

ROGERIO MOREIRA DE SOUZA

**A CINÉTICA ULTRA-RÁPIDA DE EXCITAÇÕES
ELEMENTARES EM SEMICONDUTORES
FOTOEXCITADOS**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Campo Grande - MS

2006

ROGERIO MOREIRA DE SOUZA

**A CINÉTICA ULTRA-RÁPIDA DE EXCITAÇÕES
ELEMENTARES EM SEMICONDUTORES
FOTOEXCITADOS**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antônio dos Anjos P. da Silva.

Campo Grande - MS

2006

Este trabalho é dedicado a Sueli Batista de Almeida uma grande companheira e aos meus filhos Vinicius Almeida de Souza e Vitória Almeida de Souza.

AGRADECIMENTOS

A todos que diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização e execução deste trabalho.

Ao professor Dr. Antonio dos Anjos P. da Silva pela orientação, apoio, colaboração e constante disposição nas discussões durante o andamento do trabalho.

Aos colegas do Departamento de Física, particularmente a Gleison Nunes Jardim pelas discussões e auxílio computacional.

Aos meus pais pelo apoio e estímulo.

À Capes, pelo apoio financeiro durante o mestrado.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados alguns resultados referentes ao estudo de da cinética de evolução ao estado de equilíbrio de um semicondutor foto-excitado. As equações de transporte que descrevem a evolução ao equilíbrio foram obtidas a partir do Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio na versão de Zubarev. O semicondutor é descrito em termos de portadores de carga (elétrons e buracos foto-injetados através de uma fonte externa de energia) interagindo entre si e com a rede cristalina (fônons). No modelo considerado são levados em conta os efeitos de recombinação direta do par elétron-buraco, difusão ambipolar e blindagem da interação elétron-fônon. As populações de fônons longitudinais ópticos (LO) e transversais ópticos (TO) são tratadas como populações fora do equilíbrio térmico enquanto que as populações de fônons longitudinais acústicos (LA) são tomadas em equilíbrio permanente com o reservatório térmico. Resultados numéricos são apresentados para o Arseneto de Gálio (GaAs) evidenciando tanto o estado transiente como o estado estacionário do plasma. Ainda apresenta-se um primeiro resultado referente ao uso de uma estatística não convencional (estatística de Renyi) para descrição das populações de fônons LO.

ABSTRACT

In this work it is introduced some results of the studies of kinetic evolution to the equilibrium state of a photo-excited semiconductors. The equations of transistors that describes the evolution to the equilibrium was obtained through the Statistics Operator Method of not-equilibrium in Zubarev version. The semiconductor is described in terms of having a charge (Electrons and hole photo-injecteds through an external source of energy) interacting with one another and with a Crystal clear net (phonons). On the model are considered the effects of direct recombination to the pair Electron hole, dissemination ambipolar and blindagem interaction electron-phonon. The phonons group longitudinals optic (LO) and transversals optic (TO) are treated like groups out of equilibrium thermal while the groups of phonons longitudinals acoustic (LA) are taken in permanent equilibrium with thermal reservour. Statistic results are showed to the Arseneto de Gálio (GaAs) evidencing not only the transient state but also the stationary state of the plasma. Besides it is introduced a first result about the use of a statistic not conventional (Renyi's statistic) to description of the group phonons LO group.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- Introdução.....	01
CAPÍTULO 2- Operador Estatístico de Não Equilíbrio.....	06
2.1-Introdução.....	06
2.2-Operador Estatístico de um Sistema em Equilíbrio	08
2.3-Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE).....	11
2.4-Equações de Transporte.....	14
CAPÍTULO 3- O Plasma Fotoexcitado e as Equações de Transporte.....	18
3.1-Introdução.....	18
3.2-O Modelo Considerado.....	24
3.3-O Hamiltoniano do Sistema.....	29
3.4-Variáveis de Base.....	32
3.5-As Equações de Transporte no Semicondutor.....	39
CAPÍTULO 4- O Plasma Foto-injetado: Aplicações no GaAs.....	52
4.1-Introdução.....	52

4.2-Resultados Numéricos.....	55
4.3-Discussão de Resultados.....	60
CAPÍTULO 5- Conclusões.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTAS DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

- Fig.3.1** Esquema simples da estrutura de banda de energia em materiais: isolante, semicondutor e condutor..... 20
- Fig.3.2** Relação de dispersão $E(k)$ para $k > 0$, como soluções válidas da equação de Schrödinger do modelo de Kronig - Penney..... 21
- Fig.3.3** Descrição esquemática do diagrama de fase de não-equilíbrio de portadores em um semicondutor foto-excitado. A ordenada indica o excesso de energia cinética que implica numa pseudo-temperatura efetiva para os portadores..... 27
- Fig.3.4** Evolução da distribuição inicial de portadores foto-injetados num semicondutor foto-excitado..... 27
- Fig.3.5** Descrição esquemática dos principais canais de interação envolvidos no processo de relaxação do excesso de energia num semicondutor excitado. 1. Produção de Pares, 2. Recombinação, 3. Potencial de Frolich, 4. Potencial de Deformação, 5. Interação Anarmônica, 6. Relaxação do excesso de energia para o Banho Térmico..... 28
- Fig.3.6** Os diferentes estágios cinéticos percorridos, no processo de relaxação ao estado de equilíbrio, por um **PSAE**..... 36

CAPÍTULO 4

Fig.4.1 Evolução da pseudo-temperatura dos portadores.....	61
Fig.4.2 Evolução da pseudo-temperatura por modo dos fônons LO.....	63
Fig.4.3 Evolução da pseudo-temperatura por modo dos fônons TO.....	64
Fig.4.4 Evolução de energia transferida por partícula.....	65
Fig.4.5 Evolução da concentração de portadores.....	66
Fig.4.6 Evolução da pseudo-temperatura de fônons LO.....	67
Fig.4.7 Evolução da taxa de energia transferida por partícula para os diferentes fônons (LO, TO e A).....	68
Fig.4.8 Evolução da pseudo-temperatura dos portadores e pseudo-temperatura de alguns modos dos fônons TO.....	68
Fig.4.9 O efeito dos fônons na relaxação da pseudo-temperatura dos portadores, (a) pseudo-temperatura única, (b) pseudo-temperatura por modo.....	70
Fig.4.10 Efeito da difusão ambipolar na relaxação da pseudo-temperatura dos portadores, (a) modelo sem a difusão, (b) modelo com a difusão.....	71
Fig.4.11 Efeito da difusão ambipolar na evolução dos modos LO em condições de alta concentração de portadores.....	72

Fig.4.12 Efeito da difusão ambipolar na evolução dos modos TO em condições de alta concentração de portadores.....	73
Fig.4.13 Efeito de blindagem na interação elétron fônon sobre a relaxação da pseudo-temperatura dos portadores, (a) modelo sem o efeito blindagem, (b) modelo com efeito blindagem.....	75
Fig. 4.14 Efeito Blindagem eletrônica da interação polar na relaxação da pseudo-temperatura correspondentes aos diferentes modos do fônon LO.....	76
Fig.4.15 Evolução temporal das pseudo-temperaturas, correspondentes aos modos dos fônons LO: modos (b); (c) ; (d) e (e).....	77
Fig.4.16 Evolução temporal das pseudo-temperaturas, correspondentes aos modos dos fônons LO, com diferentes valores do parâmetro α	80

Capítulo 1

Introdução

Para melhor compreensão deste trabalho vale a pena inicialmente responder a perguntas do tipo: qual o significado de um operador estatístico e qual a sua função no contexto da mecânica estatística? O que é um sistema termodinâmico em equilíbrio e fora do equilíbrio? Para entender o significado do operador estatístico deve-se primeiro introduzir o conceito de ensemble, amplamente usado na formulação clara e elegante de problemas da mecânica estatística. Um ensemble estatístico é uma coleção de N sistemas físicos idênticos (réplicas) preparados nas mesmas condições macroscópicas e que se encontram em diferentes microestados acessíveis ao sistema. Na teoria do ensemble a idéia central é que o valor médio de uma variável dinâmica A , efetuada sobre o ensemble, seja idêntico ao valor médio temporal dessa variável física efetuada sobre o sistema físico em estudo. Assim o valor médio sobre o ensemble de sistemas físicos (valor médio estatístico) é definido por:

$$\langle P_s \rangle = Tr \left\{ \hat{P}_s \hat{\rho} \right\}, \quad (1.1)$$

onde $\hat{\rho}$ é o operador estatístico que tem o papel de estabelecer uma conexão entre estados microscópicos e estados macroscópicos determinando os valores médios termodinâmicos das diferentes variáveis dinâmicas envolvidas.

Em relação a segunda pergunta pode ser dito que um sistema termodinâmico constitui-se numa parte do universo físico cujas propriedades físicas estão sob investigação. Tal parte pode ser uma região limitada por uma superfície real ou imaginária, fixa ou móvel, através da qual o sistema troca energia com o seu exterior. Os sistemas termodinâmicos classificam-se em abertos, fechados ou isolados, podendo estar em equilíbrio ou fora do equilíbrio^{1,2}.

Um sistema termodinâmico em equilíbrio é um sistema no qual suas variáveis (dinâmicas ou parâmetros) são finitas e não variam no tempo. São sistemas simples, macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, onde com um determinado número de variáveis finitas, é possível descrever o sistema do ponto de vista estatístico^{1,2,3,4}. Para esse tipo de sistema existe o consolidado formalismo dos ensembles de Gibbs onde a partir da Mecânica Estatística de equilíbrio obtém-se as leis da Termodinâmica de equilíbrio associada. Entretanto no presente trabalho o sistema de interesse é um sistema aberto (dissipativo) fora do equilíbrio e, para sistemas dessa natureza, pode-se identificar dois regimes: o *regime linear* e o *regime não-linear*. No regime linear o sistema pela ação de uma fraca perturbação mecânica é ligeiramente desviado da situação de equilíbrio. Para esse tipo de problema o tratamento estatístico pode ser feito no escopo da teoria da função resposta¹⁻⁵.

Sistemas fortemente afastados do equilíbrio remetem o problema para o chamado regime não linear. A física dos fenômenos tratados no regime não-linear, tem sido objeto de crescentes estudos nos últimos anos^{4,5} através da Mecânica Estatística de sistemas fora do equilíbrio e, tem como propósito, determinar propriedades termodinâmicas e a evolução no tempo dos observáveis macroscópicos de tais sistemas em termos das leis dinâmicas que governam o movimento das partículas constituintes. Se considerar a evolução temporal, temos que reconciliar a reversibilidade da mecânica microscópica, com a irreversibilidade observada na natureza onde as equações de transporte devem refletir esta irreversibilidade e explicar a evolução para o estado de equilíbrio em sistemas naturais isolados. Para descrever a evolução temporal e

espacial do sistema é necessário um estudo muito mais minucioso e detalhado que em situações de equilíbrio, onde a grande maioria dos problemas pode ser descrita por meio de uma função de estado conveniente de acordo com os vínculos aos quais os sistemas estejam submetidos³⁻⁹.

No final do século XIX, Boltzmann enfrentava um grande desafio, onde tentava descrever a evolução temporal de um sistema de muitos corpos fora do equilíbrio. Boltzmann considerando um gás diluído e usando um método cinético, deduziu a sua equação de transporte. Em consequência desta equação foi obtido o teorema H, que fornece uma descrição da evolução do sistema para o estado de equilíbrio.

Com o surgimento da teoria cinética de Boltzmann, no cálculo dos coeficientes de transporte surgiram muitas controvérsias sobre seus fundamentos, mais precisamente na existência do Teorema H. Com essas controvérsias que se resultou em muitas discussões, surgiram novas teorias e equações cinéticas a respeito de processos irreversíveis. Das quais vale citar algumas como: Champman e Enskog, baseado em aproximações sucessivas, originaram um método que permite obter soluções particulares da equação de Boltzmann, a equação de Vlasov para plasmas diluídos, a equação de Focker-Planck para o movimento Browniano, etc^{2,4,5,6}. Mas permanecia o desafio: como escrever equações de transporte generalizadas, isto é, que não estivessem desde a sua origem, ligado a algum sistema específico.

Contribuições nessa direção foram dadas do ponto de vista clássico, onde a evolução temporal de um sistema fluido é descrita pela equação de Liouville, visto que ela contém a máxima informação possível referente à evolução do sistema. Entretanto até esse ponto, não se fez qualquer progresso; para ter algum progresso, se fez necessário definir densidades reduzidas que obedecessem a um conjunto de equações acopladas, tratadas por Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon, constituindo a chamada hierarquia de BBGKY. Porém não havia uma maneira satisfatória de desacoplar as equações da hierarquia BBGKY³.

A Mecânica Estatística de não-equilíbrio tem tipicamente seguido duas direções: (i) a teoria cinética dos gases diluídos e suas extensões, onde partindo de umas poucas hipóteses que, embora muito controversas, permitem a descrição de como sistemas simples se aproximam do equilíbrio (o famoso teorema H de Boltzmann). Uma extensão destas idéias a sistemas densos segue vários caminhos como a construção de uma teoria cinética generalizada: a hierarquia de equações BBGKY, etc; (ii) a generalização da teoria do movimento Browniano, onde as complicadas equações dinâmicas (as equações de Newton-Langevin generalizadas) que se derivam das leis da Mecânica, usadas para descrever a dinâmica de moléculas (ou partículas, ou quase-partículas) que constituem o sistema, é acompanhada por hipóteses estatísticas. Pertence a este enfoque o formalismo das funções de correlação (ou funções de memória) devido a Mori, o método das equações mestras, etc.

Das várias aproximações para teoria de processos de não equilíbrio, vale ressaltar os métodos de projeção de Zwanzig e Robertson, e o Formalismo da Máxima Entropia (FEM) proposto por Jaynes. Baseado no FEM de Jaynes, Zubarev desenvolveu um método que permite escrever de uma forma simples e direta equações de transporte não-lineares que descrevem a evolução termodinâmica irreversível de um sistema de muitos corpos^{6,10-12}.

Neste trabalho desenvolvemos esforços para obter equações de transporte generalizadas com as quais é possível estudar sistemas fora do equilíbrio. Usando tal método conseguimos obter as equações de transportes não lineares que descrevem os processos irreversíveis associadas a relaxação de portadores e fônons em semicondutores polares altamente excitados.

São apresentados alguns resultados referentes ao estudo da cinética de evolução ao estado de equilíbrio de um semicondutor foto-excitado. As equações de transporte que descrevem a evolução ao equilíbrio foram obtidas a partir do Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio na versão de Zubarev. O semicondutor é descrito em termos de portadores de carga (elétrons e buracos foto-injetados através de uma fonte externa de energia) interagindo entre si e com a rede cristalina (fônons). No modelo considerado

são levados em conta os efeitos de recombinação direta do par elétron-buraco, difusão ambipolar e blindagem da interação elétron-fônon. As populações de fônons longitudinais ópticos (LO) e transversais ópticos (TO) são tratadas como populações fora do equilíbrio térmico enquanto que as populações de fônons longitudinais acústicos (LA) são tomadas em equilíbrio permanente com o reservatório térmico. Resultados numéricos são apresentados para o Arseneto de Gálio (GaAs) evidenciando tanto o estado transiente como o estado estacionário do plasma. Ainda apresenta-se um primeiro resultado referente ao uso de uma estatística não convencional (estatística de Renyi) para descrição das populações de fônons LO.

Capítulo 2 - Operador Estatístico de Não Equilíbrio

2.1 - Introdução

O arcabouço da mecânica estatística quando aplicado a um determinado sistema de muitos corpos tem como objetivo principal, explicar e prever fenômenos macroscópicos por meio de leis dinâmicas que governam o movimento microscópico das partículas constituintes do sistema abordado. A ausência de fluxos de quantidades físicas, massa e energia, por exemplo⁹ através da superfície que delimita as fronteiras do sistema considerado faz com que suas propriedades macroscópicas permaneçam constantes no tempo. Esse tipo de sistema pode ser perfeitamente tratado pelo formalismo da mecânica estatística de equilíbrio, que é uma disciplina já consolidada e que exerce um papel relevante na fundamentação da termodinâmica dos processos reversíveis entre estados de equilíbrio. Por outro lado, os processos físicos de interesse geral nem sempre envolvem sistemas que se mantêm em equilíbrio permanente e, para esses casos, é imprescindível a formulação de uma ferramenta (mecânica estatística) apropriada a situações de não equilíbrio. É esperado que tal disciplina descreva a evolução temporal de observáveis macroscópicos além, é claro, de fornecer suporte teórico à termodinâmica dos processos irreversíveis em sistemas não equilibrados.

Segundo Zwanzig, os formalismos matemáticos diversos desenvolvidos para o estudo de sistemas macroscópicos afastados do equilíbrio podem ser classificados nas seguintes classes: (i) *técnicas intuitivas*; (ii) *técnicas baseadas em*

generalizações das teorias cinéticas dos gases; (iii) técnicas baseadas na teoria dos processos estocásticos; (iv) expansões a partir de um ensemble inicial de equilíbrio e (v) generalizações do algoritmo dos ensembles de "Gibbs". Em particular, dentre os métodos baseados na extensão dos ensembles de Gibbs, vale a pena destacar o Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE), que é uma ferramenta para tratamento estatístico de sistemas de muitos corpos arbitrariamente afastados do equilíbrio. O MOENE possui diversos enfoques, uns baseados em argumentos heurísticos e outros em operadores de projeção. Entretanto, é possível mostrar que esses diferentes enfoques do MOENE são equivalentes e podem ser unificados mediante um único princípio variacional proposto por Jaynes. Este princípio variacional consiste na maximização da entropia de Gibbs, sujeita as condições de vínculo, incluindo os efeitos de memória e de irreversibilidade^{8-11,13}.

Neste trabalho o interesse está focado em um tema de grande interesse tanto do ponto de vista teórico quanto tecnológico: a investigação de fenômenos ultra-rápidos em semicondutores foto-excitados. Se de um lado há uma motivação teórica especial para esse tipo de problema do outro lado, o interesse prático não é menor, pois a utilização de dispositivos tecnológicos operando em condições fora do equilíbrio é cada vez maior. Este é o caso da microeletrônica de semicondutores onde, por exemplo, pequenas distâncias e altas velocidades são parâmetros conjugados. Transistores com dimensões da ordem de algumas dezenas de nanômetros apresentam um tempo de trânsito eletrônico que pode ser inferior a um picossegundo. Assim, no desenvolvimento de dispositivos de alta velocidade, é imprescindível conhecer em detalhes as propriedades dos portadores (elétrons e buracos) em sistemas semicondutores na escala de tempo de picossegundos (10^{-12} s) e de femtossegundos (10^{-15} s)^{6,14,15}.

2.2 - Operador Estatístico de um Sistema em Equilíbrio

Em um experimento onde não se tem o conhecimento completo do estado microscópico do sistema é comum lançar mão de uma descrição macroscópica do sistema em termos de um número de variáveis dinâmicas, aqui denominadas de $\{P_s\}$. A cada elemento do conjunto $\{P_s\}$ (variáveis dinâmicas) associa-se um elemento pertencente a um outro grupo chamado conjunto das macrovariáveis $\{Q_s\}$ tal que:

$$\{Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_s\} \rightarrow \{\hat{P}_1, \hat{P}_2, \hat{P}_3, \dots, \hat{P}_s\} \quad (2.1)$$

com $s \ll n$, onde n é o número de graus de liberdade do sistema .

A relação entre as variáveis dinâmicas $\{P_s\}$ e as macrovariáveis $\{Q_s\}$ é dada por,

$$\begin{aligned} Q_1 &= \langle \hat{P}_1 \rangle = \text{Tr}\{\hat{P}_1 \hat{\rho}\} \\ Q_2 &= \langle \hat{P}_2 \rangle = \text{Tr}\{\hat{P}_2 \hat{\rho}\} \\ Q_3 &= \langle \hat{P}_3 \rangle = \text{Tr}\{\hat{P}_3 \hat{\rho}\} \\ Q_4 &= \langle \hat{P}_4 \rangle = \text{Tr}\{\hat{P}_4 \hat{\rho}\} \\ &: \\ &: \\ Q_s &= \langle \hat{P}_s \rangle = \text{Tr}\{\hat{P}_s \hat{\rho}\}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde o símbolo $\langle \dots \rangle$ representa a média estatística realizada sobre o ensemble de equilíbrio caracterizado pelo operador estatístico $\hat{\rho}$.

O operador estatístico $\hat{\rho}$, que descreve sistemas em equilíbrio térmico, pode ser obtido a partir do uso das propriedades extremais do chamado funcional de Gibbs. Para fazer isto se introduz o operador entropia definido como,

$$\hat{S}(t) = -\ln \hat{\rho}(t) \quad (2.3)$$

onde $\hat{\rho}(t)$ representa o operador estatístico a ser determinado. A chamada entropia de Gibbs $\hat{S}_G(t)$ está associada ao operador $\hat{S}(t)$ mediante a seguinte relação:

$$\hat{S}_G(t) = \text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\hat{S}(t)\} = -\text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\ln\hat{\rho}(t)\} \quad (2.4)$$

A maximização da entropia de Gibbs $\hat{S}_G(t) = -\text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\ln\hat{\rho}(t)\}$ quando submetida aos vínculos: (i) $Q_s(t) = \text{Tr}\{\hat{P}_s\hat{\rho}(t)\}$ e (ii) $\text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\} = 1$, fornece uma expressão para $\hat{\rho}(t)$.

No processo de maximização da entropia de Gibbs $\hat{S}_G(t)$ introduz-se os chamados multiplicadores de Lagrange² que estão associados às condições de vínculo (i) e (ii). Neste caso, dois multiplicadores serão acrescentados à entropia antes de fazer sua variação igual a zero. O processo de obtenção de $\hat{\rho}(t)$ está descrito abaixo conforme indica as Eqs. [(2.5) - (2.15)].

$$L(\rho) = \hat{S}_G(t) + (\varphi-1)\text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\} + \sum_{s=1}^w F_s \text{Tr}\{\hat{P}_s \hat{\rho}(t)\} \quad (2.5)$$

$$\text{ou, } L(\rho) = -\text{Tr}\{\hat{\rho}(t) \ln \hat{\rho}(t)\} + (\varphi-1)\text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\} + \sum_{s=1}^w F_s \text{Tr}\{\hat{P}_s \hat{\rho}(t)\} \quad (2.6)$$

$$\text{ou, } L(\rho(t)) = -\text{Tr}\{ \hat{\rho}(t) \ln \hat{\rho}(t) + (\varphi-1)\hat{\rho}(t) + \sum_{s=1}^w F_s (\hat{P}_s \hat{\rho}(t)) \} \quad (2.7)$$

$$\delta [L(\rho(t))] = -\delta [\text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\ln\hat{\rho}(t) + (\varphi-1)\hat{\rho}(t) + \sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s \hat{\rho}(t)\}] = 0 \quad (2.8)$$

$$[\text{Tr}\{\ln \hat{\rho}(t) + 1 + (\varphi - 1) + \sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s\}] \delta \hat{\rho}(t) = 0 \quad (2.9)$$

$$\ln \hat{\rho}(t) + \varphi + \sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s = 0 \quad (2.10)$$

$$\ln \hat{\rho}(t) = -\varphi - \sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s = 0 \quad (2.11)$$

$$\hat{\rho}(t) = \exp\{-\varphi - \sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s\} \quad (2.12)$$

onde φ e F_s são os multiplicadores de Lagrange que podem ser obtidos a partir da condições de normalização $\text{Tr}\{\rho\} = 1$ resultando em,

$$1 = \text{Tr}\{e^{-\varphi} \exp(-\sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s)\} \quad (2.13)$$

$$e^{\varphi} = \text{Tr}\{ \exp(-\sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s)\} \quad (2.14)$$

Definindo $e^{\varphi} = Z$ então $\ln Z = \varphi$ e assim, o operador estatístico de equilíbrio $\hat{\rho}(t)$ será dado pela equação abaixo :

$$\hat{\rho}(t) = Z^{-1} \exp[-\sum_{s=1}^w F_s \hat{P}_s]. \quad (2.15)$$

$\hat{\rho}(t)$ é o operador estatístico de equilíbrio generalizado correspondendo as formas canônicas que caracterizam os diferentes ensembles de Gibbs como por exemplo, *ensemble canônico*: $\hat{P}_1 = \hat{H}$; $F_1 = \beta \rightarrow \hat{\rho}(t) = Z^{-1} \exp(-\beta \hat{H})$;
ensemble grand-canônico:

$$\hat{P}_1 = \hat{H} ; \hat{P}_2 = \hat{N} ; F_1 = \beta ; F_2 = \beta \mu \rightarrow \hat{\rho}(t) = Z^{-1} \exp[-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})]$$

2.3 - Operador Estatístico de Não-Equilíbrio

Na seção anterior descreveu-se os passos necessários que devem ser seguidos na obtenção do operador estatístico que descreve sistemas em equilíbrio. Já no caso de um sistema afastado do equilíbrio associa-se um ensemble estatístico de não-equilíbrio caracterizado por um operador estatístico $\hat{\rho}(t)$ (método dos ensembles de Gibbs estendidos à situação de não-equilíbrio). Em sistemas dessa natureza, o interesse normalmente recai sobre o comportamento temporal e espacial de certas quantidades $\{Q_1(r, t), Q_2(r, t), Q_3(r, t), \dots, Q_n(r, t)\}$ definidas como sendo o conjunto macrovariáveis do sistema que podem ser por exemplo, energia, fluxo de energia, número de partículas, fluxo de partículas, etc^{5,14,15}. A esse conjunto de macrovariáveis associa-se um conjunto de operadores que são denominados de variáveis dinâmicas de base $\{\hat{P}_1(r), \hat{P}_2(r), \hat{P}_3(r), \dots, \hat{P}_n(r)\}$ cuja relação é dada na forma usual,

$$Q_j(r) = \text{Tr}\{\hat{P}_j(r)\hat{\rho}(t)\}, \quad (2.16)$$

onde $j = 1, 2, \dots, n$ e $\hat{\rho}(t)$ é Operador Estatístico de Não-equilíbrio definido sobre o espaço de Hilbert com $\text{Tr}\{\hat{R}\}$ representando o traço do operador \hat{R} .

Uma característica associada ao Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio consiste na separação do Hamiltoniano \hat{H} do sistema que pode ser escrito como a soma de duas partes: uma primeira parte, \hat{H}_0 , englobando as energias cinéticas das partículas do sistema e as energias correspondentes a parte das interações suficientemente fortes. Essa última parcela sendo aquela responsável pelos efeitos de relaxação rápidos, isto é, efeitos que ocorrem com tempos de relaxação muito menores que o tempo característico de um determinado sistema. A segunda parte de \hat{H} , \hat{H}' , contém aquelas interações que produzem efeitos de relaxação muito lentos, com tempos de relaxação

muito longos⁵. Desta forma o Hamiltoniano \hat{H} do sistema pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' . \quad (2.17)$$

Essa separação baseia-se no princípio de Bogoliubov sobre os tempos de amortecimento de correlações que, admitindo que em cada etapa de sua evolução, o sistema perde sucessivamente a memória de sua distribuição anterior então é possível definir uma hierarquia nos tempos de relaxação. De acordo com esse princípio, à medida que o sistema se aproxima do estado de equilíbrio um número cada vez mais reduzido de variáveis é necessário para a descrição do seu estado macroscópico.

A escolha das variáveis de base é uma das questões fundamentais do MOENE e, a princípio, é desejável que o conjunto $\{Q_j(t)\}$ contenha todas as quantidades físicas necessárias para a descrição do problema. Até o presente momento não existe um critério universal que permita uma escolha unívoca dessas variáveis, entretanto, uma possibilidade seria incorporar ao conjunto base somente àquelas variáveis que sejam mensuráveis, direta ou indiretamente, no experimento sob consideração.

O procedimento de obtenção do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio encontra-se muito bem descrito numa extensa bibliografia^{10,11,13}. Por ora, é suficiente informar que a construção desse operador é feita usando um princípio variacional, proposto por Jaynes, que consiste na maximização de uma função chamada entropia estatística de Gibbs, conforme foi feito para um sistema em equilíbrio na seção anterior.

Usando o critério de maximização da entropia de Gibbs, dado por :

$$\hat{S}_G(t) = -\text{Tr} \{ \hat{\rho}(t) \ln \hat{\rho}(t) \} \quad (2.18)$$

e sujeita aos vínculos

$$Q_j(t') = \text{Tr}\{\hat{P}_j \hat{\rho}(t')\} \quad (2.19)$$

e

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}(t')\} = 1 \quad (2.20)$$

onde a Eq.(2.19) assegura que o conjunto $\{Q_j(t')\}$ descreve adequadamente o estado macroscópico do sistema a todo instante t' , e a equação Eq.(2.20) garante a normalização do operador $\hat{\rho}(t')$ em todo o intervalo $t_0 \leq t' \leq t$, com t_0 sendo o tempo inicial de preparação do sistema e t o tempo no qual se faz a medida.

Na versão de Zubarev, o Operador Estatístico de não-equilíbrio é dado por :

$$\hat{\rho}(t) = \exp\left\{\ln \hat{\rho}(t,0) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t-t')} \frac{d}{dt'} \ln \hat{\rho}(t', t' - t)\right\}, \quad (2.21)$$

onde ε é uma quantidade positiva ($\varepsilon > 0$) indo para zero após o cálculo dos traços terem sido executados na determinação dos valores médios. Os operadores $\hat{\rho}(t,0)$ e $\hat{\rho}(t', t' - t)$ são dados por :

$$\hat{\rho}(t,0) = \exp\left\{-\Phi(t) - \sum_j F_j(t) \hat{P}_j\right\} \quad (2.22)$$

e

$$\hat{\rho}(t', t' - t) = \exp\left\{-\frac{1}{i\hbar}(t' - t)\hat{H}\right\} \hat{\rho}(t', 0) \exp\left\{\frac{1}{i\hbar}(t' - t)\hat{H}\right\}, \quad (2.23)$$

onde $\hat{\rho}(t,0)$ é um operador auxiliar de relevância prática na teoria no qual $\Phi(t)$ e o conjunto $\{F_1(t), F_2(t), \dots, F_n(t)\}$ representam os multiplicadores de Lagrange introduzidos pelo método variacional. $\Phi(t)$ assegura a normalização de $\hat{\rho}(t,0)$ e desempenham o papel do logaritmo de uma função de partição de não equilíbrio, enquanto que o conjunto $\{F_1(t), F_2(t), \dots, F_n(t)\}$, representam

parâmetros termodinâmicos intensivos de não-equilíbrio. Portanto as macrovariáveis $\{Q_j(t)\}$ fornecem a descrição da termodinâmica irreversível do sistema, e o conjunto $\{F_1(t), F_2(t), \dots, F_n(t)\}$, proporciona uma descrição alternativa equivalente.

É possível, mediante alguma álgebra, escrever o Operador Estatístico de Não Equilíbrio $\hat{\rho}(t)$ como uma soma de dois termos,

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(t,0) + \rho'(t). \quad (2.24)$$

Onde $\hat{\rho}(t,0)$ é o operador estatístico auxiliar da Eq.(2.22), que não descreve processos dissipativos mas pode definir instantaneamente os valores médios das variáveis dinâmicas $\{\hat{P}_j\}$, isto é,

$$Q_j(t) = \text{Tr}\{\hat{P}_j \hat{\rho}(t)\} = \text{Tr}\{\hat{P}_j \hat{\rho}(t,0)\} \quad (2.25)$$

e $\rho'(t)$, é a parte de $\hat{\rho}(t)$ responsável pela evolução temporal irreversível.

2.4 - As Equações de Transporte

A proposta da presente seção é estabelecer um conjunto de equações formais de transporte para as variáveis de estado do sistema $\{Q_j(t)\}$ no espaço de estados termodinâmicos de não equilíbrio.

A partir da equação de Heisenberg da mecânica quântica é possível escrever:

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \text{Tr}\left\{\frac{1}{i\hbar}[\hat{P}_j, \hat{H}]\hat{\rho}(t)\right\}. \quad (2.26)$$

Agora usando a separação do Hamiltoniano \hat{H} [Eq. (2.18)] e do operador estatístico $\hat{\rho}(t)$ [Eq. (2.24)] juntamente com as Eqs. (2.17) e (2.25) a Eq. (2.26) pode ser escrita como:

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \text{Tr}\left\{\frac{1}{i\hbar}[\hat{P}_j, \hat{H}]\hat{\rho}(t)\right\} = J_j^0(t) + J_j^{(1)} + \mathfrak{S}_j(t), \quad (2.27)$$

onde

$$J_j^0 = \text{Tr}\left\{\frac{1}{i\hbar}[\hat{P}_j, \hat{H}_0]\hat{\rho}(t,0)\right\} \quad (2.28)$$

$$J_j^{(1)} = \text{Tr}\left\{\frac{1}{i\hbar}[\hat{P}_j, \hat{H}']\hat{\rho}(t,0)\right\} \quad (2.39)$$

$$\mathfrak{S}_j(t) = \text{Tr}\left\{\frac{1}{i\hbar}[\hat{P}_j, \hat{H}']\hat{\rho}(t)\right\}. \quad (2.30)$$

Na Eq. (2.27), $J_j^{(0)}(t)$ e $J_j^{(1)}(t)$ são termos associados ao operador $\hat{\rho}(t)$ e o operador colisão $\mathfrak{S}_j(t)$ relacionado a $\hat{\rho}'(t)$, sendo responsável pela descrição dos processos de espalhamento que dão origem aos efeitos dissipativos, e eventualmente contendo também efeitos de excitação criados por fontes externas. Em geral o cálculo do operador colisão é extremamente complexo, porém um método perturbativo permite sua descrição em termos de uma série de operadores de colisão parciais. Assim é possível decidir por um processo de truncamento da série tendo como critério a análise de ordem da magnitude das diferentes contribuições, dadas por:

$$\mathfrak{S}_j(t) = \sum_{n=2}^{\infty} J_j^{(n)}(t) \quad (2.31)$$

onde o índice (n) informa a ordem das interações \hat{H}' presentes em cada termo. O limite Markoviano corresponde a considerar apenas o primeiro termo da expansão na Eq. (2.31), ou seja, $\mathfrak{S}_j(t) \cong J_j^2(t)$. É nesta aproximação que as

equações de transporte do presente trabalho foram obtidas onde sobrevivem na expansão apenas as colisões binárias (de segunda ordem). Assim a Eq.(2.27) se reduz à:

$$\frac{dQ_j}{dt} \cong J_j^{(0)}(t) + J_j^{(1)}(t) + J_j^{(2)}(t), \quad (2.32)$$

onde

$$\begin{aligned} J_j^2 = & \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^0 \exp(\epsilon) \text{Tr}\{[\hat{H}'(t_1)_0, [\hat{H}', \hat{P}_j]]\hat{\rho}(t,0)\} dt_1 \\ & + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{-\infty}^0 \exp(\epsilon) \sum_{k=1}^n \frac{\delta J_j^{(1)}(t)}{\delta Q_k(t)} \text{Tr}\{[\hat{H}'(t_1)_0, \hat{P}_k]\hat{\rho}(t,0)\} dt_1 \quad . \end{aligned} \quad (2.33)$$

Com δ correspondendo a derivada funcional e o subíndice zero indicando a evolução na representação de interação.

Outro resultado de grande utilidade nos capítulos subseqüentes consiste em relacionar a evolução temporal das macrovariáveis $\{Q_j(t)\}$ com a evolução dos operadores de Lagrange $F_j(t)$ uma vez que,

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial Q_j(t)}{\partial F_k(t)} \frac{dF_k(t)}{dt} \quad (2.34)$$

ou

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial F_k(t)} (\text{Tr}\{\hat{P}_j \hat{\rho}(t,0)\}) \dot{F}_k(t) = - \sum_{k=1}^n (\hat{P}_j; \hat{P}_k |) \dot{F}_k(t) \quad (2.35)$$

O ponto acima dos multiplicadores de Lagrange indica a derivada temporal e $(\hat{P}_j; \hat{P}_k)$ representam a função de correlação de \hat{P}_j com \hat{P}_k , sendo definida como:

$$(\hat{P}_j; \hat{P}_k) = \int_0^1 du \text{Tr}\{(\hat{P}_j [\hat{\rho}(t,0)]^u \Delta P_k [\hat{\rho}(t,0)]^{-u} \hat{\rho}(t,0)\} \quad (2.36)$$

com

$$\Delta \hat{P}_k = P_k - \text{Tr} \{ P_k \hat{\rho}(t,0) \} \quad (2.37)$$

Portanto uma vez conhecidas as equações de evolução para as macrovariáveis de base, pode-se obter as equações de evolução para os multiplicadores de Lagrange, que desempenham o papel de variáveis termodinâmicas intensivas descrevendo completamente o estado de não equilíbrio do sistema, assim como também fazem as macrovariáveis⁴⁻⁸ $Q_j(t)$.

Capítulo 3 - O Plasma Fotoexcitado e as Equações de Transporte

3.1 - Introdução

Um dos triunfos das teorias cinética e atômica é sua capacidade de dar conta de quase todas as propriedades físicas da matéria, explicando, por exemplo, por que alguns materiais são bons condutores de calor, enquanto outros não (os isolantes). Os materiais condutores são elementos que possuem elétrons livres em grandes quantidades fracamente ligados ao núcleo e que, sob a ação de uma diferença de potencial (ΔV), passam a se locomover facilmente no interior do material.

Os materiais isolantes são elementos com características inversas, ou seja, possuem elétrons fortemente presos em suas ligações, e que mesmo sob ação de uma ΔV ou quando aquecidos, despreendem uma quantidade muito pequena de elétrons, evitando dessa maneira a condução elétrica.

Existe ainda uma classe intermediária de substâncias, chamadas semicondutores, que são melhores condutores do que os isolantes de eletricidade, mas não tão bons condutores como os metais. Nesses materiais a condutividade elétrica, ao contrário do que ocorre com os condutores normais, aumenta com a temperatura. Assim eles se comportam como condutores nas temperaturas usuais e como isolantes em baixas temperaturas. Além do germânio (Ge), do silício (Si) e de alguns outros elementos, são semicondutores uma grande quantidade de substâncias entre as quais se destacam os compostos

binários constituídos por átomos de grupos diferentes da tabela periódica como, por exemplo, GaAs, AlSb e InSb^{11,13,16,17}.

Os semicondutores provocaram uma verdadeira revolução na tecnologia da eletrônica e nenhum aparelho eletrônico atual, desde um simples relógio digital ao mais avançado dos computadores, seria possível sem os mesmos. Os semicondutores em que o número de elétrons é igual ao número de buracos são chamados de semicondutores intrínsecos e suas propriedades de condução são características do material puro. Entretanto, há outra classe denominada de semicondutores extrínsecos ou dopados que recebem uma determinada impureza e, por essa razão, são chamados de extrínsecos do tipo n ou p. Através do mecanismo de dopagem do material é possível priorizar um maior crescimento na população de elétrons em relação a população de buracos ou vice-versa. Os semicondutores em que a população de elétrons predomina é chamado do tipo **n** e naqueles em que há uma predominância de buracos são denominados do tipo **p**. Os semicondutores com dopagem exibem uma condutividade que pode ser controlada pela concentração de impurezas e que varia fracamente com a temperatura. Esse controle das propriedades do material via mecanismo de dopagem permite utilizar os semicondutores extrínsecos em uma ampla variedade de dispositivos eletrônicos^{5,18,19}.

Isolantes, condutores e semicondutores podem ainda ser diferenciados em termos das chamadas bandas de energia. A **Fig. 3.1** exibe essa diferença do ponto de vista das bandas de valência e de condução e da separação entre elas (“gap” de energia).

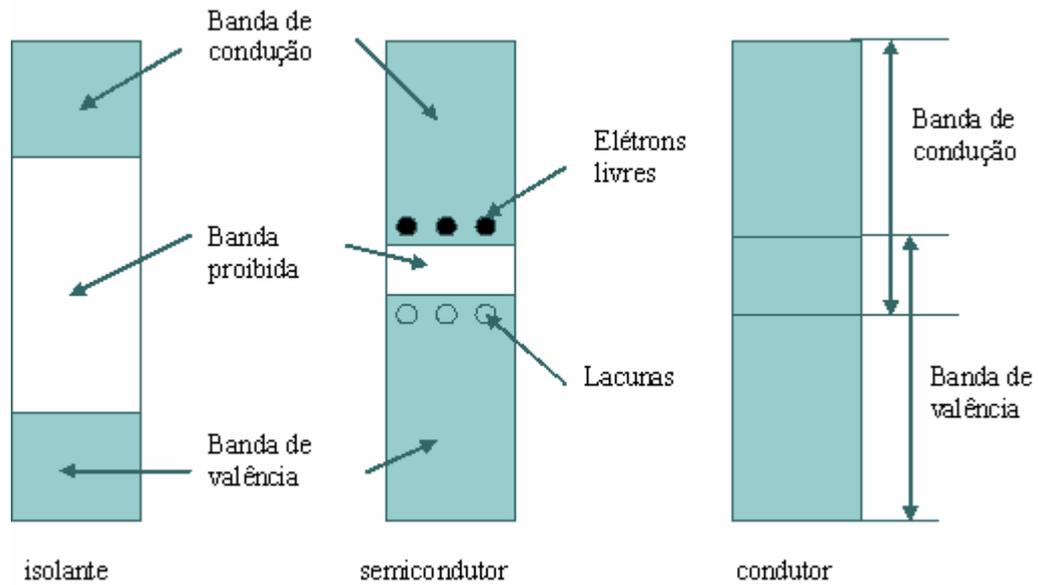


Fig. (3.1): Esquema simples da estrutura de banda de energia em materiais: isolante, semicondutor e condutor.

Um elétron em um átomo monoelétrônico possui estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos. Num átomo multieletrônico, o estado fundamental é obtido distribuindo os elétrons em níveis de menor energia, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Aproximando dois átomos inicialmente isolados, ocorre uma interação mútua e os níveis de energia de cada átomo ficam ligeiramente perturbados. No caso geral em que se aproxima uma grande quantidade de átomos para formar um sólido, tem-se um grande número de níveis de energia muito próximo dando origem a uma banda de energia quase contínua.

Esta descrição sobre a origem das bandas de energia é bastante reduzida, ocultando algumas características essenciais dos estados eletrônicos uma vez que, é na natureza ondulatória dos elétrons que se encontram as origens das bandas de energia. O cálculo quântico dos estados eletrônicos e das energias é uma tarefa um tanto complexa onde normalmente são feitas algumas aproximações³⁻⁸. Em uma dessas aproximações considera-se o problema como se envolvesse um único elétron com os demais elétrons fazendo parte dos íons, que originam um potencial periódico, semelhante ao poço de potencial com

paredes infinitas nas superfícies do cristal. Este potencial ao qual o elétron está submetido leva as soluções da equação de Schroedinger cujas energias formam as bandas²⁰, conforme mostrado na **Fig. 3.2**.

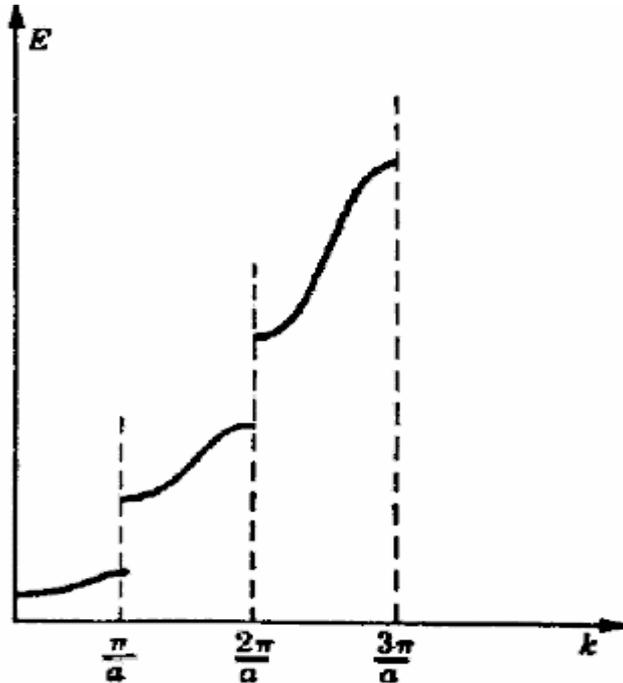


Fig. (3.2): Relação de dispersão $E(k)$ para $k > 0$, como soluções válidas da equação de Schrödinger do modelo de Kronig - Penney²⁰.

Num semicondutor, os portadores livres (elétrons e buracos) distribuem-se em bandas de energia segundo a *Estatística de Fermi*, enquanto que os fônons que representam as vibrações da rede cristalina distribuem-se de acordo com a *Estatística de Bose*. Na ausência de campos externos, esses dois sub-sistemas encontram-se em equilíbrio térmico mútuo, uma vez que energia e momento são trocados constantemente através das interações elétron-fônon. Assim no equilíbrio (estado estacionário), as temperaturas de suas distribuições coincidem, isto é, as excitações elementares (portadores e fônons) podem ser caracterizadas por uma temperatura única comum, que é aquela do reservatório com a qual a amostra encontra-se em contato (termostato Dewar, ar do laboratório, etc)¹⁵.

A configuração inicial de equilíbrio do sistema portador-fônon pode sofrer profundas alterações pela ação de alguma fonte externa de energia, como por exemplo a excitação óptica. Isso ocorre quando um semicondutor intrínseco é iluminado por um laser intenso dando origem a um grande número de pares (elétron-bruraco) não-térmicos, que se comportam como um líquido de Fermi de duas componentes (elétrons-buracos). Esses pares movimentando-se no fundo positivo da rede cristalina (também não-térmica), dão origem ao chamado plasma em semicondutor altamente excitado (PSAE)^{21,22,23,,24}. Os elétrons fotoexcitados em geral possuem uma energia cinética média superior àquela correspondente à temperatura do banho e, por essa razão, são denominados freqüentemente de “portadores-quentes”. De forma análoga, em condições de altas excitações, os diferentes modos fonônicos através da interação elétron-fônon podem ter a sua pseudo-temperatura elevada a níveis superiores àquela do banho e, por isso, também são denominados de “fônons quentes”. Em tais condições o plasma “quente”, gerado pela fotoexcitação do semicondutor, poderá relaxar para um estado final de equilíbrio se a perturbação for retirada, ou poderá evoluir para estados estacionários se a perturbação for mantida. A escolha do laser como fonte externa de energia tem se mostrado ser a mais indicada, uma vez que permite a determinação seletiva da energia de excitação, evita um aquecimento considerável da rede e a formação de defeitos e, além disso, proporciona um controle da variação de duração do pulso, que é um fator muito importante nas técnicas experimentais de investigação de fenômenos ultra-rápidos em sistemas fora do equilíbrio.

As primeiras tentativas na compreensão do comportamento de portadores quentes iniciaram a partir da década de 30 com os estudos teóricos de Landau e outros. Neles, se procuravam informações a respeito da função distribuição de elétrons em semicondutores submetidos a campos intensos. Investigações experimentais dos efeitos de campos em semicondutores homogêneos, isto é, semicondutores sem junções, foram realizados com êxito por Shockley e Ryder em 1951²⁵. Já na década de 60 com o surgimento do laser,

o estudo da distribuição de portadores quentes em semicondutores passou a ser investigado por técnicas ópticas: *medidas de luminescência; reflexão; transmissão e espectroscopia Raman*. Na década de 80 com o desenvolvimento da tecnologia de geração de pulsos ultracurtos surge uma poderosa ferramenta: a espectroscopia laser ultra-rápida. Essa técnica, aprimorada constantemente no decorrer dos últimos anos, tem permitido investigar, com alto grau de confiabilidade, processos dinâmicos de relaxação ocorrendo em sistemas físicos, químicos e biológicos, na escala de femtossegundos ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$). No domínio de femtossegundos, uma nova classe de problemas torna-se passível de investigação. Em particular, é possível estudar as propriedades de líquidos e sólidos num tempo menor que o período de muitas vibrações importantes^{26,27}.

O processo de relaxação ocorrendo no plasma quente gerado pela fotoexcitação de um semicondutor é de natureza ultra-rápida, e pode ser estudado experimentalmente através da espectroscopia laser ultra-rápida. Dependendo do intervalo espectral, da intensidade, e da duração do pulso de laser, a evolução dos portadores quentes será caracterizada por uma ampla distribuição de constantes de tempo. Esses tempos característicos variam na escala de femtossegundos para a fase de relaxação ultra-rápida dos estados populados inicialmente pelos portadores, passam pelo regime de subpicossegundos e picossegundos caracterizados pelos tempos de termalização e relaxação da energia dos diferentes tipos de portadores, até os tempos de difusão e recombinação que são da ordem de nanossegundos. Um tratamento teórico quantitativo desses regimes de relaxação amplamente diferentes envolverá necessariamente níveis de descrição e graus de complexidade muito diferentes²⁸. Modelos propostos para a relaxação têm sido paulatinamente incrementados, tornando-os mais realísticos, e buscando uma sintonia mais precisa com as medidas experimentais. A inclusão da blindagem da interação elétron-fônon; do efeito do fônon “quente”; do espalhamento inter-vales; e da difusão ambipolar são exemplos de modificações que foram introduzidas visando melhorar a performance do modelo. Entretanto, apesar da

grande contribuição decorrente destas modificações, muitas propriedades físicas dos portadores foto-injetados no semicondutor continuam não muito bem compreendidas.

Neste capítulo é feita uma investigação da relaxação de portadores (elétrons e buracos) fotoexcitados por um pulso de laser num semicondutor polar de “gap” direto em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T_R .

3.2 - O Modelo Considerado

Considere uma amostra de material semicondutor sob o qual incide uma fonte de luz (laser). A ação do laser sobre o sistema (semicondutor) promove transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução, que se distribuem inicialmente em torno dos estados de energia acoplados pelo pulso, ou seja, em ϵ^e na banda de condução e em ϵ^h na banda de valência, com $\epsilon^e - \epsilon^h \cong \hbar \omega_L$ (ou $2\hbar \omega_L$). No primeiro caso com absorção direta de um fóton quando $\hbar \omega_L > E_G$ onde ω_L é a frequência do laser e E_G é o “gap” de energia e, no segundo caso, $\hbar \omega_L < E_G$ porém $2\hbar \omega_L > E_G$ com absorção de dois fótons. No processo de absorção direta de um fóton, cada par de portadores criados adquire um excesso de energia $\hbar \omega_L - E_G$ que, na seqüência, é dissipada através de diferentes canais de interação.

Supõem-se uma intensidade do laser tal que os portadores foto-excitados sejam gerados em concentrações n suficientemente altas ($n \geq 10^{16} \text{cm}^{-3}$) tal que os pares criados encontram-se no lado metálico da transição de Mott, podendo ser considerados como um líquido de Fermi de duas componentes (PSAE)^{5, 6, 22}. A **Fig. 3.3** fornece uma descrição do diagrama de fase de não-equilíbrio de um semicondutor foto-excitado, evidenciando a região de interesse acima mencionada.

Os portadores inicialmente foto-injetados pelo laser interagem entre si (interação portador-portador) e com os modos normais de vibração da rede cristalina (interação portador-fônon) relaxando seu excesso de energia e retornando ao seu estado de equilíbrio. A forte interação Coulombiana portador- portador redistribui no espaço-energia o excesso de energia decorrente da foto-injeção. Desta forma, a distribuição não-térmica inicial aproxima-se de uma distribuição termalizada (tipo Fermi-Dirac) caracterizada por pseudo-temperaturas T_e e T_h para elétrons e buracos, diferentes da temperatura do reservatório T_R . Em seguida, elétrons e buracos termalizam entre si de modo que o plasma pode ser descrito por uma pseudo-temperatura única $T_c^* > T_R$. Este tipo de interação não contribui para uma mudança na energia média mas apenas alarga a distribuição energética inicial. A **Fig.3.4** ilustra esquematicamente a distribuição inicial dos elétrons e a sua evolução para uma distribuição termalizada (T_c^*).

A interação portador-fônon pode ocorrer via o chamado potencial de deformação ou como resultado da ação de forças eletrostáticas geradas pelas ondas de polarização que acompanham os fônons, a chamada interação de Fröhlich em semicondutores polares. Os portadores interagem com os modos longitudinais ópticos (LO) através da interação de Fröhlich, e com os modos transversais ópticos (TO) e acústicos (A), via potencial de deformação^{29,30}.

A interação anarmônica entre fônons ópticos e acústicos (interação fônon-fônon) é a responsável pela transferência de energia entre estes dois subsistemas e, no presente trabalho, é tratada na aproximação do tempo de relaxação. Entre os fônons acústicos (A) e o reservatório térmico (R) é suposto um bom contato térmico de modo que haja um equilíbrio térmico permanente entre os dois subsistemas. Assim, o sistema completo é composto de um subsistema aberto envolvendo portadores e fônons ópticos interagindo entre si e com o subsistema externo constituído de fônons acústicos (A), fótons e o reservatório (R).

O processo de relaxação é ainda afetado pelos mecanismos de *recombinação* e de *difusão ambipolar* de portadores. A *recombinação direta* (recombinação radiativa) é um processo pelo qual, um par elétron-buraco aniquila-se com a conseqüente emissão de radiação eletromagnética. Outros mecanismos de recombinação tais como, recombinação não radiativa, recombinação assistida por plasmons, por fônons e o efeito Auger não foram considerados neste trabalho, pois são efeitos de segunda ordem e desprezíveis frente a recombinação direta^{21,23}. A *difusão ambipolar* de portadores é um mecanismo caracterizado pela difusão conjunta de elétrons e buracos pela ação de campos elétricos internos gerados pela não homogeneidade na distribuição de portadores ao longo do cristal. No caso de um semiconductor intrínseco as concentrações de elétrons e buracos são idênticas, além disso, os elétrons têm uma mobilidade maior que os buracos e por essa razão tendem a se difundir mais rapidamente. Essa separação de cargas dá origem a um campo elétrico que reduz a velocidade de difusão dos elétrons e acelera a velocidade de difusão dos buracos caracterizando um processo de difusão conjunta (difusão ambipolar). A *difusão ambipolar* de portadores para fora da região ativa da amostra é um mecanismo que reduz sensivelmente a densidade de portadores e, em determinadas situações, atrasa o processo de relaxação de energia no plasma.

Para a descrição do processo global de relaxação no plasma (**PSAE**), o sistema pode ser dividido num conjunto de subsistemas, conforme esquematizado na **Fig. 3.5**. O subsistema envolvendo os portadores é descrito na aproximação de massa efetiva com duas bandas (valência e condução) parabólicas. Essa aproximação se justifica, pois, nas transições interbanda envolvendo fótons de uma só frequência, os estados em torno de $|\vec{k}| = 0$ são aqueles que fornecem as maiores contribuições (enquanto, claro, os níveis de excitação não sejam suficientemente altos para requerer a inclusão dos vales laterais)²¹.

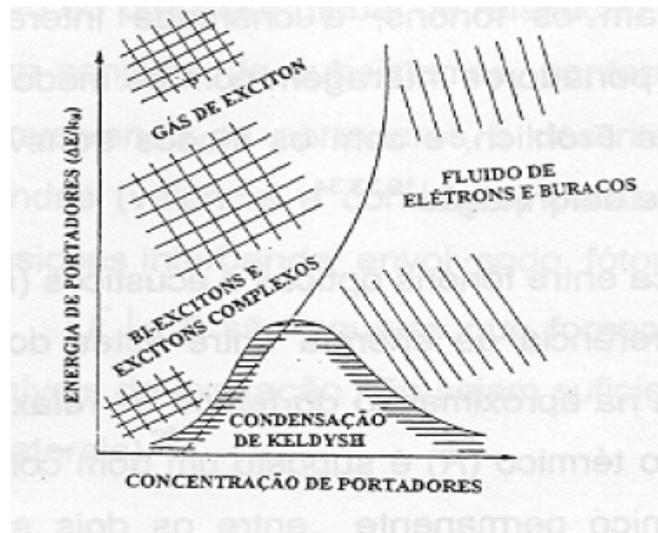


Fig. (3.3): Descrição esquemática do diagrama de fase de não-equilíbrio de portadores em um semiconductor foto-excitado. A ordenada indica o excesso de energia cinética que implica numa pseudo-temperatura efetiva para os portadores²¹.

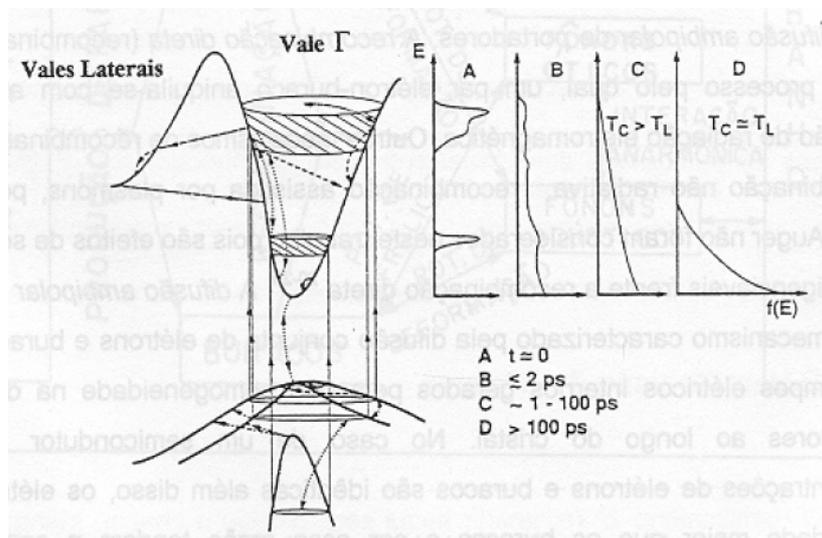


Fig. (3.4): Evolução da distribuição inicial de portadores foto-injetados num semiconductor foto-excitado³⁰.

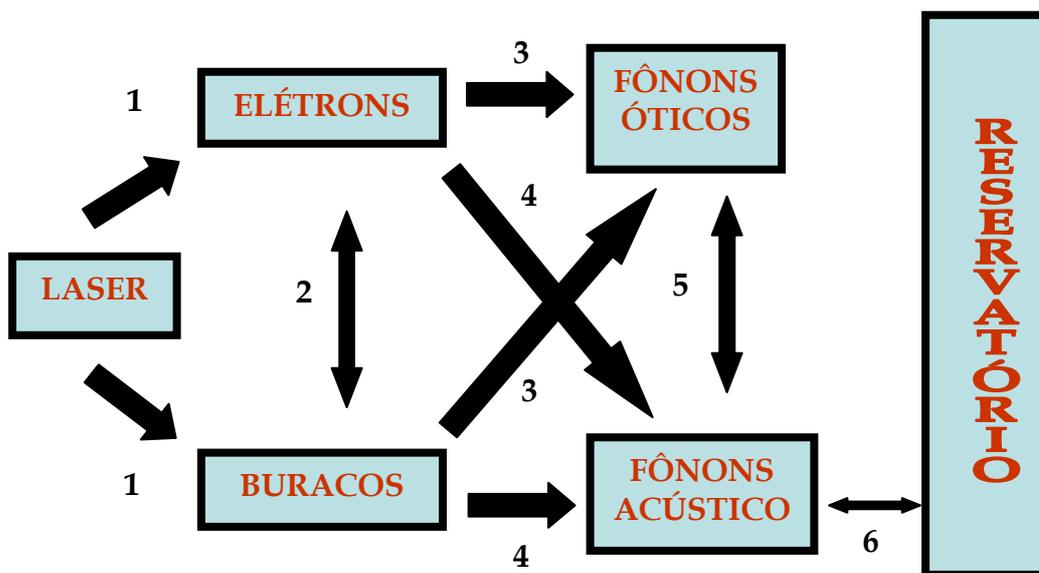


Fig. (3.5): Descrição esquemática dos principais canais de interação envolvidos no processo de relaxação do excesso de energia num semicondutor excitado. 1. Produção de Pares, 2. Recombinação, 3. Potencial de Frolich, 4. Potencial de Deformação, 5. Interação Anarmônica, 6. Relaxação do excesso de energia para o Banho Térmico^{4,5}.

O processo global de relaxação do plasma quente ao estado de equilíbrio, uma vez definidas as interações relevantes no modelo, torna-se mais compreensível se acompanhado por uma seqüência de estágios. Num primeiro estágio, conforme veremos posteriormente, ocorre a termalização interna dos portadores, comandada pela forte interação coulombiana de longo alcance. Após esta termalização interna a função distribuição de portadores pode ser representada por uma distribuição de Fermi-Dirac com valores instantâneos para a pseudo-temperatura efetiva $T_c^*(t)$ e para os pseudo-potenciais químicos $\mu_e(t)$ e $\mu_h(t)$. Num segundo estágio, os portadores termalizados ($T_c^* > T_{rede}$) perdem energia principalmente pela emissão de fônons ópticos, sua pseudo-temperatura $T_c^*(t)$ decresce e eles tendem a ocupar estados no fundo da banda de condução. Durante os dois primeiros estágios, a taxa de produção de fônons ópticos é grande e eles, ao contrário dos portadores, não estão termalizados, isto é, não podem ser descritos apenas em termos de sua energia e de uma única pseudo-temperatura instantânea. Portanto, para esses intervalos de tempo, a descrição do estado termodinâmico dos fônons ópticos requer o uso completo

das populações $v_{\bar{q}\gamma}(t)$, com \bar{q} varrendo toda a zona de Brillouin. Finalmente, num terceiro estágio a relaxação dos portadores e fônons ópticos ocorre principalmente pela emissão de fônons acústicos, com difusão de calor dos acústicos para o reservatório. Numa escala de nanossegundos, a recombinação de pares elétron-buraco torna-se um importante mecanismo no processo de relaxação do plasma^{22,24,28,31,32}.

3.3 - O Hamiltoniano do Sistema

O Hamiltoniano \hat{H} do sistema indicado na **Fig.3.5** pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' , \quad (3.1)$$

onde \hat{H}_0 e \hat{H}' são, respectivamente, os Hamiltonianos dos subsistemas livres e das interações, isto é,

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_p + \sum_{\gamma} \hat{H}_{\gamma} + \hat{H}_f , \quad (3.2)$$

\hat{H}_p é o Hamiltoniano dos portadores, \hat{H}_{γ} com $\gamma = \text{LO, TO e A}$ representando o Hamiltoniano dos fônons ópticos e acústicos e \hat{H}_f o Hamiltoniano dos fótons (da radiação laser e da recombinação).

O Hamiltoniano dos portadores em segunda quantização é dado por:

$$\hat{H}_p = \hat{H}_e + \hat{H}_h = \sum_{\bar{k}} (E_G + \varepsilon_{\bar{k}}^e) c_{\bar{k}}^+ c_{\bar{k}} + \sum_{\bar{k}} \varepsilon_{\bar{k}}^h h_{\bar{k}}^+ h_{\bar{k}} , \quad (3.3)$$

com $c_{\vec{k}}^+; c_{\vec{k}}$ e $h_{\vec{k}}^+; h_{\vec{k}}$ correspondendo respectivamente, aos operadores de criação e aniquilação de elétrons e buracos no estado \vec{k} ; E_G representa o “gap” de energia, $\varepsilon_{\vec{k}}^e$ e $\varepsilon_{\vec{k}}^h$ as relações de dispersão de energia para elétrons e buracos com massas efetivas m_e e m_h .

O Hamiltoniano representando os três modos fonônicos é composta pelas contribuições,

$$\hat{H}_\gamma = \sum_{\vec{q}} \left(\hbar \omega_{\gamma\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) a_{\gamma\vec{q}}^+ a_{\gamma\vec{q}}, \quad (3.4)$$

com $a_{\gamma\vec{q}}^+; a_{\gamma\vec{q}}$ representando os operadores de criação e aniquilação dos fônons de vetor de onda \vec{q} no ramo γ ; com $\hbar \omega_{\gamma\vec{q}}$ sendo a relação de dispersão do ramo γ .

O último termo da eq.(3.2) está relacionado ao Hamiltoniano livre dos fótons absorvidos ou emitidos nos processos de transição interbanda, isto é, \hat{H}_f corresponde ao feixe de fótons emitidos pela fonte laser e ao gás de fótons resultante do processo de recombinação radiativa, ou seja

$$\hat{H}_f = \sum_{\vec{p}} \left(\hbar \Omega_{\vec{p}} + \frac{1}{2} \right) f_{L(R),\vec{p}}^+ f_{L(R),\vec{p}}, \quad (3.5)$$

onde $\hbar \Omega_{\vec{p}}$ é a energia do fóton e, $f_{L(R),\vec{p}}^+$ e $f_{L(R),\vec{p}}$ são os operadores de criação e aniquilação de fótons correspondentes aos fótons da radiação externa (L) e de recombinação direta (R), com momento $\hbar \vec{p}$.

O Hamiltoniano \hat{H}' representando as interações entre os subsistemas pode ser escrito como:

$$\hat{H}' = \sum_{\gamma} \hat{H}_{p\gamma} + \hat{H}_{p-L} + \hat{H}_{p-R} + \hat{H}_{LO-A} + \hat{H}_{TO-A}, \quad (3.6)$$

onde $\hat{H}_{p\gamma}$ está relacionada às interações entre os portadores (elétrons e buracos) e fônons γ (LO, TO e A) cuja forma genérica é:

$$\hat{H}_{p\gamma} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} U_e^{\gamma}(\vec{q}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}} (a_{\gamma, \vec{q}} - a_{\gamma, -\vec{q}}^+) + \sum_{\vec{k}, \vec{q}} U_h^{\gamma}(\vec{q}) h_{-\vec{k}-\vec{q}} h_{-\vec{k}}^+ (a_{\gamma, \vec{q}} - a_{\gamma, -\vec{q}}^+), \quad (3.7)$$

onde $U_{\alpha}^{\gamma}(\vec{q})$ é o elemento de matriz da interação de portadores com os fônons e α representa elétrons (e) e buracos (h).

O segundo termo na eq.(3.6) representa a absorção de fótons do laser incidente no processo de criação de pares e o terceiro termo está ligado ao processo de recombinação direta de pares elétron-buraco envolvidos no modelo. Estas interações são dadas respectivamente por,

$$\hat{H}_{p-L} = \sum_{\vec{k}, \vec{p}} G_L(\vec{p}) f_{L, \vec{p}} c_{\vec{k}+\vec{p}}^+ h_{-\vec{k}}^+ + H.C., \quad (3.8)$$

e

$$\hat{H}_{p-R} = \sum_{\vec{k}, \vec{p}} G_R(\vec{p}) f_{R, \vec{p}} c_{\vec{k}+\vec{p}}^+ h_{-\vec{k}}^+ + H.C., \quad (3.9)$$

onde $G_{L(R)}(\vec{p})$ é o elemento de matriz da interação portador-radiação externa (portador-campo de luminescência) e H.C representa o Hermitiano conjugado.

Finalmente, as interações anarmônicas \hat{H}_{LO-A} e \hat{H}_{TO-A} serão tratadas na aproximação do tempo de relaxação e por esta razão, maiores detalhes destas interações serão aqui omitidos.

3.4 - Variáveis de Base $\{P_m\}$

Conforme visto no Capítulo 2 o uso do *Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio* (MOENE) pressupõe a escolha de um conjunto de variáveis dinâmicas $\{P_m\}$ através do qual a evolução macroscópica do sistema fica bem caracterizada. Ao fazer tal escolha admite-se uma hierarquia de tempos de relaxação e pode-se definir uma série de estágios cinéticos, descritos por conjuntos $\{P_m\}$, que são sucessivamente menores.

A relaxação de portadores “quentes” ao estado de equilíbrio em um semicondutor foto-excitado ocorre via diferentes processos, cada um ocorrendo num tempo próprio τ_p , e envolvendo os diversos canais de interação considerados no modelo. Acompanhando a evolução do plasma, é possível identificar um espectro de tempos de relaxação que caracterizam os diferentes estágios percorridos pelo sistema no decorrer de sua evolução ao estado de equilíbrio:

a) Estágio Inicial: Aqui, o número de variáveis necessárias para a descrição da evolução do sistema coincide com o número total de graus de liberdade das n partículas e, portanto, não há um tratamento teórico satisfatório.

b) Estágio Cinético. Nesse estágio é esperado que um grande número de correlações dinâmicas já tenha amortecido e que o sistema tenha perdido a memória da distribuição inicial. Assim, uma descrição macroscópica torna-se possível. Em geral, esse estágio pode ser decomposto em vários estágios sucessivos após ter ocorrido a primeira contração, que se segue ao estágio inicial. Isso permite reduzir subseqüentemente o número de variáveis macroscópicas^{14,15,16}:

b1) Primeiro Estágio Cinético. Num plasma em semicondutor altamente excitado (**PSAE**) coexistem subsistemas não-equilibrados como, por exemplo, o fluido de portadores e os íons da rede. A dinâmica dos íons pode ser descrita em termos dos modos normais de vibração ou, em forma quantizada, pelos diferentes ramos de fônons ópticos e acústicos. Para o fluido de portadores predomina a forte interação Coulombiana de longo alcance e o tempo de uma colisão poderia ser interpretado como o tempo τ_μ dito de microrandomização do primeiro estágio cinético, isto é, $\tau_\mu > \frac{\bar{r}_0}{\bar{v}}$ (tempo necessário para que o sistema perca a memória sobre a configuração inicial de não- equilíbrio). Na estimativa de τ_μ , \bar{v} representa a velocidade média das partículas constituintes do sistema (velocidade de Fermi em baixas temperaturas, ou velocidade térmica em altas temperaturas) e \bar{r}_0 representa o raio de correlação que está relacionado com o alcance das forças de interação entre as partículas (parâmetro de blindagem de Thomas-Fermi em baixas temperaturas, ou de Debye em altas temperaturas). Assim, nos dois limites extremos de temperatura, τ_μ é dado por, $\tau_\mu \approx \frac{1}{\omega_{pl}}$, onde $\omega_{pl} = (4\pi n e^2 / \epsilon_0 m_x)^{1/2}$, com ω_{pl} representando a frequência de plasma e n , e , ϵ_0 e m_x respectivamente a concentração de portadores, o valor absoluto da carga eletrônica, a constante dielétrica estática e a massa efetiva excitônica ($m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$) do portador (elétron-buraco).

O resultado acima prescreve que, em escalas de tempo da ordem do período de uma onda de plasma eletrônica, o fluido de portadores pode ser descrito instantaneamente em termos de operadores estatísticos de uma única partícula. Em suma, o primeiro estágio cinético para o **PSAE** se encaixa na escala de tempo necessária para o início do movimento coletivo. Em semicondutores típicos, τ_μ é da ordem de algumas centenas de femtossegundos para concentrações superiores a 10^{16} cm^{-3} .

b1) Segundo Estágio Cinético. Em virtude da forte interação de Coulomb, é esperado que num tempo muito curto as colisões portador-portador, comandadas por essa interação, promovam uma contração adicional na descrição do subsistema portadores. No caso do **PSAE** homogêneo, admite-se que essa descrição possa ser feita em termos da função número de ocupação $f_{e(h)}(\epsilon, t)$, obtida mediante a operação:

$$f_{e(h)}(\epsilon, t) = f_{\vec{k}}^{\alpha}(t) = Tr\{c_{k\alpha}^+ c_{k\alpha} \bar{\rho}(t, 0)\},$$

onde, $\bar{\rho}(t, 0)$ é o operador estatístico auxiliar do MOENE [cf. Eq.(2.5)], $c_{k\alpha}^+ c_{k\alpha}$ são, respectivamente, os operadores criação e aniquilação das quasi-partículas ($\alpha = e$ para elétrons e $\alpha = h$ para buracos) e ϵ é a energia da quasi-partícula no estado \vec{k} .

Supondo que a interação de Coulomb produz uma termalização do subsistema portadores então, $f_{e(h)}(\epsilon, t)$, fica caracterizada por uma “pseudo-temperatura”, $k_B T_c^*(t) = \beta_c^{-1}(t)$ (de não-equilíbrio), e pelos “pseudo-potenciais químicos” $\mu_e(t)$ e $\mu_h(t)$ para elétrons e buracos, respectivamente, podendo ser representada, por uma distribuição instantânea do tipo Fermi-Dirac (que evoluem no tempo à medida que se desenvolvem os processos de dissipativos no sistema)^{14,15}.

$$f_{e(h)}(\epsilon, t) = \{1 + \exp[\beta_c(t)(\epsilon - \mu_{e(h)}(t))]\}^{-1}.$$

Para uma densidade de $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Collet *et al*²² estimaram em aproximadamente 500fs o tempo de evolução, no GaAs, da função distribuição $f_{e(h)}(\epsilon, t)$, desde uma situação inicial (na qual os portadores são descritos por distribuições fortemente centradas na energia que caracteriza o estado para o qual foram excitados) até a função atingir uma forma tipo Maxwell-Boltzmann. Alexandrou *et al*³³ considerando densidades da ordem de 10^{17} cm^{-3} investigaram, através de medidas de saturação de absorção, a evolução da

população de não-equilíbrio de elétrons foto-injetados (independentemente da população de buracos) estimando em 200fs o tempo de termalização da distribuição eletrônica no GaAs.

Durante o segundo estágio cinético no **PSAE** os fônons ópticos ainda não termalizaram entre si. Portanto, uma descrição apropriada dos estados macroscópicos do sistema nessa escala de tempo deve levar em conta as variáveis $v_{\vec{q}}$ de fônons ópticos que dependem de todos os modos caracterizados pelo vetor de onda \vec{q} , com \vec{q} variando sobre toda a zona de Brillouin.

b2) Terceiro Estágio Cinético. O terceiro estágio cinético é marcado por uma termalização interna dos modos ópticos de fônons. Nesse estágio, o sistema de fônons ópticos passa a ser caracterizado por “pseudo-temperaturas” únicas $T_{LO}^*(t)$ e $T_{TO}^*(t)$ com populações de fônons representadas por distribuições instantâneas do tipo Planck:

$$v_{LO(TO)}(t) = \left\{ \exp\left[\frac{\hbar\omega_{LO(TO)}(\vec{q})}{k_B T_{LO(TO)}^*(t)} \right] - 1 \right\}^{-1},$$

que evoluem no tempo, à medida que se desenvolvem os processos dissipativos no meio. Na equação acima k_B representa a constante de Boltzmann. Portanto, uma descrição macroscópica do **PSAE** no terceiro estágio torna-se acessível em termos de seis macrovariáveis, ou seja, $\{T_c^*(t), T_{LO}^*(t), T_{TO}^*(t), T_A^*(t), \mu_e(t), \mu_h(t)\}$.

b3) Relaxação ao Equilíbrio Final. No final do terceiro estágio cinético, as temperaturas $T_c^*(t), T_{LO}^*(t)$ e $T_{TO}^*(t)$ convergem para um valor comum, ou seja, $T_c^*(t) = T_{LO}^*(t) = T_{TO}^*(t)$ e, a partir desse ponto, portadores e fônons ópticos relaxam seu excesso de energia para o banho térmico, via interação com fônons acústicos. Deve-se ainda lembrar que os mecanismos de difusão ambipolar e de

recombinação (elétron-buraco) presentes no processo contribuem para que a concentração de portadores decresça até que o equilíbrio final seja atingido.^{14,15}.

A **Fig.(3.6)** ilustra os processos de contração envolvidos na descrição macroscópica do PSAE homogêneo^{14,15}.

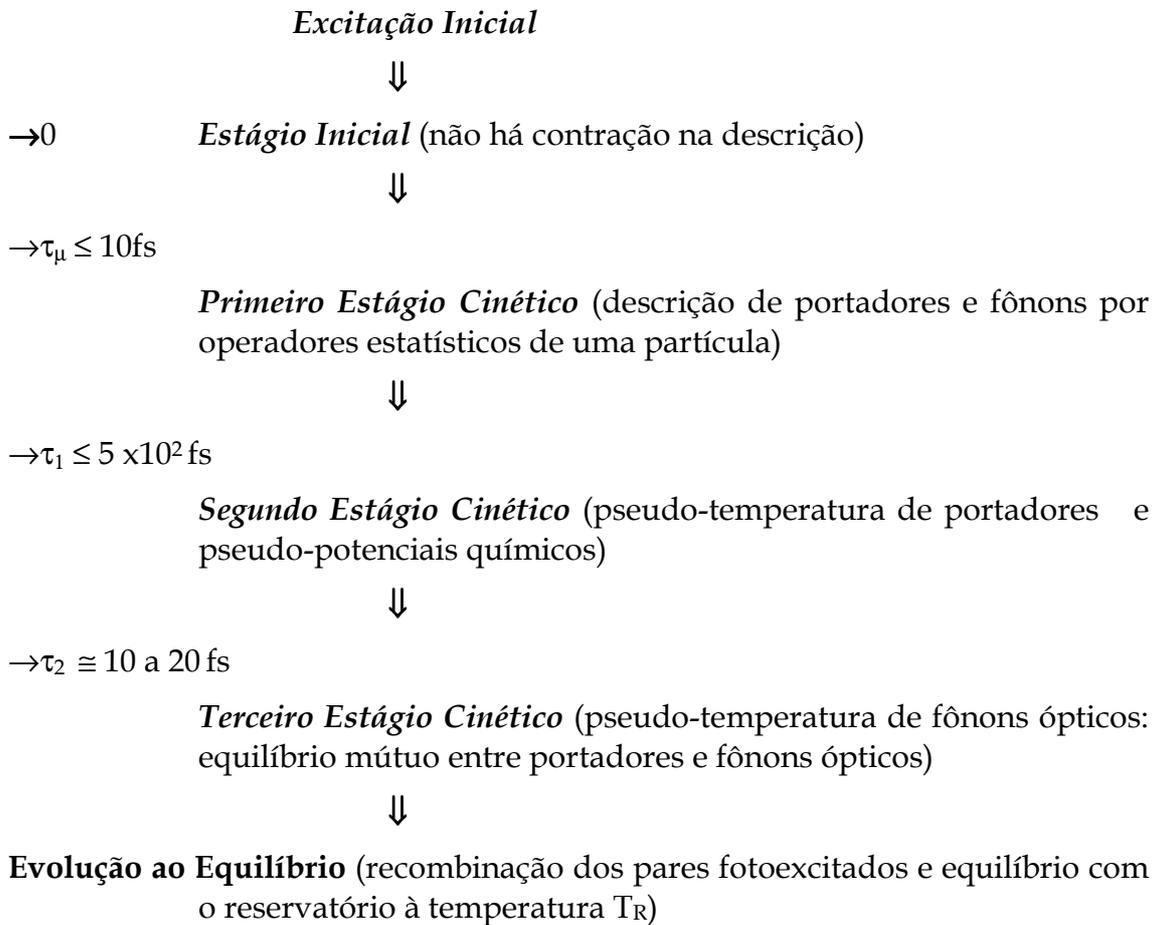


Fig.(3.6): Os diferentes estágios cinéticos percorridos, no processo de relaxação ao estado de equilíbrio, por um PSAE^{14,15}.

Analisando as diferentes etapas do processo é possível escolher, de forma apropriada, as variáveis de base $\{P_m\}$, inerentes ao MOENE, através das quais a *Termodinâmica Estatística* do sistema será descrita. A partir do segundo

estágio cinético uma escolha natural para a composição do conjunto-base de variáveis dinâmicas $\{P_m\}$ é,

$$\{P_m\} = \{\hat{H}_c; \hat{N}_e; \hat{N}_h; \hat{V}_{\gamma\vec{q}}\}, \quad (3.10)$$

onde \hat{H}_c é o operador Hamiltoniano dos portadores em bandas de Bloch, \hat{N}_e e \hat{N}_h são os operadores número para elétrons e buracos e,

$$\hat{V}_{\gamma\vec{q}} = a_{\gamma\vec{q}}^+ a_{\gamma\vec{q}} \quad (3.11)$$

é o operador para número de fônons no ramo γ (TO, LO), isto é, para fônons ópticos transversais e longitudinais com vetor de onda \vec{q} varrendo toda zona de Brillouin, e com $a_{\gamma\vec{q}}^\dagger (a_{\gamma\vec{q}})$ representando os operadores criação (aniquilação) no modo \vec{q} no ramo γ . Ao conjunto $\{P_m\}$ associa-se um conjunto $\{F_m\}$ de parâmetros termodinamicamente conjugados, que correspondem aos multiplicadores de Lagrange introduzidos pelo método:

$$\{F_m\} = \{\beta_c(t); -\mu_e(t)\beta_c(t); -\mu_h(t)\beta_c(t); F_{\gamma\vec{q}}(t)\}, \quad (3.12)$$

onde, $\mu_e(t)$ e $\mu_h(t)$ são identificados com os pseudo-potenciais químicos e $\beta_c(t)$ com a pseudo-temperatura: $F_{\gamma\vec{q}}(t)$, como será mostrado posteriormente, pode ser relacionado com a pseudo-temperatura associada ao modo \vec{q} .

Os valores médios das variáveis dinâmicas $\{P_m\}$, tomados sobre um “ensemble” de não-equilíbrio, no contexto do MOENE, originam um conjunto

$\{Q_m(t)\}$ de variáveis macroscópicas que caracterizam o estado termodinâmico de não-equilíbrio do sistema. Esse conjunto é representado por

$$\{Q_m(t) = \{E_c(t); n_e(t); n_h(t); \nu_{\gamma\bar{q}}(t)\}, \quad (3.13)$$

com,

$$E_c(t) = Tr\{\hat{H}_c \bar{\rho}(t,0)\}, \quad (3.13a)$$

$$\hat{n}_e(t) = \hat{n}_h(t) = Tr\{\hat{N}_e \bar{\rho}(t,0)\} = Tr\{\hat{N}_h \bar{\rho}(t,0)\}, \quad (3.13b)$$

$$\nu_{\gamma\bar{q}}(t) = Tr\{\hat{V}_{\gamma\bar{q}} \bar{\rho}(t,0)\} = \{\exp[F_{\gamma\bar{q}}(t)] - 1\}^{-1}, \quad (3.13c)$$

onde, $E_c(t)$ é a energia dos portadores, $n(t)$ é a densidade de elétrons e buracos (ambos são iguais, pois os processos envolvendo a criação e a aniquilação de portadores ocorrem aos pares e a amostra semicondutora é intrínseca), $\nu_{\gamma\bar{q}}$ é a população de fônons no modo \bar{q} do ramo γ e $\bar{\rho}(t,0)$ é o operador estatístico auxiliar dependente nas variáveis dinâmicas $\{P_m\}$ que, de acordo com a Eq.(2.5) do capítulo 2, pode ser escrito como,

$$\bar{\rho}(t,0) = \exp\{-\phi(t) - \beta_c(t)[\hat{H}_c - \mu_e(t)\hat{N}_e - \mu_h(t)\hat{N}_h] - \sum_{\gamma\bar{q}} F_{\gamma\bar{q}}(t)\hat{V}_{\gamma\bar{q}}\} \quad (3.13d)$$

onde $\phi(t)$ é um multiplicador de Lagrange introduzido pelo método variacional.

3.5 - As Equações de Transporte no Semicondutor

As equações de transporte generalizadas, nas macrovariáveis $\{Q_m(t)\}$, podem ser obtidas através do formalismo do **MOENE** introduzido no Capítulo 2.

De acordo com a Eq.(2.10) daquele capítulo, as equações que descrevem a cinética das macrovariáveis $\{Q_m(t)\}$, dentro da aproximação de segunda ordem na teoria de relaxação (aproximação quasi-linear), são escritas como:

$$\frac{dQ_m(t)}{dt} = J_m^{(0)}(t) + J_m^{(1)}(t) + J_m^{(2)}(t), \quad (3.14)$$

onde $m = 1, \dots, 4$ e os operadores de colisão $J_m^{(0)}(t)$, $J_m^{(1)}(t)$ e $J_m^{(2)}(t)$ dados, respectivamente, por

$$J_m^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} Tr\{[P_m, H_0]\bar{\rho}(t,0)\}, \quad (3.15)$$

$$J_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} Tr\{[P_m, H']\bar{\rho}(t,0)\}, \quad (3.16)$$

$$J_m^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\epsilon t_1) Tr\{[H'(t_1), [H', P_m]]\bar{\rho}(t,0)\} + \frac{1}{i\hbar} \sum_k^n \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\epsilon t_1) Tr\{[H'(t_1), P_k]\bar{\rho}(t,0)\} \frac{\delta J_m^{(1)}(t)}{\delta Q_k(t)}. \quad (3.17)$$

onde H_0 é o operador associado aos subsistemas livres e H' , às interações.

Considerando que as quantidades $\{P_m\}$ da Eq.(3.10) comutam entre si e com H_0 , então, os operadores de colisão $J_m^{(0)}(t)$ e $J_m^{(1)}(t)$ são identicamente nulos e a eq.(3.14) se reduz à,

$$\frac{dQ_m(t)}{dt} = (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\epsilon t_1) \text{Tr}\{[H'(t_1)_0, [H', P_m]] \bar{\rho}(t, 0)\}. \quad (3.18)$$

A Eq.(3.18) determina a evolução de cada uma das macrovariáveis do conjunto $\{Q_m(t)\} = \{E_c(t); n_e(t); n_h(t); v_{\bar{q}}(t)\}$, nos seus múltiplos termos associados às interações com os vários subsistemas envolvidos no problema.

A equação cinética para a macrovariável $E_c(t)$ pode ser escrita como:

$$\frac{dE_c(t)}{dt} = \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-L} + \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-\gamma} + \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-R} + \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{DA}, \quad (3.19)$$

onde os dois primeiros termos no lado direito da Eq.(3.19) representam respectivamente a interação do subsistema de portadores com a fonte externa de energia (laser) e com os vários ramos de fônons. O terceiro termo está relacionado ao mecanismo de recombinação direta envolvendo os portadores e o quarto termo representa o efeito da difusão ambipolar dos portadores quentes para fora da região ativa da amostra.

Os três primeiros termos a direita da Eq.(3.19), calculados explicitamente a partir da Eq.(3.18), após alguma álgebra são escritos como:

$$\left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-L} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{p}} |G_L(\vec{p})|^2 (E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e + \varepsilon_{\vec{k}}^h) \times \\ \left\{ (1 - f_{\vec{k}}^e(t) - f_{\vec{k}}^h(t)) \delta(E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e + \varepsilon_{\vec{k}}^h - \hbar\omega_L) \right\}, \quad (3.20a)$$

$$\left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-R} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{p}} |G_R(\vec{p})|^2 (\varepsilon_{\vec{k}}^e + \varepsilon_{\vec{k}}^h) f_{\vec{k}}^e(t) f_{\vec{k}}^h(t) \times \{ \delta(\varepsilon_{\vec{k}}^e + \varepsilon_{\vec{k}}^h - \hbar\Omega_p) \}, \quad (3.20b)$$

$$\left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-\gamma} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |U_\alpha^\gamma(\vec{q})|^2 (\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^\alpha - \varepsilon_{\vec{k}}^\alpha) \times \\ \left\{ v_{\vec{q}}(t) f_{\vec{k}}^\alpha(t) [1 - f_{\vec{k}+\vec{q}}^\alpha(t)] - [1 + v_{\vec{q}}(t)] [1 - f_{\vec{k}}^\alpha(t)] f_{\vec{k}+\vec{q}}^\alpha(t) \right\} \times \\ \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^\alpha - \varepsilon_{\vec{k}}^\alpha - \hbar\omega_{\vec{q}}), \quad (3.20c)$$

Nas equações acima, $f_{\vec{k}}^\alpha(t)$ e $v_{\vec{q}}(t)$ representam as populações de portadores e fônons, com $\alpha = e$ para elétrons e $\alpha = h$ para buracos. Essas populações são obtidas mediante a seguinte operação:

$$f_{\vec{k}}^\alpha(t) = Tr \{ c_{k\alpha}^+ c_{k\alpha} \bar{\rho}(t, 0) \} = \{ \exp[\beta_c(t)(\varepsilon_{\vec{k}}^\alpha(t) - \mu_\alpha(t))] + 1 \}^{-1}$$

e

$$v_{\vec{q}}(t) = Tr \{ a_{\vec{q}}^+ a_{\vec{q}} \bar{\rho}(t, 0) \} = \{ \exp[F_{\vec{q}}(t)] - 1 \}^{-1},$$

onde $a_{\vec{q}}^+, a_{\vec{q}}$ representam respectivamente, os operadores de criação e aniquilação de fônons de vetor de onda \vec{q} no ramo γ e os pseudo-potenciais químicos $\mu_\alpha(t)$ juntamente com parâmetro $\beta_c(t) = (k_B T_c^*(t))^{-1}$ estão

relacionados à concentração de portadores $n(t)$ por meio das funções de Fermi²⁴ de índice 1/2, isto é,

$$n(t) = n_e^0(t) \mathfrak{S}_{1/2}[\beta_c(t) \mu_e(t)] = n_h^0(t) \mathfrak{S}_{1/2}[\beta_c(t) \mu_h(t)],$$

com,

$$n_\alpha^0(t) = 2[2\pi m_\alpha k_B T_c^*(t) / \hbar^2]^{3/2},$$

e

$$\mathfrak{S}_{1/2}(\beta_c(t) \mu_{e(h)}(t)) = \int_{E_G}^{\infty} \frac{(E - E_G)^{1/2} dE}{[1 + \exp(\beta_c(t)(E - \mu_{e(h)}(t)))]}.$$

Nas equações (3.20) os elementos de matriz são dados por,

$$|G_L(\vec{p})|^2 = 2\pi e^2 \hbar \frac{(P_{VC})^2}{m^2 \varepsilon_\infty \omega_q}, \quad (3.21a)$$

$G_L(\vec{p})$ é o elemento de matriz para a interação portador-radiação do laser onde, P_{VC} é o elemento de matriz para o momento linear \vec{p} do elétron tomado no centro da zona entre as bandas de valência e condução que, calculado de acordo com o método conhecido como “f-sum rule”³³, resulta em, $P_{VC}^2 = \frac{m_0 E_G}{2m_x}$. Onde m_0 é a massa de repouso do elétron e m_x representa a massa efetiva excitônica: $m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$.

$$|G_R(\vec{p})|^2 = 4\pi e^2 \frac{\hbar E_G}{V \varepsilon_\infty c p m_x}, \quad (3.21b)$$

$G_R(\vec{p})$ representa o elemento de matriz associado ao processo de recombinação, onde m_x é a massa efetiva excitônica, ϵ_∞ a constante dielétrica de alta frequência e V o volume ativo da amostra (i.e. a região de original focalização do feixe de fótons do laser criando o plasma). Na Eq.(3.20b) Ω_p é dado por, $\Omega_p = cp / \epsilon_\infty^{1/2}$.

$$|U_{\alpha,D}^{TO}(\vec{q})|^2 = \frac{\hbar E_{TO,\alpha}^2}{2gV\omega_{\vec{q}}^{TO}}, \quad (3.21c)$$

$$|U_{\alpha,D}^{LO}(\vec{q})|^2 = \frac{\hbar E_{LO,\alpha}^2}{2gV\omega_{\vec{q}}^{LO}}, \quad (3.21d)$$

$U_\alpha^{TO}(\vec{q})$ e $U_\alpha^{LO}(\vec{q})$ são os elementos de matriz envolvendo a interação entre fônons ópticos (TO, LO) e portadores, via potencial de deformação, onde g é a densidade do material e $E_{\gamma-\alpha}$ representa a intensidade desse acoplamento.

$$|U_{\alpha,F}^{LO}(\vec{q})|^2 = 2\pi e^2 \hbar \omega_{\vec{q}}^{LO} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{1}{Vq^2 \epsilon^2(\vec{q}/t)}, \quad (3.21e)$$

$U_{\alpha,F}^{LO}(\vec{q})$ é o elemento de matriz relacionado à interação polar entre portadores e fônons LO onde, ϵ_∞ e ϵ_0 são, respectivamente, as constantes dielétrica de alta frequência e estática, q é o módulo do vetor de onda do fônion LO e $\epsilon(\vec{q}/t)$ representa a função dielétrica eletrônica nas condições de não equilíbrio do sistema e conseqüentemente dependente do tempo. Essa função foi introduzida na Eq.(3.21e) para levar em conta o efeito de blindagem eletrônica na interação elétron-fônion. Esse efeito altera o acoplamento entre os portadores e as perturbações dipolares, pois, cada portador, enquanto interage com os fônons LO, são influenciados pela presença dos demais portadores resultando numa

interação portador-fônon, blindada pela interação portador-portador. Na aproximação de fases aleatórias (RPA)²⁵ e no limite para pequenos valores de \vec{q} , $\varepsilon(\vec{q}/t)$ é dada por,

$$\varepsilon(\vec{q}/t) \cong 1 + q_0^2(t)/q^2, \quad (3.21f)$$

com,

$$q_0^2(t) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0 V} \sum_{\vec{k}} \left| \frac{\partial f_{\vec{k}}^{\alpha}(t)}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha}} \right|. \quad (3.21g)$$

onde q_0 depende no tempo através de $\beta_c(t)$ e $\mu_{\alpha}(t)$ e portanto necessita ser determinado auto-consistente.

$$|U_{\alpha}^A(\vec{q})|^2 = \frac{\hbar q E_{A,\alpha}^2}{2gVs}. \quad (3.21h)$$

$U_{\alpha}^A(\vec{q})$ representa o elemento de matriz para a interação entre portadores e fônons acústicos via potencial de deformação, onde s é a velocidade do som no meio considerado e $E_{A,\alpha}$ a intensidade do acoplamento.

O quarto termo - ou *termo de difusão* - na Eq.(3.19) é introduzido na aproximação de tempo de difusão na forma,

$$\left(\frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{DA} = -\frac{E_c(t)}{\tau_D(t)} = -\frac{1}{\tau_D(t)} \sum_{\vec{k}} [(E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e) f_{\vec{k}}^e(t) + \varepsilon_{\vec{k}}^h f_{\vec{k}}^h(t)]. \quad (3.22)$$

De acordo com a teoria usual (vide, por exemplo, K. Seeger, Semiconductors Physics - An Introduction, Springer-Verlag - 1982)³⁴ tem-se que:

$$\tau_D = \frac{l^2}{D}, \quad (3.22a)$$

onde l é o comprimento de difusão e D o coeficiente de difusão ambipolar.

No presente trabalho a expressão acima é colocada na seguinte forma

$$\tau_D(t) = \frac{l^2}{D(t)}, \quad (3.22b)$$

pois agora as quantidades D e τ dependem do estado de não equilíbrio do sistema e l é tomado como o inverso do coeficiente de absorção, que é uma grandeza apropriada para caracterizar a região ativa da amostra. Ainda, segundo a Ref.[34], $D(t)$ é definido em termos dos coeficientes individuais de elétrons e buracos como:

$$D^{-1}(t) = \frac{1}{2}[D_e^{-1}(t) + D_h^{-1}(t)]. \quad (3.22c)$$

Os coeficientes $D_\alpha(t)$ podem ser calculados a partir do MOENE e tomam uma forma análoga à expressão correspondente na teoria cinética clássica:

$$D_\alpha(t) = \frac{1}{3}c_\alpha^2(t)\tau_\alpha(t), \quad (3.22d)$$

onde $c_\alpha(t)$ tem dimensão de velocidade, $\tau_\alpha(t)$ de tempo, e ambos são funções das variáveis macroscópicas que descrevem a evolução do sistema e, conseqüentemente, devem ser calculados simultâneamente com as equações de transporte. As expressões para $c_\alpha(t)$ e $\tau_\alpha(t)$ são dadas na Ref.[35].

As equações cinéticas para as macrovariáveis $n(t)$ e $v_{\vec{q}}(t)$ podem ser obtidas de uma forma análoga àquela descrita para a variável $E_c(t)$. No caso da densidade $n(t)$ os diferentes processos que contribuem para a mudança na concentração de portadores no semiconductor são, a fotoprodução de pares, a recombinação e a difusão ambipolar. A equação abaixo representa cada um desses termos,

$$\frac{dn(t)}{dt} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{p-L} + \left(\frac{dn}{dt}\right)_{p-R} + \left(\frac{dn}{dt}\right)_{DA}, \quad (3.23)$$

onde, os dois primeiros termos a direita, calculados a partir da eq.(3.18), resultam em:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{p-L} = \frac{1}{\hbar\omega_L} \left(\frac{dE_c}{dt}\right)_{p-L} \quad (3.24a)$$

onde $\left(\frac{dE_c}{dt}\right)_{p-L}$ é obtido a partir da eq.(3.20a) e $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{p-R}$ é dado por,

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{p-R} = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} |G_R(\vec{p})|^2 f_{\vec{k}}^e(t) f_{\vec{k}}^h(t) \delta(\epsilon_{\vec{k}}^e + \epsilon_{\vec{k}}^h - \hbar\Omega_p). \quad (3.24b)$$

O termo restante na eq.(3.23), $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{DA}$, referente à difusão ambipolar, é introduzido fenomenologicamente na forma

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{DA} = -n(t) / \tau_D(t). \quad (3.25)$$

Os fônons ópticos (TO, LO) interagem com os portadores e com os fônons acústicos de modo que a equação que governa a evolução de suas populações pode ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{d\nu_{\vec{q}}^{LO}(t)}{dt} = \left(\frac{d\nu_{\vec{q}}^{LO}(t)}{dt}\right)_{P-LO} + \left(\frac{d\nu_{\vec{q}}^{LO}(t)}{dt}\right)_{An}, \quad (3.26a)$$

$$\frac{d\nu_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt} = \left(\frac{d\nu_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt}\right)_{P-TO} + \left(\frac{d\nu_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt}\right)_{An}, \quad (3.26b)$$

onde os termos $\left(\frac{d\nu_{\vec{q}}^{LO}(t)}{dt}\right)_{p-LO}$ e $\left(\frac{d\nu_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt}\right)_{p-TO}$ calculados a partir da eq.(3.18),

têm a forma genérica:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\nu_{\vec{\gamma}\vec{q}}(t)}{dt}\right)_{P-\gamma} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |U_{\alpha}^{\gamma}(\vec{q})|^2 \{ [1 + \nu_{\vec{\gamma}\vec{q}}(t)] [1 - f_{\vec{k}}^{\alpha}(t)] [f_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha}(t) - \nu_{\vec{\gamma}\vec{q}}(t) f_{\vec{k}}^{\alpha}(t)] x \\ &\quad [1 - f_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha}(t)] \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha} - \varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha} - \hbar\omega_{\vec{\gamma}\vec{q}}) \}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

enquanto que, os termos $\left(\frac{dv_{LO,\bar{q}}(t)}{dt}\right)_{An}$ e $\left(\frac{dv_{TO,\bar{q}}(t)}{dt}\right)_{An}$, referentes à interação anarmônica entre fônons ópticos e acústicos, são tratados na aproximação do tempo de relaxação, isto é

$$\left(\frac{dv_{LO(TO),\bar{q}}}{dt}\right)_{An} = -\frac{1}{\tau_{LO(TO)}} \left\{ v_{LO(TO),\bar{q}}(t) - v_{LO(TO),\bar{q}}(T_A) \right\}, \quad (3.28)$$

onde $\tau_{LO(TO)}$ é um tempo de relaxação fenomenológico e T_A é a temperatura dos fônons acústicos que, neste trabalho, é tomada como sendo igual à temperatura do reservatório, isto é, $T_A = T_R = cte$.

Assim, a partir do operador colisão $J_m^{(2)}(t)$, um sistema de equações nas variáveis macroscópicas $\{E_c(t); n_e(t); n_h(t); v_{\bar{q}}(t)\}$ pode formalmente ser escrito como:

$$\begin{aligned} \frac{dE_c(t)}{dt} &= \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-L} + \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-\gamma} + \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-R} + \left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{DA} \\ \frac{dn(t)}{dt} &= \frac{dn_e(t)}{dt} = \frac{dn_h(t)}{dt} = \left(\frac{dn(t)}{dt}\right)_{p-L} + \left(\frac{dn(t)}{dt}\right)_{p-R} + \left(\frac{dn(t)}{dt}\right)_{DA} \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\frac{dv_{LO,\bar{q}}(t)}{dt} = \left(\frac{dv_{LO,\bar{q}}(t)}{dt}\right)_{p-LO} + \left(\frac{dv_{LO,\bar{q}}(t)}{dt}\right)_{An}$$

$$\frac{dv_{TO,\bar{q}}(t)}{dt} = \left(\frac{dv_{TO,\bar{q}}(t)}{dt}\right)_{p-TO} + \left(\frac{dv_{TO,\bar{q}}(t)}{dt}\right)_{An}.$$

As Equações para $E_c(t)$ e $n(t)$ em (3.29) podem ainda ser transformadas em equações de taxa nas variáveis termodinâmicas intensivas de não equilíbrio,

mediante o uso da Eq.(2.17) definida no capítulo 2, e aqui reproduzida para facilitar o acompanhamento:

$$\frac{dQ_m(t)}{dt} = -\sum_{k=1}^n (P_m; P_k) \dot{F}_k(t), \quad (3.30)$$

onde $(P_m; P_k)$ representa a função de correlação de P_m com P_k definida conforme a Eq.(2.18).

De acordo com a Eq.(3.30) $\frac{dE_c(t)}{dt}$, $\frac{dn_e(t)}{dt}$ e $\frac{dn_h(t)}{dt}$ podem ser escritos

como:

$$\frac{dE_c(t)}{dt} = -(\hat{H}_c; \hat{H}_c) \frac{d\beta_c(t)}{dt} + (\hat{H}_c; \hat{N}_e) \frac{d(\mu_e(t)\beta_c(t))}{dt} + (\hat{H}_c; \hat{N}_h) \frac{d(\mu_h(t)\beta_c(t))}{dt} \quad (3.31)$$

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = -(\hat{N}_e; \hat{H}_c) \frac{d\beta_c(t)}{dt} + (\hat{N}_e; \hat{N}_e) \frac{d(\mu_e(t)\beta_c(t))}{dt} + (\hat{N}_e; \hat{N}_h) \frac{d(\mu_h(t)\beta_c(t))}{dt}$$

$$\frac{dn_h(t)}{dt} = -(\hat{N}_h; \hat{H}_c) \frac{d\beta_c(t)}{dt} + (\hat{N}_h; \hat{N}_e) \frac{d(\mu_e(t)\beta_c(t))}{dt} + (\hat{N}_h; \hat{N}_h) \frac{d(\mu_h(t)\beta_c(t))}{dt}$$

onde, as várias funções de correlação calculadas de acordo com a Eq.(2.18) resultam em:

$$(\hat{H}_c; \hat{H}_c) = \sum_k [(E_G + \epsilon_k^e)^2 f_k^e(t)(1 - f_k^e(t)) + (\epsilon_k^h)^2 f_k^h(t)(1 - f_k^h(t))]$$

$$(\hat{H}_c; \hat{N}_e) = \sum_k [(E_G + \epsilon_k^e) f_k^e(t)(1 - f_k^e(t))] = (\hat{N}_e; \hat{H}_c)$$

$$(\hat{H}_c; \hat{N}_h) = \sum_k [\epsilon_k^h f_k^h(t)(1 - f_k^h(t))] = (\hat{N}_h; \hat{H}_c)$$

$$(\hat{N}_e; \hat{N}_e) = \sum_k f_k^e(t)(1 - f_k^e(t))$$

$$(\hat{N}_h; \hat{N}_h) = \sum_k f_k^h(t)(1 - f_k^h(t))$$

$$(\hat{N}_e; \hat{N}_h) = (\hat{N}_h; \hat{N}_e) = 0.$$

Substituindo as funções de correlação nas Eqs.(3.31) obtém-se a evolução temporal das macrovariáveis $E_c(t)$, $n_e(t)$ e $n_h(t)$ em termos da variação temporal das variáveis intensivas $\{F_m\}$ termodinamicamente conjugadas às variáveis dinâmicas $\{P_m\}$:

$$\begin{aligned} \frac{dE_c(t)}{dt} = & \sum_{\vec{k}} [(E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e) f_{\vec{k}}^e(t)(1 - f_{\vec{k}}^e(t)) \mu_e(t) + \varepsilon_{\vec{k}}^h f_{\vec{k}}^h(t)(1 - f_{\vec{k}}^h(t)) \mu_h(t) - \\ & (E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e)^2 f_{\vec{k}}^e(t)(1 - f_{\vec{k}}^e(t)) - (\varepsilon_{\vec{k}}^h)^2 f_{\vec{k}}^h(t)(1 - f_{\vec{k}}^h(t))] \dot{\beta}_c(t) + \\ & \sum_{\vec{k}} [(E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e) f_{\vec{k}}^e(t)(1 - f_{\vec{k}}^e(t)) \dot{\mu}_e(t) + \varepsilon_{\vec{k}}^h f_{\vec{k}}^h(t)(1 - f_{\vec{k}}^h(t)) \dot{\mu}_h(t)] \beta_c(t) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = \sum_{\vec{k}} \left\{ [f_{\vec{k}}^e(1 - f_{\vec{k}}^e) \mu_e(t) - (E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e) f_{\vec{k}}^e(1 - f_{\vec{k}}^e)] \dot{\beta}_c(t) + f_{\vec{k}}^e(1 - f_{\vec{k}}^e) \beta_c(t) \dot{\mu}_e(t) \right\}$$

$$\frac{dn_h(t)}{dt} = \sum_{\vec{k}} \left\{ [f_{\vec{k}}^h(1 - f_{\vec{k}}^h) \mu_h(t) - \varepsilon_{\vec{k}}^h f_{\vec{k}}^h(1 - f_{\vec{k}}^h)] \dot{\beta}_c(t) + f_{\vec{k}}^h(1 - f_{\vec{k}}^h) \beta_c(t) \dot{\mu}_h(t) \right\}.$$

As Eqs.(3.29 e 3.32) podem ser escritas em termos de energia transformando a soma no espaço \vec{k} em integrais no espaço de energia de acordo com a regra:

$$\sum_k \rightarrow \frac{V}{2\pi^2} \int d^3\vec{k} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_x}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_G}^{\infty} (E - E_G)^{1/2} dE,$$

onde m_x é a massa efetiva excitônica, E a energia e E_G o “gap de energia”.

Fazendo as transformações acima e igualando os termos correspondentes entre os conjuntos de equações (3.29) e (3.32) obtém-se um sistema de equações integro-diferenciais não-lineares acopladas nas variáveis $\{\beta(t); \mu_e(t); \mu_h(t); \nu_{\bar{q}}(t)\}$. Este sistema pode ser resolvido numericamente, a partir de condições iniciais pré-estabelecidas $\{\beta(t_0); \mu_e(t_0); \mu_h(t_0); \nu_{\bar{q}}(t_0)\}$, e tal solução fornece uma descrição da evolução temporal do sistema considerado.

No próximo capítulo a teoria acima desenvolvida é aplicada ao estudo de algumas situações experimentais específicas.

Capítulo 4 - O Plasma Foto-injetado: Aplicações no GaAs

4.1 - Introdução

Em 1875, após 12 anos de uma longa pesquisa, foi descoberto pelo químico Lecop de Boisbaudran, um novo elemento químico, através da espectroscopia. Boisbaudran notou que entre o alumínio e o índio havia uma falha que deveria ser preenchida por um "corpo hipotético" com propriedades intermediárias entre aqueles dois elementos. Com o auxílio do espectroscópio procurou por este "corpo hipotético" e em 1868 coletou novas amostras da blenda de zinco de Pierrefitte tendo na noite de 27 para 28 de agosto de 1875 definido a existência deste novo elemento. A este novo elemento, deu o nome de gálio em honra à sua terra natal que em latim se denominava Gallia⁵.

O que Boisbaudran aparentemente não sabia é que em 1869, um professor de Química da Universidade de São Petersburgo fez uma impressionante predição. Pelo menos mais três elementos químicos seriam adicionados à lista dos sessenta e três já conhecidos. Ele os chamou de eca-alumínio, eca-boro e eca-silício. Dmitri Ivanovitch Mendeleiev (1834-1907) não havia realizado nenhuma experiência relativa a esses três elementos e nunca os tinha visto, antes de fazer uma predição tão audaciosa relativa à sua descoberta. Ele também não conhecia nenhuma substância que os contivesse e não tinha a menor idéia de onde poderiam ser encontrados. Mendeleiev ao elaborar sua

tabela periódica dos elementos deixou propositalmente alguns espaços para certos elementos ausentes que ele afirmava que ainda seriam descobertos. Em 1875 Mendeleiev comunicou à Academia de Ciências de Paris que Gálio e eca-alumínio eram o mesmo elemento. Mais surpreendente de tudo isso, porém, é que Mendeleiev ousou corrigir algumas das propriedades medidas por Boisbaudran afirmando que o pesquisador francês deveria ter cometido algum engano em suas determinações. Realmente, Boisbaudran refez suas determinações e reconheceu que as propriedades do gálio eram aquelas previstas por Mendeleiev. Estas afirmações de Mendeleiev confirmadas por Boisbaudran consagraram sua tabela periódica.

Embora o gálio não seja um elemento muito raro, é mais abundante do que o mercúrio e encontra-se na superfície da terra em quantidades semelhantes ao chumbo. No entanto ao contrário destes outros o gálio não forma depósitos, encontra-se muito disperso na superfície. Por isso é obtido industrialmente como subproduto da indústria do alumínio e em menor escala da indústria do zinco. É um elemento metálico pertencente ao grupo do Boro na Tabela Periódica, mole e prateado, corrói a maioria dos metais porque se difunde em seus retículos. A maioria dos compostos de gálio(I) e alguns de gálio(II) são instáveis.

O gálio forma com os elementos do grupo V da tabela periódica compostos semicondutores, onde os mais conhecidos são o arseneto de gálio (GaAs) e o nitreto de gálio (GaN). O GaAs é um semicondutor de maior aplicação em opto- eletrônica, constituído pelos elementos Ga e As dos grupos III e V respectivamente e cristalizados na estrutura do tipo “zinc-blend”. O GaAs foi reconhecido como um material semicondutor com performance superior ao do silício nos fins dos anos 70, mesmo que tenha sido sempre mais difícil de fabricar GaAs do que o silício, suas propriedades permitem que os elétrons alcancem velocidades cinco vezes maiores do que no silício. O GaAs permite o uso de diferenças de potencial menores, consumindo menos energia. O menor consumo de energia é crítico na aplicação da maioria dos sistemas. Porém, as primeiras peças apresentavam alta velocidade dissipando

muita energia e baixos níveis de integração. Estas unidades eram aplicadas em sistemas militares que exigiam velocidades extremamente altas, em sistemas aeroespaciais como radares operados em aeronaves, sistemas de interferência em radares e foguetes e sistemas de navegação de satélites.

No GaAs ocorrem transições eletrônicas diretas do topo da banda de valência para o mínimo da banda de condução pela absorção de um fóton, porém o processo inverso também pode ocorrer (pela emissão de um fóton). Este tipo de semicondutor é chamado de gap direto pois o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência em $k=0$.

O GaAs e outros compostos de gálio permitem construir LED's que emitem luz em cores de todo o espectro visível, é um semicondutor de gap direto com o mínimo de energia da banda de condução e o máximo de energia da banda de valência correspondendo ao mesmo valor de vetor momento de onda. Este material exibe uma alta mobilidade dos elétrons na banda de condução, em torno de $700\text{cm}^2\text{ V/s}$ enquanto que, os buracos apresentam uma mobilidade em torno de $400\text{cm}^2\text{ V/s}$ e resistividade no escuro pode ser da ordem de $1.10^8\Omega\cdot\text{cm}$, podendo ser bruscamente alterado quando iluminado^{5,20}.

Esse capítulo tem como objetivo apresentar e discutir resultados numéricos pertinentes a evolução temporal ao estado de equilíbrio de portadores "quentes" no GaAs. Esses resultados são decorrentes da solução numérica das equações de transporte (obtidas de acordo com o modelo considerado no capítulo 3) que descrevem o processo de excitação (laser) e posterior relaxação dos portadores foto-injetados no material. Os resultados numéricos mostram a influência dos diferentes ramos de fônons no processo de relaxação dos portadores e a importância de sua descrição em termos do conceito de temperatura por modo. Também verifica-se o papel importante no processo de relaxação dos efeitos de blindagem eletrônica da interação elétron-fônon, recombinação de portadores e difusão ambipolar. Também são apresentados resultados numéricos correspondendo a um estados de não equilíbrio estacionário. Finalmente mostra-se um resultado numérico no quais

as populações de fônons são descritos por uma estatística não convencional (estatística de Renyi) dependente de um parâmetro α .

4.2 - Resultados Numéricos

Nesta seção resultados numéricos são apresentados para a relaxação de portadores no GaAs em condições semelhantes a experimentos encontrados na literatura. O presente trabalho considera como estados de valência somente aqueles localizados na banda de buracos pesados. A densidade de estados da banda de buracos leves e da banda deslocada pela interação spin-órbita são inferiores à densidade de estados da banda de buracos pesados e, por esta razão, não são levados em conta. Já na banda de condução, apenas o vale central no ponto Γ é considerado, eliminando-se, com isso, a possibilidade de qualquer mecanismo de espalhamento lateral (espalhamento intervalas). Com tais simplificações, o problema da relaxação de portadores fotoexcitados no GaAs passa a ser observado do ponto de vista de um modelo constituído de duas bandas parabólicas na aproximação de massa efetiva, e a representação em termos de elétrons (na banda de condução) e de buracos (associados aos estados desocupados da banda de valência) será utilizada.

A Tabela I relaciona os parâmetros característicos do GaAs necessários à solução numérica das equações de transporte.

Tabela I-Parâmetros característicos do Arseneto de Gálio (GaAs), sendo m_0 é a massa de repouso do elétron:

Parâmetro	Símbolo	Valor
Energia de gap (300K) ^a	E_G	1,43 eV
Energia dos fônons ópticos longitudinais ^b	$\hbar\omega_{LO}$	0,037eV
Energia dos fônons ópticos transversais ^b	$\hbar\omega_{TO}$	0,034eV
Constante dielétrica óptica ^b	ϵ_∞	11,0
Constante dielétrica estática ^b	ϵ_0	13,13
Constante de rede ^a	a	5,65 Å
Massa efetiva do buraco ^c	m_h	0,5 m_0
Massa efetiva do elétron ^c	m_e	0,068 m_0
Potencial de deformação acústica para elétrons ^d	E_A^e	7,0eV
Potencial de deformação acústica para buracos ^d	E_A^h	3,5eV
Potencial de deformação óptica ^d	E_h^γ	6,5x10 ⁸ eV/cm
Densidade ^e	ρ	5,31g/cm ³
Raio de Brillouin ^e	R_B	1,1x10 ⁷ cm ⁻¹

(a) Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido 5ª ed. Rio de Janeiro; Guanabara Dois, (1978) [20];

(b) Dou, J. D. and Redfield, D. Phys.Rev. B, Vol. 2, 594-606, (1972) [36];

(c) Sze, S. M. Physics of Semiconductor Devices, New York: Wiley-Interscience, (1969) [37];

(d) Jacoboni, C. and Reggiani, L. Adv. Phys. Vol 28, 493-503 (1979) [38]

(e) B. R. Nag, B. R. Theory of Electrical Transport in Semiconductors, New York; Pergamon, (1972) [19];

No Cap.3 foram obtidas as equações de evolução (Eqs. 3.29 e 3.32) para as macrovariáveis

$$\{E_c(t); n_e(t); n_h(t); v_{\vec{q}_i}(t)\}$$

que caracterizam um semiconductor fora do equilíbrio térmico. Essas macrovariáveis serão usadas para investigar o processo de relaxação numa amostra de GaAs. Para fazer isso é necessário antes, definir as condições iniciais do problema, ou seja,

$$\{\beta_c(0), \mu_e(0), \mu_h(0), v_{\bar{q}}(0)\}.$$

Tal conjunto de valores iniciais refere-se a situação na amostra após um curto tempo de aplicação do laser necessário à formação do plasma. Lembrando que o plasma é formado após ter sido atingido uma concentração de portadores da ordem de 10^{16}cm^{-3} (em concentrações menores se tem uma mistura de portadores com um gás de excitons e complexos excitônicos). A concentração inicial $n(0)$ - isto é, nesse instante - é determinada com base no produto do coeficiente de absorção pelo fluxo de radiação do laser, e o intervalo desde o começo do pulso do laser até o momento em que a concentração acima indicada foi alcançada. Os valores iniciais para o cálculo da pseudo-temperatura e pseudo-potenciais químicos segue-se de que a energia dos portadores é dada por,

$$E(0) = \sum_{\bar{k}} [(\epsilon_{\bar{k}}^e + E_G) f_{\bar{k}}^e(0) + \epsilon_{\bar{k}}^h f_{\bar{k}}^h(0)], \quad (4.1)$$

e a concentração dos portadores é,

$$n(0) = \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}} f_{\bar{k}}^e(0) = \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}} f_{\bar{k}}^h(0), \quad (4.2)$$

já que o material é intrínseco.

As distribuições conforme já dito, adquirem uma forma do tipo Fermi-Dirac, que, nas condições experimentais, podem ser muito bem aproximadas por uma do tipo Maxwell-Boltzmann, com concentração inicial $n(0)$ e pseudo-temperatura inicial $T_c^*(0)$, como já visto, e assim um rápido cálculo indica que,

$$E(0) \cong 2n(0) \frac{3}{2} k_B T_c^*(0) = n(0) [\hbar\omega - E_G], \quad (4.3)$$

onde a última quantidade expressa o excesso de energia cinética fornecida pelos fótons na formação de cada par elétron-buraco. Conseqüentemente,

$$T_c^*(0) = \frac{1}{3k_B} [\hbar\omega_L - E_G], \quad (4.4)$$

que proporciona o valor inicial tomado para a pseudo-temperatura.

Da expressão para a concentração (4.2), uma vez obtida a pseudo-temperatura inicial, calculam-se os pseudo-potenciais químicos iniciais, ou seja,

$$n(t) = n_\alpha^0(t) F_{1/2}[\beta_c(t) \mu_\alpha(t)]$$

onde,

$$n_\alpha^0(t) = 2[2\pi m_\alpha k_B T_c^*(t) / h^2]^{3/2},$$

e

$$F_{1/2}(\beta_c(t) \mu_\alpha(t)) = \int_{E_G}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{[1 + \exp(\beta_c(t)(\varepsilon - \eta))]},$$

com,

$$\varepsilon = \beta_c(t)(E - E_G) \quad \text{e} \quad \eta = \beta_c(t)(\mu_{e(h)}(t) - E_G).$$

Usando os valores iniciais da concentração e da temperatura de portadores, obtém-se os valores iniciais dos pseudo-potenciais químicos $\mu_e(0)$ e $\mu_h(0)$.

As populações de fônons ao tempo inicial escolhido encontram-se em equilíbrio térmico com o reservatório, podendo ser descritas por uma distribuição tipo Planck:

$$v_{\gamma\bar{q}}(0) = \left[\exp(\beta_R(\hbar\omega_{\gamma\bar{q}})) - 1 \right]^{-1}$$

onde, $\beta_R^{-1} = k_B T_R$ com T_R representando a temperatura do reservatório e $\hbar\omega_{\gamma\bar{q}}$ a relação de dispersão para fônons ópticos e acústicos.

Uma vez definidas as condições iniciais do problema, isto é, dados

$$\{\beta_c(0); \mu_e(0); \mu_h(0); v_{\gamma\bar{q}}(0)\},$$

o conjunto de equações acopladas integro-diferenciais nas variáveis

$$\{\beta_c(t); \mu_e(t); \mu_h(t); v_{\gamma\bar{q}}(t)\},$$

que governa a dinâmica do sistema, é resolvido computacionalmente e os resultados referentes à cada um dos casos são mostrados nas seções subseqüentes.

4.3 Apresentação de Resultados

Na Tabela II são consideradas duas situações (A e B) onde a situação (A) corresponde as condições experimentais encontradas na literatura^{39,40} e na situação (B) a intensidade da fonte foi reduzida de três ordens de grandeza. Os resultados mostrados nessa seção se referem as duas situações acima mencionadas.

Tabela II. Condições experimentais admitidas no problema:

SITUAÇÃO	$\hbar\omega_L$ (eV)	t_L (ps)	I_L (eV/ps.cm ²)	T_B (K)
A	2.23	6.0	1.5×10^{16}	300
B	2.23	6.0	1.5×10^{13}	300

Na **tabela II**, $\hbar\omega_L$ é a energia do fóton, t_L representa a duração do pulso (cujo perfil, neste trabalho, é suposto retangular), I_L indica a densidade de energia e T_B a temperatura do banho^{39,40}.

A **Fig. 4.1** exibe a evolução temporal da pseudo-temperatura de portadores nas condições da situação A indicada na Tabela II. A amostra de GaAs mantida a temperatura ambiente ($T_B = 300\text{K}$) é iluminada, durante um intervalo de tempo de 6ps, por uma fonte de laser pulsado de intensidade igual a $I_L = 1.56 \times 10^{16}$ eV/cm²ps. A ação do laser promove as transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução dando origem as populações de elétrons e buracos. A energia dos fótons (E_f) provenientes do laser é 2,23 eV de modo que o excesso de energia cinética ($E_f - E_G$) fornecida pelos fótons na

formação do par elétron-buraco corresponde a uma temperatura inicial do plasma de 3092K. A concentração inicial de portadores é da ordem de 10^{16}cm^{-3} para que o lado metálico da transição de Mott esteja sempre envolvido no processo. Tomando esse cuidado a descrição de éxcitons e complexos excitônicos pode ser desconsiderada no modelo. Os portadores foto-injetados pelo laser e já termalizados entre si (através do potencial coulombiano) transferem o seu excesso de energia para rede através da interação portador-fônon. Isto é, elétrons e buracos em suas respectivas bandas emitem fônons que em efeito cascata se deslocam até o fundo (topo) das bandas de condução (valência) onde posteriormente recombinam-se emitindo radiação eletromagnética. Por outro lado, os diferentes ramos de fônons interagindo entre si transferem o excesso de energia ao reservatório térmico e, em algumas dezenas de picossegundos, o sistema retorna ao seu estado de equilíbrio inicial³⁹.

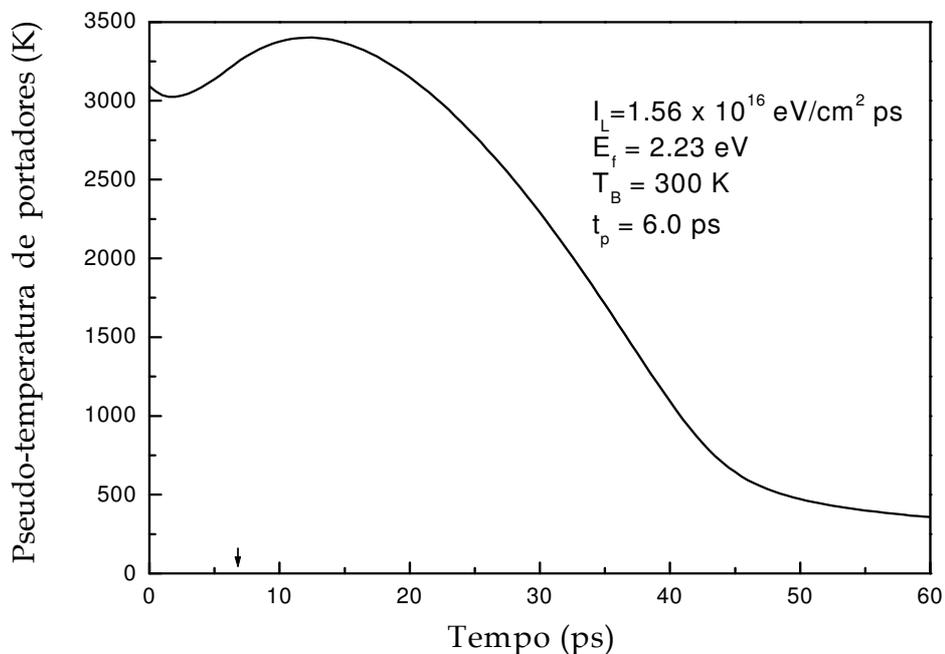


Fig. (4.1): Evolução da pseudo-temperatura dos portadores. A seta indica o final do pulso.

A **Fig. 4.2** exibe (nas mesmas condições da Fig. 4.1) a evolução das populações dos fônons LO correspondente aos diferentes modos, em termo da pseudo-temperatura por modo. Inicialmente no processo de relaxação, a taxa de emissão de fônons LO é maior que a taxa de decaimento, ocasionando uma concentração em excesso de fônons LO, o que resulta no chamado efeito “Bottleneck”, através do qual o canal de relaxação de energia entre portadores-fônons LO perde sua eficiência. Este fato é conhecido como o efeito de fônons quente, onde os modos LO são excitados de forma diferenciada ao longo da zona de Brillouin.

Para os diferentes modos não há um mecanismo eficiente de redistribuição de energia como aquele existente no caso dos portadores (interação coulombiana), mas, em algumas dezenas de picossegundos os diferentes modos LO termalizam entre si (terceiro estágio cinético) e com os portadores (curva f na **Fig. 4.2**). Após a termalização dos modos LO o excesso de energia é transferida ao reservatório via interação anarmônica com os fônons acústicos que encontram-se na mesma temperatura do reservatório. No presente trabalho os fônons acústicos são descritos através do conceito de temperatura única e são tomados em equilíbrio permanente com o reservatório.

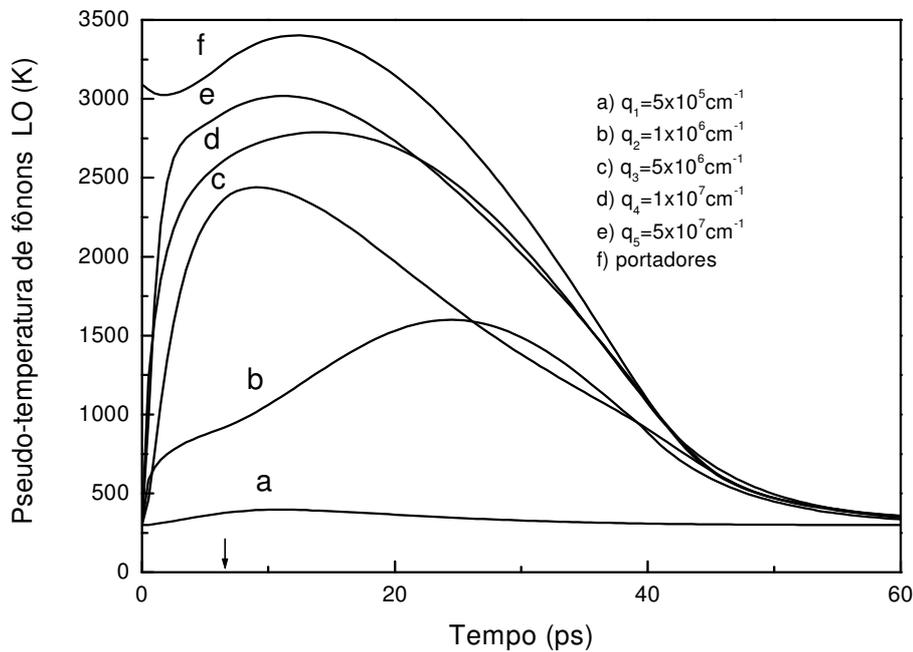


Fig. (4.2): Evolução da pseudo-temperatura por modo dos fônons LO. A seta indica o final do pulso.

A **Fig. 4.3** mostra a evolução da pseudo-temperatura correspondente a alguns modos (indicados na parte interna da figura) de fônons transversais ópticos (TO). Nela ressalta-se o papel relevante dos fônons TO no processo de relaxação para uma situação que envolve uma alta concentração de portadores. Conforme visto na **Fig. 4.2**, o efeito de “Bottleneck” do canal de relaxação entre portadores e fônons LO reduz a sua eficiência inibindo a transferência de energia entre portadores e o reservatório. Em tais circunstâncias é a interação entre portadores e fônons acústicos (A) via potencial de deformação que assume o papel de principal canal de relaxação de energia entre os portadores e reservatório térmico. Com isso, a pseudo-temperatura correspondente as populações de fônons transversais ópticos cresce dando origem a uma espécie de efeito do fônon “quente” TO conforme indica a **Fig. 4.3**. Os modos TO de forma análoga aos modos LO se excitam de forma diferenciada ao longo da zona de Brillouin.

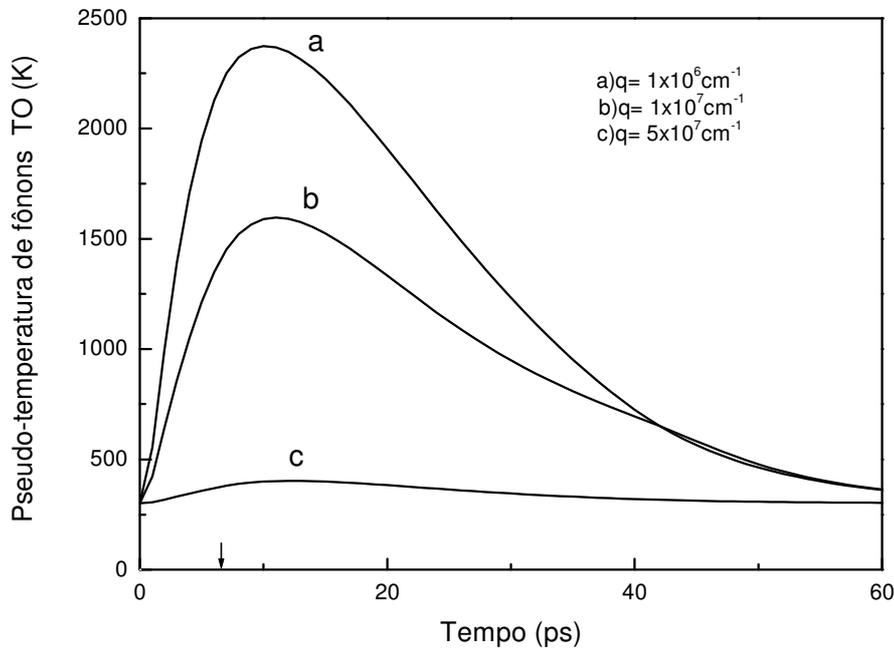


Fig. (4.3): Evolução da pseudo-temperatura por modo dos fônons TO. A seta indica o final do pulso.

Na **Fig. 4.4** mostra a evolução temporal da taxa de energia transferida por partícula e reforça alguns fatos comentados nas figuras anteriores referentes a importância dos fônons (LO, TO e A) na descrição do processo. No início da relaxação os portadores “quentes” transferem grande quantidade de energia à rede através do canal portador-fônon LO. Os fônons LO são rapidamente aquecidos levando a uma perda de eficiência desse canal com a transferência de energia passando a ser feita através dos canais portador-fônon TO e portador-fônon A, conforme indica as curvas LO, TO e A na **Fig. 4.4**. Em algumas dezenas de picosssegundos os diferentes ramos de fônons se termalizam entre si e taxa de transferência de energia tende a zero⁶.

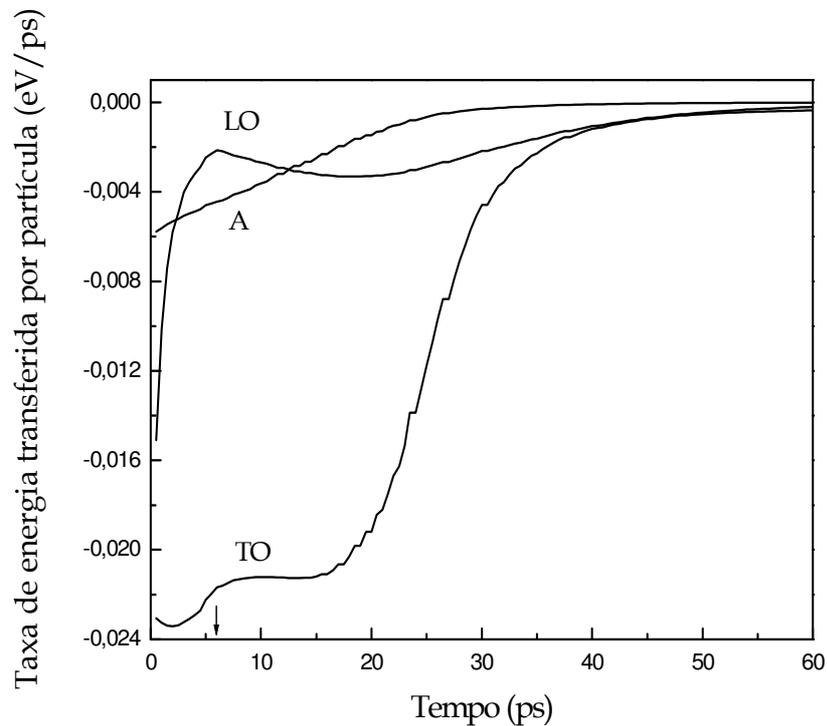


Fig. (4.4): Taxa de energia transferida por partícula. A seta indica o final do pulso.

Na **Fig. 4.5** exibe a evolução temporal da concentração de portadores fotoexcitados no GaAs no caso relativo a situação A da Tab.II. A concentração inicialmente considerada foi de aproximadamente 10^{16} cm^{-3} garantindo com isto que, durante o processo de excitação, o lado metálico da transição de Mott estivesse sempre envolvido. A ação do laser cria uma grande concentração de portadores que cresce continuamente atingindo um valor máximo de aproximadamente $2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ no final do pulso ($t_p=6\text{ps}$). Como no presente modelo foram considerados os mecanismos de recombinação e de difusão ambipolar dos portadores para fora da região ativa da amostra então a concentração de portadores decresce no tempo após cessada a ação do laser. Do ponto de vista de temperatura o plasma fotojetado entra em equilíbrio com o reservatório em algumas dezenas de picossegundos, entretanto a concentração de portadores permanece bem acima do seu valor de equilíbrio, pois o mecanismo de recombinação torna-se relevante apenas no final do processo.

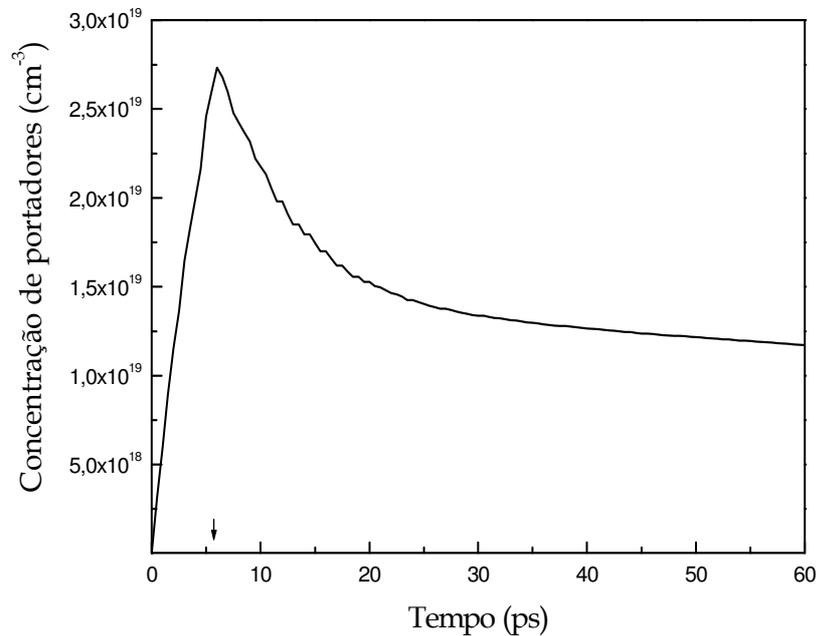


Fig. (4.5): Evolução da concentração de portadores. A seta indica o final do pulso.

Nas próximas três figuras é considerada a situação B da tabela II onde a intensidade da fonte foi reduzida de três ordens de grandeza em relação aos resultados mostrados nas figuras anteriores. A **Fig. 4.6** exhibe a evolução temporal da pseudo-temperatura de portadores (curva f) e fônons LO. Observa-se que para alguns valores de \mathbf{q} a evolução temporal de sua correspondente pseudo-temperatura supera a pseudo-temperatura dos portadores. Esse fato é conhecido como o efeito de “overshoot” da pseudo-temperatura do fônon LO. Kin e Yu⁴¹, atribuem esse efeito devido a presença de vale satélites no material, isto é, espalhamento de portadores quentes para vales vizinhos ao vale central (espalhamento intervalas). Por outro lado Rego^{31,42} e Algarte⁴², observaram esse efeito considerando apenas um modelo de duas bandas parabólicas (como o usado no presente trabalho) e considerando somente situações onde as transições intervalas pudessem ser desprezadas. Neste caso o efeito de “overshoot” era atribuído a blindagem da interação elétron-fônon.

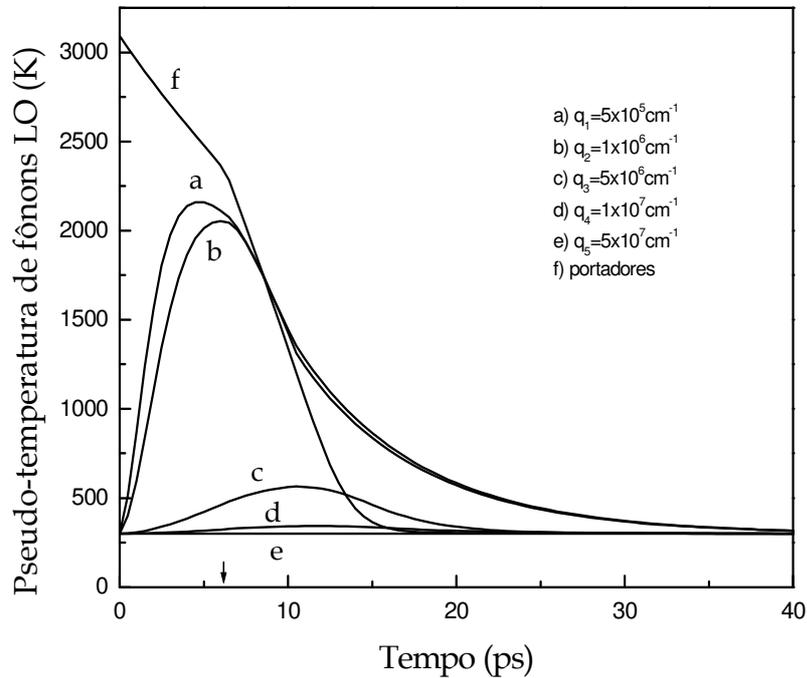


Fig. (4.6): Evolução da pseudo-temperatura de fônons LO. A seta indica o final do pulso.

Os resultados mostrados nas duas próximas figuras referem-se ao caso em que a concentração de portadores no final do pulso é da ordem de 10^{17}cm^{-3} . Na **Fig. 4.7** estão representados as taxas de transferência de energia por partícula dos portadores para os diferentes ramos de fônons. Neste caso, apesar da forte excitação dos diferentes modos LO ao longo da zona de Brillouin a interação portador-fônon LO assume o papel de principal canal de relaxação entre os portadores e o reservatório térmico. Isso pode ser visto através das intensidades das curvas LO, TO e A na **Fig. 4.7**. Como no caso anterior, os fônons acústicos interagindo com os portadores via potencial de deformação representa o canal menos eficiente na transferência de energia enquanto que os fônons TO ocupam a posição intermediária. Na **Fig. 4.8** é exibido a evolução temporal da pseudo-temperatura dos portadores (curva p) e na parte interna dessa figura a evolução temporal da pseudo-temperatura correspondente a alguns modos TO (curvas a, b, c). Observando o comportamento das curvas (a,

b, c) é possível ver que nesse regime de concentração de portadores os diferentes modos TO são fracamente excitados ao longo da zona de Brillouin. Portanto, em tais condições, os fônons TO poderiam ter sido tomados em equilíbrio permanente com o reservatório sem maiores conseqüências.

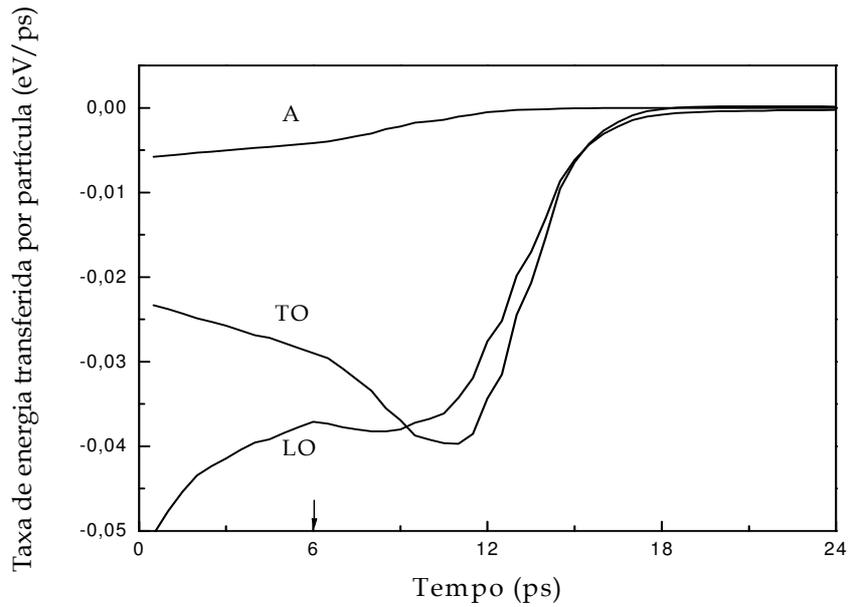


Fig. (4.7): Evolução temporal da taxa de energia transferida por partícula para os diferentes fônons (LO, TO e A). A seta indica o final do pulso.

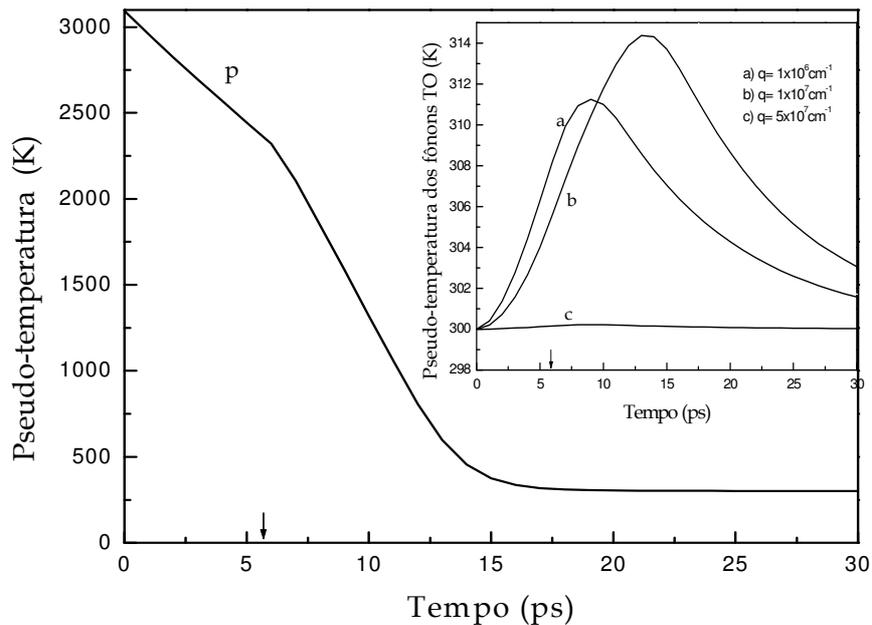


Fig. (4.8): Evolução temporal da pseudo-temperatura dos portadores e pseudo-temperatura de alguns modos dos fônons TO (parte interna). A seta indica o final do pulso.

A **Fig. 4.9** exibe com o papel fundamental de se levar em conta no modelo as distribuições não equilibradas de fônons ópticos (LO e TO) no processo de relaxação do plasma. Nesta figura mostra-se uma comparação entre dois possíveis tratamentos para as populações de fônons ópticos. A curva (a) exibe a evolução da pseudo-temperatura de portadores quando o subsistema de fônons ópticos é descrito por uma distribuição do tipo Planck, caracterizada por uma pseudo-temperatura única. Este tipo de tratamento implica em uma consideração igual de todos os modos que compõem o espaço \mathbf{q} , isto é, no contexto desse modelo todos os modos são igualmente excitados durante o processo de relaxação, correspondendo sempre ao mesmo número de ocupação. Na curva (b) a evolução da pseudo-temperatura dos portadores foi obtida considerando o tratamento por modo para as populações de fônons ópticos. A diferença entre as curvas (a) e (b) é marcante e indica a relevância de se levar em conta o fato dos fônons ópticos não estarem termalizados internamente. A aproximação de pseudo-temperatura única para os fônons ópticos é eficiente apenas numa escala de tempo em que os diferentes modos já termalizaram entre si atingindo o equilíbrio térmico mútuo entre si e com os portadores.

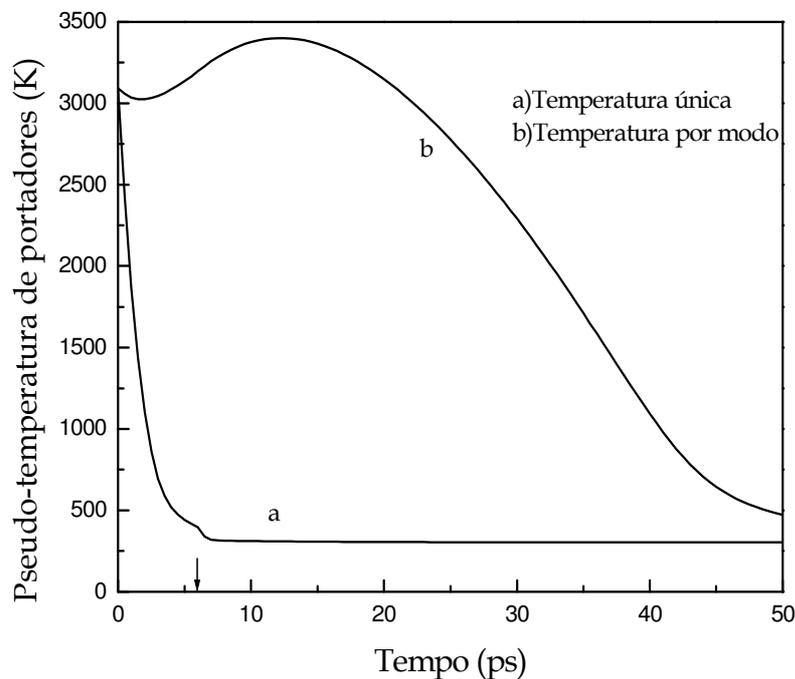


Fig. (4.9): O efeito dos fônons na relaxação da pseudo-temperatura dos portadores, (a) pseudo-temperatura única, (b) pseudo-temperatura por modo. A seta indica o final do pulso.

Nas três figuras a seguir é considerada a situação A da tabela II e, nelas pode ser visto como os efeitos de difusão ambipolar interferem no processo de relaxação. A **fig. 4.10** mostra o efeito do mecanismo de *difusão ambipolar* de portadores na evolução temporal da pseudo-temperatura correspondente. Tal mecanismo é caracterizado pela difusão conjunta de elétrons e buracos devido a ação de campos elétricos internos gerados pela não homogeneidade na distribuição de portadores ao longo do cristal. No semiconductor intrínseco as concentrações de elétrons e buracos são idênticas, e os elétrons têm uma mobilidade maior que os buracos e, por essa razão, tendem a se difundir mais rapidamente. Essa separação de cargas dá origem a um campo elétrico que reduz a velocidade de difusão dos elétrons e acelera a velocidade de difusão dos buracos caracterizando um processo de difusão conjunta (*difusão ambipolar*). A *difusão ambipolar* de portadores para fora da região ativa da amostra é um mecanismo que reduz sensivelmente a densidade de portadores

e, em determinadas situações, atrasa o processo de relaxação de energia no plasma. As curvas (a) e (b) na **fig. 4.10** indicam a influência do mecanismo de difusão ambipolar na relaxação da pseudo-temperatura dos portadores. Nas **fig. 4.11** e **fig. 4.12** são feitas comparações entre modelos quem levam em conta (ou não) o mecanismo de difusão ambipolar e indicam a influência do mesmo na relaxação da pseudo-temperatura correspondente aos modos de fônons LO e TO. A influência da difusão é mais marcante nos modos LO conforme pode ser visto nas **figs 4.11** e **4.12**.

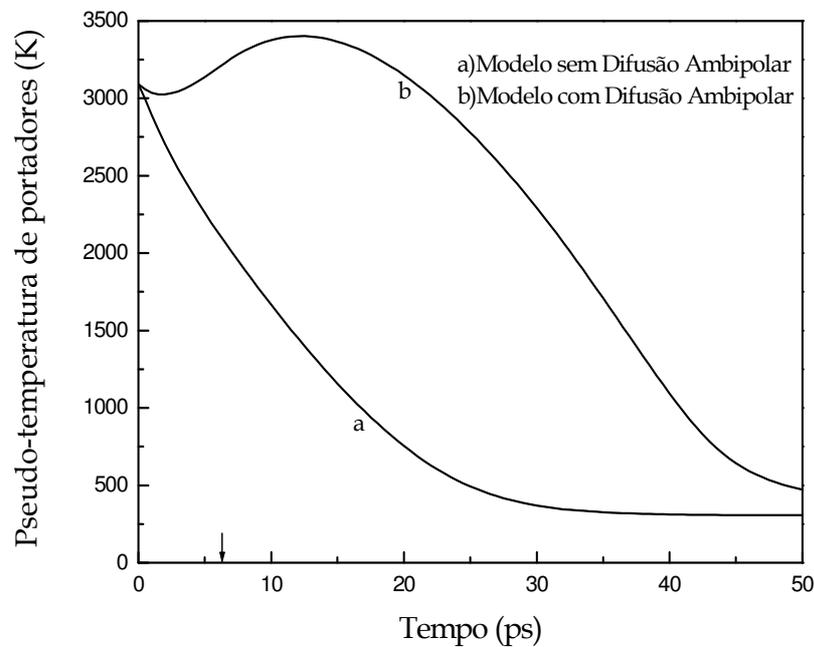


Fig. (4.10): Efeito da difusão ambipolar na relaxação da pseudo-temperatura dos portadores, (a) modelo sem a difusão ambipolar, (b) modelo com a difusão ambipolar. A seta indica o final do pulso.

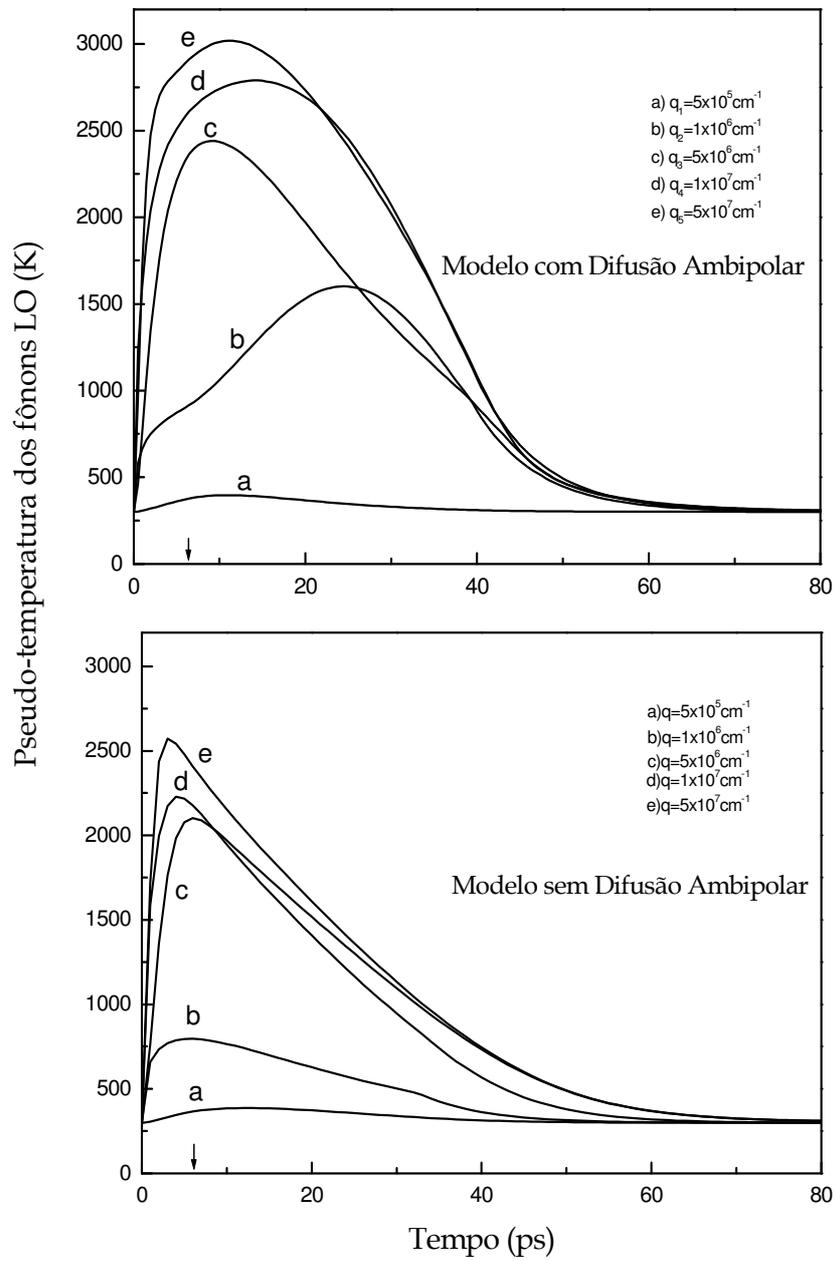


Fig. (4.11): Efeito da difusão ambipolar na evolução dos modos LO em condições de alta concentração de portadores. A seta indica o final do pulso.

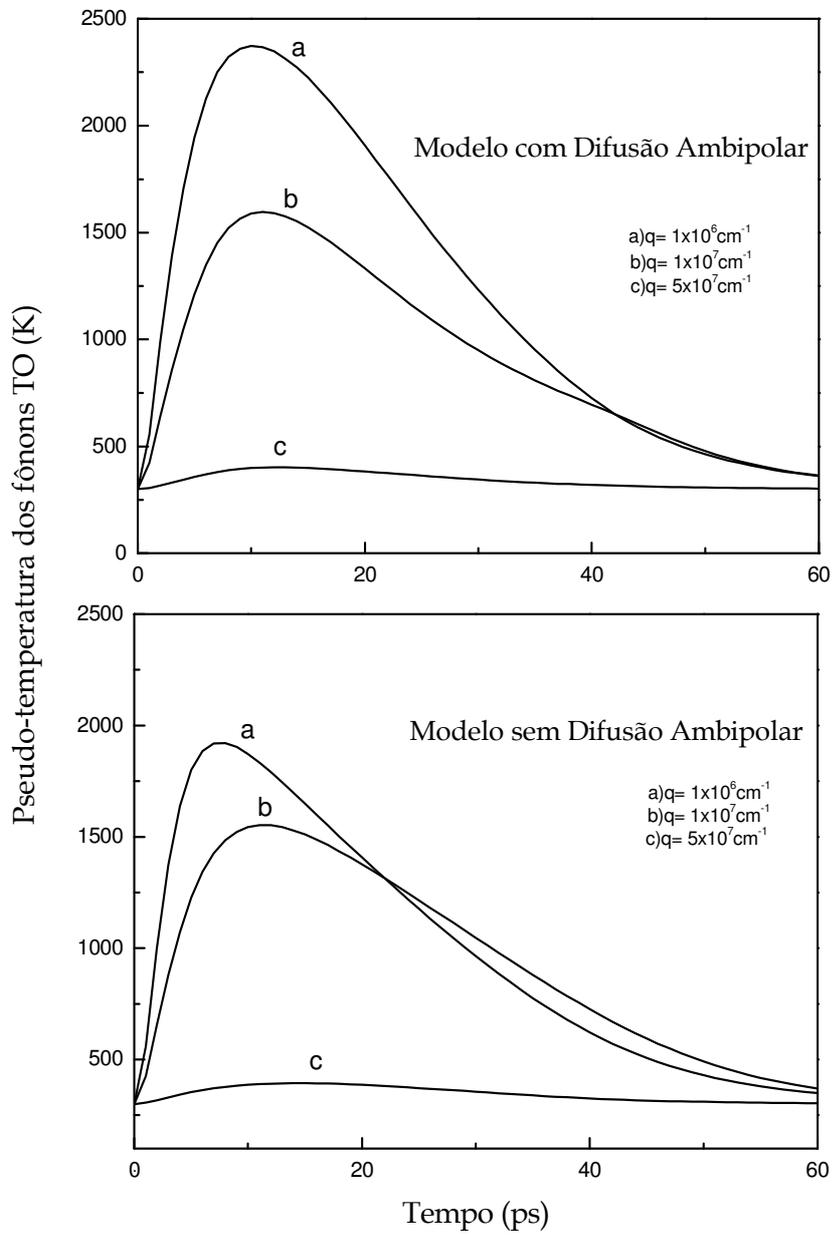


Fig. (4.12): Efeito da difusão ambipolar na evolução temporal dos modos TO em condições de alta concentração de portadores. A seta indica o final do pulso.

Nas **figs. 4.13 e 4.14** é considerada a situação A da tabela II e nelas é visto a influência do mecanismo de blindagem eletrônica da interação elétron-fônon no processo de relaxação do plasma fotoinjetado pelo laser. Conforme já mencionado, esse mecanismo altera o acoplamento entre os portadores e as perturbações dipolares causadas pelas vibrações da rede cristalina (fônons LO). Assim, cada portador, enquanto interage com os fônons (LO), é influenciado pela presença dos demais, e esta interação portador-portador “enfraquece” (blinda) a interação portador-fônon. O efeito de blindagem proveniente do acoplamento elétron-fônon é incorporado no modelo via função dielétrica que aparece no elemento de matriz da interação de Fröhlich. Na **Fig. 4.13** esse efeito pode ser observado comparando-se as curvas (a) e (b). Na curva (a) o efeito foi desprezado enquanto que, na curva (b) ele encontra-se incorporado no modelo resultando em uma relaxação mais lenta da pseudo-temperatura de portadores. A influência do mecanismo de blindagem eletrônica na evolução das populações dos diferentes modos de fônons LO pode ser visto na **Fig.4.14**. Conforme já dito, esse mecanismo age no sentido de reduzir a intensidade da interação polar entre portadores e fônons LO. Na parte superior da **Fig.4.14** a blindagem foi levada em conta na interação elétron-fônon, enquanto que, na parte inferior, ela foi retirada do acoplamento elétron-fônon. O efeito blindagem, dentro da região ativa de excitação dos modos na zona de Brillouin, pode ser constatado verificando-se a evolução da pseudo-temperatura associada ao modo $q=5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, nos dois modelos, porém quando a blindagem é considerada, a pseudo-temperatura correspondente ao modo $q=5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ cresce, porém, mantém-se bem abaixo das pseudo-temperaturas características dos modos $q=5 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$ e $q=1 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$, portanto, quando não é considerado a blindagem (modelo sem blindagem), o modo $q=5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ é fortemente excitado e a pseudo-temperatura a ele associada cresce ultrapassando as pseudo-temperaturas dos modos $q=5 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$ e $q=1 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$. Esse resultado indica que na ausência de blindagem uma grande quantidade de energia foi transferida do subsistema de portadores para o modo de fônon LO, surgindo

um crescimento rápido da pseudo-temperatura associada a esse modo $q=5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, conforme mostra a **Fig. 4.14.**(parte inferior).

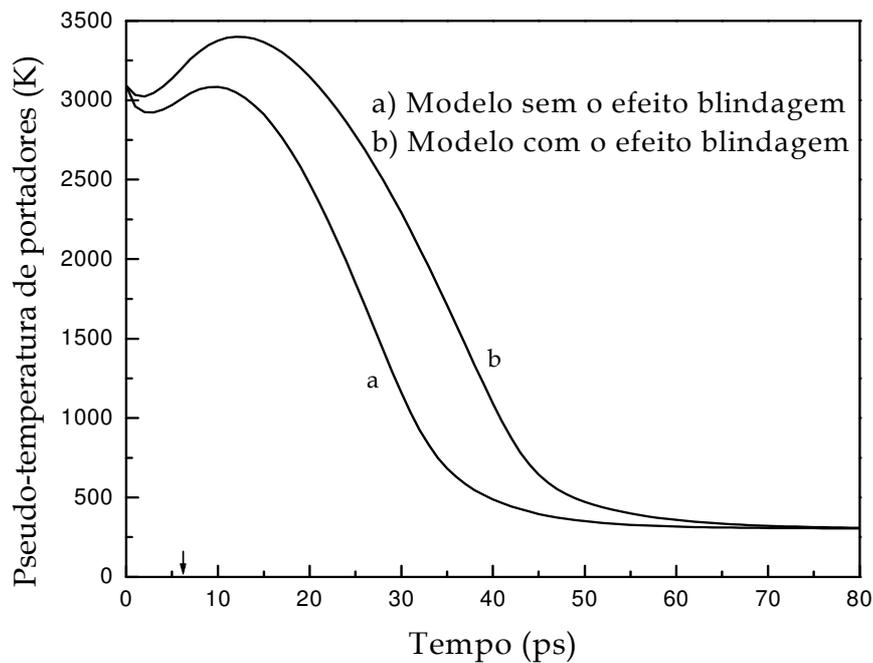


Fig. (4.13): Efeito de blindagem na interação elétron fônon sobre a relaxação da pseudo-temperatura dos portadores, (a) modelo sem o efeito blindagem, (b) modelo com efeito blindagem, a seta indica o final do pulso.

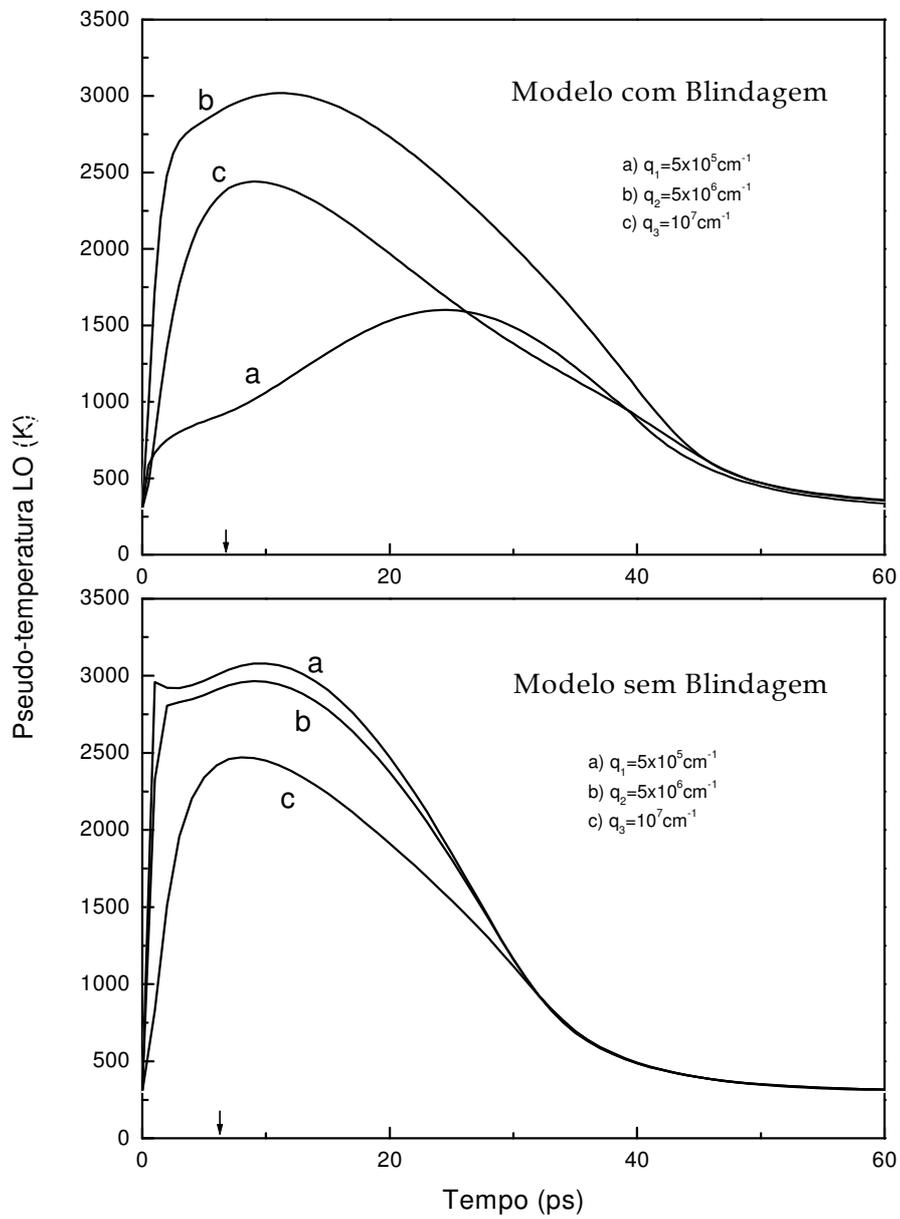
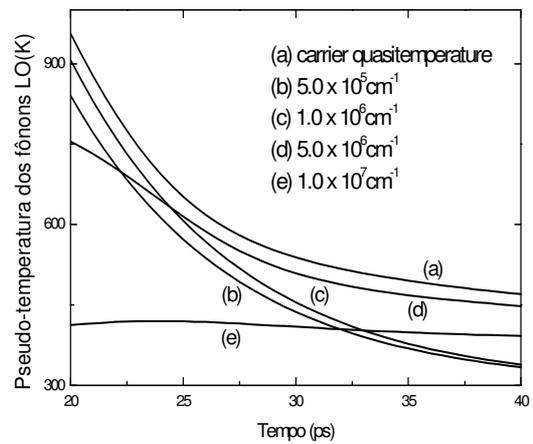
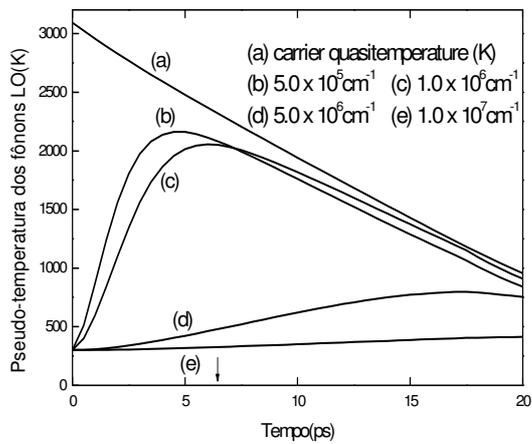
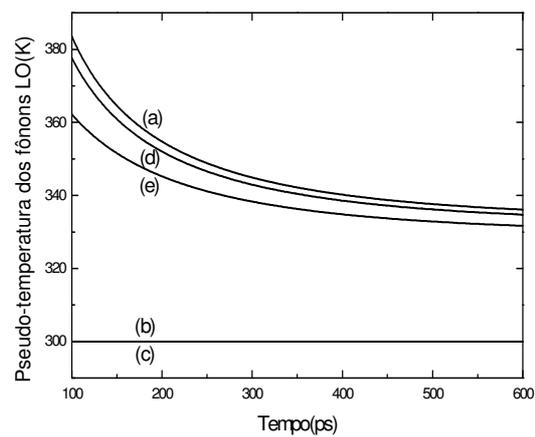
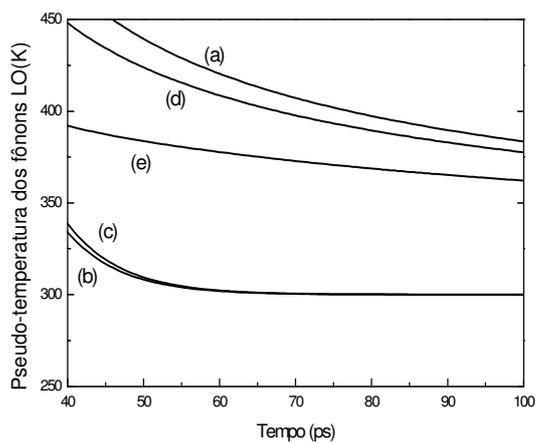


Fig. (4.14): Efeito Blindagem eletrônica da interação polar na relaxação da pseudo-temperatura correspondentes aos diferentes modos do fônon LO. A seta indica o final do pulso.



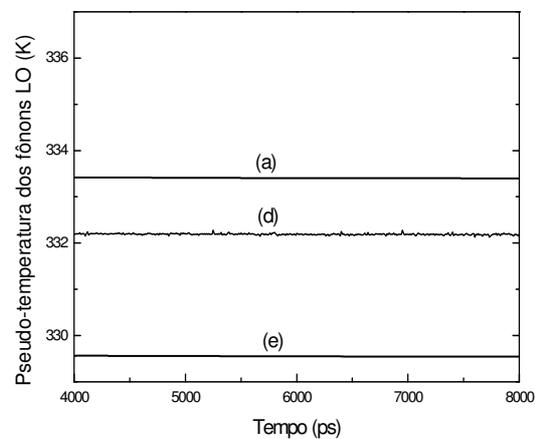
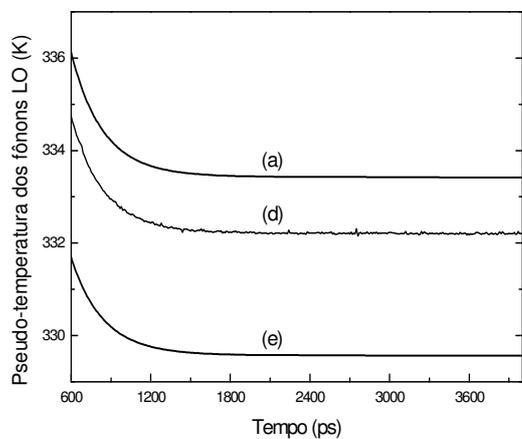
(I)

(II)



(III)

(IV)



(V)

(VI)

Fig. (4.15): Evolução temporal das pseudo-temperaturas, correspondentes aos modos dos fônons LO: modos (b); (c); (d) e (e).

Na **Fig. 4.15** foi considerada uma situação de pulso longo, isto é, a amostra foi submetida a uma iluminação contínua por um laser de intensidade correspondente ao caso B da tabela II. A fonte transfere energia para a amostra durante um tempo de aproximadamente 8000ps (8ns) e o objetivo desse estudo foi verificar a possibilidade de um possível estado estacionário de não equilíbrio do plasma. Um estado estacionário de não equilíbrio do plasma deve se estabelecer quando as suas propriedades não mais evoluem no tempo. Observando a evolução da pseudo-temperatura de portadores e fônons LO na situação de iluminação contínua vê-se que após um regime fortemente transiente a pseudo-temperatura de portadores e de alguns ramos de fônons LO tendem para um valor constante e superior a temperatura do reservatório térmico indicando a existência de um possível estado estacionário para o plasma fotoinjeto.

Para finalizar esse trabalho é feito, no contexto do modelo aqui considerado, uma rápida aplicação de um formalismo estatístico não convencional. Recentemente foram introduzidas abordagens estatísticas - que são dependentes de parâmetros - que se mostraram bastante apropriadas para lidar com sistemas apresentando algum tipo de característica fractal. Dentre um grande número de alternativas está disponível, e dentre estas, duas são presentemente usadas em física estatística. Elas são a entropia- α informacional (também referida como entropia informacional de Tsallis⁴³), e a entropia informacional de Renyi⁴⁴, também dependente de um parâmetro α . Elas levam as distribuições de probabilidades formalmente similares, mas com a estatística de Renyi é possível remover certas dificuldades presentes nos outros tratamentos⁴⁵.

No caso da estatística de Renyi a função de distribuição dependente do parâmetro α é dada por

$$f_q = \frac{1}{\left[1 + (\alpha - 1) F_q\right]^{\frac{\alpha}{\alpha - 1}} + 1},$$

onde, os detalhes do desenvolvimento dessa abordagem teórica podem ser encontrados na referência.

Na **Fig. 4.16** apresenta-se um resultado preliminar em que se faz o uso de um tratamento utilizado na mecânica estatística não-convencional. Neste tratamento, utilizam-se distribuições de probabilidade não convencionais, isto é, diferentes das distribuições canônicas usuais. Com esse tratamento obtém-se resultados numéricos para pseudo-temperatura de portadores que ficam dependentes de um certo parâmetro α , que aparece explicitamente na função de distribuição de fônons. Esse parâmetro deve englobar os aspectos do problema onde não temos o total conhecimento que, neste caso é, a temperatura de fônons LO por modo, ou seja, usando um modelo de temperatura única associada com a função de distribuição não convencional (dependente do parâmetro α) é possível obter resultados que se aproximam daquele correspondente ao modelo de temperatura por modo. Na figura mostra-se evolução temporal das pseudo-temperaturas de portadores considerando os dois modelos do subsistema de fônons LO: o modelo de temperatura por modo., correspondentes aos modos dos fônons LO, e o modelo de temperatura única com diferentes valores do parâmetro α . Nas curvas (a), (b) e (c) utilizou-se para os fônons LO uma função de distribuição não convencional, isto é, dependente de um parâmetro α . Os resultados indicam que dependendo do parâmetro α a curva prevista pelo modelo de temperatura única pode aproximar-se daquela prevista pelo modelo mais completo que leva em conta o conceito de temperatura por modo e nisso reside a relevância dessa nova estatística.

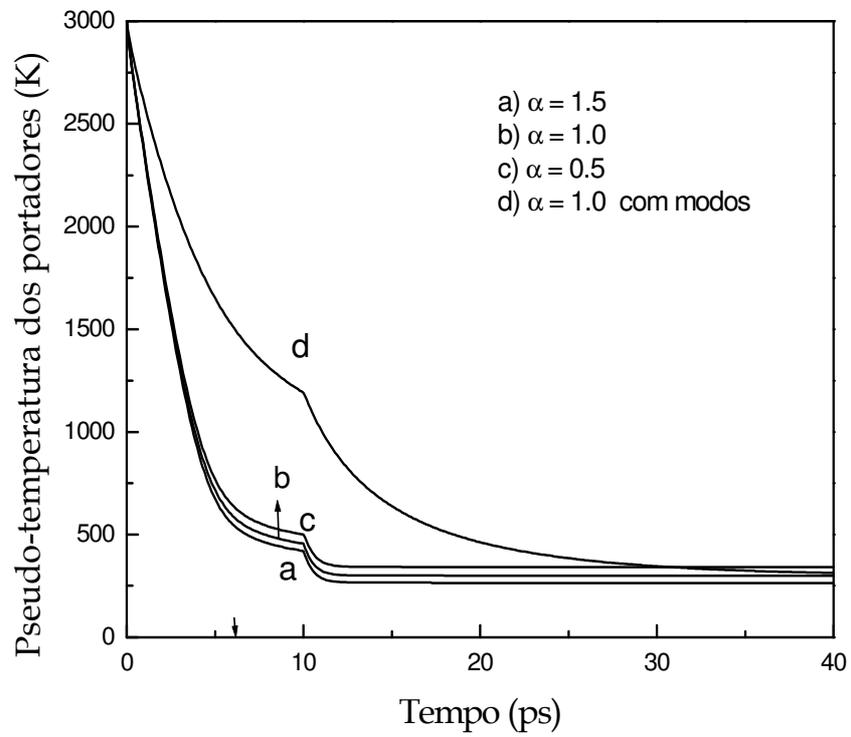


Fig. (4.16): Evolução temporal das pseudo-temperaturas, correspondentes aos modos dos fônons LO, para diferentes valores do parâmetro α . A seta indica o final do pulso.

Capítulo 5 - Conclusões.

Neste trabalho empregou-se o Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio (na versão de Zubarev) no estudo da cinética ultra-rápida de processos irreversíveis em uma amostra de GaAs submetido a ação de uma fonte externa de energia (laser de alta potência). É sabido que a ação do laser sobre o sistema considerado, produz um grande número de portadores (pares elétrons-buracos) afastados do equilíbrio térmico e que se comportam como um líquido de Fermi de 2 componentes movimentando-se no fundo positivo da rede cristalina (não térmica) e dando origem ao chamado plasma em semicondutores altamente excitado (PSAE). Assim o aspecto global do problema que recebe energia proveniente de uma fonte externa, é promovido a um novo estado de não equilíbrio, e que posteriormente retorna ao equilíbrio dissipando o excesso de energia para o reservatório térmico via diferentes canais de relaxação.

A descrição desse sistema foi feita através de um modelo que levou em conta os principais mecanismos de relaxação do excesso de energia dos portadores fotoinjectados pelo laser. Esses mecanismos foram basicamente aqueles correspondentes as trocas de energia envolvendo os subsistemas de portadores, fônons e o reservatório térmico. Também foram incluídos no modelo o efeito da blindagem eletrônica e a difusão ambipolar de portadores para fora da região ativa da amostra. A influência da blindagem eletrônica foi introduzida via função dielétrica $\varepsilon(\vec{q}, t)$ presente no elemento de matriz da interação polar elétron-fônon LO. A difusão ambipolar foi tratada na aproximação de tempo difusão. Aos fônons ópticos (LO e TO) não equilibrados associou-se o conceito de temperatura por modo, enquanto que, os fônons

acústicos (A) foram descritos via distribuição tipo Planck, caracterizada por uma temperatura única, uma vez que admitiu-se um bom contato térmico entre eles e o reservatório.

Uma vez definido o modelo e as interações relevantes empregou-se o formalismo do MOENE que pressupõe que o sistema possa ser descrito em termos de um conjunto de variáveis dinâmicas $\{P_m\}$ cujos valores médios sobre o ensemble de não equilíbrio $\{Q_m(t)\}$, descrevem o estado macroscópico do sistema. Para escolha desse conjunto baseou-se no fato de que durante a evolução do plasma ao estado de equilíbrio é possível identificar um espectro de tempos de relaxação caracterizando uma seqüência de estágios nos quais o número de variáveis necessárias para descrição do sistema torna-se cada vez mais reduzido. Obteve-se um conjunto de equações, ou seja, expressões para as derivadas temporais das variáveis de base $\{Q_m(t)\}$, previamente selecionadas, as quais informam como procede a evolução do estado macroscópico do sistema. No presente trabalho as variáveis macroscópicas escolhidas foram a energia e as concentrações de portadores e as populações de fônons ópticos, isto é, $\{E_c(t), n_e(t), n_h(t), v_{LO}(t), v_{TO}(t)\}$.

As aplicações numéricas concentraram-se em um único material o Arseneto de Gálio (GaAs) no qual, observou-se que os portadores sofrem um processo contínuo de resfriamento, relaxando seu excesso inicial de energia para rede, através da interação elétron-fônon. Para situações envolvendo concentrações elevadas de portadores, pode ocorrer em função do aparecimento de distribuições não equilibradas de modos LO. Um processo extremamente rápido de saturação resultando no estrangulamento desse canal, visto pela **Fig. 4.2**, o processo de relaxação passa então a ser comandado pelo canal portador-fônons TO, que normalmente é menos eficiente que o canal envolvendo os fônons LO, porém as excitações das populações não equilibradas de fônons TO que é considerado no sistema, como mostra a **Fig. 4.3**.

Em concentrações baixas as populações de fônons LO continuam sensíveis às trocas de energia com os portadores, porém não ocorre mais a

saturação do canal portadores-fônons LO. As populações de fônons TO praticamente não são excitadas com as correspondentes pseudo-temperaturas mostrando um leve crescimento em relação a temperatura do reservatório térmico durante toda a evolução do plasma ao estado de equilíbrio, visto na **Fig. 4.3**. Esse fato ajuda na rapidez do processo de relaxação e sugere ainda que nesse limite de concentração de portadores, os fônons TO possam ser descritos, em boa aproximação, em termos de uma temperatura única efetiva atribuída às suas populações.

Em resumo pode-se afirmar que o modelo que melhor aproxima-se de um sistema real é aquele em que os fônons LO (TO) são tomados como não termalizados. Neste caso, os modos de fônons LO (TO), caracterizados pelo vetor de onda \vec{q} na região central da zona de Brillouin, são aquecidos e sua temperatura cresce. Assim a taxa de transferência de energia dos portadores aos fônons LO (TO) decresce em função do aquecimento dos fônons LO (TO) e a curva da relaxação da pseudotemperatura dos portadores decresce suavemente.

A blindagem eletrônica da interação polar elétron-fônon e a difusão ambipolar são mecanismos relacionados diretamente com a concentração de portadores envolvida no sistema. Em uma concentração baixa de portadores pode-se desprezar tal efeito, mas em altas concentrações devem ser considerada, pois afeta o mecanismo interno do sistema levando a um atraso no processo de relaxação no plasma. Esse atraso pode ser constatado acompanhando tanto a evolução de pseudotemperatura dos portadores (**Fig. 4.10 e 4.13**) como também dos fônons LO e TO (**Fig. 4.11 , Fig. 4.12 e Fig. 4.14**). Em concentrações da ordem de 10^{17}cm^{-3} a blindagem eletrônica é, responsável pelo efeito “overshoot” da pseudotemperatura do fônon LO.

A difusão ambipolar envolvendo alta concentração de portadores resulta em uma contribuição fundamental para o retardamento na relaxação do plasma (**Fig. 4.10**). Esse mecanismo também afeta profundamente a estrutura da distribuição de fônons (**Fig. 4.11 e Fig. 4.12**).

O processo de relaxação é afetado por vários mecanismos, um deles é a recombinação de pares que torna-se relevante apenas no final do processo quando os portadores e fônons encontram-se termalizados com o banho mas, a concentração de portadores ainda não atingiu o valor de equilíbrio. Nesse estágio a recombinação de pares é o principal mecanismo que leva o sistema a alcançar o estado final de equilíbrio.

Finalmente na **Fig. 4.16** considerou-se a aplicação de um formalismo estatístico não convencional, a estatística de Renyi onde a função de distribuição depende de parâmetro α . Esse parâmetro deve englobar os aspectos do problema onde não temos o total conhecimento que, neste caso é, a temperatura de fônons LO por modo, ou seja, usando um modelo de temperatura única associada com a função de distribuição não convencional (dependente do parâmetro α) é possível obter resultados que se aproximam daquele correspondente ao modelo de temperatura por modo. Na figura mostra-se evolução temporal das pseudo-temperaturas de portadores considerando os dois modelos do subsistema de fônons LO: o modelo de temperatura por modo, correspondentes aos modos dos fônons LO, e o modelo de temperatura única com diferentes valores do parâmetro α . Nas curvas (a), (b) e (c) utilizou-se para os fônons LO uma função de distribuição não convencional, isto é, dependente de um parâmetro α . Os resultados da **fig. 4.16** indicam que dependendo do parâmetro α a curva prevista pelo modelo de temperatura única pode aproximar-se daquela prevista pelo modelo mais completo que leva em conta o conceito de temperatura por modo e nisso reside a relevância dessa nova estatística.

Vale ressaltar que o plasma fotoinjetoado em semicondutores demonstra ser um sistema apropriado para o estudo de processos dissipativos ultrarápidos em sistemas de muitos corpos. Foram abordados neste trabalho alguns aspectos, mas existem diversos problemas e questões a serem discutidas e estudadas como, por exemplo, a relaxação de portadores e fônons em semicondutores de baixa dimensionalidade.

Referências Bibliográficas

- [1] Luís, A. C. S. Termodinâmica Macroscópica, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos: Editora S. A., (1980).
- [2] Luzzi, R. Tópicos em Termodinâmica Estatística de Processos Dissipativos, Campinas SP: Editora da Unicamp, (2000).
- [3] Salinas, S. R. A. Introdução à Física Estatística, São Paulo: Editora USP, (1997).
- [4] Nascimento, V. A. O Papel do Fônon Quente nos Processos Dissipativos em Semicondutores Polares, Tese de Mestrado, UFMS, (2002).
- [5] Mathias, S. L. Processos Dissipativos em Semicondutores Fotoexcitados, Tese de Mestrado, UFMS, (2004).
- [6] Silva, A. A. P. Cinética Ultra-rápida do Plasma Fotoinjetado em Semicondutores, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1999).
- [7] Castro, T. T. M. Fundamentação Mecânico-Estatística Da Teoria De Estruturas Dissipativas EM Matéria Condensada, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1987).

- [8] Lauck, L. Efeitos Não-Lineares Em Sistemas Dissipativos, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1991).
- [9] Rodrigues, C. G. Termodinâmica Estatística E Transporte Em Semicondutores De Gap Largo Em Campos Elétricos Moderados Para Intensos, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (2001).
- [10] Zubarev, D. N., Morozov, V. And Ropk, G. Statical Mechanics of Nonequilibrium Processes, Vol 1 e 2, Akademie Verlag, Berlin, (1996 e 1997).
- [11] Bogoliubov, N. N. In Studies in Statistical Mechanics I, ed. by J. Boer and G.E. Uhlenbeck Amsterdam: North-Holland, (1962).
- [12] Madureira, J. R.; Vasconcellos, A. R. Flux Operators of Microdynamical Quantities in a Nonequilibrium Statistical Ensemble Formalism, IFGW-UNICAMP, Braz. J. Phys. **28**, n. 2, (1998).
- [13] Jaynes, E. T. In Jaynes' Papers on \probability, Statistics, and Statistical Physics, ed. By D. Rosenkrantz. Reidel, Dordrecht, (1983).
- [14] Algarte, A. C. S.; Vasconcellos, A. R. and Luzzi, R. Kinectis of hot elementary excitations in photoexcited polar semiconductors, Phys. Stat. Sol. (b). **173**, 487-513, (1992).
- [15] Vasconcellos, A. R.; Algarte, A. C. S. And Luzzi, R. On the relaxation time hierarchy in dissipative systems: An example from semiconductor physics, Physica A, **166**, 517-539. (1990)

- [16] Algarte, A. C. S. Evolução Temporal de Excitações Elementares em Semicondutores Fortemente Fotoexcitados, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1983).
- [17] De Groot, S. R. and Mazur, P. Non-equilibrium Thermodynamics, Amsterdam, North-Holland, (1962).
- [18] Portella, M. T. Chaves Elétricas a Semicondutor Controladas por Pulsos Laser de Picossegundos, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, (1984).
- [19] B. R. Nag, B. R. Theory of Electrical Transport in Semiconductors, New York; Pergamon, (1972).
- [20] Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido, 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, (1978).
- [21] Hassan, S. A. , Vasconcellos, A. R. and Luzzi, R. Informational-statistical thermodynamics of a dissipative system in a steady state, *Physica A.*, **235**, 345-368, (1997).
- [22] Luzzi, R. Ultrafast relaxation processes in semiconductors, *J. Luminesc.* **30**, 318-332, (1985).
- [23] Castro, T. T. M., Vasconcellos, A. R. and Luzzi, R. Polar semiconductors under continuous photoexcitation. *Physica B (North-Holland)* **144**, 376-390, (1987).
- [24] Lyon, S. A. Spectroscopy of hot carriers in semiconductors, *J. Luminesc.* Vol **35**, 121-154, (1986).

- [25] Blakemore, J. S. Semiconductor Statistics, New York: Dover Publications, Inc, (1987)
- [26] Cruz, C. H. B., Geração de Pulsos Ultracurtos de Radiação Laser. Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1983).
- [27] Miranda, R. S. Estudo de Fenômenos Ultra-rápidos. Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1989).
- [28] Tsuda, S. Espectroscopia de femtossegundos em Vidros Dopados com $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}$ e Pontos Quânticos de CdTe. Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1994).
- [29] Kaiser, W. Ultrashort Laser Pulse and Applications. Topics in applied physics. Vol. 60, Berlin: Springer, (1988).
- [30] Shah, J. Hot Carriers in Semiconductor Nanostructures. New York: Academic Press, (1992).
- [31] Rego, L. G. C. Dinâmica de Portadores e Fônons Quentes no GaAs, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, (1993).
- [32] Conwell, E. H. High Field Transport in Semiconductors, Solid State Physics Series Supplement, N. 9, New York Academic, (1967).
- [33] Alexandrou, A.; Berguer, V. and Hulin, D. Direct observation of electron relaxation in intrinsic GaAs using femtosecond pump-probe spectroscopy. Phys. Rev. B., 52, 4654-4657, (1995).

- [34] Elci, A.; Scully, M. O.; Smirt, A. L. and Matter, J. C., Ultrafast transient response of solid-state plasmas. I. Germanium, theory, and experiment, *Phys. Rev. B.* **16**, 191-217, (1977).
- [35] Ziman, J. M. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids.* Oxford: Oxford Univ. Press, (1960).
- [36] Dou, J. D. and Redfield, D. *Phys. Rev. B*, **2**, 594-606 (1972).
- [37] Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*, New York: Wiley-Interscience, (1969).
- [38] Jacoboni, C. and Reggiani, L. *Adv. Phys.* Vol **28**, 493-503 (1979).
- [39] Seymour, R. J., Junnarkar, M. R. and Alfano, R. R. Slowed picosecond Kinetics of hot photogenerated carriers in GaAs. *Solid State Communications.* Vol. **41**, 657-660, (1962).
- [40] Amand, T. and Collet, J. Plasma dynamics in GaAs under strong Picosecond surface excitation. *J. Phys. Chem. Sol*, Vol. **46**, 1053-1059, (1985).
- [41] Kim, D. and Yu, P. Y. Hot-electron relaxations and hot phonons in GaAs studied by subpicosecond Raman scattering. *Phys. Rev. B*, **43**, 4158-4169, (1991).
- [42] Rego, L.G.C. and Algarte, A. C. S. Mechanisms for LO-phonon Temperature Overshoot in GaAs, *Phys. Rev. B*, **49**, 7257-7261, (1994).
- [43] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988).

- [44] A. Renyi, Proc. 4th. Berkeley Symposium Math. Stat. Prob. **1**, 547 (1961).
- [45] S. Martinez, F. Nicolas, F. Penini, A. P. Plastino, Physica A **286**, 489 (2000).