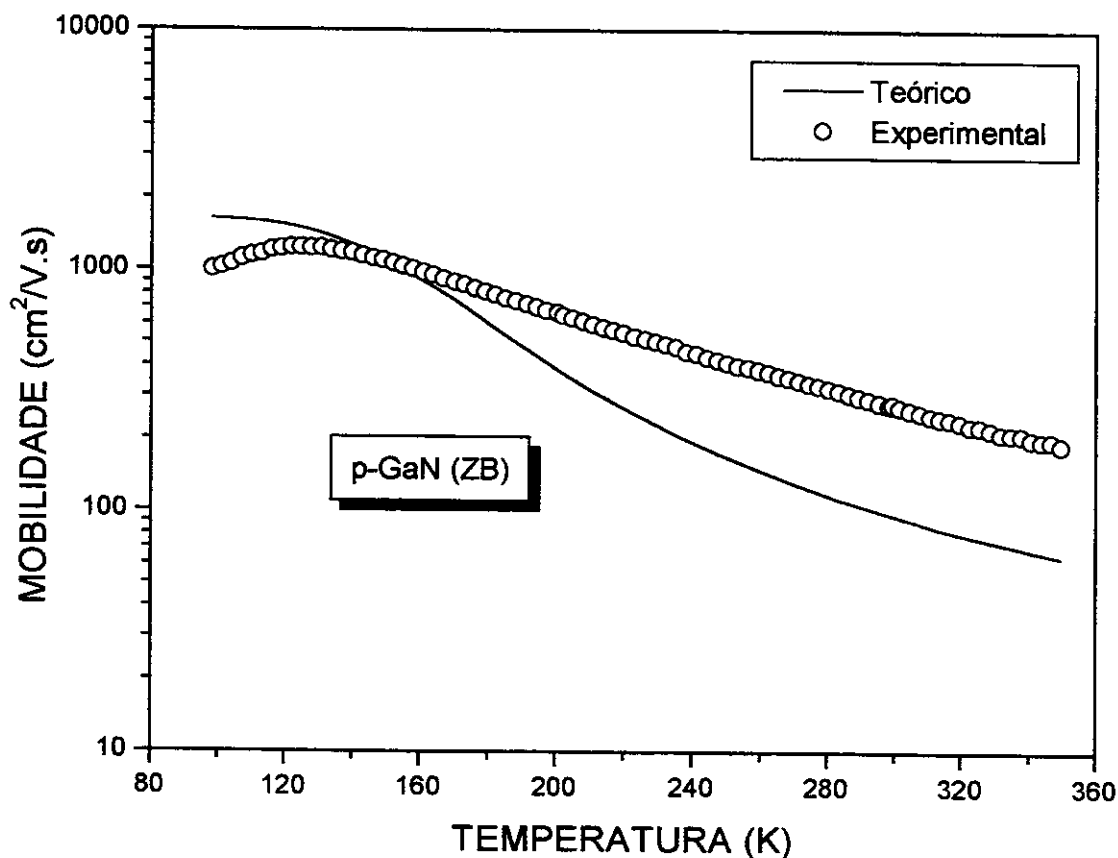


Figura 4.12- Mobilidade dos buracos como função da temperatura; os dados experimentais foram obtidos da ref. [79].

Olhando a Figura 4.13, logo a seguir, fica confirmado, pela análise das diferentes contribuições à mobilidade que, de fato, há predominância de colisões por impurezas ionizadas na determinação da mobilidade em baixas temperaturas (quando populações de fônons são pequenas),

enquanto que para $T > 100\text{K}$ os processos de colisão com fônons – basicamente os LO nestes semicondutores polares intrínsecos – passam a controlar a mobilidade. Devido a sua pequena contribuição à mobilidade dos portadores não apresentamos na Figura 4.13 a mobilidade proveniente da interação deformação óptica, apesar desta ter sido incluída nos cálculos.

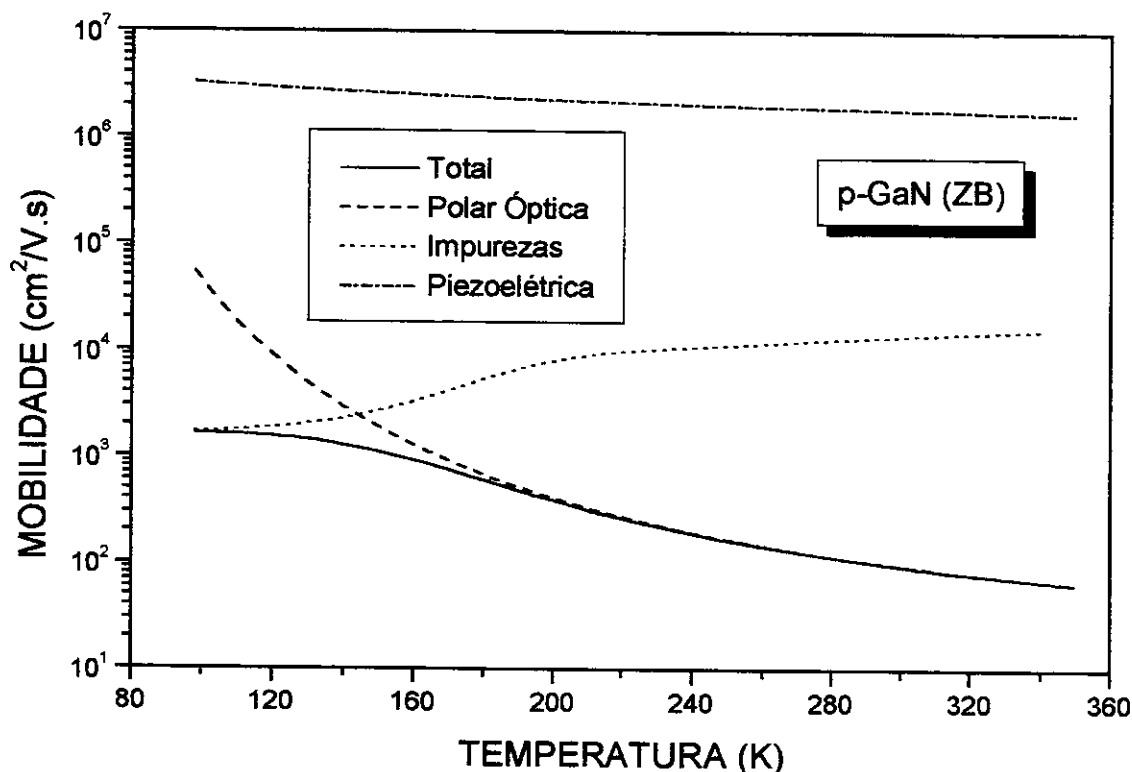


Figura 4.13- Mobilidade dos buracos como função da temperatura, separando a contribuição à mobilidade por cada tipo de espalhamento.

Uma análise detalhada dos resultados teóricos (veja Figura 4.13) mostra que, em baixas temperaturas ($< 150\text{K}$) o espalhamento por impurezas ionizadas é o mecanismo dominante, determinando a mobilidade (como esperado, uma vez que este é o domínio da assim chamada resistividade residual). Para temperaturas de intermediárias a altas (acima de aproximadamente 200 Kelvin na Figura 4.13) o mecanismo que domina a mobilidade é devido ao espalhamento por fônons, mas levando em conta todas as possibilidades: deformação óptico, piezoelétrico, e polar óptico, este último, isto é, o potencial de Fröhlich envolvendo os fônons LO, fornece a principal contribuição (o que era esperado visto que o GaN é um semicondutor fortemente polar). Chamamos a atenção para o fato que as diferentes contribuições à mobilidade como mostra a Figura 4.13 segue a regra de Mathiessen (a qual demonstramos no Capítulo 2), isto é o recíproco da

mobilidade total é a soma dos recíprocos das contribuições dos diferentes tipos de espalhamentos, ou seja

$$\frac{1}{\mathfrak{M}} = \frac{1}{\mathfrak{M}_{PO}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_I} + \frac{1}{\mathfrak{M}_{PZ}} + \frac{1}{\mathfrak{M}_{DO}}$$

onde os índices *PO*, *I*, *PZ* e *DO* denotam as contribuições dos espalhamentos via potencial polar óptico (Fröhlich), impurezas, piezoelétrico e deformação óptico. Ressaltamos aqui que a contribuição devida ao espalhamento pelo mecanismo deformação óptico é tão insignificante que não apresentamos a sua curva na Figura 4.13.

Pode ser notado da Figura 4.12 um bom acordo qualitativo e semiquantitativo entre o resultado teórico e o experimental. As diferenças que podem ser notadas em altas e baixas temperaturas podem ser atribuídas a indeterminações nos cálculos teóricos, eles são basicamente três: (1) uma imprecisão no valor usado para a massa efetiva (como foi mostrado no Capítulo 3 pelas Figuras 3.14 a 3.21 o valor da massa efetiva tem uma grande contribuição na velocidade de arraste dos portadores); (2) em baixas temperaturas existe uma imprecisão no valor da densidade de impurezas (o termo de colisão devido ao espalhamento por impurezas é sensível a isto); pudemos notar também que quando usamos uma concentração de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ao invés de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ em baixas temperaturas o acordo tornou-se melhor; (3) em altas temperaturas, quando o espalhamento devido a interação polar óptica predomina, usamos um potencial de Fröhlich sem o efeito de blindagem, a qual pode ser relevante causando um aumento da curva da mobilidade levando a um melhor acordo com os resultados experimentais (isto foi verificado em um modelo mais grosseiro).

Em síntese: (1) a dependência da mobilidade com a temperatura da rede (em baixos campos elétricos) no p-GaN pode mudar uma ordem de magnitude quando a temperatura da rede varia de baixas temperaturas (quando o espalhamento por impurezas é predominante) para temperatura ambiente (quando o espalhamento por fônons *LO* no potencial de Fröhlich predomina); (2) o espalhamento por impurezas ionizadas é sensivelmente dependente da densidade de impurezas; (3) o espalhamento por fônons *LO* é sensível à densidade de portadores e também a temperatura para a mobilidade dos portadores; (4) evidentemente, como visto no Capítulo 3, a mobilidade em campos elétricos não muito baixos varia sensivelmente com o aumento do campo elétrico.

Encerramos aqui, as comparações dos resultados teóricos obtidos neste trabalho com os resultados experimentais que conseguimos encontrar na literatura sobre o tema. No próximo Ca-

pítulo passaremos para o estudo de algumas propriedades ópticas, mais especificamente: espectros de luminescência e absorção.

Resumo

Neste capítulo fizemos algumas comparações de resultados que foram obtidos por nós usando a teoria cinética derivada do formalismo de ensembles estatísticos de não equilíbrio com resultados experimentais assim como com resultados teóricos obtidos por outros métodos. Devemos salientar que devido à variação dos parâmetros do semicondutor de um cálculo teórico para outro, ou da variação das condições de um experimento para outro, devemos adaptar os parâmetros do semicondutor em nossas equações aos valores usados por estes autores para podermos fazer uma comparação que seja compatível. Verificamos que os resultados obtidos aqui através do formalismo usado apresentam uma boa concordância com outros resultados teóricos. É interessante a concordância com o método de Monte Carlo, valendo salientar as vantagens do nosso formalismo: obtém-se resultados analíticos que permitem a clara compreensão dos processos físicos envolvidos e, importante, ver quais são os efeitos e parâmetros que influenciam os resultados. A concordância dos resultados calculados para o Arseneto de Gálio e o Nitreto de Gálio (ZB), com os experimentais é boa havendo uma maior discrepância em temperaturas mais baixas e nas mais altas. A dependência da velocidade de deslocamento estacionária dos elétrons com o campo elétrico no Arseneto de Gálio possui um comportamento ôhmico para campos inferiores a 3,5 kV/cm, coincidindo com o resultado experimental. A não consideração de uma estrutura de multivales em nossos cálculos não permite obter o decréscimo na velocidade de deslocamento dos elétrons que aparece na curva experimental para campos superiores a 3,5 kV/cm. A inclusão deste efeito será incluída e um trabalho futuro. Veja também Anexos 6 e 7.

Capítulo 5

Propriedades Ópticas em III-Nitretos

5.1 INTRODUÇÃO

Um particular tipo de experimento de grande utilidade para o estudo de sistemas de matéria condensada, consiste nas medidas de *propriedades ópticas*, via a espectroscopia com uso de lasers cobrindo uma ampla extensão de frequências, junto com as vantagens de coerência e colimação da radiação emergente deles.

Merece ser mencionado o caso de espectroscopia laser ultra-rápida, quando pode ser acompanhada a evolução dos processos que se desenvolvem no sistema em escalas de até femtosegundos^[92].

Já existem estudos de propriedades ópticas de III-Nitretos, como por exemplo, aqueles listados na referência [1], onde são estudadas propriedades tais como: espectros de fotoluminescência e de absorção, coeficientes de absorção e difusão, etc.. Porém, que seja do nosso conhecimento, até o presente não existem publicações de resultados de medidas de propriedades ópticas destes compostos quando na presença de campos elétricos, isto é, nas condições que tratamos especificamente neste trabalho. Esperamos com o presente trabalho motivar a futura realização de tais tipos de experimentos. Estudamos aqui duas propriedades ópticas específicas: luminescência e absorção. Damos especial atenção à influência do campo elétrico sobre duas particulares características destes espectros, isto é

- 1) influência do campo elétrico sobre o estado macroscópico de não equilíbrio que determina o chamado alongamento espectral tipo “Urbach’s tail”;
- 2) similarmente, no caso da assim chamada relação de Rooshbroeck-Shockley.

A recombinação radiativa é um dos principais processos pelos quais elétrons e buracos (presentes em excesso) em semicondutores podem se recombinar. Primariamente, na maioria dos casos considerados a recombinação radiativa gera uma radiação espontânea^[93-95], porém com a descoberta do laser de injeção foi obtido que populações de fótons podem ser altamente suficientes para provocar uma substancial quantidade de emissão estimulada.^[96-99]

Consideremos os processos de absorção e luminescência em compostos dopados tipo *n* de GaN, na presença de campos elétricos e cujos estados termodinâmicos de não equilíbrio foram caracterizados no Capítulo 3.

No caso de absorção da radiação de um laser com fótons de frequência Ω_L , temos produção de pares elétron-buraco resultante dos processos descritos na Figura 5.1a, logo abaixo.

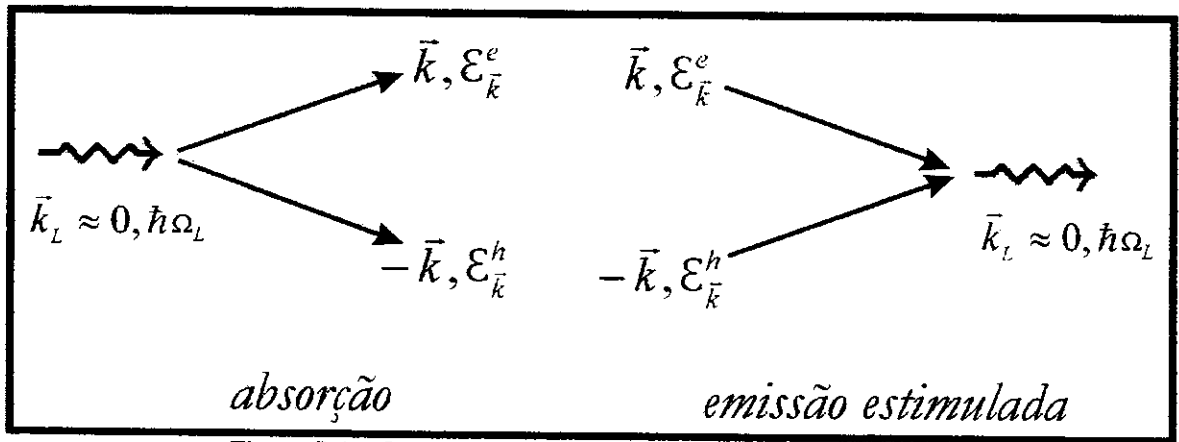


Figura 5.1a- Processo de produção de pares elétron-buraco.

Assim a taxa de absorção de fótons é dada por^[100]

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} \lambda(\vec{k}, \Omega) \left[\nu_L (1 - f_{\vec{k},e}) (1 - f_{\vec{k},h}) - (\nu_L + 1) f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} \right] \delta(\hbar\Omega - \varepsilon_{\vec{k},e} - \varepsilon_{\vec{k},h}), \quad (5.1)$$

onde a função delta dá conta da conservação de energia no processo e ν_L é a população de fótons incidentes. Nesta equação λ é uma quantidade proporcional ao quadrado do módulo do campo

da interação entre os portadores e a radiação, sendo inversamente proporcional à frequência, ou seja, C/Ω_L . Finalmente, as quantidades $f_{\vec{k},e}$ e $f_{\vec{k},h}$ são as populações de elétrons e de buracos dadas pela expressão (1.23) a qual relembramos aqui

$$f_{\vec{k},a} = n_a (2^{1/3} \pi \hbar^2 \beta_c / m_a)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 \beta_c}{2m_a} (\vec{k} - m_a \vec{v}_a / \hbar)^2 \right\}, \quad (5.2)$$

com v_a e β_c tomados no estado estacionário.

Porém $\nu_L \gg 1$, e assim, levando em conta que λ depende fracamente de $\vec{k}$, temos que

$$\alpha(\Omega) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \nu_L \sum_{\vec{k}} [1 - f_{\vec{k},e} - f_{\vec{k},h}] \delta(\hbar\Omega - \varepsilon_{\vec{k},e} - \varepsilon_{\vec{k},h}), \quad (5.3)$$

Por outro lado, a recombinação é resultante dos processos da Figura 5.1b, logo abaixo

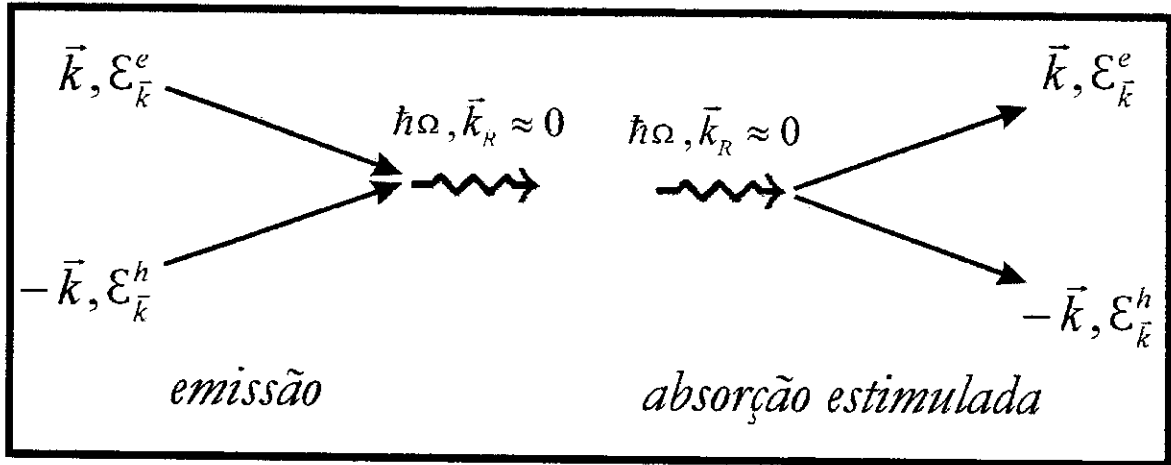


Figura 5.1b- Processo de recombinação.

Temos então para o espectro de luminescência (taxa de recombinação) que^[100]

$$I(\Omega) = \sum_{\vec{k}} \lambda(\Omega) \left\{ [\nu(\Omega) + 1] f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} - \nu(\Omega) (1 - f_{\vec{k},e}) (1 - f_{\vec{k},h}) \right\} \delta(\hbar\Omega - \varepsilon_{\vec{k},e} - \varepsilon_{\vec{k},h}), \quad (5.4)$$

mas $\nu(\Omega) \approx 0$ ou $\nu(\Omega) \ll 1$, e então

$$I(\Omega) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} \delta(\hbar\Omega - \varepsilon_{\vec{k},e} - \varepsilon_{\vec{k},h}). \quad (5.5)$$

Utilizando a função de distribuição dada pela equação (5.2) obteremos para as expressões (5.3) e (5.5) respectivamente (veja APÊNDICE H)

$$\alpha(\bar{\omega}) = C_\alpha \frac{\sqrt{\bar{\omega}-1}}{\bar{\omega}} (1 - \mathcal{F}_e - \mathcal{F}_h), \quad (5.6)$$

$$I(\bar{\omega}) = C_I \frac{z^3 \sqrt{\bar{\omega}-1}}{\bar{\omega}} \frac{\sinh \Phi}{\Phi} \exp\{-z(\bar{\omega}-1) - x_e - x_h\}, \quad (5.7)$$

onde C_α e C_I são constantes e $\bar{\omega} = \hbar\Omega/E_G$. Nestas expressões temos definido

$$\mathcal{F}_a = \frac{\pi^3 n_a \hbar^3 \sqrt{2}}{(\pi m_a / \beta_C)^{3/2}} \frac{\sinh \Theta}{\Theta} \exp\{-x_a - \beta_C m_x \hbar \tilde{\Omega} / m_a\}, \quad (5.8)$$

$$\Theta = 2\sqrt{\beta_C m_x x_a \hbar \tilde{\Omega} / m_a}; \quad x_a = \beta_C m_a v_a^2 / 2 = \frac{m_a v_a^2}{2k_B T_C^*}, \quad (5.9)$$

$$\Phi = 2z(\bar{\omega}-1) \left[\frac{m_x x_e}{m_e} + \frac{m_x x_h}{m_h} - \sqrt{\frac{m_x^2}{m_e m_h}} x_e x_h \right]^{1/2}, \quad (5.10)$$

com n_a sendo a densidade de portadores do tipo a , $\hbar \tilde{\Omega} = \hbar\Omega - E_G$ e $z = \beta_C E_G$.

5.2 REGRA GENERALIZADA DE URBACH

A “Urbach’s tail”^[101] consiste de um decaimento exponencial na região de baixas frequências no espectro de absorção e luminescência, estendendo-se na região proibida da banda de condução no processo de recombinação elétron-buraco, ou na região de baixa frequência de excitações, dependendo se os portadores estão ou não do lado metálico da transição de Mott. Veremos que este é um resultado devido a presença de portadores e fônons quentes^[101-103].

No caso dos materiais semicondutores III-Nitreto, nos quais concentramos nosso interesse aqui, foi observada obedecendo a regra de Urbach uma absorção exponencial em GaN (WZ) a qual foi explicada como uma consequência da interação exciton-fônon^[104]. Também em amostras

onde o sistema de elétrons está do lado metálico da linha de transição de Mott (isto é comportar-se como portadores móveis), uma “Urbach’s tail” mostrando picos associados a réplicas de fônons foi observada na fotoluminescência de filmes de GaN^[105]. Neste experimento da referência [105], a amostra utilizada foi um filme de GaN de 2 μm de espessura, crescido por um processo de deposição química sobre um substrato de safira. O experimento de fotoluminescência usou um laser emitindo 4.66 eV com um pulso de largura de 20 ns e uma taxa de repetição de 20 Hz. A largura do pulso de laser é maior que o tempo de relaxação típico no GaN ($< 1\text{ ns}$)^[106]. Foi considerado, então, que o estado estacionário foi atingido durante o pulso. Foram feitas então medidas de fotoluminescência e de transição de Mott.

Continuando com o uso do modelo proposto nos Capítulos anteriores, consideraremos aqui um semiconductor de bandas invertidas, polar, de *gap* direto e dopado tipo *n* na presença de um campo elétrico, e quando elétrons e buracos podem ser considerados como portadores móveis como no experimento da referência [105], onde entretanto não houve a aplicação de um campo elétrico. Neste experimento verificou-se que os portadores são bem descritos em termos de um plasma elétron-buraco para densidades maiores que 10^{18} cm^{-3} em uma temperatura de 30 Kelvin.

Nesta seção analisamos a resposta óptica consistindo do espectro de luminescência de portadores quentes considerando seu estado de não equilíbrio ao qual são conduzidos pelo efeito da transferência de energia e momento de um campo elétrico aplicado de intensidade $\mathcal{E}$. Nós caracterizamos a “Urbach’s tail” como um resultado da superposição da fotoluminescência na forma de réplicas da banda principal, correspondendo a recombinação acompanhada da emissão de um, dois, três, etc., fônons *LO*.

A caracterização, assim como a evolução temporal, do estado macroscópico de não equilíbrio já foi, como vimos, apresentada em Capítulos anteriores. Aqui é suficiente relembrar que de acordo com esses resultados uma descrição alternativa do estado macroscópico de não equilíbrio pode ser feita em termos de um conjunto de variáveis termodinâmicas intensivas de não equilíbrio, as quais são a pseudotemperatura de portadores $T_C^*(t)$, pseudopotenciais químicos $\mu_a^*(t)$ ($a = e$ para elétrons e $a = h$ para buracos), velocidade de arraste de portadores $v_a(t)$, e a pseudotemperatura de fônons $T_{LO}^*(t)$ e $T_{AC}^*(t)$ para fônons longitudinais ópticos e acústicos, respectivamente^[107]. Vimos também que na presença de um campo elétrico constante, após transcorrer um rápido estado transiente (escala de picossegundos), surge um estado estacionário no qual o con-

junto básico de variáveis termodinâmicas torna-se constante. A Figura 5.2(a-c) mostra a dependência com o campo elétrico, no estado estacionário, da pseudotemperatura dos elétrons, da velocidade de arraste dos elétrons e da pseudotemperatura dos fônons LO para os nitretos dopados tipo n na fase wurtzita: InN (curva sólida), GaN (curva tracejada) e AlN (curva pontilhada). A temperatura do reservatório é $T_R = 300\text{K}$ e a densidade de portadores é $n_e = 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Os fônons acústicos são apenas levemente aquecidos devido à rápida difusão de calor para o reservatório que está a temperatura ambiente. Os fônons LO são mais aquecidos (cerca de 10 % acima da temperatura ambiente) como um resultado da intensa interação de Fröhlich nestes semicondutores, os quais são fortemente polares.

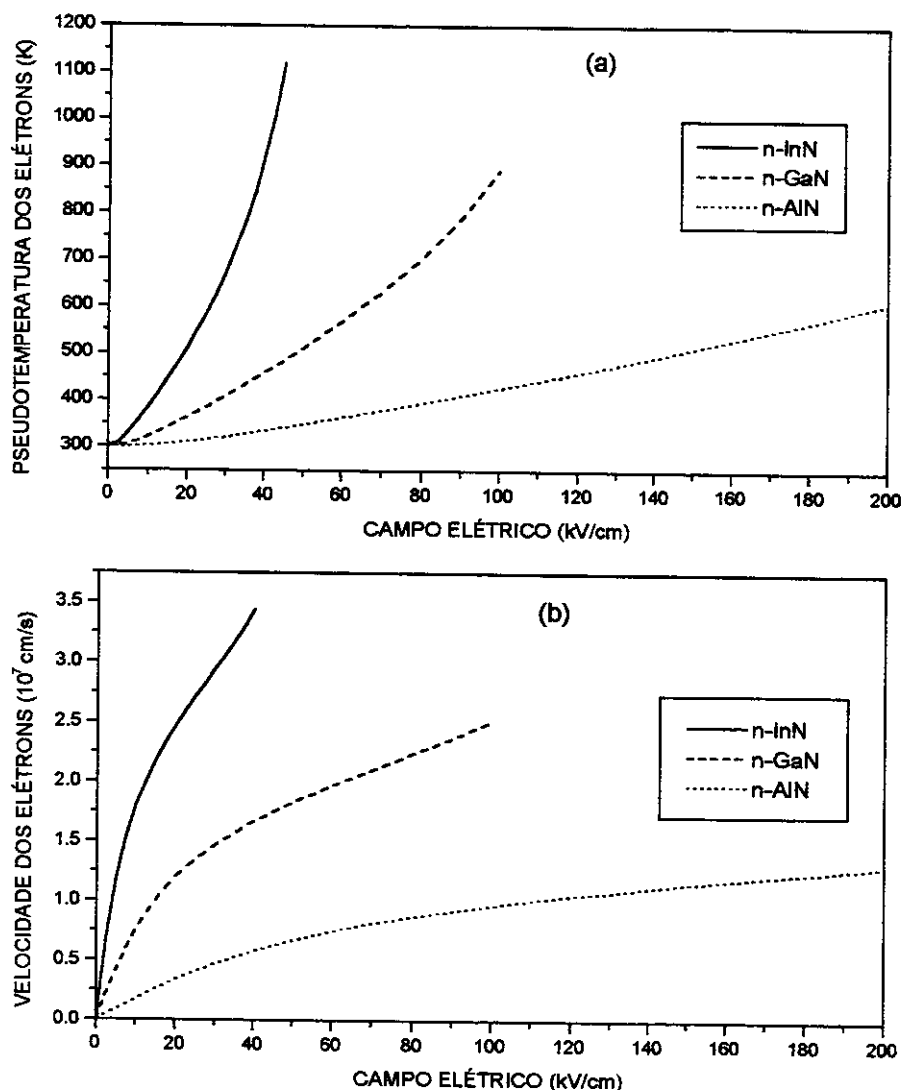


Figura 5.2– Valor no estado estacionário para: (a) a pseudotemperatura dos elétrons, (b) a velocidade de arraste dos elétrons, com $T_R = 300\text{K}$ e $n_e = 10^{18}\text{cm}^{-3}$.

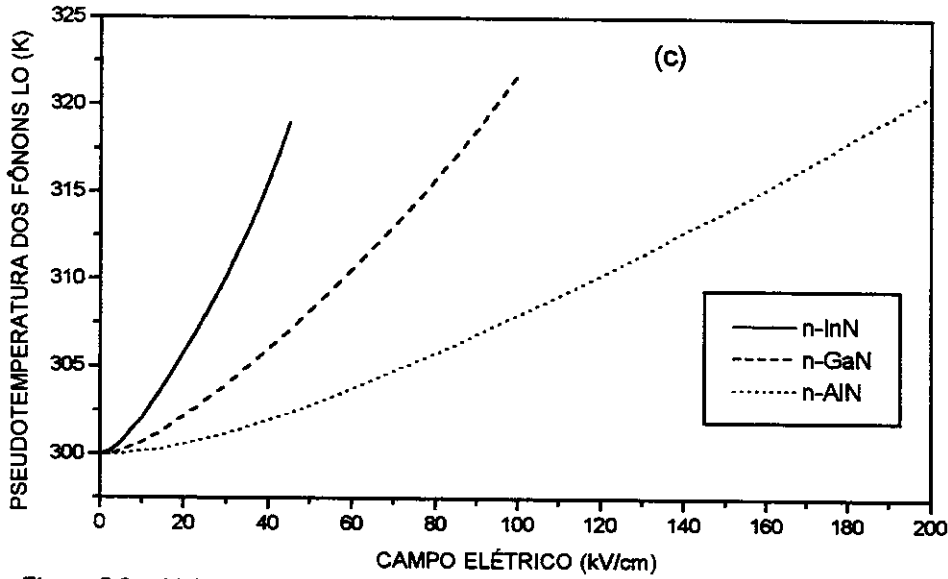


Figura 5.2c– Valor no estado estacionário para a pseudotemperatura dos fônons LO. A temperatura do reservatório é $T_R = 300\text{K}$ e a densidade de portadores é $n_e = 10^{18}\text{cm}^{-3}$.

Uma vez resolvida a questão de caracterização do estado termodinâmico do sistema, calculamos em continuação o espectro de luminescência $I(\Omega)$ na presença de um campo elétrico de intensidade $\mathcal{E}$. O hamiltoniano consiste da energia dos portadores na aproximação de massa efetiva, mais a energia dos fônons, a interação dos portadores com o campo eletromagnético e os fônons, e a interação dos portadores com o campo elétrico. Visto que nestes semicondutores polares a principal interação entre portadores e as vibrações da rede é a de Fröhlich, tomamos apenas esta interação nos cálculos. Além disto, esta interação polar é modelada de acordo com a proposta de Puff e Whitfield^[108], a qual nos permite obter uma solução analítica nos cálculos, consistindo de um Hamiltoniano de interação da forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{C-LO} = -i\hbar\omega_{LO} \left[\alpha_e^{1/2} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \alpha_h^{1/2} \sum_{\vec{k}} h_{-\vec{k}}^\dagger h_{-\vec{k}} \right] (b_{LO} - b_{LO}^\dagger), \quad (5.11)$$

onde α_a ($a = e$ para elétrons e $a = h$ para buracos) é a constante de acoplamento polarônica (ou a intensidade de acoplamento de Fröhlich), ω_{LO} é a frequência dos fônons LO, e $(c)c^\dagger$, $(h)h^\dagger$ são os usuais operadores de aniquilação e criação para elétrons e buracos, respectivamente, e $(b_{LO})b_{LO}^\dagger$ de maneira similar são os operadores para os fônons LO. A interação da radiação com os portadores é dada por

$$\hat{\mathcal{H}}_{CR} = \sum_{\vec{k}} \frac{\vec{A} \cdot \vec{P}_{vc}}{mc^2} c_{\vec{k}}^\dagger h_{-\vec{k}}^\dagger + H.c., \quad (5.12)$$

onde $\vec{P}_{vc}$ é o elemento de matriz do momento linear dos estados no centro da zona entre a banda de valência e a de condução, $\vec{A}$ é a amplitude do potencial vetor da radiação do laser e campos de recombinação.

Dada a expressão do espectro de luminescência da equação (5.5), acrescida das bandas laterais devidas à produção dos fônons LO , levam para os resultados da referência [103], onde foram utilizados os resultados do trabalho de Bosacchi e Robinson^[109], porém, claro, com a inclusão do campo elétrico e no estado estacionário, obtêm-se que

$$I(\Omega) \sim \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\xi} e^{-\beta_{LO} n \hbar \omega_{LO}} I_n(\xi) \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} \delta(\hbar\Omega - E_G - \mathcal{E}_{\vec{k}}^* + n\hbar\omega_{LO}), \quad (5.13)$$

dado em unidades arbitrárias, onde $I_n(\xi)$ é a função modificada de Bessel de índice n , $\xi = \alpha_e \coth(\beta_{LO} n \hbar \omega_{LO} / 2)$ após negligenciarmos o acoplamento dos fônons LO com os buracos, $\mathcal{E}_{\vec{k}}^* = \hbar^2 k^2 / 2m_x$ (m_x é a massa reduzida de exciton sendo que não consideramos as correções de auto energia), E_G é a energia de *gap*. Na equação (5.13) estão presentes as funções das populações $f_{\vec{k},a}$ a qual adquire a forma de uma função de Fermi-Dirac deslocada devido a presença do campo elétrico – confira equação (5.2). Relembramos que β_C , μ_a^* e v_a são as variáveis termodinâmicas que caracterizam o estado de não equilíbrio do sistema, sendo dependentes da intensidade do campo elétrico como foi mostrado na Figura 5.2(a-c). É importante notar que se na expressão (5.13) fizermos $n=0$ (que significa não haver produção de nenhum fônon) ela se reduz a expressão (5.5).

Apresentamos a seguir cálculos numéricos particularizados para os III-Nitretos dopados tipo n . No caso do GaN, a Figura 5.3 mostra o espectro de luminescência para dois valores do campo elétrico: 10 kV/cm (curva tracejada) e 80 kV/cm (curva sólida). A concentração e a temperatura do reservatório são as mesmas da Figura 5.2. Inspecionando a Figura 5.2(a-c) notamos que elas correspondem a estados de não equilíbrio caracterizados, respectivamente, por $T_C^* \sim 325$ e 650 K, $v_e \sim 0,6$ e $2,2 \times 10^7$ cm/s, $T_{LO}^* \sim 303$ e 315 K, para uma concentração fixa

$n_e = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Em escala logarítmica, a região do espectro de alta frequência é aproximadamente uma linha reta, cujo coeficiente angular determina o valor da pseudotemperatura dos portadores, e isto é concernente com a assim chamada relação de Rooshbroek-Shokley que veremos mais adiante. Nosso interesse aqui é a região do espectro de baixas frequências, onde é evidente a presença da “Urbach’s tail” (valores menores que 1 no eixo horizontal correspondem à região proibida do gap de energia).

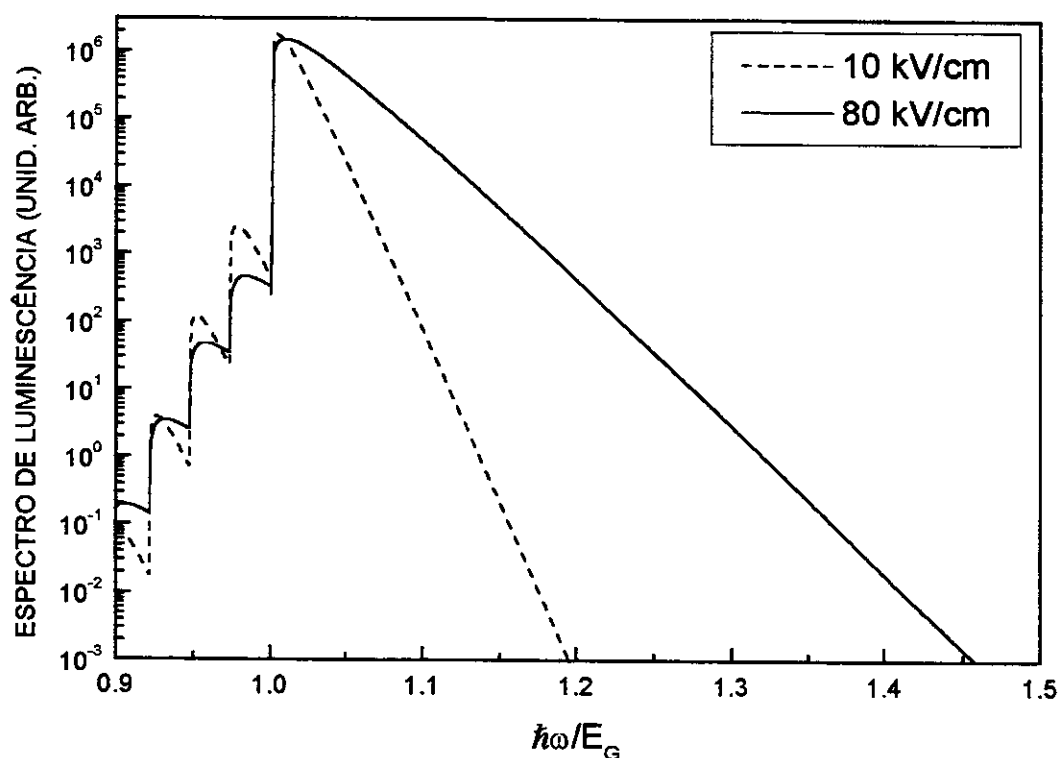


Figura 5.3 – O espectro de luminescência, em unidades arbitrárias, do GaN na fase wurtzita sob campos elétricos de 10 kV/cm (curva tracejada) e 80 kV/cm (curva sólida).

Esta extensão do espectro na região do gap (“Urbach’s tail”) é um resultado de réplicas de fônons *LO* como mostrado na Figura 5.3 de um, dois, três e quatro fônons *LO*. Como já notado, a existência de réplicas de fônons na região de baixas frequências do espectro de fotoluminescência em wurtzita-GaN foi experimentalmente observada recentemente por F. Binet et al.^[105], entretanto na ausência de um campo elétrico.

O regime de baixas frequências, onde a “Urbach’s tail” está presente, é mostrada na Figura 5.4, com inclusão de seis faixas. Estimamos também grosseiramente a linha reta (em escala logarítmica) que corresponde a regra empírica de Urbach^[102]

$$I = C \cdot e^{g(\hbar\Omega - \hbar\omega_{LO})}, \quad (5.14)$$

onde C e g são parâmetros ajustáveis.

O comprimento da cauda está numa faixa de 20 a 200 meV, os quais são valores esperados em semicondutores polares^[102]. Pode ser notado que g torna-se maior com o aumento da intensidade do campo elétrico. Isto era de se esperar uma vez que com o forte aumento dos níveis de excitação a pseudotemperatura (e então as populações) dos fônons LO , e principalmente o espalhamento portador-fônon LO é mais eficiente (processos mais intensos de relaxação transferindo o excesso de energia do equilíbrio dos portadores para os fônons LO).

Tabela XVI- Parâmetro g e C para os III-Nitretos

$\mathcal{E}$ (kV/cm)	Parâmetro	GaN	AlN	InN
10	C	$5,5 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-7}$
	g	135,1	231,0	70,8
45	C	$3,8 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$
	gG	121,1	218,3	50,3
80	C	$1,2 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-6}$	---
	g	106,4	204,9	---

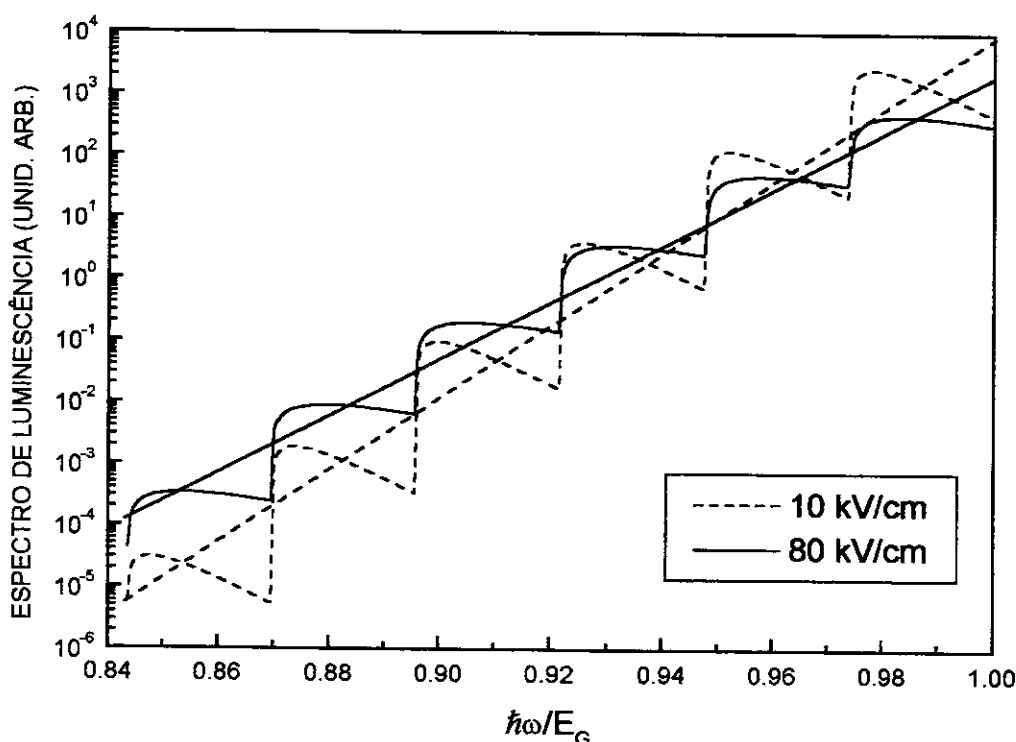


Figura 5.4 – O espectro de luminescência, em unidades arbitrárias, para baixas energias do GaN na fase wurtzita sob campos elétricos de 10 kV/cm (curva tracejada) e 80 kV/cm (curva sólida), com concentração e temperatura do reservatório idênticas à da Figura 5.2.

Resumindo, a regra de Urbach – a qual é principalmente uma consequência da interação portador-fônon LO em semicondutores polares e observada no espectro apresentado na referência [105] para o caso do GaN – é influenciada pela presença de um campo elétrico constante. O efeito mais notável é um alargamento da área da faixa principal com o aumento da intensidade do campo elétrico, e conseqüentemente um aumento da profundidade de penetração do sinal na “região proibida do gap”. Este é um resultado do fato que o espectro está sendo fortemente influenciado pelo estado de não equilíbrio dos portadores e fônons LO , isto é, a presença de portadores e fônons quentes. O espectro de luminescência neste caso permite deduzir uma caracterização do estado mecânico-estatístico de não equilíbrio do sistema em condições de funcionamento de dispositivos eletrônicos. O caso de plasma fotoinjetado em semicondutores polares foi revisto na referência [107] onde estão presentes comparações da teoria com experimentos para o GaAs. Visto que comparações com experimentos são fundamentais para validar a teoria, a realização de experimentos desta espécie, seriam muito desejáveis.

5.3 A DEPENDÊNCIA DA RELAÇÃO DE ROOSBROECK-SHOCKLEY COM O CAMPO ELÉTRICO

Nesta seção estudaremos a dependência da relação de Roosbroeck-Shockley com o campo elétrico aplicado. A relação de Roosbroeck-Shockley consiste da razão entre o espectro de luminescência e de absorção, ou seja, $I(\Omega)/\alpha(\Omega)$. Obtemos um coeficiente de absorção $\alpha(\Omega)$ definido como a taxa no tempo de fótons de frequência Ω absorvidos pelo sistema, o qual chamamos $dN/dt]_{abs}$. De acordo com a equação (5.3)

$$\alpha(\Omega) \equiv \left[\frac{dN}{dt} \right]_{abs} = \lambda(\Omega) \sum_k [1 - f_{\vec{k},e} - f_{\vec{k},h}] \delta(\hbar k^2/2m_x + E_G - \hbar\Omega), \quad (5.15)$$

onde usamos a aproximação de massa efetiva, m_x é a massa excitônica reduzida $m_x^{-1} = (m_e^{-1} + m_h^{-1})$ e E_G é a energia de *gap*. Por outro lado o espectro de luminescência é dado pela equação (5.5), isto é

$$I(\Omega) \equiv \left[\frac{dN}{dt} \right]_{\text{recomb}} = \lambda(\Omega) \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} \delta(\hbar k^2 / 2m_x + E_G - \hbar\Omega), \quad (5.16)$$

e podemos notar que ambas as expressões dadas pelas equações (5.15) e (5.16) são formalmente equivalentes àquelas nas condições de equilíbrio. A diferença consiste no fato que as distribuições de não equilíbrio, dadas pela equação (5.2) (a qual é dependente da pseudotemperatura, do pseudo potencial químico e velocidade de arraste dos portadores), entram no lugar das distribuições de equilíbrio, e isto é assim, enfatizamos, devido à termalização interna de Coulomb dos portadores (esta termalização, relembramos, ocorre numa escala de tempo de femtossegundos).

A quantidade x que aparece nas equações de (5.6-5.10) é tipicamente menor que 1 para elétrons e muito menor que 1 para buracos, isto é, a energia cinética associada à velocidade de arraste devida ao campo elétrico é menor que a energia térmica (confira Figura 3.4a). Logo, nas equações (5.6) e (5.7) podemos fazer uma expansão em série em x , até a primeira ordem e reter unicamente a contribuição em x_e . Após alguma álgebra segue que

$$\alpha(\Omega) = \lambda(\Omega) [f_0^e(\Omega) f_0^h(\Omega) \exp\{\beta_c(\hbar\Omega - \mu_e^* - \mu_h^*)\} \rho_x(\Omega) + \Delta\alpha(\Omega)], \quad (5.17)$$

$$I(\Omega) = \lambda(\Omega) [f_0^e(\Omega) f_0^h(\Omega) \rho_x(\Omega) + \Delta I(\Omega)], \quad (5.18)$$

onde

$$f_0^a(\Omega) = A_a \exp\{-\beta_c \hbar\Omega\} = \exp\{-\beta_c(\hbar\Omega - \mu_e^*)\}, \quad (5.19)$$

com $A_a = n_a (2^{1/3} \pi \hbar^2 \beta_c / m_a)^{3/2} e$

$$\rho_x(\Omega) = \sum_{\vec{k}} \delta(\hbar\Omega - \hbar^2 k^2 / 2m_x), \quad (5.20)$$

é a chamada densidade de estados conjunta, e

$$\Delta\alpha(\Omega) = x_e [1 - (2m_x / 3m_e) \beta_c \hbar\Omega] f_0^e(\Omega) \rho_x(\Omega), \quad (5.21)$$

$$\Delta I(\Omega) = -x_e [1 - (2m_x / 3m_e) \beta_c \hbar\Omega] f_0^e(\Omega) f_0^h(\Omega) \rho_x(\Omega). \quad (5.22)$$

A razão $I(\Omega)/\alpha(\Omega)$, ou relação generalizada de Roosbroeck-Shockley, é então

$$\Lambda_{RS} = \frac{I(\Omega)}{\alpha(\Omega)} = \Lambda_{RS}^0 + \Delta_{RS}(\Omega), \quad (5.23)$$

onde

$$\Lambda_{RS}^0 = \frac{I_0(\Omega)}{\alpha_0(\Omega)} = \exp\left\{-\beta_c(\hbar\Omega - \mu_e^* - \mu_h^*)\right\}, \quad (5.24)$$

e

$$\Delta_{RS}(\Omega) = \frac{I_0(\Omega)}{\alpha_0(\Omega)} \left[\frac{\Delta I(\Omega)}{I_0(\Omega)} - \frac{\Delta\alpha(\Omega)}{\alpha_0(\Omega)} \right]. \quad (5.25)$$

Nestas equações $I_0(\Omega)/\alpha_0(\Omega)$ são os valores de I e α das equações (5.6) e (5.7) após tomar $x_a = 0$, sendo a influência do campo elétrico presente unicamente em T_c^* . Tomando em conta no cálculo que

$$\frac{\Delta I(\Omega)}{\Delta\alpha(\Omega)} \approx -f_0^h(\Omega), \quad (5.26)$$

verifica-se que podemos escrever a equação (5.23) como

$$\frac{I(\Omega)}{\alpha(\Omega)} = \frac{I_0(\Omega)}{\alpha_0(\Omega)} \left\{ 1 + \frac{\Delta\alpha(\Omega)}{\alpha_0(\Omega)} \left[f_0^h(\Omega) \exp\{\beta_c(\hbar\Omega - \mu_e^* - \mu_h^*)\} + 1 \right] \right\}. \quad (5.27)$$

Podemos notar que na ausência do campo elétrico (e então $x_a = 0$) a quantidade $\Delta_{RS}(\Omega)$, da equação (5.25) é nula, β_c torna-se o recíproco da temperatura no equilíbrio, e então a forma original da relação de Roosbroeck-Shockley é recuperada. Na presença do campo elétrico a equação (5.23) é composta da contribuição Λ_{RS}^0 similar a relação no equilíbrio, exceto por T_c^* entrando no lugar da temperatura no equilíbrio, mais outra contribuição dependendo de ambos T_c^* e x_a .

Consideramos agora o caso específico do GaN dopado tipo n com $n_e^0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, inicialmente a temperatura ambiente mas submetido a um campo elétrico $\mathcal{E}$. As equações de evolução para energia e momento linear foram apresentadas e resolvidas no Capítulo 3, as quais nos fornecem valores para a pseudotemperatura e velocidade de arraste (aqui presente em x_a) no estado estacionário para diferentes valores de intensidade do campo elétrico. Na Figura 5.2 foi mostrada

a dependência da pseudotemperatura e velocidade de arraste dos elétrons com o campo elétrico aplicado.

A Figura 5.5 mostra o logaritmo da relação de Roosbroeck-Shockley para diversos valores da intensidade do campo elétrico aplicado. Podemos ver que as curvas são muito próximas a uma linha reta: isto é uma consequência da predominância do termo $\Lambda_{RS}^0 = I_0 / \alpha_0$, cujo logaritmo *versus* $\bar{\omega}$ ($= \hbar\Omega / E_G$) é uma linha reta com coeficiente angular $\hbar / k_B T_C^*$. Um pequeno desvio é devido à contribuição Δ_{RS} contendo x_e e então devido, além da presença da pseudotemperatura, à velocidade de arraste.

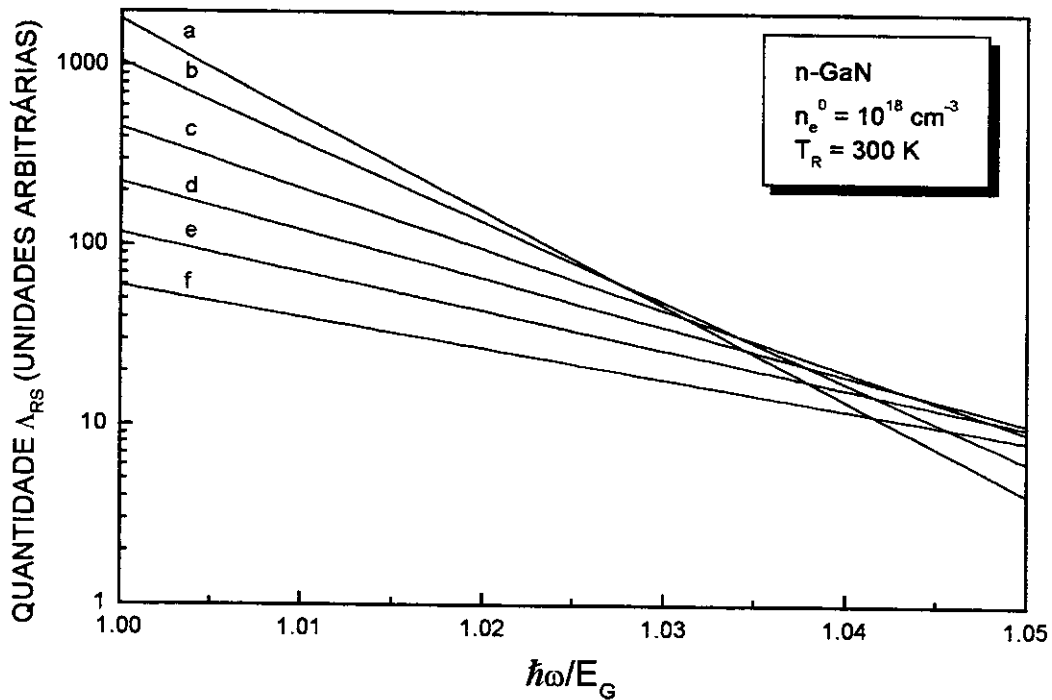


Figura 5.5 – Relação generalizada de Roosbroeck-Shockley Λ_{RS} para diferentes valores do campo elétrico no GaN a) 10 kV/cm, b) 20 kV/cm, c) 40 kV/cm, d) 60 kV/cm, e) 80 kV/cm, f) 100 kV/cm. A Temperatura da rede é de 300 K e a concentração de portadores de 10^{18} cm^{-3} .

Na Figura 5.6 são graficados ambos Λ_{RS} e Λ_{RS}^0 para alguns valores do campo elétrico aplicado, enquanto que na Figura 5.7 é mostrada a contribuição percentual de Λ_{RS} da equação (5.25) na equação (5.23).

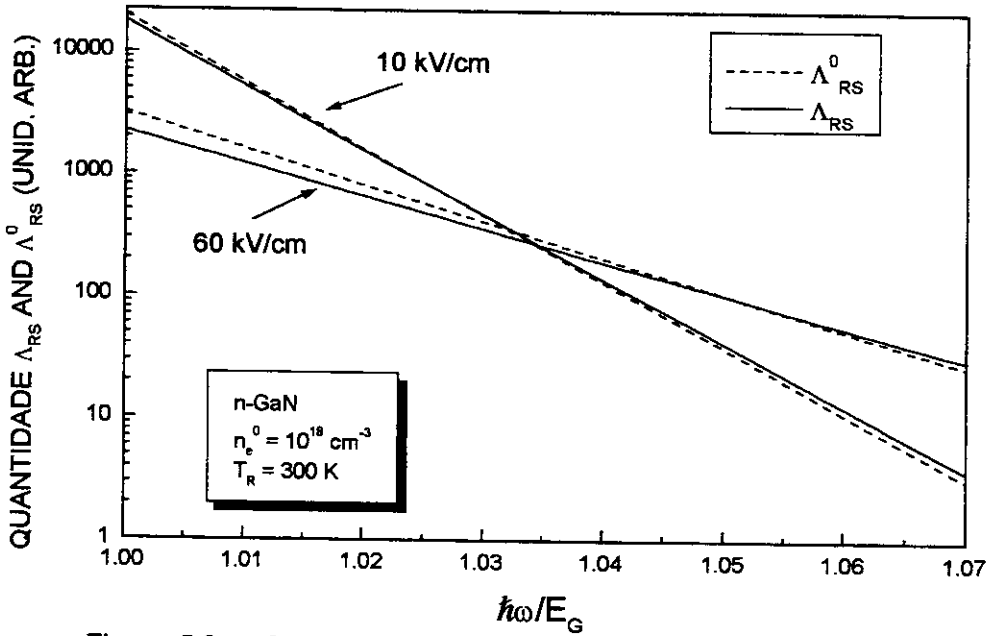


Figura 5.6 – Comparação entre a relação generalizada de Roosbroeck-Shockley com a relação na ausência da velocidade de arraste. A Temperatura da rede é de 300 K e a concentração de portadores de 10^{18} cm^{-3} .

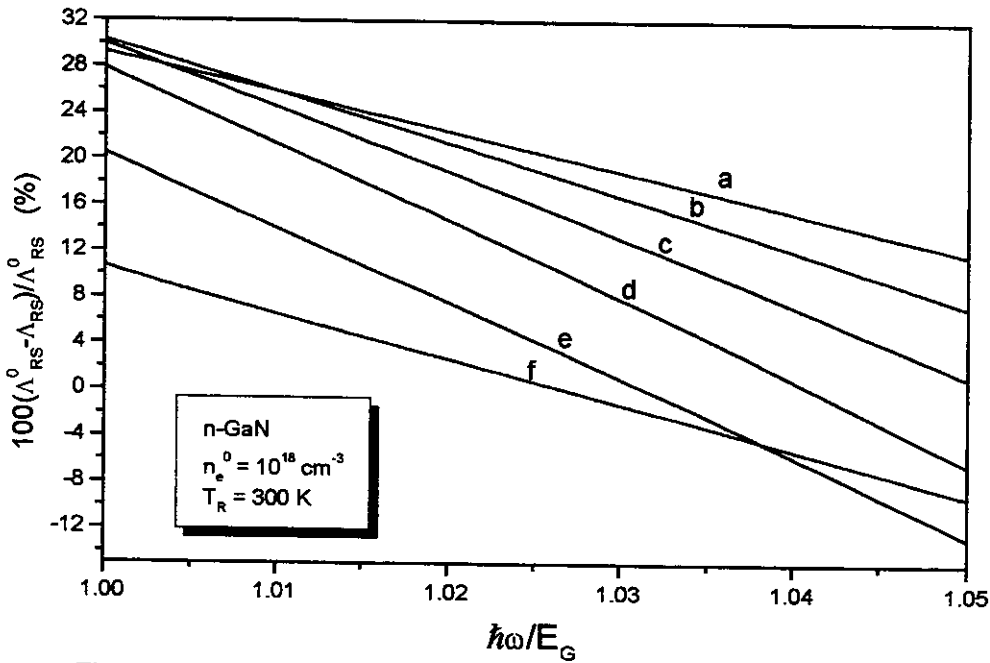


Figura 5.7 – Percentual de modificação introduzido na relação generalizada de Roosbroeck-Shockley pela influência da velocidade de arraste para diferentes valores do campo elétrico: a) 100 kV/cm, b) 80 kV/cm, c) 60 kV/cm, d) 40 kV/cm, e) 20 kV/cm, f) 10 kV/cm.

Aqui podemos dizer que, a menos de um pequeno desvio da tangente na linha quase reta, a Figura 5.6 fornece uma medida da pseudotemperatura dos portadores, isto é

$$k_B T_C^*(\mathcal{E}) = \hbar \left| \frac{d}{d\omega} \ln \Lambda_{RS}(\omega, \mathcal{E}) \right|^{-1}. \quad (5.28)$$

Evidentemente a Figura 5.5 mostra o negativo coeficiente angular decrescendo em módulo (o qual aparece na equação (5.28)) com o aumento da intensidade do campo elétrico, de acordo com o fato de que a pseudotemperatura aumenta com $\mathcal{E}$, como mostrado na Figura 5.2, resultando de uma completa solução das equações descrevendo a evolução do estado macroscópico do sistema descrito. A pseudotemperatura pode ser medida como mostrado na referência [105], mas onde o experimento foi realizado na ausência de um campo elétrico.

Em conclusão podemos dizer que experimentos ópticos permitem estudar o estado macroscópico de não equilíbrio de semicondutores dopados como III-Nitretos em condições longe do equilíbrio pela ação de um campo elétrico aplicado que leva a um estado de não equilíbrio caracterizado por uma pseudotemperatura $T_C^*(\mathcal{E})$, velocidade de arraste $v_a(\mathcal{E})$ e pseudo potencial químico $\mu_a^*(\mathcal{E})$. Estes efeitos também se manifestam claramente no caso do espalhamento Raman por portadores.

Resumo

Neste capítulo fizemos um estudo teórico sobre algumas propriedades ópticas nos III-Nitretos, em particular, o espectro de luminescência e de absorção. Analisamos a influência do campo elétrico na chamada “Urbach tail” e na relação de Roosbroeck-Shockley. Notamos que o principal efeito na regra de Urbach é um alargamento da área da faixa principal com o aumento da intensidade do campo elétrico, e consequentemente um aumento da profundidade de penetração do sinal na região proibida do gap. Este é um resultado do fato que o espectro está sendo fortemente influenciado pelo estado de não equilíbrio dos portadores e fônons LO, isto é, a presença de portadores e fônons quentes. O espectro de luminescência neste caso permite deduzir uma caracterização do estado mecânico-estatístico de não equilíbrio do sistema em condições de funcionamento de dispositivos eletrônicos. Visto que comparações com experimentos são fundamentais para validar a teoria, a realização de experimentos desta espécie seriam muito desejáveis. Veja também Anexos 8 e 9.

Capítulo 6

Comentários Finais

Utilizando uma Teoria Cinética Quântica e Não Linear obtida a partir de uma formulação mecânico-estatística, consistente num formalismo de ensembles de não equilíbrio, foram deduzidas as equações que governam a evolução do estado de não equilíbrio de um semicondutor polar de gap direto altamente fotoexcitado submetido a um campo elétrico constante. Foram obtidas as equações de evolução temporal para: o momento dos portadores, a energia dos portadores, a energia dos fônons ópticos longitudinais e transversais e a energia dos fônons acústicos. Consideramos neste trabalho o caso específico do plasma fotocriado no semicondutor polar de *gap* direto GaN, na forma zincoblenda e wurtzita, nas condições iniciais estabelecidas em um experimento de espectroscopia óptica de resolução temporal ultra-rápida. Foi estudado também o caso do plasma semicondutor dopado tipo *n* inicialmente em equilíbrio em particular nos semicondutores: *n*-AlN, *n*-GaN e *n*-InN, todos na forma wurtzita. Foi verificado também para estes semicondutores a influência do valor da massa efetiva dos portadores na velocidade de arraste destes, sendo que neste caso incluímos também os semicondutores dopados tipo *p*. Comparações com outros resultados teóricos e com resultados experimentais no estado estacionário foram feitos para o Arseneto de Gálio e o Nitreto de Gálio. Dedicamos ainda parte do trabalho ao estudo de duas propriedades ópticas específicas: os espectros de luminescência e absorção, dando especial atenção à influência do campo elétrico sobre estes particulares espectros. Recomendamos ao leitor

que releia neste ponto os resumos apresentados ao final de cada capítulo, onde se encontram os principais resultados obtidos por capítulo.

Destacamos aqui alguns dos principais resultados obtidos neste trabalho:

A. SEMICONDUTOR FOTOINJETADO

1. Os portadores sofrem um processo contínuo de esfriamento, relaxando todo o seu excesso inicial de energia para a rede em poucos *sub-picossegundos*. Notamos que quanto maior o campo maior é a pseudotemperatura e a velocidade estacionária final atingidas.
2. A taxa de variação da pseudotemperatura dos portadores é muito maior que da pseudotemperatura dos fônons ópticos longitudinais e transversais e que a taxa de variação da pseudotemperatura do subsistema de fônons cresce com a intensidade do campo aplicado sendo que a variação na temperatura dos fônons *LO* é bem maior que a dos fônons *TO*. A pseudotemperatura dos fônons acústicos praticamente não se altera, permanecendo os fônons acústicos praticamente à mesma temperatura do reservatório.
3. O canal de dissipação polar óptico é mais efetivo que o de deformação óptico, que o piezoelétrico e que o de deformação acústico, sendo que os fônons longitudinais ópticos são os principais responsáveis pelos processos de espalhamento entre portadores e fônons. Os canais de dissipação piezoelétrico, deformação acústico e deformação óptico trazem uma contribuição muito pequena para os resultados.
4. À medida que o campo elétrico aplicado aumenta, o valor do tempo de relaxação da energia dos portadores, e do tempo de relaxação do momento dos elétrons e dos buracos, alcançado no estado estacionário é menor. Isto mostra que as interações entre os elétrons e o fônons se tornam mais efetivas à medida que o campo elétrico aplicado aumenta.
5. No estado estacionário são válidas as seguintes relações:

$$\text{a) } |\vec{v}_e| + |\vec{v}_h| = J_{Ec}^{(2)} / n_a V e E, \quad \text{b) } |\vec{v}_e| + |\vec{v}_h| = J_{Ec}^{(2)} / J_{Pa}^{(2)}, \quad \text{c) } n_a V e E = J_{Pe}^{(2)} = -J_{Ph}^{(2)}$$

6. A pseudotemperatura estacionária dos portadores e dos fônons apresentam uma dependência linear e quadrática com o campo elétrico $\mathcal{E}$, do tipo $T_c^* \cong A + B\mathcal{E} + C\mathcal{E}^2$, enquanto que os fônons acústicos ficam praticamente a mesma temperatura do banho.
7. A mobilidade diminui com o aumento do campo elétrico aplicado. A diminuição na mobilidade se deve a uma elevação na pseudotemperatura dos fônons, provocada pelo campo elétrico aplicado, tornando as colisões entre portadores e fônons mais intensa. Notamos ainda que a regra de Mathiessen pode ser obtida através do NESOM.
8. A única propriedade significativamente diferente entre as fases wurtzita e zincoblenda é a velocidade de arraste dos buracos. Isto porque na forma wurtzita os buracos têm uma massa bem maior que na zincoblenda, causando uma diferença relevante na velocidade de arraste dos buracos nas duas fases, sendo a velocidade dos buracos maior na estrutura zincoblenda.

B. SEMICONDUTOR DOPADO TIPO n

1. Notamos a existência de um *overshoot* na evolução temporal da velocidade de deslocamento dos elétrons, $v_e(t)$ a partir de um determinado valor do campo elétrico aplicado. Tal efeito é resultante do comportamento na evolução dos tempos de relaxação da energia e momento dos portadores. Verificamos neste trabalho pela primeira vez na literatura, que também ocorre um pequeno *overshoot* na pseudotemperatura dos portadores a partir de um determinado valor do campo elétrico.
2. Devemos salientar que no caso do semiconductor dopado inicialmente em equilíbrio o estado transiente se altera de maneira muito significativa em relação ao fotoinjetado. Esta alteração é devida às condições iniciais da pseudotemperatura dos portadores.
3. Dos três materiais dopados analisados, GaN, AlN e InN, a mais alta velocidade de arraste verificada foi alcançada pelo Nitreto de Índio. Em todos os três materiais foi percebido um regime ôhmico em campos baixos. O desvio da lei de Ohm para campos mais elevados se deve ao fato

que a pseudotemperatura dos fônons cresce com o campo, o que provoca uma interação elétron-fônon mais intensa para campos mais elevados.

4. O Espalhamento por impurezas ionizadas em temperaturas elevadas (acima de 100 Kelvin) não traz nenhuma contribuição significativa. Porém em temperaturas mais baixas (menores que 150 Kelvin) o espalhamento por impurezas ionizadas é o mecanismo dominante determinando a mobilidade.

C. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Quanto às propriedades ópticas nos III-Nitreto notamos que o principal efeito na regra de Urbach é um alargamento da área da faixa principal com o aumento da intensidade do campo elétrico, e conseqüentemente um aumento da profundidade de penetração do sinal na região proibida do gap. Este é um resultado do fato que o espectro está sendo fortemente influenciado pelo estado de não equilíbrio dos portadores e fônons LO, isto é, a presença de portadores e fônons quentes, como discutido no texto. O espectro de luminescência neste caso permite deduzir uma caracterização do estado mecânico-estatístico de não equilíbrio do sistema em condições de funcionamento de dispositivos eletrônicos. Visto que comparações com experimentos são fundamentais para validar a teoria, a realização de experimentos desta espécie seriam muito desejáveis.

Finalizando, verificamos que os resultados obtidos neste trabalho através do *Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio* apresentam uma boa concordância com outros resultados teóricos obtidos por simulação. Vale salientar que no nosso formalismo obtemos a microscopia (a nível mecânico) e resultados analíticos que permitem a clara compreensão dos processos físicos envolvidos e, importante, ver quais os efeitos e parâmetros que influenciam os resultados. A concordância dos resultados calculados para o Arseneto de Gálio e o Nitreto de Gálio com os experimentais é em geral muito satisfatória.

Num contexto geral podemos afirmar que *Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio* é um formalismo bem fundamentado nos moldes da Física Estatística e é uma ferramenta potente e eficiente para o estudo de plasmas em semicondutores em situações longe do equilíbrio.

É notável que desenvolvimentos experimentais em dispositivos III-nitretos têm avançado muito rapidamente, porém um conhecimento teórico fundamental sobre estes semicondutores não tem acompanhado este avanço empírico. Este trabalho veio a contribuir neste sentido.

Apêndice A

Operador Estatístico de Não Equilíbrio

A.1 INTRODUÇÃO

O objetivo fundamental da Mecânica Estatística de sistemas afastados do equilíbrio é determinar as propriedades termodinâmicas e a evolução temporal de quantidades macroscópicas, em termos das leis dinâmicas que governam o movimento das partículas que formam o sistema. Neste sentido o estudo dos estados macroscópicos de sistemas em condições de não equilíbrio tem que enfrentar dificuldades muito mais sérias do que aquelas presentes no caso de sistemas em equilíbrio. O fato de ter que considerar a evolução temporal implica em ter que reconciliar a reversibilidade das leis da mecânica microscópica, com a irreversibilidade observada na natureza. As equações de transporte obtidas de uma teoria microscópica devem refletir esta irreversibilidade e devem explicar, em particular, a evolução para o estado de equilíbrio em sistemas naturais isolados. A necessidade de descrever a evolução temporal e espacial do sistema requer um estudo muito mais detalhado que em situações de equilíbrio, onde a maioria dos problemas podem ser descritos por meio de uma função de estado conveniente de acordo com os vínculos aos quais o sistema está submetido. Na maior parte dos problemas irreversíveis não é possível descrever o fenômeno com um potencial termodinâmico de não equilíbrio.

Pode-se dizer que a mecânica estatística de não equilíbrio teve sua origem no século passado com os trabalhos de Boltzmann, que desenvolveu as bases de uma teoria cinética de gases válida para sistemas suficientemente diluídos. Estes trabalhos levaram, entre outras coisas, ao desenvolvimento de uma teoria de transporte cujo resultado mais importante é a conhecida equação de Boltzmann. O teorema $\mathcal{H}$ foi outro dos primeiros e muito importantes resultados na área, mostrando pela primeira vez como uma teoria cinética permite descrever a evolução para o equilíbrio. A extensão da teoria a sistemas não diluídos (densos) foi desenvolvida por vários autores^[31-33].

Um tratamento diferente para o desenvolvimento de uma mecânica estatística de sistemas

arbitrariamente afastados do equilíbrio baseia-se no formalismo dos ensembles de Gibbs. Como se pode justificar sua aplicação e qual é o seu significado físico em situações de equilíbrio são perguntas ainda sem respostas satisfatórias, embora seu sucesso motive estender sua aplicação a sistemas arbitrariamente longe do equilíbrio. A extensão a estes sistemas tem ainda associada uma questão fundamental: qual é o ensemble adequado para uma dada situação de não equilíbrio?

O *Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio* (MOENE que na abreviação em inglês escreve-se como: NESOM)^[4,5] é uma técnica baseada no formalismo dos ensembles de Gibbs. Existem vários enfoques para este método e tem sido mostrado que todas elas podem ser unificadas sob um único princípio variacional^[6,34]. Este princípio (que conduz a uma construção apropriada do ensemble de não equilíbrio) consiste na maximização de uma particular função definida sobre o sistema a cada instante de tempo. Esta função é chamada *Entropia de Informação* e sua maximização deve-se fazer levando em conta as restrições impostas pela informação relevante que temos do sistema. Desta forma, o NESOM baseado nesta técnica de maximização da entropia de informação será chamado MaxEnt-NESOM. O método oferece um critério para a escolha do ensemble adequado para uma dada situação de não equilíbrio, respondendo, desta forma, à pergunta fundamental do parágrafo anterior. A validade desta escolha num particular problema de não equilíbrio (e implicitamente a validade do princípio variacional), só poderá ser verificada *a posteriori* comparando os resultados teóricos com os resultados experimentais. O MaxEnt-NESOM permite obter equações de transporte não lineares e não locais no espaço e não instantâneas no tempo, isto é, tem incorporado correlações espaciais e efeitos de memória respectivamente.

Da mesma forma que a mecânica estatística de equilíbrio oferece fundamentos microscópicos à termodinâmica de equilíbrio ou termostática, a mecânica estatística de sistemas irreversíveis deve dar base a uma termodinâmica de não equilíbrio. Não obstante, o estudo tradicional da termodinâmica irreversível tem seguido caminhos independentes ao enfoque microscópico e tem sido baseado essencialmente em hipóteses fenomenológicas. Da mesma forma que a mecânica estatística, a termodinâmica de não equilíbrio é uma área que está atualmente em desenvolvimento e envolve sérias dificuldades conceituais e de manipulação matemática, possuindo vários enfoques fenomenológicos para a sua descrição.^[35-40]

O método do operador estatístico tem permitido desenvolver uma teoria termodinâmica

com bases microscópicas. A termodinâmica associada ao MaxEnt-NESOM é chamada Termodinâmica Estatística Informacional.^[41,42]

Os fenômenos de transporte em sistemas fora do equilíbrio termodinâmico constituem um tema relevante em áreas tão distintas quanto a Física da Matéria Condensada, Físico-Química, Biologia, Engenharia e outras. Todos os sistemas de muitos corpos destas diferentes áreas exibem comportamentos que, a nível macroscópico, acredita-se poderem ser descritos por equações de movimento de algumas variáveis macroscópicas (uma contração do número de variáveis do sistema).

Das aproximações teóricas existentes para a dinâmica dos processos de relaxação de sistemas de muitos corpos longe do equilíbrio, o MaxEnt-NESOM tem se mostrado bastante eficaz no tratamento de sistemas dissipativos para uma grande variedade de problemas físicos.

A.2 O MÉTODO DO OPERADOR ESTATÍSTICO DE NÃO EQUILÍBRIO

Enquanto que a Mecânica Estatística das situações em equilíbrio é uma disciplina bem estabelecida, o mesmo não ocorre para as situações de não equilíbrio. Na natureza tratar com sistemas em equilíbrio, isto é, com sistemas cujas propriedades macroscópicas são constantes no tempo e não apresentam fluxos de grandezas físicas (energia, massa, etc...) através de seus contornos pode-se fazer apenas em certos conjuntos de circunstâncias; tipicamente no caso da teoria da função resposta perto do equilíbrio para tratar perturbações fracas. Faz-se então necessário, a formulação de uma estatística de não equilíbrio que forneça subsídios teóricos à termodinâmica dos processos irreversíveis, isto é, àqueles que se desenvolvem em sistemas não equilibrados. Um grande número de tratamentos tem sido propostos sem que, até o momento, uma formulação geral tenha sido alcançada^[3]. Existem dois problemas básicos: o primeiro é como conciliar a irreversibilidade do comportamento macroscópico com as leis microscópicas da mecânica, que, como se sabe, são reversíveis e o segundo é como obter equações de evolução e transporte generalizadas que descrevem o comportamento do sistema considerado. Essas equações que relacionam a variação do comportamento temporal médio de grandezas físicas observáveis com o movimento das partículas

que o constituem, são equações integro-diferenciais não lineares com amplas aplicações, desde sistemas físico-químicos a biológicos, e sua obtenção permanece um campo de estudo ainda aberto.

A função da mecânica estatística de sistemas fora do equilíbrio é determinar as propriedades termodinâmicas e a evolução temporal dos observáveis macroscópicos de tais sistemas a partir de leis dinâmicas que governam o movimento das partículas constituintes. Seus objetivos básicos são: obter equações de transporte e compreender sua estrutura, entender como se desenvolve a aproximação ao equilíbrio, estudar as propriedades de estados estacionários, calcular os valores instantâneos e a evolução no tempo de quantidades físicas que especifiquem o estado macroscópico do sistema. Vejamos como tratar esses problemas seguindo o formalismo dos ensembles estatísticos para sistemas fora (perto ou longe) do equilíbrio.

Dado um particular sistema físico afastado do equilíbrio estamos interessados no comportamento temporal e espacial de certas quantidades $\{Q_1(\vec{r}, t), Q_2(\vec{r}, t), \dots, Q_n(\vec{r}, t)\}$ as quais chamaremos macrovariáveis (embora elas nem sempre descrevam quantidades macroscópicas no sentido usual). Estas macrovariáveis podem ser, por exemplo, número de partículas, energia, magnetização, fluxos de partículas, fluxos de energia, etc. O objetivo central é obter as equações de evolução para estas quantidades. Este conjunto de macrovariáveis tem associado um conjunto de operadores Hermitianos $\{\hat{Q}_1(\vec{r}), \hat{Q}_2(\vec{r}), \dots, \hat{Q}_n(\vec{r})\}$ que, na representação de Schrödinger, não dependem do tempo mas podem depender da posição, isto é, são as densidades locais das grandezas $\hat{Q}_j$. Estes operadores podem ser hamiltonianos, operadores densidade espacial de partículas, operadores número de partículas, etc.. Chamaremos a estas quantidades *variáveis dinâmicas de base*. A relação entre as macrovariáveis e as variáveis dinâmicas de base está dada na forma usual por

$$Q_j(\vec{r}, t) = \text{Tr}\{\hat{Q}_j(\vec{r})\hat{\rho}(t)\}, \quad (\text{A.1})$$

com $j = 1, 2, \dots, n$, onde $\hat{\rho}(t)$ designa o Operador Estatístico de Não equilíbrio definido sobre o espaço de Hilbert H dos estados quânticos do sistema e $\text{Tr}\{\hat{R}\}$ é o traço do operador $\hat{R}$ em H (no limite clássico, $\hat{\rho}(t)$ é uma função real definida no espaço de fase Γ do sistema e $\text{Tr}\{\hat{R}\}$ deve ser interpretado como uma integral da função $\hat{R}$ sobre Γ).

Um caminho associado ao NESOM, o qual mostra estar proximamente conectado com a termodinâmica fenomenológica irreversível^[42], é baseado na separação do Hamiltoniano total do sistema em duas partes

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (\text{A.2})$$

onde $\hat{\mathcal{H}}_0$ é chamado parte relevante (ou secular) composta das energia cinéticas das partículas do sistema e a parte das interações suficientemente fortes relacionadas com os efeitos de relaxação rápidos^[43-44], isto é, com tempos de relaxação muito menores que o tempo característico Δt do experimento (usualmente a resolução temporal do instrumento de medida). Por outro lado $\hat{\mathcal{H}}_1$ contém o resto do hamiltoniano do sistema, ou seja, as interações que produzem efeitos de relaxação lentos, isto é, com tempos de relaxação suficientemente longos ($> \Delta t$). Este procedimento de separação é fundamental e está baseado no princípio de Bogoliubov sobre os tempos de decaimento de correlações^[45-47], o que permite definir uma hierarquia de tempos de relaxação no sistema dissipativo sob consideração.

Uma das questões fundamentais da teoria é a escolha apropriada das variáveis de base.^[45-48] Evidentemente o conjunto $\{Q_j(\vec{r}, t)\}$ deve conter, em particular, todas as quantidades que estamos interessados em descrever. Não obstante não existe um critério geral que permita obter o conjunto completo de variáveis de base para descrever adequadamente um determinado problema. Existe, porém, um critério auxiliar na escolha destas variáveis; este critério, chamado condição de fechamento consiste em que, dado $\hat{\mathcal{H}}_0$, as variáveis microdinâmicas de base, os operadores $\hat{\mathcal{P}}_j$ devem satisfazer^[44,45]

$$[\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{\mathcal{P}}_j(\vec{r})] = \sum_{k=1}^n \Omega_{jk} \hat{\mathcal{P}}_k(\vec{r}), \quad (\text{A.3})$$

com $j = 1, 2, \dots, n$, onde Ω_{kj} são em geral números reais, ou eventualmente funções da posição $\vec{r}$ ou operadores diferenciais. Esta condição estabelece que para uma adequada descrição do sistema devemos considerar todas as variáveis de base que satisfazem as n relações dadas pela equação (A.3). De alguma forma oferece uma condição de necessidade (mas não de suficiência) para a escolha das macrovariáveis, isto é, a definição do espaço de estados macroscópicos (termodinâmico)

do sistema, dadas pela equação (A.1).

Uma vez escolhidas as variáveis de base devemos obter uma expressão para o operador estatístico $\hat{\rho}(t)$. Os detalhes do procedimento para a construção deste operador podem ser encontrados na extensa bibliografia sobre o tema [4,5] e não nos deteremos aqui nesta questão; é suficiente dizer que a construção deste operador está baseada no critério de Jaynes^[49-51] (por sua vez com base nas idéias de Shannon sobre a teoria matemática da informação) de maximização da entropia estatística de Gibbs^[52], isto é, $S(t) = -Tr\{\hat{\rho}(t) \ln \hat{\rho}(t)\}$, com os vínculos que impõe o conhecimento parcial que se tem sobre o sistema (informação ao nível macroscópico imposta pelas condições num dado experimento), a todo instante t' , no intervalo $t_0 \leq t' \leq t$, entre o instante inicial de preparação do sistema, t_0 , e o instante final, t , no qual se faz a medida de um dado experimento.

Chamamos a atenção ao importante fato de que o mesmo princípio variacional, quando aplicado a sistemas em equilíbrio com reservatórios, proporciona as bem conhecidas distribuições de probabilidade de Gibbs, neste caso, de equilíbrio. Também comentamos que o operador ou distribuição de não equilíbrio que o formalismo proporciona, quando o sistema é desacoplado de todas as perturbações externas que o afastam do equilíbrio e é deixado somente em contato com um dado conjunto de reservatórios, o operador $\hat{\rho}(t)$ tende assintoticamente no tempo para a correspondente distribuição de Gibbs em equilíbrio.

O Operador Estatístico de Não Equilíbrio $\hat{\rho}(t)$, na versão devida a D. N. Zubarev (a ser consistentemente usado por nós), é dado por^[4,5]

$$\hat{\rho}_\varepsilon(t) = \exp \left\{ \ln \hat{\rho}(t, 0) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \ln \hat{\rho}(t', t'-t) \right\}, \quad (\text{A.4})$$

onde $\hat{\rho}(t)$ é um operador auxiliar que tem a forma

$$\hat{\rho}(t, 0) = \exp \left(-\phi(t) - \sum_{j=1}^n \int d^3r F_j(\bar{r}, t) \hat{\Phi}_j(\bar{r}) \right). \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{\rho}(t', t' - t) = \exp \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (t' - t) \hat{\mathcal{H}} \right\} \hat{\rho}(t', 0) \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} (t' - t) \hat{\mathcal{H}} \right\}$$

O parâmetro ε que aparece na equação (A.4) é uma quantidade infinitesimal positiva que vai para zero ($\varepsilon \rightarrow_+ 0$) após os cálculos dos traços serem efetuados. Este processo de limite está relacionado com a quebra de simetria temporal na equação de Liouville, o que permite selecionar só as soluções retardadas, garantindo desta forma, a irreversibilidade das equações de evolução e, portanto, uma correta descrição do processo dissipativo, que é, insistimos, uma hipótese *ad hoc*. Chamamos a atenção ao fato de que este procedimento em MaxEnt-NESOM introduz irreversibilidade a partir das condições iniciais e, como dito, imposto pelo formalismo. Na equação (A.5), $\phi(t)$ e o conjunto $\{F_j(\bar{r}, t)\}$ são os multiplicadores de Lagrange que o método de maximização da entropia de Gibbs introduz. Em particular, $\phi(t)$ garante a normalização de $\hat{\rho}(t)$, isto é, $Tr\{\hat{\rho}(t)\} = 1$, para todo t , ou seja

$$\phi(t) = \ln Tr \left\{ \exp \left(- \sum_{j=1}^n \int d^3r F_j(\bar{r}, t) \hat{\mathcal{P}}_j(\bar{r}) \right) \right\} . \quad (A.6)$$

A partir da equação (A.4) podemos mostrar que o operador estatístico pode ser separado em dois termos

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\bar{\rho}}(t) + \hat{\rho}'(t) , \quad (A.7)$$

onde o operador auxiliar $\hat{\bar{\rho}}(t)$ dá o valor instantâneo no tempo das macrovariáveis e não contém os efeitos de relaxação. Por outro lado, $\hat{\rho}'(t)$ é o responsável pela descrição da evolução irreversível do sistema^[53] e portanto está incluído no cálculo da derivada temporal de $Q_j(\bar{r}, t)$. Derivando no tempo a equação (A.1) obtemos as equações de evolução para as macrovariáveis $Q_j(\bar{r}, t)$,

$$\frac{d}{dt} Q_j(\bar{r}, t) = \frac{1}{i\hbar} Tr \left\{ [\hat{\mathcal{P}}_j(\bar{r}), \hat{\mathcal{H}}] \hat{\rho}_\varepsilon(t) \right\} , \quad (A.8)$$

isto é, são as equações mecânico quânticas de Heisenberg para as quantidades $\hat{\mathcal{P}}_j(\bar{r})$ promediadas sobre o ensemble de não equilíbrio caracterizado por $\hat{\rho}_\varepsilon(t)$.

Usando as equações (A.2), (A.3) e (A.7) mostra-se que

$$\frac{d}{dt} Q_j(\vec{r}, t) = J_j^{(0)}(\vec{r}, t) + J_j^{(1)}(\vec{r}, t) + \mathfrak{I}_j(\vec{r}, t) , \quad (\text{A.9})$$

onde

$$J_j^{(0)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left\{ \left[\hat{\mathcal{P}}_j(\vec{r}), \hat{\mathcal{H}}_0 \right] \hat{\rho}(t) \right\} , \quad (\text{A.10})$$

$$J_j^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left\{ \left[\hat{\mathcal{P}}_j(\vec{r}), \hat{\mathcal{H}}_1 \right] \hat{\rho}(t) \right\} , \quad (\text{A.11})$$

$$\mathfrak{I}_j(\vec{r}, t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left\{ \left[\hat{\mathcal{P}}_j(\vec{r}), \hat{\mathcal{H}}_1 \right] \hat{\rho}'(t) \right\} . \quad (\text{A.12})$$

Os termos $J_j^{(0)}(\vec{r}, t)$ e $J_j^{(1)}(\vec{r}, t)$ estão associados ao operador auxiliar $\hat{\rho}(t)$ que, como dito anteriormente, determina o valor instantâneo das macrovariáveis. O termo $\mathfrak{I}_j(\vec{r}, t)$ está relacionado com $\hat{\rho}'(t)$ e é o responsável pela evolução irreversível do sistema^[54]. Uma teoria perturbativa completa que permite calcular o termo $\mathfrak{I}_j$ na ordem de interação $\hat{\mathcal{H}}_1$ desejada foi obtida por Lauck et al.^[7]. Formalmente este termo pode ser escrito na forma

$$\mathfrak{I}_j(\vec{r}, t) = \sum_{n=2}^{\infty} J_j^{(s)}(\vec{r}, t) , \quad (\text{A.13})$$

onde o índice (s) indica a ordem das interações presentes em cada termo (pensando em termos de um gás de moléculas corresponderia à contribuição resultante da colisão de s partículas em uma teoria cinética tradicional). Aqui vamos apresentar só os resultados do limite Markoviano (interação fraca) que consiste num desenvolvimento até a segunda ordem nas interações^[7], que está dado pelo termo $J_j^{(2)}$, ou seja,

$$\mathfrak{I}_j(\vec{r}, t) \equiv J_j^{(2)}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \left\{ \left(\left[\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{P}}_j(\vec{r})] + i\hbar \sum_m \hat{\mathcal{P}}_m(\vec{r}) \frac{\delta J_j^{(1)}}{\delta Q_m(\vec{r}, t)} \right] \right) \hat{\rho}(t) \right\} , \quad (\text{A.14})$$

com δ indicando a derivada funcional.

Esta aproximação será usada ao longo do presente trabalho e descreve muito satisfatoriamente uma grande parte de vários resultados experimentais na área de sistemas afastados do equilíbrio (certos aspectos no caso de polímeros, semicondutores e sistemas biológicos). Em (A.14) a dependência temporal explícita em $\hat{\mathcal{H}}_1$ é dada por

$$\hat{\mathcal{H}}_1(t') = \exp\{-t' \hat{\mathcal{H}}_0 / i\hbar\} \hat{\mathcal{H}}_1 \exp\{t' \hat{\mathcal{H}}_0 / i\hbar\}. \quad (\text{A.15})$$

Assim, conhecendo as equações de transporte para as macrovariáveis de base podemos obter as equações de evolução para os multiplicadores de Lagrange, os quais têm o papel de variáveis termodinâmicas intensivas e descrevem completamente o estado termodinâmico de não equilíbrio do sistema, assim como o fazem as macrovariáveis $Q_j(\vec{r}, t)$.

No Anexo 1 incluímos cópia de um artigo que apresenta com maiores detalhes a teoria cinética descrita neste apêndice.

Apêndice B

Cálculo das Equações de Evolução de Energia e Momento

B.1 INTRODUÇÃO

Relembramos novamente aqui que a equação de evolução para as macrovariáveis $Q_j(t)$ é

$$\frac{d}{dt}Q_j(t) = J_j^{(0)}(t) + J_j^{(1)}(t) + J_j^{(2)}(t) , \quad (\text{B.1})$$

onde $Q_j(t) = \text{Tr}\{\hat{\mathcal{P}}_j \hat{\rho}(t)\}$ e

$$J_j^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{[\hat{\mathcal{P}}_j, \hat{\mathcal{H}}_0] \hat{\rho}(t)\} , \quad (\text{B.2})$$

$$J_j^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{[\hat{\mathcal{P}}_j, \hat{\mathcal{H}}_1] \hat{\rho}(t)\} , \quad (\text{B.3})$$

$$J_j^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr}\{([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{P}}_j] + i\hbar \sum_m \hat{\mathcal{P}}_m \frac{\partial J_j^{(1)}}{\partial Q_m}]) \hat{\rho}(t)\} . \quad (\text{B.4})$$

A seguir iremos aplicar as equações de (B.2) a (B.4) para encontrar a evolução dinâmica da energia e do momento dos portadores.

B.2 EVOLUÇÃO DINÂMICA DA ENERGIA DOS PORTADORES

No caso da energia dos portadores tomamos $Q_j(t) = \text{Tr}\{\hat{\mathcal{H}}_c \rho(t)\}$, com $\hat{\mathcal{H}}_c$ dado pela equação (1.4). A equação (B.2) para o caso da evolução dinâmica da energia dos portadores fica

$$J_{E_c}^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_0] \hat{\rho}(t) \},$$

sendo $\hat{\mathcal{H}}_0$ dado pela equação (1.2). Abrindo o comutador temos

$$J_{E_c}^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_c + \hat{\mathcal{H}}_p] \hat{\rho}(t) \} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ \underbrace{[\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_c]}_{=0} + \underbrace{[\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_p]}_{=0} \} \hat{\rho}(t) \}$$

$$J_{E_c}^{(0)}(t) = 0, \quad (\text{B.5})$$

Utilizando agora a equação (B.3) temos

$$J_{E_c}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_1] \hat{\rho}(t) \},$$

sendo $\hat{\mathcal{H}}_1$ dado pela equação (1.3). Abrindo o comutador temos

$$J_{E_c}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_{CE} + \hat{\mathcal{H}}_{CP}] \hat{\rho}(t) \} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ \underbrace{[\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_{CE}]}_{=i\hbar \sum_a \frac{e_a \vec{E}}{m_a} \cdot \hat{p}_a} + [\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_{CP}] \} \hat{\rho}(t) \}$$

$$J_{E_c}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ (i\hbar \sum_a \frac{e_a \vec{E}}{m_a} \cdot \hat{p}_a) \hat{\rho}(t) \} + \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ \underbrace{[\hat{\mathcal{H}}_c, \hat{\mathcal{H}}_{CP}]}_{=0} \} \hat{\rho}(t) \}$$

$$J_{E_c}^{(1)}(t) = \sum_a \frac{e_a \vec{E}}{m_a} \cdot \text{Tr} \{ \hat{p}_a \hat{\rho}(t) \}$$

obtendo finalmente que

$$J_{E_c}^{(1)}(t) = \sum_a \frac{e_a \vec{E}}{m_a} \cdot \vec{P}_a, \quad (\text{B.6})$$

O termo de interação $J_f^{(2)}(t)$ para a evolução dinâmica da energia dos portadores fica

$$J_{E_c}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\epsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{H}}_c] + i\hbar \sum_m \hat{P}_m \frac{\partial J_{E_c}^{(1)}}{\partial Q_m}]) \hat{\rho}(t) \}$$

$$J_{E_c}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\epsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{H}}_c] + i\hbar \sum_a \hat{P}_a \frac{\partial}{\partial \vec{P}_a} \frac{e_a \vec{E}}{m_a} \cdot \vec{P}_a]) \hat{\rho}(t) \}$$

$$\begin{aligned}
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{\mathcal{H}}_C] + [\hat{\mathcal{H}}_C, \hat{\mathcal{H}}_{CE}]]) \hat{\rho}(t) \} \\
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CE} + \hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C] + [\hat{\mathcal{H}}_C, \hat{\mathcal{H}}_{CE}]]) \hat{\rho}(t) \} \\
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C]]) \hat{\rho}(t) \} \\
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_{CE}(t') + \hat{\mathcal{H}}_{CP}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C]]) \hat{\rho}(t) \} \\
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_{CE}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C]] + [\hat{\mathcal{H}}_{CP}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C]]) \hat{\rho}(t) \} \\
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ \underbrace{([\hat{\mathcal{H}}_{CE}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C]])}_{=0} \hat{\rho}(t) \} + \\
 &\quad -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_{CP}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C]]) \hat{\rho}(t) \} \\
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{\mathcal{H}}_{CP}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{\mathcal{H}}_C]]) \hat{\rho}(t) \} \\
 J_{E_C}^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{q}, a \\ \eta, t}} (\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a}) |M_{a, \eta}^t(\vec{q})|^2 (e^{i\Omega'} + e^{-i\Omega'}) \times \\
 &\quad \times [\nu_{\vec{q}, \eta}(t) f_{\vec{k}, a}(t) (1 - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t)) - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t) (1 + \nu_{\vec{q}, \eta}(t)) (1 - f_{\vec{k}, a}(t))],
 \end{aligned}
 \tag{B.7}$$

onde na última equação fizemos $\Omega = (\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} - \hbar \omega_{\vec{q}, \eta}) / \hbar$. Sabemos que

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} (e^{i\Omega'} + e^{-i\Omega'}) = 2\pi \delta(\Omega),
 \tag{B.8}$$

e a equação (B.7) assume finalmente a forma

$$J_{E_c}^{(2)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{q}, a \\ \eta, \ell}} (\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a}) |M_{a, \eta}^{\ell}(\vec{q})|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} - \hbar\omega_{\vec{q}, \eta}) \times \\ \times [\nu_{\vec{q}, \eta}(t) f_{\vec{k}, a}(t) (1 - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t)) - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t) (1 + \nu_{\vec{q}, \eta}(t)) (1 - f_{\vec{k}, a}(t))], \quad (\text{B.9})$$

B.3 EVOLUÇÃO DINÂMICA DO MOMENTO DOS PORTADORES

No caso do momento dos portadores tomamos $Q_j(t) = \text{Tr}\{\hat{\vec{p}}_a \rho(t)\}$, com $\hat{\vec{p}}_a$ dado pela equação (1.14). A equação (B.2) para o caso da evolução dinâmica do momento dos portadores fica

$$J_{P_a}^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_0] \hat{\rho}(t)\},$$

$$J_{P_a}^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_c + \hat{\mathcal{H}}_p] \hat{\rho}(t)\} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{(\underbrace{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_c]}_{=0} + \underbrace{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_p]}_{=0}) \hat{\rho}(t)\}$$

o que nos dá

$$J_{P_a}^{(0)}(t) = 0, \quad (\text{B.10})$$

O termo de interação $J_j^{(1)}(t)$ por sua vez é

$$J_{P_a}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_1] \hat{\rho}(t)\}$$

$$J_{P_a}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_{ce} + \hat{\mathcal{H}}_{cp}] \hat{\rho}(t)\} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{([\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_{ce}] + [\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_{cp}]) \hat{\rho}(t)\}$$

$$J_{P_a}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{(\underbrace{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_{ce}]}_{i\hbar N e_a \tilde{\mathcal{E}}}) \hat{\rho}(t)\} + \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}\{(\underbrace{[\hat{\vec{p}}_a, \hat{\mathcal{H}}_{cp}]}_{=0}) \hat{\rho}(t)\}$$

e finalmente

$$J_{P_a}^{(1)}(t) = N e_a \tilde{\mathcal{E}}. \quad (\text{B.11})$$

Para o termo de interação $J_j^{(2)}(t)$ do momento temos

$$J_{P_a}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \left\{ \left([\hat{\mathcal{H}}_1(t'), [\hat{\mathcal{H}}_1, \hat{P}_a] + \underbrace{i\hbar \sum_m \hat{P}_m \frac{\partial J_{P_a}^{(1)}}{\partial Q_m}}_{=0}] \right) \hat{\rho}(t) \right\}$$

$$J_{P_a}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \left\{ \left([\hat{\mathcal{H}}_{CE}(t') + \hat{\mathcal{H}}_{CP}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP} + \hat{\mathcal{H}}_{CE}, \hat{P}_a]] \right) \hat{\rho}(t) \right\}$$

$$J_{P_a}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \left\{ \left([\hat{\mathcal{H}}_{CE}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CE}, \hat{P}_a]] + [\hat{\mathcal{H}}_{CP}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{P}_a]] \right) \hat{\rho}(t) \right\}$$

$$J_{P_a}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \left\{ [\hat{\mathcal{H}}_{CP}(t'), [\hat{\mathcal{H}}_{CP}, \hat{P}_a]] \hat{\rho}(t) \right\}$$

A qual após algum desenvolvimento fica

$$J_{P_a}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{q} \\ \eta, \ell}} \hbar \vec{q} |M_{a,\eta}^{\ell}(\vec{q})|^2 (e^{i\Omega t'} + e^{-i\Omega t'}) \times$$

$$\times [f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t)(1 + \nu_{\vec{q},\eta}(t))(1 - f_{\vec{k},a}(t)) - \nu_{\vec{q},\eta}(t)f_{\vec{k},a}(t)(1 - f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t))].$$

Usando novamente a relação dada pela equação (B.8) a equação anterior assume finalmente a forma

$$J_{P_a}^{(2)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{q} \\ \eta, \ell}} \hbar \vec{q} |M_{a,\eta}^{\ell}(\vec{q})|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) \times$$

$$\times [\nu_{\vec{q},\eta}(t)f_{\vec{k},a}(t)(1 - f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t)) - f_{\vec{k}+\vec{q},a}(t)(1 + \nu_{\vec{q},\eta}(t))(1 - f_{\vec{k},a}(t))]. \quad (\text{B.12})$$

De maneira similar a que foi feito nas seções B.2 e B.3 podemos calcular também a evolução dinâmica da energia dos fônons.

Apêndice C

Cálculo das Funções de Distribuição Auxiliares

C.1 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO AUXILIAR PARA FÔNONS

A função de distribuição auxiliar para fônons do tipo η , pode ser calculada através de

$$\nu_{\bar{q},\eta}(t) = Tr\{b_{\bar{q},\eta}^\dagger b_{\bar{q},\eta} \hat{\rho}(t)\} , \quad (C.1)$$

sendo $\hat{\rho}(t)$ dado pela equação (1.15). Para simplificar a notação escreveremos $\hat{\rho}(t)$ apenas como $\hat{\rho}$. A expressão anterior pode ainda ser escrita como

$$\nu_{\bar{q},\eta}(t) = Tr\{b_{\bar{q},\eta}^\dagger \hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}\} = Tr\{b_{\bar{q},\eta}^\dagger \hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}^\dagger \hat{\rho}^{-1} \hat{\rho}\} = Tr\{\hat{\rho} b_{\bar{q},\eta} \hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}^\dagger \hat{\rho}^{-1}\} . \quad (C.2)$$

Analisemos por enquanto somente o termo $\hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}^\dagger \hat{\rho}^{-1}$ dentro do traço da expressão acima:

$$\hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}^\dagger \hat{\rho}^{-1} = e^A b_{\bar{q},\eta}^\dagger e^{-A} = e^A B e^{-A} , \quad (C.3)$$

onde A é o expoente da equação (1.15) e $B \equiv b_{\bar{q},\eta}^\dagger$. Sabemos que^[55]

$$e^A B e^{-A} = e^\gamma B , \quad (C.4)$$

desde que seja obedecida a relação $[A, B] = \gamma B$, onde γ é uma constante. Ao calcularmos o comutador $[A, B]$ obtemos que

$$[A, B] = -\beta_\eta(t) \hbar \omega_{\bar{q},\eta} b_{\bar{q},\eta}^\dagger = \gamma_P B ,$$

onde $\gamma_P = -\beta_\eta(t)\hbar\omega_{\bar{q},\eta}$. A equação (C.3) pode então ser escrita como

$$\hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}^\dagger \hat{\rho}^{-1} = e^{-\beta_\eta(t)\hbar\omega_{\bar{q},\eta}} b_{\bar{q},\eta}^\dagger,$$

e conseqüentemente (C.2) fica na forma

$$\nu_{\bar{q},\eta}(t) = e^{-\beta_\eta(t)\hbar\omega_{\bar{q},\eta}} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}^\dagger b_{\bar{q},\eta} \right\},$$

Usando a relação de comutação para bósons^[56,57] a equação anterior pode ser escrita como

$$\nu_{\bar{q},\eta}(t) = e^{-\beta_\eta(t)\hbar\omega_{\bar{q},\eta}} \left(\text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \right\} + \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} b_{\bar{q},\eta}^\dagger b_{\bar{q},\eta} \right\} \right) = e^{-\beta_\eta(t)\hbar\omega_{\bar{q},\eta}} \left(1 + \nu_{\bar{q},\eta}(t) \right),$$

a qual após alguma manipulação algébrica pode finalmente ser escrita na forma

$$\nu_{\bar{q},\eta}(t) = \frac{1}{e^{\beta_\eta(t)\hbar\omega_{\bar{q},\eta}} - 1}. \quad (\text{C.5})$$

A equação (C.5) é então a função de distribuição auxiliar para fônons do tipo η , sendo $\omega_{\bar{q},\eta}$ as frequências correspondentes a cada tipo de relação de dispersão.

C.2 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO AUXILIAR PARA PORTADORES

Analogamente aos fônons a função de distribuição auxiliar dos portadores do tipo α , pode ser calculada através de

$$f_{\bar{k},\alpha}(t) = \text{Tr} \left\{ c_{\bar{k},\alpha}^\dagger c_{\bar{k},\alpha} \hat{\rho} \right\}, \quad (\text{C.6})$$

a qual pode ser escrita como

$$f_{\bar{k},\alpha}(t) = \text{Tr} \left\{ c_{\bar{k},\alpha} \hat{\rho} c_{\bar{k},\alpha}^\dagger \right\} = \text{Tr} \left\{ c_{\bar{k},\alpha} \hat{\rho} c_{\bar{k},\alpha}^\dagger \hat{\rho}^{-1} \hat{\rho} \right\} = \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} c_{\bar{k},\alpha} \hat{\rho} c_{\bar{k},\alpha}^\dagger \hat{\rho}^{-1} \right\}, \quad (\text{C.7})$$

e de maneira similar a (C.3) temos

$$\hat{\rho} b_{\vec{q},\eta}^\dagger \hat{\rho}^{-1} = e^A c_{\vec{k},a}^\dagger e^{-A} = e^A B e^{-A} , \quad (\text{C.8})$$

agora com $B \equiv c_{\vec{k},a}^\dagger$. Devemos então calcular o comutador $[A, B]$ para sabermos se a relação (C.4) pode ser usada. Ao fazermos isto obtemos

$$[A, B] = -\beta_c(t) \left[\varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar \vec{k} \cdot \vec{v}_a(t) - \mu_a^*(t) \right] c_{\vec{k},a}^\dagger , \quad (\text{C.9})$$

ou seja, obtemos que $[A, B] = -\gamma_c B$, com

$$\gamma_c = \beta_c(t) \left[\varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar \vec{k} \cdot \vec{v}_a(t) - \mu_a^*(t) \right] ,$$

Desta forma a equação (C.8) se torna

$$\hat{\rho} b_{\vec{q},\eta}^\dagger \hat{\rho}^{-1} = e^{-\gamma_c} c_{\vec{k},a}^\dagger ,$$

Substituindo esta última expressão em (C.7) ficamos com

$$f_{\vec{k},a}(t) = e^{-\gamma_c} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a} \right\} .$$

Usando a relação de anticomutação para férmions^[56,57] esta expressão fica

$$f_{\vec{k},a}(t) = e^{-\gamma_c} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} (1 - c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}) \right\} = e^{-\gamma_c} (1 - f_{\vec{k},a}(t)) ,$$

a qual após algumas manipulações pode ser escrita como

$$f_{\vec{k},a}(t) = \frac{1}{e^{\gamma_c} + 1} ,$$

Considerando a expressão anterior no limite pseudo-Maxwell-Boltzmann, isto é, admitindo que $e^{\gamma_c} \gg 1$, ela assume a forma

$$f_{\vec{k},a}(t) = \exp \left\{ -\beta_c(t) \left[\varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar \vec{k} \cdot \vec{v}_a(t) - \mu_a^*(t) \right] \right\} . \quad (\text{C.10})$$

A equação (C.10) é então a função de distribuição auxiliar para o portador do tipo a , ob-

tida no limite clássico, esperado para as elevadas temperaturas e condições de excitação tratadas neste trabalho. O valor do pseudo potencial químico que aparece na equação (C.10) pode ser calculado uma vez que a densidade dos portadores é

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) = \frac{1}{4\pi^3} \int f_{\vec{k},a}(t) d^3\vec{k}, \quad (\text{C.11})$$

ficando a função de distribuição escrita de uma maneira mais conveniente, a saber

$$f_{\vec{k},a}(t) = A_a(t) \exp \left\{ -\frac{\beta_c(t)\hbar^2}{2m_a} \left(\vec{k} - m_a \vec{v}_a(t) / \hbar \right)^2 \right\}, \quad (\text{C.12})$$

sendo que o valor de $A_a(t)$ é encontrado fazendo-se a integração no espaço recíproco em (C.11), que é dada por

$$A_a(t) = 4n \left(\frac{\pi \hbar^2 \beta_c(t)}{2m_a} \right)^{3/2}. \quad (\text{C.13})$$

Apêndice D

Mecanismo de Espalhamento Polar Óptico

D.1 INTRODUÇÃO

O espalhamento polar óptico está relacionado a campos elétricos locais que surgem dos movimentos da rede em materiais iônicos. Em cristais polares a polarização do cristal surgida das vibrações longitudinais do ramo óptico resulta numa interação com os portadores, o assim chamado espalhamento polar óptico. Tem sido mostrado que o espalhamento polar óptico é o mecanismo dominante sobre uma considerável faixa de temperatura em alguns dos compostos *III-V*^[13,14].

A dedução do elemento de matriz para este caso foi calculada originalmente por Fröhlich^[15] e Callen^[16] e estendida por Ehrenreich^[13]. Para portadores com função de onda de simetria-*s*, o valor absoluto do quadrado do elemento de matriz pode ser escrito como^[13]

$$|M_{a,LO}^{FR}(\vec{q})|^2 = \frac{C_{LO}^{PO}}{q^2}, \quad (D.1)$$

onde $C_{LO}^{PO} = 2\gamma\pi e^2 \hbar \omega_{LO}/V$ e $\gamma = (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$, sendo ϵ_∞ a constante dielétrica óptica, ϵ_0 a constante dielétrica estática e ω_{LO} a frequência do modo óptico longitudinal. Para materiais com alta concentração de portadores, a equação (D.1) deve ser modificada para levar em consideração o efeito de blindagem, o qual reduz a interação de portadores com a polarização (visto que o espalhamento polar óptico possui uma natureza eletrostática). A interação polar óptica é conhecida também por potencial de espalhamento de Fröhlich.

A seguir calculamos a interação dos portadores com os fônons ópticos via interação polar óptica para as taxas de variação da energia e do momento, as quais foram apresentadas no Capítu-

lo 2, equações (2.2) a (2.7).

D.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA

No caso da taxa de variação da energia dos portadores devido à sua interação com os fônons ópticos longitudinais, ou vice-versa, equação (1.21), via potencial de Fröhlich, tem-se no limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$),

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = 2\pi \sum_{\vec{k},\vec{q}} \omega_{\vec{q},LO} |M_{a,LO}^{PO}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k},a}(t) \left[v_{\vec{q},LO}(t) \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},LO}) - \right. \\ \left. - (1 + v_{\vec{q},LO}(t)) \delta(\epsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{\vec{q},LO}) \right] . \quad (D.2)$$

Tomaremos o modelo de Einstein para os fônons ópticos, ou seja, faremos

$$\omega_{\vec{q},LO} = \omega_{LO} \quad \text{e} \quad v_{\vec{q},LO}(t) \equiv v_{LO}(t) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{LO}\beta_{LO}(t)} - 1} . \quad (D.3)$$

Com isto a equação (D.2) se torna

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = 2\pi \sum_{\vec{k},\vec{q}} \omega_{LO} |M_{a,LO}^{PO}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k},a}(t) \left[v_{LO}(t) \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{LO}) - \right. \\ \left. - (1 + v_{LO}(t)) \delta(\epsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{LO}) \right] . \quad (D.4)$$

e usando a matriz de interação de Fröhlich dada em (D.1), a equação anterior se transforma em

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = 2\pi\omega_{LO} C_{LO}^{PO} \sum_{\vec{k},\vec{q}} \frac{f_{\vec{k},a}(t)}{q^2} \left[v_{LO}(t) \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{LO}) - \right. \\ \left. - (1 + v_{LO}(t)) \delta(\epsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{LO}) \right] . \quad (D.4)$$

As somatória em $\vec{q}$ no espaço recíproco presente na equação acima pode ser convertida

em uma integral, lembrando que^[59,60]

$$\sum_{\vec{q}} \cdots \rightarrow \sigma_{\eta} \frac{V}{8\pi^3} \int \cdots d^3q, \quad (D.5)$$

onde V é o volume do cristal (volume da amostra) e σ_{η} se refere a degenerescência do fônon sendo igual a um para fônons ópticos e acústicos longitudinais e igual a dois para os fônons ópticos e acústicos transversais ($\sigma_{LO} = 1$, $\sigma_{TO} = 2$ e $\sigma_{LA} = 1$, $\sigma_{TA} = 2$). Fazendo uso de (D.5) a equação (D.4) fica

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{\omega_{LO} C_{LO}^{PO} V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \int \frac{1}{q^2} \left[v_{LO}(t) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{LO}) - \right. \\ \left. - (1 + v_{LO}(t)) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{LO}) \right] d^3q. \quad (D.6)$$

Para superfícies esféricas de energia constante e uma massa efetiva de portador m_a , temos

$$\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{LO} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_a} + \frac{\hbar^2 kq}{m_a} \cos(\theta) - \hbar\omega_{LO} \\ \varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{LO} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_a} - \frac{\hbar^2 kq}{m_a} \cos(\theta) + \hbar\omega_{LO} \quad (D.7)$$

onde θ é o ângulo entre $\vec{k}$ e $\vec{q}$. Aplicando (D.7) à equação anterior, (D.6), obtemos

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{\omega_{LO} C_{LO}^{PO} V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \int \frac{1}{q^2} \left[v_{LO}(t) \times \delta\left(\hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) - \hbar\omega_{LO}\right) \right. \\ \left. - (1 + v_{LO}(t)) \delta\left(\hbar^2 q^2 / 2m_a - \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) + \hbar\omega_{LO}\right) \right] d^3q.$$

É conveniente transformar a integral em $\vec{q}$ numa integração sobre coordenadas esféricas q, θ, ϕ com a direção do vetor de onda $\vec{k}$ tomado ao longo do eixo Z . Para este propósito, nós podemos considerar que os q 's ocupam uma esfera que contém o número correto de modos normais. Assim temos

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{\omega_{LO} C_{LO}^{PO} V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \int_{q_0}^{q_1} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{q^2} \left[v_{LO}(t) \delta(\hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) - \hbar\omega_{LO}) - \right. \\ \left. - (1 + v_{LO}(t)) \delta(\hbar^2 q^2 / 2m_a - \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) + \hbar\omega_{LO}) \right] q^2 \sin(\theta) dq d\theta d\phi. \quad (D.8)$$

A integração em ϕ é facilmente resolvida, visto que não existe nenhuma dependência nesta variável no integrando, sendo seu resultado portanto igual a 2π .

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{\omega_{LO} C_{LO}^{PO} V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \left[v_{LO}(t) \int_{q_0}^{q_1} dq \int_0^\pi \delta(\hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) - \hbar\omega_{LO}) \times \right. \\ \left. \times \sin(\theta) d\theta - (1 + v_{LO}(t)) \int_{q_0}^{q_1} dq \int_0^\pi \delta(\hbar^2 q^2 / 2m_a - \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) + \hbar\omega_{LO}) \sin(\theta) d\theta \right].$$

Para realizar a integração em θ introduzimos primeiramente a seguinte mudança de variável para a sua simplificação:

$$u = \left(\hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) - \hbar\omega_{LO} \right) \text{ e} \\ u' = \left(\hbar^2 q^2 / 2m_a - \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) + \hbar\omega_{LO} \right) \quad (D.9)$$

com a qual a penúltima equação assume a forma

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{\omega_{LO} C_{LO}^{PO} V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \left[v_{LO}(t) \int_{q_0}^{q_1} dq \frac{m_a}{\hbar^2 kq} \int_{u_0}^{u_1} \delta(u) du - (1 + v_{LO}(t)) \int_{q'_0}^{q'_1} dq \frac{m_a}{\hbar^2 kq} \int_{u'_0}^{u'_1} \delta(u') du' \right], \quad (D.10)$$

onde $q_0 = k \left(\sqrt{1 + \hbar\omega_{LO} / E_{k,a}} - 1 \right)$, $q_1 = k \left(\sqrt{1 + \hbar\omega_{LO} / E_{k,a}} + 1 \right)$ e

$$q'_0 = k \left(1 - \sqrt{1 - \hbar\omega_{LO} / E_{k,a}} \right), \quad q'_1 = k \left(1 + \sqrt{1 - \hbar\omega_{LO} / E_{k,a}} \right)$$

$$u_0 = -\hbar^2 q^2 / 2m_a - \hbar^2 kq / m_a + \hbar\omega_{LO}, \quad u_1 = -\hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a + \hbar\omega_{LO}, \text{ e}$$

$$u'_0 = \hbar^2 q^2 / 2m_a - \hbar^2 kq / m_a + \hbar\omega_{LO}, \quad u'_1 = \hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a + \hbar\omega_{LO}$$

(D.11)

É bom ressaltar que na segunda integral de (D.10) devemos satisfazer a condição que $E_{k,a} \geq \hbar\omega_{LO}$. Esta condição é de extrema importância para uma integração em k , que será realizada futuramente. Com a introdução das novas variáveis de integração u e u' as integrações das funções delta são facilmente resolvidas agora, resultando em

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{\omega_{LO} C_{LO}^{PO} V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \left[v_{LO}(t) \frac{m_a}{\hbar^2 k} \int_{q_0}^{q_1} \frac{1}{q} dq - (1 + v_{LO}(t)) \frac{m_a}{\hbar^2 k} \int_{q'_0}^{q'_1} \frac{1}{q} dq \right].$$

Realizando a integração em q obtemos

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{C_{LO}^{PO} V m_a \omega_{LO}}{2\pi\hbar^2} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{k} f_{\vec{k},a}(t) [v_{LO}(t) F(k) - (1 + v_{LO}(t)) G(k)],$$

onde foi definido que

$$F(k) \equiv \ln \left(\frac{\sqrt{1 + \hbar\omega_{LO}/\varepsilon_{k,a}} + 1}{\sqrt{1 + \hbar\omega_{LO}/\varepsilon_{k,a}} - 1} \right), \quad G(k) \equiv \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \hbar\omega_{LO}/\varepsilon_{k,a}}}{1 - \sqrt{1 - \hbar\omega_{LO}/\varepsilon_{k,a}}} \right). \quad (D.12)$$

Usando a relação^[59,60]

$$\sum_{\vec{k}} \cdots \rightarrow \frac{V}{4\pi^3} \int \cdots d^3 \vec{k}, \quad (D.13)$$

onde V é o volume do cristal (volume da amostra), podemos transformar a soma em $\vec{k}$ numa integral

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{C_{LO}^{PO} V^2 m_a \omega_{LO}}{8\pi^4 \hbar^2} \int \frac{1}{k} f_{\vec{k},a}(t) [v_{LO}(t) F(k) - (1 + v_{LO}(t)) G(k)] d^3 \vec{k}.$$

Passando para coordenadas esféricas k, Θ, φ , temos

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{C_{LO}^{PO} V^2 m_a \omega_{LO}}{4\pi^3 \hbar^2} \left[v_{LO}(t) \int_0^\infty k dk \int_0^\pi f_{\vec{k},a}(t) F(k) \sin(\Theta) d\Theta - \right. \\ \left. (1 + v_{LO}(t)) \int_{k_0}^\infty k dk \int_0^\pi f_{\vec{k},a}(t) G(k) \sin(\Theta) d\Theta \right] \quad , \quad (D.14)$$

onde $k_0 = \sqrt{2m_a \omega_{LO} / \hbar}$.

Usando a função de distribuição auxiliar dada em (1.23), a equação (D.14) pode ser integrada analiticamente^[61,62] no limite de altas temperatura onde é válida a relação $\beta_c(t) m_a v_a^2(t) / 2 \ll 1$, resultando finalmente em

$$\Lambda_{a,LO}^{PO}(t) = nV \gamma(e\omega_{LO})^2 \sqrt{2m_a \beta_c(t) / \pi} e^{z_{LO}(t)} (v_{LO}(t) - (1 + v_{LO}(t)) e^{-2z_{LO}(t)}) K_0(z_{LO}(t)), \quad (D.15)$$

onde $K_0(z(t))$ é a função modificada de Bessel de segunda espécie de ordem zero e

$$z_{LO}(t) = \beta_c(t) \hbar \omega_{LO} / 2 \quad . \quad (D.16)$$

D.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO

No caso da taxa de variação do momento dos portadores devido à sua interação com os fônons ópticos longitudinais, via potencial de Fröhlich, e usando o limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$) juntamente com o modelo de Einstein para os fônons ópticos (ver equação (D.3)), teremos para a equação (2.28),

$$\Pi_{a,LO}^{PO}(t) = 2\pi \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \vec{q} |M_{a,LO}^{PO}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k},a}(t) \left[v_{LO}(t) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar \omega_{\vec{q},LO}) - \right. \\ \left. -(1 + v_{LO}(t)) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar \omega_{LO}) \right] \quad . \quad (D.17)$$

Utilizando a matriz de interação de Fröhlich dada em (D.1) e transformando a somatória em $\vec{q}$ numa integral conforme a equação (D.5), teremos

$$\begin{aligned} \Pi_{a,LO}^{PO}(t) = & \frac{C_{LO}^{PO}V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \int \frac{\vec{q}}{q^2} \left[v_{LO}(t) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},LO}) \right. \\ & \left. - (1 + v_{LO}(t)) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{LO}) \right] d^3\vec{q} \end{aligned}$$

Passando para coordenadas esféricas e utilizando a identidade (D.7) ficamos com

$$\begin{aligned} \Pi_{a,LO}^{PO}(t) = & \frac{C_{LO}^{PO}V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \cos(\Theta) \left[v_{LO}(t) \int_{q_0}^{q_1} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q \cos(\theta) \times \right. \\ & \times \delta(\hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) - \hbar\omega_{LO}) \sin(\theta) dq d\theta d\phi - \\ & - (1 + v_{LO}(t)) \int_{q_0}^{q_1} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q \cos(\theta) \delta(\hbar^2 q^2 / 2m_a + \hbar^2 kq / m_a \cos(\theta) - \hbar\omega_{LO}) \times \\ & \times \sin(\theta) dq d\theta d\phi \left. \right] \end{aligned} \quad (D.18)$$

Na obtenção da equação anterior usamos que a componente $\hat{z}$ do vetor $\vec{q}$ é dada por^[17]

$$q_z = q \cos(\theta) \cos(\Theta) + \sin(\theta) \sin(\Theta) \cos(\phi - \varphi), \quad (D.19)$$

sendo que a integração de $\cos(\phi - \varphi)$ de 0 a 2π se anula, há contribuição, então, apenas do primeiro termo de (D.19). Resolvendo-se as integrais em θ e φ da equação (D.18) ficamos com

$$\begin{aligned} \Pi_{a,LO}^{PO}(t) = & \frac{C_{LO}^{PO}V}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \cos(\Theta) \left[v_{LO}(t) \frac{2\pi m_a^2}{\hbar^4 k^2} \int_{q_0}^{q_1} \left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{q} - \frac{\hbar^2 q}{2m_a} \right) dq - \right. \\ & \left. - (1 + v_{LO}(t)) \frac{2\pi m_a^2}{\hbar^4 k^2} \int_{q'_0}^{q'_1} \left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{q} - \frac{\hbar^2 q}{2m_a} \right) dq \right] \end{aligned}$$

com q_0 , q_1 , q'_0 , q'_1 sendo dados em (D.11). Realizando a integração em q , a equação anterior se transforma em

$$\Pi_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{C_{LO}^{PO} V m_a^2}{2\pi \hbar^3} \sum_k \frac{1}{k^2} f_{\vec{k},a}(t) \cos(\Theta) \left[(\omega_{LO} F(k) - \frac{\hbar k^2}{m_a} \sqrt{1 + \hbar \omega_{LO} / \mathcal{E}_{k,a}}) - \right. \\ \left. - (1 + \nu_{LO}(t)) (\hbar \omega_{LO} G(k) + \frac{\hbar k^2}{m_a} \sqrt{1 - \hbar \omega_{LO} / \mathcal{E}_{k,a}}) \right],$$

com $F(k)$ e $G(k)$ estando definidos em (D.12). Usando a relação (D.13) podemos passar de uma soma para uma integral, e ficarmos com

$$\Pi_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{C_{LO}^{PO} V^2 m_a^2}{8\pi^4 \hbar^3} \int \frac{1}{k^2} f_{\vec{k},a}(t) \cos(\Theta) \left[\nu_{LO}(t) (\omega_{LO} F(k) - \frac{\hbar k^2}{m_a} \sqrt{1 + \hbar \omega_{LO} / \mathcal{E}_{k,a}}) - \right. \\ \left. - (1 + \nu_{LO}(t)) (\hbar \omega_{LO} G(k) + \frac{\hbar k^2}{m_a} \sqrt{1 - \hbar \omega_{LO} / \mathcal{E}_{k,a}}) \right] d^3 \vec{k}.$$

Passando para coordenadas esféricas

$$\Pi_{a,LO}^{PO}(t) = \frac{C_{LO}^{PO} V^2 m_a^2}{4\pi^3 \hbar^3} \left[\int_0^\infty \left(\omega_{LO} F(k) - \frac{\hbar k^2}{m_a} \sqrt{1 + \hbar \omega_{LO} / \mathcal{E}_{k,a}} \right) dk \int_0^\pi f_{\vec{k},a}(t) \sin(\Theta) \cos(\Theta) d\Theta - \right. \\ \left. - (1 + \nu_{LO}(t)) \int_{k_0}^\infty \left(\hbar \omega_{LO} G(k) + \frac{\hbar k^2}{m_a} \sqrt{1 - \hbar \omega_{LO} / \mathcal{E}_{k,a}} \right) dk \int_0^\pi f_{\vec{k},a}(t) \sin(\Theta) \cos(\Theta) d\Theta \right],$$

onde $k_0 = \sqrt{2m_a \omega_{LO} / \hbar}$.

Usando a função de distribuição dada em (1.23) no limite de altas temperaturas obtemos

$$\Pi_{a,LO}^{PO}(t) = nV \sqrt{\frac{2(e\omega_{LO})^4 \gamma^2 (m_a \beta_c(t))^3}{9\pi}} \bar{v}_a(t) e^{z_{LO}(t)} \left[(\nu_{LO}(t) - (1 + \nu_{LO}(t)) e^{-2z_{LO}(t)}) K_0(z_{LO}(t)) - \right. \\ \left. - (\nu_{LO}(t) + (1 + \nu_{LO}(t)) e^{-2z_{LO}(t)}) K_1(z_{LO}(t)) \right], \quad (D.20)$$

onde $K_1(z(t))$ é a função modificada de Bessel de segunda espécie de ordem um.

Apêndice E

Mecanismo de Espalhamento Deformação Óptico

E.1 INTRODUÇÃO

O espalhamento de deformação óptico também é conhecido como espalhamento não polar óptico. A forma original do potencial de deformação óptico sugerida por Seitz^[18] sofreu modificações por Shockley^[19] e Harrison^[20], visando uma melhor descrição. Posteriormente Meyer^[21] modificou levemente a forma introduzida por Harrison. Podemos então escrever o valor absoluto do quadrado do elemento de matriz do potencial de deformação óptico como^[21]

$$|M_{a,\eta}^{DO}|^2 = C_{\eta}^{DO}, \quad (\text{E.1})$$

onde $C_{\eta}^{DO} = \hbar D^2 / 2\rho V \omega_{\eta}$, η se refere a interação com fônons ópticos longitudinais ou transversais e D é a constante do potencial de deformação óptico. Harrison demonstrou que, numa primeira ordem, elétrons com função de onda de simetria esférica não interagem com fônons ópticos via potencial de deformação óptico^[20].

E.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA

No caso da taxa de variação da energia dos portadores devido à sua interação com os fônons ópticos (longitudinais e transversais), via potencial de deformação óptico, e usando o limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$) juntamente com o modelo de Einstein para os fônons ópticos (ver equação (D.3)), teremos para a equação (1.21),

$$\Lambda_{a,\eta}^{DO}(t) = 2\pi\omega_\eta \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |M_{a,\eta}^{DO}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k},a}(t) \left[v_\eta(t) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) - \right. \\ \left. - (1 + v_\eta(t)) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_\eta) \right] \quad (E.2)$$

Utilizando a matriz de interação do potencial de deformação óptico dada em (E.1) e transformando a somatória em $\vec{q}$ numa integral (em coordenadas esféricas) conforme a equação (D.5), teremos

$$\Lambda_{a,\eta}^{DO}(t) = \sigma_\eta \frac{C_{LO}^{DO} V \omega_\eta}{2\pi} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \left[v_\eta(t) \int_{q_1}^{q_2} q^2 dq \int_0^\pi \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) \sin\theta d\theta - \right. \\ \left. - (1 + v_\eta(t)) \int_{q'_1}^{q'_2} q^2 dq \int_0^\pi \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_\eta) \sin\theta d\theta \right],$$

sendo que q_1, q_2, q'_1, q'_2 são dados em (D.11) no Apêndice anterior. Realizando as integrações obtemos

$$\Lambda_{a,\eta}^{DO}(t) = \sigma_\eta \frac{C_\eta^{DO} V m_a}{\pi \hbar^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \left[v_\eta(t) k \sqrt{1 + \hbar\omega_\eta / \varepsilon_{k,a}} - (1 + v_\eta(t)) k \sqrt{1 - \hbar\omega_\eta / \varepsilon_{k,a}} \right].$$

Usando a relação (D.13) podemos passar de uma soma para uma integral (em coordenadas esféricas), e ficarmos com

$$\Lambda_{a,\eta}^{DO}(t) = \sigma_\eta \frac{C_\eta^{DO} V^2 \omega_\eta m_a}{2\pi^3 \hbar^2} \left(v_\eta(t) \int_0^\infty k^3 \sqrt{1 + \hbar\omega_\eta / \varepsilon_{k,a}} dk \int_0^\pi f_{\vec{k},a}(t) \sin(\Theta) d\Theta - \right. \\ \left. - (1 + v_\eta(t)) \int_{k_0}^\infty k^3 \sqrt{1 - \hbar\omega_\eta / \varepsilon_{k,a}} dk \int_0^\pi f_{\vec{k},a}(t) \sin(\Theta) d\Theta \right)$$

onde $k_0 = \sqrt{2m_a \omega_\eta / \hbar}$.

Usando a função de distribuição auxiliar dada em (1.23) no limite de altas temperaturas, e fazendo as integrações obtemos

$$\Lambda_{h,\eta}^{DO}(t) = \frac{nV\sigma_{\eta}\omega_{\eta}}{\hbar\rho} \sqrt{\frac{m_a^3\beta_c(t)}{2\pi^3}} e^{z_{\eta}(t)} D^2 \left[\nu_{\eta}(t) - (1 + \nu_{\eta}(t)) e^{-2z(t)} \right] K_1(z_{\eta}(t)) . \quad (E.3)$$

onde

$$z_{\eta}(t) = \beta_c(t) \hbar \omega_{\eta} / 2 , \quad (E.4)$$

com $\eta = LO$ ou TO .

E.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO

No caso da taxa de variação do momento dos portadores devido à sua interação com os fônons ópticos, via potencial de deformação óptico, e usando o limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$) juntamente com o modelo de Einstein para os fônons ópticos (ver equação (D.3)), teremos para a equação (1.28),

$$\begin{aligned} \Pi_{a,\eta}^{DO}(t) = 2\pi \sum_{\vec{k},\vec{q}} \vec{q} |M_{a,\eta}^{DO}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k},a}(t) & \left[\nu_{\eta}(t) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) - \right. \\ & \left. - (1 + \nu_{\eta}(t)) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{\eta}) \right] \end{aligned}$$

Utilizando a matriz de interação do potencial de deformação óptico dada em (E.1) e transformando a somatória em $\vec{q}$ numa integral (em coordenadas esféricas) conforme a equação (D.5), teremos a equação anterior na seguinte forma

$$\begin{aligned} \Pi_{a,\eta}^{DO}(t) = \sigma_{\eta} \frac{C_{\eta}^{DO} V}{2\pi} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \cos \Theta \nu_{\eta}(t) & \left[\int_{q_1}^{q_2} q^3 dq \int_0^{\pi} \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\eta}) \sin \theta \cos \theta d\theta \right. \\ & \left. - (1 + \nu_{\eta}(t)) \int_{q_1}^{q_2} q^3 dq \int_0^{\pi} \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{\eta}) \sin \theta \cos \theta d\theta \right] . \end{aligned}$$

Realizando as integrações que aparecem na equação acima obtemos

$$\begin{aligned} \Pi_{a,\eta}^{DO}(t) = & \sigma_{\eta} \frac{C_{a,\eta}^{DO} V m_a^2}{2\pi\hbar^4} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},\mu}(t) \cos(\Theta) \times \\ & \times \left[v_{\eta}(t) \left((2\hbar\omega_{\eta} - \hbar k^2 / m_a) \sqrt{1 + \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu}} - \frac{\hbar k^2}{m_a} (1 + \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu})^{3/2} \right) - \right. \\ & - (1 + v_{\eta}(t)) \left((2\hbar\omega_{\eta} + \hbar k^2 / m_a) \sqrt{1 - \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu}} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\hbar k^2}{m_a} (1 - \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu})^{3/2} \right) \right] \end{aligned}$$

Usando a relação (D.13) podemos passar de uma soma para uma integral, e ficarmos com

$$\begin{aligned} \Pi_{a,\eta}^{DO}(t) = & \sigma_{\eta} \frac{C_{a,\eta}^{DO} V^2 m_a^2}{4\pi^3 \hbar^4} \int k^2 dk \int_0^{\pi} f_{\vec{k},\mu}(t) \sin(\Theta) \cos(\Theta) d\Theta \times \\ & \times \left[v_{\eta}(t) \left((2\hbar\omega_{\eta} - \hbar k^2 / m_a) \sqrt{1 + \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu}} - \right. \right. \\ & - \hbar k^2 (1 + \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu})^{3/2} / m_a \Big) - \\ & - (1 + v_{\eta}(t)) \left((2\hbar\omega_{\eta} + \hbar k^2 / m_a) \sqrt{1 - \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu}} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\hbar k^2}{m_a} (1 - \hbar\omega_{\eta} / \epsilon_{k,\mu})^{3/2} \right) \right] \end{aligned}$$

Usando a função de distribuição auxiliar dada em (2.10) no limite de altas temperaturas obtemos finalmente

$$\begin{aligned} \Pi_{h,\eta}^{DO}(t) = & \sigma_{\eta} \frac{nV\omega_{\eta} m_h^{5/2} (\beta_c(t) / \pi)^{3/2} D^2}{\sqrt{2}\hbar\rho} \bar{v}_h(t) \left\{ \left[v_{\eta}(t) - (1 + v_{\eta}(t)) e^{-2z_{\eta}(t)} \right] \times \right. \\ & \times e^{2z_{\eta}(t)} K_1(z_{\eta}(t)) - 2\sqrt{\pi} z_{\eta}(t) \left[v_{\eta}(t) + (1 + v_{\eta}(t)) e^{-2z_{\eta}(t)} \right] \times \\ & \left. \times (U(3/2, 4, 2z_{\eta}(t)) + 3U(5/2, 4, 2z_{\eta}(t)) / 2) \right\} \end{aligned} \quad (E.5)$$

onde $U(a, b, c)$ é a função hipergeométrica confluyente de três argumentos a, b, c , e com z_{η} dado pela equação (E.4).

Apêndice F

Mecanismo de Espalhamento Piezoelétrico

F.1 INTRODUÇÃO

O espalhamento piezoelétrico é mais relevante a baixas temperaturas e ou em cristais submetidos a campos ou tensões externas. O módulo ao quadrado do elemento de matriz da interação piezoelétrica é dado por^[63]

$$|M_{a,\eta}^{PZ}(\vec{q})|^2 = \frac{e^2 \mathcal{K}^2 \hbar \omega_{q,\eta}}{2V \epsilon_0 q^2}, \quad (\text{F.1})$$

onde V é o volume do cristal e $\mathcal{K}$ é o coeficiente eletromecânico dado por^[64] $\mathcal{K}^2 = h_{pz}^2 (12/C_l + 16/C_t) / 35\epsilon_0$, sendo que aqui h_{pz} é a constante piezoelétrica e C_l e C_t são as constantes elásticas longitudinal e transversal, respectivamente. A interação piezoelétrica produz espalhamento por fônons acústicos longitudinais e transversais.

Tomando o modelo de Debye para os fônons acústicos, ou seja, $\omega_{\vec{q},\eta} = v_\eta q$, onde v_s é a velocidade do som no material, esta matriz de interação pode ser escrita como

$$|M_{a,\eta}^{PZ}(\vec{q})|^2 = \frac{C_\eta^{PZ}}{q}, \quad (\text{F.2})$$

onde $\eta = LA$ ou $\eta = TA$ se referindo a fônons acústicos longitudinais e transversais respectivamente e

$$C_{\eta}^{PZ} = \frac{\hbar e^2 v_{\eta} \mathcal{K}^2}{2V \epsilon_0}, \quad (\text{F.3})$$

F.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA

No caso da taxa de variação da energia dos portadores devido à sua interação com os fônons acústicos, via potencial piezoelétrico acústico, e usando o limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$), teremos para a equação (1.24)

$$\begin{aligned} \Lambda_{a,\eta}^{PZ}(t) = 2\pi \sum_{\vec{k},\vec{q}} \omega_{\vec{q},\eta} |M_{a,\eta}^{PZ}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k},a}(t) & \left[v_{\vec{q},\eta}(t) \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) - \right. \\ & \left. - (1 + v_{\vec{q},\eta}(t)) \delta(\epsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

Aqui tomaremos novamente o modelo de Debye para os fônons acústicos, ou seja, $\omega_{\vec{q},AC} = v_s q$ negligenciando as diferenças entre v_{LA} e v_{TA} . Considerando-se ainda o limite de altas temperaturas, onde é válida a expressão: $\hbar v_s q \beta_{\eta}(t) \ll 1$, a população dos fônons acústicos poderá ser escrita como

$$v_{\vec{q},\eta}(t) = \frac{1}{\hbar v_s q \beta_{\eta}(t)}, \quad (\text{F.5})$$

Substituindo (F.5) em (F.4), e utilizando a matriz de interação piezoelétrica dada em (F.2) teremos

$$\begin{aligned} \Lambda_{a,\eta}^{PZ}(t) = \frac{\sigma_{\eta} V v_s C_{\eta}^{PZ}}{4\pi^2} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a}(t) \int d^3\vec{q} & \left[\frac{1}{\hbar v_s q \beta_{\eta}(t)} \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} - \hbar v_s q) - \right. \\ & \left. - \left(1 + \frac{1}{\hbar v_s q \beta_{\eta}(t)} \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \epsilon_{\vec{k},a} + \hbar v_s q) \right]. \end{aligned}$$

Na última passagem usamos também a equação (D.5). Realizando as integrações em θ e φ , teremos

$$\Lambda_{a,\eta}^{PZ}(t) = \frac{\sigma_\eta m_a V v_s C_\eta^{PZ}}{2\pi\hbar^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k},a}(t)}{k} \left[\int_0^{q_1} \frac{1}{\hbar v_s \beta_\eta(t)} dq - \int_0^{q'_1} q \left(1 + \frac{1}{\hbar v_s q \beta_\eta(t)} \right) dq \right],$$

onde os limites $q_1 = 2k + 2m_a v_s / \hbar$ e $q'_1 = 2k - 2m_a v_s / \hbar$ são definidos pelo argumento da função delta. Usando a relação (D.13) podemos passar de uma soma em $\vec{k}$ para uma integral, e com a introdução da função de distribuição auxiliar dada em (1.23) no limite de altas temperaturas, ficamos finalmente com

$$\Lambda_{a,\eta}^{PZ}(t) = -\sigma_\eta nV \sqrt{\frac{2m_a^3 (ev_s \mathcal{K} / \hbar)^4}{\pi^3 \epsilon_0^2 \beta_c(t)}} \left(1 - \frac{\beta_c(t)}{\beta_\eta(t)} \right). \quad (F.6)$$

onde $\eta = LA$ ou TA .

F.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO

No caso da taxa de variação do momento dos portadores devido à sua interação com os fônons acústicos, via potencial piezoelétrico acústico, e usando o limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$) juntamente com o modelo de Debey para os fônons acústicos, teremos para a equação (1.28),

$$\begin{aligned} \Pi_{a,\eta}^{PZ}(t) = 2\pi \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \vec{q} |M_{a,\eta}^{PZ}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k},a}(t) & \left[\frac{1}{\hbar v_s q \beta_\eta(t)} \delta(\mathcal{E}_{\vec{k}+\vec{q},a} - \mathcal{E}_{\vec{k},a} - \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) - \right. \\ & \left. - \left(1 + \frac{1}{\hbar v_s q \beta_\eta(t)} \right) \delta(\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{q},a} - \mathcal{E}_{\vec{k},a} + \hbar\omega_{\vec{q},\eta}) \right]. \end{aligned} \quad (F.7)$$

Utilizando a matriz de interação do potencial piezoelétrico dado em (F.2) e transformando a somatória em $\vec{q}$ numa integral (em coordenadas esféricas) conforme a equação (D.5), teremos

$$\Pi_{a,\eta}^{PZ}(t) = \frac{\sigma_\eta m_a V C_\eta^{PZ}}{2\pi \hbar^2} \sum_{\vec{k}} \cos \Theta \frac{f_{\vec{k},a}(t)}{k^2} \left[\frac{1}{\hbar v_s \beta_\eta(t)} \int_0^{q_1} \left(\frac{m_a v_s}{\hbar} - \frac{q}{2} \right) dq - \right. \\ \left. - \left(1 + \frac{1}{\hbar v_s q \beta_\eta(t)} \right) \int_0^{q'_1} \left(\frac{m_a v_s}{\hbar} + \frac{q}{2} \right) dq \right].$$

A integração que aparece na equação acima pode ser resolvida facilmente lembrando que $q_1 = 2k + 2m_a v_s / \hbar$ e $q'_1 = 2k - 2m_a v_s / \hbar$. Usamos então novamente a relação (D.13) para passar de uma soma em $\vec{k}$ para uma integral e usando-se a função de distribuição auxiliar dada em (1.23) no limite de altas temperaturas obtemos

$$\Pi_{a,\eta}^{PZ}(t) = -\sigma_\eta n V \sqrt{\frac{2m_a^3 \beta_c(t) (e\mathcal{K}/\hbar)^4}{9\pi^3 \varepsilon_0^2 (\beta_\eta(t))^2}} \bar{v}_a(t). \quad (F.8)$$

onde $\eta = LA$ ou $\eta = TA$.

Apêndice G

Mecanismo de Espalhamento Deformação Acústico

G.1 INTRODUÇÃO

O espalhamento por potencial de deformação acústico se deve a perturbações locais nas bandas de energia. O módulo ao quadrado do elemento de matriz da interação portadores-fônons acústicos por meio do potencial de deformação é^[63]

$$|M_{a,LA}^{DA}(\vec{q})|^2 = C_{LA}^{DA} q, \quad (G.1)$$

onde $C_{LA}^{DA} = \hbar E_{1a}^2 / 2V\rho v_s$, sendo v_s a velocidade de propagação do som e E_{1a} a constante de deformação acústica. Os ramos transversais acústicos não interagem com os portadores no formalismo do potencial de deformação, pois a polarização destes modos de vibração é perpendicular ao seu vetor de onda, então, o termo dado em (G.1) refere-se apenas à interação portadores com os fônons longitudinais acústicos^[65].

G.2 TAXA DE VARIAÇÃO DA ENERGIA

No caso da taxa de variação da energia dos portadores devido à sua interação com os fônons acústicos, via potencial de deformação acústico, e usando o limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$), teremos para a equação (1.21),

$$\Lambda_{a,LA}^{DA}(t) = 2\pi \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \omega_{\vec{q}, LA} |M_{a,LA}^{DA}(\vec{q})|^2 f_{\vec{k}, a}(t) \left[v_{\vec{q}, LA}(t) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} - \hbar \omega_{\vec{q}, LA}) - \right. \\ \left. - (1 + v_{\vec{q}, LA}(t)) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} + \hbar \omega_{\vec{q}, LA}) \right] \quad (G.2)$$

Tomaremos aqui novamente o modelo de Debye para os fônons acústicos e a expressão (F.5) para a população dos fônons acústicos. Utilizando a matriz de interação do potencial de deformação acústico dado em (G.1) e transformando a somatória em $\vec{q}$ numa integral (em coordenadas esféricas) conforme a equação (D.5), teremos

$$\Lambda_{a,LA}^{DA}(t) = \frac{V v_s C_{LA}^{DA}}{4(\hbar \pi)^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}, a}(t)}{k} \int q \left[\frac{1}{\hbar v_s q \beta_{LA}(t)} \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} - \hbar v_s q) - \right. \\ \left. - \left(1 + \frac{1}{\hbar v_s q \beta_{LA}(t)} \right) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} + \hbar v_s q) \right] d^3 \vec{q}$$

Na última passagem foi feito $\sigma_{LA} = 1$, visto que o potencial de deformação acústico interage apenas com os fônons acústicos longitudinais. Podemos passar para coordenadas esféricas e realizarmos as integrações em θ e em φ e ficarmos com:

$$\Lambda_{a,LA}^{DA}(t) = \frac{V m_a v_s C_{LA}^{DA}}{2\pi \hbar^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}, a}(t)}{k} \left[\frac{1}{\hbar v_s \beta_{LA}(t)} \int_0^{q_1} q^2 dq - \int_0^{q'_1} q^3 \left(1 + \frac{1}{\hbar v_s q \beta_{LA}(t)} \right) dq \right],$$

onde $q_1 = 2k + 2m_a v_s / \hbar$ e $q'_1 = 2k - 2m_a v_s / \hbar$. Usando a relação (D.13) podemos passar de uma soma em $\vec{k}$ para uma integral, e com a introdução da função de distribuição dada em (2.10) no limite de altas temperaturas, ficarmos finalmente com

$$\Lambda_{a,LA}^{DA}(t) = - \frac{8\sqrt{2} n V m_a^{5/2} E_{la}^2}{\hbar^4 \rho \pi^{3/2} \beta_c^{3/2}(t)} \left(1 - \frac{\beta_c(t)}{\beta_{LA}(t)} \right). \quad (G.3)$$

G.3 TAXA DE VARIAÇÃO DO MOMENTO

No caso da taxa de variação do momento dos portadores devido à sua interação com os fônons acústicos, via potencial de deformação acústico, e usando o limite não degenerado ($f_{\vec{k},a}(t) \ll 1$) juntamente com o modelo de Debye para os fônons acústicos, teremos para a equação (1.28),

$$\begin{aligned} \Pi_{a,LA}^{DA}(t) = 2\pi C_{LA}^{DA} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \vec{q} f_{\vec{k},a}(t) & \left[\frac{1}{\hbar v_s \beta_{LA}(t)} \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} - \hbar v_s q) - \right. \\ & \left. -q \left(1 + \frac{1}{\hbar v_s q \beta_{LA}(t)} \right) \delta(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q},a} - \varepsilon_{\vec{k},a} + \hbar v_s q) \right] \end{aligned}$$

De maneira similar à seção anterior transformamos as somas em $\vec{q}$ e $\vec{k}$ em integrais, e ficamos com o resultado

$$\Pi_{a,LA}^{DA}(t) = - \frac{2^{3/2} n V m_a^{5/2} E_{1a}^2}{3 \pi^{3/2} \hbar^4 \rho v_s^2 \beta_{LA}(t) \sqrt{\beta_c(t)}} \vec{v}_a(t). \quad (G.4)$$

Apêndice H

Cálculo dos Espectros de Luminescência e de Absorção

H.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE FÓTONS

A taxa de absorção de fótons é dada por

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \nu_L \sum_{\vec{k}} \left[1 - f_{\vec{k},e} - f_{\vec{k},h} \right] \delta(\hbar k^2 / 2m_x + E_G - \hbar\Omega), \quad (\text{H.1})$$

onde m_x é a massa excitônica, ou seja

$$m_x = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}. \quad (\text{H.2})$$

Definindo

$$\hbar\tilde{\Omega} \equiv \hbar\Omega - E_G, \quad (\text{H.3})$$

a equação (H.1) fica na forma

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \nu_L \sum_{\vec{k}} \left[1 - f_{\vec{k},e} - f_{\vec{k},h} \right] \delta(\hbar k^2 / 2m_x - \hbar\tilde{\Omega}),$$

ou ainda

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \nu_L \sum_{\vec{k}} \delta(\hbar k^2 / 2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) - \sum_{\vec{k},a} f_{\vec{k},a} \delta(\hbar k^2 / 2m_x - \hbar\tilde{\Omega}). \quad (\text{H.4})$$

Calculemos agora separadamente cada um dos termos da equação (H.4). Calculando o primeiro termo

$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) &= \frac{V}{4\pi^3} \int d^3\vec{k} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) = \\ &= \frac{V}{4\pi^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty k^2 \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) dk\end{aligned}$$

que nos dá

$$\sum_{\vec{k}} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) = \frac{V(m_x)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2\hbar\tilde{\Omega}}. \quad (\text{H.5})$$

O segundo termo é

$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) &= \frac{V}{4\pi^3} \sum_a \int d^3\vec{k} f_{\vec{k},a} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) = \\ &= \frac{V}{4\pi^3} \sum_a \int d^3\vec{k} A \exp\{-\beta_c m_a v_a^2\} \exp\{-\beta_c \hbar^2 k^2/2m_a\} \times \\ &\quad \times \exp\{\beta \hbar \vec{k} \cdot \vec{v}_a\} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega})\end{aligned}$$

Substituindo a função de distribuição auxiliar $f_{\vec{k},a}$ dada pela equação (5.2), temos

$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},a} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) &= \frac{V}{4\pi^3} \sum_a \exp\{-\beta_c m_a v_a^2\} \exp\{-\beta_c \hbar m_x \tilde{\Omega}/m_a\} \int_0^{2\pi} d\varphi \times \\ &\quad \times \int_0^\pi \exp\{\beta_c v_a \sqrt{2m_x \hbar \tilde{\Omega}}\} \sin\theta d\theta \int_0^\infty dk k^2 \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega})\end{aligned}$$

$$\sum_{\vec{k},a} f_{\vec{k},a} \delta(\hbar k^2/2m_x - \hbar\tilde{\Omega}) = \sum_a \frac{V 4\pi m_x n_a \sqrt{\beta_c}}{v_a (2\pi m_a)^{3/2}} e^{-x_a} e^{-\beta_c \hbar m_x \tilde{\Omega}/m_a} \sinh\{\beta_c v_a \sqrt{2m_x \hbar \tilde{\Omega}}\}, \quad (\text{H.6})$$

onde nesta última equação temos definido a quantidade

$$x_a = \beta_c m_a v_a^2 / 2. \quad (\text{H.7})$$

Substituindo (H.5) e (H.6) em (H.4) temos

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \nu_L \frac{V(m_x)^{3/2} \sqrt{2\hbar\tilde{\Omega}}}{\pi^2 \hbar^3} \left\{ 1 - \sum_a \frac{\sqrt{2}(\pi\hbar)^3 n_a (\beta_c / \pi m_a)^{3/2}}{2\sqrt{m_x \beta_c x_a \hbar\tilde{\Omega} / m_a}} e^{-(x_a + \beta_c m_x \hbar\tilde{\Omega} / m_a)} \sinh\left(2\sqrt{m_x \beta_c x_a \hbar\tilde{\Omega} / m_a}\right) \right\}$$

Definindo agora

$$\Theta \equiv 2\sqrt{m_x \beta_c x_a \hbar\tilde{\Omega} / m_a} , \quad (\text{H.8})$$

a equação anterior assume a forma

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \nu_L \frac{V(m_x)^{3/2} \sqrt{2\hbar\tilde{\Omega}}}{\pi^2 \hbar^3} \left\{ 1 - \sum_a \frac{\sqrt{2}(\pi\hbar)^3 n_a}{(\pi m_a / \beta_c)^{3/2}} e^{-(x_a + \beta_c m_x \hbar\tilde{\Omega} / m_a)} \frac{\sinh(\Theta)}{\Theta} \right\} .$$

que pode ser escrita como

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \nu_L \frac{V(m_x)^{3/2} \sqrt{2\hbar\tilde{\Omega}}}{\pi^2 \hbar^3} \{1 - \mathcal{F}_e - \mathcal{F}_h\} , \quad (\text{H.9})$$

onde temos definido nesta última equação

$$\mathcal{F}_a = \frac{\sqrt{2}(\pi\hbar)^3 n_a e^{-(x_a + \beta_c m_x \hbar\tilde{\Omega} / m_a)} \sinh(\Theta)}{(\pi m_a / \beta_c)^{3/2} \Theta} . \quad (\text{H.10})$$

Lembrando que $\hbar\tilde{\Omega} \equiv \hbar\Omega - E_G$ e usando que

$$\lambda(\Omega) = \frac{C}{\Omega} , \quad (\text{H.11})$$

a equação (H.9) se torna

$$\alpha(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} C \nu_L \frac{V(m_x)^{3/2} \sqrt{2E_G}}{\pi^2 \hbar^2 E_G} \frac{\sqrt{\hbar\Omega / E_G - 1}}{\hbar\Omega / E_G} \{1 - \mathcal{F}_e - \mathcal{F}_h\} .$$

Definindo $\bar{\omega} = \hbar\Omega/E_G$ ficamos finalmente com a seguinte expressão

$$\alpha(\bar{\omega}) = C_\alpha \frac{\sqrt{\bar{\omega}-1}}{\bar{\omega}} \{1 - F_e - F_h\}. \quad (\text{H.12})$$

onde a constante C_α é dada por

$$C_\alpha = \frac{2C_V V(m_x)^{3/2}}{\pi \hbar^3 \sqrt{E_G/2}}. \quad (\text{H.13})$$

H.2 ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA

A taxa de recombinação é dada por

$$I(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} \delta(\hbar\Omega - \varepsilon_{\vec{k},e} - \varepsilon_{\vec{k},h}).$$

Usando a equação (H.3) esta última expressão pode ser escrita como

$$I(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} \delta(\hbar^2 k^2 / 2m_x - \hbar\tilde{\Omega}). \quad (\text{H.14})$$

O produto das funções de distribuição auxiliares de elétrons e buracos (veja equação (5.2)) pode ser escrito como

$$f_{\vec{k},e} f_{\vec{k},h} = A_e A_h e^{-(x_e + x_h)} e^{-\beta_c \hbar^2 k^2 / 2m_x} e^{\beta_c \hbar k |\vec{v}_e + \vec{v}_h| \cos \theta}, \quad (\text{H.15})$$

onde x_e e x_h são dados em (H.7) e $A_e A_h = 2(\pi \hbar^2)^3 \beta_c n_e n_h / (m_e m_h)^{3/2}$. Substituindo (H.15) em (H.14) temos

$$I(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) A_e A_h e^{-(x_e + x_h)} \sum_{\vec{k}} e^{-\beta_c \hbar^2 k^2 / 2m_x} e^{\beta_c \hbar k |\vec{v}_e + \vec{v}_h| \cos \theta} \delta(\hbar^2 k^2 / 2m_x - \hbar\tilde{\Omega}),$$

a qual pode ser escrita na forma

$$I(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) A_e A_h e^{-(x_e + x_h - \beta_c \hbar \tilde{\Omega})} \sum_k e^{\beta_c \sqrt{2m_x \hbar \tilde{\Omega}} |\vec{v}_e + \vec{v}_h|^2 \cos \theta} \delta(\hbar^2 k^2 / 2m_x - \hbar \tilde{\Omega})$$

Passando de uma soma para uma integral temos

$$I(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) A_e A_h e^{-(x_e + x_h - \beta_c \hbar \tilde{\Omega})} \frac{V}{4\pi^3} \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{\Gamma \cos \theta} \int_0^\infty k^2 \delta(\hbar^2 k^2 / 2m_x - \hbar \tilde{\Omega}) dk \right\}$$

$$I(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda(\Omega) A_e A_h e^{-(x_e + x_h - \beta_c \hbar \tilde{\Omega})} \frac{V}{4\pi^3} 2\pi \frac{2 \sinh \Gamma}{\Gamma} \frac{2m_x \sqrt{2m_x \hbar \tilde{\Omega}}}{\hbar^3}, \quad (\text{H.16})$$

onde $\Gamma = \beta_c \sqrt{2m_x \hbar \tilde{\Omega}} |\vec{v}_e + \vec{v}_h|^2$, que pode também ser escrita após alguma álgebra como

$$\Gamma = 2 \sqrt{z(\bar{\omega} - 1) \left(\frac{m_x}{m_e} x_e + \frac{m_x}{m_h} x_h - 2 \sqrt{\frac{(m_x)^2 x_e x_h}{m_e m_h}} \right)}, \quad (\text{H.17})$$

sendo $z = \beta_c E_G$ e $\bar{\omega} = \hbar \Omega / E_G$. Substituindo o valor de $\lambda(\Omega)$ dado em (H.11) e o valor de $A_e A_h$ em (H.17) temos finalmente

$$I(\Omega) = C_I z^3 \frac{\sqrt{\bar{\omega} - 1}}{\bar{\omega}} e^{-(x_e + x_h)} e^{-z(\bar{\omega} - 1)} \frac{\sinh \Gamma}{\Gamma}, \quad (\text{H.18})$$

onde

$$C_I = \frac{8\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3 V C n_e n_h}{E_G (m_e m_h / m_x)^{3/2}}. \quad (\text{H.19})$$

Bibliografia

- [1] S.J. Pearson, Ed., articles in *GaN and related materials*, in the series Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices (Gordon and Breach, New York, 1997).
- [2] J.Y. Duboz, *Physica Status Solidi (a)* **176**, 5 (1999).
- [3] R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965); Kinam (Mexico), Vols. 3 e 5, (1981); *Perspectives in statistical physics*, H.J. Raveché Ed. (North Holland, Amsterdam, 1981).
- [4] D.N. Zubarev, *Nonequilibrium statistical thermodynamics* (Consultants Bureau, New York, 1974).
- [5] D.N. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke, *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*, Vols. 1 e 2 (Akademie Verlag, Berlin, 1996 e 1997 repectivamente).
- [6] R. Luzzi and A.R. Vasconcellos, *Fortschritte der Physik/Progress of Physics* **38**, 887 (1990); R. Luzzi, A.R. Vasconcellos, and J.G. Ramos, *Foundations for a nonequilibrium ensemble formalism* (Kluwer Academic, Dordrech, futura publicação).
- [7] L. Lauck, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Physica A* **168**, 789 (1990).
- [8] L.S.G. Colin, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Journal Non-Equilibrium Thermodynamics* **19**, 24 (1994); R. Luzzi, A.R. Vasconcellos, and J.G. Ramos, *Statistical foundations of irreversible thermodynamics* (Teubner, Leipzig, 2000).
- [9] A.R. Vasconcellos, R. Luzzi, and L.S.G. Colin, *Physical Review A* **43**, 6622 (1991); idem, *Physical Review A* **43**, 6633 (1991).
- [10] R. Luzzi, A.R. Vasconcellos, D. Jou and J.C. Vasquez, *Journal Chemistry Physics* **107**, 7383 (1997).
- [11] J.G. Ramos, R. Luzzi, A.R. Vasconcellos, and L.S.G. Colin, *Brazilian Journal of Physics* **27**, 585 (1997).
- [12] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Physica Status Solidi (b)* **173**, 487 (1992).
- [13] H. Ehrenreich, *Journal Physics and Chemistry of Solids* **2**, 131 (1957); E. Haga and H. Kimura, *Journal of the Physical Society of Japan* **18**, 777 (1963).
- [14] H. Ehrenreich, *Physical Review* **120**, 1951 (1960).
- [15] H. Fröhlich, *Proceedings of the Royal Society A* **160**, 230 (1937); H. Fröhlich, H. Pelzer, and S. Zienau, *Philosophical Magazine* **41**, 221 (1950).
- [16] H. Callen, *Physical Review* **76**, 1394 (1949).
- [17] E.M. Conwell, *High-field transport in semiconductors*, Solid State Physics Series Suppl. **9** (Academic, New York, 1967).

- [18] F. Seitz, *Physical Review* **73**, 549 (1948).
- [19] W. Shockley, *Bell System Tech.* **J30**, 990 (1951).
- [20] W.A. Harrison, *Physical Review* **104**, 1281 (1956).
- [21] H.J.G. Meyer, *Physical Review* **12**, 298 (1958).
- [22] J.G. Ruch and G.S. Kino, *Physical Review* **174**, 921 (1968).
- [23] C.V. Shank, D.H. Auston, E.P. Ippen and O. Teschke, *Solid State Communications* **26**, 567 (1978); R.J. Seymour, M.R. Junnarkar, R.R. Alfano, *Solid State Communications* **41** (9), 657 (1982); D. von der Linde and R. Lambrich, *Physical Review Letters* **42** (16), 1090 (1978).
- [24] C. Jacoboni and L. Reggiani, *Advances in Physics* **28**, 493 (1979).
- [25] D.H. Auston, *Physics Today* **43**, 46-54 (1990).
- [26] C.J. Joshi, *Physics Today* **48**, 36-43 (1995).
- [27] C.H.B. Cruz e H.L. Fragnito, *Fenômenos ultra-rápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e aplicações*, Notas de Física IFGW No. 3 (Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, Campinas, 1992).
- [28] P.L. Taylor, *A quantum approach to the solid state* (Prentice-Hall, New York, 1970).
- [29] A.S. Davydov, *Quantum mechanics* (Addison Wesley, Readings, MA, 1968).
- [30] O. Madelung, *Introduction to solid-state theory* (Springer, Berlin, 1996).
- [31] N.N. Bogoliubov, *Lectures in quantum statistics*, Vols. 1 e 2, Gordon and Breach (1967 e 1970 respectivamente).
- [32] H. Mori, *Progr. Theor. Phys. (Japan)* **33**, 423 (1965); M.S. Green, *Journal Chemistry Physics* **20**, 1281 (1952); *ibid.* **22**, 398 (1954); R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan* **18**, 570 (1957).
- [33] H.J. Kreuzer, *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations* (Clarendon, Oxford, 1981).
- [34] J.T. Alvarez-Romero and L.S.G. Colin, *Physica A* **232**, 207 (1996).
- [35] S. Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium thermodynamics* (North Holland, Amsterdam, 1962 e reimpresso por Dover, New York, 1984).
- [36] C. Truesdell, *Rational thermodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1985 e segunda edição ampliada Springer, Berlin, 1984).
- [37] I. Müller, *Z. Phys.* **198**, 329 (1967); *Arch. Rat. Mech. Anal.* **26**, 118 (1967); J.C. Vazquez, D. Jou, and G. Lebon, *Recent developments in nonequilibrium thermodynamics* (Springer, Berlin, 1984).
- [38] L.S.G. Colin and F.J. Uribe, *Journal Non-Equilibrium Thermodynamics* **16**, 89 (1991).
- [39] R. Nettleton, *Journal Physics A* **21**, 3939 (1988).
- [40] L.S.G. Colin and G.F. Martinez, *Journal Statistical Physics* **29**, 387 (1982); R.M. Velasco

- and L.S.G. Colin, *Journal Statistical Physics* **69**, 217 (1992); R.M. Velasco and L.S.G. Colin *Journal Non-Equilibrium Thermodynamics* **19**, 157 (1994).
- [41] A.R. Vasconcellos, R. Luzzi, and L.S.G. Colin, *Physical Review A* **43**, 6622 (1991); *ibid.* **43**, 6633 (1991); *Journal Non-Equilibrium Thermodynamics* **19**, 24 (1994).
- [42] A.R. Vasconcellos, R. Luzzi and L.S.G. Colin, *Physical Review A* **43**, 6622 (1991); A.R. Vasconcellos, R. Luzzi and L.S.G. Colin, *Journal Non-Equilibrium Thermodynamics* **43**, 6633 (1991).
- [43] A.I. Akhiezer and S.V. Peletninskii, *Methods of statistical physics* (Pergamon, Oxford, 1981).
- [44] S.V. Peletninskii, A.A. Yatsenko, *Soviet Physics JETP* **26**, 773 (1968).
- [45] N.N. Bogoliubov, em *Studies in statistical mechanics I* (North Holland, Amsterdam, 1962).
- [46] G.E. Uhlenheck, em *Lectures in statistical mechanics* (Am. Math. Soc., Providence, RI, 1963).
- [47] L.L. Buishvili and M.D. Sviadadze, *Physica* **59**, 697 (1972).
- [48] V.P. Khalatnikov, *Theoretical and Mathematical Physics* **35**, 127 (1978).
- [49] E.T. Jaynes, *Jaynes papers on probability, statistics, and statistical physics*, R.D. Rosenkrantz, Ed. (Reidel, Dordrecht, 1983).
- [50] R.D. Levine and M. Tribus, Eds. *The maximum entropy formalism*, (MIT Press, Cambridge, MA, 1978).
- [51] H. Haken, *Complex systems: operational approaches* (Springer, Berlin, 1985); G.T. Moore and M.O. Scully, *Frontiers of nonequilibrium statistical physics* (Plenum, New York, 1968); T.W. Grandy, *Foundations of statistical mechanics*, Vols. 1 e 2 (Reidel, Dordrecht, 1987).
- [52] E.T. Jaynes, *Maximum entropy and bayesian methods* (Kluwer, Dordrecht, 1989); T.W. Grandy and L.H. Schick, *Maximum entropy and bayesian methods* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1990).
- [53] M.A. Tenan, A.R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **45**, 1 (1997).
- [54] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos, R. Luzzi and A.J. Sampaio, *Revista Brasileira de Física* **15**, 42 (1986).
- [55] E. Merzbacher, *Quantum mechanics* (Wiley, New York, 1970).
- [56] B. Robertson, *American Journal Physics* **41**, 678 (1973).
- [57] S.S. Schweber, *An introduction to relativistic quantum field theory*, Cap. 6, (Row, New York, 1961).
- [58] M.D. Tiwari, D. N. Talwar and B.K. Agrawal, *Solid State Communication* **9**, 995 (1971).
- [59] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [60] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New York, 1996).

- [61] I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, *Table of integrals, series and products* (Academic, New York, 1965).
- [62] M. Abramovitz and I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions* (Dover, New York, 1970).
- [63] A.R. Hutson, *Journal of Applied Physics* **32** (10) supplement, 2287 (1961).
- [64] W. Beer, *Semiconductor and semimetals*, Vol. 10 Transport Phenomena.
- [65] P. Vogl, em *Physics of nonlinear transport in semiconductors*, D.K. Ferry, J.R. Barker, and C. Jacoboni Eds. (Plenum, New York, 1981).
- [66] S. Nakamura and G. Fasol, *The blue laser diode* (Springer, Berlin, 1997); S.N. Mohammad and H. Morkoç, *Progress in Quantum Electronics* **20**, 361 (1996); I. Akasaki and H. Amano, *Japanese Journal Applied Physics* **36**, 5393 (1997), e referência citadas.
- [67] B.K. Ridley, *Journal Physics C: Solid State Physics* **10**, 1589 (1977).
- [68] J.G. Ruch, *IEEE Transactions on Electron Devices* ED-19, 652 (1972).
- [69] C. Hilsum, *Proceedings of the IRE* **52**, 185 (1962)
- [70] J. Kolnik, I.H. Oguzman, K. F. Brennan, R. Wang, P.P. Ruden, Y. Wang, *Journal of Applied Physics* **78**, 1033 (1995)
- [71] B.E. Foutz, L.F. Eastman, U.V. Bhapkar, and M.S. Shur, *Applied Physics Letters* **70** (21), 2849 (1997).
- [72] N.S. Mansour, K.W. Kim, and M.A. Littlejohn, *Journal of Applied Physics* **77** (6), 2834 (1995).
- [73] J.G. Ruch and G.S. Kino, *Physical Review* **174** (3), 921 (1968).
- [74] D.E. Bolger, J. Franks, J. Gordon, em *Proceedings of the international symposium on GaAs*, (The Institute of Physics and the Physical Society, London, 1967).
- [75] H.G.B. Hicks and D.F. Manley, *Solid State Communication* **7**, 1463 (1969).
- [76] D.L. Rode and S. Knight, *Physical Review B* **3**, 2534 (1971).
- [77] J.D. Wiley and M. DiDomenico, *Physical Review B* **2**, 427 (1970).
- [78] V.L. Dalal, A.B. Dreeben, and A. Triano, *Journal of Applied Physics* **42**, 2864 (1971).
- [79] J.R.L. Fernandez, V.A. Chita, E. Abramof, A.F. Silva, J.R. Leite, A. Tabata, D.J. As, T. Frey, D. Schikora, and K. Lichka., *MRS internet Journal Nitride Semiconductors Research* **595**, W3-40 (2000).
- [80] Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, edited by Harbeke, Madelung, and Rossler (Springer, Berlin, 1982), Vol. 17a.
- [81] M. Suzuki and T. Uenoyama, *Solid State Electron.* **41**, 271 (1997).
- [82] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde, *Physical Review B* **56**, 7363 (1993).

-
- [83] B. Jogai, *Solid State Communication* **107**, 345 (1998);
- [84] Y.N. Xu and W.Y. Ching, *Physical Review B* **48**, 4335 (1993).
- [85] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, and J.B. Xia, *Journal of Applied Physics* **79**, 188 (1996).
- [86] M. Fanciulli, T. Lei, and T.D. Moustakas, *Physical Review B* **48**, 15144 (1993).
- [87] K. Miwa and A. Fukumoto, *Physical Review B* **48**, 7897 (1993).
- [88] M. Suzuki, T. Uenoyama, and Yanase, *Physical Review B* **52**, 8132 (1995).
- [89] J.A. Majewski, M. Stdele, and P. Vogl, in *III-V Nitrides*, edited by T. Moustakas, B. Monemar, I. Akasaki, and F. Ponce, MRS Symposia Proceedings no. 449 (Material Research Society, Pittsburgh, 1997), p. 887.
- [90] B.K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H.C. Alt, T. Detchprohm, K. Amano, and I. Akasaki, *Solid State Commun.* **95**, 597 (1995);
- [91] J.I. Pankove, S. Bloom, and G. Harbeke, *RCA Rev.* **36**, 163 (1975).
- [92] R.R. Alfano, editor, *Biological Events Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy* (Academic, New York, 1982); R.R. Alfano, editor, *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Vol. 1 and 2 (Academic, New York, 1984).
- [93] R. Braunsteinulli, *Physical Review* **99**, 1892 (1955).
- [94] J.R. Haynes, M. Lax, and W. F. Flood, *Phys. Chem. Solids* **8**, 392 (1959).
- [95] H.G. Grimmeiss and H. Koelmans, *Physical Review* **123**, 1939 (1961).
- [96] R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, and R.O. Carlson, *Physical Review Letters* **9**, 366 (1962).
- [97] M.I. Nathan, W.P. Dunke, G. Burns, F.H. Dill, and G.J. Lasher, *Applied Physics Letters* **1** 62 (1962).
- [98] I. Melgailis, *Applied Physics Letters* **2**, 176 (1963).
- [99] K. Weiser, and R.S. Levitt, *Applied Physics Letters* **2**, 178 (1963).
- [100] G. Lasher and Frank Stern, *Physical Review* **133**, A553 (1964).
- [101] F. Urbach, *Physical Review* **92**, 1324 (1953); H.W. Martienssen, *Journal Physics and Chemistry of Solids* **2**, 257 (1957).
- [102] J.D. Dow and D. Redfield, *Physical Review B* **5**, 594 (1972); G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, *Physical Review Letters* **47**, 1480 (1981).
- [103] J.G. Ramos and R. Luzzi, *Solid State Communications* **14**, 1275 (1974).
- [104] S. Chichibu, T. Mizutani, T. Shioda, H. Nakanishi, T. Deguchi, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Applied Physics Letters* **70**, 3440 (1997).
- [105] F. Binet, J.Y. Duboz, J. Off, and F. Scholz, *Physical Review B* **60**, 4715 (1999).
- [106] J.S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Sholz, and A. Hangleiter, *Applied Physics Letters* **70**, 631 (1997).
-

- [107] A.C. Algarte, A.R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Physica Status Solidi (b)* **173**, 487 (1992).
- [108] R. Puff and G.D. Whitfield, in *Polarons and excitons*, C.G. Koper and G.D. Whitfield, Eds., p. 184 (Plenum, New York, 1963).
- [109] Bosacchi and J.E. Robinson, *Solid State Communications* **10**, 797 (1972).
- [110] F.D. Rosi, D. Meyerhofer, and R.V. Jensen, *Journal of Applied Physics* **31**, 1105 (1960);
- [111] C.M. Wolfe, G.E. Stillman, and W.T. Lindley, *Journal of Applied Physics* **41**, 3088 (1970))
- [112] A.V. Andrade, Tese de Doutorado (IFGW-UNICAMP, em andamento).

Anexo 1

A Kinetic Theory for Nonlinear Quantum Transport

A KINETIC THEORY FOR NONLINEAR QUANTUM TRANSPORT

Clóves G. Rodrigues*, Áurea R. Vasconcellos†, and Roberto Luzzi†

*Núcleo de Pesquisa em Física da Universidade Católica de Goiás,
CP 86, 74605-010, Goiânia, Goiás, Brazil

†Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas,
CP 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

ABSTRAT

It is described a kinetic theory providing bases for an analytical treatment of nonlinear quantum transport. It is founded on a nonequilibrium statistical ensemble formalism, which constitutes a soundly approach for the study of dissipative many-body systems driven arbitrarily away from equilibrium. This theory is applied to the study of transport of charge in n - and p - type doped polar semiconductors. Evolution of the carriers' quasitemperature and mobility as well as of the relaxation times for energy and momentum are derived. Some comparison with experimental data is done.

I. INTRODUCTION

As a general rule, in the study of transport phenomena analytical-type methods have been based on Boltzmann-like transport theories, which however have limitations when nonlinear effects become to have relevance. Thus, improved

analytical methods, that is nonlinear quantum kinetic theories for studying physical phenomena in systems arbitrarily away from equilibrium, are desirable. An advantage over Monte Carlo computational methods resides in that the analytical equations may provide a better physical insight and interpretation of the results.

Nonlinear quantum kinetic theories more appropriate for the purpose just stated have been derived under some type or other of intuitive techniques and ideas. One such theory based on sound physical foundations, which is compact and practical is presently available. It is the kinetic theory derived from a powerful approach consisting of a nonequilibrium ensemble formalism. The latter is the so-called nonequilibrium statistical operator method (since it can be founded on a variational principle, consisting in the maximization of the informational entropy in the statistical description, for short it is referred to as MaxEnt-NESOM¹⁻⁵). It is a powerful formalism that seems to offer an elegant and concise way for an analytical treatment in the theory of irreversible processes, adequate to deal with a large class of experimental situations. It provides a kinetic theory of large scope, kind of a far-reaching generalization of the Chapman-Enskog approach or the Mori-Langevin formalism⁶⁻⁸.

We resort to this approach to study some transport properties and phenomena in the case of *n*- and *p*-doped polar semiconductors. For illustration the numerical calculations are centered on *GaAs*, a material that has been the object of extensive experimental - as well as theoretical - studies (the case of *III-nitrides* is reported elsewhere⁹).

The study of transport properties of semiconductors under high level of excitation, eventually following nonlinear laws, are of great interest not only for its relevance in the functioning of electronic and optoelectronic devices, but also because of providing an excellent testing ground for theoretical ideas in the field of many-body systems in far-from-equilibrium conditions as we do here. Hence, as noticed, nonlinearities are present in both transport properties and relaxation processes, which may give origin to new and interesting phenomena.

As a general rule this question of transport and optical properties of these so-called "hot" carriers (whose origin is in doping - type *n* or *p* -, or photoinjection when a double plasma of electrons and holes is produced) has been dealt with resorting to Monte Carlo computational methods. For the reasons stated before, we resort here to the use of an

analytical kinetic theory of a broad scope, the above mentioned one based on a nonequilibrium statistical ensemble formalism.

The organization of the paper is as follows: since the main object is to illustrate the workings of the powerful MaxEnt-NESOM-based nonlinear quantum kinetic theory, it is very briefly summarized in next section (the reader can follow the details of it in the cited references¹⁻⁸). In Section III we describe its application in the study of transport in doped polar semiconductors, when transport and nonequilibrium thermodynamic properties of the “hot” carrier system are analyzed. Last section contains some concluding remarks.

II. MAXENT-NESOM KINETIC THEORY IN BRIEF

The nonequilibrium statistical ensemble formalism provided by MaxEnt-NESOM is extensively described in several publication, for example Refs. [1-5]. A condensation of its basic tenets and construction steps, as well as the discussion of shortcomings and criticisms, is presented in [5]. We list in continuation those basic steps together with the basic formulae needed in next Section.

The first two fundamental steps are: (1) The separation of the total Hamiltonian of the system into two parts, namely

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}' , \quad (1)$$

where $\hat{\mathcal{H}}_0$ (the so-called “secular” or “quasi-conserving” part) consists of the kinetic energies and the interactions strong enough to produce damping of correlations with relaxation times smaller than the characteristic time associated to the experiment (typically the resolution time of the detection apparatus). On the other hand $\hat{\mathcal{H}}'$ (the “relaxing” or “non-conserving” part) contains the remaining interactions, leading to relaxation processes with lifetime larger than the above said characteristic time; and also the energy operators of interaction of system and external pumping sources. (2) A selection rule for the choice of the

basic set of dynamical variables, say $\{\hat{P}_j(\bar{r})\}$, $j=1,2,\dots$ consisting in that they must satisfy the condition that

$$\frac{1}{i\hbar}[\hat{P}_j(\bar{r}), \hat{\mathcal{H}}_0] = \sum_k \Omega_{jk} \hat{P}_k(\bar{r}). \quad (2)$$

Coefficients Ω_{jk} can be, depending on the case, c - numbers, differential operators, or, eventually space-dependent functions. These two steps work in unison, in the sense that in this way are separated fast and slow relaxing variables.

Step (3) consists in the construction of the statistical operator in terms of the set above. Let us call it $\hat{\rho}(t)$, and introduce the set of accompanying macrovariables

$$Q_j(\bar{r}, t) = \text{Tr}\{\hat{P}_j(\bar{r})\hat{\rho}(t)\}, \quad (3)$$

which evidently are the averages of the $\hat{P}_j(\bar{r})$ over the nonequilibrium ensemble. Next, the statistical operator is constructed either using heuristic arguments¹, or, better, through the variational method^{2,5}. The statistical operator $\hat{\rho}(t)$ is given in Zubarev's approach^{1,2} by

$$\hat{\rho}_\varepsilon(t) = \exp\left\{\ln \hat{\rho}(t, 0) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \ln \hat{\rho}(t', t'-t)\right\}, \quad (4)$$

where

$$\hat{\rho}(t, 0) = \exp\left\{-\phi(t) - \sum_j d^3r F_j(\bar{r}, t) \hat{P}_j(\bar{r})\right\}, \quad (5)$$

$$\hat{\rho}(t', t'-t) = \exp\left\{-\frac{1}{i\hbar}(t'-t)\hat{\mathcal{H}}\right\} \hat{\rho}(t', 0) \exp\left\{\frac{1}{i\hbar}(t'-t)\hat{\mathcal{H}}\right\}, \quad (6)$$

and the set $\{F_j(\bar{r}, t)\}$ is constituted by the Lagrange multipliers that the method introduces.

An important point to stress is that these Lagrange multipliers define a complete set of intensive nonequilibrium thermodynamic variables, which fully describe the macroscopic

state of the system, as, alternatively, do the macrovariables $Q_j(\vec{r}, t)$; Eqs. (3) relate both sets of variables. Moreover, $\phi(t)$ ensures the normalization of both the distribution $\hat{\rho}_\varepsilon(t)$ and the auxiliary distribution $\hat{\rho}(t, 0)$, and ε is a positive infinitesimal that goes to zero after the trace operator in the calculations of averages has been performed.

Step (4) is the construction of a MaxEnt-NESOM-based kinetic theory, which follows straight-forwardly, in that the equations of evolution for the basic variables (describing the irreversible evolution of the macrostate of the system) are the average over the nonequilibrium ensemble of Heisenberg equations of motion, that is

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_j(\vec{r}, t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j(\vec{r}), \hat{\mathcal{H}}] \hat{\rho}_\varepsilon(t) \right\}, \quad (7)$$

which can be rewritten as

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_j(\vec{r}, t) = J_j^{(0)}(\vec{r}, t) + J_j^{(1)}(\vec{r}, t) + \mathfrak{I}_j(\vec{r}, t), \quad (8)$$

where

$$J_j^{(0)}(\vec{r}, t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j(\vec{r}), \hat{\mathcal{H}}_0] \hat{\rho}(t) \right\}, \quad (9)$$

$$J_j^{(1)}(\vec{r}, t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j(\vec{r}), \hat{\mathcal{H}}'] \hat{\rho}(t) \right\}, \quad (10)$$

$$\mathfrak{I}_j(\vec{r}, t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j(\vec{r}), \hat{\mathcal{H}}'] \hat{\rho}'_\varepsilon(t) \right\}. \quad (11)$$

following from the fact that using Eq. (4) it can be written that

$$\hat{\rho}_\varepsilon(t, 0) = \hat{\rho}(t, 0) + \hat{\rho}'_\varepsilon(t, 0),$$

with details given in [6,7].

Finally, MaxEnt-NESOM provides microscopic (mechano-statistical) foundation to irreversible thermodynamics, in the form of Informational Statistical Thermodynamics¹⁰.

III. QUANTUM TRANSPORT IN POLAR SEMICONDUCTORS

We consider the case of polar semiconductors described by a two-inverted-parabolic bands model (in the effective mass approximation, and conduction band secondary valleys are ignored), where a concentration n_e of electrons or n_h of holes has been created by doping. A constant electric field of intensity F in, say, x -direction is applied, which accelerates these carriers ("hot" carriers) while there follows a transferring of their energy and momentum (in excess of equilibrium) to the phonon field. The sample is in contact with a thermal reservoir at temperature T_0 , with the phonons being warmed up in scattering events involving Fröhlich, deformation potential, and piezoelectric interactions with the hot carriers^{11,12}. Scattering by impurities is neglected in comparison with the one due to lattice vibrations.

According to the tenets of MaxEnt-NESOM (step 1), as briefly summarized in the previous Section, we proceed first to the separation of the Hamiltonian as indicated in Eq. (1): $\hat{\mathcal{H}}_0$ consisting of the free Hamiltonians of the carriers (electrons or holes) and of the phonons, while $\hat{\mathcal{H}}'$ contains the carrier-phonon interactions and the coupling with the external electric field. Coulomb interaction between carriers (contributing to very fast - subpicosecond scale - relaxation process) is incorporated in $\hat{\mathcal{H}}_0$ but through the random phase approximation^{11,13}. According to step (2) in section 2, the first two basic variables are taken as the free Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_0$ (the one of the carriers $\hat{\mathcal{H}}_a$ and those of the phonons $\hat{\mathcal{H}}_{LO}, \hat{\mathcal{H}}_{TO}, \hat{\mathcal{H}}_A$) and the particle number $\hat{N}_a$ ($a=e$ or h for electrons and holes respectively); they satisfy the rule of Eq. (2) with all Ω being null. Next, on the basis that the electric field produces a current it is introduced the linear momentum $\hat{P}_a$ (which is the flux of mass). Because of thermo-electric effects one needs to also introduce the flux of energy $\hat{I}_\varepsilon$ and, in principle, all other higher order fluxes of matter and energy, $\hat{I}_m^{[r]}$ and $\hat{I}_\varepsilon^{[r]}$, $r=2, 3, \dots$. For the inhomogeneous case this approach (a generalized nonequilibrium grand-canonical ensemble) has been discussed in Ref. [7] (see also Ref. [14]). These quantities are

those of Refs. [7] and [14] for, now, the homogeneous case corresponding to take the wave vector $\vec{Q}$ equal to zero in those references. Hence, they are ($a = e$ or h)

$$\hat{\mathcal{H}}_a = \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k},a} c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}, \quad (12)$$

$$\hat{N}_a = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}, \quad (13)$$

$$\hat{P}_a = \sum_{\vec{k}} m_a^* \vec{u}_a(\vec{k}) c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}, \quad (14)$$

$$\hat{I}_a = \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k},a} \vec{u}_a(\vec{k}) c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}, \quad (15)$$

$$\hat{I}_{m,a}^{[r]} = \sum_{\vec{k}} (m_a^*)^r [\vec{u}_a(\vec{k}) \dots (r - \text{times}) \dots \vec{u}_a(\vec{k})] c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}, \quad (16)$$

$$\hat{I}_{\varepsilon,a}^{[r]} = \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k},a} [\vec{u}_a(\vec{k}) \dots (r - \text{times}) \dots \vec{u}_a(\vec{k})] c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}, \quad (17)$$

where, because of the effective mass approximation, $\mathcal{E}_{\vec{k},a} = \hbar k^2 / 2m_a^*$, $\vec{u}_a(\vec{k}) = \hbar^{-1} \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k},a} = \hbar \vec{k} / m_a^*$, with $\vec{k}$ running over the Brillouin zone, $r = 2, 3, \dots$ is the order, and tensorial rank, of the flux with the square brackets indicating tensorial product of vectors. It can be noticed that we have omitted the spin index for simplicity (it is of no relevance for this case of a paramagnetic material). Moreover, as usual $c_{\vec{k},a}$ ($c_{\vec{k},a}^\dagger$) are annihilation (creation) operators in states $\vec{k}, a$.

The auxiliary statistical operator (cf. Eq. (5)) is in this case

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t, 0) = & \exp \{ -\phi - \beta_a(t) \hat{\mathcal{H}}_a - \xi_a(t) \hat{N}_a - \vec{\alpha}_{m,a}(t) \cdot \hat{P}_a - \vec{\alpha}_{\varepsilon,a}(t) \cdot \hat{I}_{\varepsilon,a} - \\ & - \sum_{r \geq 2} [\alpha_{m,a}^{[r]}(t) \otimes \hat{I}_{m,a}^{[r]} + \alpha_{\varepsilon,a}^{[r]}(t) \otimes \hat{I}_{\varepsilon,a}^{[r]}] - \beta_{LO}(t) \hat{\mathcal{H}}_{LO} - \beta_{TO}(t) \hat{\mathcal{H}}_{TO} - \beta_A(t) \hat{\mathcal{H}}_A \} \end{aligned} \quad (18)$$

where dots stand as usual for scalar product of vectors and $\otimes$ for fully contracted product of tensors, and where $\phi(t)$ (which ensures the normalization condition) plays the role of a nonequilibrium partition function, namely, $\phi(t) = \ln \bar{Z}(t)$. This Eq. (19) contains the corresponding set of Lagrange multipliers that the variational method introduces, namely

$$\left\{ \beta_a(t), \xi_a(t), \bar{\alpha}_{m,a}(t), \bar{\alpha}_{\varepsilon,a}(t), \{\alpha_{m,a}^{[r]}(t)\}, \{\alpha_{\varepsilon,a}^{[r]}(t)\}, \beta_{LO}(t), \beta_{TO}(t), \beta_A(t) \right\}, \quad (19)$$

where LO , TO , and A stand for longitudinal optical, transverse optical, and acoustical phonons. Using an analogy with the case of equilibrium (see also Refs. [15,16]) one can introduce quantities playing a role of a nonequilibrium-temperature-like variable (dubbed as quasitemperature) for carriers $T_a^*(t) = \beta_a^{-1}(t)$ and for phonons $T_\eta^*(t) = \beta_\eta^{-1}(t)$ in units of Boltzmann constant with $\eta = LO, TO$ and A . Moreover we can write $\xi_a(t) = -\beta_a(t)\mu_a(t)$ introducing a quasi-chemical potential.

The set of basic nonequilibrium thermodynamic variables we write as

$$\left\{ E_a(t), \hat{N}_a(t), \hat{P}_a(t), \{\hat{I}_{\varepsilon,a}^{[r]}(t)\}, \{\hat{I}_{m,a}^{[r]}(t)\}, \{\hat{I}_{\varepsilon,a}^{[r]}(t)\}, E_{LO}(t), E_{TO}(t), E_A(t) \right\}, \quad (20)$$

where

$$E_A(t) = Tr \left\{ \hat{\mathcal{H}}_a \hat{\rho}_\varepsilon(t) \right\} = Tr \left\{ \hat{\mathcal{H}}_a \hat{\rho}(t,0) \right\}, \quad (21)$$

and so on.

We recall that for the basic variables, and only the basic variables, their average values with the statistical operator and with the auxiliary one coincide¹⁻⁵, (what is required by the consistency of the formalism) and that there follow the nonequilibrium equations of state

$$E_A(t) = - \frac{\delta \phi(t)}{\delta \beta_a(t)}, \quad (22)$$

and so on, where δ is a functional derivative and the right side is a functional of all the Lagrange multipliers of Eq. (19).

We can then see that all the basic dynamical variables of (12) to (17) consist of, say, a kernel (function) depending on $\vec{k}$ multiplying the operator $\hat{n}_{\vec{k},a} = c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}$. Therefore any (and all) of the basic variables of Eq. (20) consists of such kernel times the average of $c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a}$, a kind of population in state $\vec{k}, a$, taking a form which follows after straight forward calculation consisting in that

$$f_{\vec{k},a}(t) = \text{Tr}\{c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a} \hat{\rho}(t,0)\} = [\exp\{F_{\vec{k},a}(t)\} + 1]^{-1}, \quad (23)$$

after using the auxiliary operator of Eq. (18), where

$$F_{\vec{k},a}(t) = \beta_a(t)\varepsilon_{\vec{k},a} + \xi_a(t) + \vec{\alpha}_{m,a}(t) \cdot \vec{m}_a^* \vec{u}_a(\vec{k}) + \alpha_{\varepsilon,a}(t) \cdot \vec{u}_a(\vec{k}) + \sum_{r \geq 2} [(m_a^*)^r \alpha_{m,a}^{[r]}(t) + \varepsilon_{\vec{k},a} \alpha_{\varepsilon,a}^{[r]}(t)] \otimes \varphi^{[r]}(\vec{k}), \quad (24)$$

with

$$\varphi^{[r]}(\vec{k}) = [\vec{u}_a(\vec{k}) \dots (r - \text{times}) \dots \vec{u}_a(\vec{k})]. \quad (25)$$

On the other hand, the energy of the phonon branches are

$$E_\eta(t) = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q},\eta} (v_{\vec{q},\eta}(t) + \frac{1}{2}), \quad (26)$$

where $\omega_{\vec{q},\eta}$ are the frequency dispersion relations, and the populations are given by

$$v_{\vec{q},\eta}(t) = \text{Tr}\{b_{\vec{q},\eta}^\dagger b_{\vec{q},\eta} \hat{\rho}(t,0)\} = [\exp\{\hbar \omega_{\vec{q},\eta} / k_B T_\eta^*(t)\} - 1]^{-1}, \quad (27)$$

with $b_{\vec{q},\eta}^\dagger (b_{\vec{q},\eta})$ being the creation (annihilation) operators in modes with populations $v_{\vec{q},\eta}$ ($\eta = LO, TO, A$, and $\vec{q}$ running over the Brillouin zone).

We are now in conditions to derive the evolution of the nonequilibrium macroscopic state of the system by solving the corresponding kinetic equations, Eqs. (8), for the basic variables of Eq. (20). But previously we shall introduce several restrictions on the

characteristics of the transport problem we are considering (heating and current of carriers in an electric field) in order to make several simplifying assumptions to greatly facilitate the mathematical treatment; in that way we can obtain a clear physical picture without an undue lost of sight because of the presence of cumbersome expressions.

We consider low to moderate electric field intensities, so that thermoelectric effects can be disregarded and thus we are decoupling matter and energy motion, and all fluxes of energy are then neglected (hence in Eq. (18) we take $\tilde{\alpha}_{\varepsilon,a}$ and $\alpha_{\varepsilon,a}^{[r]}$ all null). We consider carrier concentrations in the range $10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, for the mobile carriers in conduction (*n*-type material) or valence (*p*-type material) bands; but not so high for allowing to use a nondegenerate-like description to be explicated later on [cf. Eq. (28)]. Higher order ($r \geq 2$) contributions of the type $\alpha_{m,a}^{[r]}(t) \otimes \hat{I}_{m,a}^{[r]}$, are neglected (in usual conditions as those considered here they give contributions orders of magnitude smaller than the leading one $\tilde{\alpha}_{m,a}(t) \bullet \hat{I}_{m,a}$), that is, in Eq. (18) we take $\alpha_{m,a}^{[r]} = 0$ for all $r \geq 2$. Therefore, in Eq. (24) there only survive the first three contributions on the right, and moreover in the populations in Eq. (23), it follows that the exponential is much larger than 1 and we can approximate it by

$$f_{\vec{k},a}(t) = 4n_a \left(\frac{\pi \hbar^2 \beta_a(t)}{2m_a^*} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\beta_a(t)}{2m_a^*} (\hbar \vec{k} - m_a \vec{v}_a(t))^2 \right\}, \quad (28)$$

having a form resembling an instantaneous and drifted Maxwell-Boltzmann distribution, the coefficient in the front is determined by the fixed concentration of carriers. Furthermore we have written $\tilde{\alpha}_{m,a}(t) = \beta_a(t) \vec{v}_a(t)$ introducing the so-called drift velocity $\vec{v}_a(t)$. Both, the quasitemperature and the drift velocity depend on the electric field intensity. Finally, we assume a very good thermal contact between A phonons and a thermal reservoir and then the former remain at the constant temperature T_0 , its energy E_A being then independent of time.

Hence, we need to consider the equations of evolution for the variables

$$\{E_a(t), \tilde{P}_a(t), E_{LO}(t), E_{TO}(t)\}, \quad (29)$$

which are (details given in the Appendix)

$$\frac{d}{dt}E_a(t) = \frac{e_a \vec{F}}{m_a^*} \cdot \vec{P}_a(t) - |J_{E_a}^{(2)}(t)|, \quad (30)$$

$$\frac{d}{dt}\vec{P}_a(t) = n_a V e_a \vec{F} + \vec{J}_{P_a}^{(2)}(t), \quad (31)$$

$$\frac{d}{dt}E_{LO}(t) = |J_{E_{LO}}^{(2)}(t)| + J_{LO,A}^{(2)}(t), \quad (32)$$

$$\frac{d}{dt}E_{TO}(t) = |J_{E_{TO}}^{(2)}(t)| + J_{TO,A}^{(2)}(t), \quad (33)$$

where V is the volume of the sample and $e_e = -e$ and $e_h = e$. In Eq. (30) the first term on the right accounts for the pumping of energy on the carrier system because of the presence of the electric field, while the second represents the rate of excess energy transferred to the lattice (LO and TO phonons).

In Eq. (31) the first term on the right is the force produced by the presence of the electric field, and the second the rate of momentum transferred to the lattice. In Eqs. (32) and (33) we have the term of gain of energy pumped on the phonons by the nonequilibrated (“hot”) carriers and the transfer of such energy to the A phonons (at temperature T_0), the latter acting as a thermal bath. As noticed, the expressions for the different terms are given in the Appendix, where we can see that they depend on the Lagrange multipliers

$$\left\{ T_a^*(t), \vec{v}_a(t), T_{LO}^*(t), T_{TO}^*(t) \right\}, \quad (34)$$

together with the parameters $T_A^* = T_0$ and n_a , both fixed. Then, the equations of evolution are closed once the variables, whose time derivative is on the left, are related to the Lagrange multipliers via the equations

$$\frac{1}{V}E_a(t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k},a} f_{\vec{k},a}(t) = \frac{3}{2} n_a k_B T_a^*(t) + \frac{1}{2} n_a m_a^* \vec{v}_a^2(t), \quad (35)$$

$$\frac{1}{V} \vec{P}_a(t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \hbar \vec{k} f_{\vec{k},a}(t) = n_a m_a^* \vec{v}_a(t), \quad (36)$$

$$\frac{1}{V} E_{\eta}(t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}, \eta} v_{\vec{q}, \eta}(t), \quad (37)$$

where Eqs. (35) and (36) follow after using Eq. (28), and $v_{\vec{q}, \eta}(t)$ is given in Eq. (27).

We define time-dependent carrier-momentum $\tau_{p_a}(t)$ and carrier-energy $\tau_{E_a}(t)$ relaxation times as

$$|\bar{J}_{p_a}^{(2)}(t)| \equiv n_a V m_a^* \frac{|v_a(t)|}{\tau_{p_a}(t)}, \quad (38)$$

$$|J_{E_a}^{(2)}(t)| \equiv \frac{E_a(t) - E_a^{eq}}{\tau_{E_a}(t)}, \quad (39)$$

where $v_a(t)$ is the drift velocity in the direction of the electric field and E_a^{eq} the energy of the carriers in equilibrium with the A phonons (and then the reservoir) at temperature T_0 .

Using Eqs. (38), (36), and (31) we find an equation of evolution for the drift velocity, namely

$$\frac{d}{dt} \bar{v}_a(t) = (e_a / m_a^*) \bar{F} - \frac{\bar{v}_a(t)}{\tau_{p_a}(t)}, \quad (40)$$

which is an equation of the Newton-Langevin type but with an instantaneous relaxation time (evolving in time with the macroscopic state of the system). Equation (40) can be alternatively written in the form of the integral equation, after using the method of the *matricant*¹⁷,

$$\bar{v}_a(t) = (e_a / m_a^*) \bar{F} \tau_{\infty}(t), \quad (41)$$

where

$$\tau_{\infty}(t) = \exp\{-\Psi_a(t)\} \int_0^t \exp\{\Psi_a(t')\} dt', \quad (42)$$

with

$$\Psi_a(t) = \int_0^t dt' \tau_{p_a}^{-1}(t'), \quad (43)$$

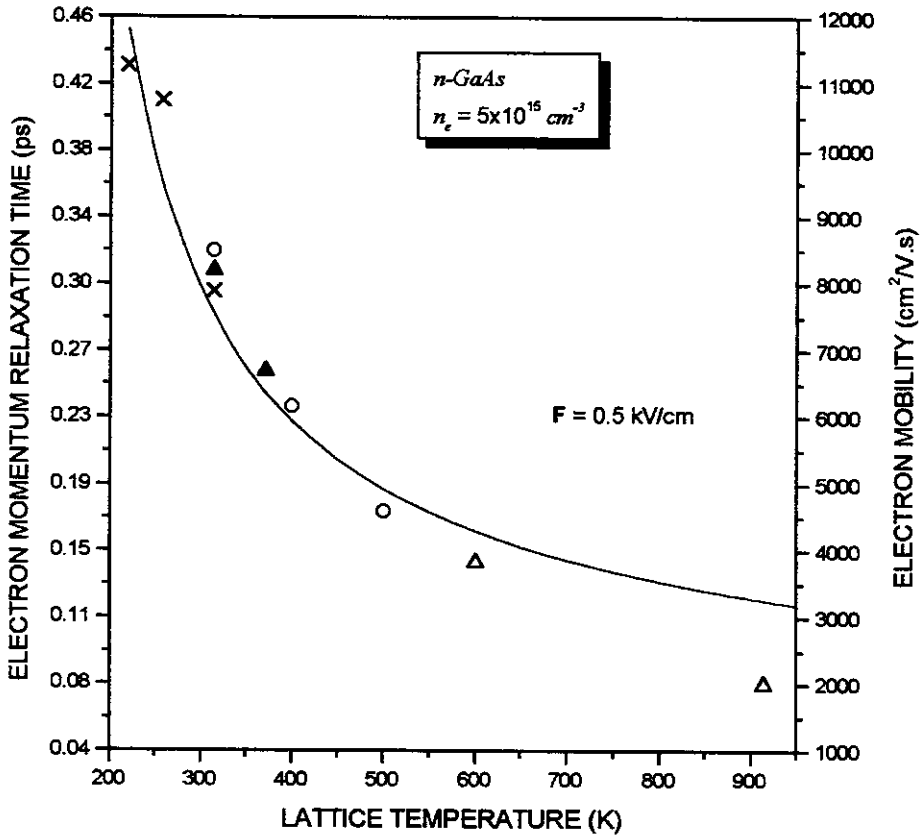


FIG. 1- Electron drift mobility of *n*-GaAs versus lattice temperature. The solid curve is the result of the calculation. The data points represent measured mobilities: ▲, × ref. [18]; ○, Δ ref. [19].

and we have taken the initial condition $v_a(0) = 0$. Moreover, defining the current density

$$\vec{I}_a(t) = n_a e_a \vec{v}_a(t) , \quad (44)$$

after replacing in it the expression of Eq. (41) we have that

$$\vec{I}_a(t) = \sigma_a(t) \vec{F} , \quad (45)$$

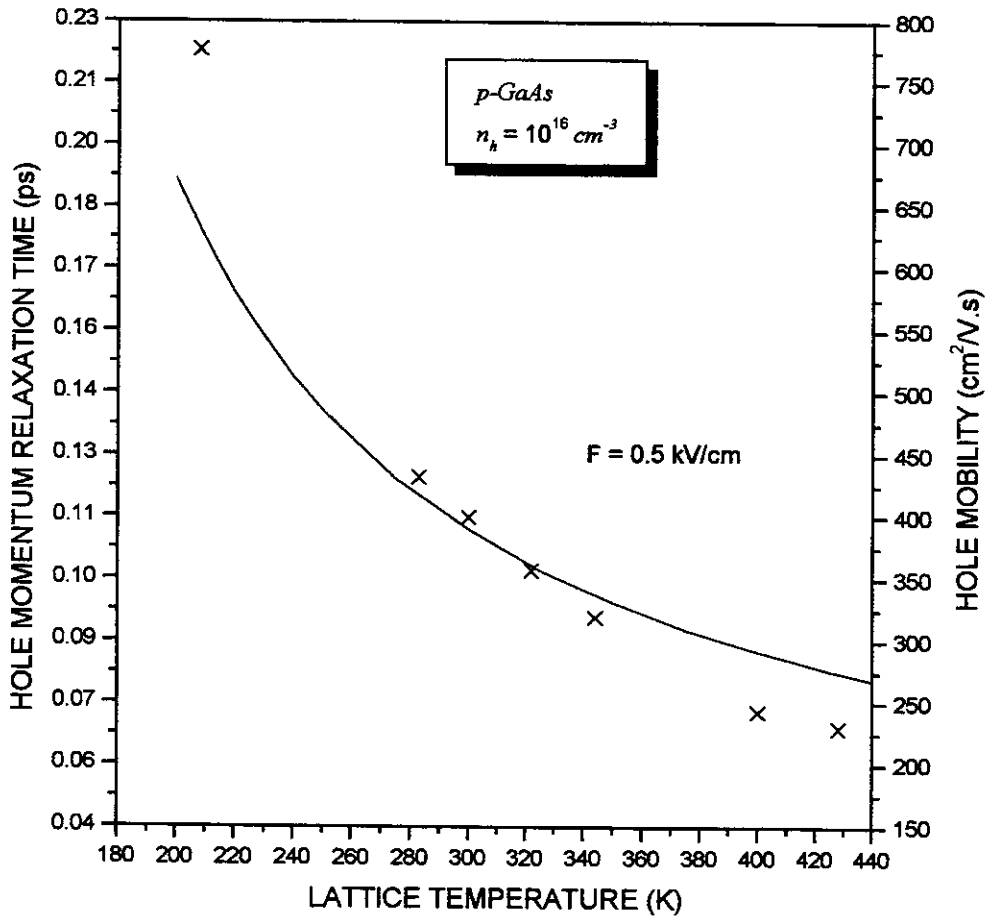


FIG. 2- Hole drift mobility of *p-GaAs* versus lattice temperature. The solid curve is the result of the calculation. Experimental result: × from ref. [20].

introducing a time-dependent Drude-type conductivity

$$\sigma_a(t) = (n_a e^2 / m_a^*) \tau_{ca}(t) , \quad (46)$$

and we call $\tau_{ca}(t)$ the characteristic time for conduction.

In the following section we use the results derived in the present one to perform numerical calculations for the specific case of *GaAs*.

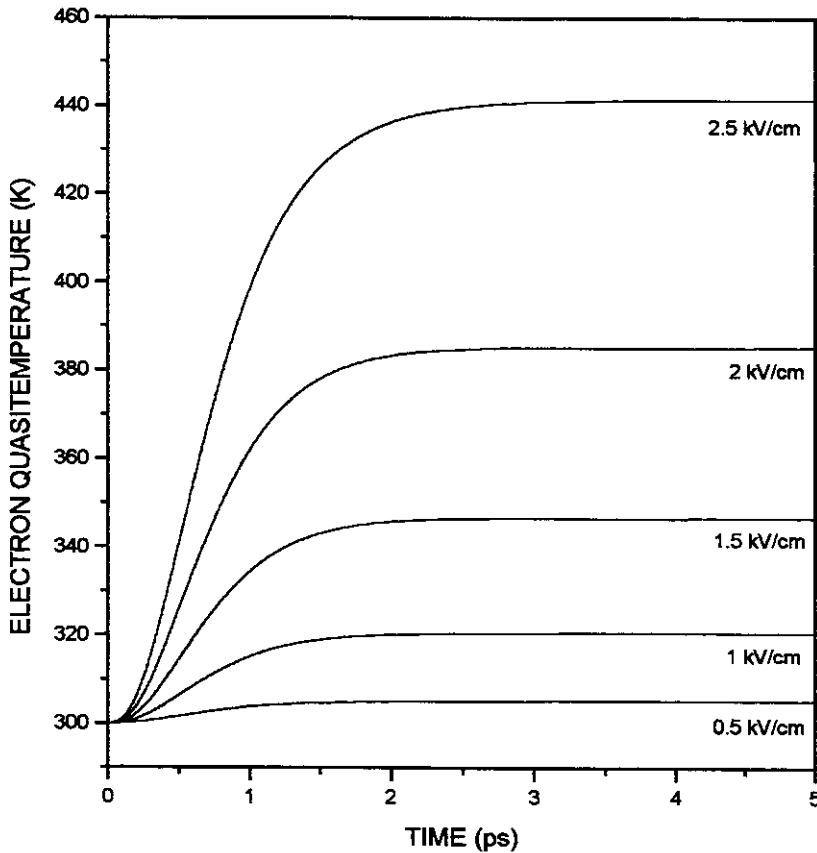


FIG. 3a- Evolution of the electron quasitemperature after application of the electric field, for the intensities indicated in *n*-doped *GaAs*, with $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

IV. NUMERICAL RESULTS FOR GALIUM ARSENIDE

Consider the case of a bulk sample of *GaAs*, whose characteristic parameters, to be used in the calculations, are: electron effective mass: $m_e = 0.067m_0$; hole effective mass: $m_h = 0.5m_0$; static dielectric constant: $\epsilon_0 = 12.91$; optical dielectric constant: $\epsilon_\infty = 10.91$; mass density: $\rho = 5.31 \text{ g/cm}^3$; *LO*-phonon energy: 37 meV ; *TO*-phonon energy: 34 meV ; non-polar optical coupling constant: $(D, H) = 6.5 \times 10^8 \text{ eV/cm}$; volume of the unit cell: $V_c = 1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$.

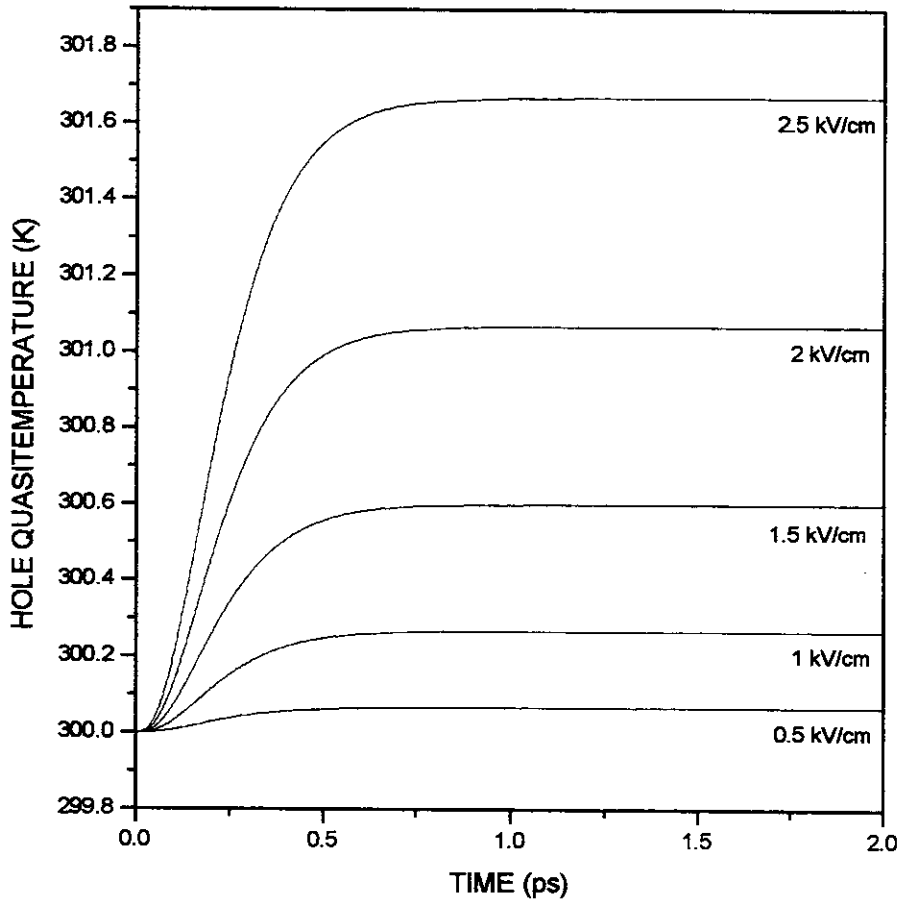


FIG. 3b- Idem to the caption of Fig. 3a, but for the case of holes in *p*-doped *GaAs*, with $n_h = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

First we consider the experiments of Refs. [18] and [19] for *n*-doped *GaAs* with $n_e = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, analyzing the *steady state* electron-mobility and momentum relaxation time in their dependence on the reservoir temperature. This is shown in Fig. 1 for the case of an electric field of 0.5 kV/cm , where on the left side ordinate are indicated the values of the electron-momentum relaxation time and on the right the mobility. It can be noticed a good agreement between theory and experimental data in the range of 200 K to 600 K . Consider now the experiment of Ref. [20] for a *p*-doped *GaAs* with $n_h = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, for which we

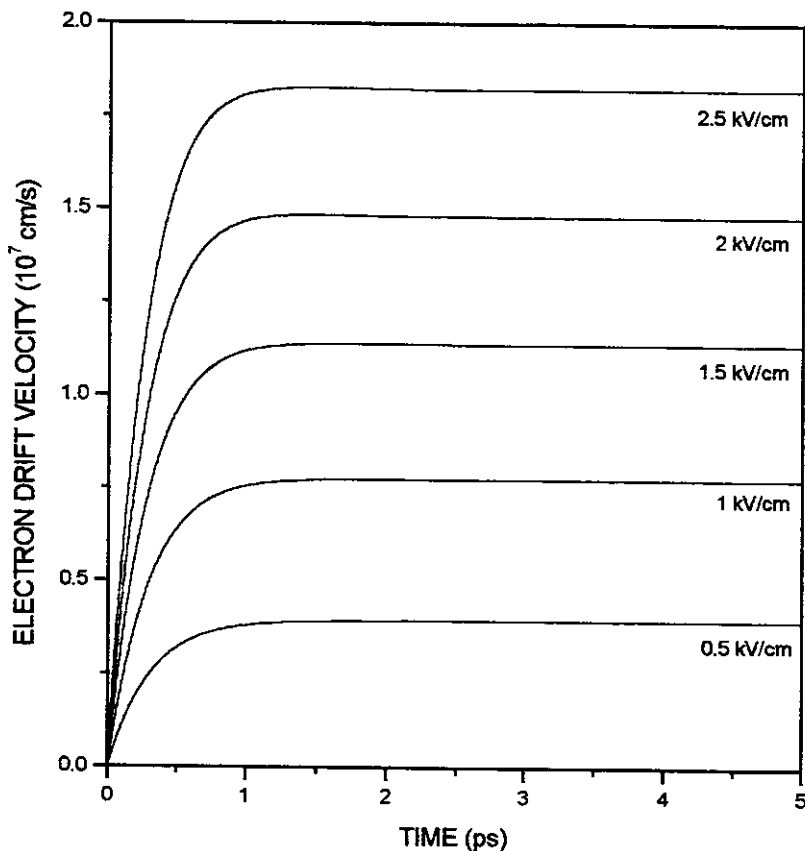


FIG. 4a- Evolution of the electron-drift velocity after application of the electric field, for the intensities indicated in n -doped $GaAs$, with $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

show in Fig. 2 the hole-mobility and momentum relaxation time. Inspection of this figure tells us that there is a good agreement between theory and experiment around room temperature, but differences of roughly 10 to 15 % at 200 and 400 K.

We consider now the *transient regime*, deriving of the evolution in time of the electron and hole quasitemperature, shown in Fig. 3a and 3b for several values of the electric field and a fixed lattice temperature $T_0 = 300 \text{ K}$. In Fig. 4a and 4b are presented the drift velocities, and finally in Figs. 5a and 5b the evolution of the momentum and energy relaxation times is shown.

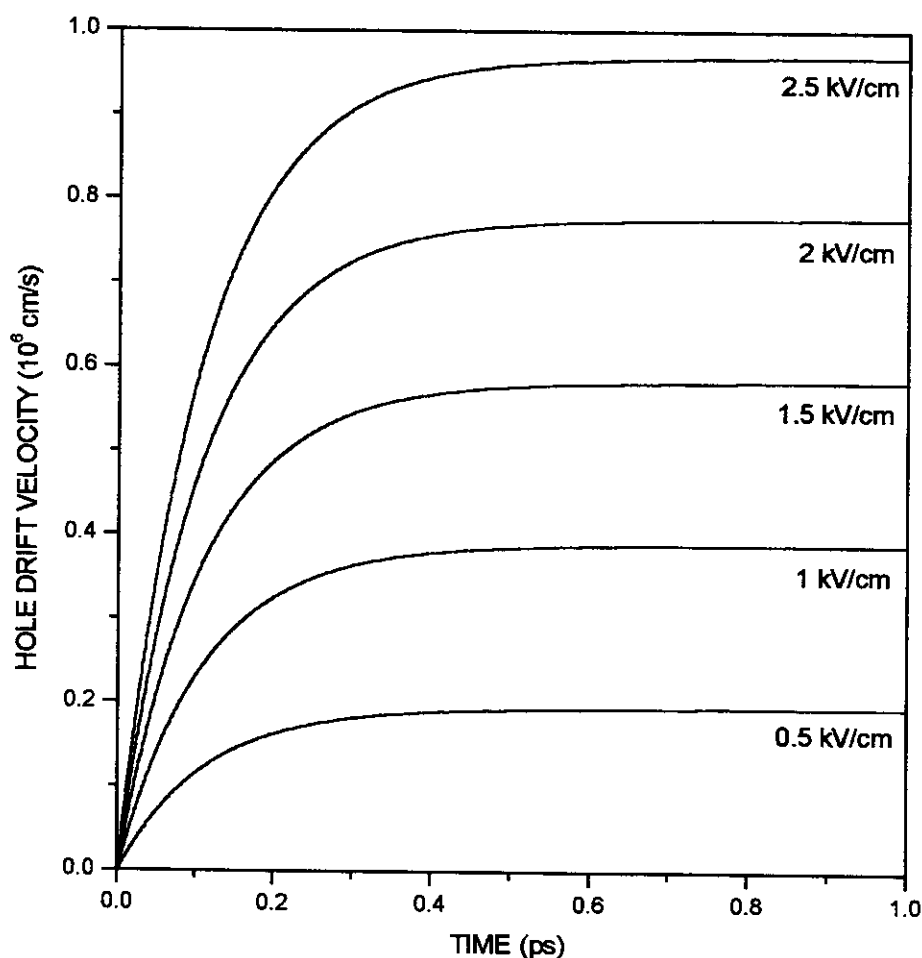


FIG. 4b- Idem to the caption of Fig. 4a, but for the case of holes in *p*-doped *GaAs*, with $n_h = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

According to Figs. 3a and 4a a macroscopic steady state (quasitemperature and drift velocity constant in time) follows rapidly, in the picosecond time scale. Moreover, as expected, the steady-state value of the quasitemperature increases with a near parabolic law in the electric field intensity, namely, $T_e^*(F) = T_0 + B_e F + C_e F^2$ with $B_e \approx 6.4 \text{ (Kcm/kV)}$ and $C_e \approx 24.8 \text{ K(cm/kV)}^2$. On the other hand for these low values of F , an Ohmic regime follows with $v_e = D_e F$ with $D_e \approx 0.7 (10^7 \text{ cm}^2/\text{kVs})$. Similar behavior follows in the case of

holes, with $B_h \approx 0.001 \text{ (Kcm/kV)}$, $C_h \approx 0.27 \text{ K(cm/kV)}^2$ and $D_h \approx 0.39 \text{ (10}^6 \text{ cm}^2/\text{kVs})$, but with the steady state following in a subpicosecond time scale.

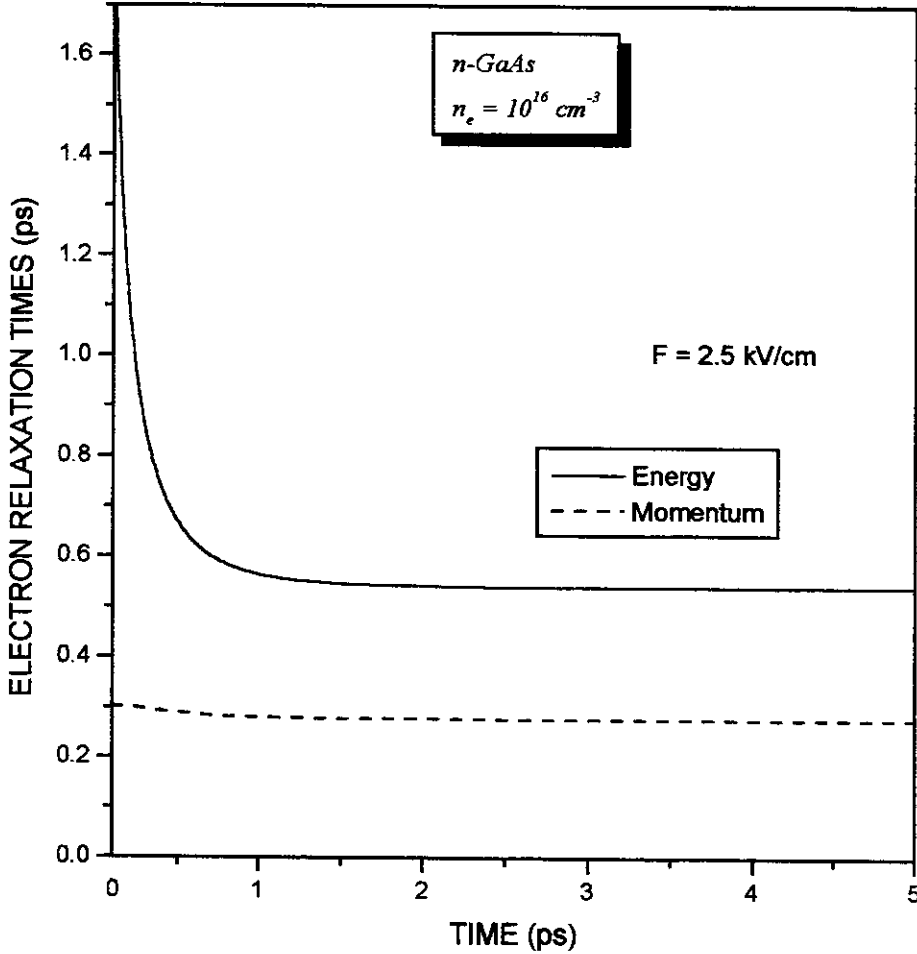


FIG. 5a- Evolution of the energy and momentum relaxation times of electrons in *n*-doped *GaAs*.

Figures 5a and 5b show the evolution of the energy and momentum relaxation times, this evolution - as already noticed - is a result of the change in time of the macrostate of the system until the steady state sets in, after a transient in the picosecond scale for electrons and subpicosecond scale for holes. The energy relaxation time is constantly larger than the momentum relaxation time roughly by a factor of two. As a consequence, in this range of

values of the electric field intensity, there is no velocity overshoot during the transient period (that is, a value of the drift velocity greater than the one in the steady state)¹².

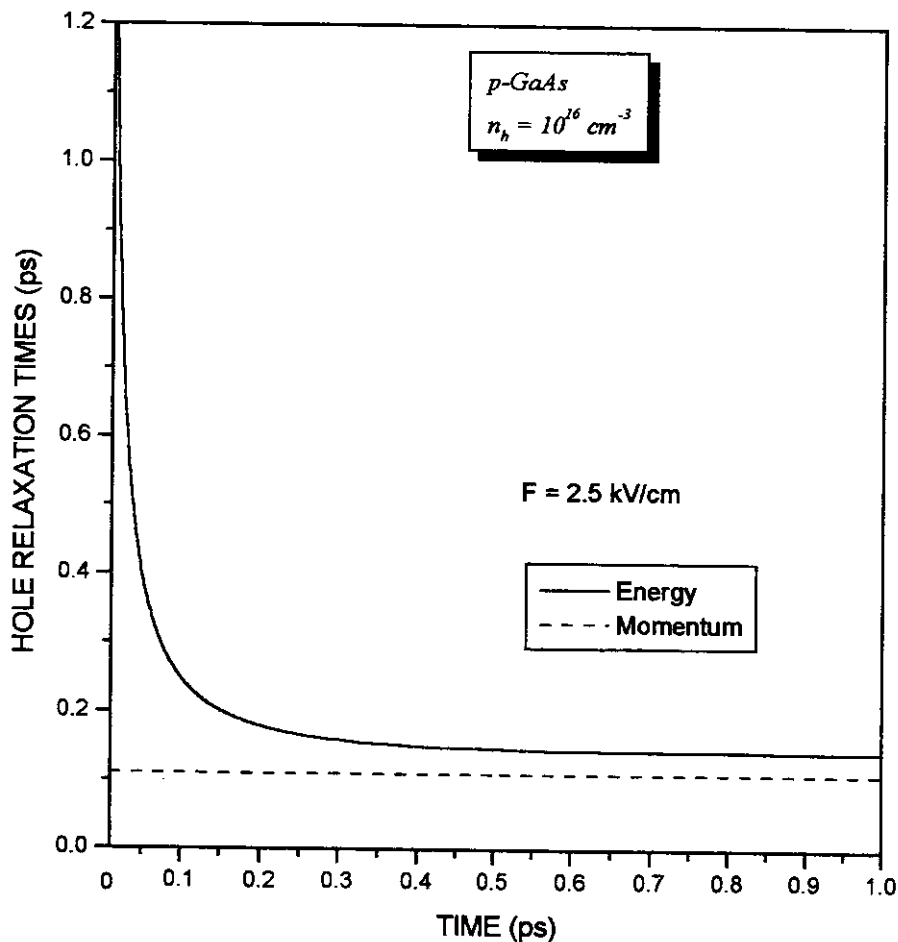


FIG. 5b- Idem to the caption of Fig. 5a, but for the case of holes in p -doped $GaAs$.

V. CONCLUDING REMARKS

An alternative to the use of Monte Carlo calculations for the study of transport processes is presented: it consists into an analytical approach based on a kinetic theory for

many-body systems (near or far) from equilibrium. It leads to the construction of a set of coupled nonlinear integro-differential equations, which are the equations of evolution for the basic set of variables which describe the macroscopic state of the nonequilibrium system.

The theory is applied to the study of transport of charge in doped polar semiconductors. The macrostate of this kind of system in the presence of a constant electric field needs be described in terms of the energy and the density of carriers and their fluxes of all order, plus the energies of the different branches of phonons, and in the presence of a thermal reservoir [cf. Eq. (20)].

For simplicity, that is trying to present an as clear as possible description of the working of the formalism, we have considered the case of low electric field intensities (up to 2.5 kV/cm). In that conditions one can reduce the description of the macroscopic state of the carrier system by retaining only the quasitemperature and the drift velocity, at constant density, as basic variables. Their evolution have been calculated, from the initial time of application of the field, following the transient period up to the establishment of the steady state.

In the steady state the quasitemperature follows a near parabolic law in the electric field intensity, while the drift velocity is proportional with it, that is, at these low fields the system is in the Ohmic regime. Also, for a fixed value of the field intensity, we have presented the evolution of the energy and momentum relaxation times, showing that the former is always greater than the latter.

Finally, the electron mobility in the steady state, which is proportional to the momentum relaxation time depending on the temperature of the thermal reservoir, has been calculated and compared with experimental results, following a good agreement.

In conclusion, the proposed transport theory seems to provide a good analytical approach, and an alternative to computational approaches (like Monte Carlo), which can supply an excellent description - even in far-from-equilibrium conditions and nonlinear regime - of transport phenomena together with a clear picture of the underlying physics.

APPENDIX: THE COLLISION OPERATORS

The collision operator of Eq. (11), in the so called second order approximation in relaxation theory^{1,6}, and called $J^{(2)}(t)$, is given by

$$J_j^{(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \text{Tr} \left\{ \left[\hat{\mathcal{H}}'(t')_0, [\hat{\mathcal{H}}', \hat{P}_j] \right] \hat{\rho}(t, 0) \right\} \quad (\text{A.1})$$

where $\hat{\mathcal{H}}'(t')_0$ is given in the interaction representation, *i. e.* in a time evolution governed by $\hat{\mathcal{H}}_0$ alone, and we recall that ε is a positive infinitesimal that goes to zero after the calculation of the trace operation has been performed.

For the cases of $\hat{P}_1 \equiv \hat{\mathcal{H}}_a$ and $\hat{P}_2 \equiv \hat{P}_a$ we find that

$$J_{E_a}^{(2)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}, l, \eta} \left(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} \right) |M_{a, \eta}^l(\vec{q})|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} - \hbar\omega_{\vec{q}, \eta}) \times \\ \times \left[\nu_{\vec{q}, \eta}(t) f_{\vec{k}, a}(t) (1 - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t)) - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t) (1 + \nu_{\vec{q}, \eta}(t)) (1 - f_{\vec{k}, a}(t)) \right], \quad (\text{A.2})$$

$$\bar{J}_{P_a}^{(2)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}, l, \eta} \hbar \vec{q} |M_{a, \eta}^l(\vec{q})|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, a} - \varepsilon_{\vec{k}, a} - \hbar\omega_{\vec{q}, \eta}) \times \\ \times \left[\nu_{\vec{q}, \eta}(t) f_{\vec{k}, a}(t) (1 - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t)) - f_{\vec{k}+\vec{q}, a}(t) (1 + \nu_{\vec{q}, \eta}(t)) (1 - f_{\vec{k}, a}(t)) \right], \quad (\text{A.3})$$

where all the quantities involved are defined in the main text, except for $M_{a, \eta}^l(\vec{q})$ which are the matrix elements for the interactions of carriers of type a with phonons of type η , and l stands for the different kinds of interactions involved (Fröhlich, deformation potential, piezoelectric).¹²

In what concerns the other two collision operators, in Eq. (32) and (33), corresponding to relaxation of energy towards the A phonons, we take them in a relaxation-time approximation, namely

$$J_{LO,A}^{(2)}(t) = -\frac{E_{LO}(t) - E_{LO}^{eq}}{\tau_{LO,A}}, \quad (A.4)$$

$$J_{TO,A}^{(2)}(t) = -\frac{E_{TO}(t) - E_{TO}^{eq}}{\tau_{TO,A}}. \quad (A.5)$$

In these Eqs. (A.4) and (A.5), $eq.$ stands for value in equilibrium at temperature T_0 , and $\tau_{TO,A}$ and $\tau_{LO,A}$ are relaxation times which are derived from bandwidths in Raman scattering experiments (for example Ref. [21]), and we have consistently used $\tau_{TO,A} = \tau_{LO,A} = 10$ ps.

REFERENCES

1. D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, (Consultants Bureau, New York, 1974).
2. D. N. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* Vols. 1 and 2 (Akademie Verlag VCH Publishing Group, Berlin, 1996 and 1997 respectively).
3. R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, "On the Nonequilibrium Statistical Operator Method", *Fortsch. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990).
4. J. G. Ramos, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, "Classical Approach to Predictive Statistical Mechanics: A Generalized Boltzmann Formalism", *Fortsch. Phys./Prog. Phys.* **43**, 265 (1995).
5. R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Foundations of a Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism*, in the series *Fundamental Theories of Physics*, A. van der Merwe. Ed. (Kluwer Academic, Dordrecht, forthcoming); see also URL: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9909160>.
6. L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, "A Nonlinear Quantum Transport Theory", *Physica A* **168**, 789 (1990).

7. J. R. Madureira, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, J. Casas-Vázquez, and D. Jou, "Evolution of Dissipative Processes in a Statistical Thermodynamic Approach I: Generalized Mori-Heisenberg-Langevin Equations", *J. Chem. Phys.* **108**, 7568 (1998).
8. A. I. Akhiezer and S. V. Peletminskyi, *Methods of Statistical Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1981).
9. C. G. Rodrigues, V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, "Hot Electron Dynamics in Zincblende and Wurtzite GaN", *Phys. Status Solidi (b)*, **216**, 35 (1999).
10. R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics*, Texte Zur Physik Series, W. Ebeling, Ed. (Teubner, Stuttgart-Leipzig, in press).
11. See for exemple, N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Reinhart, and Winston, New York, 1976).
12. E. Conwell, *High-Field Transport in Semiconductors*, Solid State Physics Series, Suppl.9 (Academic, New York, 1967).
13. D. Pines and P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).
14. J. R. Madureira, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, "A Nonequilibrium Statistical Grand-Canonical Ensemble: Description in Terms of Flux Operators", *J. Chem. Phys.* **109**, 2099 (1998).
15. R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, J. Casas-Vázquez, and D. Jou, "On the Selection of the State Space in Nonequilibrium Thermodynamics", *Physica A* **248**, 111 (1998).
16. R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, D. Jou, and J. Casas-Vázquez, "Thermodynamical Variables in the Context of a Nonequilibrium Ensemble Approach", *J. Chem. Phys.* **107**, 7383 (1997).
17. F. R. Gantmacher, *The Theory of Matrices*, Vol. 2, Ch. XIV (Chelsea, New York, 1974).
18. H. G. B. Hicks and D.F. Manley, "High Purity GaAs by Liquid Phase Epitaxy", *Solid State Commun.* **7**, 1463 (1969).
19. D. L. Rode and S. Knight, "Electron Transport in GaAs", *Physical Review B* **3**, 2534 (1971).
20. J. D. Wiley and M. diDomenico, "Lattice Mobility of Holes in III-V Compounds", *Physical Review B* **2**, 427 (1970).

21. R. K. Chang, J. M. Ralston, and D. E. Keating, "Temperature Dependence of Raman Linewidth and Intensity of Semiconductors", in *Light Scattering Spectra in Solids I*, G. B. Wright, Ed. (Springer, New York, 1969).

Received: 09 February 2000

Accepted: 23 August 2000

Anexo 2

Hot Electron Dynamics in Zincblende and Wurtzite GaN

phys. stat. sol. (b) **216**, 35 (1999)

Subject classification: 72.20.Ht; 72.20.Jv; 72.30.+q; 72.80.Ey; S7.14

Hot Electron Dynamics in Zincblende and Wurtzite GaN

C. G. RODRIGUES (a), V. N. FREIRE¹) (b), J. A. P. DA COSTA (c),
A. R. VASCONCELLOS (a), and R. LUZZI (a)

(a) *Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,
Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

(b) *Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030,
Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil*

(c) *Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Caixa Postal 1641, 59072-970 Natal, Rio Grande do Norte, Brazil*

(Received July 4, 1999)

A theoretical investigation of the excess energy dissipation of highly excited photoinjected electrons in both wurtzite and zincblende GaN is presented. The calculations are performed by solving numerically coupled quantum transport equations for the carriers and the acoustic, transversal and longitudinal optical phonon in order to derive the evolution of their nonequilibrium temperatures, dubbed quasi-temperatures. It is shown that the electron energy dissipation is always faster in the wurtzite structure than in zincblende, both occurring in a subpicosecond time scale (< 0.2 ps).

1. Introduction

The technological applications of III-V nitride semiconductors are inducing considerable effort in the understanding of their basic properties [1 to 4]. In particular, a good deal of interest is centered on the research of GaN because of its use in the confinement layers of most nitride based quantum wells. Photoexcited GaN excess carrier energy relaxation is one important subject that is only recently receiving attention [5 to 9], as a result of the relevance for understanding how the excess carrier energy dissipation influences the working of devices. Information on the carrier dynamics in both wurtzite and zincblende GaN phases is of interest because the former presents many advantages related to the growth process, and the latter offers higher saturated electron drift velocity, easy cleavage, etc., what is of importance for device performance [10 to 12].

We here consider the carrier relaxation kinetics in a highly excited photoinjected plasma (HEPS) generated in both wurtzite and zincblende GaN. We recall that a HEPS consists of electrons and holes as mobile carriers (created by an intense ultrashort laser pulse), which are moving in the background of lattice vibrations. These photoexcited carriers with a concentration n are initially narrowly distributed around the energy levels in conduction and valence bands separated by the photon energy $\hbar\Omega_L$. After this initial stage they proceed to redistribute their excess energy as a result of strong Coulomb interaction. At the same time relaxation processes occur transferring the excess energy to the lattice and also to the media surrounding the active volume of the sam-

¹) Corresponding author; Fax: 55 (85) 2874138; e-mail: valder@fisica.ufc.br

ple. On the other hand, the concentration diminishes in time via the processes of recombination and ambipolar diffusion [13].

Assuming valid the modelling used in [6], we take the nonequilibrium carrier distributions in photoexcited GaN as described by distribution functions characterized by quasi-temperatures well above that of the lattice. The energy relaxation of the carriers follows mainly through scattering processes with phonons (dominated by LO phonons) [5, 8]. We study the hot electron dynamics using coupled quantum transport equations for the carrier quasi-temperature (after Coulomb thermalization) and the acoustic, transversal and longitudinal optical phonon temperatures to have a picture of their excess energy dissipation.

2. Model and Method

We deal theoretically with the hot-electron dynamics in zincblende and wurtzite GaN, which is basically a problem involving a nonlinear nonequilibrium kinetic, resorting to a theory built within the framework of a particular nonequilibrium ensemble formalism, the so-called *Nonequilibrium Statistical Operator Method* (NESOM) [14, 15] and Zubarev's approach is used [16]. Moreover, we introduce the Markovian approximation to the theory [15, 17]. To proceed further it is necessary to characterize the nonequilibrium macroscopic (i.e. nonequilibrium thermodynamic [18]) state of the system, the so-called kinetic stage appropriate for its description in the given experimental conditions (as discussed in [19]) mainly considering the extension of the pulse of the exciting laser source and the resolution time of the detector. First, we notice that a single-quasiparticle description (allowing to introduce a band structure for the electron energies and the use of the random phase approximation) can follow after a very initial transient time of the order of a period of a plasma wave, which is typically in the tenfold femtosecond scale. The next kinetic stage corresponds to a description of the carriers in terms of distribution functions in single-particle band energy states. Next, under the action of Coulomb interaction and carrier-phonon collisions there follows an internal thermalization of the carriers whose nonequilibrium thermodynamic state can be characterized by the time-dependent density $n(t)$ and quasi-temperature $T^*(t)$ [19, 20]. In most cases a third kinetic stage is characterized by the mutual thermalization of carriers and optical phonons, followed by the attainment of final equilibrium with the acoustical phonons and the external thermal reservoir.

3. Results and Discussions

We present here a first partial study concerning the photoexcited carrier dynamics in zincblende and wurtzite GaN. We consider an ultrashort pumping laser pulse producing an initial concentration of carriers $n = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and excess energy of 1.2 eV to avoid intervalley scattering. We began to consider the second kinetic stage, i.e. we assume that Coulomb thermalization among the carriers has already occurred, and we take for them an initial quasi-temperature $T^*(0) = 4640 \text{ K}$ (corresponding to the excess energy per carrier of 1.2 eV). The temperature of the lattice is 300 K, and we consider the case a very good thermal contact keeps the optical phonons constant at the reservoir temperature. We derive the equations of evolution for the carrier quasi-temperature and concentration through the NESOM within the Markovian approximation. We

Table 1

Parameter	GaN wurtzite	GaN zincblende
electron effective mass (m_0)	0.19 [24]	0.19 [24]
heavy-hole effective mass (m_0)	2.0 [24]	0.86 [24]
band gap energy (eV)	3.5 [25]	3.4 [26]
lattice parameter $a(c)$ (Å)	3.189 (5.185) [27]	4.5 [28]
LO-phonon energy (meV)	92 [29]	92 [29]
static dielectric constant ϵ_0	9.5 [27]	9.5 [27]
optical dielectric constant ϵ_∞	5.35 [27]	5.35 [27]
mass density (g/cm ³)	6.095 [30]	6.095 [30]
acoustic deformation potential E_{1c} (eV)	8.3 [31]	10.1 [32]
acoustic deformation potential E_{1h} (eV)	4.28 [33]	4.02 [33]
piezoelectric constant (C/m ²)	0.375 [34]	0.560 [34]

omit the details of the calculations which follow the same scheme as those in [13] for GaAs. Table 1 presents the zincblende and wurtzite GaN parameters used in the calculations.

In Fig. 1 we show the evolution of the quasi-temperature for the times involved (subpicosecond scale) when the concentration $n(t)$ is practically unaltered. Inspection of Fig. 1 tells us that there occurs a very rapid relaxation of the carrier excess energy to the lattice (with a characteristic time of roughly 100 fs), together with a final thermalization and equilibrium in, say, 200 fs. This is a result of the effect of the intense Fröhlich interaction between carriers and LO-phonons in this strongly polar semiconductor. The energy dissipation is shown to be faster in wurtzite GaN than in zincblende GaN, but in both cases follows with a characteristic relaxation time in the hundredfold femtosecond scale.

4. Final Remarks

We return to the question of the description of the evolution of the nonequilibrium macrostate of the system in terms of a hierarchy of relaxation times defining successive kinetic stages. We recall that Fig. 1 was obtained starting at the third kinetic stage after

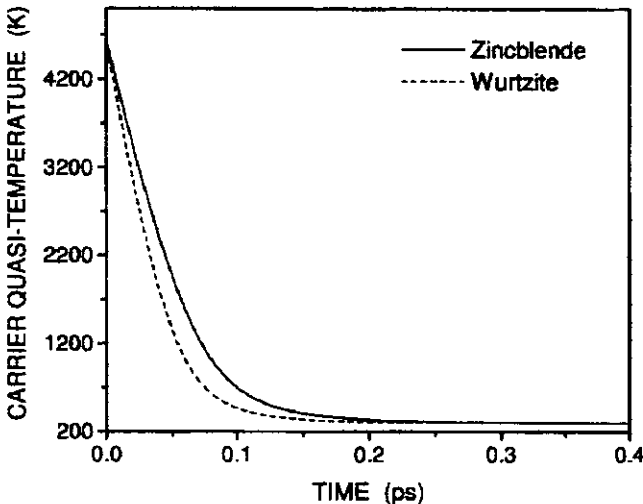


Fig. 1. Time evolution of the carrier quasi-temperature in wurtzite (dashed line) and zincblende (solid line) GaN. The initial photoinjected carrier density and temperature are $n = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $T^*(0) = 4640 \text{ K}$, respectively. The GaN lattice is maintained at 300 K

assuming Coulomb thermalization of the carriers. But then our results, indicating a relaxation time to the lattice in the hundredfold femtosecond scale requires that Coulomb thermalization should have followed in the tenfold femtosecond scale. But this is dubious. For other materials, namely III–V and IV compounds thermal relaxation follows in, roughly 500 fs to 1 ps ([21] and [22], respectively). Gross estimates for GaN give also values in a picosecond scale for the concentration we have used. Thus, in GaN (and also in all III–N compounds) the strong polar interaction (Fröhlich's carrier–phonon interaction) leads to relaxation times for the carrier excess energy out of equilibrium, comparable with the one resulting from internal Coulomb interaction.

Hence, our study gives the strong indication that for III–N compounds, the analysis of the ultrafast transient which shows the relaxation in the highly-excited photoinjected plasma requires to proceed to its description in the second kinetic stage. This means that one must include as basic macroscopic quantities the population of the carriers in the different band-energy states and to carry out the joint calculation of relaxation effects due to carrier–carrier interaction and carrier–phonons interaction. We are in the process of deriving the corresponding theory and calculations [23].

Acknowledgements This work received partial financial support from the Brazilian Research Council (CNPq), the Ceará State Science Funding Agency (FUNCAP), the Brazilian Ministry of Planning (FINEP), and the São Paulo State Research Foundation (FAPESP).

References

- [1] S. NAKAMURA and G. FASOL, *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Berlin 1997.
- [2] S. N. MOHAMMAD and H. MORKOÇ, *Progr. Quantum Electron.* **20**, 361 (1996).
- [3] I. AKASAKI and H. AMANO, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5393 (1997).
- [4] S. J. PEARTON, *GaN and Related Materials*, Gordon & Breach, Amsterdam 1997.
- [5] S. J. SHEIH, K. T. TSEN, D. K. FERRY, A. BOTCHKAREV, B. SVERDLOV, A. SALVADOR, and H. MORKOÇ, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1757 (1995).
- [6] K. T. TSEN, R. P. JOSHI, D. K. FERRY, A. BOTCHKAREV, B. SVERDLOV, A. SALVADOR, and H. MORKOÇ, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2990 (1996).
- [7] K. T. TSEN, D. K. FERRY, A. BOTCHKAREV, B. SVERDLOV, A. SALVADOR, and H. MORKOÇ, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1852 (1997).
- [8] H. YE, G. W. WICKS, and P. M. FAUCHET, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 711 (1999).
- [9] C.-Y. TSAI, C.-H. CHEN, T.-L. SUNG, C.-Y. TSAI, and J. M. RORISON, *J. Appl. Phys.* **85**, 1475 (1999).
- [10] R. J. RADTKE, U. WAGHARE, E. EHRENREICH, and C. H. GREIN, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2087 (1998).
- [11] J. HOLST, L. ECKEY, A. HOFFMANN, I. BROSER, B. SCHÖTTKER, D. J. AS, D. SCHIKORA, and K. LISCHKA, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1439 (1998), and references therein.
- [12] K. H. PLOOG, O. BRANDT, H. YANG, and T. TRAMPERT, *Thin Solid Films* **306**, 231 (1997), and references therein.
- [13] A. C. ALGARTE, A. R. VASCONCELLOS, and R. LUZZI, *phys. stat. sol. (b)* **173**, 487 (1992).
- [14] R. LUZZI and A. R. VASCONCELLOS, *Fortschr. Phys./Progr. Phys.* **38**, 887 (1990).
- [15] L. LAUCK, A. R. VASCONCELLOS, and R. LUZZI, *Physica* **168 A**, 789 (1990).
- [16] D. N. ZUBAREV, V. M. MOROZOV, and G. RÖPKE, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, Akademie Verlag, Berlin 1996.
- [17] J. R. MADUREIRA, A. R. VASCONCELLOS, R. LUZZI, and L. LAUCK, *Phys. Rev. E* **57**, 3637 (1998).
- [18] R. LUZZI, A. R. VASCONCELLOS, and J. G. RAMOS, *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics*, Teubner, Leipzig, in press.
- [19] A. R. VASCONCELLOS, A. C. ALGARTE, and R. LUZZI, *Physica* **166 A**, 517 (1990).

- [20] R. LUZZI, A. R. VASCONCELLOS, J. CASAS-VAZQUEZ, and D. JOU, *J. Chem. Phys.* **107**, 7383 (1997).
- [21] J. COLLET, T. AMAND, and M. PUGNET, *Phys. Lett. A* **96**, 368 (1983).
W. PÖTZ, *Phys. Rev. B* **36**, 5016 (1987).
- [22] A. ELCY, M. D. SCULLY, A. L. SMIRL, and J. C. MATTER, *Phys. Rev. B* **16**, 191 (1997).
- [23] A. C. ALGARTE, V. N. FREIRE, A. R. VASCONCELLOS, and R. LUZZI, private communication.
- [24] K. KIM, W. R. L. LAMBRECHT, B. SEGALL, and M. VAN SCHILFGAARDE, *Phys. Rev. B* **56**, 7363 (1997), and references therein.
- [25] M. SMITH, G. D. CHEN, J. Z. LI, J. Y. LIN, H. X. JIANG, A. SALVADOR, W. KIM, O. AKTAS, A. BOTCHKAREV, and H. MORKOÇ, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3387 (1995).
- [26] T. L. LEI, M. FANCIULLI, R. J. MOLNAR, T. D. MOUSTAKAS, R. J. GRAHAM, and J. SCANLON, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 944 (1991).
- [27] S. STRITE and H. MORKOÇ, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [28] K. MIWA and A. FUKUMOTO, *Phys. Rev. B* **48**, 7897 (1993).
- [29] A. S. BARKER, JR. and M. ILEGEMS, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [30] H. HAHN and R. JUZA, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **244**, 111 (1940).
- [31] M. SHUR, B. GELMONT, and M. ASIF KHAN, *J. Electron. Mater.* **25**, 777 (1996).
- [32] P. PERLIN, I. GORCZYCA, N. E. CHRISTENSEN, I. GRZEGORY, H. TEISSEYRE, and T. SUSKI, *Phys. Rev. B* **45**, 13307 (1992).
- [33] I. H. OGUZMAN et al., *J. Appl. Phys.* **80**, 4429 (1996).
- [34] W. L. CHIN, T. L. TANSLEY, and T. OSOTCHAN, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).

Anexo 3

Velocity Overshoot Onset in Nitride Semiconductors

Velocity overshoot onset in nitride semiconductors

C. G. Rodrigues

Departamento de Matemática e Física, Universidade Católica de Goiás, Caixa Postal 86, Goiânia, Goiás, Brazil

V. N. Freire^{a)}

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

A. R. Vasconcellos and R. Luzzi

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

(Received 4 October 1999; accepted for publication 5 February 2000)

A theoretical study on the electron drift velocity and some nonequilibrium thermodynamic characteristics of wurtzite GaN, AlN, and InN is presented. It is based on a nonlinear quantum kinetic theory which provides a description of the dissipative phenomena developing in the system. The ultrafast time evolution of the electron drift velocity and quasitemperature is obtained, and overshoot effects are evidenced on both. The overshoot onsets are shown to occur at 20 kV/cm in GaN, 60 kV/cm in AlN, and 10 kV/cm in InN, electric field intensities which are considerably smaller than those that have been recently derived resorting to Monte Carlo simulations. © 2000 American Institute of Physics. [S0003-6951(00)03914-0]

Nitride semiconductors like GaN, AlN, and InN have been object of intense research in recent years, a consequence of the large technological interest associated with their applications in blue/UV light emitting diodes and diode lasers (e.g., Ref. 1). Promising characteristics for power field effect devices, high-performance and high-frequency transistors,² and the lack of information concerning some of the bulk III-nitrides basic properties have led to the realization of several recent studies on their high-field steady-state transport properties.^{3–13} However, only a few of them were concerned with the transient transport regime,^{14–16} whose understanding is important for the improvement of nitride-based devices with submicron channels and high cutoff frequency.

The bulk nitride transport properties have been calculated using Monte Carlo simulations and Boltzmann transport equations. In steady-state conditions, negative differential resistivity (NDR) was shown to exist in AlN, GaN, and InN for electric fields with intensities larger than approximately 450, 140, and 65 kV/cm, respectively,^{3–13} having a doping concentration of $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and in contact with a bath at a temperature of 300 K. Those results should be recognized as approximations since they are highly dependent on the details of the band structure parameters as, for example, the effective mass values in the secondary valleys, which are as yet unknown. The transient transport regime in the III nitrides follows in a subpicosecond scale ($< 0.3 \text{ ps}$), during which an overshoot in the electron velocity can be evidenced for high enough electric fields. The onset for the electron velocity overshoot in wurtzite GaN was shown by Foutz *et al.*¹⁶ to occur for electric fields higher than 140 kV/cm, while Caetano *et al.*¹⁵ obtained that the electric field should be higher than 50 kV/cm. To date, Foutz *et al.*¹⁶ have

been the only ones to calculate the electric field for the onset of the electron overshoot in AlN and InN, obtaining 450 and 65 kV/cm, respectively. These are also the electric field intensities for the existence of NDR in each nitride when the electron effective masses in the secondary valleys are assumed to be the free space electron mass m_0 .¹⁶

Seeking a better understanding of the electron velocity overshoot effect in wurtzite GaN, AlN, and InN, we perform a theoretical study of their transient transport properties resorting to a powerful, concise, and soundly based kinetic theory for far-from equilibrium systems.¹⁷ It is the one founded on a nonequilibrium statistical ensemble formalism, the so-called MaxEnt-NESOM for short,¹⁸ which provides an elegant, practical, and physically clear picture for describing irreversible processes,¹⁹ as for example in semiconductors far-from equilibrium,²⁰ which is the case considered here. Through the numerical solution of associate quantum transport equations based on the MaxEnt-NESOM, we characterized the onset of the electron velocity overshoot in wurtzite GaN, AlN, and InN.

To investigate the transport transient behavior in AlN, GaN, and InN, we derive in the MaxEnt-NESOM-based nonlinear quantum kinetic theory the evolution equations for the energy of carriers and longitudinal and acoustic phonons, $E_C(t)$, $E_{LO}(t)$, $E_{ac}(t)$, and the carriers' momentum $P(t)$ (along similar lines as already applied to the study of transport phenomena in GaAs²¹). Associated with the above quantities are five intensive nonequilibrium thermodynamic variables (the Lagrange multipliers that the variational MaxEnt-NESOM introduces), which are interpreted as related to: time-evolving nonequilibrium temperatures (referred to as quasitemperatures) for carriers and longitudinal optical (LO) and alternating-current (AC) phonons,²⁰ which we call $T_c^*(t)$, $T_{LO}^*(t)$, and $T_{ac}^*(t)$; the carriers' drift veloc-

^{a)}Electronic mail: valder@fisica.ufc.br

ity $v(t)$; and a nonequilibrium chemical potential $\mu^*(t)$ (quasichemical potential).

Using the Makovian approximation in the MaxEnt-NESOM based kinetic theory,¹⁷ we find that

$$\frac{d}{dt}E(t) = -\frac{e\mathbf{F}}{m^*} \cdot \mathbf{P}(t) + J_E^{(2)}, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}(t) = -ne\mathbf{F} + \mathbf{J}_P^{(2)}, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}E_{LO}(t) = -J_{E_{LO}}^{(2)} - J_{LO,AN}^{(2)}(t), \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}E_{ac}(t) = -J_{E_{ac}}^{(2)} + J_{LO,AN}^{(2)}(t) + J_{ac,dif}^{(2)}(t), \quad (4)$$

where n is the doping concentration. The first term on the right of Eq. (1) stands for the energy rate that the external electric field $\mathbf{F}$ transfers to the carriers, while the second is the one taking account of the transfer of excess energy to the phonons. The first term on the right of Eq. (2) is the drifting force provided by the electric field, and the second the rate of change of carrier momentum as a result of collision with phonons. In Eq. (3) we have at the right, first, the rate of change of the LO phonon energy due to their interaction with the carriers; the last term accounts for the relaxation to the acoustic phonons due to anharmonic interactions. In Eq. (4), similarly to Eq. (3), the first term $J_{E_{ac}}^{(2)}$ is the rate of change of the AC phonon energy due to their interaction with the carriers; the second one is the relaxation due to anharmonic interaction with the LO phonons, and the last one is the contribution of thermal diffusion to the reservoir (this latter type of contribution for the case of carriers and LO phonons is very small and has been neglected). A detailed description of these terms can be found elsewhere.^{17,21}

We solve numerically the set of coupled nonlinear integrodifferential Eqs. (1)–(4) to obtain the evolution and steady-state behavior of the basic intensive nonequilibrium thermodynamic variables for wurtzite GaN, AlN, and InN. We have used for these materials the characteristic parameters (effective mass, phonon frequencies, Fröhlich coupling strength, deformation potential strength, etc.) available in the literature.¹⁶ The electric field applied to GaN and AlN (InN) is restricted to be smaller than 120 kV/cm (60 kV/cm) since intervalley scattering is not considered in this work. The doping concentration is taken as $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, and the bath temperature 300 K, that are the same used by Foutz *et al.*¹⁶ in their calculations.

The evolution of the electron drift velocity and quasitemperature towards the steady state is depicted in Figs. 1 and 2, respectively. These figures permit to characterize the presence of an overshoot in both the electron drift velocity and quasitemperature. The onset of the overshoot effect occurs at 20 kV/cm in GaN, 60 kV/cm in AlN, and 10 kV/cm in InN. An analysis of the different channels of pumping and relaxation allows us to conclude that the overshoot at sufficiently high fields is a consequence of the interplay of energy and momentum relaxation times. No overshoot occurs when the momentum relaxation time, which is smaller than the energy relaxation time shortly after application of the electric

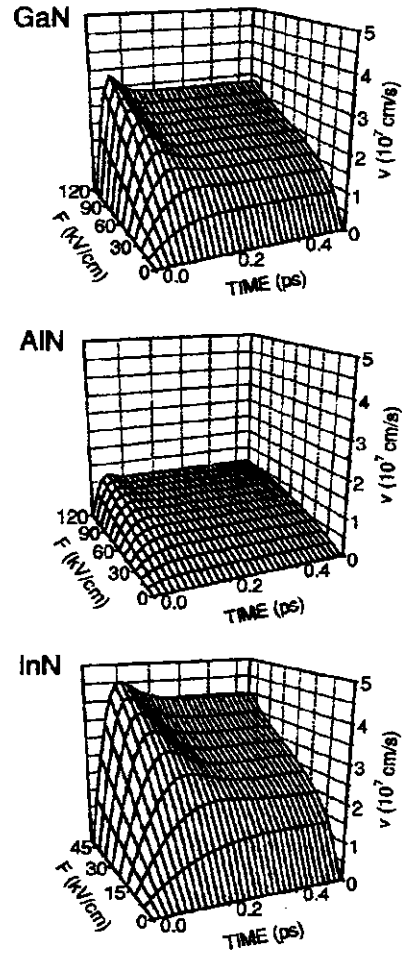


FIG. 1. Time evolution towards the steady state of the electron drift velocity in GaN (upper figure), AlN (middle figure), and InN (lower figure).

field, becomes predominantly larger than the other. On the other hand, the overshoot follows at intermediate to high fields when the relaxation time for energy is constantly larger than the one for momentum. Moreover, it is verified that the peak in velocity follows in the time interval where the drift-kinetic energy $m^*v^2(t)/2$ increases more rapidly than the thermal energy $k_B T_C^*(t)$, and the peak in quasitemperature follows for a minimum of the quotient of these two energies.¹⁷ On the other hand, the smooth overshoot on the carriers' quasitemperature in GaN, AlN, and InN, which was not reported before, is due to the changes of the LO phonons temperature related to the carriers excess energy dissipation,¹⁷ which was not considered by Caetano *et al.*¹⁵ and Foutz *et al.*¹⁶

The time for the electrons to attain the steady state is in our calculations very approximately the same obtained previously by other authors using different descriptions of the transient transport phenomena.^{14–16} The electric field value we have found for the onset of the velocity overshoot in wurtzite GaN agrees very well with that calculated by Caetano *et al.*¹⁵ using energy-momentum balance equations. During the transient regime, however, the mean electron energy (which is directly related to the electron quasitemperature) does not present an overshoot effect in the results of Caetano *et al.*¹⁵ On the other hand, the values of the electric

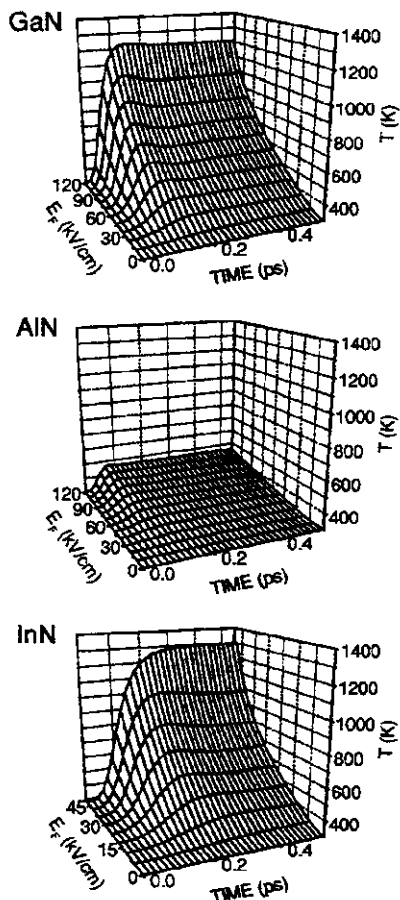


FIG. 2. Time evolution towards the steady state of the electron quasitemperature in GaN (upper figure), AlN (middle panel), and InN (lower figure).

field for the onset of the velocity overshoot in wurtzite AlN, GaN, and InN are much smaller than those obtained in the Monte Carlo simulations performed by Foutz *et al.*¹⁶ This cannot be mostly due to the intervalley scattering they have considered (which is not effective when the electric field intensity is smaller than 120 kV/cm for GaN and AlN, and 60 kV/cm for InN) nor the Fermi-Dirac-like distribution function we have used (after 100 fs the distribution function becomes a Fermi-Dirac-like), but is principally related to the high values of the electron effective masses in the $L-M$ and K valleys they have assumed. In contrast to the smaller than 25% electron drift velocity overshoot we have demonstrated for electric fields smaller than 120 kV/cm, the intervalley scattering related overshoot effect as obtained by Foutz *et al.*¹⁶ is more than 100% stronger. Consequently, in the case of electric fields smaller than 120 kV/cm (60 kV/cm), the possible contribution of the overshoot effect to the improvement of GaN, AlN (InN) nitride based heterojunction field effect transistors should also be very limited.¹⁶

In conclusion, we have presented a study on the transient transport characteristics of wurtzite GaN, AlN, and InN using quantum transport equations derived from the nonequilibrium statistical ensemble formalism. The existence of overshoot in both the electron drift velocity and quasitemperature (or mean energy) was demonstrated, whose onset occurs at 20 kV/cm in GaN, 60 kV/cm in AlN, and 10

kV/cm in InN. Instead of being associated with intervalley scattering as some authors argued, the overshoot effects in GaN, AlN (InN) for electric field intensities smaller than 120 kV/cm (60 kV/cm), as shown, is a result of the relation between the carriers' relaxation rate of momentum and energy: overshoot follows if during the evolution of the macroscopic state of the system, under the action of the electric field, the former is larger than the latter.

The authors would like to acknowledge partial financial support received from the Brazilian National Research Council (CNPq), the Brazilian Ministry of Planning (FINEP), and the Ceará and São Paulo States Research Agencies (FUNCAP, FAPESP).

- ¹S. J. Pearson, articles in *GaN and Related Materials*, in the series Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices (Gordon and Breach, New York, 1997); S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997); S. N. Mohammad and H. Morkoç, *Prog. Quantum Electron.* **20**, 361 (1996); I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 5393 (1997), and references therein.
- ²K. Moore and R. J. Trew, *Mater. Res. Bull.* **22**, 50 (1997); M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. W. Burm, and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1121 (1994); M. A. Khan, Q. Chen, J. W. Yang, M. S. Shur, B. T. Dermott, and J. A. Higgins, *IEEE Electron Device Lett.* **17**, 325 (1996); M. S. Shur and M. A. Khan, *Mater. Res. Bull.* **22**, 44 (1997); Q. Chen, J. W. Yang, R. Gaska, M. A. Khan, M. S. Shur, G. J. Sullivan, A. L. Sailor, J. A. Higgins, A. T. Ping, and I. Adesida, *IEEE Electron Device Lett.* **19**, 44 (1998).
- ³B. Gelmont, K. Kim, and M. Shur, *J. Appl. Phys.* **74**, 1818 (1993).
- ⁴N. S. Mansour, K. W. Kim, and M. A. Littlejohn, *J. Appl. Phys.* **77**, 2834 (1995).
- ⁵J. Kolmík, I. H. Oğuzman, K. F. Brennan, R. Wang, P. P. Ruden, and Y. Wang, *J. Appl. Phys.* **78**, 1033 (1995).
- ⁶M. Shur, B. Gelmont, and M. A. Khan, *J. Electron. Mater.* **25**, 777 (1996).
- ⁷U. V. Bhapkar and M. S. Shur, *J. Appl. Phys.* **82**, 1649 (1997).
- ⁸S. Krishnamurthy, M. Van Schilfgaarde, and A. Sher, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1999 (1997).
- ⁹J. D. Albrecht, R. P. Wang, P. P. Ruden, M. Farahmand, and K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **83**, 4777 (1998).
- ¹⁰J. D. Albrecht, R. P. Wang, P. P. Ruden, M. Farahmand, and K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **83**, 1446 (1998).
- ¹¹S. K. O'Leary, B. E. Foutz, M. S. Shur, U. V. Bhapkar, and L. F. Eastman, *Solid State Commun.* **105**, 621 (1998).
- ¹²S. K. O'Leary, B. E. Foutz, M. S. Shur, U. V. Bhapkar, and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **83**, 826 (1998).
- ¹³E. Bellotti, B. K. Doshi, K. Brennan, J. D. Albrecht, and P. P. Ruden, *J. Appl. Phys.* **85**, 916 (1999).
- ¹⁴B. E. Foutz, L. F. Eastman, U. V. Bhapkar, and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2849 (1997).
- ¹⁵E. W. S. Caetano, R. N. Costa Filho, V. N. Freire, and J. A. P. da Costa, *Solid State Commun.* **110**, 469 (1999).
- ¹⁶B. E. Foutz, S. K. O'Leary, M. S. Shur, and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **85**, 7727 (1999).
- ¹⁷L. Lanck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Physica A* **168**, 789 (1990); J. R. Madureira, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, and L. Lanck, *Phys. Rev. E* **57**, 3637 (1998); C. G. Rodrigues, Ph.D. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brazil, 2000 (unpublished).
- ¹⁸D. N. Zubarev, V. Morosov, and Gerd Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie, Berlin, 1996 and 1997, respectively), Vols. 1 and 2; R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990); R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Foundations of a Nonequilibrium Ensemble Formalism*, in the series Fundamental Theories of Physics (Kluwer, Dordrecht, forthcoming).
- ¹⁹R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics*, in the series Texte zur Physik (Teubner, Leipzig, forthcoming).
- ²⁰A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Phys. Status Solidi B* **173**, 487 (1992).
- ²¹V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Phys. Rev. B* **39**, 13264 (1989).

Anexo 4

Hot Plasma Dynamics of III-Nitrides in Electric Field

Hot Plasma Dynamics of III-Nitrides in Electric Field

Clóves G. Rodrigues¹, Áurea R. Vasconcellos², V. N. Freire^{3*}, Roberto Luzzi²

¹*Núcleo de Pesquisa em Física, Departamento de Física,*

Universidade Católica de Goiás, 74605-010, Goiânia, Goiás, Brazil

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,*

13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

³*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,*

60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

(March 11, 2001)

Abstract

We consider transport properties of polar direct gap semiconductors in electric field, specializing the numerical calculation of the general theory to the case of n-doped III-Nitrides, in particular GaN, AlN, and InN. It is studied the nonequilibrium thermodynamic state of these materials which is characterized by the variables so-called quasitemperature, quasi-chemical potential, and drift velocity of the carriers, and the quasitemperatures of LO and AC phonons. The equations of evolution for these variables - which are highly nonlinear - are derived, and the transient regime and the ensuing steady state are analyzed. The nonlinear transport is characterized and its main properties are discussed.

Typeset using REVTeX

*Corresponding author: Valder N. Freire, valder@fisica.ufc.br

I. INTRODUCTION

Let us consider n -doped samples of III-Nitrides — which are large direct gap strong polar semiconductors — in the presence of an electric field. We analyze the nonequilibrium thermodynamic state of the resulting “hot plasma”, namely the excited, by the presence of the electric field, mobile electron carriers moving in, and interacting with, the lattice background.

Basically we need to study transport phenomena which develop in this medium, that is the change in the average energy of electrons and phonons, and the electronic current that ensues as a result of the presence of the electric field. For that purpose we resort to a powerful nonlinear quantum kinetic theory [1,2], derived in the framework of a non-equilibrium statistical ensemble formalism [3,4], and an accompanying irreversible thermodynamics [5]. It has been extensively applied to the study of semiconductors, polymers, and biopolymers away (near and far) from equilibrium: for the case of polar semiconductors has been reviewed in Ref. [6] where the formalism is briefly summarized.

In next section we present the general theory, deriving the basic set of equations of evolution for the basic variables, which describe the nonequilibrium (irreversible) evolution of the system and the attainment of the steady state. The theoretical results described in Section II are applied to the study of three nitride compounds, namely GaN, AlN, and InN, what is presented and graphically illustrated in Section III. Finally, in Section IV we summarize, an comment on, the reported results.

II. NONEQUILIBRIUM-THERMODYNAMICS OF SINGLE PLASMA

Let us consider a n -doped direct-gap polar semiconductor, in condition such that the extra electrons act as mobile carriers in the conduction band. We use the effective-mass approximation and therefore parabolic bands; this implies that in explicit applications it needs be controlled the fact that there exists an upper limiting value for the electric field

strength, corresponding to values such that intervalley scattering can be neglected. The Hamiltonian of the system is

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_{AN} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_{SR} , \quad (1)$$

where

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} (\hbar^2 k^2 / 2m_e) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} , + \sum_{\mathbf{q}, \eta} \hbar \omega_{\mathbf{q}, \eta} (b_{\mathbf{q}, \eta}^\dagger b_{\mathbf{q}, \eta} + 1/2) , \quad (2)$$

is the Hamiltonian of the free electrons and phonons, and

$$\hat{H}_1 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sum_{\eta, \ell} (M_{\eta}^{\ell}(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}, \eta} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \eta}^\dagger c_{\mathbf{k}} + M_{\eta}^{\ell*}(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}, \eta}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}}^\dagger) , \quad (3)$$

In the equations above $c(c^\dagger)$ and $b(b^\dagger)$ are annihilation (creation) operators in electron states $|\mathbf{k}\rangle$, and of phonons in mode $|\mathbf{q}\rangle$, and branch $\eta = \text{LO, AC}$ (for longitudinal and acoustical ones respectively). Quantities $M_{\eta}^{\ell}(\mathbf{q})$ is the matrix element of the interaction between carriers and η -type phonons, with supraindex ℓ indicating the kind of interaction (polar, deformation potential, piezoelectric), to be given later on. Moreover, $\hat{H}_{AN}$ stands for the anharmonic interactions in the phonon system, and

$$\hat{H}_{CF} = \sum_i e \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}_i , \quad (4)$$

is the interaction of the electrons (with charge $-e$ and position $\mathbf{r}_i$) with an electric field $\mathbf{F}$ of intensity $\mathcal{F}$. The interaction of the system with an external reservoir is taken care of by $\hat{H}_{SR}$ in Eq. (1); the reservoir is taken as an ideal one — what is satisfactory in most cases — and then has its macroscopic (thermodynamic) state characterized by a canonical statistical distribution with temperature T_0 .

Consider now the nonequilibrium thermodynamic state of the plasma: the presence of the electric field changes the energy of the electrons (they acquire energy in excess of equilibrium), and these carriers keep transferring this excess to the lattice, and an electrical current (flux of electrons) follows. Thus, we need to choose as basic variables

$$\{E_e(t), N_e(t), \mathbf{P}_e(t), E_{LO}(t), E_{AC}(t), E_R\} , \quad (5)$$

that is, respectively, the energy, linear momentum and number of the electrons, the energies of the LO and AC phonons, and the energy of the reservoir, the latter is constant in time for being considered as an ideal one. The corresponding dynamical quantities are

$$\{\hat{H}_e, \hat{N}_e, \hat{\mathbf{P}}_e, \hat{H}_{LO}, \hat{H}_{AC}, \hat{H}_R\}, \quad (6)$$

i. e. the Hermitian operators for the partial Hamiltonians, the electron number and the linear momentum. We noticed that the above choice implies in disregarding electro-thermal effects, whose inclusion would require to introduce the flux (current) of energy of the carriers; it is expected to have minor influence on the results to be reported.

According to the nonequilibrium statistical ensemble formalism and the accompanying irreversible thermodynamics [5-7], the nonequilibrium thermodynamic state of the system can be completely, and alternatively to the description provided by the variables of Eq. (5), characterized by a set of intensive nonequilibrium thermodynamic variables (the Lagrange multipliers that the variational construction of the formalism provides), namely

$$\{F_e(t), F_{ne}(t), \mathbf{F}_e(t), F_{LO}(t), F_{AC}(t), \beta_0\}. \quad (7)$$

The variables in this Eq. (7) are present in the auxiliary statistical operator which the formalism introduces, in this case given by

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(t, 0) = \exp\{-\phi(t) - F_{ne}(t)\hat{N}_e - F_e(t)\hat{H}_e - \mathbf{F}_e(t) \cdot \hat{\mathbf{P}}_e - \\ - F_{LO}(t)\hat{H}_{LO} - F_{AC}(t)\hat{H}_{AC}\} \times \rho_R, \end{aligned} \quad (8)$$

where ρ_R is the canonical distribution of the reservoir at temperature T_0 . We recall that the operator of Eq. (8) is not the statistical operator, describing the macroscopic state of the system, which is a superoperator of this one [3,4], and $\phi(t)$ (playing the role of a logarithm of a nonequilibrium partition function) ensures the normalization of $\bar{\rho}(t, 0)$.

The intensive nonequilibrium thermodynamic variables of Eq. (7) are usually redefined as

$$F_e(t) = \beta_e(t) = [k_B T_e^*]^{-1} ; \quad F_{ne}(t) = -\beta_e(t) \mu_e^*(t) ; \quad (9)$$

$$\mathbf{F}_e(t) = -\beta_e(t)\mathbf{v}_e(t) ; \quad (10)$$

$$F_{LO}(t) = \beta_{LO}(t) = [k_B T_{LO}^*]^{-1} ; \quad F_{AC}(t) = \beta_{AC}(t) = [k_B T_{AC}^*]^{-1} \quad (11)$$

and we recall that β_0 [in Eq. (7)] is $[k_B T_0]^{-1}$. These Eqs. (9) to (11) introduce the so-called quasitemperatures, $T_e^*(t)$, $T_{LO}^*(t)$, $T_{AC}^*(t)$, of electrons and phonons, the quasi-chemical potential, μ_e^* , and the drift velocity, $\mathbf{v}_e(t)$ [6]; k_B is as usual Boltzmann constant.

We proceed now to derive the equations of evolution for the basic variables of Eq. (5). The full power the formalism is not necessary to be used for the present problem; once the interactions involved in $\hat{H}_1$ are not strong we can use the lowest order approximation in the kinetic theory of Ref. [1], the so-called second order approximation in relaxation theory (valid in this weak coupling limit and discussed in Ref. [8]). If we generically call $Q_j(t)$ the variables of Eq. (5) and $\hat{P}_j$ those of Eq. (6), the general form of the equations of evolution is

$$\frac{d}{dt}Q_j(\mathbf{r}, t) \cong J_j^{(0)}(\mathbf{r}, t) + J_j^{(1)}(\mathbf{r}, t) + J_j^{(2)}(\mathbf{r}, t) , \quad (12)$$

where

$$J_j^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{P}_j(\mathbf{r}), \hat{H}_0] \bar{\rho}(t) \} , \quad (13)$$

$$J_j^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \{ [\hat{P}_j(\mathbf{r}), \hat{H}_1] \bar{\rho}(t) \} , \quad (14)$$

$$J_j^{(2)}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \text{Tr} \{ ([\hat{H}_1(t'), [\hat{H}_1, \hat{P}_j(\mathbf{r})] + \\ + i\hbar \sum_k \hat{P}_k(\mathbf{r}) \frac{\partial J_k^{(1)}(\mathbf{r}, t)}{\partial Q_k(\mathbf{r}, t)}) \bar{\rho}(t) \} , \quad (15)$$

where subindex nought denotes evolution in the interaction representation, *i. e.* evolution under $\hat{H}_0$ alone, $\bar{\rho}$ is the auxiliary operator of Eq. (8), and ε is a positive infinitesimal that goes to zero after the calculation of the trace operation and time integration have been performed.

Proceeding with the calculations we obtain the corresponding set of equations of evolution, namely

$$\frac{d}{dt}E_e(t) = -\frac{e\mathbb{F}}{m_e^*} \cdot \mathbf{P}_e(t) + J_E^{(2)} , \quad (16)$$

$$\frac{d}{dt}N_e(t) = 0 , \quad (17)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}_e(t) = -nVe\mathbb{F} + \mathbf{J}_{\mathbf{P}_e}^{(2)} , \quad (18)$$

$$\frac{d}{dt}E_{LO}(t) = -J_{E_{LO}}^{(2)} - J_{LO,AN}^{(2)}(t) , \quad (19)$$

$$\frac{d}{dt}E_{AC}(t) = -J_{E_{AC}}^{(2)} + J_{LO,AN}^{(2)}(t) - J_{AC,dif}^{(2)}(t) . \quad (20)$$

Let us analyze these equations term by term. In Eq. (16) the first term on the right accounts for the rate of energy transferred from the electric field to the carriers. The second term accounts for the transfer of the excess energy of the carriers — received on the first term — to the phonons, and it is given by

$$J_E^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \ell, \eta} |M_\eta^\ell(\mathbf{q})|^2 (\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^e) [\nu_{\mathbf{q},\eta}(t) f_{\mathbf{k}}^e(t) (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e(t)) - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e(t) \times \\ (1 + \nu_{\mathbf{q},\eta}(t)) (1 - f_{\mathbf{k}}^e(t))] \delta(\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^e - \hbar\omega_{\mathbf{q},\eta}) , \quad (21)$$

where

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} , \quad (22)$$

and

$$f_{\mathbf{k}}^e(t) = [\exp\{\beta_e(t)[(\hbar^2 k^2/2m_e^*) - \mu_e^*(t)] + 1\}^{-1} ,$$

which in the generality of cases can be approximated by

$$f_{\mathbf{k}}^e(t) = 4n \left(\frac{\pi \hbar^2}{2m_e^* k_B T_e^*(t)} \right)^{3/2} \exp\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e^* k_B T_e^*(t)} (\mathbf{k} - m_e^* v_e^2(t)/\hbar)^2 \right\} , \quad (23)$$

which resembles a time-dependent (on the evolution of the nonequilibrium state of the system) and drifted Maxwell-Boltzmann-Kind of distribution. Moreover,

$$\nu_{\mathbf{q},\eta} = \text{Tr}\{b_{\mathbf{q},\eta}^\dagger b \bar{\rho}(t, 0)\} = [\exp\{\hbar\omega_{\mathbf{q},\eta}/k_B T_\eta^*(t)\} - 1]^{-1}.$$

Equation (17) accounts for the fact that the concentration n of electrons is fixed by doping. In Eq. (18) the first term on the right is the driving force generated by the presence of the electric field. The second term is the rate of momentum transfer due to interaction with the phonons, and given by

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\mathbf{P}_e}^{(2)} = & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \ell, \eta} \hbar \mathbf{q} |M_\eta^\ell(\mathbf{q})|^2 [\nu_{\mathbf{q},\eta}(t) f_{\mathbf{k}}^e(t) (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e(t)) - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e(t) (1 + \nu_{\mathbf{q},\eta}(t)) \times \\ & \times (1 - f_{\mathbf{k}}^e(t))] \delta(\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^e - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^e - \hbar\omega_{\mathbf{q},\eta}). \end{aligned} \quad (24)$$

In Eq. (19) and Eq. (20) the first term on the right describes the rate of change of the energy of the phonons due to interaction with the electrons. More precisely they account for the gain of the energy transferred to then from the hot carriers and them contribution $J_{E_\eta}^{(2)}$ and $J_{E_A}^{(2)}$ are the same as those calculated in Eq. (21) for $\eta = \text{LO}$ and $\eta = \text{AC}$, with change of sign. The second term in Eq. (19) accounts for the rate of transfer of energy from the optical phonons to the acoustic ones, which we write as

$$J_{LO,AN}^{(2)}(t) = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q},LO} \frac{\nu_{\mathbf{q},LO}(t) - \nu_{\mathbf{q},LO}^{AC}}{\tau_{LO,AN}}, \quad (25)$$

where

$$\nu_{\mathbf{q},LO}^{AC} = \frac{1}{\exp\{\hbar\omega_{\mathbf{q},LO}/k_B T_{AC}^*(t)\} - 1}, \quad (26)$$

$\tau_{LO,AN}$ being a relaxation time which is obtained from the band width in Raman scattering experiments as in Ref. [9]. It may be noticed that this contribution can be calculated by the expression of Eq. (15), but there is not an access to a proper knowledge of the matrix element of the anharmonic interaction, which is usually left as a free parameter to be determined from the knowledge of the relaxation time, which we introduce here from the outset. The contribution $J_{LO,AN}^{(2)}(t)$ is the same but with different sign in Eq. (19) and (20),

result that energy is transferred from the optical phonons to the acoustical ones. Finally, for the diffusion of heat from the AC phonons to the reservoir, the last term in Eq. (20), we write

$$J_{AC,dif}^{(2)}(t) = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q},AC} \frac{\nu_{\mathbf{q},AC}(t) - \nu_{\mathbf{q},AC}^{eq}}{\tau_{AC,dif}}, \quad (27)$$

where $\tau_{AC,dif}$ a characteristic open time for diffusion, which depends on the particularities of the contact of sample and reservoir [10].

We proceed now to the detailed calculation of the different scattering operators involving the interactions between carriers and phonons. In the case of polar interactions with LO phonons the matrix element is

$$|M_{LO}^{PO}(\mathbf{q})|^2 = 2\pi \hbar^2 \frac{eE_{0e}}{Vm_e^*q^2}, \quad (28)$$

where $eE_{0e} = (e^2/\hbar^2)m_e^*\hbar\omega_{LO}(\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1})$, ϵ_0 and ϵ_∞ are the static and optical dielectric constant, q is the modulus of the wavevector of the LO phonon in mode $|\mathbf{q}\rangle$, ω_{LO} is the frequency of the LO phonons (dispersionless in an Einstein model), and V is the volume. Using this matrix element we find that

$$J_{E_e,PO}^{(2)} = nV(e\omega_{LO})^2 \sqrt{2m_e^*/\pi k_B T_e^*(t)} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \exp\{z_{LO}(t)\} [\nu_{LO}(t) - (1 + \nu_{LO}(t)) \exp\{-2z_{LO}(t)\}] K_0(z_{LO}(t)), \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\mathbf{P}_e,PO}^{(2)} = & \sqrt{2/9\pi n} V (e\omega_{LO})^2 (m_e^*/k_B T_e^*(t))^{3/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \exp\{z_{LO}(t)\} \times \{ [\nu_{LO}(t) - \\ & (1 + \nu_{LO}(t)) \exp\{-z_{LO}(t)\}] K_0(z_{LO}(t)) - [\nu_{LO}(t) + \\ & (1 + \nu_{LO}(t)) \exp\{-z_{LO}(t)\}] K_1(z_{LO}(t))] \mathbf{v}_e(t), \end{aligned} \quad (30)$$

where $z_{LO} = \hbar\omega_{LO}/k_B T_{LO}^*(t)$ and

$$\nu_{LO} = [\exp\{\hbar\omega_{LO}/k_B T_{LO}^*(t)\} - 1]^{-1}. \quad (31)$$

In the case of deformation potential in the optical phonons-carriers interaction, we have that the matrix element, because of symmetry considerations is null, and then this interaction is not present in the case of electrons in conduction band [11].

In in the case of the acoustic phonons

$$|M_{AC}^{DP}(\mathbf{q})| = \frac{\hbar E_1^2}{2\rho V v_s} q, \quad (32)$$

where ρ is the density, v_s the velocity of propagation which we have taken the same for LA and TA phonons, and E_1 is the acoustic deformation potential strength [12].

Using the matrix elements given above, we find that

$$J_{E_e, DA}^{(2)} = -nV \frac{8\sqrt{2}(m_e^*)^{5/2} E_1^2}{\rho \hbar^4 (\pi/k_B T_e^*(t))^{3/2}} \left(1 - \frac{T_{AC}^*(t)}{T_e^*(t)}\right), \quad (33)$$

$$J_{P_e, DA}^{(2)} = -nV \frac{m_e^{5/2} E_1^2 k_B T_{AC}^*(t) \sqrt{k_B T_e^*(t)}}{3(\pi/2)^{3/2} \rho v_s^2 \hbar^4} \mathbf{v}(t), \quad (34)$$

where we have used the approximation that

$$\nu_{\mathbf{q}}^{AC}(t) = [\exp\{\hbar v_s q / k_B T_{AC}^*(t)\} - 1]^{-1} \simeq \frac{k_B T_{AC}^*(t)}{\hbar v_s q}, \quad (35)$$

using a Debye model for the AC phonons, and then $\omega_{\mathbf{q}}^{AC} = v_s q$.

In the case of the piezoelectric interaction the matrix element is [12]

$$|M_{AC}^{PZ}(\mathbf{q})|^2 = \frac{e^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}, AC} K^2}{2V \epsilon_0 q^2}, \quad (36)$$

where K is the electromechanical coefficient given by [13] $K^2 = h_{pz}^2 (12/C_l + 16/C_t)/35\epsilon_0$, with h_{pz} being the piezoelectric constant, and C_l and C_t are the longitudinal and transverse elastic constant. Using this matrix element we find that

$$J_{E_e, AC}^{(2)PZ} = -nV \frac{3\sqrt{2k_B T_e^*(t)} (e v_s K / \hbar)^2}{(\pi/m_e^*)^{3/2} \epsilon_0} \left(1 - \frac{T_{AC}^*(t)}{T_e^*(t)}\right), \quad (37)$$

$$\mathbf{J}_{P_e, AC}^{(2)PZ} = -nV \frac{\sqrt{2/k_B T_e^*(t)} k_B T_{AC}^*(t) (eK/\hbar)^2}{(\pi/m_e^*)^{3/2} \epsilon_0} \mathbf{v}_e(t), \quad (38)$$

We notice at this point that we have neglected in Eqs. (16) to (20) the process of scattering due to impurities. In the case of the carriers it practically does not contribute to the change of energy, since it is a nearly elastic process once the impurity is much heavier

than the light electron. In the case of the carrier momentum, adapting the results reported by Brooks-Herring [14] we can write

$$\mathbf{J}_{\mathbf{P}_E, imp}^{(2)} = -\frac{\mathbf{P}_e(t)}{\tau_{imp}(t)}, \quad (39)$$

with

$$\tau_{imp}(t) \simeq \frac{128\sqrt{2\pi m_e^*}(k_B T_e^*(t))^{3/2}}{n_I(Ze^2/\epsilon_0)^2 G(t)},$$

where n_I is the density of impurities, Z the units of charge of the impurity, and

$$G(t) = \ln(1 + b(t)) - \frac{b(t)}{1 + b(t)}, \quad (40)$$

where

$$b = \frac{24\epsilon_0 m_e^* (k_B T_e^*)^2}{n_I e^2 \hbar^2}. \quad (41)$$

For the numerical calculations to be carried out in next section, in the conditions used it is verified that scattering by impurities can be neglected. It may become to have influence only in conditions of lowly excited lattice vibrational motion.

Finally we notice that all the collision operators $J^{(2)}$ are dependent on the intensive nonequilibrium thermodynamic variables of Eqs. (9) to (11), while the right hand side of Eqs. (16) to (20) depend on the extensive thermodynamic variables of Eq. (5). To close the system of equations we need to express the latter in term of the former, that is

$$E_e(t) = \sum_{\mathbf{k}} (\hbar k^2 / 2m_e^*) f_{\mathbf{k}}^e(t) = N_e \left[\frac{3}{2} k_B T_e^*(t) + \frac{1}{2} m_e^* v_e^2(t) \right], \quad (42)$$

$$\mathbf{P}_e(t) = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} f_{\mathbf{k}}^e(t) = N_e m_e^* \mathbf{v}_e(t), \quad (43)$$

$$E_{LO}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{q}, LO} \nu_{\mathbf{q}, LO}(t) = \frac{V}{V_{cell}} \hbar \omega_{LO} \nu_{LO}(t), \quad (44)$$

$$E_{AC}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{q}, AC} \nu_{\mathbf{q}, AC}(t) = \frac{V}{V_{cell}} 3k_B T_{AC}^*(t), \quad (45)$$

where V_{cell} is the volume of the unit cell.

We are now in conditions to solve numerically the resulting equations of evolution for the intensive nonequilibrium thermodynamic variables, *i. e.* Eqs. (16) to (20) together with Eqs. (42) to (45), what constitutes a set of coupled highly nonlinear integrodifferential equations, what we present in next section.

III. APPLICATION TO GALIUM NITRIDE, INDIUM NITRIDE AND ALUMINIUM NITRIDE

We solve the equations of evolution for the three compounds indicated above, using the parameters given in Table I. In these calculations consider the interaction between phonons and carriers: Fröhlich, acoustic deformation potential and piezoelectric. We consider also the scattering by impurities. In all the three cases $n = 10^{17} cm^{-3}$ and $T_0 = 300 K$, and the electric field is applied on the system initially in equilibrium, and then $T_e^*(0) = T_\eta^*(0) = 300 K$ and $v_e(0) = 0$. Moreover, we used $\tau_{LO,AN} = 10 ps$ and $\tau_{AC,dif} = 0.1 ps$.

Figure 1 shows the evolution of the carrier's quasitemperature for several values of the electric field, namely 10 kV/cm for all three compounds, but 120 kV/cm, 250 kV/cm and 45 kV/cm for GaN, AlN, and InN respectively, corresponding to the maximum value for which the parabolic band model holds; beyond these values intervalley scattering begins to become relevant. We can see that after a transient time of the order of 200 fs a steady state is attained.

The time evolution of the drift velocity is shown in Fig. 2: as in Fig. 1 a steady state follows after, say, 200 to 300 fs, and it can be noticed the existence of a velocity overshoot at high fields. Calculations not shown here, indicate that the onset for velocity overshoot corresponds to fields of roughly 20; 30, and 15 kV/cm for GaN, AlN, and InN respectively.

Figure 3 illustrates the evolution of the quasitemperature of the LO phonons: we can verify that it does not increases appreciably, that is, at most a 10 % above equilibrium temperature, the quasitemperature of the acoustic phonons, not shown here, has a very

small increase being at most 1 % above equilibrium temperature for the higher fields we have considered, a result of the good thermal contact with the reservoir that we have used.

Let us consider now the steady state which follows, at noticed, very rapidly (hundred *femtosecond* time scale), what can be understood on the basis of the action of the intense Fröhlich interaction in these strong polar semiconductors, with the rate of transfer of energy from carriers to LO phonons rapidly equalizing the rate of energy pumping from the external field even at high fields. Figure 4 shows the dependence in the steady state of the quasitemperature of the carriers with the electric field strength.

A near parabolic dependence can be observed, more precisely of the form $A + B\mathcal{F} + C\mathcal{F}^2$. We notice that the figures have end points for the reasons already pointed out that after those points we would need to introduce a more detailed band structure removing the parabolic band approximation we used.

Figure 5 describes the dependence of the electron drift velocity in the steady state with the electric field. We can see that it is not Ohmic, with a near Ohmic law standing very approximately only at low fields roughly below 10; 20; and 5 *kV/cm* for GaN, AlN, and InN respectively. For larger intensities than these nonlinear transport follows with the velocity, and so the current, increasing less markedly with $\mathcal{F}$, that the angular coefficient $dv_e/d\mathcal{F}$ keeps decreasing with $\mathcal{F}$ increasing.

In Figure 6 it can be seen the increase, however weak, of the LO phonon quasitemperature with increasing electric field. We recall our previous statement that the quasitemperature of the AC phonons is only slightly above the equilibrium temperature.

We consider now the case of GaN in more detail. In Fig. 7 it is shown the evolution of the carrier's quasitemperature for a family of values of the electric field intensity, where is clear the already appointed fact that the steady state follows after a transiente elapsing roughly 200 *fs*, and a quasitemperature overshoot for values of $\mathcal{F} > 20$ *kV/cm*. In Fig. 8 we can see the evolution of the drift velocity, with a velocity overshoot being present for $\mathcal{F} > 20$ *kV/cm* some how more pronounced than in the case of the quasitemperature. These phenomena can be better discussed in terms of the figures 9 and 10.

In Fig. 9 we have drawn the quantity $x(t) = m_e v_e^2(t)/k_B T_e^*(t)$, that is, the ratio between the kinetic energy due to the drift in the electric field and the thermal kinetic energy: the peaks evidence the presence of the more pronounced overshoot in velocity than in quasitemperature. It can also be notice that for the range of electric fields shown (up 100 kV/cm), x in the steady state is smaller than one, and seems to be so for higher fields, implying that the thermal kinetic energy is always higher than the kinetic energy due to the drifting movement. Moreover, Fig. 10 allows to compare the energy and momentum relaxation times, defined as

$$\tau_{P_e} = -\frac{P_e}{J_{P_e}^{(2)}(t)}, \quad (46)$$

$$\tau_{E_e} = -\frac{E_e(t) - E_e^{equil}}{J_{E_e}^{(2)}(t)}. \quad (47)$$

The phenomenon of overshoot is discussed in detail elsewhere [15].

Finally, in Fig. 11 we show the contributions to the mobility in the steady state originating in the different scattering mechanisms. Our calculation shows that the mobility follows a Mathiessen's rule [10], *i. e.* the reciprocal of the mobility is the sum of the reciprocal of the mobilities resulting from each type of collision. Clearly then, when smaller the contribution the larger its contribution to the combined mobility: inspection of Fig. 11 tells us that the contribution from polar scattering is the main one as expected in these strong polar semiconductors; its inverse is several orders of magnitude larger than the contributions due to deformation potential scattering and the one by impurities is quite negligible as we have already anticipated in the previous section.

IV. CONCLUDING REMARKS

In this communication we have presented a study of the nonequilibrium thermodynamic state of polar semiconductors, with applications to III-Nitride compounds, when driven out of equilibrium by electric fields. In that way we have derived equations of evolution —

involving transients and steady states — for the energy and momentum (which is related to the electric current) of the electrons and the energies of the phonons in the different branches. For that purpose we resorted to a particular kinetic theory (transport theory in this case) of larger scope.

As a general rule, in the study of transport phenomena analytical-type methods have been based on Boltzmann-like transport equation, which however have limitations when nonlinear effects become to have relevance, as in the present case. Thus, improved analytical methods, that is nonlinear quantum kinetic theories for studying physical phenomena in systems arbitrarily away from equilibrium, are desirable. It has been also used computer modelling as in Monte Carlo approaches, which give in general reasonable good agreement with experimental data, but the method we use here has the advantage in that it provides analytical equations (as we have seen constitute a set of integrodifferential equations computationally tractable nowadays) which allow for having a very good physical insight of the phenomena involved and the influence of the different characteristics of the system, and a better interpretation of the results and the comparison with the experimental data for different experimental protocols.

Such kinetic theory is derived from a powerful and physically sound approach to the statistical mechanics and thermodynamics of far-from-equilibrium systems, namely a nonequilibrium statistical ensemble formalism. The latter is founded on a variational principle consisting in the maximization of the so-called informational entropy (or information uncertainty) in the statistical description and referred for short as MaxEnt-NESOM. It is a powerful formalism that seems to offer an elegant and concise way for an analytical treatment in the theory of irreversible processes, adequate to deal with a large class of experimental situations. It is a kinetic theory of a large scope, which can be considered as a far-reaching generalization of Boltzmann [16] and Mori-Langevin formalism [2].

For the three n -doped III-Nitrides, consisting of GaN, AlN, and InN in electric field, specifically considered, after the development in section II of the general transport theory for polar semiconductors of direct gap bands, the transient and steady states of their

macroscopic nonequilibrium state were derived and characterized by means of the intensive nonequilibrium thermodynamic parameters (Lagrange multipliers in the variational MaxEnt-NESOM) consisting of the so-called quasitemperature (sometimes referred to by some authors as nonequilibrium temperature), quasi-chemical potential, and drift velocity of the carriers, and the quasitemperatures of the LO and AC phonons (the external reservoir is assumed to remain at a constant temperature $T_0 = 300\text{ K}$).

The main points that can be highlighted are:

1) We recall that in the case under consideration the MaxEnt-NESOM-based kinetic theory can be used in the so-called second order approximation in relaxation theory (*i. e.* up to second order in the interaction strengths). In this limit the collision operators $J^{(2)}$ acquire the form of a Golden Rule of Quantum Mechanics, however averaged over the nonequilibrium MaxEnt-NESOM ensemble and then depending on time as a result of the evolution of the nonequilibrium thermodynamic variables. This dependence on time is of course a result that irreversible processes are developing in the system while it is probed; in the steady state there is not change in time, as a result of the establishment of a dynamical equilibrium (with entropy production) of pumping and relaxation effects.

2) In the transport regime there occurs an overshoot in drift velocity, however only at intermediate to high field intensities, and more pronounced when larger such intensity. A less pronounced overshoot in quasitemperature is also noticed.

3) The transient time elapsing until a steady state is attained is very short, running in a scale of a few hundreds of femtoseconds. It becomes smaller as the field intensity increases, but only slightly.

4) In the steady state a near Ohmic regime follows at low fields, as expected, but a nonlinear law departure follows at intermediate to high fields. In that Ohmic regime the quasitemperature very approximaly increases with the square of the electric field intensity.

5) In the non-Ohmic regime at intermediate to high fields, while the quasitemperature remains satisfying a square-law in the field but with corrections arising out of the dependence on the field of the relaxation times (scattering operators), the drift velocity — and then the

current — has a strong departure from linearity in the field intensity. This departure has the characteristic that the drift velocity (or the current) more slowly increases with increasing field. In other words, the field dependent differential conductivity defined as $dJ_e/d\mathcal{F}$ (with $J_e = -nev_e(t)$) keeps decreasing with increasing $\mathcal{F}$.

6) It needs be noticed that our calculations used a parabolic band approximation (effective mass approximation), and then are valid up to a certain value of the electric field (the end points in the lines in the figures for each compound). For higher field intensities intervalley scattering begins to play a role; this effect can be incorporated in our theory with just some additional effort (the equations would contain the effect of all the valleys and the intervalley scattering rates) to be reported a future article.

7) The quasitemperature of the LO phonons weakly increases (up to a 10 % increase at the highest fields considered). This is the result that the excess energy acquired by the $10^{17}cm^{-3}$ carriers is redistributed among the, roughly, $10^{23}cm^{-3}$ phonons. A more detailed description of the nonequilibrium macroscopic state of the system would consists into introducing the populations of the LO phonons per mode (instead of the global energy), and then the intensive nonequilibrium thermodynamic variable would be the quasitemperature per mode. In such description it follows the so-called “hot-phonon temperature overshoot”, already observed in GaAs [17].

8) The quasitemperature of the acoustic phonons is practically unaltered (at most an increase of 2 % at the highest field considered). This is a consequence of the fact that the anharmonic interaction and the carrier-AC phonon interaction are weak; then they produce a slow rate of excess energy transfer to the AC phonons which is rapidly dissipated by the process of heat diffusion to the reservoir (provided of course that there is a good thermal contact between sample and reservoir).

9) With increasing intensity of the electric field increases the mean energy of the carriers, which it is constituted of the kinetic thermal energy (roughly $3k_B T_e^*/2$) and the kinetic energy of drift ($m_e^* v_e^2/2$). For all the three compounds considered (and we conjecture that it is a general rule) and for all the low to high intensities considered, in the steady state the

thermal kinetic energy is always larger than the kinetic energy of drift. In other words, the pumped energy is distributed as to privilege the thermal energy thermal chaotic moment) than the (organized) kinetic energy of drift.

10) The scattering by impurities is negligible in comparison with the scattering of carriers by phonons, even the weak one with AC phonons. As expected, the mobility (of the order of a few hundreds of cm^2/Vs) is a result of almost exclusively the scattering, via Fröhlich potential, of carriers and LO phonons in these strong polar semiconductors.

11) Experiments in electric field for these compounds, to compare with the theory and thus looking for validation of the latter, are, to our knowledge not available. This is possible in the case of GaAs and has been reported elsewhere [6] showing a good agreement between theory and experiment what points to the validity and usefulness of the MaxEnt-NESOM-based transport theory as here described.

In summary, in the present paper we have presented a somewhat extensive analysis of transport properties of III-Nitrides in electric field from low to moderately high electric fields.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge partial financial support received from the São Paulo State Research Agency (FAPESP), the Brazilian National Research Council (CNPq), the Funding Agency of the Ceará State (FUNCAP), and the Brazilian Ministry of Planning through FINEP; the authors ARV, VNF, RL are CNPq Research Fellows.

REFERENCES

- [1] L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Physica A* **168** , 789 (1990).
- [2] J. R. Madureira, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, J. Casas-Vázquez, and D. Jou, *J. Chem. Phys.* **108**, 7568 (1998).
- [3] R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, *Fortsch. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990).
- [4] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Foundations of a Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism*, (Kluwer Academic, Dordrecht, forthcoming); see also URL: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9909160>.
- [5] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics* (Teubner, Leipzig, 2000).
- [6] A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Phys. Stat. Sol. B*, ().
- [7] L. S. Garcia-Colin, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, ().
- [8] J. R. Madureira, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, and L. Lauck, *Phys. Rev. E* , ().
- [9]
- [10] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford Univ. Press, Oxford).
- [11] W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **104**, 1281 (1956).
- [12] A. R. Hutson, *J. Appl. Phys.* **32**, 2287 (1961).
- [13] W. Beer, *Semiconductors and Semimetals* Vol. 10, Transport Phenomena.
- [14] B. K. Ridley, *J. Phys. C: Solid State Physics* **10**, 1589 (1977).
- [15] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos, V. N. Freire, and R. Luzzi, unpublished.
- [16] J. G. Ramos, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Fortsch. Phys./Prog. Phys.* **43**, 265 (1995).

[17] D. Kim and Y. Yu, Phys. Rev. Lett.; A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Phys. Stat. Sol. B.

TABLES

TABLE I. Parameters.

Parameter	<i>AlN</i>	<i>InN</i>	<i>GaN</i>
Electron effective mass (Γ valley) m_e^* , (m_0)	0.35 ^a	0.11 ^e	0.19 ^a
Band gap energy E_G , (eV)	6.2 ^b	1.86 ^e	3.5 ^f
Lattice parameter a , (Å)	3.11 ^c	3.54 ^b	3.189
Lattice parameter c , (Å)	4.98 ^c	5.7 ^b	5.185
LO phonon energy $\hbar\omega_{LO}$, (meV)	99.2 ^c	89 ^b	92
Static dielectric constant ϵ_0	8.5 ^c	15.4 ^b	9.5
Optical dielectric constant ϵ_∞	4.77 ^c	8.4 ^b	5.35
Mass density ρ , (g/cm ³)	3.23 ^c	6.81 ^b	6.09
Longitudinal elastic constant C_l , ($\times 10^{12}$ dyn/cm ²)	2.65 ^c	2.65 ^b	2.66
Transverse elastic constant C_t , ($\times 10^{11}$ dyn/cm ²)	4.42 ^c	4.43 ^b	4.41
Acoustic deformation potential E_1 , (eV)	9.5 ^c	7.1 ^b	8.3
Piezoelectric constant h_{pz} , (C/m ²)	0.92 ^d	0.375 ^b	0.375

^aK. Kim et al., Phys. Rev. B **56** (12), 7363 (1997).

^bW. M. Yim et al., J. Appl. Phys. **44**, 292 (1973).

^cV. W. L. Chin et al., J. Appl. Phys. **75**, 7365 (1994).

^dS. K. O'Leary et al., Solid State Communications **105**, 621 (1998).

^eY. C. Yeio et al., J. Appl. Phys. **75**, 1429 (1998).

^fS. Strite et al., J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1924 (1991).

FIGURES

FIG. 1. Evolution of the carrier's quasitemperature for several values of the electric field.

FIG. 2. The time evolution of the drift velocity.

FIG. 3. Evolution of the quasitemperature of the LO phonons.

FIG. 4. The dependence in the steady state of the quasitemperature of the carriers with the electric field strength.

FIG. 5. The dependence of the electron drift velocity in the steady state with the electric field.

FIG. 6. The increase of the LO phonon quasitemperature with increasing electric field.

FIG. 7. The evolution of the carrier's quasitemperature for a family of values of the electric field intensity.

FIG. 8. The evolution of the drift velocity.

FIG. 9. The ratio between the kinetic energy due to the drift in the electric field and the thermal kinetic energy.

FIG. 10. The energy and momentum relaxation times.

FIG. 11. The contributions to the mobility in the steady state originating in the different scattering mechanisms.

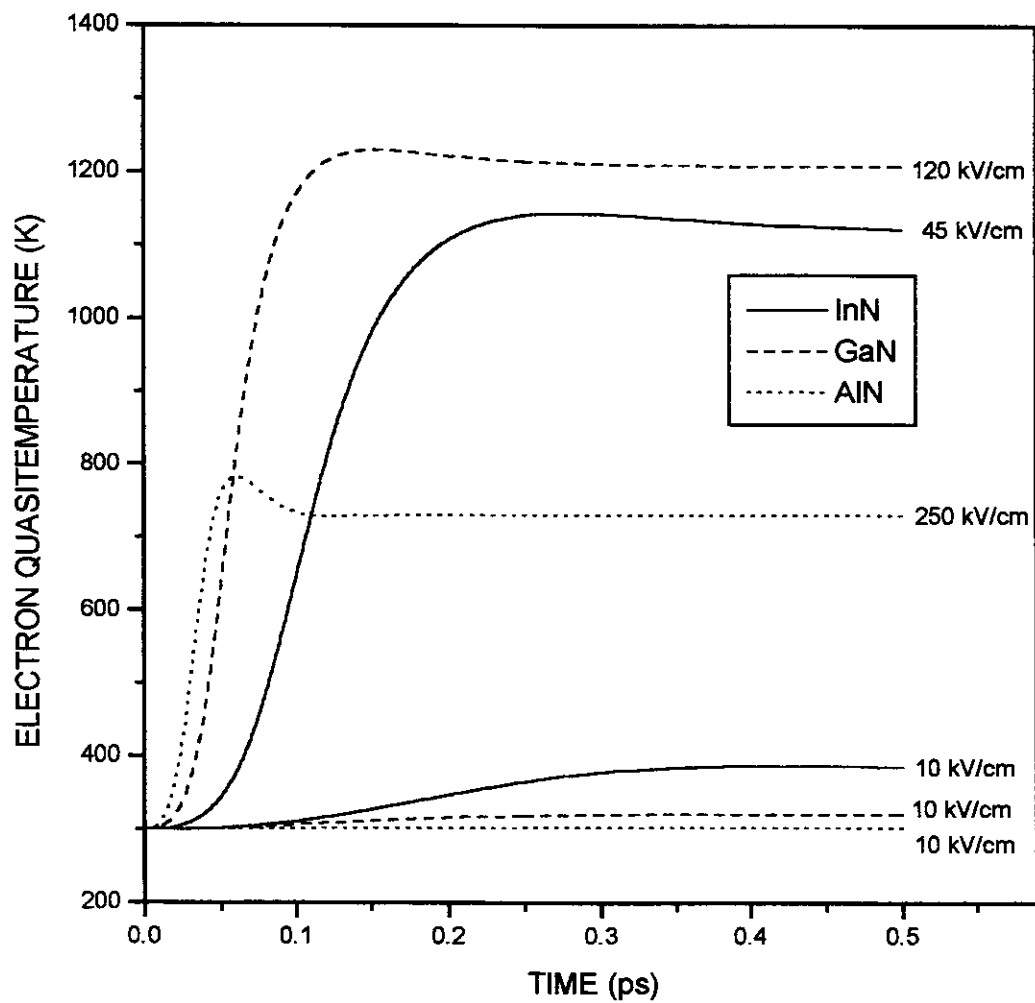


Fig. 1

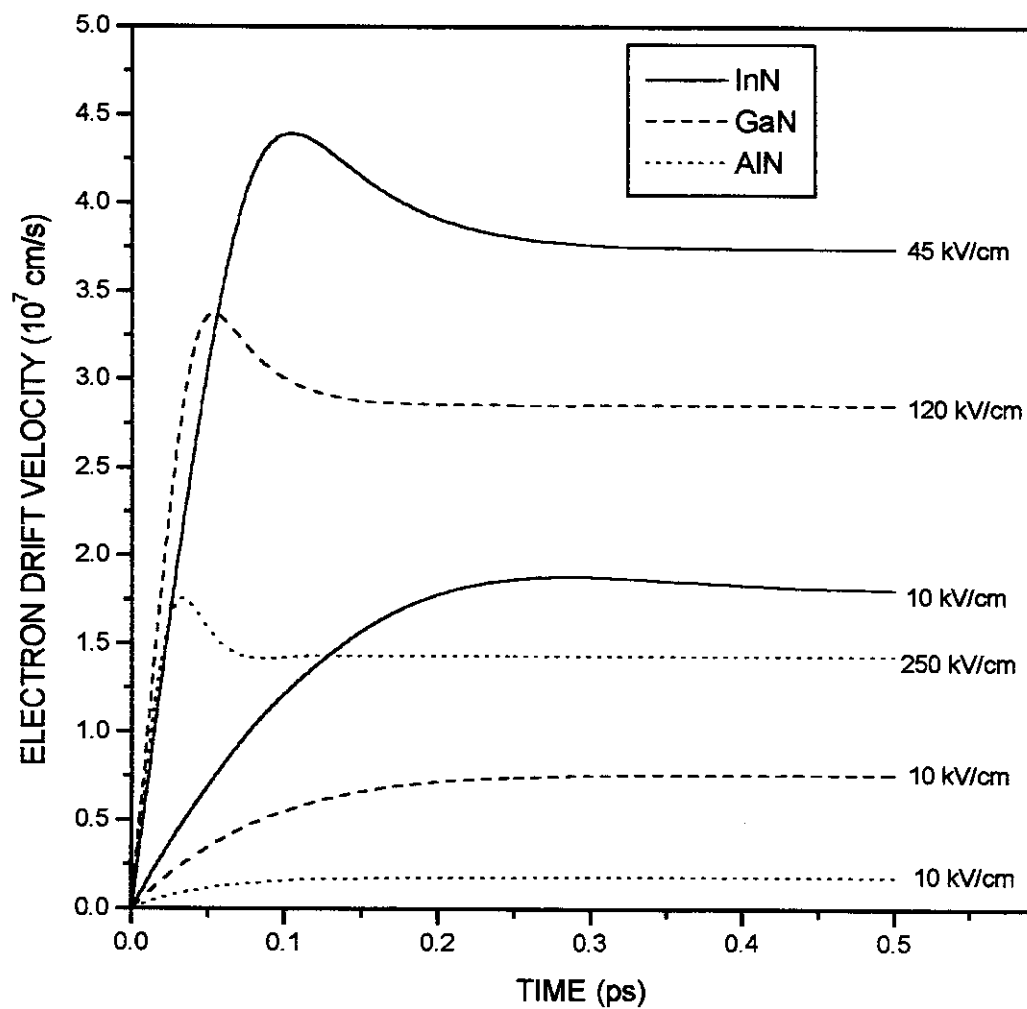


Fig. 2

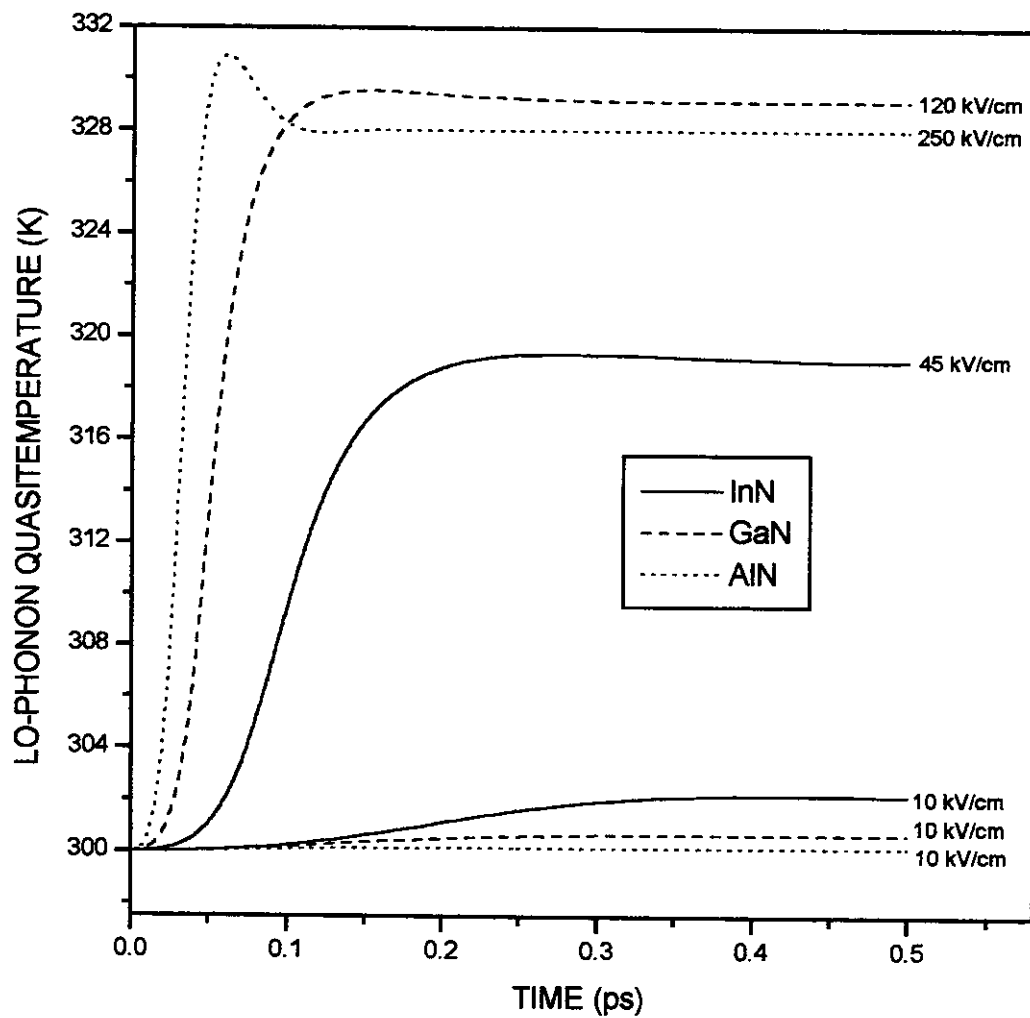


Fig. 3

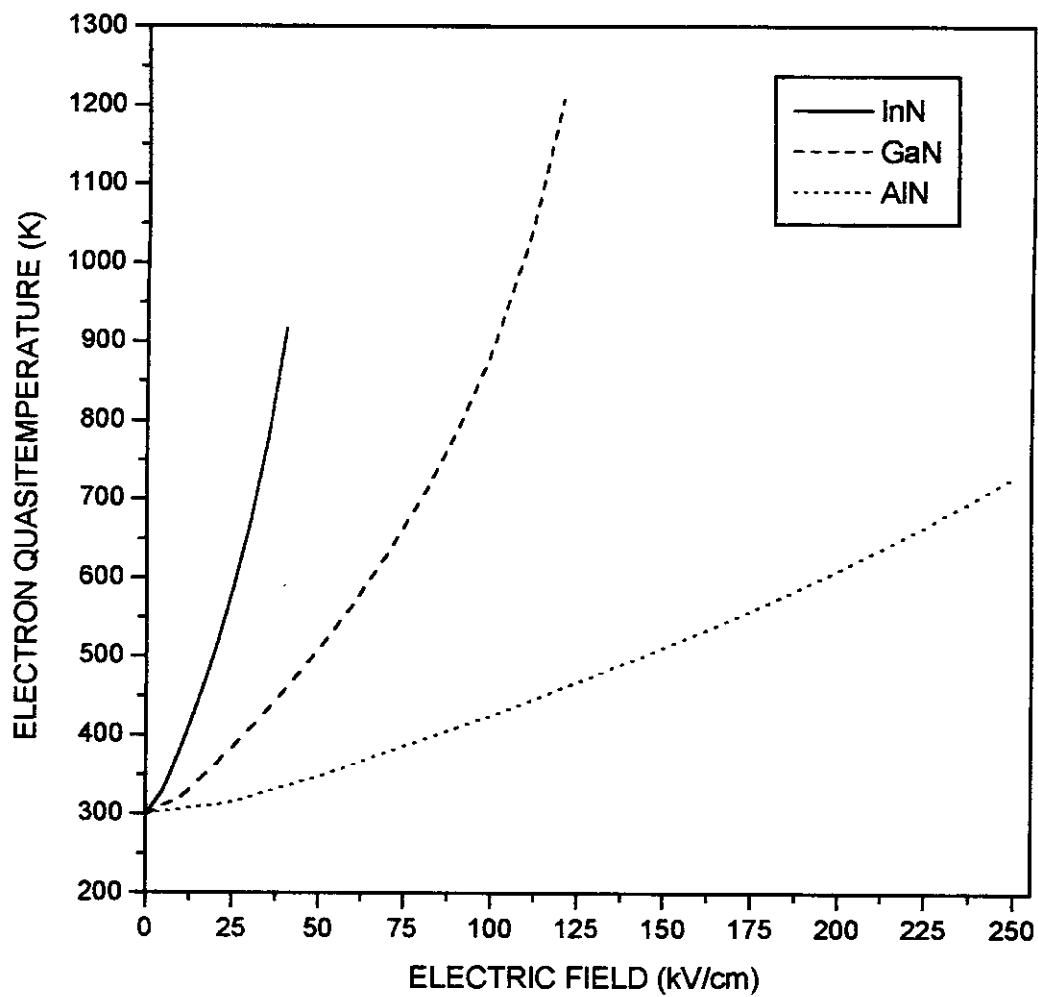


Fig. 4

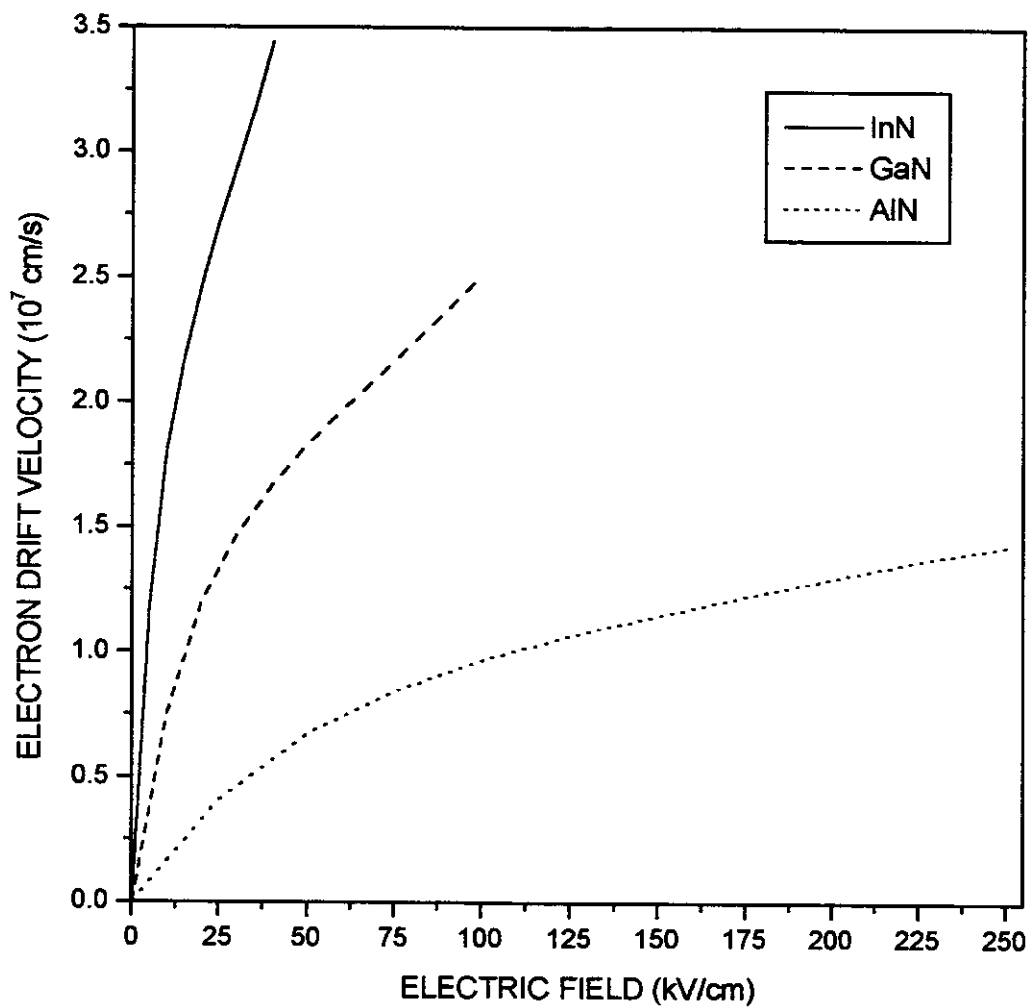


Fig. 5

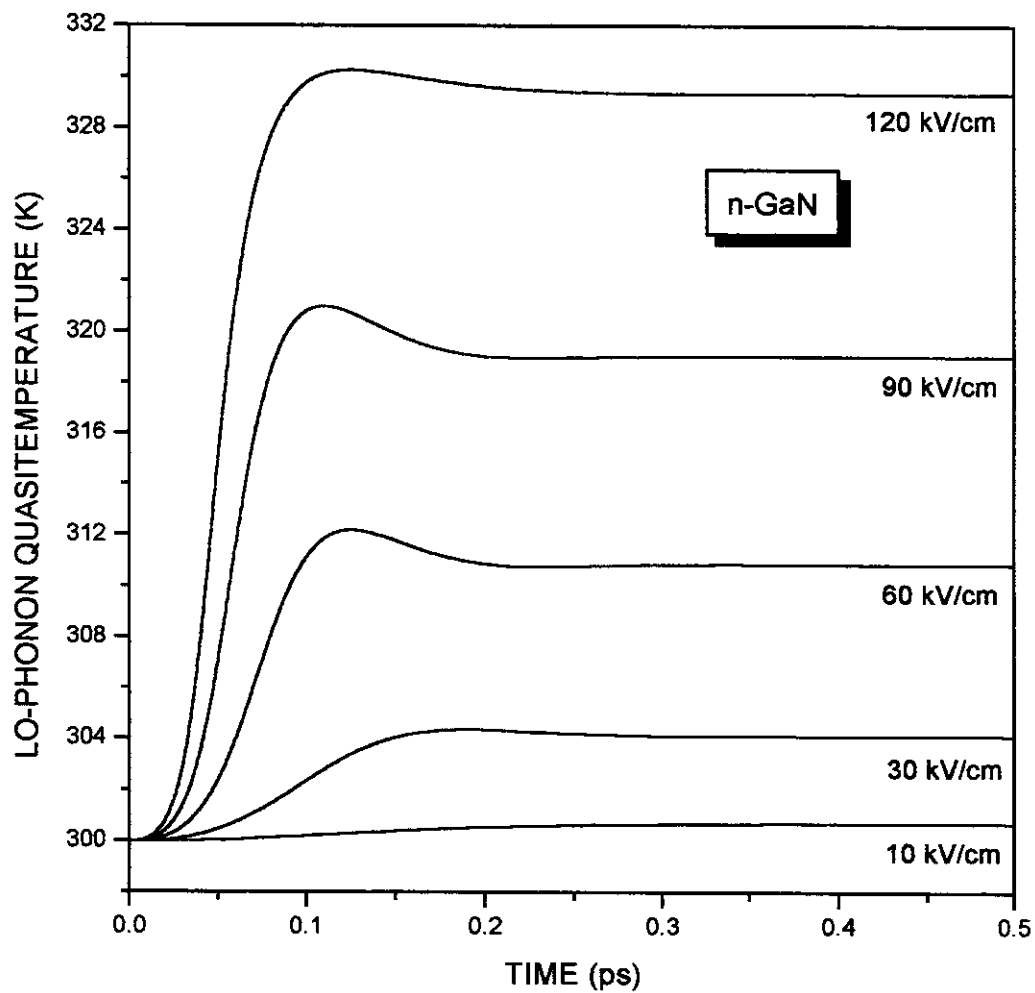


Fig. 6

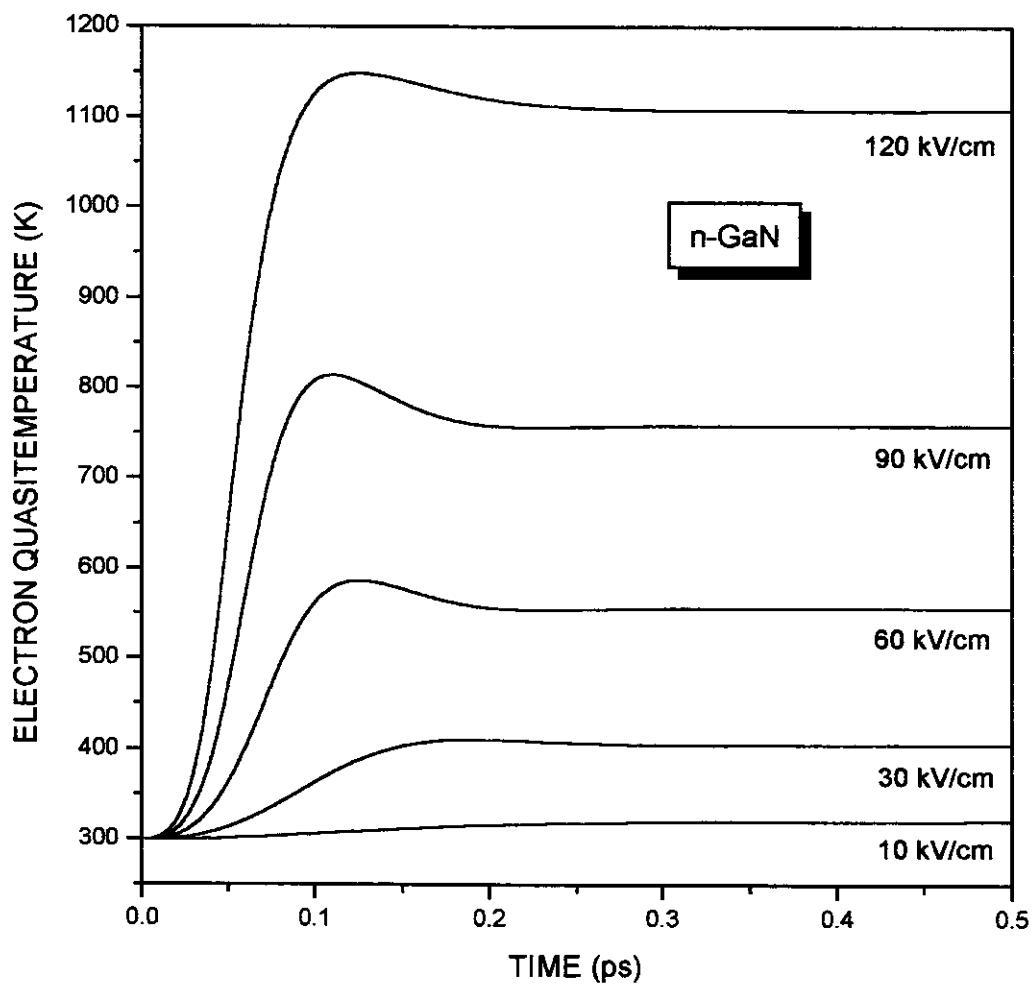


Fig. 7

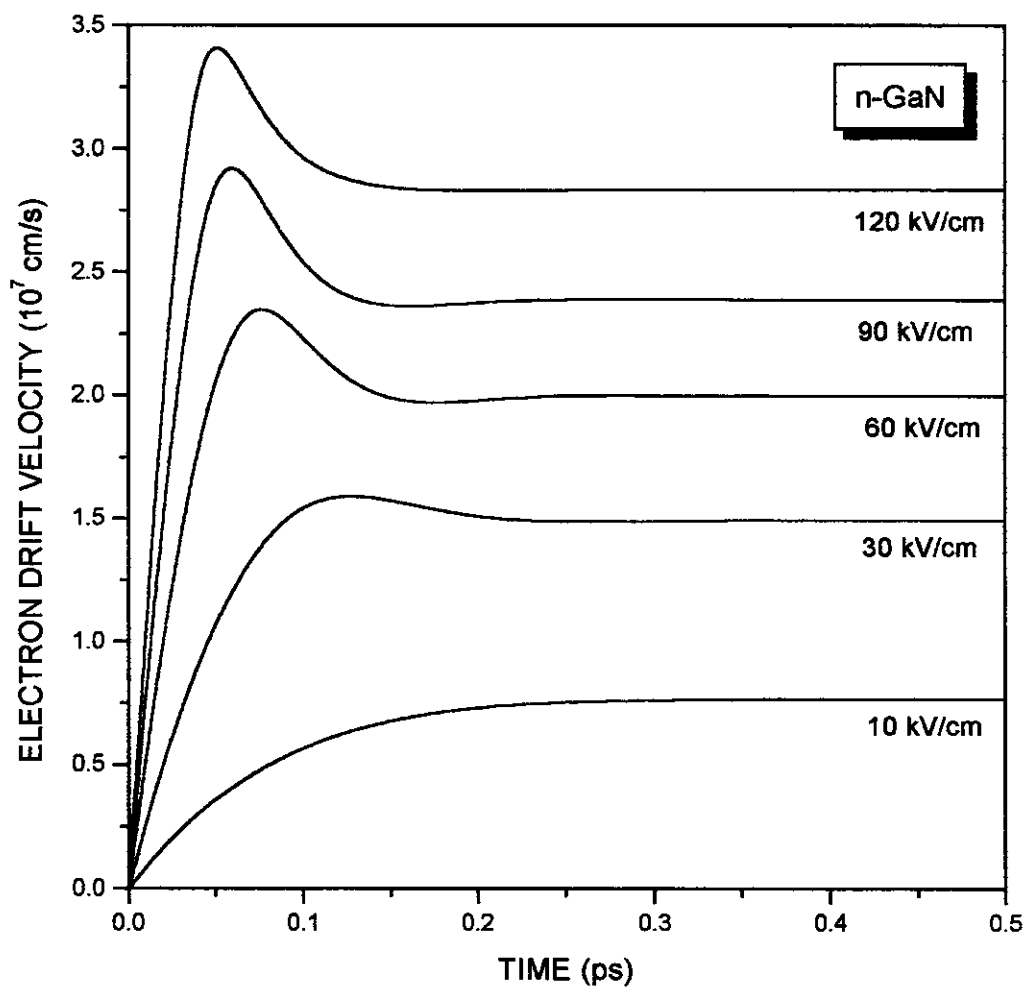


Fig. 8

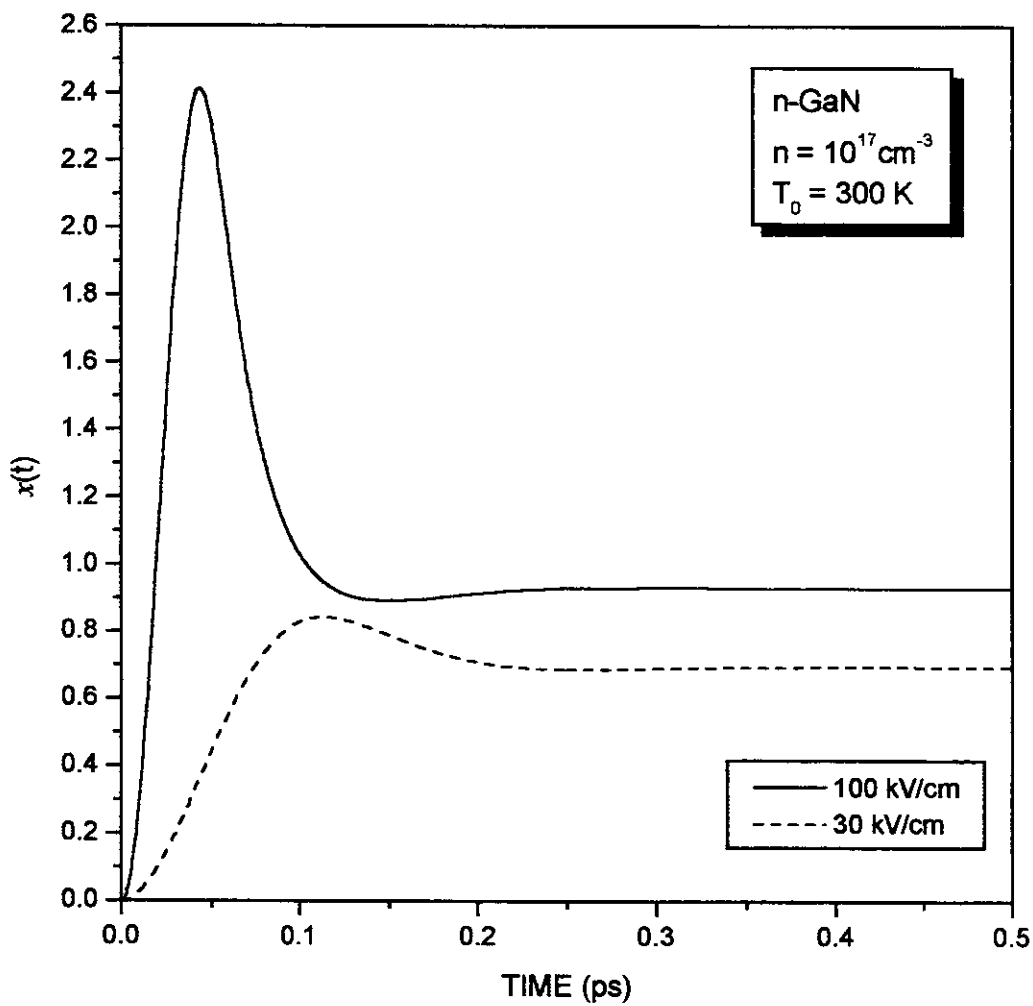


Fig. 9

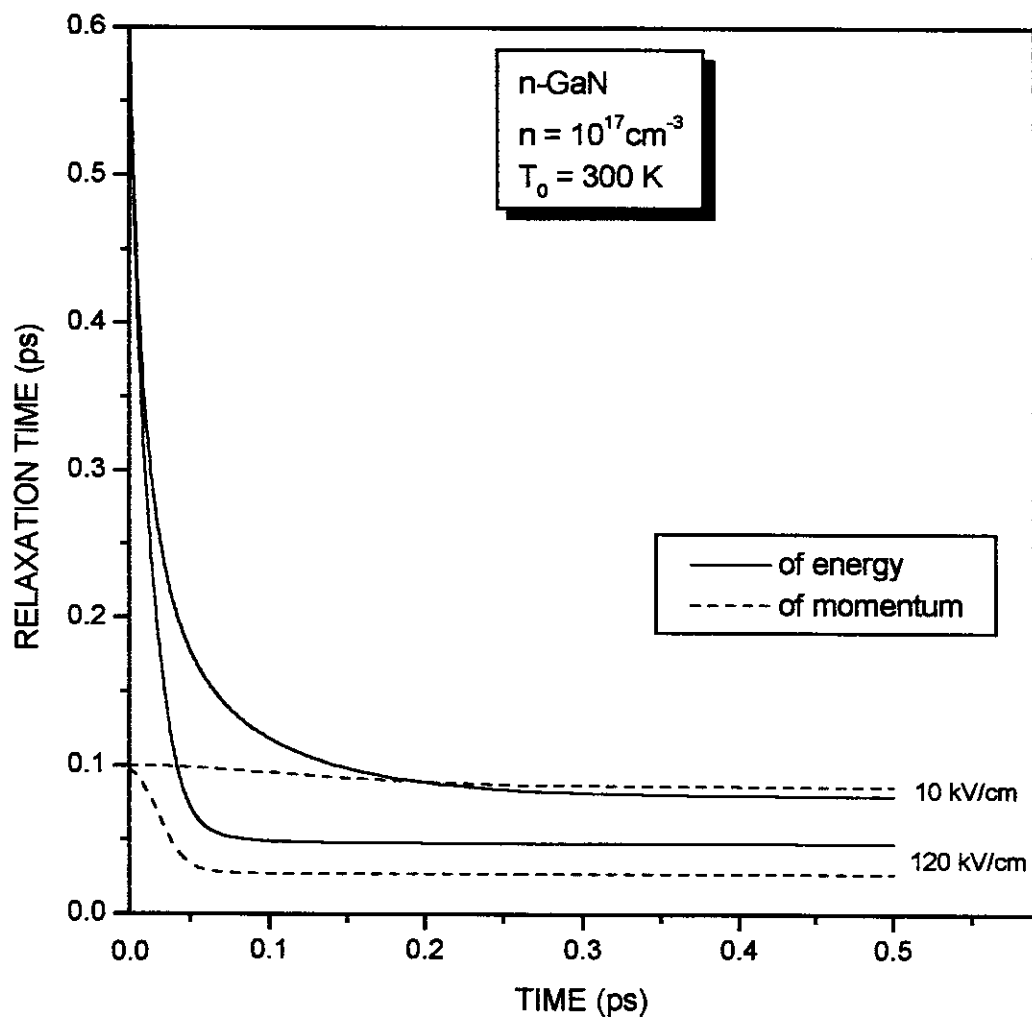


Fig. 10

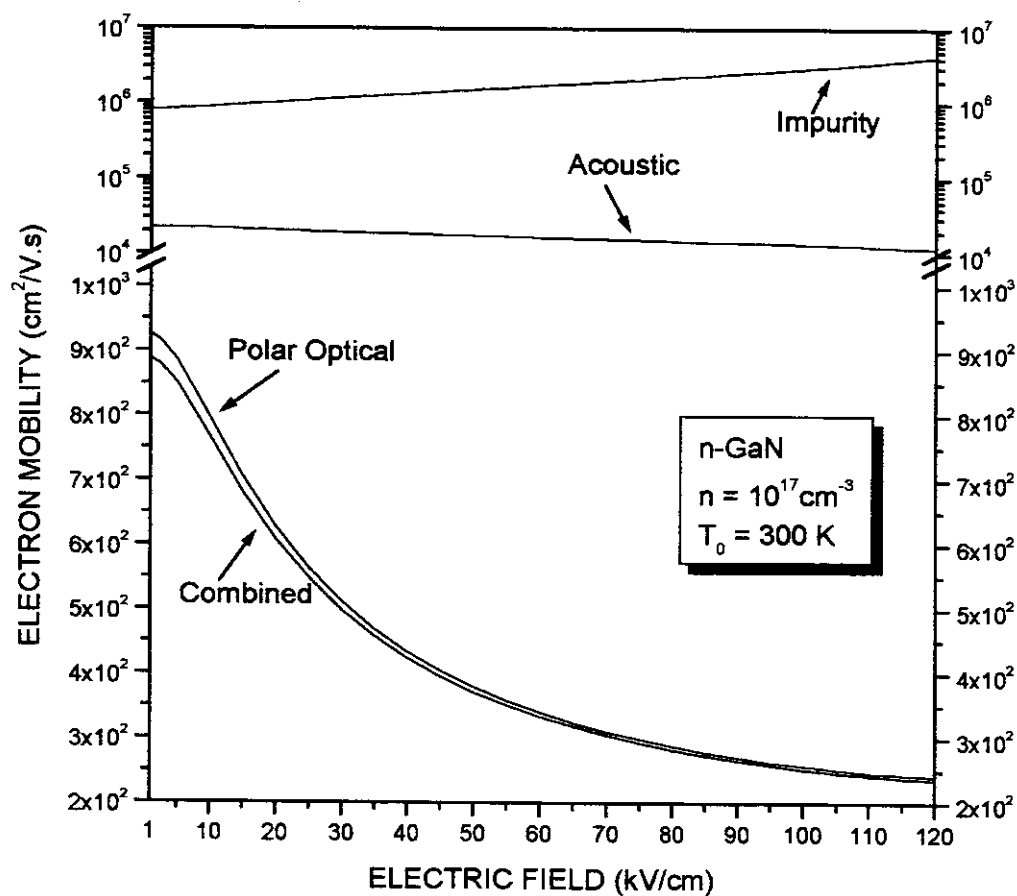


Fig. 11

Anexo 5

Transient Transport in of III-Nitrides: Current Transport Time, Momentum and Energy Relaxation Times

Transient Transport in of III-Nitrides: Current Transport Time, Momentum and Energy Relaxation Times

Áurea R. Vasconcellos¹, Clóves G. Rodrigues², Valder N. Freire^{3*}, Roberto Luzzi¹

¹*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de
Campinas,*

13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

²*Núcleo de Pesquisa em Física, Departamento de Física,
Universidade Católica de Goiás, 74605-010, Goiânia, Goiás,
Brazil*

³*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,
60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil*

(March 11, 2001)

Abstract

The ultrafast transient transport in large-gap polar III-Nitrides semiconductors in electric field is considered. A nonlinear and time dependent (on the evolution of the nonequilibrium-irreversible thermodynamic state of the system) Drude-like law is derived, with the conductivity related to a so-called transport time (or current characteristic time). From the collision operators present in the equations of evolution for the carriers' energy and momentum are derived quantities playing the role of time-dependent energy and momentum relaxation times. The onset of velocity overshoot at intermediate-intensity fields is evidenced, which arises from the interplay of momentum

*Corresponding author: Valder N. Freire, valder@fisica.ufc.br

and energy relaxation times.

There is nowadays a particular interest in the study of wide-gap semiconductors — for example of the III-Nitride family — as a result of their potential use in devices working in the blue and ultraviolet region.

We consider here the attention on a particular characteristic of these materials, namely, currents in n -doped samples and the question of a velocity overshoot, what is discussed in certain detail.

The study of transport properties of semiconductors under high level of excitation, eventually following nonlinear laws, are of great interest not only for its relevance in the functioning of electronic and optoelectronic devices, but also because of providing an excellent testing ground for theoretical ideas in the field of many-body systems in far-from-equilibrium conditions as we do here. Hence, as noticed, nonlinearities are present in both transport properties and relaxation processes, which may give origin to new and interesting phenomena.

As a general rule this question of transport and optical properties of these so-called “hot” carriers (whose origin is in doping – type n or p –, or photoinjection when a double plasma of electrons and holes is produced) has been dealt with resorting to Monte Carlo computational methods. For the reasons stated before, we resort here to the use of an analytical kinetic theory of a broad scope, the above mentioned one based on a nonequilibrium statistical ensemble formalism.

Details of the formalism and its applications in polar semiconductors are given elsewhere, and therefore here we go directly to the results that are of interest for this communication.

We consider the case of polar semiconductors described by a two-inverted-parabolic bands model (in the effective mass approximation, and conduction band secondary valleys are ignored), where a concentration of electrons or of holes has been created by doping. A constant electric field of intensity F in, say, x -direction is applied, which accelerates these carriers (“hot” carriers) while there follows a transferring of their energy and momentum (in excess of equilibrium) to the phonon field. The sample is in contact with a thermal reservoir at temperature T_0 , with the phonons being warmed up in scattering events involving Fröhlich, deformation potential, and piezoelectric interactions with the hot carriers.

Scattering by impurities is also considered.

First we note that the Hamiltonian of the system is written as $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$: $\hat{H}_0$ consisting of the free Hamiltonians of the carriers and of the phonons, while $\hat{H}_1$ contains the carrier-phonon interactions and the coupling with the external electric field. Coulomb interaction between carriers (contributing to very fast – subpicosecond scale – relaxation process) is incorporated in but through the random phase approximation. According to the formalism we need to choose the set of basic variables which describe the macroscopic state of the system in the given conditions. The first two basic variables are taken as the free Hamiltonian (the one of the carriers $\hat{H}_e$ and those of the phonons $\hat{H}_{LO}, \hat{H}_{AC}$) and the particle number $\hat{N}_e$. Next, on the basis that the electric field produces a current it is introduced the linear momentum $\hat{\mathbf{P}}_e$ (which is the flux of mass). The associated set of basic macrovariables (that is, those which characterized the nonequilibrium thermodynamic state of the system) are the average value of the dynamical quantities indicated above over the corresponding nonequilibrium ensemble. They are

$$\{E_e(t), N_e(t), \mathbf{P}_e(t), E_{LO}(t), E_{AC}(t)\} , \quad (1)$$

and an equivalent thermodynamic representation can be done in terms of the associated Lagrange multipliers that the variational method introduces, which are a set of intensive nonequilibrium thermodynamic variable which we denote by

$$\{\beta_e(t), -\beta_e(t)\mu_e^*(t), -\beta_e(t)\mathbf{v}_e(t), \beta_{LO}(t), \beta_{AC}(t)\} . \quad (2)$$

Here $\beta_e^{-1}(t) = k_B T_e^*$, $\beta_\eta^{-1}(t) = k_B T_\eta^*(t)$, with $\eta = LO, AC$, introducing the quasitemperatures (nonequilibrium temperatures of the “hot” systems) of carriers and of phonons in the different branches, $\mu_e^*(t)$ is a quasi-chemical potential, and $\mathbf{v}_e(t)$ a drift velocity.

We are now in conditions to derive the evolution of the nonequilibrium macroscopic state of the system by solving the corresponding kinetic equations, for the basic variables of Eq. (1). But previously we introduce the restriction of considering a good thermal contact of system and reservoir, such that the acoustic phonons remain constantly in equilibrium

with the latter at temperature T_0 ($= 300$ K). Hence, we need to consider the equations of evolution

$$\frac{d}{dt}E_e(t) = -\frac{e\mathbf{F}}{m_e^*} \cdot \mathbf{P}_e(t) - J_{E_e}^{(2)} , \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}_e(t) = n_e V e\mathbf{F} - \mathbf{J}_{\mathbf{P}_e}^{(2)} , \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt}E_{LO}(t) = J_{E_{LO}}^{(2)}(t) - \dot{E}_{LO,AN}(t) , \quad (5)$$

where V is the volume of the sample. In Eq. (3) the first term on the right accounts for the pumping of energy on the carrier system because of the presence of the electric field, while the second represents the rate of excess energy transferred to the lattice (LO phonons). In Eq. (4) the first term on the right is the force produced by the presence of the electric field, and the second the rate of momentum transferred to the lattice. In Eqs. (5) we have the term of gain of energy pumped on the phonons by the nonequilibrated (“hot”) carriers and the transfer of such energy to the AC phonons (at temperature T_0), the latter acting as a thermal bath. The details of the different collision operators is given elsewhere, we only recall that they are dependent on the Lagrange multipliers (intensive nonequilibrium thermodynamic variables) of Eq. (2). Then, the equations of evolution are closed once the variables, whose time derivative is on the left, are related to the Lagrange multipliers via the equations

$$E_e(t) = \sum_{\mathbf{k}} (\hbar k^2 / 2m_e^*) f_{\mathbf{k},e}(t) = N_e \left[\frac{3}{2} k_B T_e^*(t) + \frac{1}{2} m_e^* v_e^2(t) \right] , \quad (6)$$

$$\mathbf{P}_e(t) = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} f_{\mathbf{k},e}(t) = N_e m_e^* \mathbf{v}_e(t) , \quad (7)$$

$$E_{LO}(t) = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q},LO} \nu_{\mathbf{q},LO}(t) = \frac{V}{V_{cell}} \hbar \omega_{LO} \nu_{LO}(t) , \quad (8)$$

where

$$f_{\mathbf{k},e}(t) = Tr\{c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rho(t)\} = \exp\{\beta_e(t)[\mathcal{E}_{\mathbf{k},e} - \mu_e^*(t) - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_e(t)]\} ,$$

which in the generality of cases can be approximated by

$$f_{\mathbf{k},e}(t) = 4n_e \left(\frac{\pi \hbar^2 \beta_e(t)}{2m_e^*} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\beta_e(t)}{2m_e^*} (\hbar \mathbf{k} - m_e^* \mathbf{v}_e(t))^2 \right\}, \quad (9)$$

having a form resembling an instantaneous and drifted Maxwell-Boltzmann distribution, the coefficient in the front is determined by the fixed concentration of carriers, and with $\mathcal{E}_{\mathbf{k},e} = \hbar^2 k^2 / 2m_e^*$, and

$$\nu_{\mathbf{q},\eta} = Tr \{ b_{\mathbf{q},\eta}^\dagger b_{\mathbf{q},\eta} \rho(t) \} = [\exp \{ \hbar \omega_{\mathbf{q},\eta} / k_B T_\eta^*(t) \} - 1]^{-1}, \quad (10)$$

were $\omega_{\mathbf{q},\eta}$ are the frequency dispersion relations, for $\eta = LO$ and AC phonons. Next, we define time dependent carrier-momentum $\tau_{P_e}(t)$ and carrier-energy $\tau_{E_e}(t)$ relaxation times as

$$J_{P_e}^{(2)} \equiv n_e V m_e^* \frac{v_e(t)}{\tau_{P_e}(t)}, \quad (11)$$

$$J_{E_e}^{(2)} \equiv \frac{E_e(t) - E_e^{eq}}{\tau_{E_e}(t)}, \quad (12)$$

where $v_e(t)$ is the drift velocity in the direction of the electric field and E_e^{eq} the energy of the carriers in equilibrium with the AC phonons (and then the reservoir) at temperature T_0 .

Using Eqs. (11), (7), and (4) we find an equation of evolution for the drift velocity, namely

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}_e(t) = (e/m_e^*) \mathbf{F} - \frac{\mathbf{v}_e(t)}{\tau_{P_e}(t)}, \quad (13)$$

which is an equation of the Newton-Langevin type but with an instantaneous relaxation time (evolving in time with the macroscopic state of the system). Equation (13) can be alternatively written in the form of the integral equation, after using the method of the matriçant,

$$\mathbf{v}_e(t) = (e/m_e^*) \mathbf{F} \tau_{ce}(t), \quad (14)$$

where

$$\tau_{ce}(t) = \exp\{-\Psi_e(t)\} \int_0^t \exp\{\Psi_e(t')\} dt' , \quad (15)$$

with

$$\Psi_e(t) = \int_0^t dt' \tau_{Pe}(t') \} , \quad (16)$$

and we have taken the initial condition $v_e(0) = 0$. Moreover, defining the current density

$$\mathbf{I}_e(t) = n_e e \mathbf{v}_e(t) , \quad (17)$$

after replacing in it the expression of Eq. (14) we have that

$$\mathbf{I}_e(t) = \sigma_e(t) \mathbf{F} , \quad (18)$$

introducing a time-dependent Drude-type conductivity

$$\sigma_e(t) = (n_e e^2 / m_e^*) \tau_{ce} , \quad (19)$$

and we call the characteristic time for conduction (or current).

Let us now consider the specific case of GaN for illustration. In Fig. 1 is shown the evolution of the drift velocity of the electrons for several values of the applied electric field. It can be noticed that a velocity overshoot is present, but for fields larger than roughly 30 kV/cm. Figure 2 show the evolution of the energy relaxation time, which is monotonously decreasing and with a similar behavior for all fields considered. This is ot the case with the momentum relaxation time shown in Fig. 3, when whereas at low to intermediate fields it varies smoothly, a very rapid variation can be noticed in in the very ealier stages of evolution. This is the fact responsable for the onset of overshoot occurs, we do have that at the maximum of it at, say, time $\bar{t}$, the time derivative of the velocity is null and the curvature (second derivative) is negative.

Let us consider first the condition of maximum it implies that at that point $\bar{t}$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}_e(t) |_{\bar{t}} = \frac{e}{m_e^*} \mathbf{F} - \frac{\mathbf{v}_e(\bar{t})}{\tau_{Pe}(\bar{t})} = 0 , \quad (20)$$

after Eq. (13), and on the other hand, from Eq. (14), we have that

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}_e(t)|_{\bar{t}} = \frac{e\mathbf{F}}{m_e^*} \frac{d}{dt} \tau_{ce}(t)|_{\bar{t}} = 0 . \quad (21)$$

But using Eq. (14) it follows that

$$\frac{d}{dt} \tau_{ce}(t)|_{\bar{t}} = -\frac{\tau_{ce}(\bar{t})}{\tau_{P_e}(\bar{t})} + 1 = 0 , \quad (22)$$

and then, at $\bar{t}$

$$\tau_{ce}(\bar{t}) = \tau_{P_e}(\bar{t}) , \quad (23)$$

that is, there is coincidence of the characteristic time for current and the momentum relaxation time.

In Fig. 4 is shown the ratio $r(t) = \tau_{ce}(t)/\tau_{P_e}(t)$, for two values of the electric field; at low intensities such ratio increases monotonously tending to the value 1 when the steady state is being achieved, when in fact momentum relaxation time and the characteristic time for current coincide. At intermediate to high fields we can see that in fact in the earlier stages of evolution of the nonequilibrium macroscopic (thermodynamic) state of the system, the characteristic time for current becomes larger than the momentum relaxation time, and the velocity overshoot occurs. This is a result of the fact already noticed on inspection of Fig. 3 that whereas at low to intermediate fields the momentum relaxation time varies smoothly in time, while at intermediate to strong fields it changes abruptly decreasing in the subpicosecond time scale. The transition from the, say, normal regime to one with overshoot follows around a field of 30 kV/cm.

Finally, the fact that the curvature of $v(t)$ is negative at $\bar{t}$, is a consequence that at such point the variation in time of the momentum relaxation time is sufficiently decreasing. In fact

$$\frac{d^2}{dt^2} \tau_{ce}(t)|_{\bar{t}} = -\frac{1}{\tau_{P_e}(\bar{t})} \frac{d\tau_{ce}(t)}{dt}|_{\bar{t}} + \frac{\tau_{ce}(\bar{t})}{\tau_{P_e}^2(\bar{t})} \frac{d\tau_{P_e}(t)}{dt}|_{\bar{t}} < 0 , \quad (24)$$

and once $d\tau_{ce}/dt|_{\bar{t}} = 0$, implies in that

$$\left. \frac{d\tau_{Pe}(t)}{dt} \right|_{\bar{t}} < 0 , \quad (25)$$

as it is the case. We recall that the change in time of the momentum relaxation time is a consequence of the change in time of the macrostate of the system, more precisely the quasitemperatures of electrons and of optical phonons. Hence, it depends also indirectly on the energy relaxation time: the steep decrease of the momentum relaxation time in the earlier stages of evolution, when in the presence of intense fields, follows from, mainly, the strong “heating” of the carriers and the minor “heating” of the optical phonons, what enhances the scattering probability.

The authors would like to acknowledge partial financial support received from the São Paulo State Research Agency (FAPESP), the Brazilian National Research Council (CNPq), the Funding Agency of the Ceará State (FUNCAP), and the Brazilian Ministry of Planning through FINEP; the authors ARV, VNF, RL are CNPq Research Fellows.

FIGURES

FIG. 1. Evolution of the drift velocity of the electrons for several values of the applied electric field.

FIG. 2. Evolution of the energy relaxation time.

FIG. 3. Evolution of the moment relaxation time.

FIG. 4. The ratio $r(t) = \tau_{ce}(t)/\tau_{Pe}(t)$, for two values of the electric field.

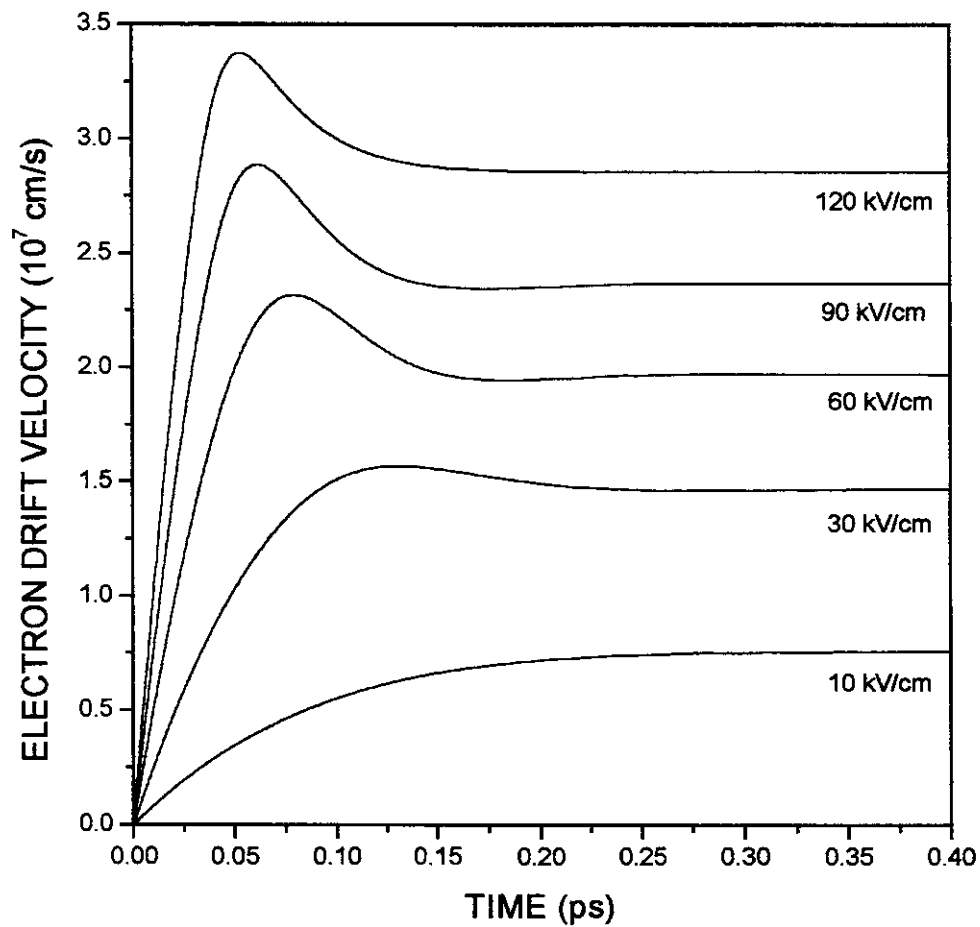


Fig. 1

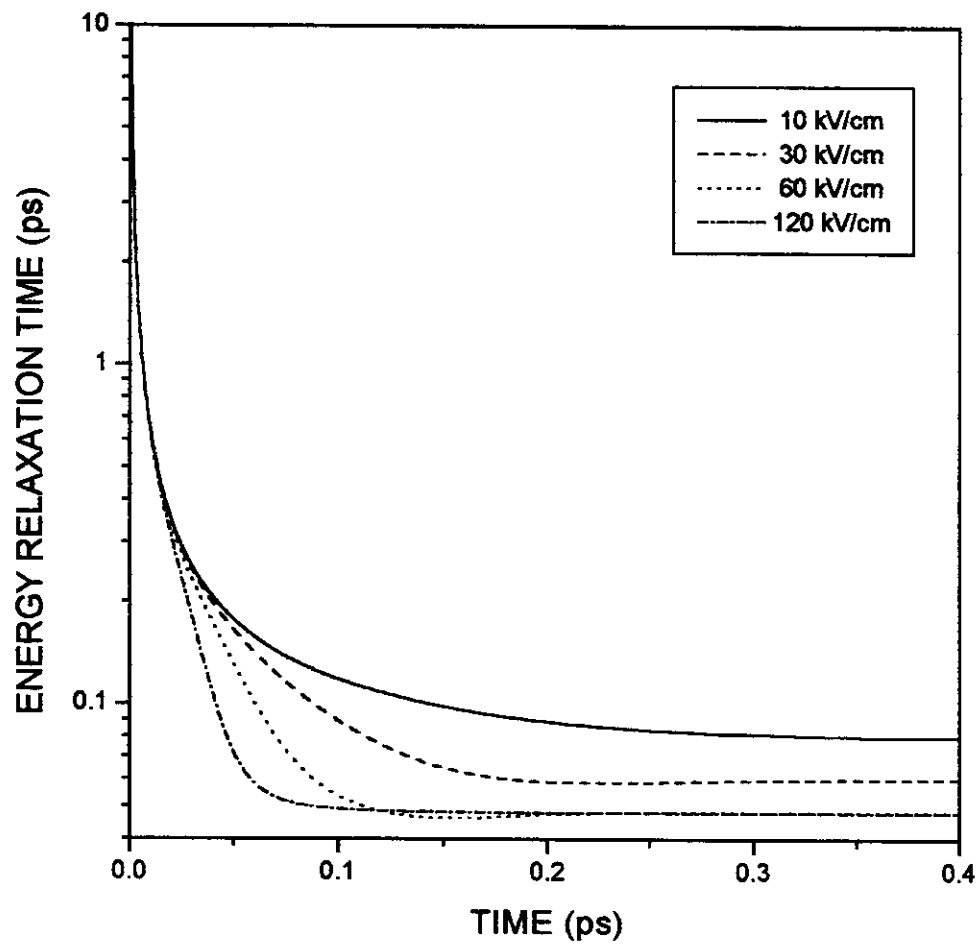


Fig. 2

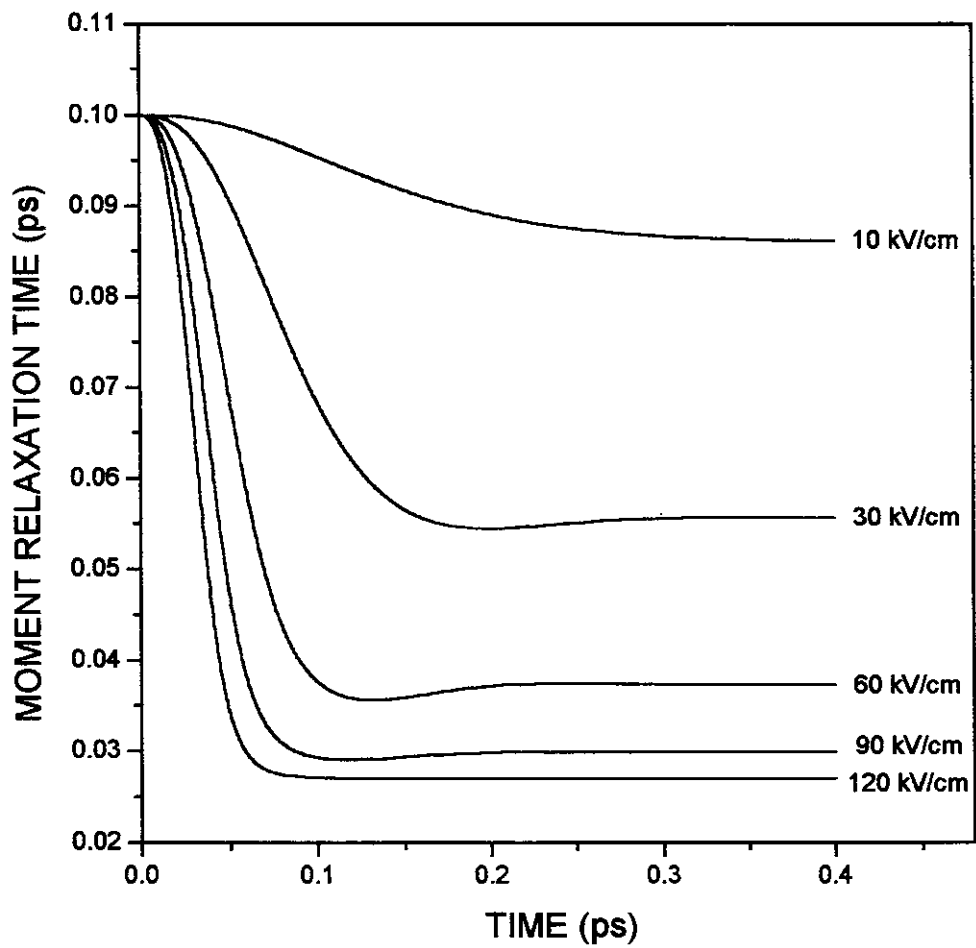


Fig. 3

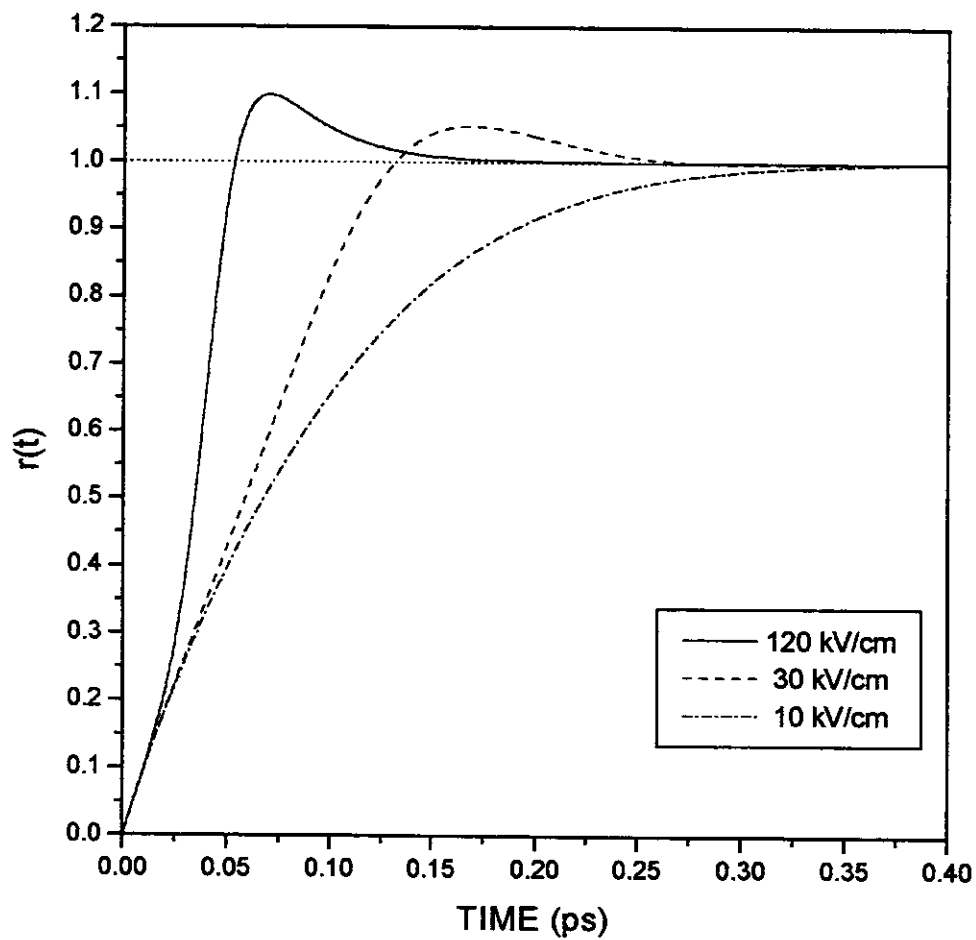


Fig. 4

Anexo 6

Transport Properties of Polar Semiconductors in Doped GaAs and III-N Compounds: A Comparison

Transport Properties of Polar Semiconductors in Doped GaAs and III-N Compounds: A Comparison

Clóves G. Rodrigues¹, Áurea R. Vasconcellos², V. N. Freire^{3*}, Roberto Luzzi²

¹*Núcleo de Pesquisa em Física, Departamento de Física,
Universidade Católica de Goiás, 74605-010, Goiânia, Goiás, Brazil*

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de
Campinas, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

³*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,
60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil*

(March 11, 2001)

Abstract

Transport properties of direct-gap inverted-band polar semiconductors as GaAs and III-Nitrides, calculated with a nonlinear quantum transport theory, based on a nonequilibrium ensembles formalism (MaxEnt-NESOM), are compared with calculations using Monte Carlo-modelling simulations and with experimental measurements. Materials of the n -type and p -type doping in electric field and for several temperatures of the external reservoir are considered. The agreement between the MaxEnt-NESOM calculations, with the results of Monte Carlo calculations and experimental data is remarkably good, thus pointing for the validation of this powerful, concise, and physically sound formalism.

Typeset using REVTeX

*Corresponding author: Valder N. Freire, valder@fisica.ufc.br

I. INTRODUCTION

As a general rule, in the study of transport phenomena analytical-type methods have been based on Boltzmann-like transport theories, which however have limitations when nonlinear effects become to have relevance. Thus, improved analytical methods, that is nonlinear quantum kinetic theories for studying physical phenomena in systems arbitrarily away from equilibrium, are desirable. An advantage over Monte Carlo computational methods resides in that the analytical equations may provide a better physical insight and interpretation of the results.

Nonlinear quantum kinetic theories more appropriate for the purpose just stated have been derived under some type or other of intuitive techniques and ideas. One such theory based on sound physical foundations, which is compact and practical is presently available. It is the kinetic theory derived from a powerful approach consisting of a nonequilibrium ensemble formalism. The latter is the so-called nonequilibrium statistical operator method which, since it is founded on a variational principle consisting in the maximization of the informational entropy in the statistical description, is for short referred to as MaxEnt-NESOM [1-5]. It is a powerful formalism that seems to offer an elegant and concise way for an analytical treatment in the theory of irreversible processes, adequate to deal with a large class of experimental situations. It provides a kinetic theory of large scope, kind of a far-reaching generalization of the Mori-Langevin formalism [6-8].

This MaxEnt-NESOM-based kinetic theory has been applied to the study of transport properties, or more precisely the dynamics of the “hot plasma”, in III-Nitrides in the presence of an electric field [9]. Because of the, to our knowledge, lack of experimental results in those compounds when under the action of the electric field, the theoretical results in Ref. [9] could not be compared with observation in order to be able to validate such theory. Here we try to circumvent this deficiency through an attempt to validate the MaxEnt-NESOM nonlinear quantum transport theory by comparing it with (1) experimental results in GaAs (a polar direct-gap inverted-band polar semiconductors as the III-Nitrides) which offers a wealth of

experimental data, and (2) in the case of III-Nitrides with other calculations based, mainly, on Monte Carlo modelling-simulations.

The MaxEnt-NESOM-based transport theory is described in Refs. [9] and [10], calculations for the case of n -doped nitrides is presented in ref. [9], and in the photoinjected double-plasma in GaAs in Ref. [11]. Applications of the theory to the study of the ultrafast dynamics of the photoinjected double plasma in direct-gap inverted-band polar semiconductors is reviewed in Refs. [12] and [13]. Once the details of the theory and the fundamental transport equations are given in Ref. [9] and [10], we directly proceed to present the above mentioned comparisons.

II. COMPARISON WITH OTHER THEORIES: III-NITRIDES AND GALIUM ARSENIDE

II.1) We begin considering n -doped GaN, with $n = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ and four different temperatures T_0 of the thermal reservoir in contact with the sample, as considered in the Monte Carlo simulation of Mansour et al. [14], who report the calculated values of the drift velocity in the steady state as a function of the electric field strength as we have done in the work of Ref. [9].

In figures 1 to 4 both results are compared: we can see that there follows a good agreement, with differences smaller than 10 %. At high fields our results are larger than those of the Monte Carlo calculation as a consequence that we used a parabolic band model and at high fields (of the order and larger than 100 kV/cm) scattering to side valleys in the band (with larger effective mass than the central valley) becomes to have influence on the current intensity. It can be noticed that the drift velocity diminishes for each given value of the field with increasing reservoir temperature. This is as expected: the relaxation of the energy in excess of equilibrium of the system to the reservoir is less effective what increases the levels of excitation of optical phonons and carriers and thus increases their quasitemperatures and decreases the carriers' drift velocity [9].

II.2) We consider now zincblende n -GaN, with $n = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ and $T_0 = 300 \text{ K}$, and a calculation of the time evolution of the drift velocity of the carriers in the presence of an electric field of intensity 30 kV/cm . Figure 5 shows the comparison of our results and those of a Monte Carlo simulation by Foutz et al. [15]. The horizontal axis is expressed in terms of the travelled length of the carrier, and the values there present correspond to an elapsed time of roughly 1 ps (for $0.2 \text{ }\mu\text{m}$). Both calculations predict a velocity overshoot, and we can see that the agreement is very good.

A quite similar situation is considered in Fig. 6, except that the field intensity is 60 kV/cm and the crystalline structure is wurtzite. A velocity overshoot is also predicted, and the agreement between both results is good, but not very good as in the case of Fig. 5. The differences, which are smaller than 10% , may be ascribed to the fact that we used an average electron effective mass and not the asymmetric one in wurtzite structures.

II.3) Figure 7 shows the average energy of the carriers in the steady state as a function of the electric field intensity. The results of the Monte Carlo simulation are due to Kolnik et al. [16]. In our calculation the average energy is given by $E = 3k_B T_e^*/2 + m_e v_e^2/2$, where T_e^* is the electrons' quasitemperature (see Ref. [9]). The agreement is good except at high fields where is present a difference smaller than 8% , which — as noticed in item II.1 — can be ascribed to the fact that intervalley scattering (not considered by us) may begin to have some influence.

II.4) We turn now to the case of n -GaAs, with $n = 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, and an electric field of 1 kV/cm . Figure 8 shows the evolution in time of the electron drift velocity, which does not show a velocity overshoot. The agreement between both calculations is good, but showing the Monte Carlo simulation of Ruch [17] to give values larger (however with differences smaller than 6%) than ours; it is not clear the reasons for this small discrepancy, but we may noticed that our results agree well with the experimental results as shown in the next section.

Ending this section, it is shown in Fig. 9 the dependence of the electron quasitemperature T_e^* (cf. Ref. [9]) with the electric field in the steady state. Our results are compared with

those of Hilsum [18] who determine in Monte Carlo simulations the distribution of the carriers and from it derives the quasitemperature fitting to a Maxwell-Boltzmann-like one.

III. COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA: GALIUM ARSENIDE

III.1) Ruch and Kino [19] reported measurements of the drift velocity of carriers in the steady state of n -GaAs, with $n = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ and $T_0 = 300 \text{ K}$. These results are compared in Fig. 10 with the results calculated in MaxEnt-NESOM. We can see that there is an excellent agreement for the range of values of the electric field up to $\sim 2.5 \text{ kV/cm}$ corresponding to an Ohmic regime. For fields of the order of $\sim 3 \text{ kV/cm}$ and up intervalley scattering, not considered in our calculations, is responsible for the nonlinear behavior evidenced in the experiment.

III.2) In Fig. 11 is considered in the case of n -GaAs, with $n = 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, the mobility as a function of the reservoir temperature for an electric field of 1 kV/cm . The full line is our calculation in MaxEn-NESOM which compares well with the experimental results of Boeger et al. [20], Hicks and Manley [21], and Rode and Knight [22]. It can be noticed a very good agreement up to temperatures of 500 K ; after that differences up to 20% at 900 are present. This can be ascribed to the fact that we used in the calculation an unique relaxation time for anharmonic processes (cf. ref. [9]), the one expected at 300 K and around, but larger than the one at 900 K : at these temperatures relaxation processes are impaired, and the excited optical phonons would lead to shorter relaxation times for momentum (the ordinate on the right) and then smaller conductivity.

III.3) The same analysis of item (III.2) can be applied now in the case of a p -doped GaAs, with $p = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ and an electric field of 1 kV/cm . The experimental data shown in Fig. 12 are due to Wiley and DiDomenico [23]. Our calculation compares well with the observation, mainly in the interval between 250 K and 350 K ; around 400 K the difference is of the order of 10% , roughly the same at 200 K . Again, as in the previous case, this can be a result of using a unique relaxation time for anharmonic effects (the one at 300 K) in all

the range of temperatures.

III.4) For p -doped GaAs, with $p = 6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, we consider the drift velocity of these holes in the steady state and for a large range of values of the electric field (no side valleys occur in the valence band) for two reservoir temperatures, namely 300 K and 469 K , showing in Fig. 13 the comparison with the experimental data reported by Dalal et al. [24]. The agreement is good, within the experimental error, for $T_0 = 300 \text{ K}$, and differences of the order of 10 % are visible in the case of $T_0 = 469 \text{ K}$, for the reasons pointed out in (III.3).

Again for n -doped GaAs, with $n = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ and an electric field of 2 kV/cm , but changing the temperature of the reservoir, Fig. 14 shows the drift velocity of the holes in the steady state. The experimental points are from Ruch and Kino [19] and the full line the MaxEnt NESOM-based calculation: the agreement is good except at the lowest temperature when the difference amounts to roughly 8 %, being outside the experimental error.

IV. CONCLUSIONS

Transport properties of direct-gap inverted-band polar semiconductors as GaAs and III-Nitrides, calculated with a nonlinear quantum transport theory, based on a nonequilibrium ensemble formalism (MaxEnt-NESOM), are compared with calculations using Monte Carlo-modelling simulations and with experimental measurements. Materials of the n -type and p -type doping in electric field and for several temperatures of the external reservoir have been considered. The agreement between the MaxEnt-NESOM calculations, with the results of Monte Carlo calculations and experimental data is remarkably good, thus pointing for the validation of this powerful, concise, and physically sound formalism.

We point to the advantage in relation to Monte Carlo calculation in that the formalism, as noticed, provides analytical results given a clear picture of the physical phenomena that develops in the nonequilibrium (dissipative) system. It can be stressed that, on the one hand, the kinetic equations make clear which are the microscopic processes (Hamiltonian dynamics) that contribute to the time-dependent ensemble average (statistical formulation), and, on

the other hand, we are left with a set of coupled nonlinear integro-differential equations which admit relatively easier mathematical (computational) handling.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge partial financial support received from the Brazilian National Research Council (CNPq), the Brazilian Ministry of Planning (FINEP), and the Ceará and São Paulo Research Agencies (FUNCAP; FAPESP); ARV, VNF, and RL are CNPq Research Fellows.

REFERENCES

- [1] D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, (Consultants Bureau, New York, 1974).
- [2] D. N. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* Vols. 1 and 2 (Akademie Verlag Wiley VCH Publishing Group, Berlin, 1996 and 1997 respectively).
- [3] R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, *Fortsch. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990).
- [4] J. G. Ramos, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Fortsch. Phys./Prog. Phys.* **43**, 265 (1995).
- [5] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Foundations of a Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism*, (Kluwer Academic, Dordrecht, forthcoming); see also URL: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9909160>.
- [6] L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Physica A* **168**, 789 (1990).
- [7] J. R. Madureira, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, J. Casas-Vázquez, and D. Jou, *J. Chem. Phys.* **108**, 7568 (1998).
- [8] A. I. Akhiezer and S. V. Peletminskyi, *Methods of Statistical Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1981).
- [9] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos, V. N. Freire, and R. Luzzi, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1893 (2000).
- [10] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *J. Transp. Theor. Stat. Phys.*, submitted.
- [11] V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Phys. Rev. B*, **39**, 13264 (1988).
- [12] R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, in *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Ch. 6, edited by R. R. Alfano (Academic, New York, 1984)

[13] A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Phys. Status Solidi (b), (). FALTA
VOLUME PAGINA E ANO.

[14] N. S. Mansour et al., J. Appl. Phys. **77**, 2834 (1995).

[15] B. E. Foutz et al., Appl. Phys. Lett. **70**, 2849 (1997).

[16] J. Kolník, J. Appl. Phys. **78**, 1033 (1995).

[17] J. G. Ruch, IEEE **ED-19**, 652 (1972).

[18] C. Hilsum, Proc. IRE **52**, 185 (1962).

[19] J. G. Ruch and G. S. Kino, Phys. Rev. **174**, 921 (1968).

[20] D. E. Bolger, J. Franks, and J. Gordon, in *Proceedings of the International Symposium on GaAs*, (The Institute of Physics and the Physical Society, London, 1967).

[21] H. G. B. Hicks and D. F. Manley, Solid State Communication **7**, 1463 (1969).

[22] D. L. Rode and S. Knight, Phys. Rev. B **3**, 2534 (1971).

[23] J. D. Wiley and M. DiDomenico, Phys. Rev. B **2**, 427 (1970).

[24] V. L. Dalal, A. B. Dreeben, and A. Triano, J. Appl. Phys. **42**, 2864 (1971).

FIGURES

FIG. 1. Electron-drift velocity *vs.* electric field intensity in *n*-GaN, comparing the result in the MaxEnt-NESOM based kinetic theory with Monte Carlo calculations ($\blacktriangle$ from Ref. [14]), with $T_0 = 300\text{ K}$.

FIG. 2. Idem to caption fo Fig. 1 for $T_0 = 400\text{ K}$.

FIG. 3. Idem to caption fo Fig. 1 for $T_0 = 500\text{ K}$.

FIG. 4. Idem to caption fo Fig. 1 for $T_0 = 600\text{ K}$.

FIG. 5. Evolution of the electron-drift velocity in *n*-GaN in terms of the travelled distance, comparing the results of the kinetic theory with Monte Carlo calculations ($\blacktriangle$ from Ref. [15]); concentration, electric field, and lattice temperature indicated in the lower right inset.

FIG. 6. Idem to caption fo Fig. 5, but for an electric field of 60 kV/cm .

FIG. 7. The carriers' mean energy *vs.* intensity electric field in the steady state, comparing our results with Monte Carlo Calculation ($\blacktriangle$ from Ref. [16]).

FIG. 8. Evolution of the electron-drift velocity in *n*-GaAs, comparing our results with MOnTe Carlo calculations ($\blacktriangle$ from Ref. [17]).

FIG. 9. The electron quasitemperature *vs.* the electric field intensity, in the steady state of *n*-GaAs, comparing our results with Monte Carlo calculations ($\blacktriangle$ from Ref. [18]).

FIG. 10. The electron-drift velocity *vs.* the electric field intensity, in the steady state of *n*-GaAs, comparing our results with experimental data ($\blacktriangle$ from Ref. [19]). There is a good agreement at low fields, and no comparison is possible for fields larger than 2.5 kV/cm since our calculations do not include intervally scattering.

FIG. 11. Electron mobility (and moment relaxation time) in n -GaAs for different values of the reservoir temperature, comparing our results with experimental data ($\blacktriangle$ from Ref. [20], $\times$ from Ref. [21], O , $\triangle$ from Ref. [22]).

FIG. 12. Idem to caption of Fig. 11, but now in the case of holes in p -GaAs, comparing our results with experimental data ($\times$ from ref. [23]).

FIG. 13. The drift velocity of holes in p -GaAs for a broad set of values of the electric field intensity, and two values of the reservoir temperature, comparing our results with experimental data ($\square$ and $\triangle$ from Ref. [24]).

FIG. 14. The electron drift velocity in the steady state of n -GaAs, for the different values of the reservoir temperature, comparing our results with experimental data (O from Ref. [19]).

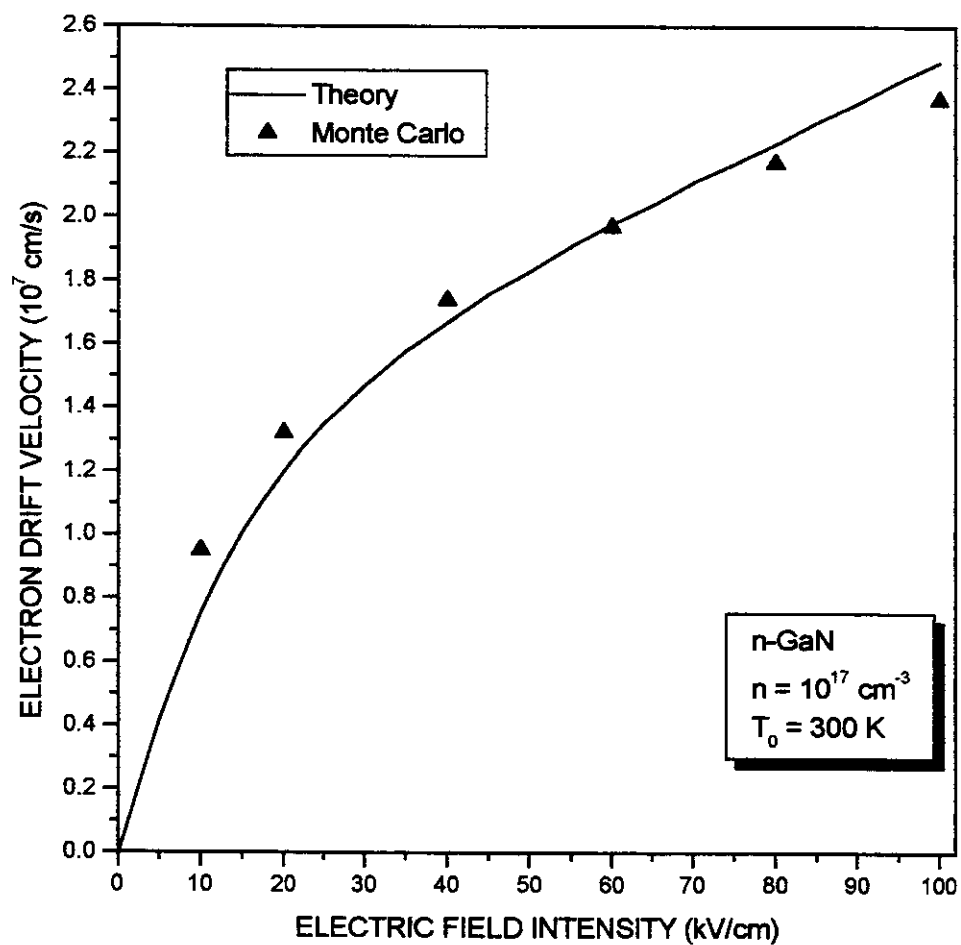


Fig. 1

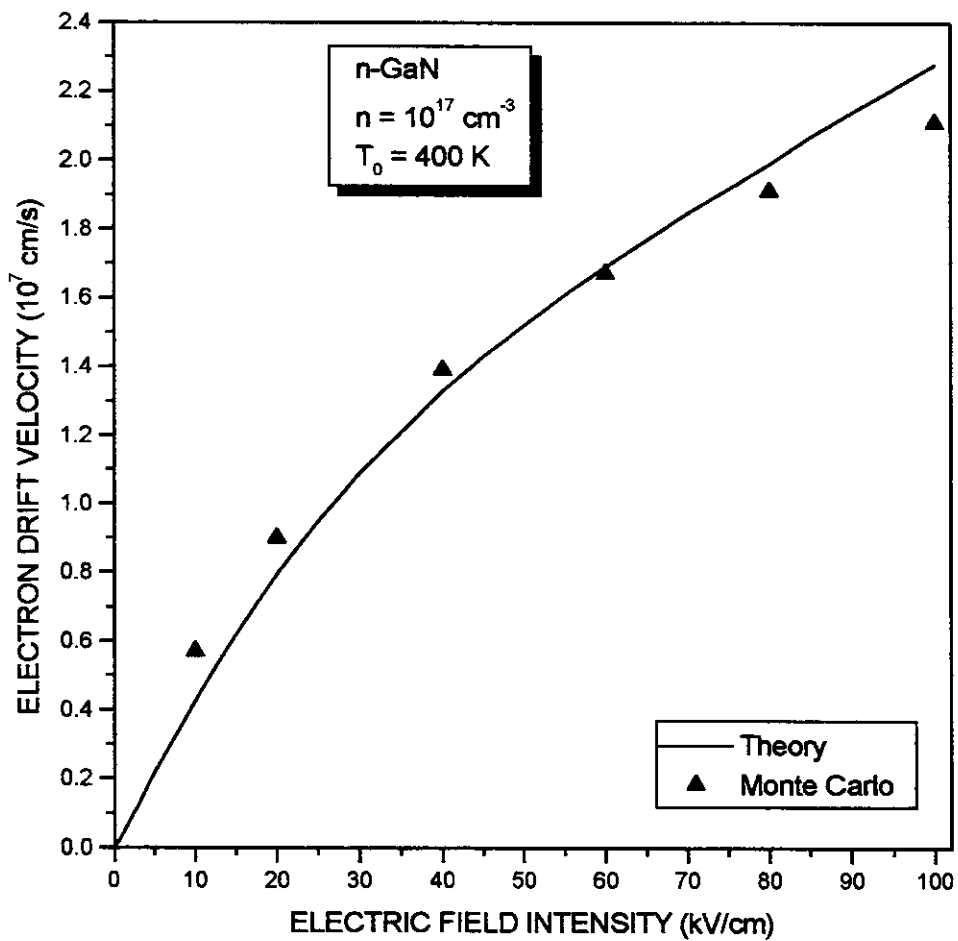


Fig. 2

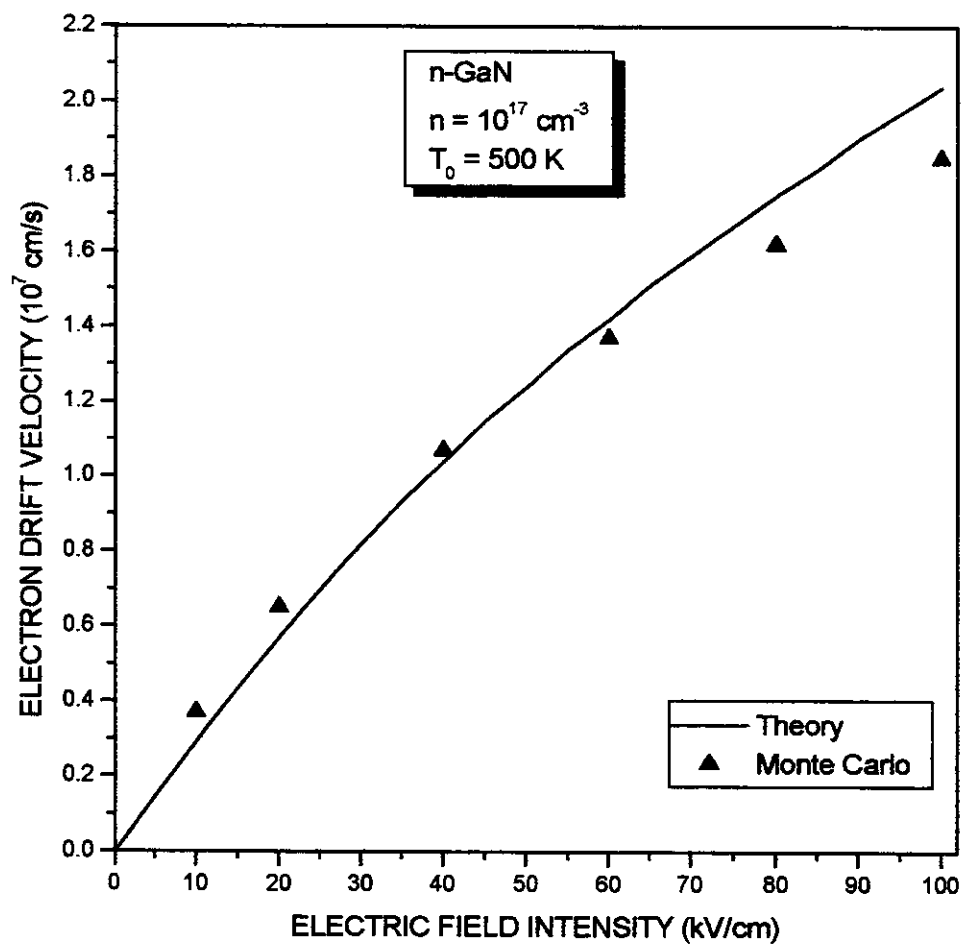


Fig. 3

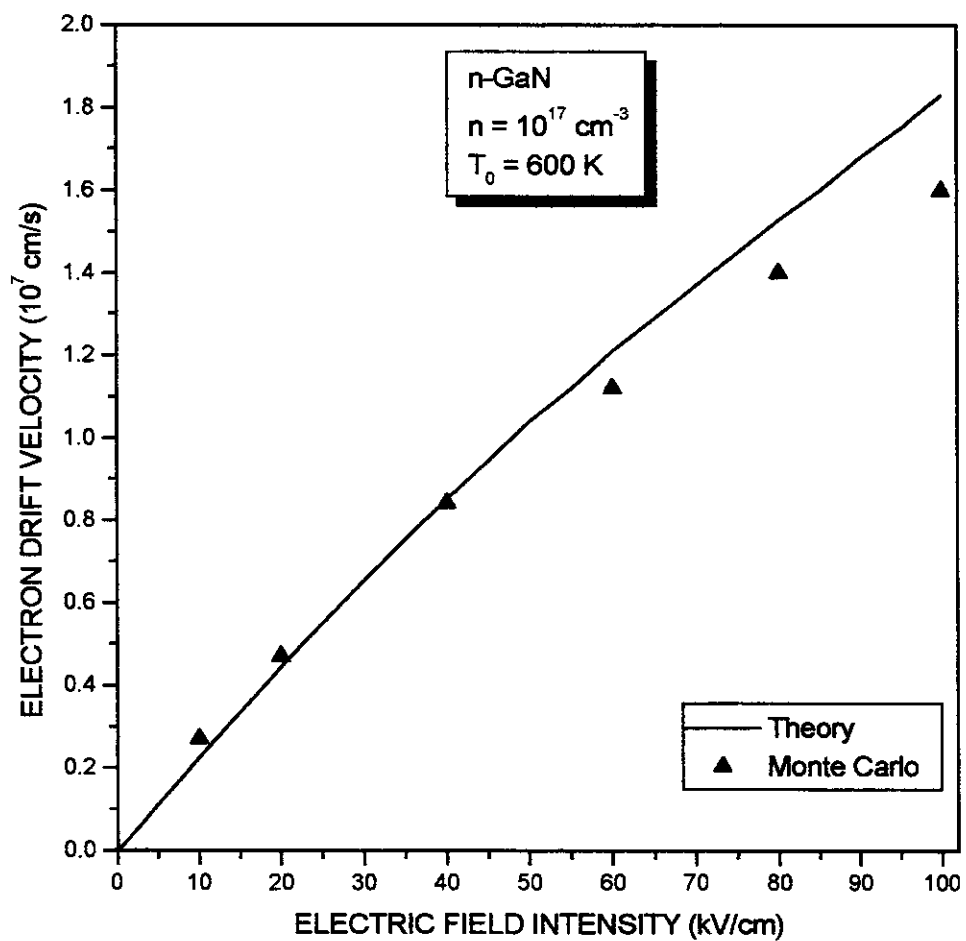


Fig. 4

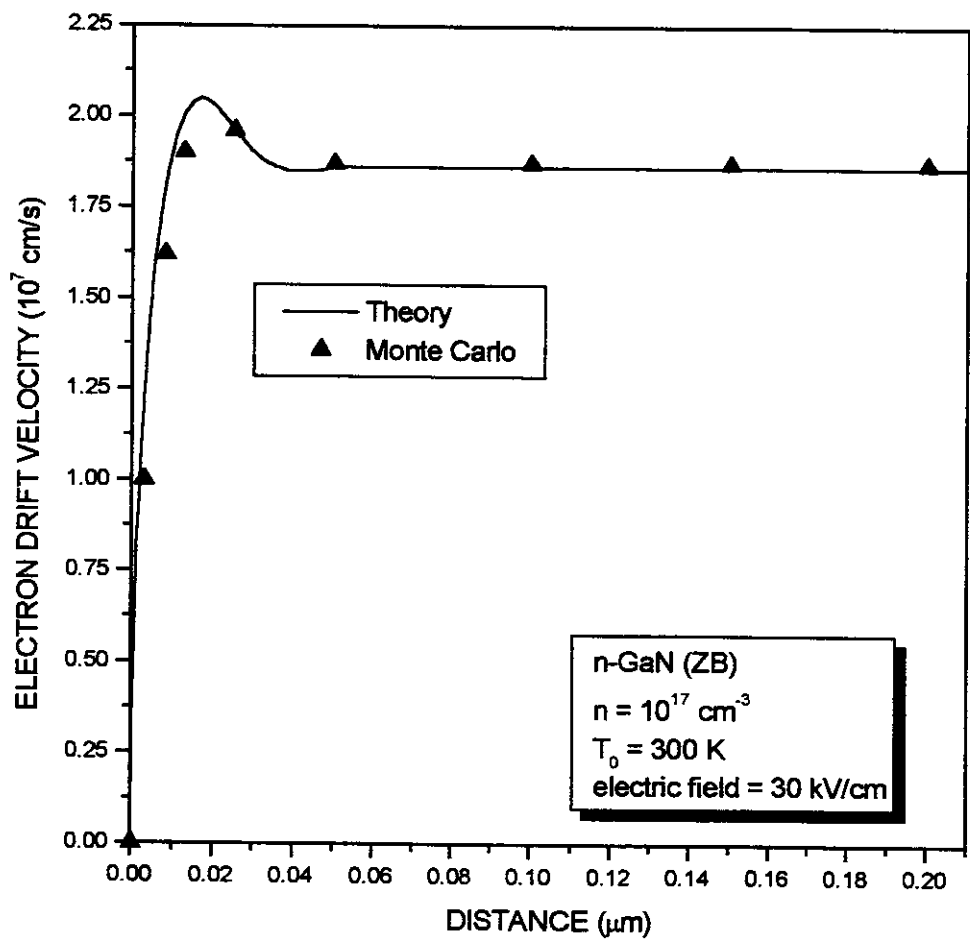


Fig. 5

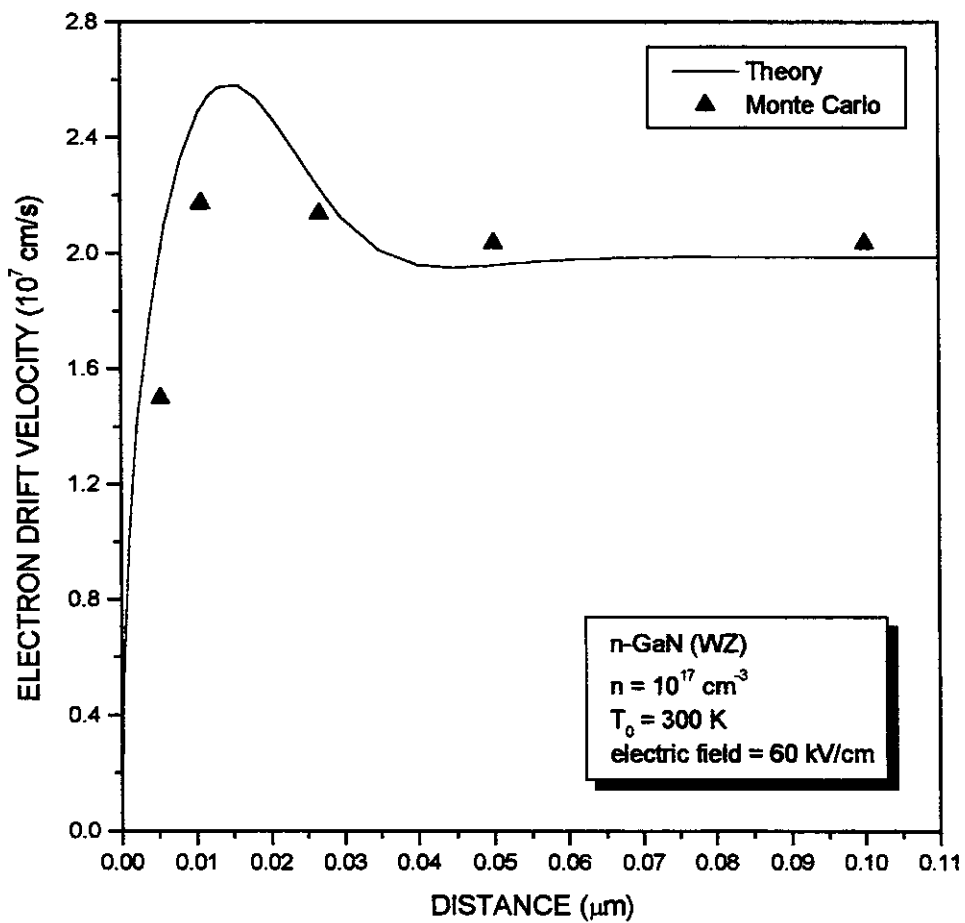


Fig. 6

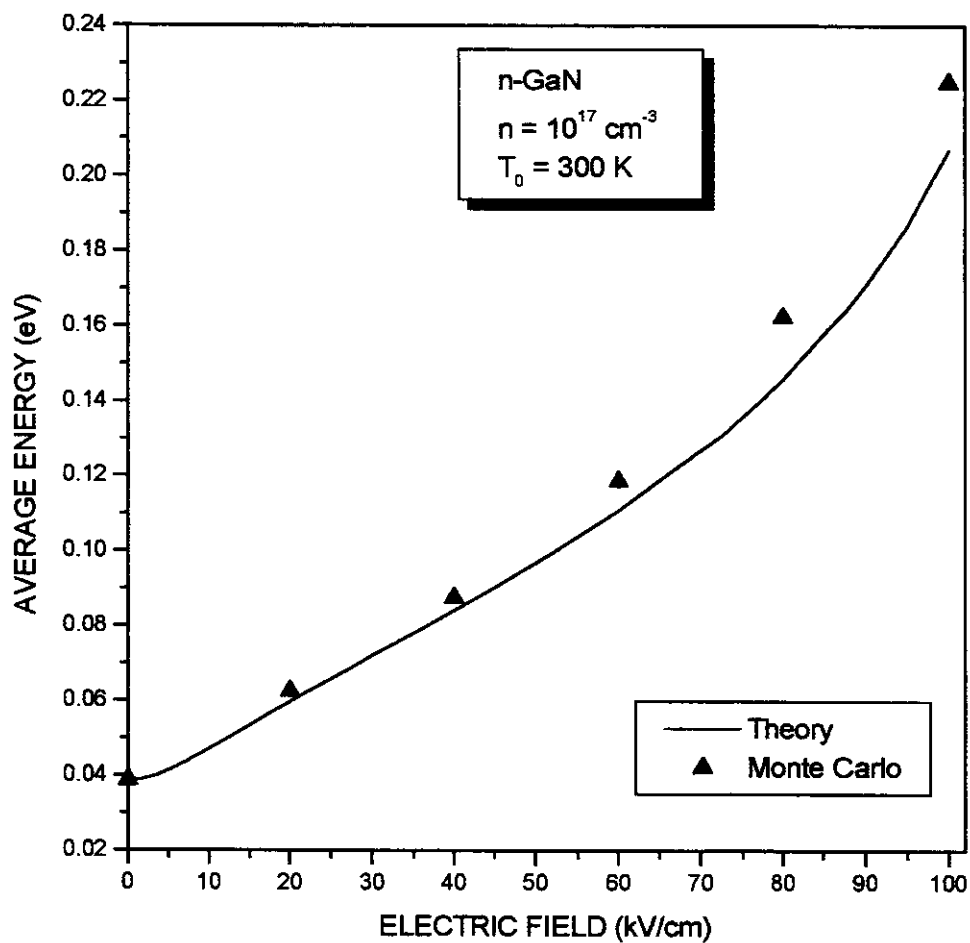


Fig. 7

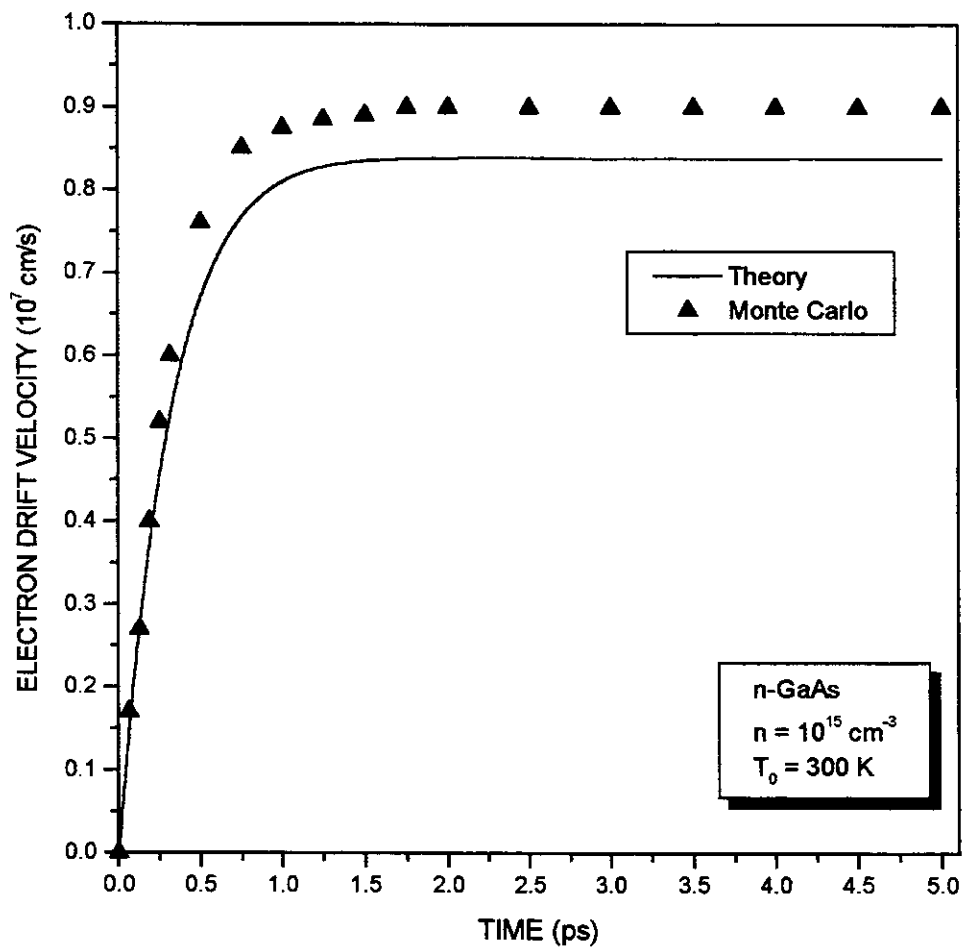


Fig. 8

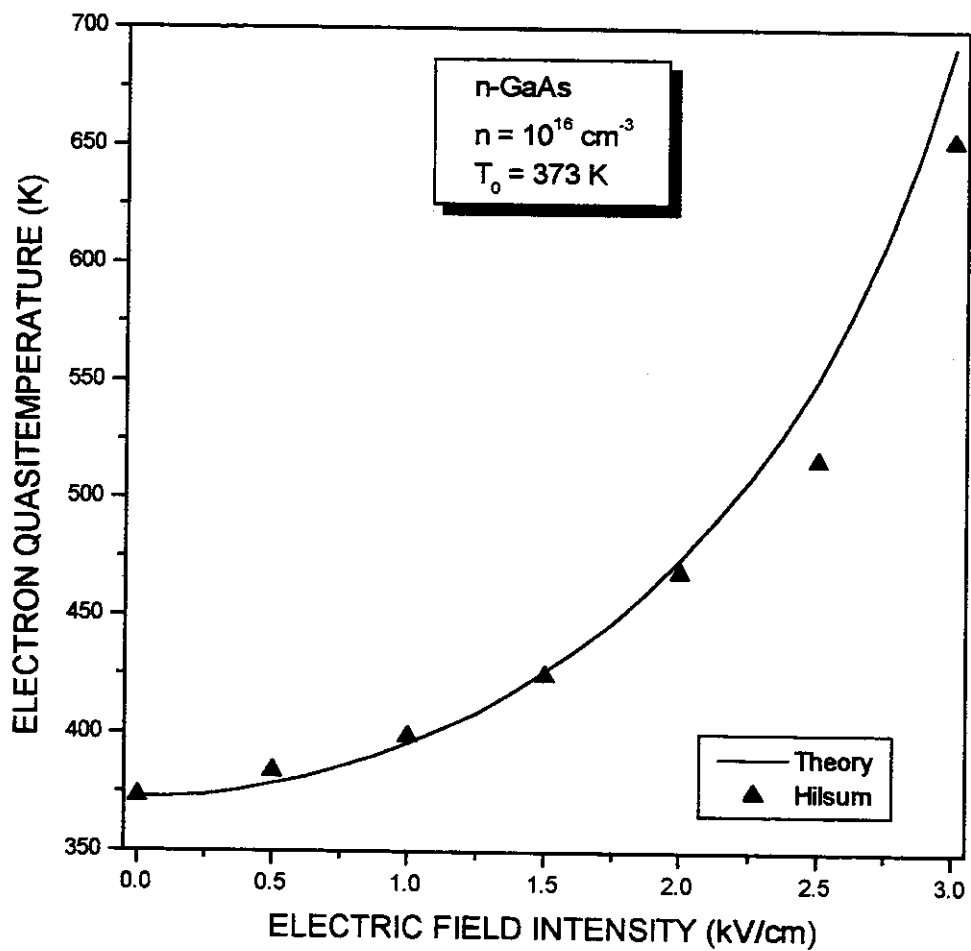


Fig. 9

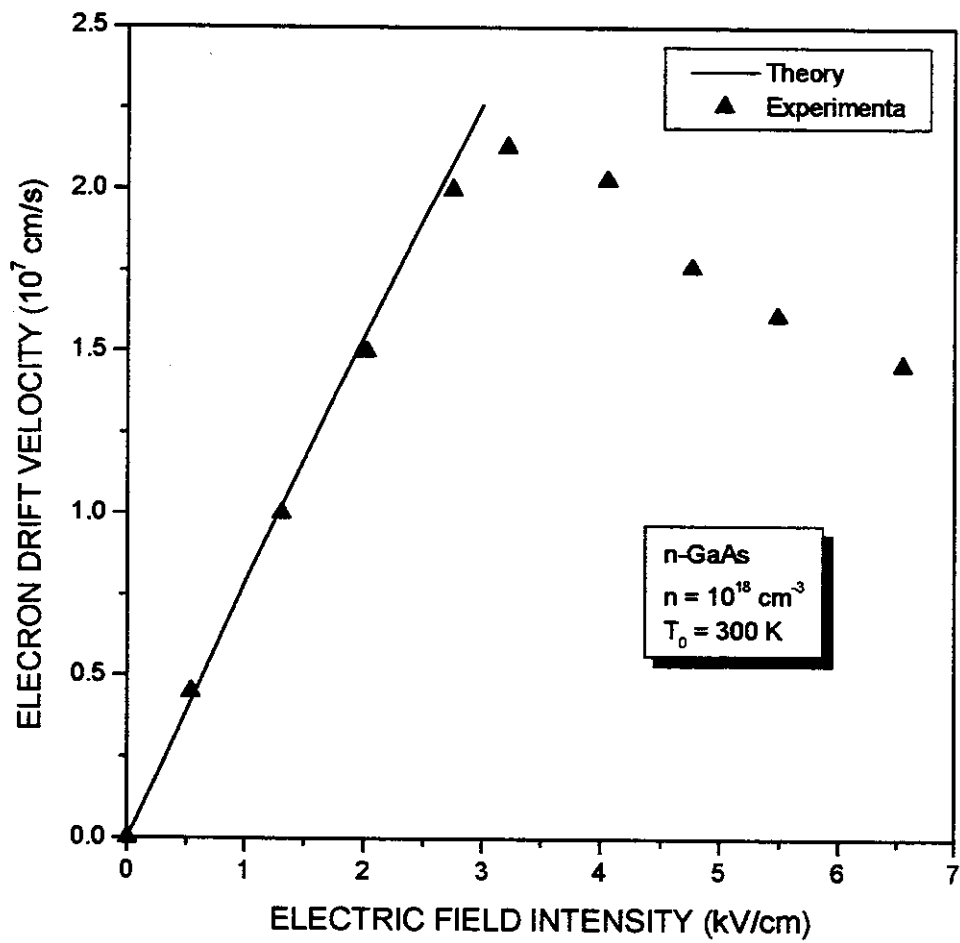


Fig. 10

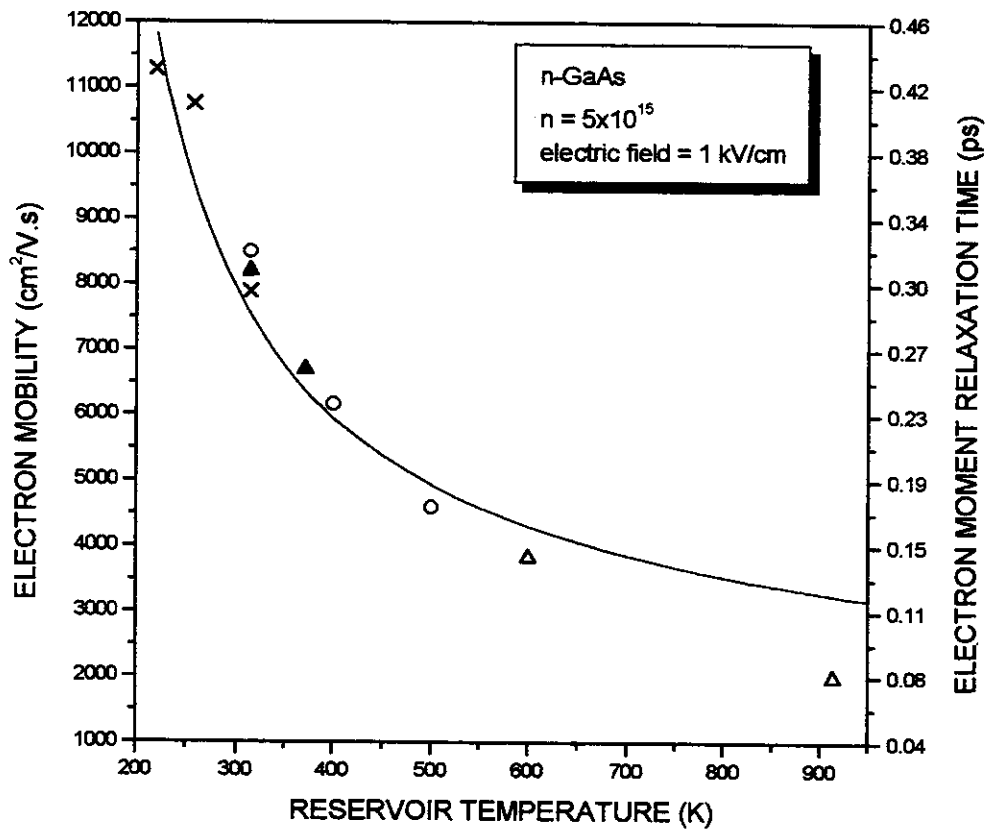


Fig. 11

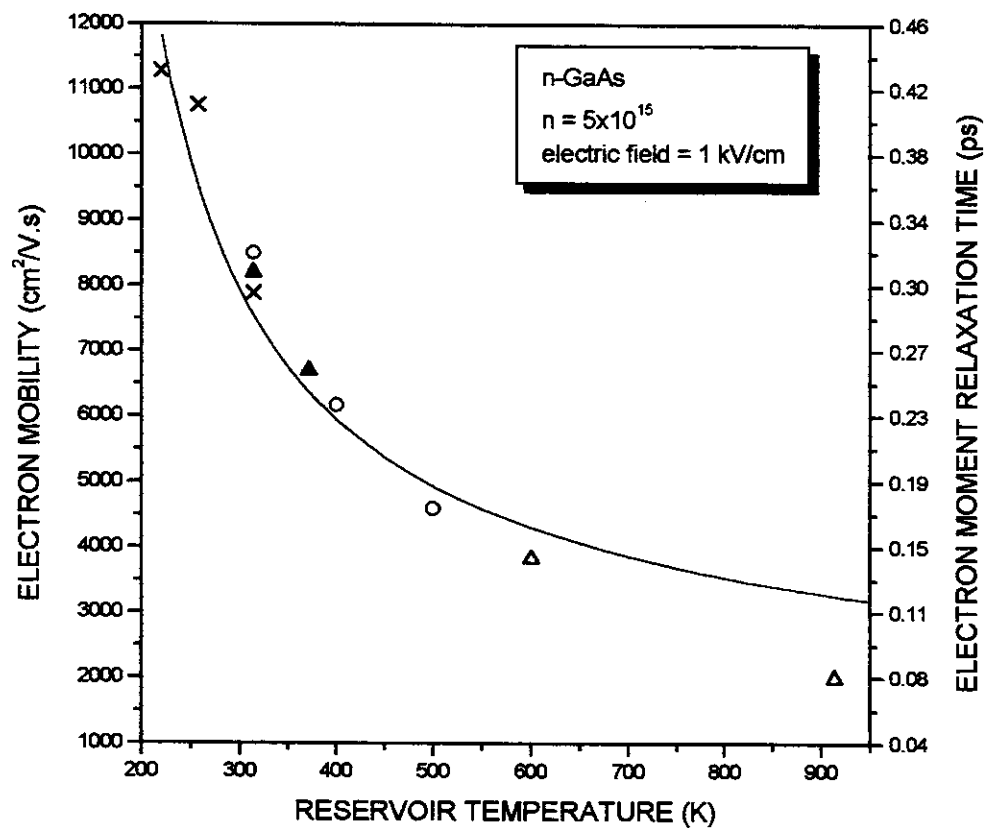


Fig. 12

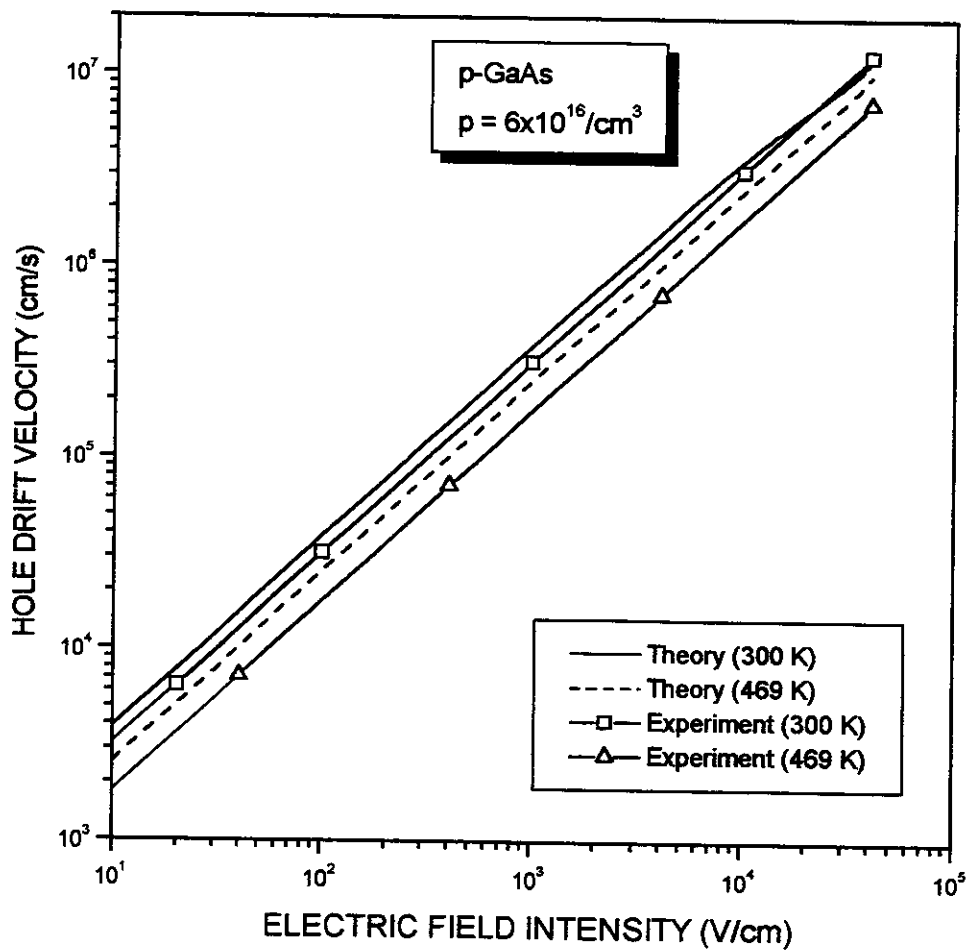


Fig. 13

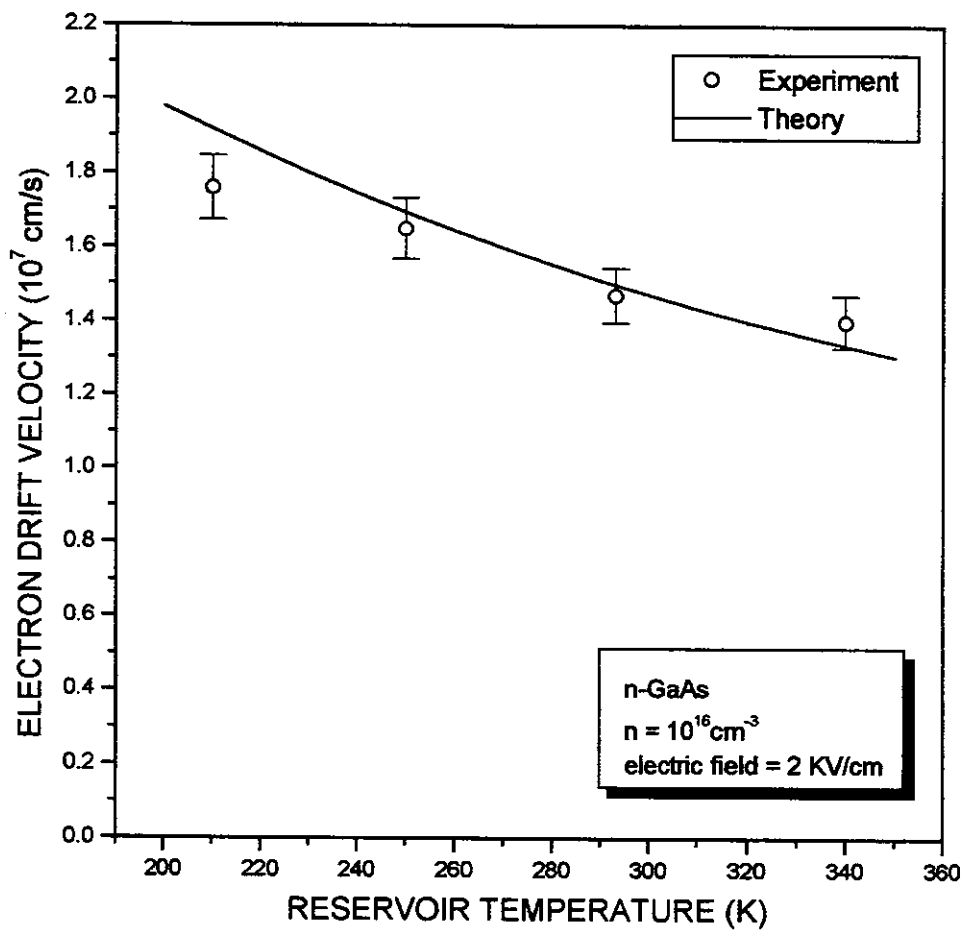


Fig. 14

Anexo 7

Temperature-Dependent Mobility in Zincblende GaN

TEMPERATURE-DEPENDENT MOBILITY IN ZINCBLLENDE GaN

Cloves G. Rodrigues¹, Valder N. Freire², Aurea R. Vasconcellos³,
J. Roberto Leite⁴, and Roberto Luzzi³

¹*Núcleo de Pesquisa em Física da Universidade Católica de Goiás,
CP 86, 74605-010, Goiânia, Goiás, Brazil*

²*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Ceará, Brasil*

³*Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas,
CP 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

⁴*Instituto de Física, USP, 05315-970, São Paulo, Brazil*

Abstract

We consider the dependence of the mobility in cubic GaN on electric field strength, and the characteristics of the resulting nonequilibrium thermodynamic state of the system. The different mechanisms of scattering that contribute to the mobility are analyzed, and their relevance characterized. Good agreement with experimental data is obtained.

Large gap semiconductors, particularly those of the family of the III-Nitrides, have acquired a particular level of attention because, mainly, their relevance in the functioning of electronic and optoelectronic devices [1,2]. Evidently, this calls forth the in depth study of optical and transport properties of these materials; we omit a listing of the, numerous, results in the area and proceed to the specifics of this communication.

The transport and optical properties of III-Nitrides in the presence of intermediate to high fields (say, up to the hundreds of kV/cm), have been recently studied [3]. Carrier

concentration and mobility in cubic InN and GaN, have been measured as a function of temperature, at low fields [4], of which we present a theoretical discussion in the present communications.

Let us consider p-doped zincblende GaN, particularly the sample in Ref. [4] corresponding there to Figs. 3 and 4, having an acceptor concentration estimated to be $n_A = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and resulting from MBE grown epitaxial layers. The characterization of the sample was done resorting to Hall-effect measurements as a function of temperature at a 0.5 T magnetic field.

The theoretical analysis we perform is based on a nonequilibrium statistical ensemble formalism (dubbed MaxEnt-NESOM for short) [5], which provides microscopic foundations to irreversible thermodynamics (the macroscopic nonequilibrium state of carriers and phonons, in electronic devices, for instance) [6], and a nonlinear quantum kinetic theory [5,7]. Use of the formalism for the study of relaxation processes in the plasma in polar semiconductors is reviewed in Ref. [8], where it is also presented a brief review of the method as applied to that case. The theory for the present case of mobility in doped GaN is described in Refs. [9] and [10], and we present here a brief summary.

In the presence of the electric field $\mathbf{F}$, which drives the system out of equilibrium, the nonequilibrium thermodynamic (macroscopic) state can be characterized by a set of time-dependent thermodynamic variables (varying in time as a result of the relaxation (dissipative) processes that are unfolding in the system), which are

$$\{E_c(t), n_c(t), \mathbf{P}_c(t), E_{LO}(t), E_{TO}(t), E_{AC}(t)\}, \quad (1)$$

namely, respectively, the energy, density, and linear momentum of the carriers, and the energies of, longitudinal optical, transverse optical, and acoustic phonons. They have associated a set of intensive nonequilibrium variables (the Lagrange multipliers that the variational MaxEnt-NESOM introduces) which are

$$\{\beta_c(t), -\beta_c(t)\mu_c(t), -\beta_c(t)\mathbf{v}_c(t), \beta_{LO}(t), \beta_{TO}(t), \beta_{AC}(t)\}, \quad (2)$$

usually referred to as [8,9] the reciprocal of a carriers quasitemperature $\beta_c^{-1}(t) = k_B T_c^*(t)$, a

quasichemical potential $\mu_c(t)$, a drift velocity $\mathbf{v}_c(t)$, and the reciprocal quasitemperatures of LO, TO, and AC phonons.

The equations of evolution for these variables, obtained in the MaxEnt-NESOM-based kinetic theory are

$$\frac{d}{dt} E_c(t) = -\frac{e\mathbf{F}}{m_c} \cdot \mathbf{P}_c(t) + J_{E_c}^{(2)}(t), \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} n_c(t) = 0, \quad (4)$$

i.e. $n_c(t)$ constantly equal to n_c ,

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}_c(t) = -n_c e \mathbf{F} + \mathbf{J}_{P_c}^{(2)}(t) + \mathbf{J}_{P_c, mp}^{(2)}(t), \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} E_\eta(t) = J_{E_\eta}^{(2)}(t) - J_{E_\eta, AN}^{(2)}(t), \quad (6)$$

with $\eta = \text{LO and TO}$,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_{AC}(t) = & J_{E_{AC}}^{(2)}(t) + \sum_{\eta} J_{\eta, AN}^{(2)}(t) - \\ & - J_{AC, dif}^{(2)}(t), \end{aligned} \quad (7)$$

Details are given in Refs. [9,10], and here it suffices to say that in Eq. (3) the first term on the right accounts for the rate of energy transferred from the electric field to the carriers. The second term accounts for the transfer of the excess energy of the carriers - received through the first term - to the phonons. Equation (4) accounts for the fact that the concentration n_c of carriers is fixed. In Eq. (5) the first term on the right is the driving force generated by the presence of the electric field. The second term is the rate of momentum transfer due to interaction with the phonons. In Eq. (6) and Eq. (7) the first term on the right describes the rate of change of the

energy of the phonons due to interaction with the electrons. More precisely they account for the gain of the energy transferred to them from the hot carriers and the $J_{E_{LO}}^{(2)} + J_{E_{TO}}^{(2)} + J_{E_{AC}}^{(2)} = J_{E_c}^{(2)}$. The second term in Eq. (6) accounts for the rate of transfer of energy from the optical phonons to the acoustic ones. The contribution $J_{E_{\eta,AC}}^{(2)}$ is the same but with different sign in Eq. (6) and (7), as a result that energy is transferred from the optical phonons to the acoustical ones. Finally, for the diffusion of heat from the AC phonons to the reservoir accounts the last term in Eq. (7), and in Eq. 5, the last term is the one that accounts for by impurities scattering.

Before proceeding further, we notice that the linear momentum and the drift velocity are related by the expression $\mathbf{P}_c(t) = n_c m_c^* \mathbf{v}_c(t)$, where m_c^* is the effective mass of the carriers, and the equation of evolution for $\mathbf{P}_c$, Eq. (5), can be transformed into one for the drift velocity, namely

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}_c(t) = -(e_a / m_c^*) \mathbf{F} - \frac{\mathbf{v}_c(t)}{\tau_{P_c}(t)}, \quad (8)$$

where $\tau_{P_c}(t)$ is a time-evolving (with the nonequilibrium macrostate of the system) momentum (or velocity) relaxation time. Equation (8) can be retransformed into an integral equation of the form

$$\mathbf{v}_c(t) = \frac{e}{m_c^*} \mathbf{F} \tau_{\infty}(t), \quad (9)$$

where

$$\tau_{\infty}(t) = \exp\{-\Psi_c(t)\} \int_0^t \exp\{\Psi_c(t')\} dt', \quad (10)$$

is a so-called current characteristic time,

$$\Psi_c(t) = \int_0^t dt' \tau_{P_c}(t'), \quad (11)$$

and the initial condition $\mathbf{v}_c(0) = 0$, has been used.

We can then define a current density, namely

$$\mathbf{I}_c(t) = n_c e \mathbf{v}_c(t) = \sigma_c(t) \mathbf{F}, \quad (12)$$

thus introducing a time-dependent conductivity

$$\sigma_c(t) = (n_c e^2 / m_c^*) \tau_{\infty}(t). \quad (13)$$

But after application of a constant in time (and uniform) electric field, after a transient period (typically of the order of subpicoseconds) a steady state sets in [10]. Then all variables become time independent, and in particular the current characteristic time, and Eq. (13) becomes the usual Drude-like conductivity. Let us first consider, as an illustration, the steady state of p-doped GaAs (concentration of holes equal to $0.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, and at room temperature), under the action of electric field with intensities in the range up to 100 kV/cm. Solving Eqs. (3) to (7) in the steady state we can find the dependence on the electric field intensity of the intensive nonequilibrium thermodynamic variables of Eq. (2): In Fig. 1 are shown the carriers' quasitemperature and the mobility, the latter defined as

$$\mathfrak{M}_c = \frac{|\mathbf{v}_c|}{|\mathbf{F}|} = \frac{e}{m_c^*} \tau_{\infty}(t) = e n_c \sigma_c(t). \quad (14)$$

We can notice the expected increase of the carrier quasitemperature (which can be adjusted by the second degree polynomial

$T_c^*(F) = T_0 + C_1 F + C_2 F^2$, where $C_1 = 0.4$ Kcm/kV and $C_2 = 0.003 \text{ K}(\text{cm}/\text{kV})^2$. On the other hand, the mobility is near Ohmic (a constant independent of the field) at low fields, i. e. up to approximately 10 kV/cm, and increases thereafter.

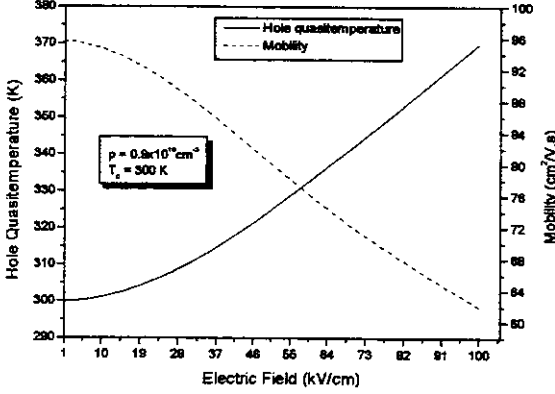


Figure 1: Dependence in the steady state of the carriers' quasitemperature and mobility, in GaN, with the electric field intensity.

In the case of the experiments of Ref. [4] the electric field is weak, and the carriers' system is in conditions corresponding to the lower part of the Ohmic region. Hence, in what regards the nonequilibrium thermodynamic state of the system, we can consider that $T_c^* = T_{LO}^* = T_{TO}^* = T_{AC}^* = T_0$ (300 K), in what concerns the quasitemperatures of carriers and phonons. On the concentration n_c of carriers, we recall that the impurity concentration n_A is roughly $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and therefore n_c is smaller than this value (i.e. they are those freed in thermal ionization of the impurity states), the whole ionization occurring at Mott transition point, which corresponds to approximately a temperature of 1930 K [11]. Below Mott transition the density of mobile carriers is determined from the experiment, and shown in Fig. 2. It can be noticed a smooth variation at low temperatures, for, when

$T_0 = 300$ K, following an exponential growth governed by an Arrhenius-like law with an excitation energy E_A of approximately 166 meV.

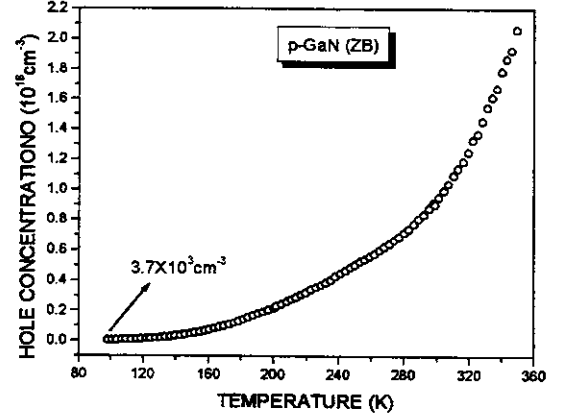


Figure 2: The concentration of mobile carriers in terms of the lattice temperature: open dots from experimental data in [4].

Solving Eqs. (3) to (7), for the range of temperatures in the interval 80 to 350 K, the above given concentration of impurities, and the values of the carriers' concentration as given by Fig. 2, we obtain, in the limit of weak fields (lower part of the Ohmic region of the conductivity), the mobility as shown in Fig. 3.

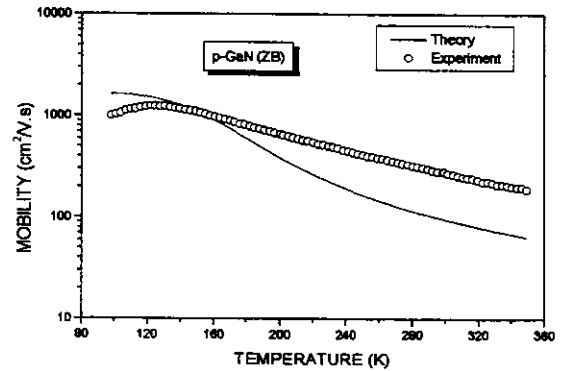


Figure 3: Temperature dependence of the mobility in cubic p-GaN, in the conditions of the experiment of Ref. [4]. Full line is the MaxEnt-NESOM-based theoretical calculations and dots are experimental points from [4].

A detail analysis of the theoretical results (see Fig. 4) shows that at low

temperatures, scattering by impurities is the leading mechanism determining the mobility (as expected, once this is the domain of the so-called residual resistivity [13]). For intermediate to high temperatures (roughly above 200 K in Fig. [3]) the leading mechanism determining the mobility is the one due to scattering by phonons; but out of all the possibilities deformation potential, piezoelectric, polar interaction, the latter – i.e. Fröhlich potential involving the LO phonons – provides by large the main contribution (to be expected in these strongly polar semiconductors). We call the attention to the fact the different contributions to the mobility (as show in Fig. 4) follow a Mathiessen-like rule, i.e. the reciprocal of the total mobility is the sum of the reciprocals of the contributions from the different scattering mechanism, namely

$$\frac{1}{\mathcal{M}} = \frac{1}{\mathcal{M}_{po}} + \frac{1}{\mathcal{M}_{imp}} + \frac{1}{\mathcal{M}_{pz}} + \frac{1}{\mathcal{M}_{dp}}, \quad (15)$$

where indices *po*, *imp*, *pz*, and *dp* stand for the contributions from polar optical (Fröhlich), impurities, piezoelectric, and deformation optical potential contributions respectively.

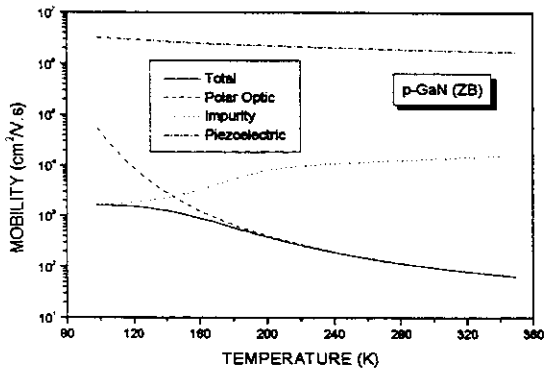


Figure 4: Contribution to the mobility from the different scattering mechanisms (see Eq. 15).

It can be noticed in Fig. 3 a good qualitative and semiquantitative agreement between the theoretical and experimental results. The differences that can be noticed at the lower and the higher temperatures can be ascribed to indeterminacies in the theoretical calculation; they are three: one is the imprecision existing so far concerning to the value of the effective mass [12]; other, at low temperatures, is the imprecision in the value of the density of impurities (the scattering operator is sensible to it; it can be noticed that if instead of the reported estimated value of $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, is used $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ the agreement becomes better); third, at high temperatures when scattering due to Fröhlich interaction predominates, it can be notice that we have used a bare Fröhlich potential, whereas at the involved carriers' concentration screening effects may become relevant, and then to increase the curve of the mobility leading it to a better agreement with experimental results (we have verified this in a rough modeling).

In conclusion: (1) the dependence of the mobility with the lattice temperature (at low fields) in doped III-Nitrides may change an order of magnitude when going from low temperatures (scattering by impurities predominates) to, say, room temperatures (when scattering by LO phonons via Fröhlich potential predominates); (2) Scattering by impurities is sensibly dependent on the density of impurities; (3) Scattering by polar LO phonons is sensible to the density of mobile carriers and also the temperature, in that they determine the screening parameter in Fröhlich potential; (4) Evidently, going over conditions of not too low field intensities, the mobility – as already noticed in the first part of this communications – becomes dependent on the

whole characterization of the nonequilibrium thermodynamic state of the system, as described by the set of variables of Eq. (2), requiring the complete solution of the equations of evolution of the nonequilibrium macrostate of the system, Eqs. (3) to (7), as partially illustrated in Fig. 1.

Acknowledgments: It is gratefully acknowledge financial support received from the Sao Paulo Research Foundations (FAPESP). Four of the authors (VNF, ARV, JRL, RL) are National Research Council (CNPq) research fellows.

References

[1] S. Nakamura and G. Fasol, *The blue laser diode* (Springer, Berlin, 1997).
 [2] S. J. Pearson, Ed., articles in *GaN and related materials*, in the Series Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices (Gordon and Breach, New York, 1997); S. N. Mohammad and H. Morkoç, *Prog. Quantum Electron.* **20**, 361 (1996); I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5393 (1997), and references therein.
 [3] Series of paper to be publishing based on: C. G. Rodrigues, Ph. D. thesis (Unicamp, Campinas, Sao Paulo, Brazil, 2000), and A. V. Andrade, Ph. D. thesis (ibid., 2001).
 [4] J. R. Fernandez, V. A. Chitta, E. Abramof, A. Ferreira da Silva, J. R. Leite, A. Tabata, D. J. As, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *MRS internet J. Nitride Semicond. Res.* **595**, W3-40 (2000).
 [5] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos, *Foundations of a nonequilibrium statistical ensemble formalism* (Kluwer Academic, Dordrecht, forthcoming); also a review at E-Print xxx.lanl.gov/cond-matter/9909160 (1999); and *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990); *ibid* **43**, 265 (1995); *J. Mod. Phys. B*, in press.
 [6] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Statistical foundations of irreversible thermodynamics* (Teubner Verlag, Leipzig,

2000); also *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **47**, 937 (1990); *Rivista del Nuovo Cimento*, in press.
 [7] L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Physica A* **168**, 789 (1990).
 [8] A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Phys. Stat. Sol. B* **173**, 487 (1992).
 [9] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *J. Transport Theor. Stat. Phys.*, in press.
 [10] C. G. Rodrigues, V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, "Hot plasma dynamics of III-Nitrides in electric field", future publication, and also first of Refs. [3].
 [11] Second of Refs. [3].
 [12] J. M. Ziman, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids* (Clarendon, Oxford, 1960).

Anexo B

Urbach's Tail in III-Nitrides Under an Electric Field

Urbach's tail in III-nitrides under an electric field

Clóves G. Rodrigues,^{1,2} Áurea R. Vasconcellos,² V. N. Freire,^{3*} and Roberto Luzzi²

¹*Departamento de Física,*

Universidade Católica de Goiás, Caixa Postal 86,

74605-010 Goiânia, Goiás, Brazil

²*Instituto de*

Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal

6165,

13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

³*Departamento de*

Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal

6030,

Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

(March 11, 2001)

Abstract

We consider electron-hole recombination in wide gap strong-polar semiconductors of the III-nitride family under high electric fields. The calculated low energy side of the luminescence spectrum displays the so-called Urbach's tail, which is characterized as resulting from the presence of side bands in the form of replicas of the main band, corresponding to recombination with accompanying emission of one, two, etc., LO phonons. The influence of the nonequilibrium macroscopic state of hot carriers and phonons on the luminescence spectrum is evidenced. Our results for a 45 kV/cm electric field

*Email: valder@fisica.ufc.br

intensity points to 50, 120, and 220 meV Urbach tail widths in, respectively, wurtzite InN, GaN, and AlN.

78.20.Bh;78.20.-e;71.55.Eq;72.20.Ht;72.10.-d

The III-nitride semiconductors are receiving particular attention nowadays as a consequence of the large technological interest associated with their applications in blue/ultraviolet light emitting diodes and diodes lasers [1]. In electronic devices [2], they work under the influence of very high electric fields (~ 100 kV/cm) [3]. Hence, the compound is driven to thermodynamic states far from equilibrium. Their main transport and optical properties are then strongly dependent on such nonequilibrium macrostates, and it is quite relevant to have a description of the latter and a knowledge of what is expected to be the behavior (properties) of the system in such conditions [4].

Recently, a nearly exponentially absorption tail in the exciton-line obeying an Urbach's rule was observed in wurtzite-GaN epilayers and explained as due to exciton-phonon interaction [5]. Also, in samples where the electron system is on the metallic side of Mott transition (*i.e.* behave as mobile carriers), an Urbach's tail showing peaks associated to phonon replicas was observed in the photoluminescence of a GaN film grown on a sapphire substrate [6]. The spectral Urbach's tail [7] consists of a nearly exponential side in the low energy region of the absorption and luminescence spectra extending inside the forbidden band gap below the bottom of the conduction band in the electron-hole recombination processes, or in the low frequency side of the exciton recombination line, depending on the carriers being or not, respectively, on the metallic side of Mott transition. It is the result of a superposition of effects corresponding to the presence of phonon-assisted side bands (of "hot" phonons in the treatment below) together with the influence of carriers' ("hot" carriers here) lifetime (due to scattering by phonons and impurities, as well as carrier-carrier collisions) and self-energy corrections [7–9].

We address here the study of the recombination spectrum of electrons and heavy-holes in III-nitrides subjected to electric fields, with particular attention to the low energy side of the spectrum which displays the so-called Urbach's tail. The optical response consisting of the luminescence spectrum of the "hot" carriers in III-nitrides is analyzed considering their nonequilibrium state, to which are driven by the effect of energy and momentum transfer from an electric field of intensity $\mathcal{F}$ applied in the x -direction. We characterize the Urbach's

tail as resulting from the superposition of photoluminescence side bands in the form of replicas of the main band, corresponding to recombination with accompanying emission of one, two, etc LO phonons.

For the description of the nonequilibrium state of n -doped III-nitride semiconductors under high electric fields, we resort to a nonlinear quantum transport theory [10,11]. According to the theory, the nonequilibrium macroscopic state of the system can be described in terms of a set of intensive nonequilibrium thermodynamic variables, which are the carriers' quasitemperature (or effective temperature) $T_c^*(t)$, quasi-chemical potentials $\mu_a^*(t)$ ($a = e$ for electrons, and h for heavy holes), the drift velocities $\mathbf{v}_a(t)$, and the quasitemperatures of the phonons $T_{LO}^*(t)$, $T_{TO}^*(t)$, $T_A^*(t)$ in longitudinal optical, transversal optical, and acoustic branches [4,12]. In the presence of the constant electric field, after a very rapid (picosecond scale) transient has elapsed, a steady state sets in, when then the basic thermodynamic variables become constant in time.

The dependence on $\mathcal{F}$ of the steady-state electron quasitemperature, electron drift velocity, and LO-phonon quasitemperature in InN, GaN, and AlN is depicted in Fig. 1(a-c). The A-phonons are only slightly warmed up because of the rapid heat diffusion to the reservoir at room temperature, and so is the case of the TO-phonons; the LO-phonons are the most warmed up (however less than 10% above room temperature) as a result of an intense Fröhlich interaction in these strong polar semiconductors. We also noticed that the LO-phonons were considered to be internally thermalized, disregarding possible differentiated distribution of populations in reciprocal space as a result of what can be termed as Fröhlich-Cherenkov effect [4]. Inspection of Fig. 1(b) tells us that there is an Ohmic region at low fields (see the straight lines), but nonlinearities become relevant at intermediate to high fields. Moreover, the curves in Fig. 1(a-c) end up at certain values of the electric field strength, when the excitation is not high enough for intervalley scattering (not included in our calculations where it was assumed a parabolic band at the zone center) becoming to influence the results.

Once it has been solved the question of characterization of the nonequilibrium thermo-

dynamic state of the system, we proceed to calculate the luminescence spectrum $I(\omega)$ in the presence of the electric field of intensity $\mathcal{F}$. The Hamiltonian consists of the energy of the carriers in the effective mass approximation, plus the energy of the phonons, the interaction of the carriers with the electromagnetic field and with the phonons, and the interaction of the carriers with the electric field. Since in polar semiconductors Fröhlich interaction is the leading term when compared with the deformation potential interaction, it is the only one we keep in the calculations. The polar interaction is modelled according to the proposal of Puff and Whitfield [13], which allows us to obtain closed analytical expressions in the calculations, consisting of an interaction Hamiltonian of the form

$$\hat{\mathcal{H}}_{C-LO} = -i\hbar\omega_0 \left[\alpha_e^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \alpha_h^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}}^\dagger h_{-\mathbf{k}} \right] (b_0 - b_0^\dagger), \quad (1)$$

where α_a ($\alpha = e$ for electrons, $\alpha = h$ for heavy-holes) are the polaron coupling constants (or Fröhlich coupling strengths), ω_0 the dispersionless LO phonons' frequency, and $c(c^\dagger)$, $h(h^\dagger)$ are the usual annihilation (creation) operators for electrons and holes, respectively, and $b(b^\dagger)$ those of the LO phonons. The carrier-radiation interaction is given by

$$\hat{\mathcal{H}}_{CR} = \sum_{\vec{k}} \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}_{vc}}{mc^2} c_{\mathbf{k}}^\dagger h_{-\mathbf{k}}^\dagger + H.c., \quad (2)$$

where $\mathbf{P}_{vc}$ is the matrix element of the linear momentum between zone center states in conduction and valence bands, and $\mathbf{A}$ is the amplitude of the radiation vector potential of the laser and recombination fields.

The nonequilibrium statistical operator $\rho_s(t, 0)$ is written in terms of an auxiliary one [10], which in this case is given by

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(t, 0) = \exp \{ & -\phi(t) - \beta_c(t) [\hat{\mathcal{H}}_c - \mu_e^*(t) \hat{N}_e - \mu_h^*(t) \hat{N}_h] \\ & + \beta_c(t) [\mathbf{v}_e(t) \cdot \hat{\mathbf{P}}_e + \mathbf{v}_h(t) \cdot \hat{\mathbf{P}}_h] - \beta_{LO}(t) \hat{\mathcal{H}}_{LO} \} , \end{aligned} \quad (3)$$

where $\beta_c(t) = 1/k_B T_c^*(t)$, $\beta_{LO}(t) = 1/k_B T_{LO}^*(t)$, that is, the reciprocal of the quasitemperatures of each subsystem, and we recall $\mu_a^*(t)$ are the quasi-chemical potentials, and $\mathbf{v}_a(t)$ the drift velocities in the presence of the electric field, which become time independent in the steady state we are going to analyze.

The luminescence spectrum is calculated in the form of the rate of emission of photons of the electromagnetic radiation resulting from electron-hole recombination [11]. This is done considering the carrier-radiation interaction once, but the carrier-LO phonon interaction, as given by Eq. (1), in all orders. This implies processes of direct recombination plus recombination accompanied with emission of one, two, etc., phonons. We recover the results of Refs. [9] and [14], however taking into account the presence of the constant electric field, finding in the steady state that

$$I(\omega) \sim \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\xi} e^{-\beta_{LO} n \hbar \omega_0 / 2} I_n(\xi) \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^e f_{\mathbf{k}}^h \delta(\hbar \omega - E_G - \varepsilon_{\mathbf{k}}^* + n \hbar \omega_0), \quad (4)$$

given in arbitrary units, where $I_n(\xi)$ is the modified Bessel function of index n , $\xi = \alpha_e \coth(\beta_{LO} \hbar \omega_0 / 2)$ after neglecting the coupling of LO phonons with holes, $\varepsilon_{\mathbf{k}}^* = \hbar^2 k^2 / 2m_x$ (m_x is the excitonic mass and we have neglected self-energy corrections), E_G is the energy gap. The population-like functions $f_{\mathbf{k}}^a = [\exp\{\beta_c(\varepsilon_{\mathbf{k}}^* - \mu_a^* - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_a)\} + 1]^{-1}$, and we recall that β_c , μ^* , $\mathbf{v}$, and β_{LO} in Eq. (4) are the thermodynamic variables which characterize the nonequilibrium steady state of the system, being dependent on the electric field intensity as shown in Fig. 1(a-c). The quasichemical potentials are determined by the density of carriers through the relation $n_a = V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^a$. In the usual experimental condition μ_a^* is negative and large, and the populations can be approximated by $f_{\mathbf{k}}^a = n_a (2^{1/3} \pi \hbar^2 \beta_c / m_a)^{3/2} \exp\{\beta_c \hbar^2 (\mathbf{k} - m_a \mathbf{v}_a)^2 / 2m_a\}$, which resembles a drifted Maxwell-Boltzmann distribution. Finally, it is important to remark that in the limit of null electric field, the quasitemperatures become field free, and we recover the well known results that satisfactorily agree with experiments (see, for example, Ref. [9] in the case of GaAs).

We proceed next to present numerical calculations particularized for n -doped III-Nitrides. In the case of GaN, Fig. 2 shows luminescence spectra for two values of the electric field intensity, namely 10 kV/cm and 80 kV/cm. Inspection of Fig. 1(a-c) tells us that they correspond to nonequilibrium states characterized, respectively, by $T_c^* \sim 325$ and 650 K, $v_e \sim 0.6 \times 10^7$ cm/s and 2.2×10^7 cm/s, $T_{LO} \sim 303$ and 315 K, for fixed $n_e = 10^{18}$ cm $^{-3}$. In the logarithmic scale of Fig. 2, the high frequency side of the spectrum is nearly a straight

line, whose angular coefficient determines the value of the carrier quasitemperature, and it is related to the so-called Roosbroeck-Schockley relation, as described elsewhere [4]. Our interest here is on the low frequency side of the spectrum, where is evident the presence of Urbach's tail (values smaller than 1 in the horizontal axis corresponds to the region of the forbidden energy gap).

This Urbach's tail is, as noticed, a result of the superposition of the LO-phonon-assisted side bands, *i.e.* replicas of the main band with the emission shown in Fig. 2 of one, two, three, and four LO phonons. As already noticed, the existence of phonon replicas in the low frequency side of the photoluminescence spectrum in wurtzite-GaN was observed recently [6], however in the absence of an electric field. The proeminence of the peaks in the side bands (see Fig. 2) results from neglecting the effects of the carrier's lifetime, mainly a consequence of carrier-carrier and carrier-phonon interactions, which would smooth out this part of the spectrum.

The regime at frequencies below the energy gap, where Urbach's tail is present, is shown in Fig. 3, with inclusion of six side bands. We have also roughly estimated the straight line (in this logarithmic scale) that would correspond to the empirical Urbach's rule [8], which we write in the formers g and C as derived from our calculations, for wurtzite AlN, GaN, and InN. The relevant quantity is g (a measure of the "width" of the Urbach's tail), which is the angular coefficient (tangent) of the lines in Fig. 3. According to Table I, the width of the tail (E_G/g) is in the range of 20 to 200 meV, which are the expected values in polar semiconductors [15]. It can be noticed that g becomes smaller with increasing values of the electric field intensity, what is to be expected once with stronger levels of excitation increases the quasitemperature (and then the population) of the LO phonons, and, mainly, carrier-LO phonon scattering is more efficient (more intense relaxation processes transferring the carrier's energy in excess of equilibrium to the LO phonons).

In summary, Urbach's rule – which is mainly a consequence of the carrier-LO phonon interaction in polar semiconductors and observed in the spectra reported in Ref. [6] for the case of GaN – is influenced by the presence of a constant electric field. The most notable

effects are an enlargement of the areas of the main side band with increasing electric field intensity, and a resulting increase of the penetration depth of the signal in the forbidden band gap. This is the result of the fact of the spectrum being strongly influenced by the nonequilibrium state of carriers and LO phonons, *i.e.* the presence of “hot” carriers and phonons. The luminescence spectrum in this case (or any optical spectrum) allows to characterize the nonequilibrium mechanical-statistical state of the system in the functioning conditions of the electronic devices. Hence, comparison with experiment is fundamental to validate the theory, and then realization of experiments of these kind – to our knowledge unavailable at present – would be highly desirable.

The authors would like to acknowledge partial financial support received from the São Paulo State Research Agency (FAPESP), the Brazilian National Research Council (CNPq), the Funding Agency of the Ceará State (FUNCAP), and the Brazilian Ministry of Planning through FINEP. ARV, VNF, and RL are CNPq Research Fellows.

REFERENCES

- [1] S. J. Pearson, Ed., articles in *GaN and Related Materials*, in the Series Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices (Gordon and Breach, New York, 1997); S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997); S. N. Mohammad and H. Morkoç, Prog. Quantum Electron. **20**, 361 (1996); I. Akasaki and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997), and references therein.
- [2] M. S. Shur and M. A. Khan, Mater. Res. Bull. **22**, 44 (1997); Q. Chen, J. W. Yang, R. Gaska, M. A. Khan, M. S. Shur, G. J. Sullivan, A. L. Sailor, J. A. Higgins, A. T. Ping, and I. Adesida, IEEE Electron Device Lett. **19**, 44 (1998); J. C. Carrano, T. Li, C. J. Eiting, R. D. Dupuis, and J. C. Campbell, J. Electron Mater. **28**, 325 (1999); J. C. Carrano, T. Li, D. L. Brown, P. A. Grudowski, C. J. Eiting, R. D. Dupuis, and J. C. Campbell, Appl. Phys. Lett. **73**, 2405 (1998).
- [3] M. Wraback, H. Shen, J. C. Carrano, T. Li, J. C. Campbell, M. J. Schuman, and I. T. Ferguson, Appl. Phys. Lett. **76**, 1155 (2000); C. G. Rodrigues, V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Appl. Phys. Lett. **76**, 1893 (2000); Brian E. Foutz, S. K. O'Leary, M. S. Shur, and L. F. Eastman, J. Appl. Phys. **85**, 7727 (1999); and references therein.
- [4] C. G. Rodrigues, Ph.D. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil, 2001 (unpublished).
- [5] S. Chichibu, T. Mizutani, T. Shioda, H. Nakanishi, T. Deguchi, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **70**, 3440 (1997).
- [6] F. Binet, J. Y. Duboz, J. Off, and F. Scholz, Phys. Rev. B **60**, 4715 (1999).
- [7] F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953); H. W. Martienssen, J. Phys. Chem. Solids **2**, 257 (1957).
- [8] J. D. Dow and D. Redfield, Phys. Rev. B **5**, 594 (1972); G. D. Cody, T. Tiedje, B.

Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. **47**, 1480 (1981).

[9] J. G. Ramos and R. Luzzi, Solid State Commun. **14**, 1275 (1974).

[10] R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, Fortscr. Phys/Prog. Phys. **38**, 887 (1990); R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, URV: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9909160>, and *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics* (Teubner, Leipzig, 2000).

[11] L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Physica A **168**, 789 (1990).

[12] V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Phys. Rev. B **39**, 13264 (1989).

[13] R. Puff and G. D. Whitfield, in *Polarons and Excitons*, C. G. Koper and G. D. Whitfield, Eds., p. 184 *et seq.* (Plenum, New York, 1963).

[14] B. Bosacchi and J. E. Robinson, Solid State Commun. **10**, 797 (1972).

[15] A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Phys. Status Solidi (b) **173**, 417 (1992).

TABLES

TABLE I. Parameters in Urbach's rule for III-Nitrides.

$\mathcal{F}$ (kV/cm)	Parameter	GaN	AlN	InN
10	C	5.5×10^{-6}	8.2×10^{-7}	3.9×10^{-7}
10	g	135.1	231.0	70.8
45	C	3.8×10^{-6}	2.3×10^{-6}	2.5×10^{-5}
45	g	121.1	218.3	50.3
80	C	1.2×10^{-4}	7.4×10^{-6}	—
80	g	106.4	204.9	—

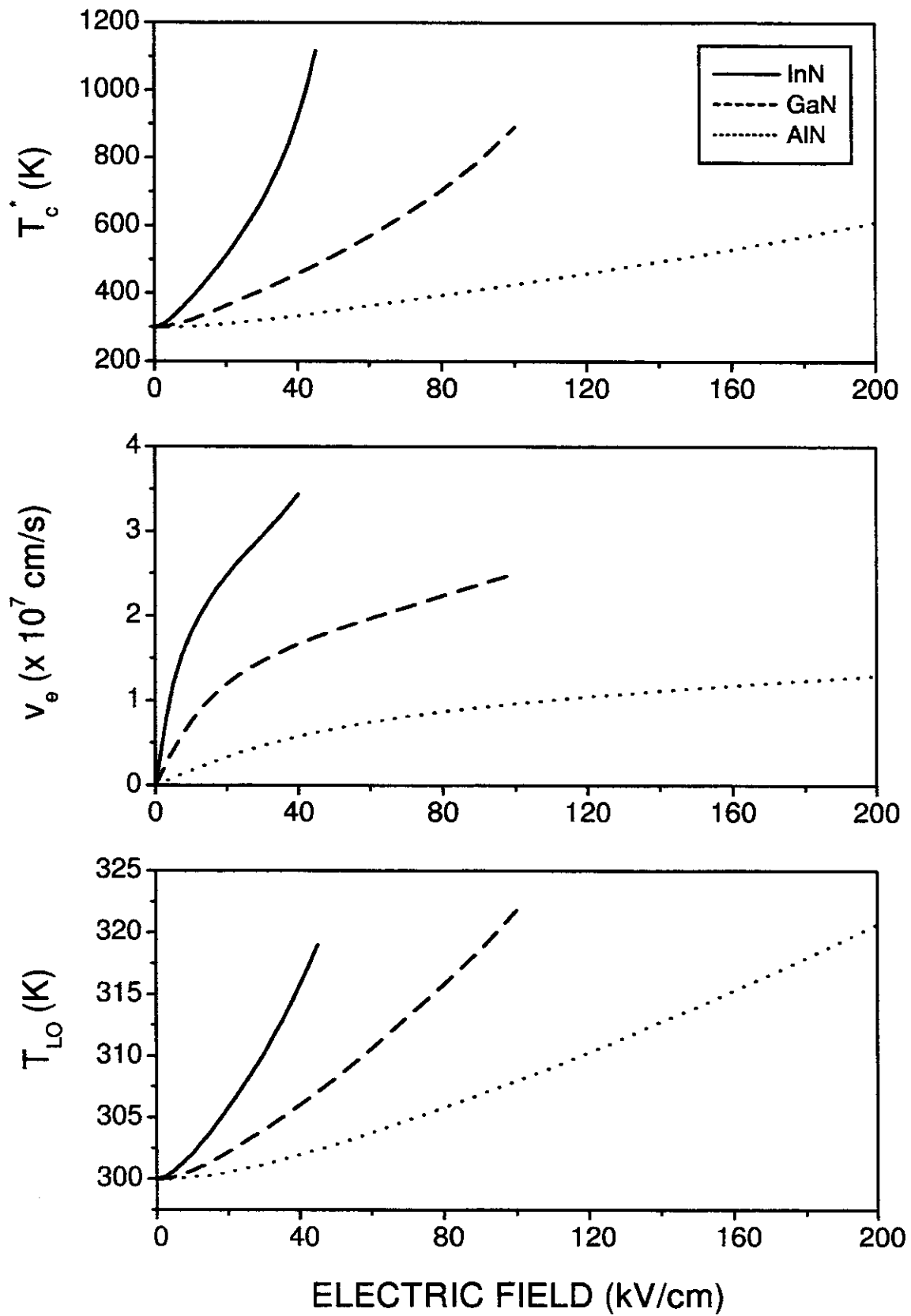
FIGURES

FIG. 1. The steady-state values of (a) the electron quasitemperature, (b) the electron drift velocity, and (c) the *LO*-phonon quasitemperature for *n*-doped wurtzite InN (solid), GaN (dashed), and AlN (dotted). The electron density is $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and the bath temperature is $T_0 = 300 \text{ K}$.

FIG. 2. The luminescence spectra of wurtzite GaN under electric fields of 10 kV/cm (dashed) and 80 kV/cm (solid). Same n and T_0 as in caption to Fig. 1; the intensity in the ordinate is in arbitrary units, and the same normalization was used for both lines.

FIG. 3. The low energy side of the luminescence spectra of wurtzite GaN under electric fields of 10 kV/cm (dashed) and 80 kV/cm (solid). Same n and T_0 as in caption to Fig. 1.

Fig. 1



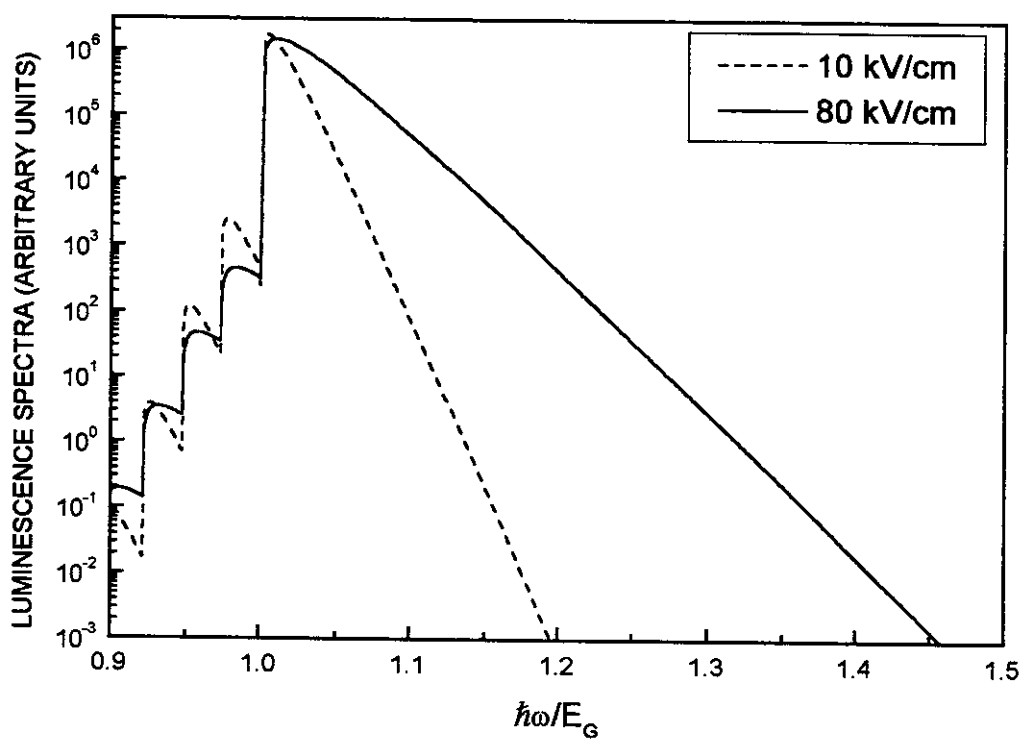


Fig. 2

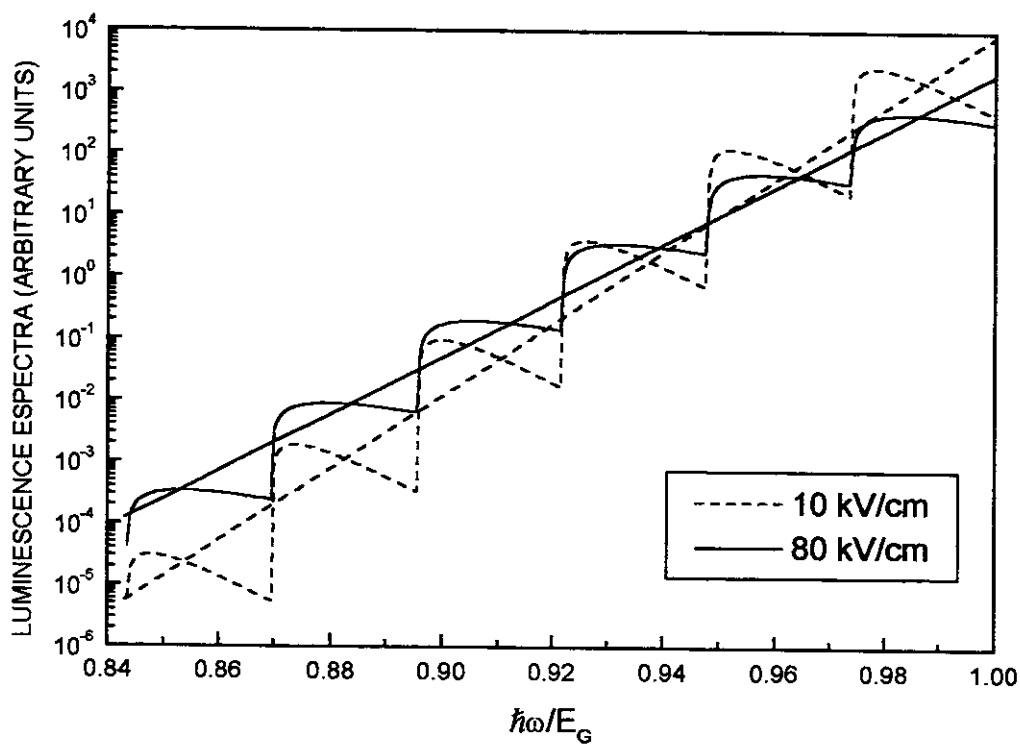


Fig. 3

Anexo 9

An Electric-Field Dependent Generalized Roosbroecke-Shockley Relation: an Application to GaN

An Electric-Field Dependent Generalized Roosbroeck-Shockley Relation: An Application to GaN

Áurea R. Vasconcellos¹, Clóves G. Rodrigues², Valder N. Freire³, Roberto Luzzi¹

¹*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,
13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil,*

²*Núcleo de Pesquisa em Física, Departamento de Física,
Universidade Católica de Goiás, 74605-010, Goiânia, Goiás, Brazil*

³*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará,
60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil*

(December 7, 2000)

Abstract

The absorption coefficient and luminescence spectrum of semiconductors in the presence of intermediate to high electric fields are derived. They depend on the nonequilibrium macroscopic state of the system, characterized by a quasitemperature, quasichemical potentials, and drift velocity of the carriers. In terms of these nonequilibrium thermodynamic variables is obtained a generalized electric field-dependent Roosbroeck-Shockley-like relation. An application for GaN is performed showing the usefulness of the relation.

Semiconductors are usually working in devices under the action of electric fields, of moderate to high intensities, and thence is necessary to analyze their optical properties in such conditions. We call the attention to the fact that then they are in far-from-equilibrium states, and consequently it is required to resort to appropriate statistical mechanical and thermodynamical formalisms. Quite convenient ones are a nonequilibrium ensemble formalism in the form of the Nonequilibrium Statistical Operator Method (MaxEnt-NESOM for short [2-3]) and Informational Statistical Thermodynamics (IST) [4]. We consider here *the absorption coefficient and the luminescence spectrum in the steady-state in far-from-equilibrium conditions created by the electric field*. Particularly we analyze the higher frequencies part of the spectrum and derive a generalization of Roosbroeck- Shockley relation [5] in nonequilibrium conditions dependent on the intensity F of the electric field. The analysis, in the same conditions, of the lower frequencies part of the spectrum and derivation of a generalized Urbach's rule [6] will be the object of a future communication.

Resorting to MaxEnt-NESOM we can obtain on the one hand the characterization of the nonequilibrium macrostate (or nonequilibrium thermodynamic state) of the system; this has been described elsewhere [7]. We simply recall that such macrostate is characterized by the mean energy, the density, and the linear momentum of electrons and holes. Alternatively, and more conveniently, are introduced the intensive nonequilibrium thermodynamic variables (Lagrange multipliers in the variational approach in MaxEnt-NESOM) which are the so-called carriers' quasitemperature, T_c^* , and quasichemical potentials μ_a^* and drift velocities, v_a (with $a = e$ for electrons and h for holes), with the quasitemperature being the same for both because of the internal thermalization - however in nonequilibrium conditions - produced by the action of Coulomb interaction [7,8].

On the other hand, we obtain an absorption coefficient, $\alpha(\omega)$, defined as the rate in time of photons of frequency ω absorbed by the system, which we call $dN/dt|_{Abs}$. This quantity is equal to the rate of production of electron-hole pairs created in one-photon absorption processes, and we derive its equation of evolution in MaxEnt-NESOM nonlinear quantum kinetic theory [2,3,9]. In the so-called second order approximation in relaxation theory [9,10],

it follows that

$$\alpha(\omega) \equiv \left[\frac{dN}{dt} \right]_{Abs} = \lambda(\omega) \sum_{\vec{k}} [1 - f_{\vec{k}}^e - f_{\vec{k}}^h] \delta\left(\frac{\hbar k^2}{2m_x} + E_G - \hbar\omega\right), \quad (1)$$

where we have used the effective mass approximation, m_x is the excitonic reduced mass ($m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$), E_G is the energy gap, λ is a quantity proportional to the square-modulus of the carriers-radiation field interaction and then being inversely proportional to the frequency, say C/ω . Moreover, in steady state conditions it is found that

$$f_{\vec{k}}^a = Tr\{c_{\vec{k},a}^\dagger c_{\vec{k},a} \bar{\rho}\} = [\exp\{\beta_c [\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_a)^2 / 2m_a\} + 1]^{-1}, \quad (2)$$

which has the form of a shifted (because of the presence of the electric field) distribution of the Fermi-Dirac type what can be expected as a result of the already mentioned internal thermalization of the carriers. Here $\bar{\rho}$ is the auxiliary statistical operator in MaxEnt-NESOM [2,3] in this case, and $\beta_c = 1/k_B T_c^*$ and $\hbar \mathbf{k}_a = m_a \mathbf{v}_a$.

Moreover, the luminescence spectrum is given by the rate of electron-hole pair recombination with production of a photon of frequency ω , namely

$$I(\omega) \equiv \left[\frac{dN}{dt} \right]_{Recomb} = \lambda(\omega) \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^e f_{\mathbf{k}}^h \delta\left(\frac{\hbar k^2}{2m_x} + E_G - \hbar\omega\right), \quad (3)$$

and it can be noticed that both expressions given by Eqs. (1) and (3) are formally equivalent to those in equilibrium conditions. The difference consists in that the nonequilibrium distributions of Eq. (2) (which are dependent on the nonequilibrium quasitemperature, quasichemical potentials, and drift velocities) enter in place of the distributions in equilibrium, and this is so, we stress, because of the internal Coulomb-driven thermalization of the carriers (such thermalization, we recall, occurs in a femtosecond-time scale).

We can simplify these results and obtain analytic expressions by noticing that in the usual experimental conditions (not too high density of carriers and the quasitemperatures above room temperature), the exponential in Eq. (2) is much larger than 1, and this distribution becomes one which resembles a drifted and nonequilibrium Maxwell-Boltzmann-like distribution. After some algebra we obtain that

$$\alpha(\omega) = C_\alpha^{(\omega)} \frac{\sqrt{\bar{\omega}} - 1}{\bar{\omega}} (1 - \mathcal{F}_e - \mathcal{F}_h) , \quad (4)$$

$$I(\omega) = C_I^{(\omega)} \frac{\sqrt{\bar{\omega}} - 1}{\bar{\omega}} z^3 \exp\{-z(\bar{\omega} - 1) - x_e - x_h\} \frac{\sinh \Theta_I(z)}{\Theta_I(z)} , \quad (5)$$

where $C_\alpha^{(\omega)}$ and $C_I^{(\omega)}$ are quantities inversely proportional to the frequency; moreover $\bar{\omega} = \hbar\omega/E_G$; $z = \beta_c E_G$; and

$$\mathcal{F}_a = \frac{4\hbar^3 \sqrt{2n_a}}{(\pi m_a / \beta_c)^{3/2}} \exp\{x_a - \beta_c m_x \hbar \Omega / m_a\} \frac{\sinh \Theta(x_a)}{\Theta(x_a)} , \quad (6)$$

$$\Theta(x_a) = 2(\beta_c x_a \hbar \Omega)^{1/2} ; \quad x_a = \frac{1}{2} \beta_c m_a v_a^2 = \frac{1}{2} \frac{m_a v_a^2}{k_B T_c^*} , \quad (7)$$

$$\Theta_I(z) = 2z(\bar{\omega} - 1) \left[\frac{m_x x_e}{m_e} + \frac{m_x x_h}{m_h} - \left(\frac{m_x^2}{m_e m_h} x_e x_h \right)^{1/2} \right]^{1/2} , \quad (8)$$

with n_a being the density of the a -type carriers, and $\hbar\Omega = \hbar\omega - E_G$.

The quantity x is typically smaller than 1 for electrons and much smaller than 1 for holes, that is, the kinetic energy associated to the drift generated by the electric field is smaller than the thermal energy. Hence, in Eqs. (4) and (5) we can proceed to make a series expansion in x , up to first order and retaining only the contribution in x_e . After some simple algebra it follows that

$$\alpha(\omega) \simeq \lambda(\omega) \left[f_0^e(\Omega) f_0^h(\Omega) \exp\{\beta_c(\hbar\Omega - \mu_e^* - \mu_h^*)\} \rho_x(\Omega) + \Delta\alpha(\omega) \right] , \quad (9)$$

$$I(\omega) \simeq \lambda(\omega) \left[f_0^e(\Omega) f_0^h(\Omega) \rho_x(\Omega) + \Delta I(\omega) \right] , \quad (10)$$

where

$$f_0^a(\Omega) = A_a \exp\{\beta_c \hbar \Omega\} = \exp\{\beta_c(\hbar\Omega - \mu_a^*)\} , \quad (11)$$

with $A_a = n_a (2^{1/3} \pi \hbar^2 \beta_c / m_a)^{3/2}$ and

$$\rho_x(\Omega) = \sum_{\vec{k}} \delta(\hbar\Omega - \frac{\hbar k^2}{2m_x}) \quad (12)$$

is the joint density of states, and

$$\Delta\alpha(\omega) = x_e[1 - (2m_x/3m_e)\beta_c\hbar\Omega]f_0^e(\Omega)\rho_x(\Omega) , \quad (13)$$

$$\Delta I(\omega) = -x_e[1 - (2m_x/3m_e)\beta_c\hbar\Omega]f_0^e(\Omega)f_0^h(\Omega)\rho_x(\Omega) . \quad (14)$$

The ratio of both quantities, or generalized Roosbroeck-Shockley relation, is then

$$\Lambda_{RS} = \frac{I(\omega)}{\alpha(\omega)} = \Lambda_{RS}^0 + \Delta_{RS}(\omega) , \quad (15)$$

where

$$\Lambda_{RS}^0 = \frac{I_0(\omega)}{\alpha_0(\omega)} = \exp\{-\beta_c(\hbar\Omega - \mu_e^* - \mu_h^*)\} , \quad (16)$$

and

$$\Delta_{RS}(\omega) \simeq \frac{I_0(\omega)}{\alpha_0(\omega)} \left[\frac{\Delta I(\omega)}{I_0(\omega)} - \frac{\Delta\alpha(\omega)}{\alpha_0(\omega)} \right] ; \quad (17)$$

and in these expressions $I_0(\omega)$ and $\alpha_0(\omega)$ are the values of I and α of Eqs. (4) and (5) after taking $x_a = 0$, with then the influence of the electric field being present only in T_c^* . Taking into account that

$$\frac{\Delta I(\omega)}{\Delta\alpha(\omega)} \simeq -f_0^h(\Omega) , \quad (18)$$

we can write Eq. (15) as

$$\frac{I(\omega)}{\alpha(\omega)} \simeq \frac{I_0(\omega)}{\alpha_0(\omega)} \left\{ 1 + \frac{\Delta\alpha(\omega)}{\alpha_0(\omega)} \left[f_0^h(\Omega) \exp\{\beta_c(\hbar\Omega - \mu_e^* - \mu_h^*)\} + 1 \right] \right\} . \quad (19)$$

It can be noticed that in the absence of the electric field (and then $x_a = 0$) the quantity $\Delta_{RS}(\omega)$ is null, β_c becomes the reciprocal of the temperature in equilibrium, and then the original form of Roosbroeck-Shockley relation is recovered. In the presence of the electric field, Eq. (19) is composed of the contribution Λ_{RS}^0 similar to the relation in equilibrium except for T_c^* entering in place of the temperature in equilibrium, plus another contribution depending on both T_c^* and x_e .

We consider now the specific case of GaN of the n -doped type with $n_e^0 = 10^{18} \text{cm}^{-3}$, initially at room temperature but submitted to an electric field F . The equations of evolution for energy and linear momentum are presented and solved elsewhere [11], equations which provide us the values of the quasitemperature and drift velocities (and hence x_a) in the steady state and for different values of the electric field intensity. In Fig. 1 is shown the dependence of the quasitemperature and drift velocities with the electric field strength.

Figure 2 shows the logarithm of the Roosbroeck-Shockley relation for several values of the electric field intensity. We can see that the curves are near straight lines: this is a consequence of the predominance of the term $\Lambda_{RS}^0 = I_0/\alpha_0$, whose logarithm *vs.* ω is a straight line with angular coefficient $-\hbar/k_B T_c^*$. A small deviation is due to the contribution Δ_{RS} containing x_e and then due to the presence of, besides the quasitemperature, the drift velocity. In Fig. 3 are drawn both Λ_{RS} and Λ_{RS}^0 for a couple of values of the electric field intensity, while in Fig. 4 it is shown the percentual contribution of Δ_{RS} of Eq. (17) in Eq. (15).

Hence we can say that within a small deviation the tangent in the near straight lines of Fig. 3 provides a measurement of the carriers' quasitemperature, that is

$$k_B T_c^*(F) = \hbar \left| \frac{d}{d\omega} \ln \Lambda_{RS}(\omega, F) \right|^{-1}. \quad (20)$$

Evidently, as Fig. 2 shows, the negative angular coefficient decreases in modulus (which appears in Eq. (20)) with increasing electric field strength, in accordance with the fact that the carrier quasitemperature increases with F , as shown in Fig. 1, resulting from the complete solution of the equations describing the evolution of the macroscopic state of the system as described in [11]. This quasitemperature can be experimentally measured as shown in Ref. [12], but where the experiment was performed in the absence of the electric field.

In conclusion we can say that optical experiments allow for the study of the nonequilibrium macroscopic state of doped semiconductores like III-Nitrides in the condition of being driven away from equilibrium by the action of electric fields, what leads to a nonequilibrium

thermodynamic state characterized by the quasitemperature $T_c^*(F)$, drift velocities $v_a(F)$, and quasichemical potentials $\mu_a^*(F)$.

REFERENCES

- [1] E. g. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Berlin 1997; S. N. Mohammad and H. Morkoç, Prog. Quantum Electron. **20**, 362 (1996); I. Akasaki and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997); S. J. Pearton, *GaN and Related Materials*, Gordon & Breach, Amsterdam 1997.
- [2] D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Consultants Bureau, New York, 1974).
- [3] R. Luzzi and A. R. Vasconcellos, Fortschr. Phys/Prog. Phys. , **38**, 887 (1990); R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos, *Foundations of a Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism* (Kluwer Academic, Dordrecht, forthcoming); see also e-Print: <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-matt/9909160>
- [4] L. S. Garcia-Colin, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, J. Non-Equilib. Thermodyn. **19**, 24 (1994); R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos, Fortschr. Phys/Prog. Phys. **47**, 401, (1999); *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics* (Teubner, Leipzig, in press).
- [5] W. van Roosbroeck and W. Shockley, Phys. Rev. **94**, 1558 (1954); see also G. Lasher and F. Stern, Phys. Rev. A **133**, 533 (1964).
- [6] F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [7] See for example A. C. Algarte, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Phys. Stat. Sol. (b), **173**, 487 (1992).
- [8] A. R. Vasconcellos, A. C. Algarte, and R. Luzzi, Physica A, **166**, 517 (1990); T. Amand and J. Collet, J. Phys. Chem. Sol. **46**, 1053 (1985); A. Elci, M. O. Scully, A. L. Smirl, and J. C. Matter, Phys. Rev. B **16**, 191 (1977).
- [9] L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, Physica A **168** , 789 (1990).

- [10] J. R. Madureira, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, and L. Lauck, Phys. Rev. E **57**, 3637 (1998).
- [11] C. G. Rodrigues, Doctoral Thesis (UNICAMP, Campinas, 2000), and forthcoming articles.
- [12] F. Binet, J. Y. Duboz, J. Off, and F. Scholz, Phys. Rev. B **60**, 4715 (1999).

FIGURES

FIG. 1. The carrier quasitemperature and electron drift velocity as a function of the electric field strength in GaN.

FIG. 2. A generalized Roosbroeck-Shockley relation Λ_{RS} for different values of the electric field strength in GaN with $n_e^0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$: a) 10 kV/cm , b) 20 kV/cm , c) 40 kV/cm , d) 60 kV/cm , e) 80 kV/cm , f) 100 kV/cm .

FIG. 3. A comparison of the generalized Roosbroeck-Shockley relation with the one corresponding to neglect the influence of the drift velocity.

FIG. 4. Percentual modification introduced in the generalized Roosbroeck-Shockley relation by the influence of the drift velocity: a) 100 kV/cm , b) 80 kV/cm , c) 60 kV/cm , d) 40 kV/cm , e) 20 kV/cm , f) 10 kV/cm .

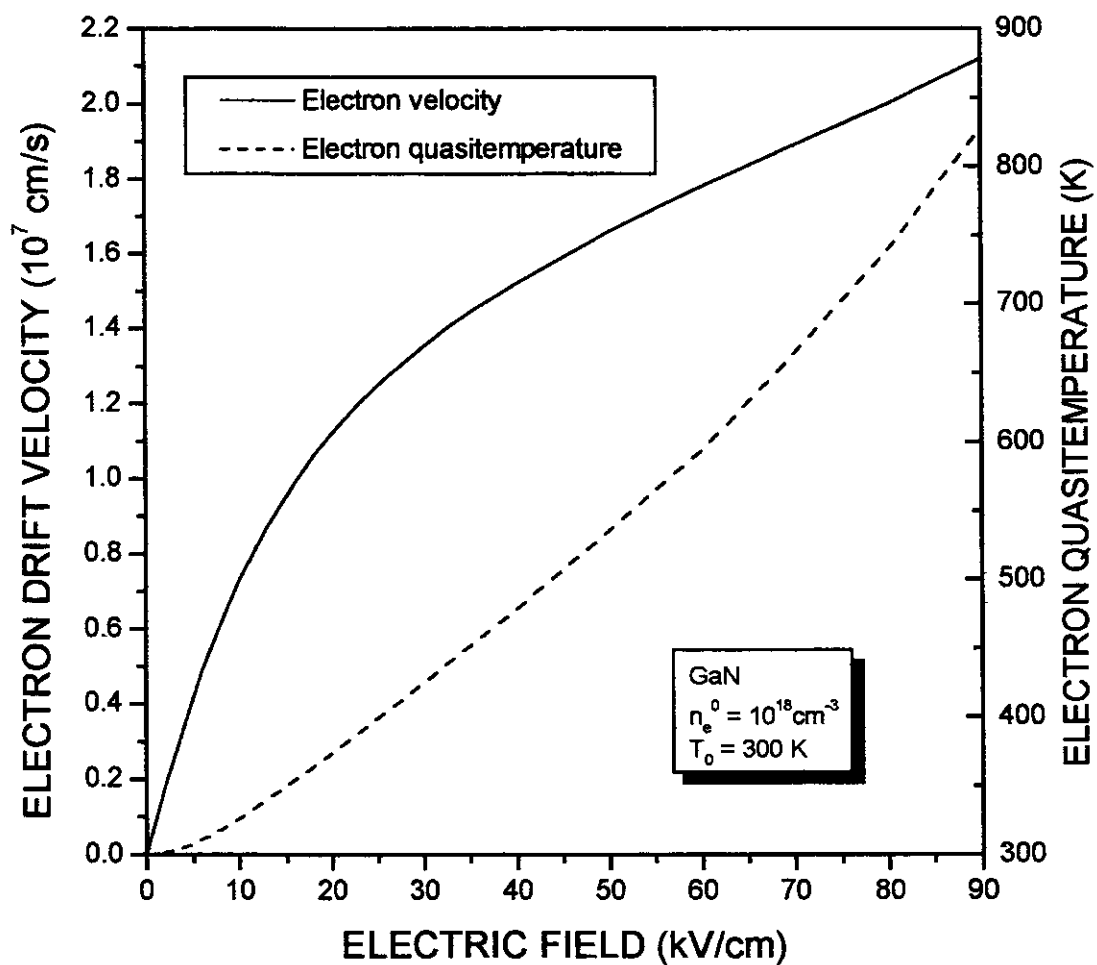


FIG. 1

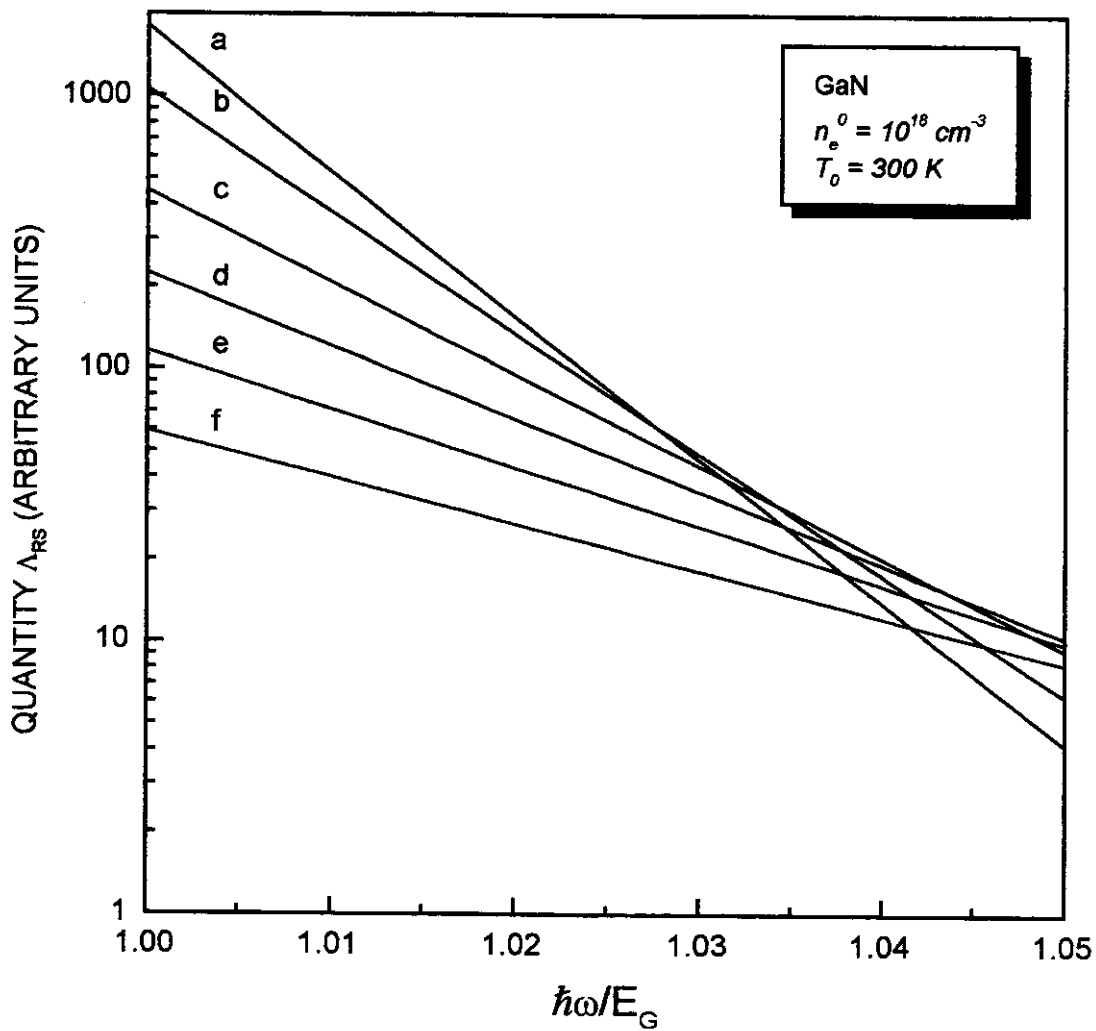


FIG. 2

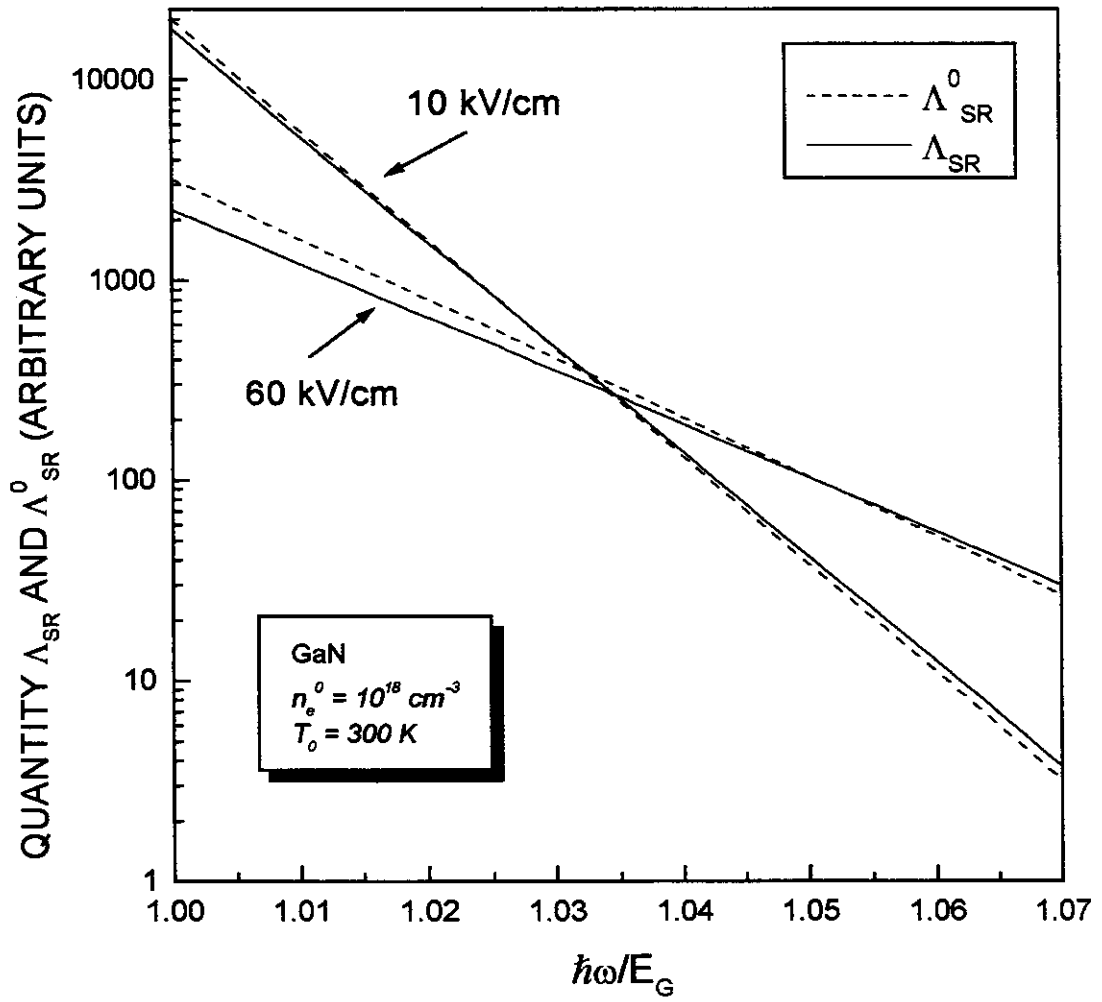


FIG. 3

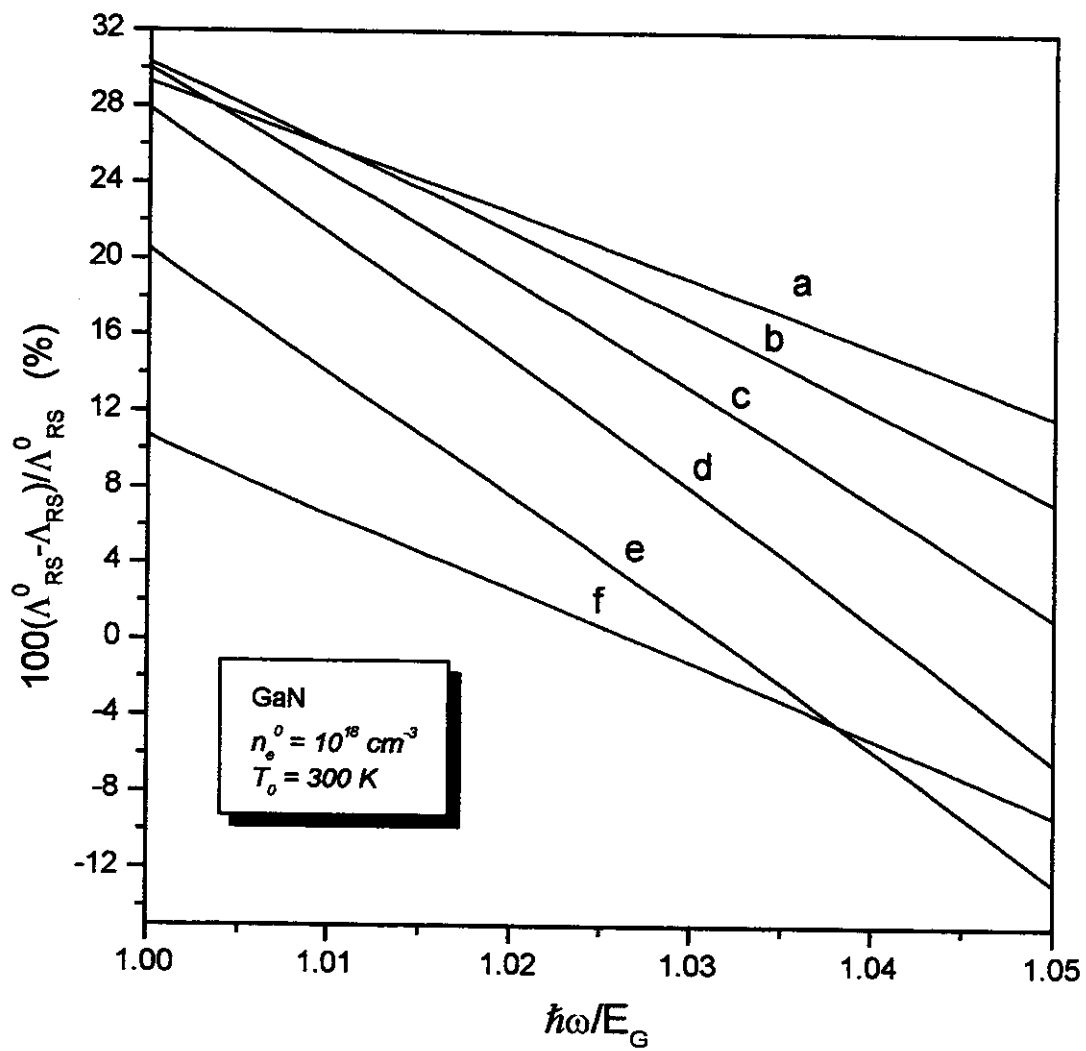


FIG. 4