

ESTUDO DE FENÔMENOS ULTRA-RÁPIDOS

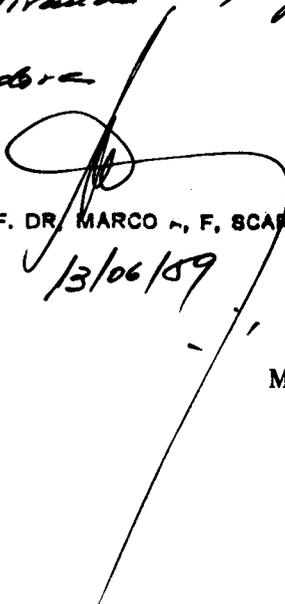
por

RUBENS DA SILVA MIRANDA

Orientadores: Prof. Dr. Marco Antônio Fiori Scarparo
Prof. Dr. Carlos Henrique Brito Cruz

*Este exemplar corresponde à redação
final da tese defendida pelo aluno
Rubens da Silva Miranda e, aprovada
pela comissão julgadora.*

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


PROF. DR. MARCO A. F. SCARPARO

13/06/89

Março de 1989

CLASSIF.
AUTOR
V. SX
TOMBO EM 10929

M

| | | |
|---------------------|----------|----|
| I. FÍSICA - UNICAMP | | |
| n.º classif. | +UNICAMP | |
| n.º autor | M673E | |
| ed. | v. | SX |
| n.º tombo | ID1751 | |

p/d
02/10/82

15.02.82

EM 000304857

**Este trabalho contou com o apoio financeiro do
CNPq, FINEP, FAP/UNICAMP e FAPESP.**

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Marco Antônio Fiori Scarparo (orientador - IFGW)

Dr. Carlos Henrique Brito Cruz (orientador - IFGW)

Dr. Spero Penha Morato (IPEN)

Dr. Walter Margulis (PUC-RJ)

Dr. Fernando Alvarez (IFGW)

Dr. Alvin Kiel (IFGW)

Dr. Ivan Emílio Chamboleyron (IFGW)

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Scarparo, pela confiança no meu trabalho, incentivo e amizade.

Ao prof. Brito Cruz pelas idéias, paciência, amizade e por tudo que me ensinou.

À Márcia e ao Franklin, por terem me ajudado, com incontáveis horas de trabalho conjunto, a tornar-me um “pump-probista”.

À Valéria, Miriam , Tsuda e ao Mané, por estarem sempre dispostos a me ajudar.

À Gloria, pela ajuda e incentivo na fase inicial deste trabalho.

Aos professores Lenz , Kiel e Fragnito, pelas valiosas discussões e troca de idéias.

Ao Celso e ao Zé, pelos serviços técnicos.

Ao Armando, Ivan e Zé Raimundo da FEE, pela assessoria em processamento de textos.

À Helga, pela ajuda na redação desta tese e pelo apoio nos momentos difíceis.

RESUMO

No presente trabalho, o processo de geração de pulsos laser ultra-curtos em uma cavidade do tipo "colliding pulse mode-locked" foi estudado. Um modelo foi desenvolvido para explicar como uma varredura de frequência é gerada no pulso durante a propagação deste em um absorvedor saturável. Utilizando-se este laser, o tempo de termalização de portadores quentes em um filme de CdSe eletrodepositado foi medido através da técnica de excitação e prova. O tempo medido variou de 300 fs a 1.5 ps para uma correspondente variação da densidade de portadores injetados de $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ a $4.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Para explicar os dados experimentais, um modelo foi proposto. Esse modelo inclui os efeitos de "screening" da interação coulombiana e de alargamento da linha de distribuição espectral dos elétrons, que aumenta com a taxa de espalhamento portador-portador.

ABSTRACT

In this work the process of ultrashort light pulses generation from a colliding pulse mode-locked laser was studied. A model was developed which explains how a frequency sweep is generated in the pulse on propagation through the saturable absorber. Using this laser, the hot carrier thermalization time in a electrodeposited CdSe film was measured in a pump and probe experiment as well. This time was found to vary from 300 fs to 1.5 ps as the density of injected carriers increased from $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ to $4.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. To describe our data a model was proposed. This model includes screening of the Coulomb interaction and line broadening of the spectral distribution of electrons which increases with the carrier-carrier scattering rate.

Conteúdo

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE | 5 |
| 2.1 | Introdução | 5 |
| 2.2 | Princípio de Funcionamento do Laser CPM | 5 |
| 2.3 | Auto-modulação de Fase | 9 |
| 2.4 | AMF em um Laser CPM | 10 |
| 3 | MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS | 16 |
| 3.1 | Introdução | 16 |
| 3.2 | O LASER CPM | 17 |
| 3.3 | Técnica de “Excitação e Prova” | 22 |
| 3.4 | Medida da Relaxação Vibracional em Nile Blue | 26 |
| 3.5 | Medida de Relaxação em CdSe | 28 |
| 4 | RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES | 35 |
| 4.1 | Introdução | 35 |
| 4.2 | Estudo de Relaxação em Semicondutores Polares | 38 |
| 4.3 | Discussão Sobre a Validade do Modelo | 51 |
| 4.4 | Artefato Coerente | 56 |
| 5 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 60 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 62 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Diagrama de um laser CPM. Os elementos da cavidade são um meio amplificador e um absorvedor, ambos saturáveis. Estão também presentes os efeitos de dispersão, auto-modulação de fase e filtragem espectral. | 6 |
| 2.2 | Perfil temporal das grandezas envolvidas na compressão. Em (a) a intensidade do pulso, em (b) o ganho do amplificador, em (c) a absorção saturável e em (d) o ganho líquido. | 8 |
| 2.3 | Deslocamento instantâneo da frequência ao longo do pulso causado pela saturação do absorvedor (linha tracejada-pontilhada) e pelo índice não linear do solvente (linha tracejada). O deslocamento resultante é mostrado pela linha cheia. O perfil do pulso de entrada é mostrado para referência (linha duplamente pontilhada-tracejada). A energia do pulso é 1.0 nJ e a duração do pulso é 50 fs. | 13 |
| 2.4 | Deslocamento instantâneo da frequência ao longo do pulso causado pela saturação do absorvedor (linha tracejada-pontilhada) e pelo índice não linear do solvente (linha tracejada). O deslocamento resultante é mostrado pela linha cheia. O perfil do pulso de entrada é mostrado para referência (linha duplamente pontilhada-tracejada). A energia do pulso é 15.0 nJ e a duração do pulso é 50 fs. | 14 |
| 2.5 | Coefficiente do chirp no pico do pulso em função da duração do pulso para quatro valores diferente de energia do pulso. | 14 |
| 3.1 | Esquema do laser CPM. A cavidade pode ser representada pelos seguintes elementos: ganho saturável, absorvedor saturável, elemento dispersivo, elemento onde ocorre a auto-modulação de fase e filtro espectral. | 18 |
| 3.2 | Sistema de prismas utilizado para controlar a dispersão. | 21 |
| 3.3 | Duração do pulso após a passagem pelos prismas externos em função da do comprimento de vidro. | 22 |
| 3.4 | Montagem do sistema de autocorrelação. | 23 |
| 3.5 | Autocorrelação do pulso. | 24 |

LIST OF FIGURES

| | | |
|------|---|----|
| 3.6 | Montagem para medir tempos de relaxação através da técnica de excitação e prova. | 25 |
| 3.7 | Relaxação em corante. Esquema da excitação ótica. | 27 |
| 3.8 | Relaxação em corante. Sistema de quatro níveis correspondente. | 28 |
| 3.9 | Relaxação do corante Nile Blue. | 29 |
| 3.10 | Variação da transmitância para uma densidade de portadores de $7.52 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ | 30 |
| 3.11 | Variação da transmitância para uma densidade de portadores de $7.52 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. O sinal foi filtrado numericamente. | 31 |
| 3.12 | Variação da transmitância para uma densidade de portadores de $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. O sinal foi filtrado numericamente. | 33 |
| 3.13 | Dependência do tempo de decaimento com a densidade de portadores injetados. | 34 |
| | | |
| 4.1 | Esquema da relaxação intra-banda em semicondutores. (a) injeção de elétrons na banda de condução por excitação ótica. (b) probabilidade de ocupação dos estados na banda de condução imediatamente após a excitação. (c) probabilidade após um tempo suficiente para os elétrons serem espalhados do estado inicial. (d) probabilidade para tempos longos (distribuição térmica). | 36 |
| 4.2 | Taxa de emissão (a) e absorção (b) de fônons para o semicondutor CdSe. | 40 |
| 4.3 | Evolução da distribuição dos elétrons na banda de condução em direção ao equilíbrio, calculada para uma densidade de portadores de $7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. A origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. | 44 |
| 4.4 | Evolução da população do nível de energia 0.2 eV, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. | 45 |
| 4.5 | Evolução da população do nível de energia 0.252 eV, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. | 46 |
| 4.6 | Evolução da população do nível de energia 0.044 eV, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. | 46 |
| 4.7 | Evolução da distribuição dos elétrons na banda de condução em direção ao equilíbrio, calculada para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. A origem do tempo corresponde pico do pulso de bombeio. | 48 |
| 4.8 | Evolução da população do nível de energia 0.2 eV, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. | 49 |

LIST OF FIGURES

| | | |
|------|---|----|
| 4.9 | Evolução da população do nível de energia 0.252 eV, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. | 49 |
| 4.10 | Evolução da população do nível de energia 0.044 eV, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. | 50 |
| 4.11 | Perfil de variação da absorção, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. A origem no tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. . . | 51 |
| 4.12 | Perfil de variação da absorção, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. A origem no tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio. . . | 52 |
| 4.13 | Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. As cruces representam os tempos calculados sem screening, enquanto os quadrados representam os tempos com screening. | 53 |
| 4.14 | Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. As cruces representam os pontos experimentais, enquanto os quadrados os calculados pelo modelo. . | 54 |
| 4.15 | Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. | 55 |
| 4.16 | Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. | 56 |
| 4.17 | Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. | 57 |
| 4.18 | Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. | 58 |
| 4.19 | Interação coerente entre o pulso de bombeio e o pulso de prova. A interferência entre os dois pulsos resulta em uma modulação espacial da população de excitação. Esta modulação tem o efeito de uma grade de difração que espalha parte do pulso de bombeio na direção do pulso de prova, resultando no artefato coerente. | 59 |

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do laser conhecido por “colliding pulse mode-locked” (CPM) [1] fez com que pulsos com duração temporal de dezenas de femtosegundos fossem disponíveis para aplicações no estudo de propriedades de materiais. A partir de então, foram abertas possibilidades para estudos de fenômenos ultra-rápidos nesta escala de tempo. Atualmente, entende-se por fenômenos ultra-rápidos eventos que ocorrem em tempos da ordem ou menores que 1 ps.

Relaxação intra-banda de elétrons excitados opticamente em materiais semicondutores polares é um exemplo de fenômeno ultra-rápido. Devido à forte interação entre os elétrons e fônons longitudinais óticos neste tipo de material e ao espalhamento elétron-elétron, a termalização da distribuição dos elétrons ocorre em tempos da ordem de 10 fs a 10^3 fs, dependendo do material e da densidade de portadores injetados. O estudo de relaxação em materiais semicondutores de portadores injetados fora do equilíbrio é de relevância, tanto do ponto de vista acadêmico, como para aplicações tecnológicas. Dispositivos rápidos de microeletrônica têm sido desenvolvidos utilizando GaAs. Propriedades óticas e de transporte deste material estão sendo conhecidas, a partir de medidas com resolução temporal de femtosegundos, utilizando pulsos laser ultra-curtos.

Por outro lado, até o presente momento, não existe teoria apropriada para tratar, de uma forma geral, sistemas fortemente afastados do equilíbrio. Para que os modelos propostos possam ser testados, é necessário que sistemas longe do equilíbrio possam ser preparados e que a evolução destes sistemas, em direção ao equilíbrio, possa ser acompanhada.

Um pulso laser com duração de femtosegundos, ao ser absorvido por uma amostra semicondutora, injeta elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência, em torno dos estados cujas energias correspondem à diferença entre a energia do fóton e a do gap do semicondutor. Os outros estados longe da ressonância não são populados pela excitação. Temos, então, um genuíno exemplo de um sistema fortemente afastado do equilíbrio, pois, no equilíbrio térmico, todos os estados têm a mesma probabilidade de estar ocupados.

Um outro pulso ultra-curto pode ser usado para observar o processo de termalização. À medida que um sistema evolui para o equilíbrio, as propriedades óticas deste, por exemplo, a absorção, vão se alterando. A absorção pelo material de um pulso laser ultra-curto, que alcança o meio com um atraso em relação ao pulso de excitação, fornece informação de quanto este sistema evoluiu da distribuição inicial. Este é o princípio da técnica conhecida por “excitação e prova”. Variantes desta técnica permitem estudar processos de relaxação ultra-rápidos em semicondutores, corantes orgânicos, reações químicas, sistemas biológicos, superfícies, enfim, qualquer sistema que interaja com um pulso ótico. Quanto mais curta for a duração do pulso, maior a resolução temporal da medida.

Diversos progressos têm sido obtidos nos últimos anos, tanto em relação à geração de pulsos laser ultra-curtos, quanto em relação à aplicação destes no estudo da dinâmica de sistemas excitados. Sistemas amplificadores permitem, por exemplo, aumentando a energia dos pulsos laser ultra-curtos, obter maior eficiência nos efeitos não lineares utilizados para compressão e alargamento espectral. Pulsos laser com duração de 6 fs foram recentemente anunciados [2]. Pulsos de prova, com largura espectral aumentada pela técnica de geração de contínuo [3], permitem a realização de experiências de espectroscopia resolvida no tempo, através de medidas de “hole burning” transientes no espectro de absorção [4].

O esforço atual no estudo da geração de pulsos laser ultra-curtos está, em grande parte, concentrado no objetivo de se conseguir maior liberdade de sintonia. Uma grande limitação nos estudos de relaxação ultra-rápida é que muitos materiais têm ressonância longe da frequência do laser CPM. Outros tipos de laser e processos de mistura de frequências podem resultar em pulsos com duração temporal comparável ao do laser CPM tendo, porém, espectros centrados em outras frequências.

Quanto ao estudo de termalização de portadores injetados longe do equilíbrio, a grande maioria dos trabalhos com resolução temporal de fentosegundos foram realizados em GaAs ou materiais correlacionados, como GaAlAs e superredes de GaAs/GaAlAs. Kash e colaboradores, através da observação da dependência temporal do espectro Raman espontâneo, mediram o tempo médio de espalhamento elétron-fônon LO em GaAs como sendo 168 fs [5]. Taylor e colaboradores [6] mediram o tempo de decaimento da saturação da absorção em GaAs e GaAlAs, pela técnica de “equal pulse correlation”, e não observaram uma forte dependência deste tempo com a densidade de portadores. Resultados opostos foram obtidos por Brito Cruz e colaboradores [7] e Lin e colaboradores [8], onde foi observado um decréscimo do tempo de relaxação com a densidade. Ainda hoje não está clara a razão da diferença entre estes resultados.

Becker e colaboradores [9], através de medidas de “photon echo”, determinaram o tempo de defasamento para diversos valores de densidades de portadores injetados em GaAs. O conhecimento do tempo de defasamento é de grande importância, pois permite que se façam hipóteses menos fictícias para o alargamento da linha de absorção devido a colisão entre os

portadores.

Apesar da existência de uma massa de dados experimentais relativamente grande sobre relaxação ultra-rápida em semicondutores, o entendimento dos diversos processos que contribuem para esta relaxação está muito longe de ser razoável, mesmo para o caso do GaAs. Parte da razão desta falta de entendimento pode ser atribuída ao fato de que apenas recentemente pulsos laser ultra-curtos são disponíveis. Um certo tempo é necessário, portanto, para que estes resultados motivem o desenvolvimento de teorias mais consistentes.

O fato do esforço ter se concentrado em GaAs pode ter colaborado para esta situação. O GaAs tem uma estrutura de banda relativamente complexa, com vales subsidiários para onde os elétrons na banda de condução podem ser espalhados. Aliado a isto, elétrons frios também são injetados, originados da banda "split off". Isto faz que diversos canais de relaxação contribuam para o decaimento observado, o que torna a interpretação das medidas mais difícil.

O nosso trabalho está dividido em duas partes. Na primeira, estudamos o processo de geração de pulsos laser ultra-curtos a partir de uma cavidade do tipo CPM. O interesse deste estudo, além da natural curiosidade em entender os diversos efeitos não lineares que resultam na compressão do pulso, vem do fato de o entendimento do mecanismo de compressão é um passo geralmente necessário para aprimorá-lo, conseguindo com isso pulsos mais curtos e estáveis.

Na segunda parte, estudamos a aplicação destes pulsos em medidas de relaxação ultra-rápida em semicondutores. Testamos a nossa montagem experimental medindo o tempo de relaxação vibracional do Nile Blue, um corante orgânico cujas propriedades são relativamente bem conhecidas. Medimos o tempo de decaimento de elétrons quentes em uma amostra de CdSe. Apesar do CdSe ter uma estrutura de banda mais simples, o que o torna interessante para este tipo de estudo, nenhuma medida de relaxação de portadores tinha sido realizada neste material, até então, com resolução temporal de fentosegundos. A ausência de um modelo satisfatório para a descrição das nossas medidas nos motivou a desenvolver um modelo fenomenológico, no qual incorporamos os efeitos que acreditamos serem os responsáveis pelo decaimento observado.

Esta dissertação foi organizada da maneira descrita a seguir. No segundo capítulo, descrevemos os mecanismos de compressão em uma cavidade tipo CPM. Discutimos o efeito não linear conhecido por auto-modulação de fase, que ocorre devido à alta intensidade do pulso dentro da cavidade. Discutimos também como o alargamento espectral, que resulta do efeito de auto-modulação de fase, pode ser aproveitado, através do controle da dispersão, para encurtar e estabilizar ainda mais os pulsos gerados por um laser CPM.

O capítulo 3 é dedicado aos detalhes experimentais do nosso trabalho. Descrevemos o laser CPM do nosso laboratório, a montagem para medir a duração do pulso, utilizando a técnica de autocorrelação, e a montagem para medir tempos de relaxação em amostras de

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

matéria condensada, através da técnica de excitação e prova. Em seguida, descrevemos e discutimos as medidas do tempo de relaxação no Nile Blue e CdSe.

No capítulo 4 discutimos aspectos gerais sobre a interpretação dos resultados experimentais de medidas de relaxação ultra-rápida em semicondutores polares e descrevemos o modelo por nós desenvolvido para interpretar os dados experimentais obtidos na nossa medida em CdSe.

Finalmente, no quinto capítulo, discutimos as conclusões do nosso trabalho e as perspectivas em torno das diversas questões que ainda se encontram abertas.

Capítulo 2

LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

2.1 Introdução

Pulsos laser ultra-curtos podem ser obtidos a partir de diversas técnicas. Dentre estas, a conhecida por “colliding pulse mode-locking” (CPM) é, até o presente momento, a que possibilitou a geração dos pulsos mais curtos. Um esquema da cavidade de um laser CPM pode ser visto na figura 2.1. Controlando a dispersão dentro da cavidade, pulsos com duração de 27 fs podem ser obtidos [10]. Amplificando e comprimindo o pulso fora da cavidade, uma duração de 6 fs foi recentemente anunciada [2].

Neste capítulo, em 2.2, descrevemos o princípio de funcionamento do laser “colliding pulse mode-locked”, ferramenta básica desta tese. A seguir, analisamos o efeito não linear conhecido por auto-modulação de fase (AMF), que ocorre no absorvedor saturável, devido à alta intensidade do pulso laser neste elemento. A importância da AMF vem do fato de que esta impõe ao pulso uma varredura de frequência, que resulta no alargamento do seu espectro de potência. Este excesso de espectro deve ser utilizado, se pulsos com duração menor que 100 fs forem desejados. O efeito de AMF está discutido em 2.3. A importância da AMF nos motivou a desenvolver um modelo que permitisse estimar, dada uma certa condição experimental, a varredura de frequência adquirida pelo pulso a cada volta na cavidade de um laser CPM. Este modelo está descrito em 2.4.

2.2 Princípio de Funcionamento do Laser CPM

Para que um pulso possa ter duração curta, é necessário que sua energia esteja distribuída nas suas componentes de frequência, de tal forma que a largura do espectro de potência, $\Delta\omega$,

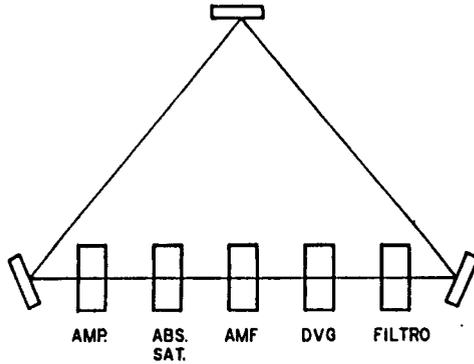


Figura 2.1: Diagrama de um laser CPM. Os elementos da cavidade são um meio amplificador e um absorvedor, ambos saturáveis. Estão também presentes os efeitos de dispersão, auto-modulação de fase e filtragem espectral.

tenha um valor mínimo que satisfaça a desigualdade

$$\Delta\omega \geq \frac{K}{\Delta t} \quad (2.1)$$

onde Δt é a largura temporal do pulso e K uma constante da ordem de 1.

Esta condição não é, porém, suficiente. Se as diversas componentes de frequência oscilassem com fase completamente aleatória entre si, no domínio do tempo a energia estaria distribuída também aleatoriamente, correspondendo a um ruído com espectro limitado. Para que o pulso se forme, é necessário forçar as diversas componentes de frequência a oscilarem correlacionadas no tempo. No caso ideal, onde as componentes de frequência oscilam todas em fase entre si, a igualdade na equação (2.1) se verifica. Neste caso, o pulso tem a duração mínima permitida pela largura espectral, sendo por isso chamado de pulso limitado por transformada.

O princípio da técnica “mode-locking” é introduzir um elemento dentro da cavidade do laser, que faça com que o regime no qual um número relativamente grande de modos longitudinais oscilando em fase entre si, seja o mais favorável energeticamente. Isto é obtido inserindo-se dentro da cavidade um elemento que “chaveie” as perdas, com uma repetição

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

correspondente ao tempo de trânsito na cavidade. Quanto menor a duração da janela deste chaveamento, mais modos estarão acoplados.

No caso do laser CPM, o “mode-locking” é dito passivo, pois a própria saturação de um meio absorvedor, no caso um jato do corante iodato de dietiloxadicarbocianina (DODCI) dissolvido em etileno glicol, juntamente com a saturação do meio amplificador, um jato do corante rodamina 590 no mesmo solvente, encarregam-se de modular a amplitude do pulso.

O processo de compressão do laser CPM está descrito na figura 2.2. Na figura 2.2.a, está o perfil temporal do pulso. Na figura 2.2.b, vemos a amplificação em função do tempo. Podemos notar que perto da metade do pulso tem energia para saturar o amplificador. Isto significa que a cauda do pulso não será amplificada. Na figura 2.2.c, temos a saturação do absorvedor. Podemos ver que a energia da frente do pulso satura o absorvedor. Neste caso, o pico e a cauda do pulso passam pelo absorvedor sem sofrer modulação. A modulação efetiva que o pulso sofre depois de propagar uma volta na cavidade está representada na figura 2.2.d.

O processo de compressão descrito acima resultaria em um pulso de duração nula. Está faltando, portanto, algum efeito que resulte em um limite inferior para a duração do pulso. Este efeito é a dependência do ganho do amplificador e da perda no absorvedor saturável com a frequência, que está relacionada com o perfil do espectro de absorção e o da emissão estimulada dos corantes.

Podemos simplificar a análise do laser CPM, assumindo que é possível representar a dependência do ganho efetivo com a frequência por um filtro passa-banda, centrado na frequência de ganho máximo.

À medida que o pulso vai encurtando, seu espectro de potência vai alargando, conforme a equação (2.1). No regime estacionário, tanto o perfil temporal como o espectro de potência do pulso, não devem se alterar. O alargamento do pulso, devido à filtragem das frequências afastadas da frequência central, deve corresponder à compressão resultante da modulação descrita na figura 2.2.d.

A descrição discutida acima ainda não está completa. O caso real não corresponde a um “mode-locking” ideal, que resultaria em um pulso limitado por transformada. Temos que considerar dois efeitos importantes, para pulsos com duração menor que 100 fs. A largura espectral, para pulsos com duração desta ordem, é suficientemente grande para que seja necessário controlar o efeito de dispersão. Este efeito resulta no fato de que, ao se propagar em um meio, cada componente de frequência sofre um atraso diferente. A dispersão pode acarretar uma deformação do perfil temporal do pulso e, caso não seja controlada, limita a duração mínima que pode ser obtida, a partir do laser CPM.

Outro efeito que deve ser considerado é o da auto-modulação de fase (AMF). Devido à alta intensidade que o pulso adquire ao ser focalizado no absorvedor saturável, o índice de refração tem uma componente não linear. Como resultado, o meio responde para cada valor de intensidade com um diferente caminho ótico. A fase sofre, então, uma modulação,

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

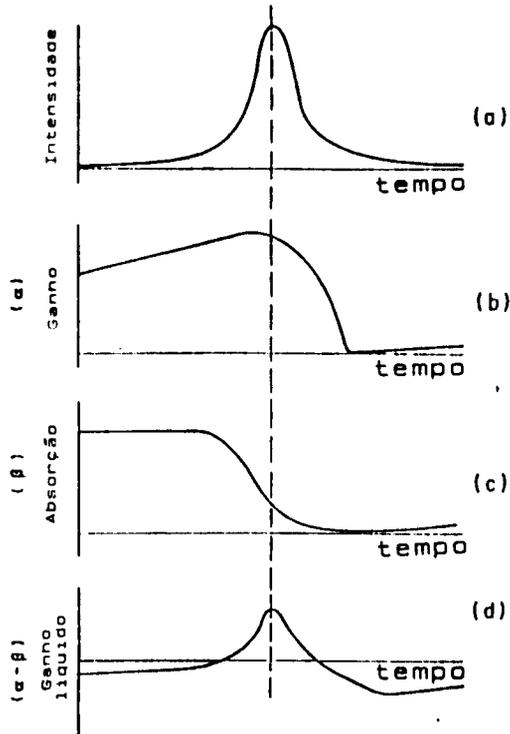


Figura 2.2: Perfil temporal das grandezas envolvidas na compressão. Em (a) a intensidade do pulso, em (b) o ganho do amplificador, em (c) a absorção saturável e em (d) o ganho líquido.

resultando no que é conhecido por varredura de frequência (“chirp”). A importância deste efeito deve-se ao fato de que um pulso, ao sofrer o efeito de AMF, tem seu espectro alargado. Este excesso de espectro pode ser utilizado para comprimir ainda mais este pulso, controlando a dispersão dentro da cavidade [10]. A seguir, discutiremos o efeito da AMF. O controle da dispersão, dentro de uma cavidade do laser CPM, está descrito no capítulo 3.

2.3 Auto-modulação de Fase

Como dito anteriormente, o efeito de AMF é importante porque pode ser utilizado para encurtar o pulso. Isto pode ser visto da seguinte maneira. Um pulso limitado por transformada, ao sofrer AMF, adquire uma varredura de frequência, ou seja, uma parte das componentes de frequência fica atrasada ou adiantada em relação à portadora. Fazendo com que o pulso passe por um meio dispersivo que imponha um atraso maior para as frequências que estão adiantadas e um atraso menor para as que estão atrasadas, diminuímos a largura temporal.

No absorvedor saturável, o índice de refração não linear tem duas componentes. A primeira tem origem na saturação do corante. Populando o primeiro nível excitado do corante pela absorção do pulso laser, alteramos as propriedades óticas de um modo geral, incluindo aí o índice de refração. Como o tempo de vida do primeiro estado excitado do DODCI é da ordem de várias centenas de picosegundos [11], muito maior do que a duração do pulso, toda a energia absorvida pelo corante contribue para a variação do índice de refração. Esta contribuição depende, então, da densidade de energia do pulso, desaparecendo depois que o pulso satura a absorção. A expressão correspondente é [12]

$$n_R = \frac{\pi}{2}(\omega_0 - \omega) \frac{c}{\omega_0} \alpha g(\omega) \quad (2.2)$$

onde $g(\omega)$ representa o perfil da linha de absorção, assumida lorentziana, conforme

$$g(\omega) = 2 \left\{ \pi \Delta\omega \left[1 + \frac{4(\omega_0 - \omega)^2}{\Delta\omega^2} \right] \right\}^{-1} \quad (2.3)$$

ω_0 é a frequência central, $\Delta\omega$ é a largura FWHM e c é a velocidade da luz. Aqui α representa o coeficiente de absorção, que tem a dependência no tempo segundo

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{-\int_{-\infty}^t I(\Theta) d(\Theta)}{E_s} \right] \quad (2.4)$$

onde E_s é a densidade de energia de saturação e α_0 é o coeficiente de absorção não saturado.

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

Não consideramos aqui efeitos de interação coerente entre o pulso e o meio. O tempo de memória de fase é menor do que 20 fs [13] e, portanto, nossa análise deve ser revista para pulsos com duração menor do que este valor. Segundo Rudolph e Wilhelmi [14] a inclusão de efeitos coerentes resultaria no decréscimo do “chirp” devido ao absorvedor.

A segunda contribuição ao índice de refração não linear provém do efeito Kerr. Quando o pulso interage com o solvente (ao contrário do corante, esta interação é não ressonante), as moléculas e a distribuição eletrônica tendem a alinhar-se com o campo elétrico, na direção em que este está polarizado. O aumento da densidade ótica resulta no aumento do índice de refração nesta direção. A alta viscosidade do etileno glicol faz com que o tempo de rotação das moléculas seja demasiadamente grande, de forma que estas não contribuem na escala de tempo de nosso interesse. A resposta dos elétrons é suficientemente rápida para contribuir no índice de refração e, por isso, o efeito é conhecido por efeito Kerr rápido. A expressão para esta contribuição ao índice de refração é

$$n_s = n_2 I \quad (2.5)$$

onde n_2 é o coeficiente não linear.

2.4 AMF em um Laser CPM

Embora o uso da AMF para melhorar o desempenho do laser CPM já tivesse fornecido resultados animadores [10], havia uma certa confusão na literatura sobre qual era a contribuição dominante para a varredura de frequência. Isto porque, enquanto um grupo anunciava resultados que indicavam que a varredura de frequência era positiva (“up-chirp”) [15,16], estudos de outro grupo indicavam que a varredura de frequência era negativa (“down-chirp”) [17]. A nossa contribuição para a questão foi, desenvolvendo um modelo para caracterizar o “chirp” em função de parâmetros como a duração e a energia do pulso, identificar, para uma dada condição experimental, as contribuições relevantes da AMF.

A fase correspondente ao atraso devido à propagação no absorvedor saturável é o produto do vetor de onda pelo comprimento do caminho ótico, resultando em

$$\Phi(t) = \frac{-n_2 \omega l}{c} I(t) - G(\omega) \frac{\omega l}{c} \alpha(t) \quad (2.6)$$

onde $G(\omega)$ é

$$G(\omega) = \frac{\pi}{2} (\omega_0 - \omega) \frac{c}{\omega_0} g(\omega)$$

e l é o comprimento de propagação no absorvedor saturável.

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

Não incluiremos no nosso modelo efeitos devido à modulação da amplitude de $I(t)$, pois esta tem valores típicos em torno de 3%. Da mesma forma não incluiremos o efeito dispersivo resultante da dependência com a frequência da contribuição ressonante. Esta contribuição é da ordem de 0.01% [12].

A frequência que corresponde à fase descrita pela equação 2.6 pode ser escrita como

$$\omega = \omega_0 + \delta\omega \quad (2.7)$$

onde $\delta\omega$ é o desvio de frequência,

$$\delta\omega = \frac{d\Phi}{dt}$$

que resulta em

$$\delta\omega = \frac{-n_2 \omega l}{c} \frac{dI}{dt} - G(\omega) \frac{\omega l}{c} \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (2.8)$$

Assumimos para o pulso uma forma gaussiana. Desta maneira simplificamos a álgebra e as conclusões não diferem substancialmente se outra forma for assumida. É comum assumir-se na literatura uma forma do tipo secante hiperbólica ao quadrado para o perfil do pulso.

A intensidade $I(t)$ para um perfil gaussiano é

$$I(t) = I_0 \exp \left[-(4 \ln 2) \frac{t^2}{\tau^2} \right] \quad (2.9)$$

correspondendo a uma largura FWHM τ e energia $E_0 = 1.06 I_0 \tau$. Para o pulso descrito pela equação acima, temos

$$\delta\omega = \frac{2\pi l}{\lambda} \left\{ \frac{5.23 n_2 E_0}{\tau^3} t \exp \left[-(4 \ln 2) \frac{t^2}{\tau^2} \right] + \frac{.94 \alpha_0 E_0}{E_s \tau} G(\omega) \exp \left[-(4 \ln 2) \frac{t^2}{\tau^2} - \frac{E_t}{E_s} \right] \right\} \quad (2.10)$$

onde

$$E_t = \int_{-\infty}^t I(\Theta) d\Theta$$

Os parâmetros utilizados encontram-se na tabela 2.1. O valor da energia de saturação foi multiplicado por 1/3 para compensar o efeito de colisão entre os dois pulsos contrapropagantes no absorvedor saturável [18].

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

Tabela 2.1. Valores das grandezas usadas no cálculo do desvio de frequência.

| | |
|---|---|
| comprimento de onda do laser | $\lambda = 610\text{nm}$ |
| índice não linear do etileno glicol | $n_2 = 3 \times 10^{-16}\text{cm}^2/\text{W}$ |
| espessura do jato do absorvedor saturável | $l = 50 \mu\text{m}$ |
| frequência central da absorção do DODCI | $\omega_0 = 3.25 \times 10^{15} \text{rad/s}$ |
| largura FWHM da linha de absorção | $\Delta\omega = 0.22 \times 10^{15} \text{rad/s}$ |
| absorção não saturada no centro da linha | $\alpha_0 = 0.4$ |
| densidade de energia de saturação do DODCI | $E_s = 0.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ |
| raio do feixe no jato do absorvedor saturável | $r = 5\mu\text{m}$ |

Na figura 2.3 mostramos o desvio de frequência instantâneo para um pulso de 50 fs e energia de 1nJ e na figura 2.4, para um pulso de mesma duração e energia de 15 nJ. Os valores correspondentes para o parâmetro de saturação $\gamma = \frac{E_0}{E_s}$ são 2.55 e 38.1, respectivamente.

Podemos ver que, com o aumento do parâmetro de saturação, o “chirp” na parte central do pulso, que corresponde à parte de maior energia, passa de negativo a positivo. Isto pode ser entendido da seguinte maneira. A contribuição do efeito Kerr é proporcional à derivada da intensidade. Para um perfil simétrico, esta contribuição resulta em uma varredura positiva praticamente linear no centro do pulso, independentemente da energia e da duração deste. A contribuição do corante, que depende da integral da intensidade (densidade de energia dividida pela densidade de energia de saturação), tende a contribuir perto do centro do pulso apenas quando a energia é um pouco maior do que a energia de saturação, resultando em uma varredura de frequência negativa. Para valores altos do parâmetro de saturação, a fração da frente do pulso, que já tem energia suficiente para saturar a absorção, diminui. Embora o índice não linear aumente com a energia, este praticamente não varia perto do centro do pulso, não contribuindo assim, para a varredura de frequência.

A dependência das duas contribuições com a duração e a energia do pulso pode ser melhor visualizada através da figura 2.5, onde o “chirp” é mostrado em função da duração do pulso para diversos valores de energia. Podemos ver que para pequenos valores de duração do pulso, o “chirp” tende a ser positivo, exceto para valores muito baixos de energia (da ordem de 1 nJ). Isto pode ser entendido através da equação 2.10. A contribuição do solvente aumenta com τ^{-3} , enquanto a do corante é proporcional a τ^{-1} .

O modelo descrito acima permitiu o entendimento da discrepância que existia na literatura. O “chirp” tende a ser positivo para durações menores que 70 fs e energias maiores que 10 nJ. O grupo que anunciava o “chirp” positivo tem o seu laser trabalhando com pulsos mais curtos e com maiores energias [15,16]. As condições de trabalho deste laser são bem

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

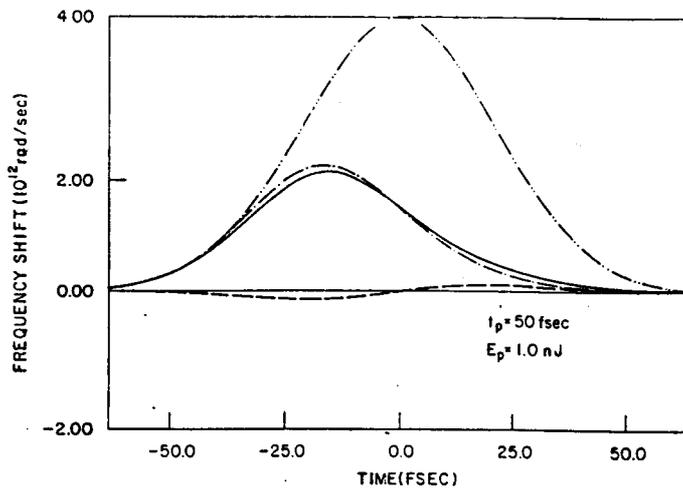


Figura 2.3: Deslocamento instantâneo da frequência ao longo do pulso causado pela saturação do absorvedor (linha tracejada-pontilhada) e pelo índice não linear do solvente (linha tracejada). O deslocamento resultante é mostrado pela linha cheia. O perfil do pulso de entrada é mostrado para referência (linha duplamente pontilhada-tracejada). A energia do pulso é 1.0 nJ e a duração do pulso é 50 fs.

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

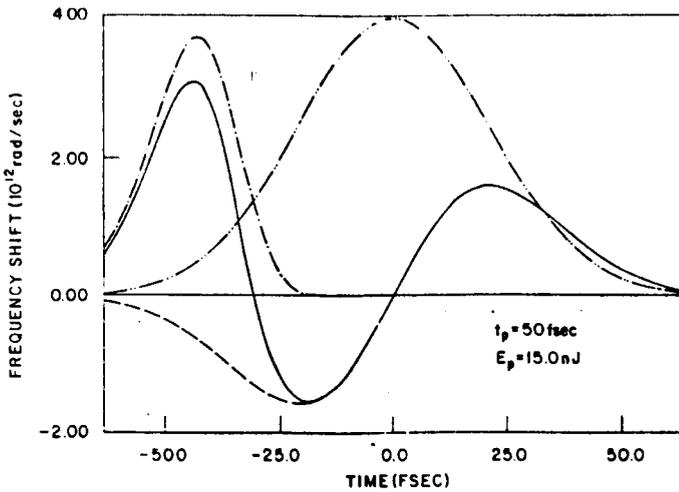


Figura 2.4: Deslocamento instantâneo da frequência ao longo do pulso causado pela saturação do absorvedor (linha tracejada-pontilhada) e pelo índice não linear do solvente (linha tracejada). O deslocamento resultante é mostrado pela linha cheia. O perfil do pulso de entrada é mostrado para referência (linha duplamente pontilhada-tracejada). A energia do pulso é 15.0 nJ e a duração do pulso é 50 fs.

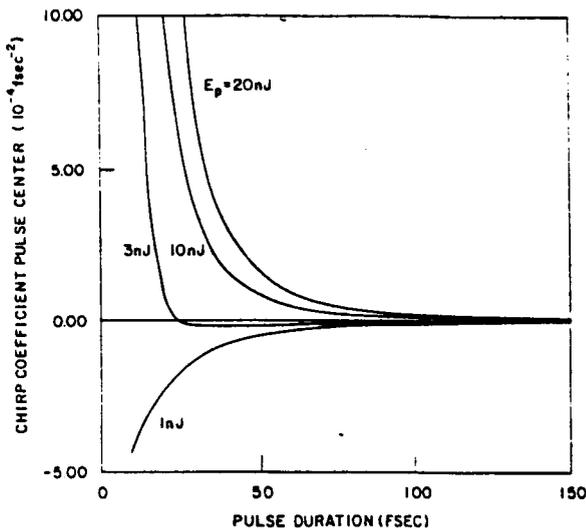


Figura 2.5: Coeficiente do chirp no pico do pulso em função da duração do pulso para quatro valores diferentes de energia do pulso.

CAPÍTULO 2. LASER CPM E AUTO-MODULAÇÃO DE FASE

semelhantes às do nosso laser, como veremos no capítulo 4. Já o grupo que reportou o “chirp” negativo [17], enquadra-se no limite de baixas energias do nosso modelo.

A relevância deste trabalho não vem apenas do fato de que o papel da AMF no laser CPM pôde ser esclarecido. Diversos trabalhos têm sido feitos com o objetivo de explorar melhor o efeito da AMF [19,20] e o nosso modelo tem sido usado para estimar o “chirp” e interpretar os resultados obtidos.

Capítulo 3

MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

3.1 Introdução

O laser “colliding pulse mode-locked” (CPM), como dissemos anteriormente, foi a ferramenta básica desta tese. Atualmente poucos laboratórios dispõem deste laser, pois ainda não existe um modelo comercial equivalente. Por esta razão é importante, para quem pretende estudar processos de relaxação com pulsos laser de menor duração possível, dominar a instrumentação do laser CPM.

Desde que o desenvolvimento do laser CPM foi anunciado [1], diversos melhoramentos foram propostos. Dentre estes o controle da dispersão dentro da cavidade, através de um engenhoso sistema empregando quatro prismas [10], foi o que possibilitou a obtenção dos pulsos mais curtos, com uma substancial melhoria na estabilidade. Discutimos aspectos teóricos sobre processos de compressão através do controle da dispersão dentro da cavidade de um laser CPM no capítulo 2. Na seção 3.2 deste capítulo decreveremos o laser CPM do nosso laboratório e como implementamos o controle da dispersão, seguindo o procedimento sugerido em [10].

Aplicações do laser CPM em medidas de transientes na escala de tempo de fentosegundos têm sido feitas, principalmente em semicondutores e corantes orgânicos. Como não existe até o momento eletrônica com tempo de resposta suficientemente curto para a detecção destes transientes, técnicas de amostragem do tipo “excitação e prova” têm sido utilizadas. Discutiremos, na seção 3.3 a técnica de excitação e prova e decreveremos a montagem experimental que utilizamos para medir tempos de relaxação com resolução temporal de fentosegundos, a partir desta técnica.

Para testar a nossa montagem, medimos o tempo de relaxação vibracional do corante Nile

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

Blue. Este corante foi escolhido pelo fato de que suas propriedades são relativamente bem estudadas, o que nos permitiu a comparação dos nossos resultados com os de outras medidas. Na seção 3.4. discutiremos a relaxação vibracional do Nile Blue e apresentaremos o resultado da nossa medida.

Finalmente, na seção 3.5, discutiremos a medida do tempo de relaxação em CdSe, onde foi utilizada a técnica de excitação e prova.

3.2 O LASER CPM

O princípio de funcionamento do laser CPM foi discutido no capítulo 2. Vamos apresentar aqui os detalhes da construção deste laser. Um esquema da montagem do laser CPM usado nesta tese pode ser visto na figura 3.1. O bombeio do meio amplificador é feito pela linha 514.5 nm do laser de argônio modelo 170 da Spectra Physics. A potência de limiar do bombeio utilizada está entre 1.5 e 4.5 W, dependendo da concentração dos corantes. O meio amplificador é um jato do corante Rodamina 590 dissolvido em etileno glicol e o absorvedor saturável é um jato de DODCI no mesmo solvente. O fluxo dos jatos de corante verifica-se na direção vertical. Estes jatos são orientados de tal forma que o feixe do laser incide nestes com o ângulo de Brewster, resultando em uma polarização horizontal. O jato de Rodamina tem uma espessura da ordem de 300 μm , enquanto que o jato de DODCI tem uma espessura da ordem de 80 μm .

A cavidade é limitada pelos espelhos M1, M2 e M3. Todos os espelhos da cavidade exceto M3, que faz o acoplamento externo com 3% de transmissão, são de alta refletividade. Estes espelhos são constituídos por uma pilha de filmes dielétricos, que resulta em uma alta refletividade para frequências em torno de um valor solicitado ao fabricante. Para que a distorção na fase possa ser compensada, é importante que o espelho seja de uma única pilha de filmes dielétricos. Espelhos de dupla pilha podem introduzir uma fase fortemente não linear [21], dificultando o cancelamento da distorção resultante, e devem, portanto, ser evitados.

Uma sugestão, proposta em [10], que implementamos na nossa montagem, foi a de focalizar o feixe de bombeio e o feixe do laser no amplificador com dois espelhos diferentes. Assim cada feixe é refletido com um espelho cujo "coating" é o apropriado para o seu comprimento de onda. Desta forma, evitamos que o pulso do laser de corante sofra dispersão de um espelho de dupla pilha. A dispersão dos espelhos tem se mostrado um fator crítico para um laser CPM. Jacobovitz e colaboradores [22] conseguiram pulsos de duração de 47 femtosegundos, aproveitando a dispersão dos espelhos dentro da cavidade. Por outro lado, o uso de espelhos com dispersão não apropriada pode fazer com que o laser fique instável e, nos casos mais extremos, até impedir a oscilação no regime de "mode-locking".

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

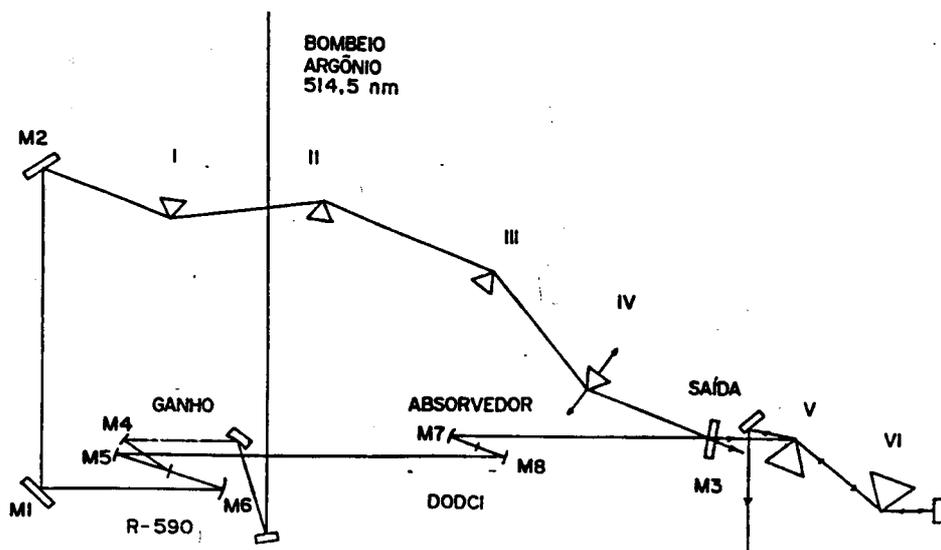


Figura 3.1: Esquema do laser CPM. A cavidade pode ser representada pelos seguintes elementos: ganho saturável, absorvedor saturável, elemento dispersivo, elemento onde ocorre a auto-modulação de fase e filtro espectral.

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

A concentração da Rodamina é escolhida de modo que a transmissão do feixe de bombeio seja da ordem de 5% a 10%. Este critério é empírico. A concentração do DODCI é escolhida dependendo da necessidade em termos de duração do pulso. Quanto maior for a concentração, mais facilmente podemos obter pulsos mais curtos.

O aumento da concentração, porém, acarreta no aumento da perda linear da cavidade, sendo necessário mais potência de bombeio para compensar esta perda. Isto resulta em um limite prático para a relação bombeio/concentração do DODCI. Uma potência de bombeio demasiadamente grande irá causar o efeito conhecido por "thermal blooming". Este efeito consiste em uma deformação das características óticas do jato no ponto de foco, devido a um excesso de temperatura. Uma forte vantagem de focalizar o bombeio e o laser com espelhos diferentes é que podemos afastar levemente o jato do foco do bombeio, de forma que aumente o valor da potência de bombeio na qual ocorre o "thermal blooming".

Vimos no capítulo 2 que, para que o processo de compressão ocorra no laser CPM, o absorvedor deve ser mais facilmente saturável do que o amplificador. Por esta razão os espelhos esféricos que focalizam a luz no jato de Rodamina, M4, M5, M6, têm raio de curvatura de 10 cm, enquanto os espelhos M7 e M8 do DODCI têm curvatura de 5 cm. Desta maneira, focalizamos quatro vezes mais a energia do pulso laser no absorvedor, do que no amplificador.

Como sugere o nome "colliding pulse mode-locking", o laser CPM funciona em um regime, no qual dois pulsos contrapropagantes colidem no absorvedor saturável [1]. Este regime é mais favorável energeticamente devido ao fato de que, como o tempo de interação do pulso no jato é bem menor do que o tempo de relaxação do corante, um pulso encontra a metade do absorvedor já saturado pelo outro pulso. Um efeito de interação coerente espalha parte de um pulso na direção do outro, quando estes se encontram. Este efeito, além de contribuir com uma compressão adicional na duração temporal, resulta em uma maior estabilidade do laser. } ?

Para que os dois pulsos tenham o mesmo ganho no amplificador, a distância dos jatos corresponde a um quarto do tamanho da cavidade. Desta forma, após se encontrarem no absorvedor saturável, um dos pulsos alcança o amplificador após o tempo correspondente a $\frac{1}{4}$ do tamanho da cavidade, enquanto o outro andou a mesma distância no sentido contrário, ficando à distância do amplificador correspondente à metade do comprimento da cavidade. Assim, o tempo disponível para o amplificador recuperar o ganho entre duas passagens consecutivas dos pulsos contrapropagantes é a metade do tempo de trânsito na cavidade. Sendo este tempo o mesmo para os dois pulsos, ambos são amplificados com o mesmo ganho.

Uma limitação prática no tamanho da cavidade ocorre devido ao seguinte fato. Para que o laser se inicie, o ganho de pequeno sinal, após uma volta da cavidade, deve ser positivo. Este ganho é responsável pela amplificação do ruído distribuído na cavidade, devido a fluorescência da Rodamina que dá partida para a oscilação laser. Vimos, no entanto, que para que a frente do pulso seja atenuada, devemos ter uma perda efetiva após cada volta. Desta forma, devemos

ter, para o regime contínuo, um ganho de pequeno sinal positivo e, para o regime pulsado, um ganho de pequeno sinal negativo. A única forma de compatibilizar esta condição é fazer com que o tempo disponível para a recuperação do ganho, no caso a metade do tempo de trânsito na cavidade, não seja suficientemente grande para que o amplificador recupere completamente o ganho.

No nosso laser, a cavidade tem um perímetro da ordem de 3 m, que equivale a um tempo de trânsito de 10 ns. O tempo de resposta da Rodamina é da ordem de 5 ns. Assumindo que precisamos de três constantes de tempo para o amplificador se recuperar completamente (15 ns), o tempo disponível para o amplificador recuperar o ganho (metade do tempo de trânsito na cavidade) equivale a um terço do tempo necessário para a recuperação total.

O controle da dispersão é de fundamental importância no laser CPM. A dispersão de segunda ordem, necessária para cancelar a varredura de frequência devida ao efeito de auto-modulação de fase, é controlada por um conjunto de quatro prismas, segundo sugerido em [10]. Nesta configuração o feixe do laser incide sobre cada prisma no ângulo de Brewster. Podemos ver, na figura 3.2, que o sistema de prismas não altera a direção do feixe. Desta forma, o laser pode ser alinhado com ou sem os prismas.

O princípio do controle da dispersão é simples. O ângulo com o qual o feixe sai do prisma depende da frequência, ou seja, cada componente de frequência terá um caminho óptico diferente, de acordo com a geometria da sua propagação. Assim, podemos ter uma dispersão negativa, isto é, as componentes de frequência mais baixas terão um atraso maior do que as de frequência mais altas.

Como a frequência central do laser CPM está longe de uma ressonância do material com que os prismas são feitos, a dispersão material é normal (positiva), ou seja, as frequências mais altas terão atrasos maiores. Por meio de um translador, podemos controlar a quantidade de material do prisma (no nosso caso quartzo) que o feixe atravessa, sem alterar o ângulo. Colocamos, então, os prismas com uma distância que corresponde, grosseiramente, à dispersão apropriada para cancelar a varredura de frequência que o pulso apresenta, com um pouco de excesso de dispersão negativa. Corrigimos este excesso introduzindo mais dispersão material (positiva), através do ajuste micrométrico do translador.

O conjunto de prismas, introduzido dentro da cavidade, não necessariamente consegue cancelar toda a varredura de frequência, afim de obter o pulso com duração mínima. Por esta razão, dois prismas (V e VI da figura 3.1) são utilizados fora da cavidade para cancelar o resíduo de varredura de frequência que o pulso ainda tem, após passar pelo espelho de acoplamento externo. A duração do pulso, variando a dispersão devida aos prismas externos está mostrada na figura 3.3 [22].

Para aplicações do pulso em medidas de relaxação ultra-rápida em materiais, os pulsos devem passar por diversos componentes que podem introduzir dispersão adicional. Com os dois prismas externos, podemos ainda cancelar a dispersão que o pulso vai sofrer, monitorando

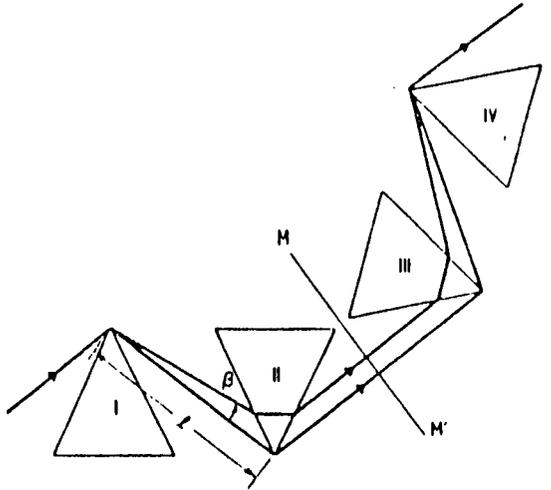


Figura 3.2: Sistema de prisms utilizado para controlar a dispersão.

a medida de autocorrelação no ponto onde os pulsos vão incidir na amostra do material.

A duração do pulso é medida através da técnica de autocorrelação. O esquema da montagem está mostrado na figura 3.4. O feixe inicial é dividido em dois feixes paralelos por um "beamsplitter" em um interferômetro. A diferença de tamanho dos braços do interferômetro determina o atraso entre os dois pulsos. Os pulsos são focalizados em um cristal gerador de segundo harmônico, $LiIO_3$ (fabricado pelo Departamento de Física da UFCE). Este cristal é, reconhecidamente, muito mais eficiente do que KDP , para o caso de pulsos ultra-curtos.

Quando os dois pulsos se superpõem, a componente longitudinal da interferência destes gera segundo harmônico. Modulando um dos feixes com um chopper mecânico, a detecção é feita integrando o sinal gerado por uma fotomultiplicadora em um amplificador "lock-in".

Um perfil de autocorrelação típico está mostrado na figura 3.5. Assumindo que este perfil corresponde a um pulso do tipo secante hiperbólica ao quadrado, a duração é 50 fs. Embora não seja conhecida uma forma de determinar a forma do pulso, existe uma preferência na literatura em assumir este perfil.

Mencionamos anteriormente que o laser CPM é o que permite obter diretamente do oscilador os pulsos mais curtos. Até o presente momento, a duração mais curta obtida foi 27 fs [10]. A nossa experiência é que, com a configuração descrita acima, pulsos com duração perto de 30 fs só podem ser obtidos se, além de o laser estar bem alinhado, os corantes não estiverem degradados. Infelizmente o tempo de degradação dos corantes não é dos maiores. O DODCI, por exemplo, degrada em um dia quente da ordem de 30% [23]. Para muitas das experiências, porém, pulsos com 50 femtosegundos são apropriados. Neste caso, podemos adicionar mais corantes, à medida que estes vão se degradando, mantendo a boa qualidade dos pulsos por várias semanas.

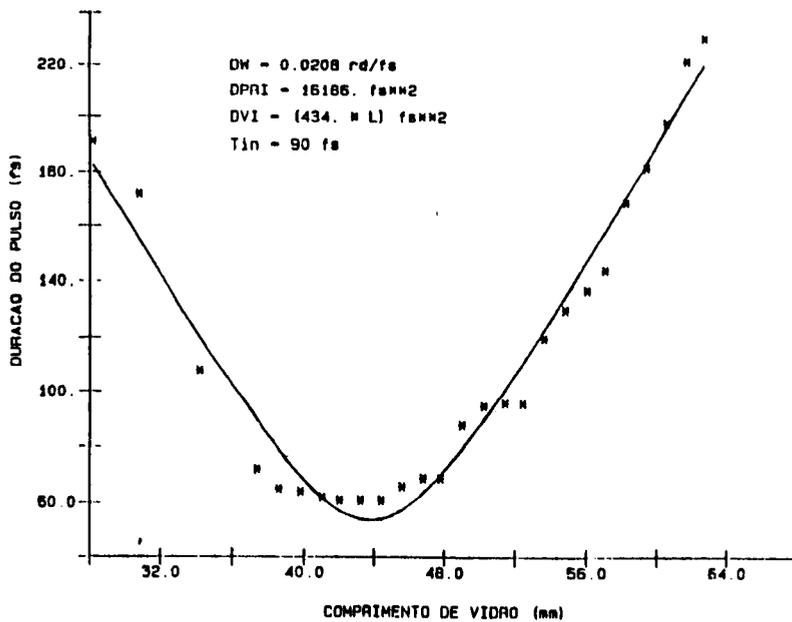


Figura 3.3: Duração do pulso após a passagem pelos prismas externos em função da do comprimento de vidro.

3.3 Técnica de “Excitação e Prova”

O princípio da medida do tempo de relaxação baseia-se no fato de que um pulso ótico, ao ser absorvido por um meio, popula um estado excitado e altera a absorção deste meio. Podemos, então, sondar quanto da população do estado excitado já decaiu, monitorando o decaimento da absorção com um segundo pulso de prova, cujo atraso em relação ao pulso de bombeio podemos controlar. A variação da energia do pulso de prova pode ser obtida, teoricamente, calculando a interação do pulso com a polarização induzida no meio.

Brito Cruz e colaboradores desenvolveram um modelo [24] que permite obter a variação da absorção do meio. A interação do pulso ótico com o meio material é calculada por teoria de perturbação. A polarização não linear de terceira ordem é obtida considerando, na expansão dos campos, termos de segunda ordem na amplitude do pulso de bombeio e primeira ordem na amplitude do pulso de prova.

A polarização resultante em função do tempo de decaimento do nível excitado T_1 , tempo de memória de fase T_2 , “detuning” Ω , momento de dipolo μ , na aproximação descrita acima, pode ser escrita como

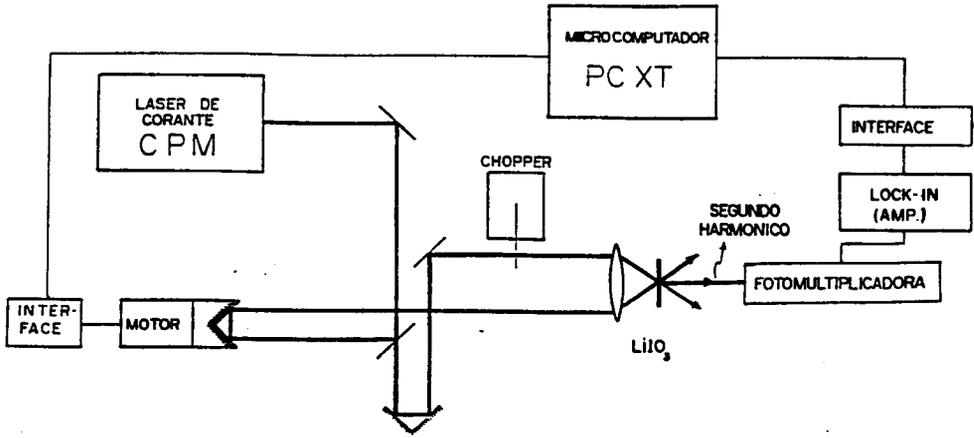


Figura 3.4: Montagem do sistema de autocorrelação.

$$P^{(3)} = n_0 F_2(t) \otimes [E_{pr}(t) F_1(t) \otimes (E_{pu}(t) F_2^*(t) \otimes E_{pu}(t) - c.c.)] + \\ n_0 F_2(t) \otimes [E_{pu}(t) F_1(t) \otimes (E_{pr}(t) F_2^*(t) \otimes E_{pu}^*(t) - E_{pu}^*(t) F_2(t) \otimes E_{pr}(t))]$$

Na equação acima, E_{pr} e E_{pu} representam as amplitudes dos campos de prova e bombeio, n_0 a inversão de população não perturbada. O símbolo \otimes representa uma operação de convolução entre dois sinais, definida como

$$F(t) \otimes E(t) = \int d\eta F(t - \eta) E(\eta)$$

e $F_1(t)$ e $F_2(t)$ são definidas, para $t > 0$, como

$$F_2(t) = \frac{i\mu}{\hbar} \exp\left[-\frac{t}{T_2} - i\Omega t\right]$$

$$F_1(t) = \frac{2i\mu}{\hbar} \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right]$$

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

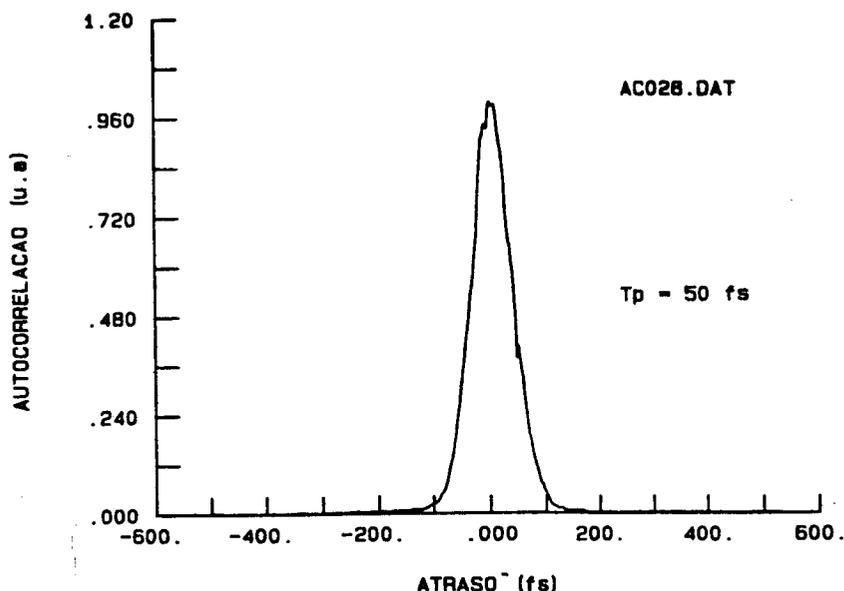


Figura 3.5: Autocorrelação do pulso.

Para tempos negativos, $F_1(t)$ e $F_2(t)$ são definidas nulas.

O primeiro termo da expressão de $P^{(3)}$, representa a variação da absorção devido à população do estado excitado, ou seja, à saturação da absorção que desejamos medir. O segundo termo representa o efeito da interferência entre o campo do pulso de bombeio (prova) e a polarização do pulso de prova (bombeio). Esta interferência resulta em uma modulação espacial que tem o efeito de uma grade de difração, que espalha parte do pulso de bombeio na direção do pulso de prova. Este efeito, conhecido na literatura por artefato coerente, deve ser subtraído do sinal medido para obter-se o tempo de decaimento desejado. No próximo capítulo, dedicamos a seção 4.5 para a discussão do artefato coerente.

A montagem experimental para medir relaxação ultra-rápida em matéria condensada é bem semelhante à montagem da autocorrelação, descrita anteriormente, para medir a duração do pulso. Um esquema da nossa montagem experimental encontra-se na figura 3.6.

Um pulso gerado pelo laser CPM é separado por um "beam splitter" em um interferômetro, em dois pulsos, um com 90% da energia, que chamamos de pulso de bombeio, e outro com a energia restante, que chamamos de pulso de prova. O pulso de prova é atrasado em relação ao pulso de bombeio, aumentando o tamanho do braço correspondente. Isto é feito através de um estágio de translação, cujo motor de passo é controlado por um microcomputador PC XT. Cada passo do estágio de translação corresponde a $0.4\mu\text{m}$, que corresponde a um atraso de 2.7 fs por passo.

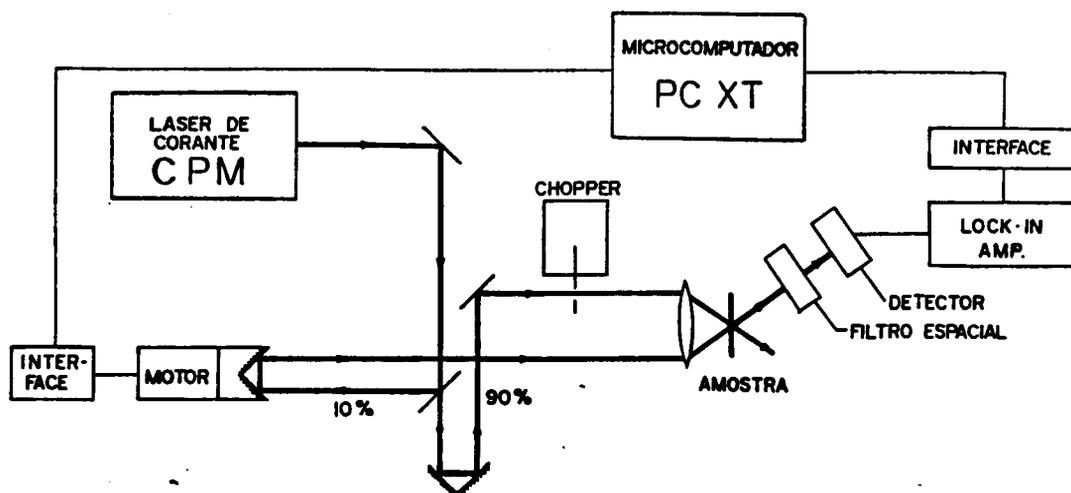


Figura 3.6: Montagem para medir tempos de relaxação através da técnica de excitação e prova.

O feixe de pulsos de bombeio é modulado por um “chopper” mecânico. O pulso de bombeio e o de prova são, então, focalizados não colinearmente por uma lente objetiva no mesmo ponto da amostra. A transmissão na amostra é medida usando um detector lento (por exemplo, um PIN 10). Para evitar que luz do feixe de bombeio incida no detector, o feixe de prova passa por um filtro espacial.

A componente do sinal do detector com a frequência de modulação do bombeio é integrada em um amplificador “lock-in”. O resultado é transferido ao microcomputador por um conversor AD, HP5931A, cuja palavra de dados tem tamanho de 10 bits. Este conversor comunica-se com o microcomputador, através de uma interface padrão GPIB (IEEE 488). O conversor tem ainda uma saída, cujo nível lógico pode ser comutado através de um comando vindo da interface. Após a aquisição da medida para um valor de atraso, o microcomputador transmite um comando para o conversor AD para que este envie um pulso para o controle do motor de passo. O motor de passo faz, então, avançar ou adiantar o estágio de translação, conforme for desejado.

O efeito de saturação da absorção cresce linearmente com a intensidade do pulso de bombeio. É importante, portanto, evitar que os feixes tenham perdas desnecessárias no caminho destes até alcançar a amostra. Usamos espelhos de alumínio com proteção contra oxidação na nossa montagem. Desta forma, temos uma perda média de 4% em cada espelho

e a potência do feixe de bombeio, disponível para focalizar na amostra, é da ordem de 1 a 2 mW. Não utilizamos espelhos dielétricos devido à dispersão que estes introduziriam no pulso, o exigiria um esforço adicional para cancelá-la.

Com este sistema, podemos medir variações relativas da energia do pulso de prova da ordem de 1 parte em 10^4 . Como este efeito não é visível a olho nu, faz-se necessário um cuidadoso alinhamento para ter-se segurança de que os dois pulsos estão focalizados no mesmo ponto da amostra. O pulso de prova é mantido, inicialmente, com um pequeno atraso em relação ao pulso de bombeio, de forma que garante a existência de um sinal. Uma vez obtido este sinal, podemos fazer um ajuste fino do alinhamento, modificando a focalização dos feixes, até que o sinal adquira um valor máximo. Uma vez alinhado o sistema, varremos o atraso de um valor negativo, até o valor onde o transiente em que estamos interessados em medir tenha desaparecido.

O limite para medidas de pequenas variações se origina da flutuação do laser. Esta flutuação gera um sinal AC que pode fazer o amplificador "lock-in" sair do seu limite de reserva dinâmica. Técnicas de normalização do sinal contra flutuações permitem observar variações da ordem de 1 parte em 10^6 na transmissão do feixe de prova [8].

3.4 Medida da Relaxação Vibracional em Nile Blue

Relaxação vibracional de moléculas de corante excitadas óticamente ocorre em escala de tempo de fentosegundos. Esta relaxação pode ser entendida da seguinte maneira. A molécula de um corante tem níveis de energia eletrônicos, cujas transições tipicamente correspondem a frequências perto da região visível. Superpostos a estes níveis, temos vários níveis de configuração molecular, que correspondem aos modos normais de vibração e rotação da molécula. Como os átomos são muito mais pesados do que os elétrons, o movimento destes é muito mais lento do que o dos elétrons. Durante uma transição eletrônica, praticamente os átomos ficam parados. Este é o conhecido princípio de Frank-Condon.

Quando excitamos uma molécula de corante através de um pulso ótico, ressonante com uma transição eletrônica, criamos um estado excitado com a mesma configuração molecular anterior à transição. Para cada estado eletrônico, temos uma configuração molecular que corresponde ao estado de mínima energia da molécula. De uma forma geral, a configuração molecular de mínima energia do estado fundamental não corresponde à de mínima energia para o estado excitado. Por esta razão, uma excitação eletrônica é seguida de uma relaxação ultra-rápida, pela qual os elétrons e os átomos da molécula caminham para a configuração de mínima energia. Este efeito está ilustrado na figura 3.7.

Podemos simplificar a descrição desta relaxação aproximando os níveis da molécula por um sistema de quatro níveis, conforme está esquematizado na figura 3.8. O nível 1 corresponde

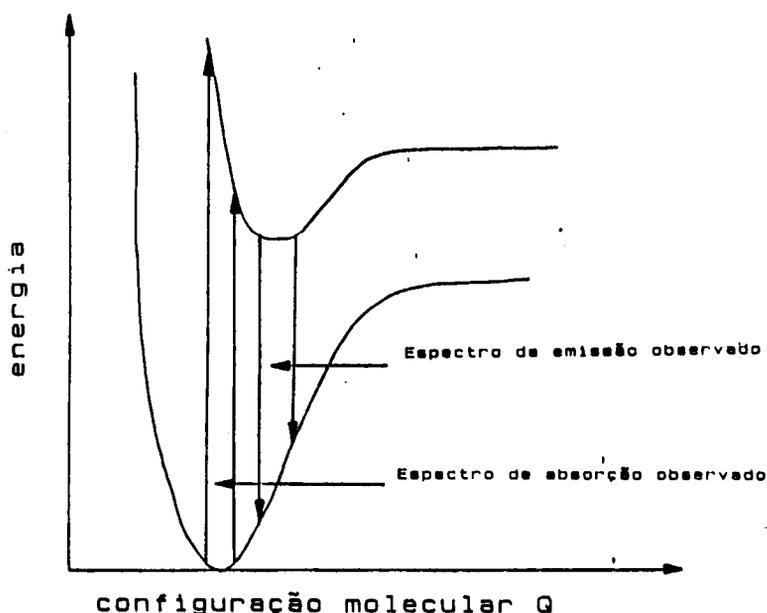


Figura 3.7: Relaxação em corante. Esquema da excitação ótica.

ao nível vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico. Neste nível está toda a população quando não temos bombeio. A excitação ótica ocorre do nível 1 ao nível 2. O nível 2 corresponde ao segundo estado eletrônico excitado, sendo a configuração vibracional a mesma do nível 1. A molécula relaxa não radiativamente para o nível 3, que corresponde à configuração molecular de mínima energia, para este estado eletrônico. Esta relaxação ocorre em uma escala de tempo ultra-rápida, tipicamente em poucas dezenas de fentosegundos, após a qual ocorre um decaimento radiativo para o primeiro estado eletrônico, seguido de uma nova relaxação molecular. Tempos típicos para este decaimento radiativo são da ordem de centenas de picosegundos a alguns nanosegundos.

Escolhemos, para realizar a medida de relaxação vibracional, o corante Nile Blue. Este corante tem a vantagem de ter suas propriedades bem conhecidas, o que é importante para testar um sistema como o nosso. Para evitar efeitos de aquecimento, usamos um jato do corante dissolvido em etileno glicol. A concentração foi ajustada de tal forma que a transmissão fosse em torno de 20%. Desta maneira, uma fração apreciável do bombeio é absorvida pela amostra e o feixe de prova tem suficiente intensidade, para que a detecção seja realizada com facilidade. Focalizamos os pulsos laser com uma objetiva de 10X. A raio de focalização resultante é da ordem de 5-10 μm .

Na figura 3.9 apresentamos o resultado da nossa medida da relaxação vibracional do corante Nile Blue. Podemos ver que temos uma relaxação rápida, com uma constante de

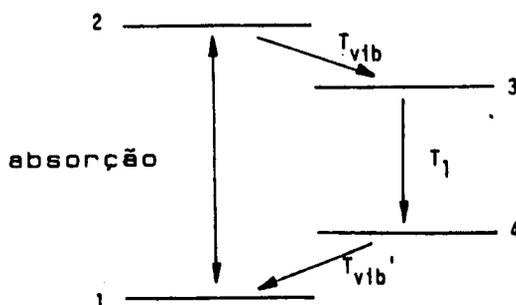


Figura 3.8: Relaxação em corante. Sistema de quatro níveis correspondente.

tempo da ordem de 50 fs, seguida de uma relaxação lenta. A constante de tempo medida está de acordo com estudos anteriores [21].

3.5 Medida de Relaxação em CdSe

Vamos aqui descrever a experiência em que medimos o tempo de termalização de elétrons quentes em amostras de CdSe. Até onde vai o nosso conhecimento, esta é a única medida de relaxação de elétrons injetados longe do equilíbrio, realizada com resolução temporal de femtosegundos neste material.

A amostra utilizada foi um filme fino, com espessura da ordem de 1 μm , crescida em cima de um substrato transparente (vidro condutor). Esta amostra foi crescida pela técnica de eletrodeposição, pelo grupo de Foto-eletrólise do IFGW/UNICAMP.

Amostras similares a esta foram caracterizadas por difração, fotoluminescência e raio X [25]. Foi verificado que o material é policristalino, com grãos de 56 Å e estrutura hexagonal.

Como já mencionamos anteriormente, diversos estudos de relaxação ultra-rápida têm sido realizados em amostras de GaAs [5], [6], [7], [8], [9]. Apesar disto, não existe um razoável entendimento sobre como interpretar os resultados. Além do fato de alguns destes trabalhos anunciarem diferentes resultados, geralmente atribuídos a diferenças nas amostras [8], a interpretação é dificultada pelo fato de que existem diversos canais de relaxação para elétrons quentes em GaAs.

Fótons de 2 eV de um laser CPM injetam elétrons relativamente frios na banda de condução, através de transições da banda "split-off", ao mesmo tempo que injetam elétrons

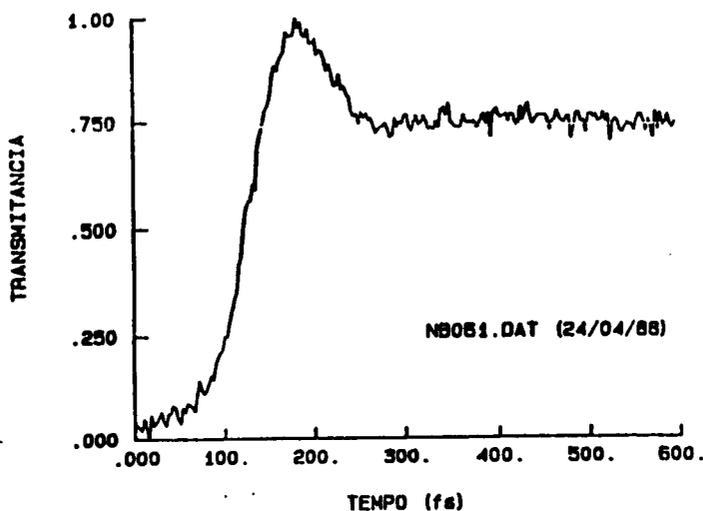


Figura 3.9: Relaxação do corante Nile Blue.

quentes das bandas “light-hole” e “heavy-hole”. Adicionalmente, elétrons quentes podem ser espalhados para os vales subsidiários. Recentes medidas mostram que o tempo de espalhamento para o vale X é da ordem de poucas dezenas de femtosegundos [26]. Assim, elétrons quentes podem ser espalhados por buracos, elétrons frios, e por fônons, sendo que neste último caso o espalhamento pode ser intra-banda ou intervalas. CdSe hexagonal tem características que o fazem um interessante material para este tipo de estudo. A estrutura de banda deste material é mais simples do que a do GaAs, devido ao fato de que a banda de condução não apresenta vales subsidiários. Desta forma, apenas relaxação intrabanda pode ocorrer. Outra característica interessante é que apenas elétrons originados nas bandas “light-hole” e “heavy-hole” são injetados pelo pulso do laser CPM, pois uma transição ressonante da banda “split-off” requer uma energia de 2.2 eV [27].

A medida foi feita utilizando a técnica de excitação e prova, descrita na seção 3.3. A montagem experimental foi basicamente a esquematizada na figura 3.6, com algumas modificações que serão discutidas adiante.

Conforme descrevemos na seção anterior, a direção de polarização dos feixes de bombeio e prova, ao sair do interferômetro, é vertical. Uma montagem experimental onde as polarizações dos dois feixes são cruzadas tem duas vantagens. Existe a possibilidade de uma interação coerente entre o pulso de prova e o de bombeio resultar em um espalhamento do segundo na direção do primeiro. Isto resulta em uma modulação do feixe de prova, devido ao de bombeio,

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

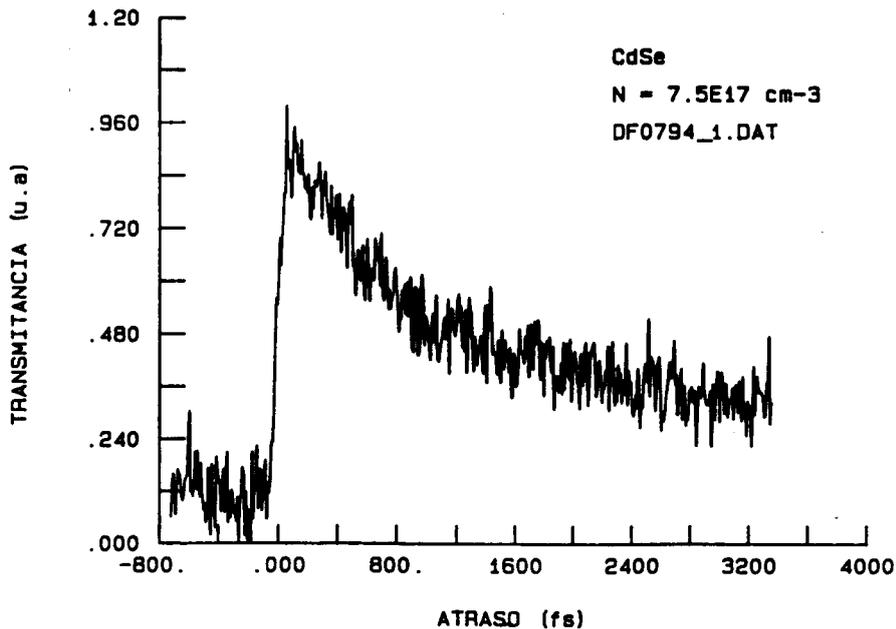


Figura 3.10: Variação da transmitância para uma densidade de portadores de $7.52 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

que se adicionaria ao sinal da saturação da absorção que queremos medir.

Este efeito, conhecido na literatura por “artefato coerente” será discutido no próximo capítulo. Vamos aqui apenas adiantar que este efeito diminui, ou até desaparece completamente, quando as polarizações dos pulsos de prova e bombeio são cruzadas. A segunda vantagem é que a filtragem da luz de bombeio espalhada torna-se mais simples de ser realizada quando as polarizações são cruzadas.

Introduzimos dois polarizadores, no caminho do feixe de prova, de tal forma que foi possível realizar a medida com qualquer ângulo desejado entre as direções das polarizações do pulso de prova e de bombeio.

Pelos motivos mencionados acima, escolhemos o ângulo de 90 graus entre as duas polarizações. Depois de ser transmitido através da amostra, o feixe de prova atravessa um “polarizing beamsplitter”, que separa as duas polarizações por um ângulo reto. A componente de polarização horizontal passa por um filtro espacial, que consiste de uma lente que, combinando com a divergência devido à objetiva, focaliza o feixe de prova a uma distância da ordem de 2 metros.

O detetor utilizado foi um RCA C30950G, localizado perto do foco desta lente. Um “pin hole” foi introduzido entre a lente e o detetor para melhorar a filtragem espacial.

Para realizarmos medidas com diversos valores de portadores injetados, o feixe de bombeio

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

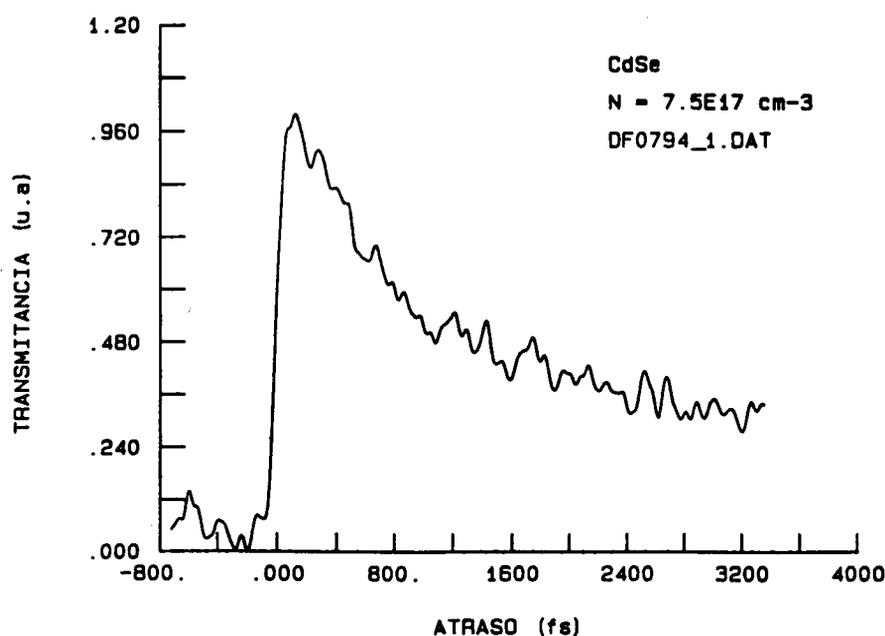


Figura 3.11: Variação da transmitância para uma densidade de portadores de $7.52 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. O sinal foi filtrado numericamente.

foi atenuado com combinações de diversos filtros de densidade neutra. Objetivas de 10X, 20X e 40X foram utilizadas.

A fase do “lock-in” era ajustada usando como sinal um resíduo da luz espalhada pelo feixe de bombeio. O “chopper” devia ficar fixo, pois a fase depende fortemente da posição em que o feixe atravessa sua pá. O tempo de espera em cada passo correspondia a, pelo menos, três constantes de tempo de integração no “lock-in”.

A constante de tempo escolhida dependia da intensidade do bombeio. Para pequenas intensidades, a saturação da absorção era menor, o que deteriorava a relação sinal/ruído. A constante de tempo, e conseqüentemente o tempo total da medida, era diminuída à medida que a intensidade de bombeio aumentava. Tempos de 30 ms a 9 segundos eram tipicamente utilizados.

O sinal armazenado podia ainda ser tratado numericamente. Filtrando componentes de alta frequência do sinal, podemos aumentar a relação sinal ruído.

Para prevenir que uma flutuação do laser fosse confundida com um sinal, armazenávamos também a potência média para cada passo. Comparando o perfil da variação da transmissão com o da flutuação da potência do laser, eliminamos medidas que pudessem ser duvidosas.

O zero de atraso era localizado da seguinte maneira. Com uma lâmina de vidro, uma

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

pequena fração dos feixes era desviada antes destes alcançarem a objetiva. Os dois feixes, assim obtidos, eram direcionados para um sistema de autocorrelação semelhante ao descrito na seção 3.2. Com uma varredura rápida localizávamos grosseiramente a posição do zero, através de um aumento súbito do sinal do segundo harmônico, monitorado através de um osciloscópio.

Com uma varredura lenta, o zero era localizado com a precisão desejada. A montagem para medir a autocorrelação era também usada para, ajustando através dos prismas externos à cavidade, cancelar a varredura de frequência dos pulsos, no ponto onde estes eram focalizados na amostra.

Na figura 3.10, podemos ver a medida da variação da transmitância para uma densidade de portadores de $7.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. O tempo de decaimento correspondente é da ordem de 800 fs. Podemos ver o efeito da filtragem numérica comparando com a figura 3.11. O efeito é semelhante ao de aumentar a constante de integração do "lock-in".

Na figura 3.12, temos a variação da transmitância correspondente a uma densidade de portadores de $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Podemos ver que a constante de decaimento cai por um fator da ordem de 3.

Esta dependência com a densidade pode ser melhor visualizada através da figura 3.13. As cruzes representam os pontos experimentais. Os quadrados representam os pontos obtidos através de um modelo fenomenológico, que iremos descrever em detalhe no próximo capítulo. Este modelo incorpora os efeitos de "screening", "band filling" e alargamento da linha de absorção.

Este aumento do tempo de relaxação intrabanda com a densidade de portadores injetados, pelo nosso conhecimento, não tinha sido observado. Uma possível explicação para este fato é que, nos materiais GaAs e GaAlAs, nos quais as outras medidas foram realizadas, os efeitos de colisão dos elétrons quentes com os elétrons frios e espalhamento para o vale X, sejam os reais responsáveis pelo decréscimo do tempo de relaxação com a densidade.

Observamos nesta medida uma variação na transmissão do feixe de prova, devida ao feixe de bombeio, que decai em uma escala de tempo mais lenta do que a taxa de repetição do laser (10 ns). Acreditamos que este efeito ocorre devido a um aquecimento da região onde a luz é focalizada. A temperatura é modulada da mesma forma que o bombeio, o que resulta em um sinal de fundo que não depende do atraso entre os dois pulsos. Neste caso, o sinal da relaxação é obtido simplesmente subtraindo uma constante da medida.

A evidência de que este sinal é de origem térmica vem do fato de que o seu nível não depende fortemente da focalização, ao contrário do que se espera de um efeito de saturação da absorção. Isto pode ser explicado lembrando que o calor se propaga dentro de um volume de difusão. Focalizando a luz em um volume menor do que este, o sinal de saturação tende a aumentar em relação ao sinal térmico. No entanto, não realizamos testes exaustivos para nos assegurarmos de que este efeito não consiste de armadilhas de longo tempo de vida, que

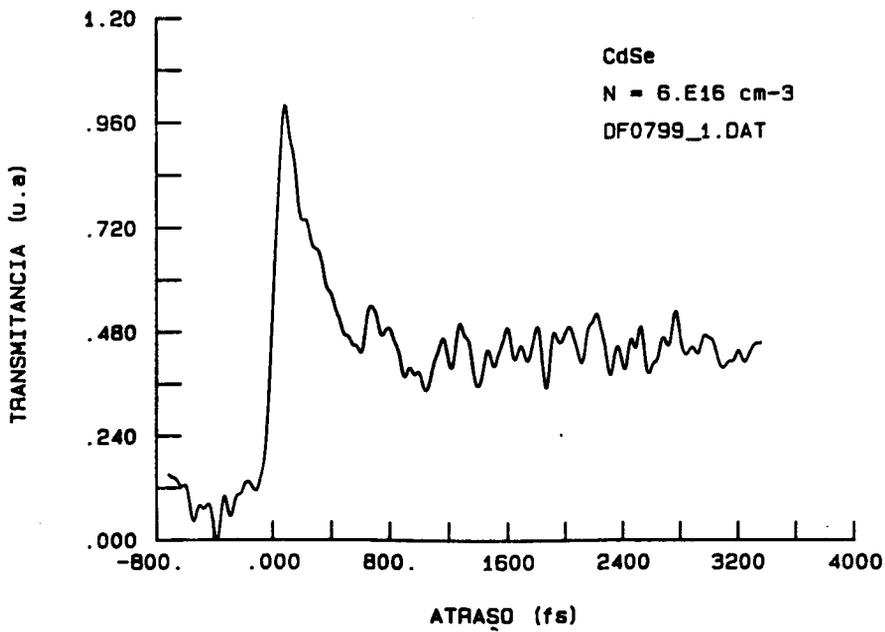


Figura 3.12: Variação da transmitância para uma densidade de portadores de $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. O sinal foi filtrado numericamente.

resultaria em um sinal semelhante.

Este efeito térmico aumenta a contribuição das flutuações do laser CPM no ruído das nossas medidas. Podemos compensar este fato aumentando o tempo de integração da medida para cada valor de atraso.

CAPÍTULO 3. MEDIDAS DE PROCESSOS ULTRA-RÁPIDOS

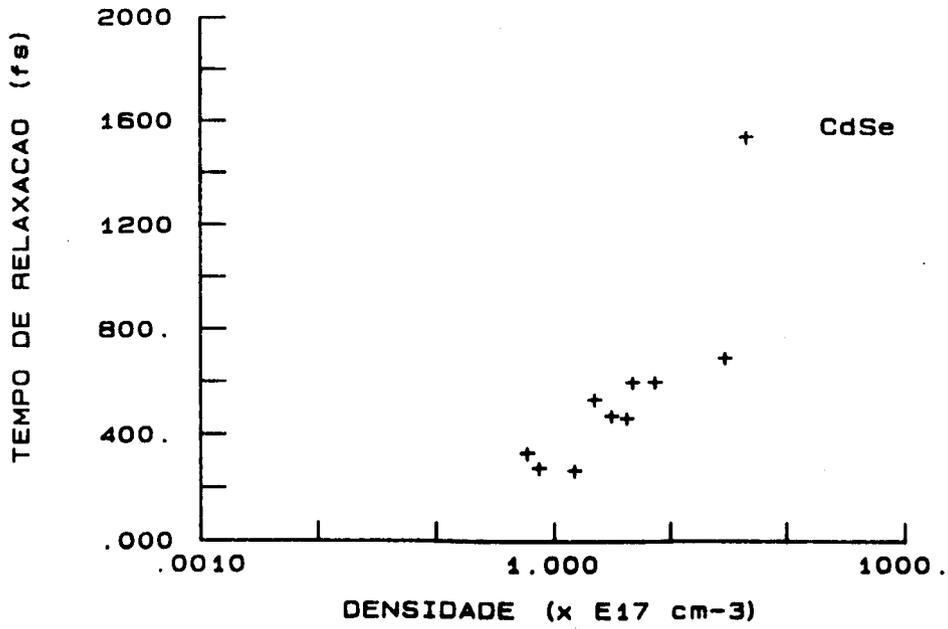


Figura 3.13: Dependência do tempo de decaimento com a densidade de portadores injetados.

Capítulo 4

RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

4.1 Introdução

O entendimento de como um sistema fortemente afastado do equilíbrio evolui para uma distribuição térmica é uma questão de grande interesse acadêmico, que ainda encontra-se em aberto. Ao contrário da mecânica estatística para sistemas próximos do equilíbrio termodinâmico, onde o algoritmo de Gibbs fornece a base de um formalismo que pode ser usado para explicar os fatos experimentais conhecidos até o momento, sistemas longe do equilíbrio são tratados, quando possível, com uma abordagem específica para cada resultado experimental. Medidas de relaxação de portadores injetados longe do equilíbrio em semicondutores são de relevância, portanto, para testar os modelos propostos.

Um exemplo típico de um processo ultra-rápido é a relaxação intra-banda, em semicondutores, de portadores injetados longe do equilíbrio. O esquema de um processo deste tipo encontra-se na figura 4.1. Os elétrons são injetados em torno de um estado na banda de condução, através da excitação de um pulso ótico, com um excesso de energia determinado pela energia do fóton e o gap do semiconductor, conforme mostrado na figura 4.1.a. Em 4.1.b vemos a probabilidade de ocupação dos estados na banda de condução imediatamente após a excitação. Como ainda não houve tempo para os elétrons serem espalhados, apenas o estado para o qual ocorre a excitação está ocupado. Este processo é denominado de "state filling".

Após um certo tempo, o espalhamento dos elétrons pela rede e pelos outros portadores (elétrons e buracos) fará com que estes ocupem os diversos estados na banda de condução, segundo uma distribuição térmica. Na figura 4.1.c vemos a probabilidade de ocupação para um tempo onde os elétrons já foram parcialmente espalhados do estado inicial. Na figura 4.1.d, é mostrada a probabilidade de ocupação dos estados, correspondente a um tempo

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

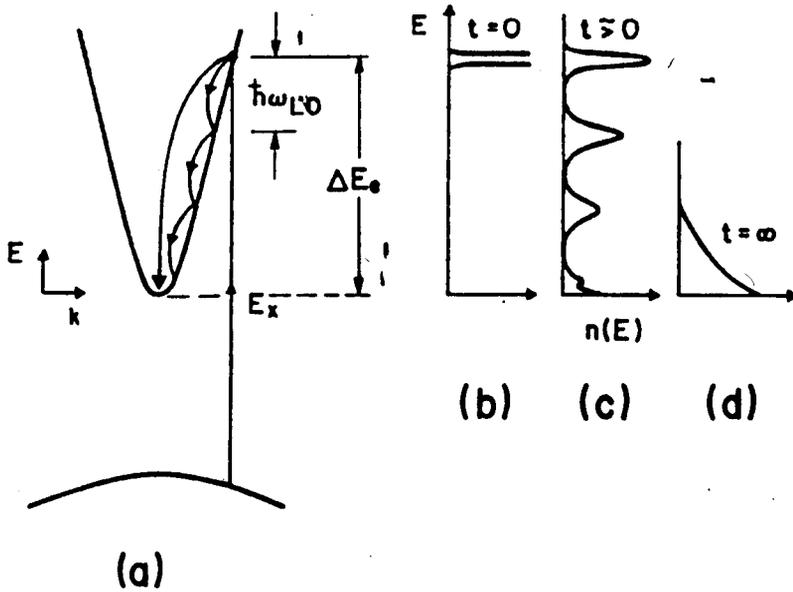


Figura 4.1: Esquema da relaxação intra-banda em semicondutores. (a) injeção de elétrons na banda de condução por excitação ótica. (b) probabilidade de ocupação dos estados na banda de condução imediatamente após a excitação. (c) probabilidade após um tempo suficiente para os elétrons serem espalhados do estado inicial. (d) probabilidade para tempos longos (distribuição térmica).

suficientemente grande, de forma que os elétrons adquiram um distribuição praticamente térmica. Este processo é denominado de “band filling”.

Eventos desta natureza ocorrem em escala de tempo da ordem de femtosegundos. O advento das técnicas de geração de pulsos laser ultra-curtos abriu a possibilidade de se realizar medidas de processos de termalização nesta escala de tempo. Semicondutores polares como $Ga_{1-x}Al_xAs$, devido à importância na tecnologia de microeletrônica, podem ser obtidos na forma de filmes finos, com relativa facilidade, a partir das modernas técnicas de crescimento epitaxial.

Diversas medidas neste material [4,7,8] têm sido realizadas usando pulsos laser ultra-curtos, a partir da técnica conhecida por “excitação e prova”, que foi descrita em detalhe no capítulo 3. Por meio desta técnica, podemos medir a relaxação da saturação da absorção de um pulso de prova, induzida por um pulso de bombeio, com a resolução temporal determinada pela duração destes pulsos.

A interpretação dos dados experimentais conhecidos até o momento não é, porém, satis-

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

fatória. Além da ausência de um formalismo para a estatística dos portadores, a dinâmica dos processos responsáveis pela relaxação destes também não está muito clara.

Esta interpretação torna-se ainda mais complexa pelo fato deste tipo de medida envolver processos óticos associados com o processo de relaxação de interesse. Por exemplo, a injeção de portadores corresponde à ocupação de estados na banda de condução, juntamente com a vacância de estados na banda de valência. Como ambos os eventos contribuem para a saturação da absorção, o tempo de decaimento medido tem contribuição tanto da relaxação dos elétrons, como da relaxação dos buracos.

Buracos e elétrons têm, em princípio, processos de relaxação distintos, devido à diferença de estrutura entre a banda de valência e a de condução, além do fato de que são injetados com diferentes velocidades. Desta forma, os tempos de relaxação correspondentes devem ser diferentes. Esta dificuldade pode ser contornada, em diversos semicondutores, lembrando que a densidade de estados na banda de valência é bem maior do que a da banda de condução. Neste caso, a interpretação pode ser simplificada, assumindo que apenas os elétrons livres respondem pela saturação da absorção.

Para obter-se o tempo de espalhamento dos elétrons de um estado, a partir de uma medida da relaxação da saturação da absorção, devemos também levar em consideração que outros estados contribuem para esta saturação. Isto acontece porque o próprio espalhamento impõe à linha de absorção uma incerteza a este associada.

Existe, ainda, a possibilidade do sinal medido ter contribuição de uma interação coerente entre o pulso de prova e o pulso de bombeio, que pode resultar em uma variação na energia do pulso de prova, que não deve ser confundida com a saturação da absorção. Este efeito é conhecido por "artefato coerente". A interpretação dos dados experimentais exige, portanto, um entendimento dos diversos processos envolvidos, para que se possa ter confiança nas conclusões obtidas.

Os modelos teóricos propostos, até o momento, incorporam aproximações que permitem o tratamento destes com os recursos computacionais disponíveis. Por exemplo, no modelo de Pagnet e colaboradores para relaxação em semicondutores polares [28], foi assumido que os portadores são injetados segundo uma distribuição térmica, com uma temperatura efetiva diferente da temperatura da rede.

A evolução para o equilíbrio seria, então, um processo no qual a temperatura dos portadores diminuiria no tempo até atingir o valor da temperatura da rede. Esta aproximação é inconsistente com o fato de que os portadores, excitados óticamente, são injetados com o mesmo excesso de energia, a menos da incerteza devido ao alargamento da linha de absorção.

No tratamento de Collet e colaboradores [29], a distribuição de portadores foi calculada assumindo que esta pode ser descrita por um sistema de equações de taxas. As taxas de espalhamento foram obtidas por primeira ordem de perturbação dos potenciais correspondentes. A injeção de portadores foi calculada levando-se em conta o efeito do alargamento

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

da linha de absorção.

Dois fatos importantes não foram considerados, no entanto, neste modelo. Primeiramente, o alargamento da linha de absorção foi considerado como devido ao decaimento dos níveis excitados. Porém, não apenas este decaimento da excitação contribui para o alargamento.

Quando um portador colide com outro, ou com um fônon, a oscilação do estado excitado perde a informação de com que fase esta foi criada. Esta incerteza na fase, tanto quanto o decaimento da amplitude da oscilação, faz com que a frequência de oscilação não seja bem definida, resultando em um alargamento na linha de absorção. No limite de altas densidades, a taxa de colisão entre os portadores torna-se elevada e o alargamento por defasamento predomina sobre alargamento devido ao decaimento do estado excitado.

O outro fato não considerado é que os tempos de espalhamento por fônons são demasiadamente curtos para que possamos ter segurança em usar teoria de perturbação para a interação portador-fônon LO.

Além do fato de que o modelo de Collet não incorpora os efeitos mencionados acima, existe o inconveniente de que o tempo necessário para o cálculo da simulação é demasiadamente grande. A simulação da dinâmica de 1 ps requer um tempo de CPU da ordem de dez horas em um micro-VAX II [29]. Ao variarmos algum parâmetro do material do semiconductor, toda a simulação deve ser recalculada.

A ausência de um modelo que incorporasse estes dois fatos discutidos acima, motivou-nos a desenvolver um modelo fenomenológico para interpretar as nossas medidas de relaxação de elétrons quentes em CdSe. Descreveremos este modelo a seguir e discutiremos também suas limitações.

4.2 Estudo de Relaxação em Semicondutores Polares

A saturação da absorção devida à injeção de portadores excitados óticamente tem contribuição da ocupação de estados na banda de valência (criação de buracos) e na banda de condução (criação de elétrons livres). De uma maneira geral, a massa efetiva dos buracos é muito maior do que a dos elétrons. Por exemplo, no CdSe a razão entre as duas massas é 6.25 [28].

Na aproximação de banda parabólica, a densidade de estados é proporcional a $m^{*3/2}$, onde m^* representa a massa efetiva. A densidade de estados para os buracos é, portanto, muito maior do que a dos elétrons. Isto justifica a aproximação de que a saturação da absorção pode ser considerada como devida apenas aos elétrons na banda de condução.

Os elétrons podem relaxar através de colisões com os átomos da rede cristalina, com buracos e com os outros elétrons. Uma colisão elétron-portador não necessariamente contribui para o decaimento da saturação. Os elétrons são excitados óticamente com uma distribuição

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

de energia resultante da largura da linha de absorção e da largura espectral do pulso de excitação. Apenas a fração das colisões que espalha os elétrons fora dessa distribuição de energia contribue para o decaimento.

No nosso modelo vamos assumir que apenas a interação elétron-rede contribui para a mudança de energia dos elétrons. Mais adiante justificaremos esta aproximação.

A interação elétron-rede pode ser entendida da seguinte maneira. A interação com a rede fixa já está implícita na renormalização da massa. Os átomos da rede podem se movimentar, distorcendo dessa forma a rede cristalina ideal. Esta distorção pode ser descrita em termos dos modos normais de vibração da rede cristalina, os fônons.

Podemos representar o efeito de um fônon usando o chamado princípio adiabático. Como os elétrons são muito mais leves do que os átomos, podemos assumir que a cada nova configuração destes, os elétrons ajustam suas órbitas imediatamente. Deste modo, podemos desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos átomos, sendo que o efeito de um fônon corresponde à criação de um potencial que espalha os elétrons para novas órbitas [30].

Aqui assumimos que a interação elétron-rede pode ser descrita em termos de fônons. Em semicondutores polares, como GaAs e CdSe, um fônon longitudinal ótico resulta em uma polarização periódica, cujo campo interage fortemente com os elétrons. Por esta razão, neste tipo de semicondutor, o espalhamento por fônons ocorre em escala de tempo bem pequena. Medidas recentes em GaAs [5] fornecem tempos de 168 fs.

Um elétron, ao absorver ou emitir um fônon, ganha ou perde a energia $\hbar\omega_{LO}$, onde ω_{LO} é a frequência do fônon LO. Por esta razão, representamos aqui a distribuição dos elétrons na banda de condução por um sistema de dezoito níveis separados pela energia de um fônon LO. Desta forma, o espalhamento por fônons corresponde a transições entre os níveis adjacentes do nosso sistema.

A variação das populações dos níveis, dentro da aproximação descrita acima, pode ser calculada por um sistema de equações de taxa, conforme

$$\frac{dn}{dt}(k) = -[W_+(k) + W_-(k)]n(k) + W_+(k_-)n(k_-) + W_-(k_+)n(k_+) \quad (4.1)$$

onde

$$k_{-,+}^2 = \frac{2m^*e}{\hbar^2} [E(k) - , + \hbar\omega_{LO}] \quad (4.2)$$

$n(k)$ é a densidade de estados do nível de energia correspondente a um vetor de onda de módulo k , $W_+(k)$ e $W_-(k)$ são as taxas de emissão e absorção de fônons, respectivamente.

Precisamos, então, derivar uma expressão para a dependência das taxas com o momento dos elétrons. O procedimento descrito acima, baseado no princípio adiabático, pode ser usado

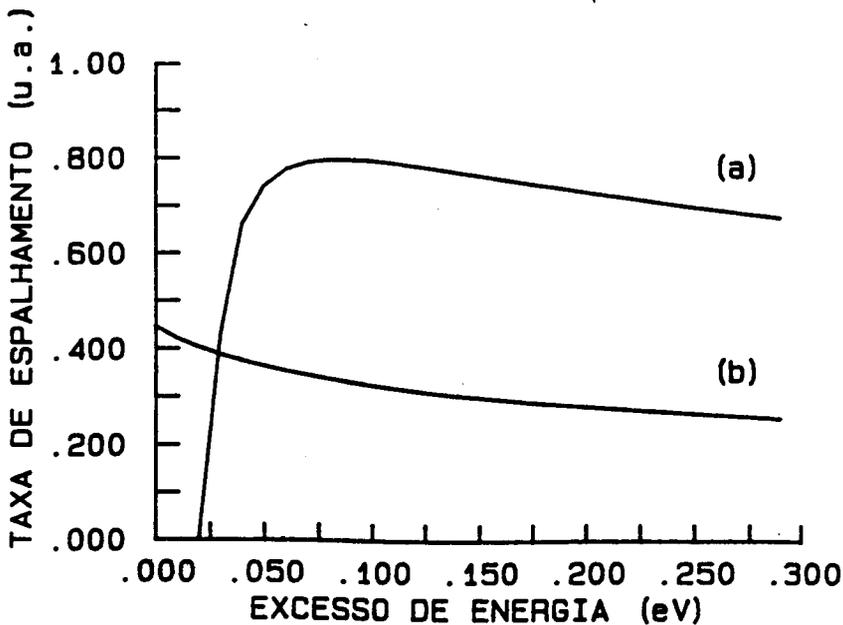


Figura 4.2: Taxa de emissão (a) e absorção (b) de fônons para o semicondutor CdSe.

para derivar um potencial elétron-fônon LO, resultando na chamada interação de Frölich. As taxas podem ser obtidas por meio de teoria de perturbação [30]. A expressão resultante é para a emissão de fônons é

$$W(k) = \omega_{lo} e^2 \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] (\langle n \rangle + 1) \frac{2m^*}{\hbar^2 k} \text{Ln} \left[\frac{k + k_-}{k - k_-} \right]$$

onde $\langle n \rangle$ é o número médio de fônons, e e é a carga do elétron, ϵ_{∞} e ϵ_0 são as constantes dielétricas para altas e baixas frequências, respectivamente.

A expressão correspondente para a absorção de fônons pode ser obtida substituindo k_- por k_+ e $\langle n \rangle + 1$ por $\langle n \rangle$. Na figura 4.2, mostramos as curvas das taxas de emissão e absorção de fônons que resultam da expressão acima.

Esta abordagem é de validade duvidosa quando os tempos de espalhamento envolvidos são demasiadamente curtos. Por exemplo, no caso onde o tempo é da ordem ou menor que o período do fônon, os elétrons, ao invés de terem suas órbitas se ajustando adiabaticamente ao movimento dos íons, são espalhados para órbitas completamente diferentes durante a interação.

No CdSe, devido à grande diferença de eletroafinidade entre o Cd e o Se, a polarização resultante é suficientemente forte para resultar em tempos, calculados por teoria de perturbação, da ordem de 10 fs.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

Este resultado indica que as aproximações descritas acima estão fora do limite de validade, uma vez que o período de um fônon LO é da ordem de 150 fs. Vamos contornar esta inconsistência assumindo que a expressão para a taxa de espalhamento tem a mesma forma da obtida por teoria de perturbação, tendo, porém uma amplitude menor. O valor desta amplitude para um determinado valor de momento será usado como parâmetro para ajustar os dados experimentais. }_a

Desta forma, a expressão para a taxa de espalhamento por fônons é escrita como

$$W(k)_{-,+} = \frac{2 \times 10^6}{T_0} \left[1 - \frac{n(k)}{\rho(k)} \right] N_{-,+} \frac{1}{k} \text{Ln} \left[\frac{(k + k_{-,+})^2 + q_0^2}{(k - k_{-,+})^2 + q_0^2} \right] \quad (4.3)$$

onde

$$N_{-,+} = \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_s T} \right) - 1 \right]^{-1} + (0,1)$$

$\rho(k)$ é a densidade de estados correspondente a uma banda parabólica, e T_0 é um parâmetro, cujo significado é o tempo de emissão de fônons, para elétrons injetados com excesso de energia de 0.2 eV, no limite de baixas densidades.

Na expressão (4.3), q_0 representa o vetor de onda do “screening”. O efeito de “screening” resulta do fato de que a interação coulombiana é enfraquecida pelo movimento coletivo dos elétrons, cujo modo normal corresponde à oscilação na frequência de plasma. Efeitos de muitos corpos, como este, são mais pronunciados em semicondutores de grande gap como o CdSe, devido à menor constante dielétrica. Este efeito foi introduzido na equação (4.3) através da constante dielétrica

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{q_0^2}{q^2} \quad (4.4)$$

que corresponde ao limite estático da “Random Phase Approximation” (RPA).

No caso de equilíbrio, q_0 corresponde, no limite clássico (baixas densidades), à expressão conhecida por Debye-Hückel e, no limite quântico (altas densidades), à expressão conhecida por Thomas-Fermi. Não temos conhecimento, até o presente momento, de uma teoria para determinar o vetor de onda de “screening”, para sistemas longe do equilíbrio. Por isso, assumimos que a dependência de q_0 com a densidade de portadores é a mesma do limite quântico ($n^{\frac{1}{6}}$). A amplitude de q_0 para um determinado valor de densidade será obtido por um outro parâmetro experimental.

Escolhemos, como parâmetro para determinar q_0 , o tempo médio entre colisões elétron-portador,

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

$$T_c = \frac{1}{n\sigma v_r} \quad (4.5)$$

onde σ é a seção de choque do espalhamento elétron-portador e v_r é a velocidade relativa.

Podemos estimar a seção de choque usando a aproximação de Born. Nesta aproximação, a dependência com o quadrado da massa reduzida faz com que a seção de choque elétron-buraco seja da ordem de quatro vezes maior do que a elétron-elétron. Vamos, por isso, considerar, para a colisão elétron-portador, apenas a contribuição da colisão elétron-buraco.

A seção diferencial de choque nesta aproximação é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\mu_r^2 e^4}{\hbar^4 (4k_r^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + q_0^2)^2} \quad (4.6)$$

onde k_r é o vetor de onda no referencial do centro de massa e m_r^* é a massa reduzida.

Integrando a seção diferencial de choque para todas as orientações temos

$$\sigma = 4.4 \times 10^{-18} \text{cm}^{-2} \left[\frac{13.6 \text{eV}}{\left(\frac{\hbar k_r^2}{2m_r^*} \right)} \right]^2 \frac{4k_r^2}{q_0^2 (1 + \frac{q_0^2}{4k_r^2})} \quad (4.7)$$

A equação 4.6 mostra que, como esperado, a seção de choque cai com q_0 . Isto reflete o fato de que a interação que responde pelo espalhamento é coulombiana, e, portanto, é enfraquecida à medida que o efeito de “screening” aumenta. No limite de pequenos valores de q_0 , a seção de choque diverge. O mesmo acontece quando o momento dos portadores tende para zero. Esta divergência está associada com o fato de que, nestes limites, a aproximação de Born não é mais válida. Discutiremos isto mais adiante, na seção 4.4.

Pela expressão (4.6) e (4.7), podemos ver que, conhecendo o valor do tempo de colisão para um valor de densidade, determinamos o valor de q_0 . Como já assumimos uma dependência com a densidade, q_0 fica completamente determinado por esse parâmetro. Escolhemos como o segundo parâmetro, que chamaremos por T_c , o tempo médio entre duas colisões elétron-buraco. T_c e T_0 são, portanto, os dois únicos parâmetros no nosso modelo disponíveis para o ajuste dos dados experimentais.

Em uma medida ótica, o tempo de colisão elétron-buraco e elétron-fônon determinam o alargamento da linha de absorção. Assumimos para esta uma forma lorentziana com uma largura dada por $(2T_{ep})^{-1} + T_c^{-1}$ onde T_{ep} é o tempo de espalhamento por fônons, determinado pelas taxas de emissão e absorção da equação (4.3). É importante notar que T_c não determina apenas a largura da linha de absorção. Segundo as equações 4.5 e 4.6, T_c determina a amplitude de q_0 . Desta forma, quanto maior T_c , maior será q_0 , pois, mantendo as demais grandezas constantes, o “screening” responde pela decréscimo da seção de choque.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

Os dados do CdSe utilizados aqui são os da referência [28], e estão mostrados na tabela 4.1. Para calcular o coeficiente de absorção, consideramos a banda parabólica [31]. O espectro do laser CPM tem uma largura típica entre 20 meV e 30 meV. A discretização usada para a energia no nosso sistema é de 26 meV (a energia de um fônon LO). Consideramos então todo o espectro ressonante com a transição correspondente a um excesso de energia de 0.2 eV.

Tabela 4.1. Dados do CdSe

| | | |
|---------------------|---------------------------|------|
| ϵ_{∞} | | 6.3 |
| ϵ_0 | | 9.4 |
| $\hbar\omega_{lo}$ | energia do fônon LO (meV) | 26 |
| m_e^* | massa efetiva do elétron | 0.13 |
| m_h^* | massa efetiva do buraco | 0.8 |

A simulação numérica do nosso modelo foi feita em um microcomputador PC XT. A distribuição dos elétrons foi obtida integrando a absorção do pulso de bombeio e calculando o espalhamento entre os níveis usando as taxas da equação (4.3). Um exemplo da evolução da distribuição dos elétrons para uma distribuição térmica pode ser visto na figura 4.3.

Este caso corresponde a uma densidade de portadores injetados de $7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Para o tempo de 0 fs, que corresponde ao pico do pulso de bombeio, os elétrons têm uma distribuição centrada em torno de 0.2 eV. Esta figura e as que mostraremos a seguir, salvo quando explicitado em contrário, foram obtidas considerando T_c igual a 10 fs e T_0 igual a 150 fs. Estes são os valores que resultam no melhor ajuste dos nossos resultados experimentais, apresentados no capítulo anterior.

Na figura 4.4 vemos a evolução da densidade de elétrons, no nível em torno do qual os elétrons são excitados (energia de 0.2. A densidade correspondente é $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. O zero do eixo do tempo também aqui corresponde ao pico do pulso de bombeio. Podemos ver que temos um aumento da densidade de elétrons devido ao bombeio, seguido do espalhamento destes para outros níveis.

Na figura 4.5 vemos a população do nível que corresponde à energia de 0.252 eV, ou seja, dois fônons acima do caso anterior. O perfil não se altera de maneira significativa, embora a subida seja um pouco mais suave e o tempo de decaimento, um pouco maior. Este fato pode ser explicado lembrando que a absorção de fônons pelos elétrons no níveis inferiores, que são inicialmente mais populados, cancela parte da perda de população devido à emissão de fônons.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

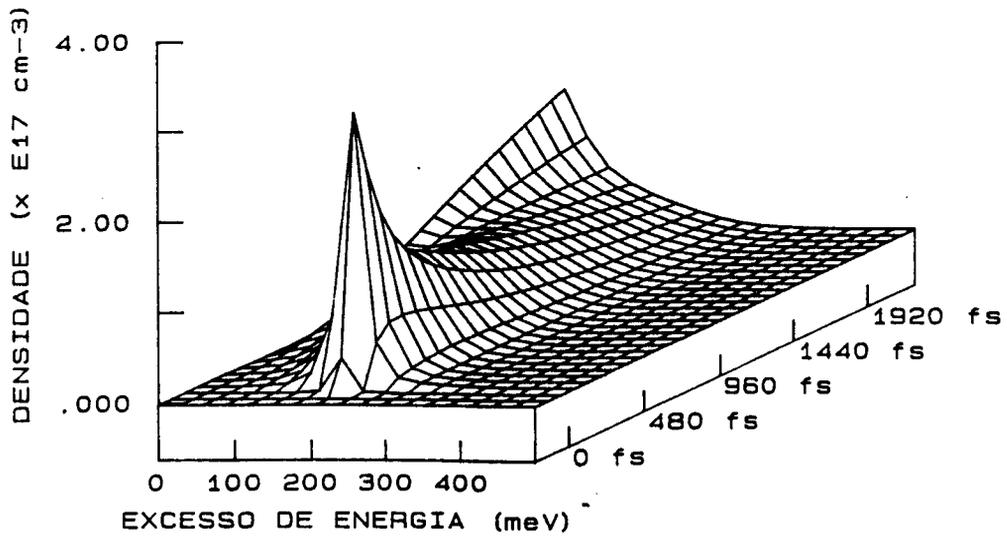


Figura 4.3: Evolução da distribuição dos elétrons na banda de condução em direção ao equilíbrio, calculada para uma densidade de portadores de $7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. A origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

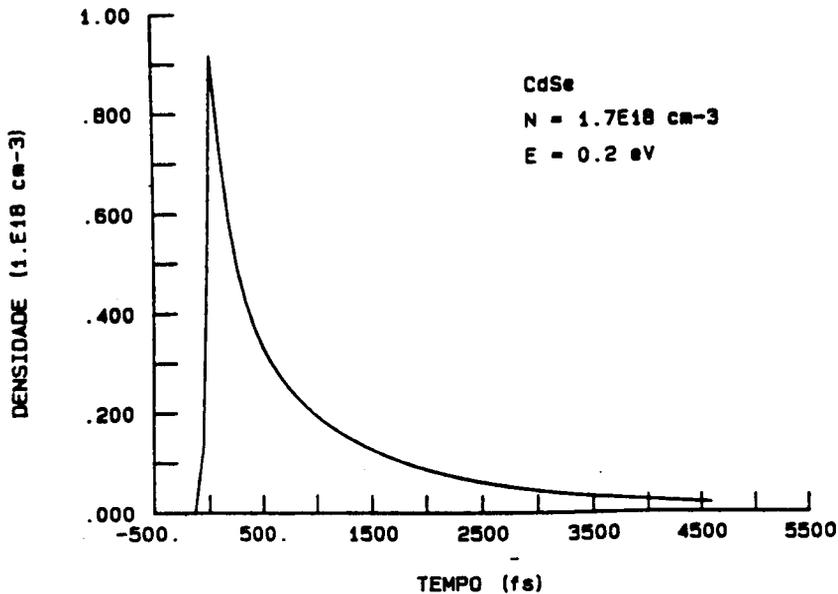


Figura 4.4: Evolução da população do nível de energia 0.2 eV, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

O perfil da variação da população no fundo da banda já é um pouco diferente. São necessárias várias emissões sucessivas de fônons para popular o fundo da banda, já que a absorção do pulso de bombeio praticamente não contribui neste caso. Na figura 4.6 temos a evolução da população do nível que corresponde à energia de 0.044 eV. Podemos ver que para tempos negativos, o nível não está populado, confirmando que a absorção da luz do bombeio não contribui. A subida da população inicia-se no tempo 0.5 ps. O tempo de subida correspondente é da ordem de 4 ps, compatível com o fato que a emissão de vários fônons é necessária para popular este nível.

Quando aumentamos a densidade de portadores injetados, o alargamento da linha de absorção torna-se ainda mais forte, devido ao aumento da taxa de colisão. Desta forma, a distribuição inicial de elétrons tende a ser mais larga e o espalhamento por fônons torna-se menos efetivo para tirar os elétrons fora desta distribuição original.

Na figura 4.7 podemos ver a evolução da distribuição de elétrons que corresponde à densidade de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. A variação da população em torno da energia de 0.2 eV é nitidamente mais lenta. Podemos ver este efeito mais claramente através da figura 4.8, que mostra a evolução da população no nível de energia 0.2 eV. Da mesma forma, fica mais lento o decaimento da população no nível de energia 0.252 eV, como pode ser visto na figura 4.9.

A evolução da população no fundo da banda (0.044 eV) é mostrada na figura 4.10. Podemos notar que o tempo de subida não difere significativamente do tempo correspondente à

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

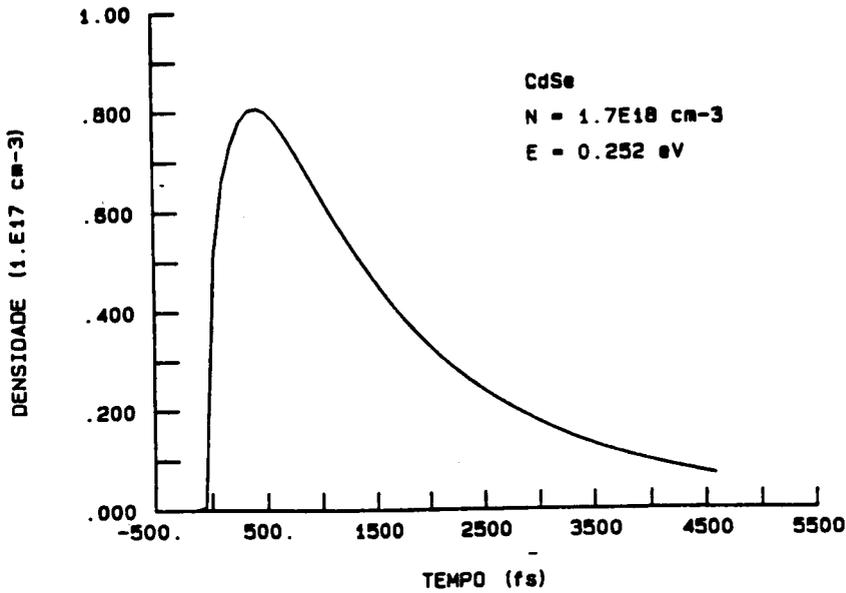


Figura 4.5: Evolução da população do nível de energia 0.252 eV, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

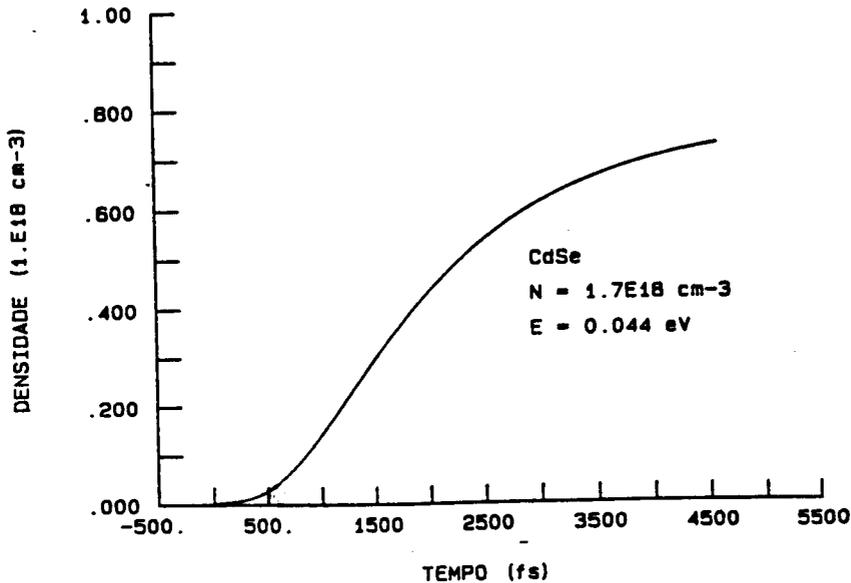


Figura 4.6: Evolução da população do nível de energia 0.044 eV, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

figura 4.6. O alargamento da linha de absorção faz com que, porém, a população deste nível comece a subir logo depois do bombeio.

Uma vez conhecida a distribuição dos elétrons em função do tempo, podemos obter o perfil temporal da variação da absorção, que é a grandeza medida experimentalmente. A variação da absorção é calculada da seguinte forma.

Um pulso com intensidade I_0 , ao atravessar um meio com absorvância α e espessura l , tem sua intensidade diminuída segundo $I = I_0 e^{-\alpha l}$.

Na aproximação de banda parabólica, a absorvância é dada por

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

onde ω é a frequência do fóton e E_g é a energia do gap. A constante A pode ser obtida a partir de [31]

$$A = 2 \times 10^4 \left(\frac{m_e}{m_e^*} \right) \left(\frac{2m_r^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$$

onde m_r^* é a massa efetiva reduzida.

A variação da absorção no nosso modelo é devida à ocupação de estados na banda de condução. Podemos obter a absorção saturada multiplicando α pelo fator de saturação $(1 - \frac{n}{\rho})$, n sendo a densidade de elétrons e ρ a densidade de estados na banda de condução. O efeito do alargamento da linha de absorção é incorporado, convoluindo a absorção de (4.7) com a lorentziana correspondente.

Um perfil de variação da absorção pode ser visto na figura para uma densidade de portadores injetados de $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A partir deste perfil, podemos calcular a constante de tempo correspondente para cada valor de densidade e comparar com os resultados experimentais. A constante de tempo para este caso é da ordem de 0.8 ps.

O efeito do aumento da constante de tempo com a densidade pode ser visto comparando com o perfil da variação da absorção para a densidade de $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, mostrado na figura 4.12. A constante de tempo aumenta, então, por um fator de dois.

Na figura 4.13, podemos ver como aumenta o tempo de relaxação com a densidade, devido aos efeitos combinados de saturação, alargamento da linha de absorção e "screening". Os valores dos tempos calculados, levando-se em conta o efeito do "screening", são os representados pelos quadrados, enquanto que as cruces correspondem aos tempos sem o "screening". Podemos notar que o efeito do "screening" é relevante para densidades maiores, como era de se esperar.

É importante lembrar que os valores dos parâmetros usados foram 15 e 150 fs, para T_c e T_0 , respectivamente. Apesar da simplicidade deste modelo, a concordância com os

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

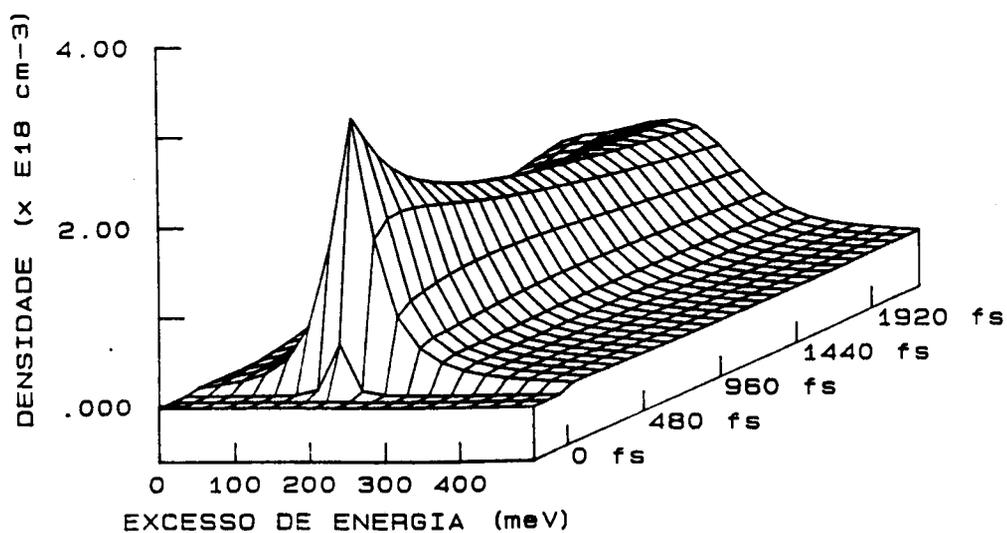


Figura 4.7: Evolução da distribuição dos elétrons na banda de condução em direção ao equilíbrio, calculada para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. A origem do tempo corresponde pico do pulso de bombeio.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

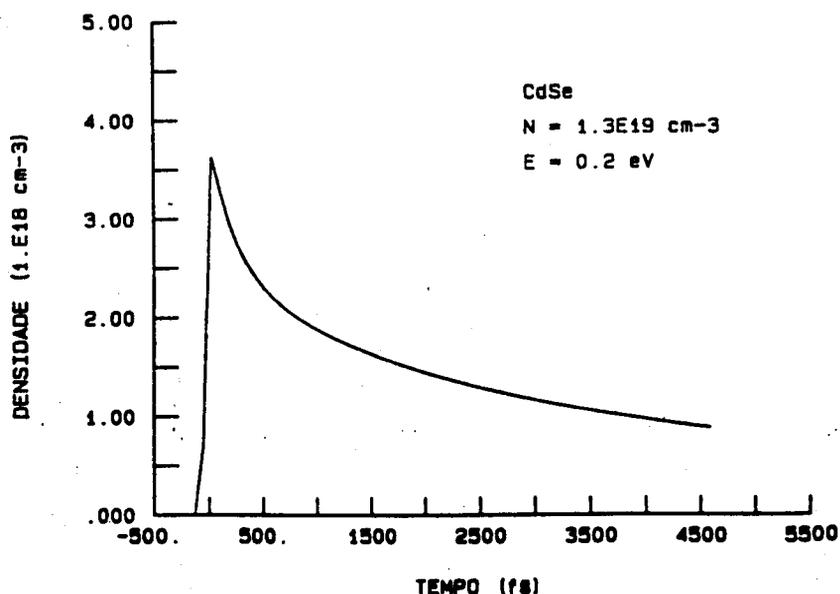


Figura 4.8: Evolução da população do nível de energia 0.2 eV, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

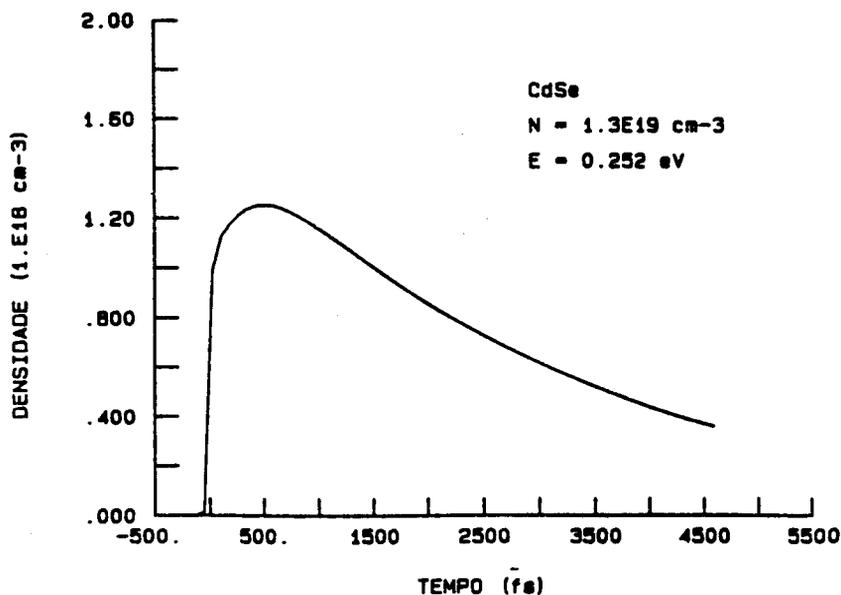


Figura 4.9: Evolução da população do nível de energia 0.252 eV, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

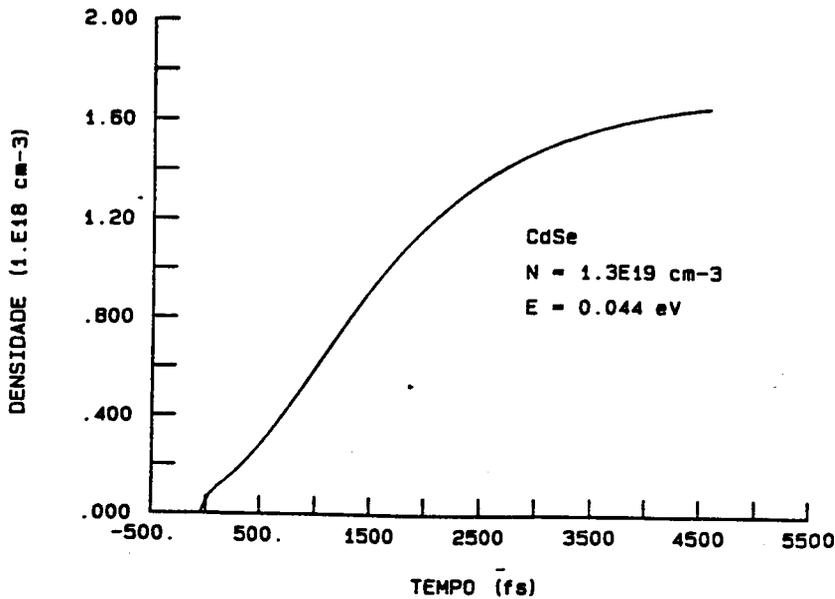


Figura 4.10: Evolução da população do nível de energia 0.044 eV, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. O zero da origem do tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

resultados experimentais é razoável. Isto pode ser visto através da figura 4.14, onde as cruzes representam os pontos experimentais e os quadrados os pontos teóricos.

Um entendimento maior do modelo pode ser obtido variando os parâmetros e comparando com o resultado correspondente aos parâmetros experimentais.

Na figura 4.15 temos, representados pelas cruzes, os tempos de decaimento em função da densidade, para T_0 igual a 30 fs. Podemos notar que para densidades menores, os tempos caem apenas por um fator da ordem de 2, embora o tempo de emissão de fônons seja 5 vezes menor. Isto acontece porque a contribuição do espalhamento por fônons, para o alargamento da linha de absorção, já é suficientemente grande para aumentar o tempo de relaxação.

Na figura 4.16, temos o caso onde o valor de T_0 é 500 fs. Os tempos aumentam em relação ao caso real, mas a inclinação da subida da curva é aproximadamente a mesma. Isto reflete o fato de que o efeito de alargamento da linha de absorção é dominado pelo colisão elétron-buraco.

Na figura 4.17 temos o caso onde T_c é 1 fs. No nosso modelo, isto significa diminuir o efeito de "screening" e superestimar o efeito de alargamento por colisão. Por consequência, a subida do tempo de decaimento acontece para densidades menores.

Na figura 4.18 vemos o que acontece quando T_c é igual a 100 fs. Neste caso estamos superestimando o efeito de "screening" e subestimando o efeito do alargamento da linha de

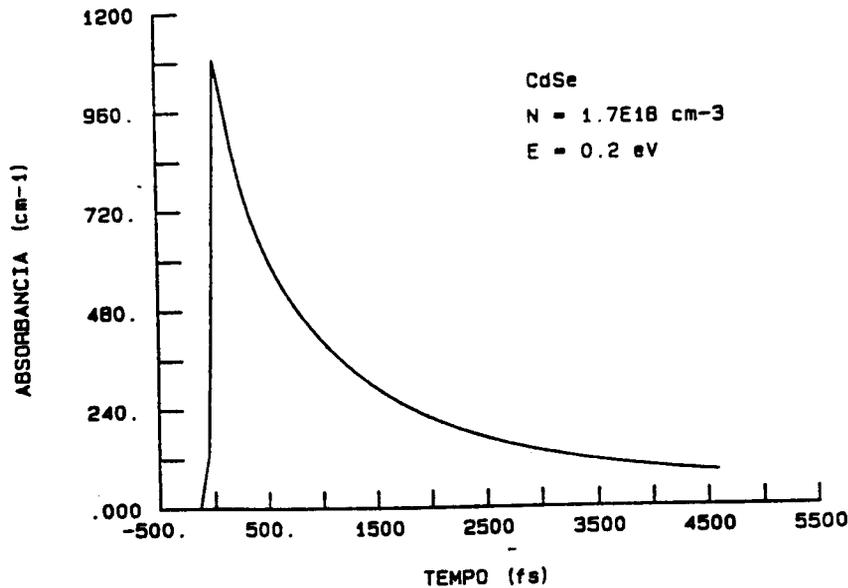


Figura 4.11: Perfil de variação da absorção, para uma densidade de portadores de $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. A origem no tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

absorção. Como consequência, podemos ver que o tempo de decaimento aumenta para densidades mais baixas, devido ao “screening” e diminui para densidades maiores, devido ao menor alargamento por colisão.

4.3 Discussão Sobre a Validade do Modelo

Cabe aqui um comentário sobre as aproximações envolvidas. Assumimos que apenas a interação elétron-fônon responde pela troca de energia dos elétrons. Para densidades muito baixas, a colisão elétron-portador não deve realmente contribuir, pois a probabilidade de colisão é pequena. À medida que aumentamos a densidade, a taxa de colisão aumenta. Porém este aumento da taxa resultará no aumento da linha de absorção dos elétrons, alargando a distribuição destes na banda de condução.

Temos, portanto, dois efeitos competindo, pois quanto mais larga for a distribuição dos elétrons, mais improvável será que uma colisão espalhe o elétron fora desta distribuição. A probabilidade de colisão elétron-buraco deve ser maior do que elétron-elétron, devido a maior massa dos buracos. A maior massa dos buracos faz com que, porém, a colisão elétron-buraco seja menos efetiva para troca de energia. A suposição de que a colisão elétron-portador não

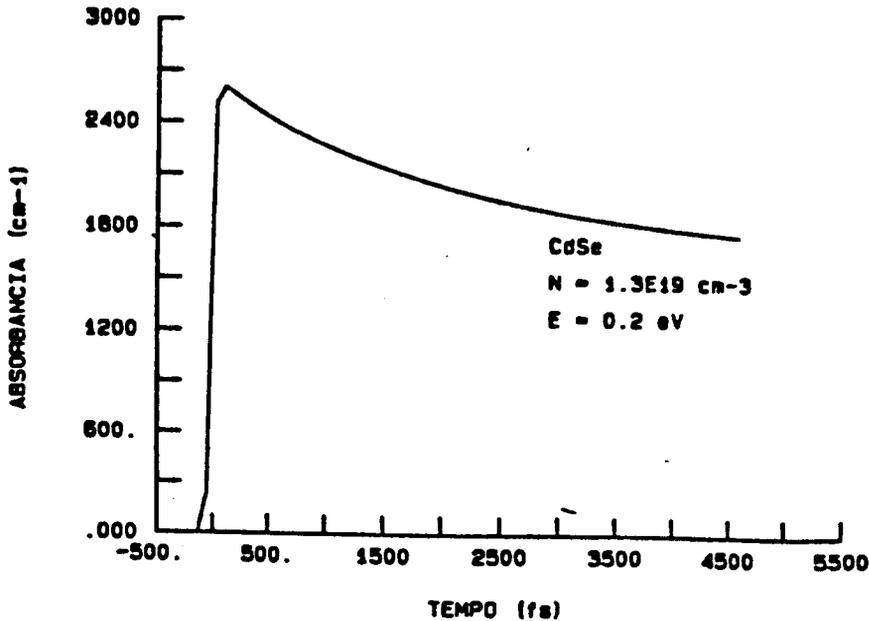


Figura 4.12: Perfil de variação da absorção, para uma densidade de portadores de $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A origem no tempo corresponde ao pico do pulso de bombeio.

contribui para a relaxação está associada com o fato de que a maior parte das colisões não corresponde a uma troca relevante de energia, enquanto que todas contribuem para alargar a linha de absorção.

Uma outra suposição do nosso modelo, esta menos justificável, é de que o vetor de onda do "screening" tem a dependência com a densidade de um gás degenerado no equilíbrio térmico. Na verdade, nada indica que esta dependência não se altere à medida que a distribuição vai se thermalizando.

No entanto, a simulação numérica deste modelo mostra que os resultados não são substancialmente modificados para pequenas variações nesta dependência. O limite quântico é apropriado para o regime estacionário no limite de altas densidades, sendo uma péssima aproximação quando a densidade é baixa. Neste último caso, no entanto, o efeito de "screening" não é relevante, pois q_0 é muito menor que o momento do elétron. Quanto à aproximação de Born para o cálculo da seção de choque, é bem estabelecido que a validade desta depende de quão fraco é o potencial de espalhamento em relação à energia cinética dos portadores. No nosso cálculo consideramos, para estimar a seção de choque, que a velocidade relativa dos elétrons e buracos corresponde ao excesso de energia em que foram criados.

Um cálculo mais refinado poderia ser feito integrando a seção de choque e levando em consideração a distribuição de velocidades relativas dos portadores. Neste caso teríamos

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

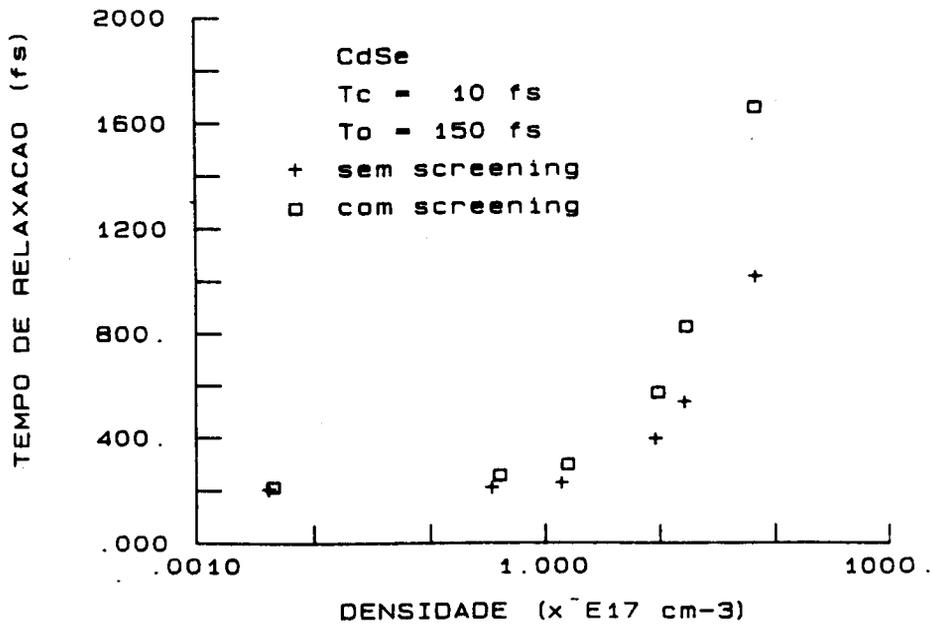


Figura 4.13: Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. As cruzes representam os tempos calculados sem screening, enquanto os quadrados representam os tempos com screening.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

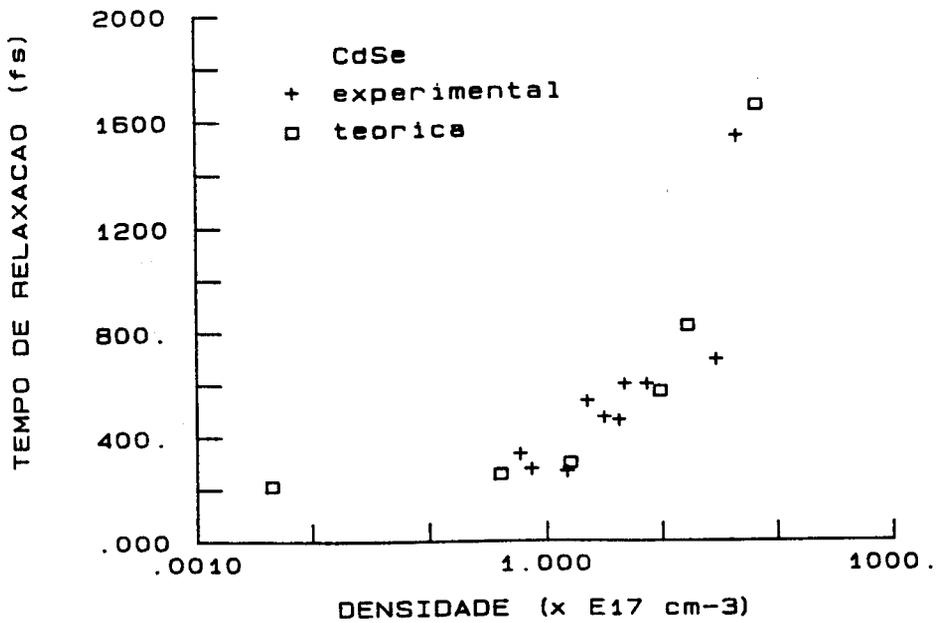


Figura 4.14: Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados. As cruzes representam os pontos experimentais, enquanto os quadrados os calculados pelo modelo.

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

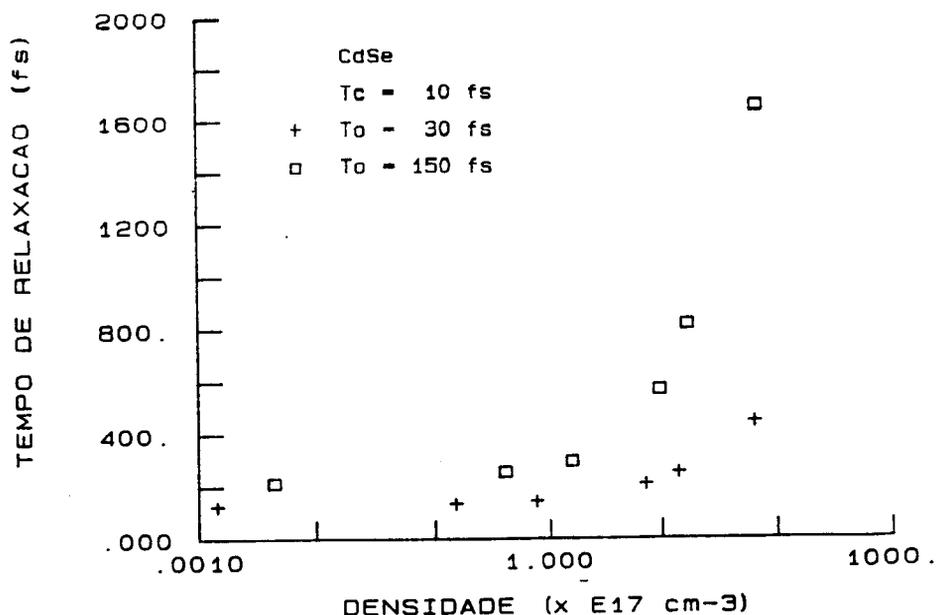


Figura 4.15: Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados.

contribuição de portadores com pequenos valores de energia cinética e um cálculo com o método de “phase shift” seria mais apropriado.

Vamos agora comentar sobre a aplicabilidade deste modelo. Vimos neste capítulo que a concordância deste com os resultados das nossas medidas em CdSe policristalino foi razoável. Entretanto, medidas em GaAs mostram que o tempo de decaimento diminui com o aumento da densidade de portadores injetados. Podemos atribuir esta diferença a dois fatores. Primeiramente, a estrutura de banda do GaAs é um pouco mais complexa. Temos dois vales subsidiários na banda de condução para os quais elétrons excitados podem ser espalhados. O alargamento da distribuição dos elétrons aumenta a probabilidade desses eventos. A outra diferença é que temos transições da banda “split-off”, que injeta elétrons “frios”. A colisão destes com os elétrons quentes pode contribuir para diminuir o tempo de espalhamento.

O uso deste modelo para semicondutores com estruturas mais complicadas, como GaAs, deve ser acompanhado da incorporação dos efeitos discutidos acima na simulação. Para o GaAs podemos aproveitar o fato de que o alargamento da linha de absorção com o aumento da densidade de portadores já é conhecido experimentalmente [9].

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

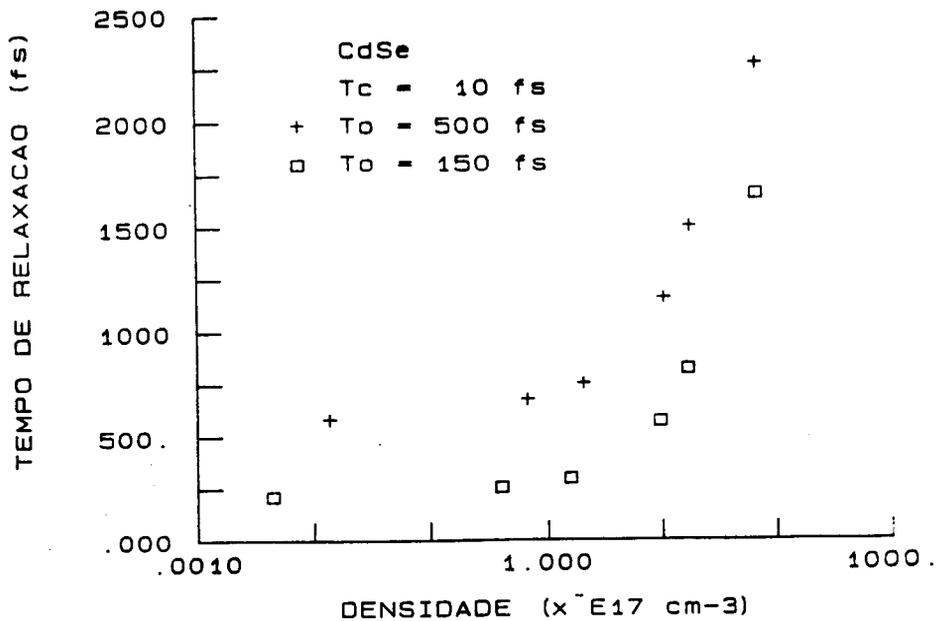


Figura 4.16: Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados.

4.4 Artefato Coerente

Mencionamos anteriormente que a interação coerente entre o pulso de bombeio e o pulso de prova pode resultar em uma variação da energia do pulso de prova, que se superpõe à variação devida à saturação da absorção. Este efeito, conhecido por artefato coerente, deve ser subtraído do sinal medido, para que o tempo de decaimento da saturação possa ser obtido, sempre que a sua contribuição for significativa.

Entretanto, não existe um entendimento razoável de como obter experimentalmente e mesmo teoricamente esta contribuição da interação coerente. Vamos discutir aqui alguns aspectos deste problema.

O artefato coerente sempre estará presente em medidas onde a os feixes de bombeio e prova estão polarizados na mesma direção. Neste caso, a interferência do pulso de prova com o pulso de bombeio resultará em uma modulação espacial da população. Este efeito está esquematizado na figura 4.19.

A modulação de população implica em uma modulação da perda que o pulso de bombeio irá sofrer. Este efeito equivale a uma grade de difração, que espalha parte do pulso de bombeio na direção do pulso de prova. No caso mais simples, onde o tempo de memória de fase é zero, esta interferência só irá acontecer quando os dois pulsos estiverem superpostos. Se o tempo

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

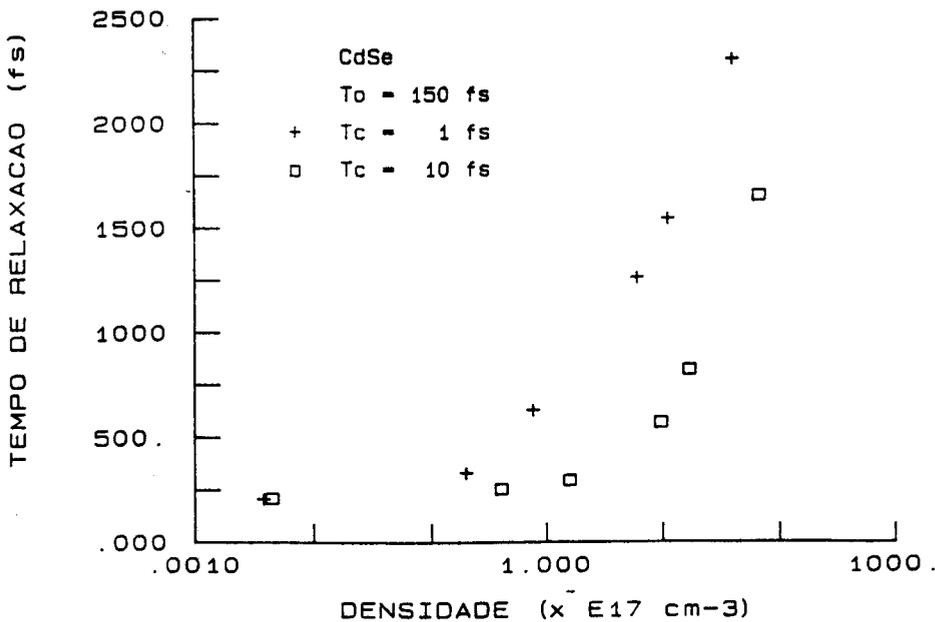


Figura 4.17: Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados.

medido for muito maior do que a duração dos pulsos, o artefato coerente pode ser desprezado.

Quando a direção de polarização do pulso de bombeio for ortogonal à direção do pulso de prova, não haverá modulação de população. No entanto, a orientação do campo resultante da interferência dos dois pulsos é modulada da mesma forma que a amplitude, no caso de polarizações paralelas. Se a absorção do material for anisotrópica, uma modulação da orientação da polarização será criada pela excitação. O pulso de bombeio, de maneira análoga ao caso anterior, terá uma perda modulada espacialmente, resultando novamente em um efeito de grade de difração.

Vardeny e Tauc [32] estudaram o artefato coerente em corantes orgânicos para o caso de polarizações cruzadas e propuseram um procedimento experimental para subtrair-lo do sinal medido. Este consiste basicamente em medir a relaxação com as polarizações cruzadas e paralelas. Conhecendo a relação de anisotropia da absorção, a comparação dos dois perfis da variação da absorção no tempo permite a obtenção do artefato. Este procedimento tem sido citado na literatura [8], como sendo o adotado para estimar o efeito em medidas de relaxação em semicondutores.

A diferença entre a origem da memória de orientação no caso dos corantes orgânicos e a dos semicondutores, nos faz acreditar que este procedimento é inadequado para o último

CAPÍTULO 4. RELAXAÇÃO INTRA-BANDA EM SEMICONDUTORES POLARES

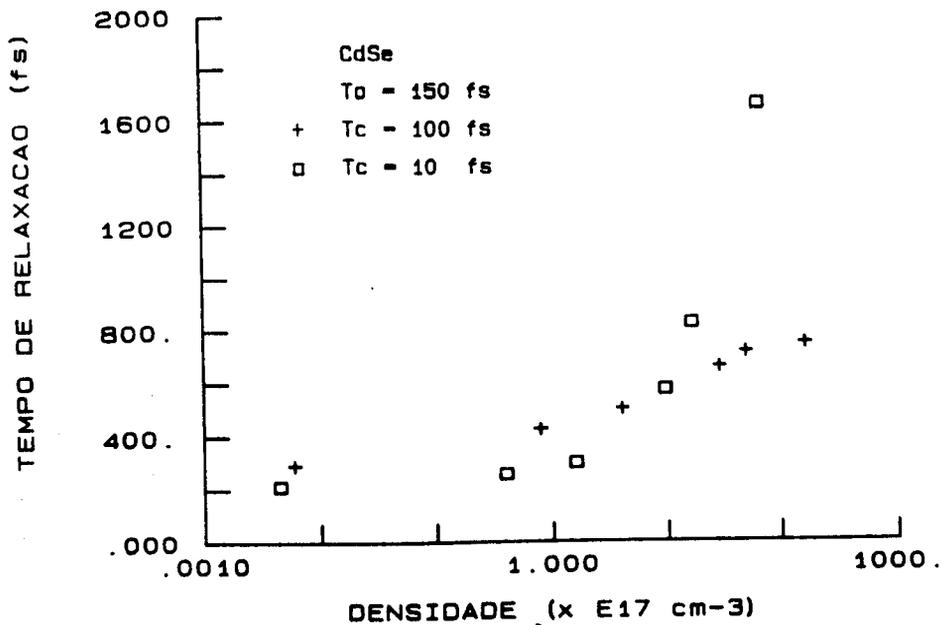


Figura 4.18: Dependência do tempo de decaimento da saturação da absorção, calculado para diversos valores de densidade de portadores injetados.

caso. Em um corante, a anisotropia resulta do fato de que o momento de dipolo elétrico em uma direção é muito maior do que nas outras. Desta forma, a memória de polarização é perdida quando a molécula sofre uma rotação. A viscosidade dos solventes faz com que este tempo de rotação e, conseqüentemente, o tempo de memória de orientação sejam da ordem de 100 ps.

No semiconductor a memória de orientação vem de uma anisotropia de absorção no espaço recíproco, ou seja, o "state filling" é anisotrópico. A memória de orientação neste caso se perde quando os elétrons, através de colisões, tiverem uma distribuição aleatória de orientação no espaço recíproco. Vimos, na nossa discussão anterior, que o tempo de colisão depende fortemente da densidade, podendo ter valores de alguns femtosegundos até centenas de femtosegundos. Neste caso a análise do artefato deveria incluir uma dependência com a densidade. Não temos conhecimento de nenhuma menção a este fato na literatura.

No nosso caso não nos preocupamos com o artefato porque os nossos menores tempos medidos são da ordem de seis vezes a duração do pulso. Para utilizar apropriadamente um modelo para analisar experiência que resultem em tempos menores que 100 fs, pode ser necessário incorporar o artefato neste modelo.

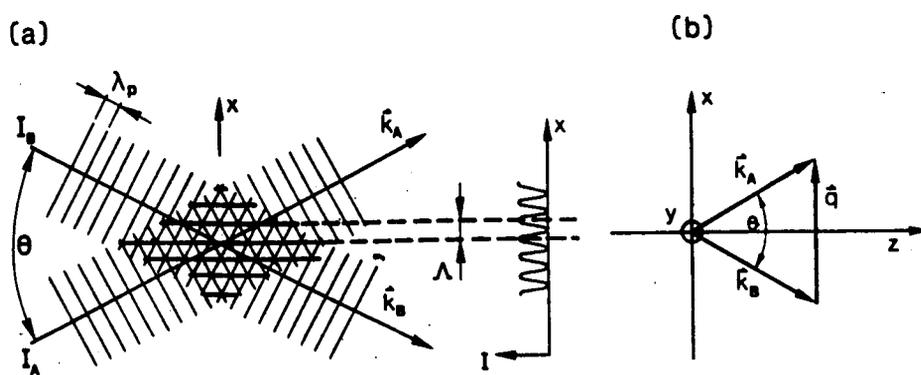


Figura 4.19: Interação coerente entre o pulso de bombeio e o pulso de prova. A interferência entre os dois pulsos resulta em uma modulação espacial da população de excitação. Esta modulação tem o efeito de uma grade de difração que espalha parte do pulso de bombeio na direção do pulso de prova, resultando no artefato coerente.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, estudamos o processo de geração de pulsos laser ultra curtos, obtidos através da técnica de “colliding pulse mode-locking” e a aplicação destes pulsos em medidas de transientes ultra-rápidos em matéria condensada.

Na primeira parte, discutimos o mecanismo de compressão de um pulso em uma cavidade CPM .Descrevemos o modelo que desenvolvemos para estimar a varredura de frequência, que resulta do efeito de auto-modulação de fase no absorvedor saturável. Este modelo tem sido utilizado em estudos com o objetivo de aprimorar o laser CPM.

Na segunda parte, discutimos a técnica de “excitação e prova” para medidas de transientes rápidos em amostras de matéria condensada. Apresentamos resultados de medida da relaxação vibracional no corante orgânico Nile Blue.

Medimos o tempo de termalização de elétrons quentes em uma amostra de CdSe . Um aumento deste tempo com a densidade portadores foi pela primeira vez encontrado. Desenvolvemos um modelo fenomenológico, onde os efeitos de “screening” da interação coulombiana, “band filling” e alargamento da linha de absorção foram incorporados. Este modelo, apesar de sua simplicidade, resulta em um razoável ajuste para os nossos dados experimentais.

A nossa contribuição nesta segunda parte foi dupla. Esta foi a primeira medida deste tipo em um semiconductor polar, como o GaAs, mas que tem uma estrutura de banda mais simples, o que torna a interpretação dos resultados experimentais mais fácil.

Em segundo lugar, ao analisarmos os resultados experimentais obtidos, levantamos os seguintes pontos que passaram despercebidos na literatura. Os tempos de relaxação conhecidos das medidas em GaAs, por exemplo, 168 fs para o espalhamento por fônons no trabalho de Kash [5] e o os 13 fs para o espalhamento dos elétrons, do trabalho de Lin e colaboradores [8], atribuído a colisão com os outros portadores, mostram que chegamos a um limite, onde certas considerações, apropriadas a fenômenos físicos mais lentos, devem ser repensadas.

O tempo de espalhamento dos elétrons por fônons LO, sendo da ordem do período de oscilação de um fônon, faz com que a validade da teoria de perturbação, assumindo, como uma boa aproximação para os estados não perturbados, elétrons que se ajustam ao movimento dos íons da rede adiabaticamente, e fônons com frequência e momento bem definidos, deva ser questionada.

O curto tempo de vida dos estados excitados, para altas densidades, é atribuído a colisões entre os portadores. Porém, é bem razoável a hipótese de que apenas uma fração das colisões deve contribuir para o decaimento da excitação. Todas as colisões, no entanto, contribuem para que a fase dos estados excitados não seja bem definida e esta resulta em uma incerteza apreciável na distribuição dos portadores excitados. Por exemplo, no caso do GaAs, a probabilidade de um espalhamento para um vale subsidiário depende fortemente do excesso de energia que o elétron tem em relação ao fundo do vale. Quando aumentamos a densidade de portadores, a incerteza resultante faz com que muitos elétrons tenham um maior excesso de energia, o que aumentaria fortemente a probabilidade destes serem espalhados para os vales.

A interpretação de que o aumento do espalhamento com a densidade é devido apenas ao aumento da taxa de colisão elétron-portador, não deve ser, portanto, considerada definitiva.

Em relação ao CdSe, uma forte segurança no entendimento dos efeitos envolvidos só será possível com maior esforço experimental. Medidas do tempo de defasamento, por exemplo, seriam de grande importância para que a distribuição de elétrons em uma simulação, como a realizada por nós, fosse assumida com uma maior segurança. Medidas como a nossa, em amostras preparadas por outras técnicas, seriam também de utilidade para confirmar os resultados.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS

- [1] R. L. Fork, B. J. Greene and C.V. Shank, "Generation of pulse shorter than 0.1 ps by colliding pulse mode-locking", *Appl. Phys. Lett.* **38**, 671 (1981).
- [2] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank, "Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation", *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987).
- [3] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirliman, and R. Yen "Femtosecond white-light continuum", *Opt Lett.* **8**, 1 (1983).
- [4] C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, W. H. Knox, and C. V. Shank, "Spectral hole burning in large molecules probed with 10 fs optical pulses", *Chem. Phys. Lett* **132**, 341 (1986).
- [5] J. A. Kash, J. C. Tsang, and J. M. Hvam, "Subpicosecond time resolved Raman spectroscopy of LO Phonons in GaAs", *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2151 (1985).
- [6] A. J. Taylor, D. J. Erskine, and C. L. Tang, "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited carriers in GaAs and related compounds", *J. Opt. Soc. Amer. B* **2**, 663 (1985).
- [7] C. H. Brito Cruz, R. L. Fork., and C. V. Shank, " Direct observation of femtosecond inter-carrier thermalization in gallium arsenide", *IQEC'87 Tech. Dig.*, 82 (1987).
- [8] W. Z. Lin, R. W. Shoenlein, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen, " Femtosecond absorption saturation studies of hot carriers in GaAs and AlGaAs", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE24**, 267 (1988).
- [9] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank, "Femtosecond photon echo from band-to-band transition in GaAs", *Phys. Rev. Lett* **61**, 1647 (1988).

- [10] Janis A. Valdimanis and R. L. Fork, "Design considerations for a femtosecond pulse laser balancing self phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption, and saturable gain", *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE22**, 112 (1986).
- [11] E. P. Ippen, C. V. Shank, and A. Dienes, "Passive mode-locking of the cw dye lasers", *Appl. Phys. Lett.* **21**, 348 (1972).
- [12] S. de Silvestri, P. Laporta, , and O. Svelto , "The role of cavity dispersion in cw mode-locked lasers", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE20**, 533 (1988).
- [13] A. M. Weiner and E. P. Ippen, "Novel transiente scattering technique for femtosecond dephasing measurements", *Opt. Lett.* **9**, 53 (1984)
- [14] W. Rudolph and B. Wilhemi, "Formation of frequency chirp in ultrashort light pulses passing through saturable absorbers", *Opt. Commun.*, **49**, 371 (1984).
- [15] O. E. Martinez, R. L. Fork, and J. P. Gordon, "Theory of passively mode-locked lasers for the case of a nonlinear complex-propagation coefficient", *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 753.
- O. E. Martinez, R. L. Fork, and J. P. Gordon, "Theory of passively mode-locked lasers including self-phase modulation and group-velocity dispersion", *Opt. Lett.* **9**, 156 (1984).
- [16] J. A. Valdmanis, R. L. Fork and J. P. Gordon, "Generation of optical pulses as short as 27 femtoseconds directly from a laser balancing self-phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption, and saturable gain", *Opt. Lett.* **10**, 131 (1985).
- [17] W. Dietel, E. Döppel, D. Küthlke, and B. Wilhelmi, "Pulses in the femtosecond range from a cw dye ring laser in the colliding pulse mode-locking (CPM) regime with down-chirp", *Opt. Commun.* **43**, 433 (1984).
- [18] Michael S. Stix and Erich P. Ippen, "Pulse shaping in passively mode-locked ring lasers", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE19**, 267 (1988).
- [19] Mikio Yamashita, Kenji Torizuka, and Takuzo Sato, "Intracavity femtosecond compression with the addition of highly nonlinear organic materials", *Opt. Lett.* **13**, 24 (1988).
- [20] Margarita Mihailidi, Y. Budansky, Xin Miao Zhao, Yoshiro Takiguchi, and R. R. Alfano, "Quasi-linear ring colliding-pulse mode-locked femtosecond laser using binary energy-transfer gain dye mixture", *Opt. Lett.* **13**, 987 (1988).

- [21] Andrew Marc Weiner, "Femtosecond optical pulse generation and dephasing measurements condensed matter", Ph.D. thesis, MIT (1984).
- [22] Miriam R. X. de Barros, Franklin M. Matinaga, C. H. Brito Cruz, "Controle da dispersão em pulsos ultracurtos com prisma", XI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (1988).
- [23] Gloria Regina Jacobovitz, "Geração de pulsos laser com duração de femtosegundos", tese de Mestrado, UNICAMP (1985).
- [24] Carlos H. Brito Cruz, J. P. Gordon, P. C. Becker, R. L. Fork, and Charles V. Shank, "Dynamics of spectral hole burning", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE24**, 261 (1988).
- [25] F. Cerdeira, I. Torriani, P. Motisuke, V. Lemos, and F. Decker, "Optical and structure properties of polycrystalline CdSe deposited on Titanium substrates", *Appl. Phys. A* **46**, 107 (1988).
- [26] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, J. Shah, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank, "Femtosecond intervalley scattering in GaAs", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2089 (1988).
- [27] Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17b, edited by O. Madelung, M. Shulz, and H. Weiss (spring, Berlin, Heidelberg, New York, 1982).
- [28] M. Pugnet, J. Collet and A. Cornet, "Cooling of hot electron-hole plasmas in the presence of screened electron-phonon interactions", *Solid State Commun.* **38**, 531 (1981).
- [29] J. Collet, J. L. Oudar, T. Amand, "Subpicosecond plasma dynamics and absorption saturation in GaAs", *Phys. Rev. B* **34**, 5443 (1986).
- [30] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, edited by Oxford University Press (1960), 175-219.
- [31] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, edited by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1971), 36.
- [32] Z. Vardeny, and J. Tauc, "Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique", *Opt. Commun.* **39**, 396 (1981).