

10 Propriedades Ópticas

Iluminar uma amostra ou, mais especificamente, realizar experimentos com luz, permite explorar a estrutura dos sólidos e suas propriedades de uma forma extremamente abrangente. Isso, *per si*, justifica o estudo das propriedades ópticas - ou dielétricas - dos materiais, além de todo o interesse tecnológico que decorre. Infelizmente, só poderemos fazer um estudo bastante geral, abordando alguns aspectos dessa área.

Começamos por analisar a figura 1. Ela apresenta o amplo espectro das ondas eletromagnéticas juntamente com as energias associadas com os estados do sólido cristalino que já estudamos. Não precisamos entrar nos detalhes da análise para percebermos que é praticamente impossível conseguirmos uma teoria unificada para descrever a interação da matéria com o campo eletromagnético. Embora, em princípio, poderíamos escrever a equação de Schrödinger acoplada ao campo quantizado da radiação eletromagnética, sua solução seria impraticável para todo o espectro de situações. As diferenças entre a interação terahertz com os elétrons, a radiação infra-vermelho nos sólidos iônicos, até o extremo dos raios X interagindo com os elétrons do caroço, são fundamentais e exigem abordagens diferentes para conseguirmos compreender os fenômenos envolvidos.

A outra questão que devemos ter em mente é o grande número de fenômenos que ocorre quando iluminamos uma amostra. A onda eletromagnética pode ser refletida, manifestando propriedades de polarização do meio e pode também penetrar no meio. Uma vez no meio, ela pode se propagar, quando interage com o meio podendo ocorrer fenômenos de espalhamento ou de absorção. Eventualmente, parte da energia absorvida pode ser re-emitida na forma de luminescência. Todos esses eventos (ver fig. 2 para uma ilustração) podem - e devem - ser explicados pela interação entre matéria-luz. Mais uma vez, a grande variedade de eventos, os quais, obviamente, dependem da frequência da onda incidente, exige tratamentos aproximados diferentes.

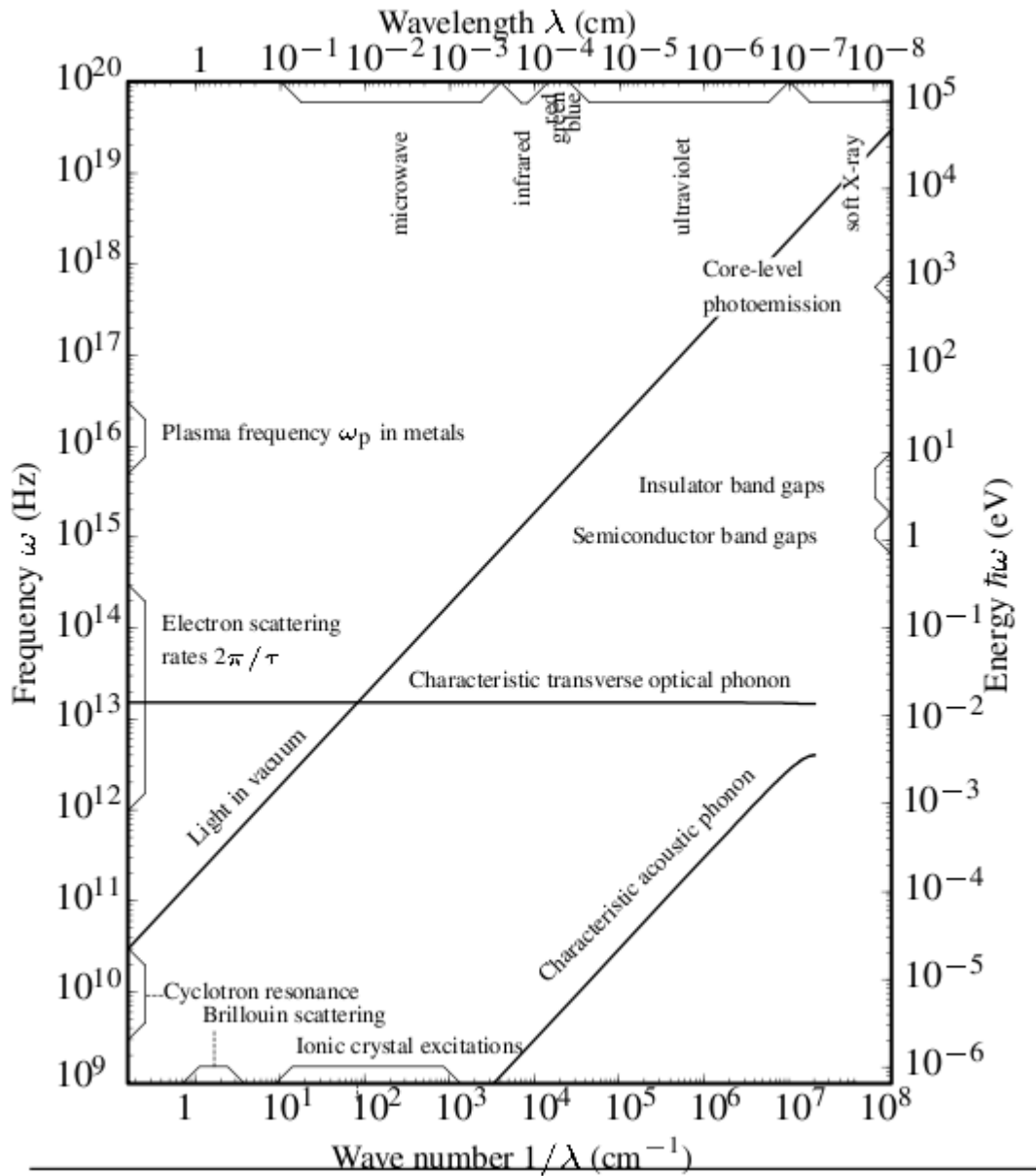


Figure 1: Esquema das energias e escalas de comprimento envolvidos na interação entre o campo eletromagnético e a matéria condensada. (Extraído de Marder, ref. 1).

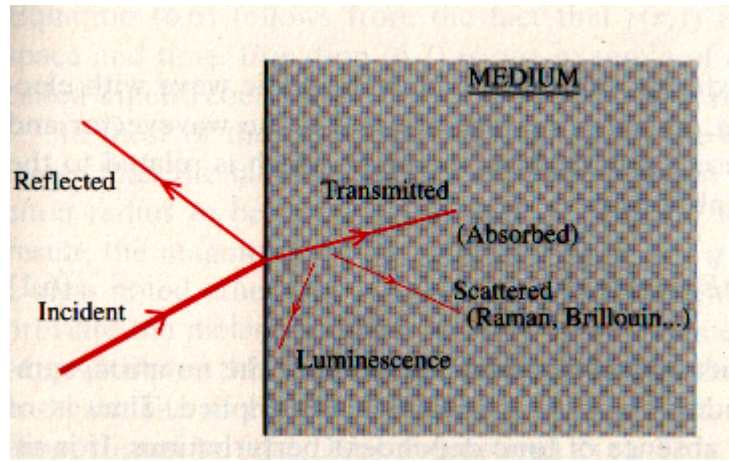


Figure 2: Esquema da incidência de luz em um material e eventos que daí decorrem. (Extraído do Yu&Cardona, ref. 2).

Podemos abordar o problema de duas maneiras: 1) estudando como os elétrons respondem a um campo magnético e elétrico externo ou 2) estudando a matéria imersa nos campos eletromagnéticos descritos pelas equações de Maxwell. Vamos considerar a segunda metodologia. Nos casos que consideraremos, vamos assumir que estamos sempre em uma situação em que um grande número de fótons atingem a amostra de forma que podemos tratar o campo eletromagnético classicamente, isto é, por meio das equações de Maxwell. Embora não exaustivamente, vamos nos limitar a situações que permitem descrever a resposta dos elétrons de uma forma bastante simples. Essencialmente, o efeito principal do campo eletromagnético é o de induzir o elétron a oscilar. A resposta do elétron dependerá de como ele interage com a rede e com outros elétrons. A influência da rede pode ser descrita pela aproximação da massa efetiva e a interação dos elétrons entre si pode ser descrita pela função dielétrica.

10.1 Equações de Maxwell e relações constitutivas

Equações de Maxwell Há várias formas de apresentarmos as equações de Maxwell. Podemos escrever as equações descrevendo a interação entre cargas e ondas propagando-se. A outra forma de escrevermos, envolve incluir fenomenologicamente o meio contínuo, um sólido, por exemplo, e relaciona as interações entre as partículas por meio de funções contínuas, como o índice de refração, função dielétrica, condutividade. Vamos explorar essa segunda forma, que, com algumas aproximações, nos permite melhor descrever a interação dos sólidos com o campo eletromagnético.

Vamos iniciar com as equações de Maxwell para as ondas eletromagnéticas na presença de uma densidade de elétrons, n :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= -4\pi en \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \frac{4\pi \vec{j}}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\end{aligned}\tag{1}$$

Essas equações descrevem os campos microscopicamente, no sentido que elas respondem a todas as cargas explicitamente. Nossa primeira etapa é re-escrevermos essas equações onde os campos microscópicos e a resposta do meio estão acopladas. Para isso, precisamos fazer primeiro uma distinção entre as cargas que consideraremos explicitamente e àquelas que incluiremos na resposta do meio. Não há uma regra clara para isso, o importante é que, uma vez fazendo a escolha, mantemos a consistência. Vamos discutir dois casos, para melhor compreendermos as diferenças formais nesses casos. Antes, porém, vamos distinguir as cargas externas das cargas internas. Nesse sentido, escrevemos,

$$\vec{P} = \int^t dt' \vec{j}_{int}(t') \quad (2)$$

e utilizando a equação de continuidade,

$$\begin{aligned} -e \frac{\partial n_{int}}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{int} \\ \Rightarrow en_{int} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \end{aligned} \quad (3)$$

e podemos então escrever,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= -4\pi en_{ext} - 4\pi \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \\ \vec{D} &= \vec{E} + 4\pi \vec{P} \\ \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= -4\pi en_{ext} \end{aligned} \quad (4)$$

e,

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{ext} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (5)$$

Vamos desprezar a existência de correntes que formam circuito fechado, isto é, vamos assumir que $\mu = 1$ o que implica que $\vec{B} = \vec{H}$. Trataremos desses casos quando discutirmos as propriedades magnéticas.

Para um meio homogêneo e linear, a relação mais geral entre a densidade de corrente e o campo elétrico expressa-se na forma,

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' dt' \bar{\sigma}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \cdot \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (6)$$

Da mesma forma, a relação mais geral entre o deslocamento elétrico, \vec{D} e o campo elétrico \vec{E} , escreve-se,

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' dt' \bar{\epsilon}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (7)$$

$\bar{\sigma}$ e $\bar{\epsilon}$ são tensores de ordem 2, expressos por matrizes 3x3. Para um sistema cúbico, podemos reduzir o tensor a uma matriz unitária e um escalar, como já vimos. Para simplificar, a menos expresse explicitamente, estaremos trabalhando nessa condição.

A condutividade e a função dielétrica são funções não-locais. A origem da não-localidade está no tamanho finito das unidades que são polarizadas pelo campo elétrico (ex.: molécula, exciton) ou na velocidade finita do movimento dos elétrons (ex.: velocidade de Fermi do gás de elétrons degenerado). Isso significa que, se o campo atua em um ponto \vec{r}' na molécula ou exciton, a função de onda será perturbada. Esta se estende por uma região finita do espaço polarizando toda a região na qual ela se estende e não apenas no ponto \vec{r}' . A dependência espacial implica em uma dependência em \vec{k} . Vamos considerar que estamos em uma condição de homogeneidade o que implica que estamos trabalhando sempre em escala maior que a célula unitária, isto é, o campo elétrico varia numa escala muito maior que as fontes de não-localidade. Nesse caso, apenas os vetores $\vec{k} \ll \vec{G}$ participam na transformada de Fourier das grandezas físicas e podemos desprezar a média espacial (e a dependência em \vec{k}).

A origem da dispersão temporal está no atraso entre o tempo t' , quando o campo elétrico atua, e o tempo t quando a corrente ou polarização aparece no meio. Na ausência de dispersão espacial, temos,

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int dt' \epsilon(\vec{r}, t - t') \vec{E}(\vec{r}, t') \quad (8)$$

Equações 6-8 expressam a relação de causalidade, isto é, a resposta do meio só depende do campo elétrico para tempos t' anteriores a t .

Podemos escrever agora as equações de Maxwell utilizando as transformadas de Fourier das grandezas envolvidas,

$$\vec{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{D}(t) e^{i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})} \quad (9)$$

e similar para $\vec{E}(\omega)$, $\vec{j}(\omega)$.

Podemos escrever então,

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad (10)$$

a função dielétrica é definida como,

$$\vec{D}(t) = \epsilon \cdot \vec{E}(t) \Rightarrow \vec{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad (11)$$

e, combinando as eqs. 11, 10, 4 e 2, temos,

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\omega) \quad (12)$$

Essa equação é de grande importância, associando a resposta dielétrica do material com a condutividade.

A forma mais convencional de escrevermos as equações de Maxwell envolvendo campos microscópicos e a resposta do meio apresenta uma outra separação das cargas. Em vez de distinguirmos as cargas externas e internas separamos as cargas que estão ligadas ao núcleo e as cargas que estão livres, isto é, que conduzem corrente. As primeiras, participam na resposta dielétrica enquanto que as segundas participam na condutividade. Nesse caso, definimos a polarização na forma,

$$\vec{P} = \int^t dt' \vec{j}_b(t') \quad (13)$$

onde utilizamos o sub-índice b do inglês *bound*. As correntes devido aos elétrons livres é indicada por \vec{j}_f (f de *free*) que será indicada simplesmente por \vec{j} . Embora mais comum e com forte referência aos resultados experimentais, essa separação guarda algumas ambiguidades, em particular para campos com alta frequência, quando a separação entre cargas livres e cargas

ligadas não é clara. Seguindo essa separação para as cargas, temos,

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (14)$$

e, trabalhando com as transformadas de Fourier, temos,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{B}(\omega) &= \frac{4\pi}{c} \sigma(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) - \frac{i\omega}{c} \epsilon(\omega) \vec{E}(\omega) \\ &= -\frac{i\omega}{c} \left[\epsilon(\omega) + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\omega) \right] \vec{E}(\omega) \\ &= -\frac{i\omega}{c} \tilde{\epsilon}(\omega) \vec{E}(\omega) \end{aligned} \quad (15)$$

de onde temos a função dielétrica complexa,

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\omega) \quad (16)$$

Essa equação pode também ser expressa na forma,

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma(\omega) - \frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \quad (17)$$

Essas duas equações, 16 e 17, indicam novamente a ambiguidade na definição das cargas ligadas e cargas livres para campos oscilantes. A situação é mais clara para campos com frequência nula, quando a distinção é clara.

Convém ressaltar novamente que nas deduções que fizemos até agora, não incluímos a dependência espacial (e, conseqüentemente, em \vec{k}) da resposta do meio. Estamos assumindo que os campos são lentamente variáveis na escala da célula unitária. Com isso, apenas comprimentos de onda grande aparecem na transformada de Fourier e apenas as componentes $\vec{k} \ll \vec{G}$ aparecem na transformada de Fourier e podemos desprezar essa dependência. Estamos também desprezando efeitos não-locais, isto é, dependência do deslocamento elétrico na posição \vec{r} com um campo elétrico na posição \vec{r}' .

Vamos utilizar no que se segue a segunda derivação, separando as cargas em cargas ligadas e livres. Seguiremos assim as linhas gerais discutidas no Ibach&Luth. A outra dedução é utilizada pelo Marder.

Relações de Kramers-Kronig Vamos examinar algumas consequências e propriedades da função dielétrica (eq. 16).

Como os campos elétricos $\vec{D}(t)$ e $\vec{E}(t)$ são reais, então, necessariamente,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(-\omega) \quad (18)$$

Podemos estender então a função dielétrica no intervalo $-\infty < \omega < \infty$. A condição de causalidade, eq. 7, ou seja,

$$\epsilon(t - t') = 0 \quad \text{para } t < t' \quad (19)$$

significa que $\epsilon(\omega)$ é analítica no semi-plano superior do plano complexo ω . Desta condição de analiticidade, derivamos uma relação entre a parte real e a parte imaginária da função dielétrica, $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$, respectivamente ($\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)$).

Vamos escrever uma relação direta entre a polarização, \vec{P} , e o campo elétrico, \vec{E} , introduzindo a *suscetibilidade dielétrica*, χ ,

$$\chi(\omega) = \epsilon(\omega) - 1 \quad (20)$$

Essa função tem seus polos na parte negativa do eixo imaginário. Escolhendo o caminho de integração da fig. 3, temos,

$$\oint d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} = 0 \quad (21)$$

Para $\omega \rightarrow \infty \Rightarrow \chi(\omega) \rightarrow 0$, o que significa que a polarização não consegue mais acompanhar o campo elétrico, para altas frequências. Pode-se mostrar que a contribuição da integral no semicírculo grande é nula (ver Jackson ou Landau). utilizando a relação,

$$\frac{1}{\omega - \omega_0 - i\varepsilon} = P \left(\frac{1}{\omega - \omega_0} \right) + \pi i \delta(\omega - \omega_0) \quad (22)$$

onde fizemos, $\omega' = \omega - i\varepsilon$.

Temos então,

$$-i\pi\chi(\omega) + P \int d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} = 0 \quad (23)$$

e temos,

$$-i\pi\chi(\omega) + P \int d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} = 0 \quad (24)$$

Separando a parte real e imaginária da função dielétrica,

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) - 1 &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} \\ \epsilon_2(\omega) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} \end{aligned} \quad (25)$$

que são as relações de *Kramers-Kronig*. Elas permitem calcular a parte real (imaginária) da função dielétrica a partir das partes imaginárias (reais). Utilizando a equação 18 podemos escrever,

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) - 1 &= \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' 2\omega' \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= -P \int_0^{\infty} d\omega' 2\omega' \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (26)$$

Vamos considerar algumas situações práticas para examinarmos a importância das relações de Kramers-Kronig. Em geral, a parte imaginária da função dielétrica está associada a condutividade, ou a dissipação, e, portanto, a absorção óptica no meio material, enquanto que a parte real está associada a dispersão, ou seja, ao índice de refração, sendo responsável pela

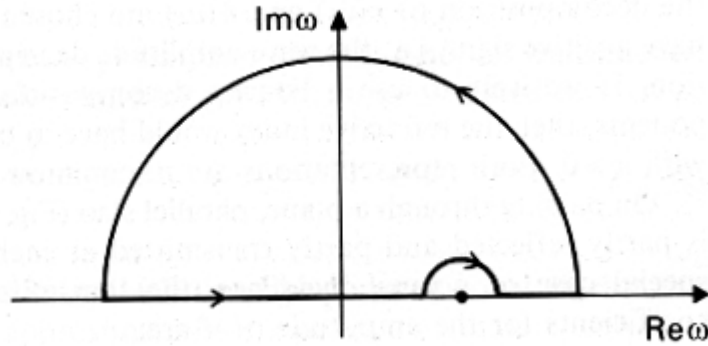


Figure 3: Caminho de integração no plano complexo ω . (Extraído do Ibach&Luth, ref. 3).

refletividade.

Consideremos, por exemplo, que queremos conhecer a absorção da luz em metais ou semicondutores para energias de fóton acima do *gap*. Para essas frequências, o coeficiente de absorção α é da ordem de 10^6cm^{-1} e a luz tem uma penetração em torno de 100\AA . Para realizar a experiência diretamente, é necessário amostras extremamente finas. Uma alternativa é medir a reflexão em amostras mais espessas. Se o comprimento de penetração for pequeno e a superfície da amostra for extremamente plana e livre de impurezas, é possível obter o coeficiente de absorção das relações de Kramers-Kronig. Embora conseguir amostras com o alto grau de polimento na superfície seja difícil, ainda é mais fácil, em geral, que obter amostras muito finas (da ordem de 100).

Uma outra relação útil é escrever a função dielétrica para uma determinada frequência e obtê-la em função das medidas em outras frequências. Consideremos um caso de grande importância que é o cálculo da função dielétrica para frequência nula - conhecida como constante dielétrica e importante para situações onde o campo aplicado é constante. Nesse caso, colocando $\omega = 0$ em 26, temos,

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{\tilde{\epsilon}_2(\omega')}{\omega'} \quad (27)$$

o que nos dá a constante dielétrica calculada em função da dissipação no meio.

Propagação no meio Vamos considerar a propagação de uma onda eletromagnética. Para isso, vamos utilizar as equações de Maxwell na forma das eqs. 1 com 15 e eliminamos \vec{B} ,

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (28)$$

que é a equação de uma onda propagativa com dissipação. A solução, para uma frequência ω , é,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i[(\vec{\kappa} \cdot \vec{r} - \omega t)]} \quad (29)$$

Escrevendo a solução para a transformada de Fourier, (ou, se preferir, substituindo 29 em 28), temos,

$$-\kappa^2 = -\frac{\epsilon}{c} \omega^2 - \frac{4\pi\sigma}{c^2} i\omega \quad (30)$$

ou seja,

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \left(\epsilon + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \right)^{1/2} \quad (31)$$

onde κ é um número complexo. No espaço livre, temos,

$$\kappa \equiv k = \frac{\omega}{c} \quad (32)$$

e no meio, podemos escrever,

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \tilde{n} \quad (33)$$

onde \tilde{n} é o índice de refração complexo,

$$\tilde{n} = \left(\epsilon + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right)^2 \quad (34)$$

que podemos escrever em termos de uma componente real e uma imaginária,

$$\tilde{n} = n + ik \quad (35)$$

que podemos relacionar com as partes reais e imaginárias da função dielétrica,

$$\begin{aligned} \tilde{n}^2 &= \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \tilde{\epsilon} \\ \Rightarrow \epsilon_1 &= n^2 - k^2 = \epsilon \\ \epsilon_2 &= 2nk = \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \end{aligned} \quad (36)$$

Podemos também expressar em termos da parte real e imaginária da condutividade,

$$\begin{aligned} \tilde{n}^2 &= \frac{4\pi i}{\omega} (\sigma_1 + i\sigma_2) = \frac{4\pi i}{\omega} \tilde{\sigma} \\ \Rightarrow \sigma_1 &= \sigma \\ \sigma_2 &= -i \frac{\omega \epsilon}{4\pi} \end{aligned} \quad (37)$$

\tilde{n} , $\tilde{\epsilon}$ e $\tilde{\sigma}$ caracterizam inteiramente as propriedades ópticas do sistema sob o ponto de vista macroscópico.

Consideremos uma perturbação com frequência ω propagando-se na direção z . A constante de propagação é,

$$\kappa = \frac{n\omega}{c} + \frac{ik\omega}{c} \quad (38)$$

e a onda propagativa é,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{[i\omega(nz/c-t)]} e^{-k\omega z/c} \quad (39)$$

O resultado significa que, como consequência do meio, a velocidade da onda é reduzida para c/n e a onda é amortecida em $-2\pi k/n$ por comprimento de onda propagado.

Novamente, o fato de podermos escrever as propriedades do material em termos de uma constante dielétrica complexa ou uma condutividade complexa tem como origem que, na presença de um campo oscilante, a distinção entre as cargas livres e ligadas é menos evidente.

O amortecimento da onda está relacionado com a absorção. Podemos calcular a absorção através da corrente associada a onda:

$$\vec{j} = \left(-\frac{i\omega\epsilon_1}{c} + \frac{4\pi\sigma}{c}\right)\vec{E} = -i\frac{\omega}{c}\tilde{n}^2\vec{E} \quad (40)$$

e o calor produzido por efeito Joule é dado pela parte real de

$$\vec{j} \cdot \vec{E} = -i\frac{\omega}{c}\tilde{n}^2 E^2 \quad (41)$$

e o coeficiente de absorção - fração de energia absorvida ao passar através de uma espessura unitária do material - é,

$$\alpha = \frac{Re(\vec{j} \cdot \vec{E})}{n|\vec{E}|^2} = \frac{2k\omega}{c} = \frac{\epsilon_2\omega}{nc} \quad (42)$$

Vamos considerar agora uma outra situação, quando uma luz incide sobre uma superfície plana do cristal. Para simplificar, consideramos apenas o caso em que a incidência é normal ao plano (ver fig. 4 (esquerda)).

A solução da equação de Maxwell para $z > 0$ é,

$$E_x = E_0 \exp[i\omega(\tilde{n}z/c - t)] \quad (43)$$

e, para $z < 0$, no espaço livre,

$$E_x = E_1 \exp[i\omega(z/c - t)] + E_2 \exp[-i\omega(z/c - t)] \quad (44)$$

A condição de contorno na interface para o campo elétrico é,

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad (45)$$

e, para o campo magnético, na direção y , é,

$$-\tilde{n}E_0 = E_2 - E_1 \quad (46)$$

de onde obtemos,

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1 - \tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \quad (47)$$

que corresponde ao coeficiente de reflexão real, R ,

$$R = \left| \frac{1 - \tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (48)$$

Podemos obter informação sobre o cristal fazendo incidir a luz em um filme fino do cristal, de espessura d , conforme representado na fig. 4 (direita).

Somando as infinitas contribuições da onda transmitida, temos,

$$I_t = I_0(1 - R^2)e^{-\alpha d} \quad (49)$$

que define experimentalmente o coeficiente de absorção α .

10.2 Propriedades ópticas de um oscilador harmônico

Como discutimos no início, podemos associar as propriedades ópticas do meio associando-o com um oscilador. Vamos examinar um caso simples, que ilustra bem as propriedades ópticas dos materiais, que é um oscilador harmônico (modelo de Lorentz). Imaginamos nesse caso o sólido composto por um conjunto de osciladores harmônicos, eventualmente com frequências

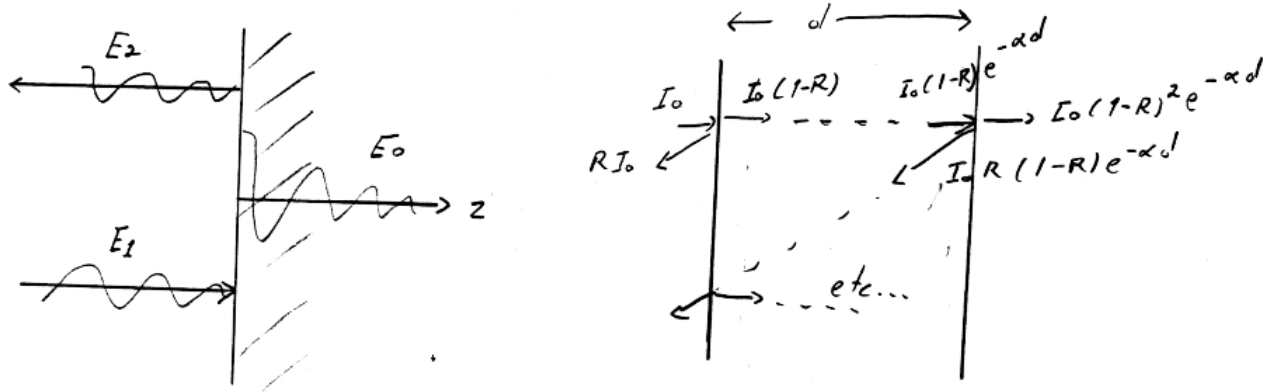


Figure 4: Esquema para a incidência de uma onda em um meio semi-infinito (esquerda) e em um filme de espessura d de um material (direita).

diferentes, mas independentes um dos outros. Os osciladores possuem um termo de amortecimento (espalhamento, condutividade) e estão excitados pela onda eletromagnética. A equação do j -ésimo oscilador pode ser escrita na forma,

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m \gamma_j \frac{d\vec{r}}{dt} + m \omega_j^2 \vec{r} = -e \vec{E}_{loc} \quad (50)$$

Introduzimos aqui, sem maiores discussões, o campo local. Essencialmente, o campo da onda eletromagnética polariza o meio criando dipolos locais os quais alteram o campo localmente, aumentando-o. Essa contribuição é importante em sistemas densos como líquidos e sólidos e não deve ser desprezada. A forma do resultado, no entanto, não depende dessa contribuição. Para um campo elétrico com dependência temporal do tipo de uma onda ondulatória,

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{loc}^{(0)} e^{-i\omega t} \quad (51)$$

temos,

$$\vec{r} = \frac{-e\vec{E}_{loc}/m}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \quad (52)$$

e o momento de dipolo induzido é,

$$\vec{p} = -e\vec{r} = \frac{e^2\vec{E}_{loc}}{m} \frac{1}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \quad (53)$$

Assumindo que os campos sejam suficientemente fracos de forma que possamos descrever a polarização em uma aproximação linear, temos,

$$\vec{p} = \chi(\omega)\vec{E}_{loc} \quad (54)$$

Podemos ainda escrever,

$$\vec{P} = n \langle \vec{p} \rangle = n\chi(\omega) \langle \vec{E}_{loc} \rangle = \chi_e \vec{E} \quad (55)$$

onde \vec{P} e \vec{E} são a polarização e o campo elétrico macroscópicos. Assumindo mais uma vez a aproximação linear,

$$\vec{D} = \tilde{\epsilon}\vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (56)$$

Se considerarmos agora que o sistema é representado por mais do que um nível pelo qual o elétron pode ser absorvido (oscilar), estendemos o resultado para a função dielétrica,

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{n_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \quad (57)$$

com a condição

$$\sum_j n_j = n \quad (58)$$

Aqui podemos introduzir o conceito de *força de oscilador*, $f_j = n_j/n$, para

a j -ésima transição, ou seja, o “peso” dessa interação na resposta dielétrica,

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{nf_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \quad (59)$$

onde,

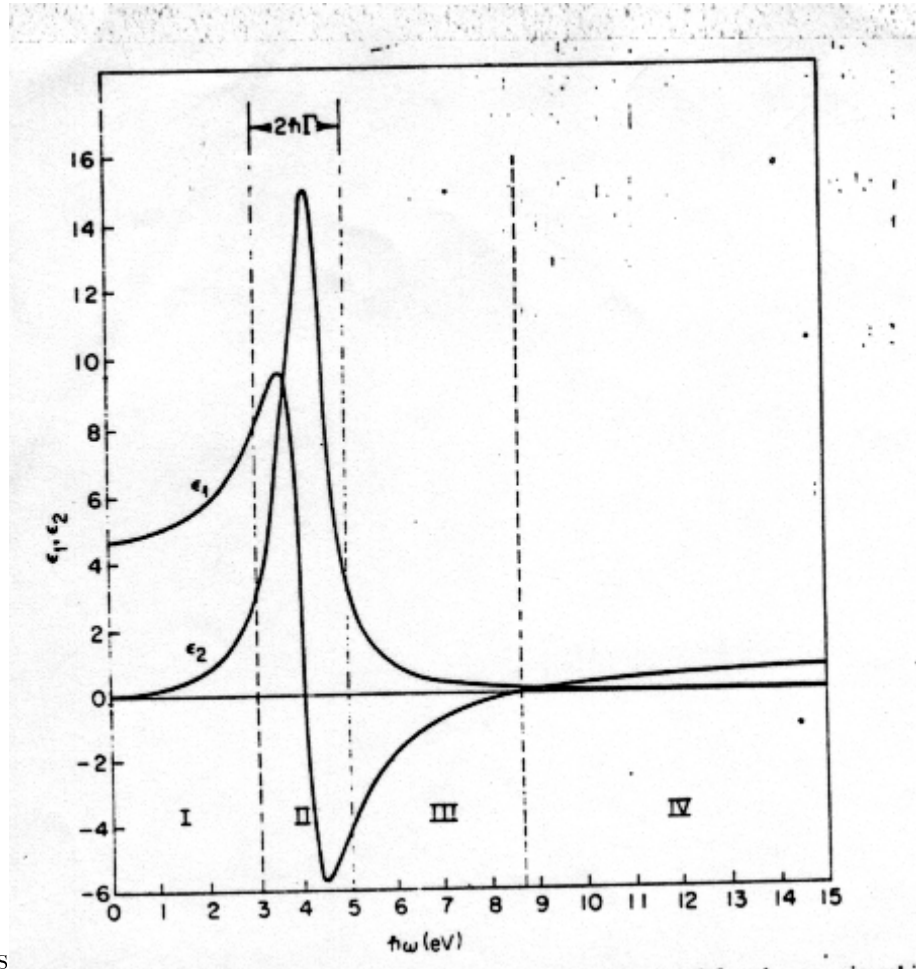
$$\sum_j f_j = 1 \quad (60)$$

Podemos escrever a parte real e imaginária da função dielétrica,

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m} \sum_j \frac{(\omega_j^2 - \omega^2)f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2} \quad (61)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk = \frac{4\pi ne^2}{m} \sum_j \frac{\gamma_j\omega f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2} \quad (62)$$

O comportamento da função dielétrica do oscilador harmônico está esquematizado na fig. 5. ϵ_2 tem a forma de uma ressonância amortecida, isto é, com uma largura γ_j a meia altura. A figura 6 mostra o comportamento do índice de refração real n e sua parte complexa k em função da frequência para o mesmo material e a figura 7 mostra o coeficiente de reflexão, R . Podemos distinguir quatro regiões no sistema. Antes da frequência de excitação, quando o material é transparente. Em torno da frequência de excitação (em um intervalo dado pelo coeficiente de amortecimento), quando ocorre a absorção. Após essa região, quando o conjunto de osciladores é fortemente refletivo e, finalmente, para frequências mais altas, quando o sistema volta a ser transparente. Esse resultado guiará a análise para sistemas mais complexos, quando temos várias frequências - e contínuas - de excitação.



NasNas

Figure 5: Forma geral para $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ para um dipolo oscilante com frequência $\hbar\omega_0 = 4eV$, $\hbar\Gamma = 1eV$ ($\hbar\gamma$, no texto) e $4\pi Ne^2/m = 60$. (Extraído do Wooten, ref. 4).

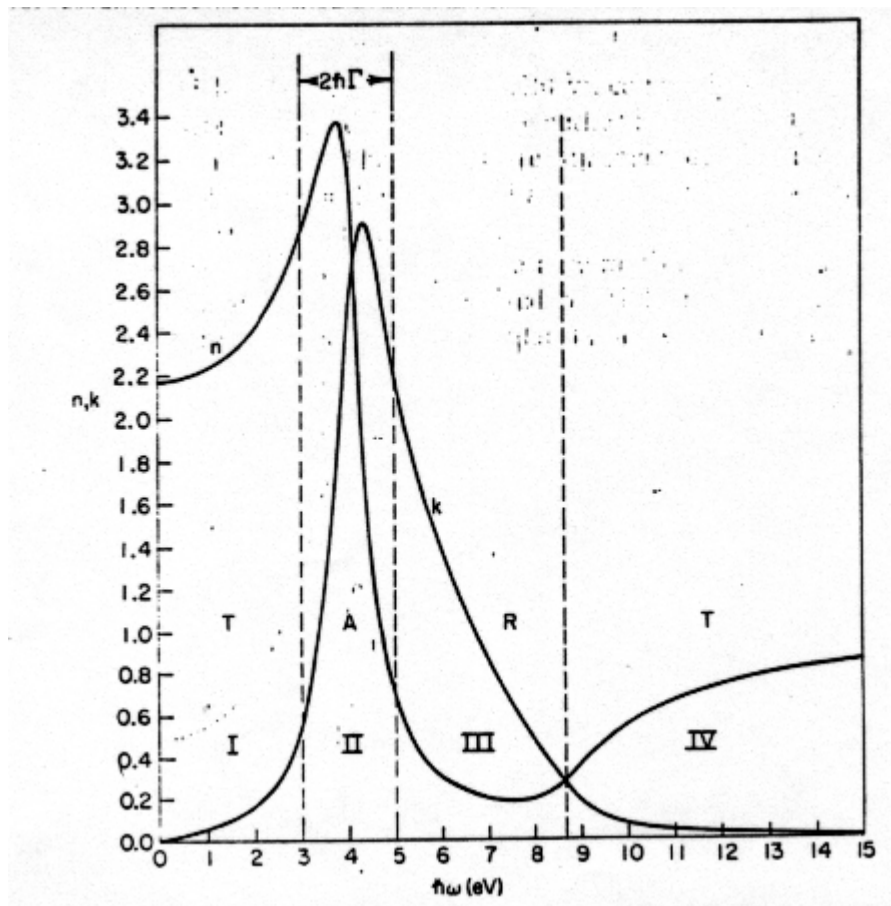


Figure 6: Dependência de n e k com a frequência para o mesmo sistema da figura 5. (Extraído do Wooten, ref. 4).

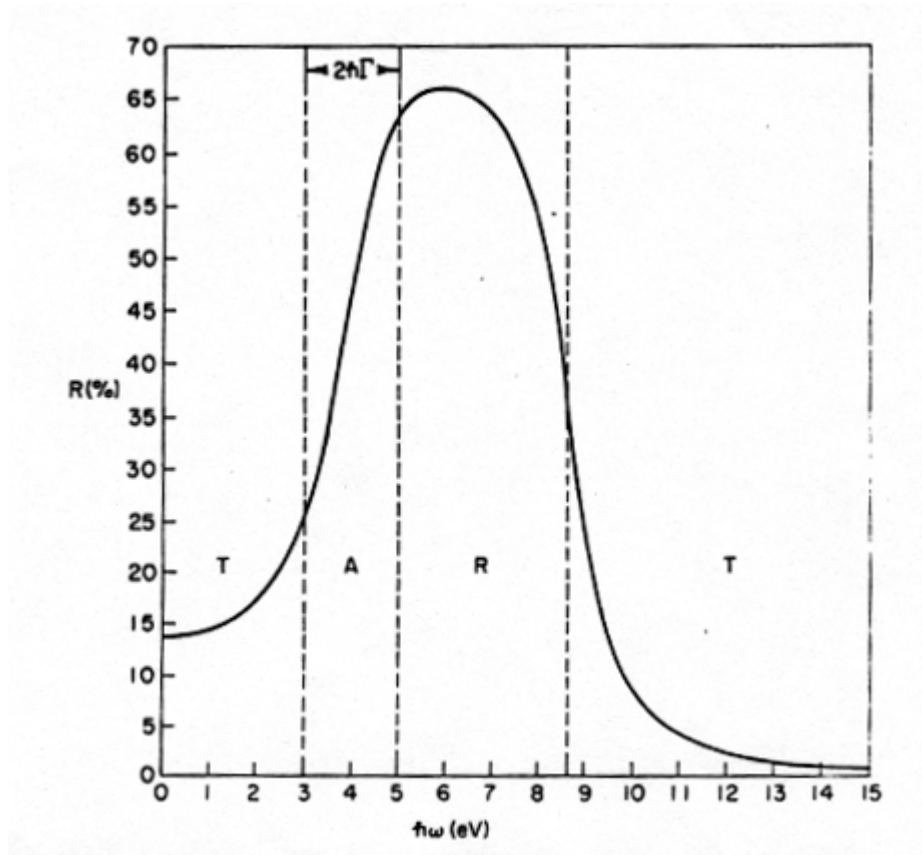


Figure 7: Dependência da refletividade R com a frequência para o mesmo sistema da figura 5. (Extraído do Wooten, ref. 4).

Vamos considerar dois casos limites. Para uma situação onde o oscilador emula o comportamento dos metais, temos,

$$\hbar\omega_j = \varepsilon_j - \varepsilon_0 \approx 0 \quad (63)$$

e,

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (64)$$

onde introduzimos a frequência de plasma, ω_p ,

$$\omega_p = \frac{4\pi ne^2}{m} \quad (65)$$

Para frequências baixas, e considerando o material isolante ou semicondutor, temos,

$$\epsilon_1(\omega) \simeq \epsilon_1(0) \simeq 1 + \sum_j f_j \frac{\omega_p^2}{\omega_j^2} > 1 \quad (66)$$

Em geral, $\epsilon_1(\omega)$ aumenta até encontrar uma singularidade em $\omega = \omega_j$ e tende para o resultado 61 para $\omega >$ todos ω_j .

Vamos analisar agora a região de frequências $\omega \sim \omega_j$. Se $\epsilon < 0$, desprezando γ_j e σ , temos,

$$\begin{aligned} n &= 0 \\ k &= \sqrt{\epsilon} \\ R &= 1 \end{aligned} \quad (67)$$

Na prática, o material é transparente ($\epsilon > 0$) até $\omega = \omega_j$, quando ele se torna opaco e perfeitamente refletor ($\epsilon < 0$). As frequências mais altas ele volta a ser transparente.

Para o caso de um amortecimento fraco, $\gamma_j \ll \omega_j$, podemos utilizar a expressão,

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{z - i\gamma} = P \frac{1}{z} + i\pi \delta(z) \quad (68)$$

e, com os dois polos em $\omega_j = \omega$ e $\omega_j = -\omega$, temos,

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m} \sum_j \left[\frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} + i \frac{\pi}{2\omega_j} f_j [\delta(\omega - \omega_j) - \delta(\omega + \omega_j)] \right]_j \quad (69)$$

Até aqui, discutimos de forma geral, as propriedades ópticas dos materiais, descrevendo as grandezas macroscópicas que permitem descrever a interação da matéria com a luz. Para avançarmos, é útil considerarmos separadamente os diferentes tipos de sólidos cristalinos que encontramos quando discutimos a estrutura de banda e também as propriedades de transporte. Vamos nos limitar aos dois casos mais característicos, os metais e os semicondutores/isolantes.

10.3 Propriedades ópticas de semicondutores

10.3.1 Transições interbandas

Quando discutimos as propriedades de transporte dos semicondutores, mesmo que brevemente, utilizamos a descrição da estrutura de banda com sucesso e, em particular, o conceito de massa efetiva. A resposta do material na dinâmica dos elétrons, em muitos casos de interesse, estava contemplada nessa grandeza. A primeira indicação para o estudo das propriedades ópticas seria de seguir a mesma estratégia. Temos aqui uma vantagem adicional uma vez que as transições ópticas permitem estudar diretamente a transição entre diferentes estados de Bloch. A concordância entre essa descrição e os resultados experimentais é uma forte confirmação da utilização da descrição do sólido cristalino na aproximação do elétron independente. No entanto, mesmo nessa rápida discussão, veremos que a situação real é mais complexa e vários efeitos têm que ser considerados para uma descrição correta dos resultados experimentais. Obviamente, há um grande número de efeitos que ocorrem na interação entre luz-matéria nos semicondutores. Devido ao pouco tempo, vamos nos concentrar apenas nas transições interbandas. Essas transições permitem entender algumas propriedades e aplicações ópticas dos semicondutores que são de grande importância, como a absorção e luminescência. Além disso, essas interações permitem avaliar os limites de nossas várias aproximações. Vamos limitar os exemplos aos semicondutores com estru-

tura cúbica (duas fcc intercaladas) tipo diamante (Ge, Si) e blenda-de-zinco (GaAs, InSb, etc.).

Vamos considerar o cristal na ausência de perturbação como sendo descrito pela equação de Schrödinger,

$$H_0 \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}, t) = \varepsilon_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}, t) \quad (70)$$

cujas soluções são conhecidas. Consideremos agora a presença de um campo eletromagnético da luz incidente, que perturba o sistema. Assumimos uma frequência ω para a luz. O primeiro passo que temos que fazer é encontrar a forma da perturbação no sistema, H' . Sabemos do eletromagnetismo clássico que, na presença dos campos, o momento do elétron será modificado na forma $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A} = \vec{p} + e\vec{A}$, onde consideramos a carga do elétron $q = -e$ e \vec{A} é o vetor potencial do campo eletromagnético. O novo hamiltoniano se escreve,

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2 + V(\vec{r}) \\ &= H_0 + \frac{e}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m} \\ &= H_0 + H' \end{aligned} \quad (71)$$

Vamos desprezar o termo em \vec{A}^2 uma vez que para as intensidades usuais ele pode ser desprezado em comparação com os termos de primeira ordem. Podemos ainda simplificar os termos restantes. Para isso, vamos escolher o *calibre de Coulomb* (*Coulomb gauge*), quando temos

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (72)$$

o que implica que,

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (73)$$

de onde podemos escrever,

$$H' = \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (74)$$

Assumindo que a variação espacial e temporal dos campos \vec{E} e \vec{B} é do tipo $\exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t))$, com $\omega = ck$, então \vec{A} também tem a mesma dependência temporal-espacial. Escrevemos então,

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (75)$$

onde \vec{A}_0 tem a mesma direção que \vec{E} . Podemos expandir a dependência espacial da exponencial em uma série de Taylor,

$$e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} + \frac{1}{2}(i\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (76)$$

Para frequências ópticas com comprimentos de onda da ordem de $1\mu m$ e com as dimensões atômicas da ordem de $\sim 10^{-10}m$, temos, $|\vec{k} \cdot \vec{r}| \approx 2\pi|\vec{r}|/\lambda \sim 10^{-3}$. Podemos então considerar apenas o primeiro termo em 76. Essa é a *aproximação dipolar*, cujo nome justificaremos a seguir. Nessa aproximação, como veremos depois, teremos que calcular elementos de matriz entre dois estados 1, 2 do tipo,

$$M_{12} = \langle 2|H'|1 \rangle = \frac{e}{mc} \langle 2|\vec{p} \cdot \vec{A}_0|1 \rangle \quad (77)$$

Vamos utilizar agora a *representação de interação* quando podemos escrever a equação de movimento para o operador dependente do tempo \hat{O} como

$$\frac{d}{dt}\hat{O}(t) = \frac{i}{\hbar}[H_0, \hat{O}] = \frac{i}{\hbar}(H_0\hat{O} - \hat{O}H_0) \quad (78)$$

e, utilizando $\vec{p} = m d\vec{r}/dt$, temos,

$$\begin{aligned}
\langle 2|\vec{p}|1 \rangle &= m \left\langle 2 \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right| 1 \right\rangle \\
&= \frac{im}{\hbar} \langle 2 | [H_0, \vec{r}] | 1 \rangle \\
&= \frac{im}{\hbar} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \langle 2 | \vec{r} | 1 \rangle \\
&= im\omega_{21} \langle 2 | \vec{r} | 1 \rangle
\end{aligned} \tag{79}$$

onde $\hbar\omega_{21}$ é a energia de transição e utilizamos o fato que \vec{A}_0 é um vetor (e não um operador). O elemento de matriz escreve-se,

$$M_{12} = \frac{ie}{c} \omega_{21} \langle 2 | \vec{r} \cdot \vec{A}_0 | 1 \rangle \tag{80}$$

Temos ainda que $\vec{E}_0 = i\omega\vec{A}_0$ e como $\omega_{21} = \omega$ (estamos na frequência de transição, ou seja, ressonante), temos,

$$M_{12} = \frac{ie}{c} \omega_{21} \langle 2 | e\vec{r} \cdot \vec{E} | 1 \rangle \tag{81}$$

e por comparação com a eq. 77, temos, finalmente,

$$H' = e\vec{r} \cdot \vec{E} = -\vec{p}_e \cdot \vec{E} \tag{82}$$

Essa é a perturbação no sistema se tivéssemos um dipolo em um campo elétrico, de onde origina-se o nome da *aproximação dipolar*.

Utilizando essa aproximação, e lembrando que a dependência temporal está contida em \vec{E} mas não sua dependência espacial, podemos calcular a evolução temporal do sistema na presença da perturbação do campo elétrico (nessa aproximação). Vamos chamar de direção- x a direção do campo elétrico e vamos assumir uma forma para o campo eletromagnético do tipo,

$$E_x = E_{0x} \hat{e}_x \cos \omega t \tag{83}$$

A equação de Schrödinger fica,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) - \frac{1}{2}eE_{0x}x (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \right\} \psi(\vec{r}, t) = i\hbar\dot{\psi}(\vec{r}, t) \quad (84)$$

onde $\psi_{0i}(\vec{r}, t) = \exp((-i/\hbar)\varepsilon_i t)\psi_i(\vec{r})$ é a solução na ausência de perturbação (o índice i refere-se aos índices que indexam os estados de Bloch, ou seja, n, \vec{k}). Vamos expandir a solução da eq. 84 na base das soluções ψ_{0i} ,

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_i a_i(t)e^{-(i/\hbar)\varepsilon_i t}\psi_i(\vec{r}) \quad (85)$$

onde os coeficientes lineares $a_i(t)$ são dependentes do tempo. Substituindo essa solução na equação de Schrödinger 84 e projetando nos estados da base, temos,

$$i\hbar\dot{a}_j(t) = -\frac{1}{2}eE_{0x} \sum_i \langle j|x|i \rangle a_i(t)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})e^{i(\varepsilon_j - \varepsilon_i)t/\hbar} \quad (86)$$

onde,

$$\langle j|x|i \rangle = \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r})x\psi_i(\vec{r}) \quad (87)$$

Assumindo que no instante $t = 0$ o elétron encontra-se no estado i (ou seja, $a_i(0) = 1$, $a_{j \neq i}(0) = 0$), temos,

$$\begin{aligned} a_j(t) &= \frac{i}{2\hbar}eE_{0x} \langle j|x|i \rangle \int_0^t dt (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})e^{i(\varepsilon_j - \varepsilon_i)t/\hbar} \\ &= \frac{e}{2\hbar}E_{0x} \langle j|x|i \rangle \left(\frac{e^{i(\omega_{ji} - \omega)t} - 1}{\omega_{ji} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ji} + \omega)t} - 1}{\omega_{ji} + \omega} \right) \end{aligned} \quad (88)$$

onde escrevemos $\omega_{ji} = (\varepsilon_j - \varepsilon_i)/\hbar$.

Podemos agora escrever o valor esperado para o momento de dipolo do

sistema perturbado. Desprezando os termos quadráticos em $a_j(t)$ temos,

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle &= \langle ex \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) ex \psi(\vec{r}, t) \\
&= ex_{ii} + e \sum_j a_j(t) x_{ij} e^{-i\omega_j t} + a_j^*(t) x_{ji}^* e^{i\omega_j t} \\
&= ex_{ii} + \frac{e^2 E_{0x}}{\hbar} \sum_j |x_{ij}|^2 \frac{2\omega_{ji}}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} (\cos \omega t - \cos \omega_{ji} t) \quad (89)
\end{aligned}$$

onde escrevemos $x_{ij} = \langle i|x|j \rangle$.

Vamos agora analisar o resultado. O primeiro termo descreve uma contribuição independente do campo para o momento de dipolo. Para sistemas com simetria por inversão esse termo anula-se. O segundo termo é linear com o campo elétrico e contém uma componente que oscila com a mesma frequência que o campo de excitação. É esse termo que descreve a polarização do meio. O termo que oscila com a frequência “atômica” do sistema não é mensurável experimentalmente uma vez que ele deve ser promediado nas frequências do sistema. A equação 89 representa a parte real da polarização, ou $\epsilon(\omega) - 1$, para todas as frequências exceto nos pólos, quando a aproximação perturbativa que utilizamos não tem validade, mesmo para campos pequenos. A dedução que fizemos não apresenta nenhuma solução complexa, deixando de lado a absorção, ou a parte imaginária da função dielétrica. Isso não é de se estranhar uma vez que não introduzimos nenhum termo dissipativo no hamiltoniano. Podemos “corrigir” essa ausência fenomenologicamente introduzindo uma parte imaginária na energia do estado não perturbado, a qual representaria a dissipação do sistema, $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + \frac{1}{2}i\hbar\Gamma_i$. Essa dedução pode ser encontrada no Wooten (ref. 4) e produz o termo correto para a parte imaginária da função dielétrica na presença da dissipação representada por um termo de relaxação ou largura a meia altura da absorção. Não faremos essa dedução aqui. Em vez disso, nos limitaremos a apresentar a parte imaginária da função dielétrica utilizando a analiticidade da solução e

comparando a estrutura do resultado obtido com expressões anteriores que obtivemos para a função dielétrica (ver eqs. 25, 26, e 69). Temos então, para uma concentração volumétrica n de elétrons não-interagentes, temos,

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 n}{\hbar^2} \sum_j |x_{ij}|^2 \frac{2\hbar\omega_{ji}}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \quad (90)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 n}{\hbar^2} \sum_j |x_{ij}|^2 \frac{2\hbar\omega_{ji}}{2\omega_{ji}} \frac{\pi}{2\omega_{ji}} \{ \delta[\hbar\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_i)] - \delta[\hbar\omega + (\varepsilon_j - \varepsilon_i)] \} \quad (91)$$

Vamos definir uma “força de oscilador”, f_{ji} , como sendo,

$$f_{ji} = \frac{2m\hbar\omega_{ji}}{\hbar^2} |x_{ij}|^2 \quad (92)$$

e temos então,

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 n}{m} \sum_j \frac{f_{ji}}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \quad (93)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 n}{m} \sum_j f_{ji} \frac{\pi}{2\omega_{ji}} \{ \delta[\hbar\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_i)] - \delta[\hbar\omega + (\varepsilon_j - \varepsilon_i)] \} \quad (94)$$

que é, formalmente, similar ao resultado encontrado para um conjunto de osciladores harmônicos (ver eq. 69).

10.3.2 Absorção

Até agora deduzimos a função dielétrica para um sistema material, que obedece a mecânica quântica, de forma geral, sem precisar a natureza dos estados eletrônicos. Vamos aplicar agora para o sólido cristalino. Os estados i, j são descritos pelas funções de Bloch e podem ser representados na forma (uti-

lizando a nomenclatura de *kets*),

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}|i \rangle &= \langle \vec{r}|n, \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ \langle \vec{r}|j \rangle &= \langle \vec{r}|n', \vec{k}' \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \end{aligned} \quad (95)$$

Utilizando as propriedades de simetria da função de onda e seguindo o mesmo procedimento que utilizamos quando calculamos o fator de forma do espalhamento por raios X, vamos calcular a integral na célula unitária e somar sobre todas as células. No entanto, em vez de calcularmos o elemento de matriz $|x_{ij}|$ vamos calcular o elemento de matriz $p_{ij} = im\omega x_{ij}$, que é mais usual.:

$$\langle n, \vec{k} | \vec{p} | n', \vec{k}' \rangle = \langle u_{n\vec{k}} | \vec{p} | u_{n'\vec{k}'} \rangle = \frac{1}{V} \sum_l e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_l} \quad (96)$$

A somatória só tem valores não-nulos quando $\vec{k} = \vec{k}'$. Reencontramos a conservação do *quasi*-momento dos elétrons, consequência da periodicidade da rede. Devemos lembrar que esse resultado é válido na medida que consideramos o comprimento de onda da luz muito maior que as dimensões da célula unitária, o que é aceitável para energias até na região do ultra-violeta. Esse resultado é fundamental e estabelece que **as transições ópticas no cristal são verticais**. Isso significa que os estados eletrônicos ocupados podem ter o elétron excitado para um estado de banda vazia com o mesmo vetor de onda \vec{k} (primeiro termo em delta de Dirac na eq. 94). Por outro lado, um elétron excitado na banda de condução pode emitir um fóton e “retornar” à banda de valência se ele se encontrar em um estado com o mesmo valor \vec{k} para o qual tenha um estado vazio na banda de valência. Discutiremos mais adiante as implicações dessa condição na capacidade dos semicondutores emitirem luz. Utilizando esses resultados e a eq. 96 na eq. 94, temos, somando sobre todos os estados iniciais e somando sobre o spin,

$$\begin{aligned}
\epsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2 V} \sum_{n, n', \vec{k}} |\langle u_{n\vec{k}} | \vec{p} | u_{n'\vec{k}} \rangle|^2 \delta[\varepsilon_n(\vec{k}) - \varepsilon_{n'}(\vec{k}) - \hbar\omega] \\
&= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2 V} \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{n, n'} \int d\vec{k} |\langle u_{n\vec{k}} | \vec{p} | u_{n'\vec{k}} \rangle|^2 \delta[\varepsilon_n(\vec{k}) - \varepsilon_{n'}(\vec{k}) - \hbar\omega] \\
&= \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{n, n'} \int_{\hbar\omega = \varepsilon_{n'} - \varepsilon_n} dS_\omega \frac{|\langle u_{n\vec{k}} | \vec{p} | u_{n'\vec{k}} \rangle|^2}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} [\hbar\omega - (\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k}))] \right|} \quad (97)
\end{aligned}$$

Em geral, a parte periódica da função de Bloch tem uma fraca dependência com \vec{k} e podemos aproximar,

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{n, n'} |\langle u_{n\vec{k}} | \vec{p} | u_{n'\vec{k}} \rangle|^2 \int_{\hbar\omega = \varepsilon_{n'} - \varepsilon_n} \frac{dS_\omega}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} [\hbar\omega - (\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k}))] \right|}$$

onde,

$$D_{nn'}(\hbar\omega) = \int_{\hbar\omega = \varepsilon_{n'} - \varepsilon_n} \frac{dS_\omega}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} [\hbar\omega - (\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_n(\vec{k}))] \right|} \quad (98)$$

é a densidade de estados conjunta (*joint density of states*). O elemento de matriz envolvendo a parte periódica das funções de Bloch é responsável pelas regras de seleção, as quais podem ser inteiramente deduzidas a partir das propriedades de simetria das funções de Bloch, decorrentes das simetrias do grupo pontual do cristal. Se as bandas apresentam dispersões semelhantes elas vão apresentar singularidades de van Hove. Por exemplo, em torno do ponto Γ para estruturas tipo diamante (Si, Ge), podemos escrever as relações de dispersão na forma,

$$\epsilon_c = \epsilon_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}$$

$$\epsilon_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad (99)$$

e temos então,

$$\epsilon_c - \epsilon_v = \epsilon_g + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \right) k^2 = \epsilon_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (100)$$

onde $\mu = (1/m_c + 1/m_v)^{-1}$ é a massa reduzida entre o estado do elétron de valência e o estado do elétron de condução. Em torno do ponto Γ a densidade de estados conjunta mostra uma singularidade de van Hove do tipo M_0 , isto é, $D = (\hbar\omega - \epsilon_g - \hbar^2 k^2 / 2\mu)^{1/2}$. Esse resultado representa o limiar de absorção para os sistemas com gap direto, isto é, quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução encontram-se no mesmo ponto do espaço- \vec{k} , no caso, o ponto Γ . A figura 8 mostra o limiar de absorção para o *InSb*, semiconductor tipo blenda-de-zinco, que apresenta gap direto e, portanto, é descrito pelo modelo simples discutido acima. Os resultados experimentais (pontos) comparados com a teoria (tracejado) descrita aqui mostra boa concordância para energias próximas do gap, divergindo para energias maiores. Essa discrepância tem origem na dependência do elemento de matriz $\langle u_{c\vec{k}} | \vec{p} | u_{v\vec{k}} \rangle$ com \vec{k} , o que foi desprezado no cálculo.

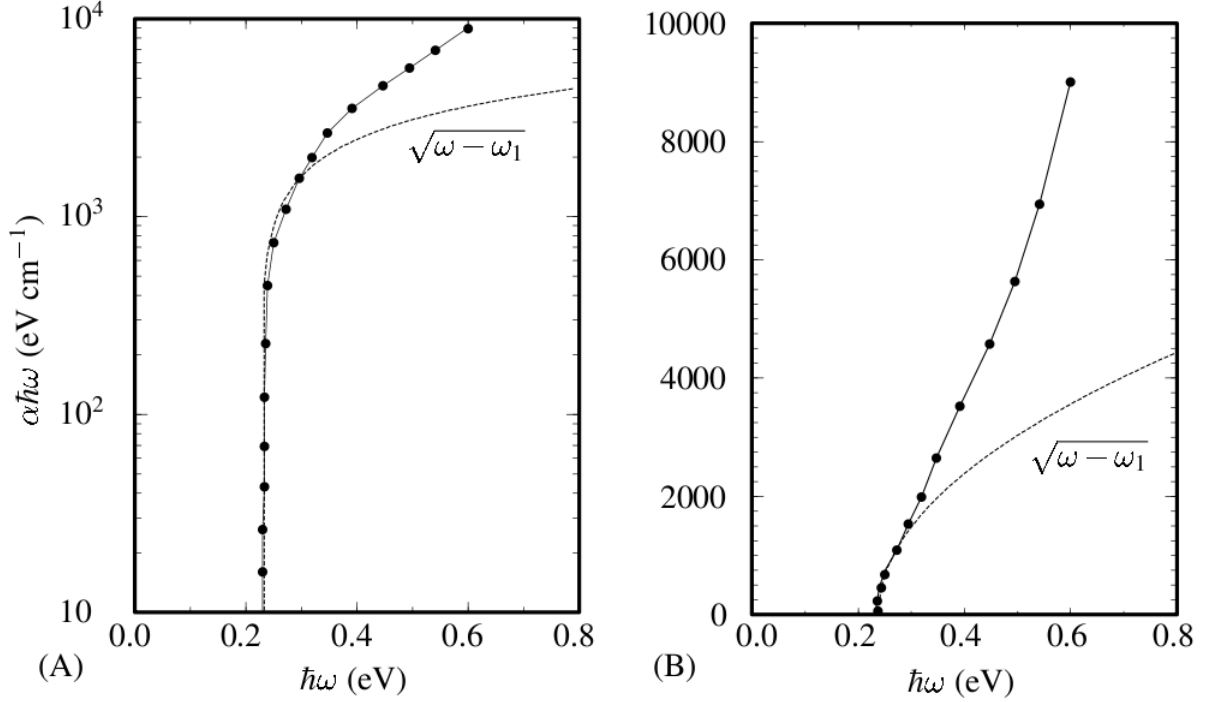


Figure 8: Absorção α em função de $\hbar\omega$ medida experimentalmente (pontos) e calculado teoricamente (tracejado) para o *InSb*. Experimentos realizados a 5 K por Goebli e Fan e relatados por Johnson (1967). (Extraído do Marder, ref. 1).

A figura 9 mostra a parte imaginária da função dielétrica, $\epsilon_2(\omega)$, para o Ge para considerável parte do espectro óptico, incluindo os pontos de simetria Γ, X, L . Note que uma forte contribuição tem origem nas transições ao longo da direção $\Lambda(111)$. Essa intensidade tem origem no paralelismo da dispersão da banda de condução e de valência ao longo dessa direção, mantendo a energia de transição quase constante em toda essa região do espaço- \vec{k} , levando a uma forte intensidade na absorção para essa energia (uma singularidade da densidade de estados conjunta e que não existe para a densidade de estados da banda de valência ou da banda de condução isoladas).

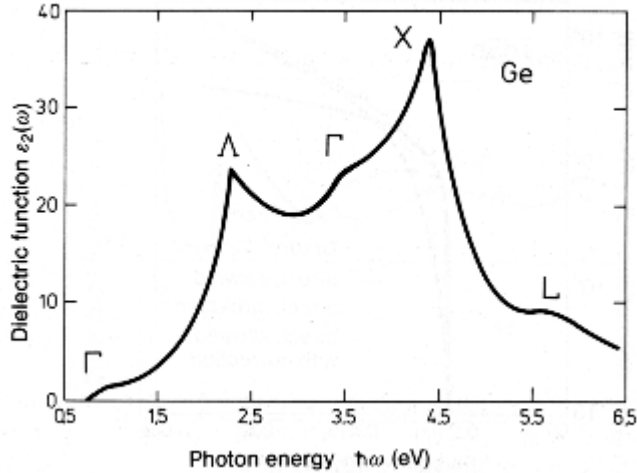


Figure 9: Espectro experimental de $\epsilon_2(\omega)$ para o Ge incluindo os pontos Γ, X, L . (Extraído do Ibach&Luth, ref. 3).

Transições indiretas Os semicondutores que estamos discutindo (Si, Ge, GaAs, InSb, etc) apresentam o máximo da banda de valência sempre no ponto Γ . No entanto, o mínimo da banda de condução varia. Embora o GaAs e o InSb apresentem gap direto, sabemos que o Si tem o mínimo da banda de condução próximo do ponto X enquanto que o Ge tem o mínimo da banda de condução no ponto L . Nesses casos, o limiar de absorção, isto é, a energia mais baixa para a qual pode ocorrer a absorção é uma transição *proibida*, isto é, não é permitida na aproximação que fizemos, uma vez que não conserva o vetor de onda \vec{k} . Essa situação pode ser contornada com a participação dos fônons na transição. Nesse caso, a conservação de energia se escreve na forma,

$$\hbar\omega = \epsilon_c - \epsilon_v \pm \hbar\omega_{fonon} \quad (101)$$

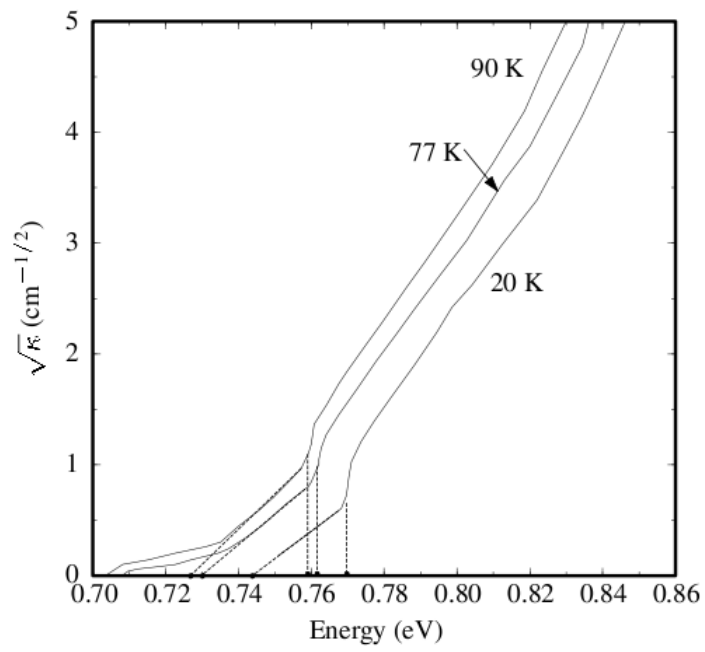
onde o sinal “+” (“-”) significa criação (aniquilação) de um fônon. Essas transições, no entanto, não podem ser processos de primeira ordem e só tem contribuição em segunda ordem, sendo naturalmente mais fraca. Para

calcular corretamente temos que incluir o termo de interação fônon-elétron no hamiltoniano. Obviamente, o limiar da absorção dependerá fortemente da temperatura, uma vez que tendo uma maior população de fônons, processos com absorção (aniquilação) de fônons - processos de mais baixa energia - são mais prováveis. Não demonstraremos aqui (ver Marder) mas a forma da dependência do coeficiente de extinção, κ , com a frequência da luz é do tipo

$$\kappa \propto (\hbar\omega \mp \hbar\omega_{fonon} - \varepsilon_g)^2 \int_0^1 dy \sqrt{y} \sqrt{1-y} \quad (102)$$

A figura 10 mostra o coeficiente de extinção em função de $\hbar\omega$ para o Ge para diferentes temperaturas. As linhas tracejadas mostram a previsão teórica quando há absorção de fônon (energia mais baixa) e emissão de fônon (energia mais alta). As discrepâncias com os resultados experimentais têm origem na interação coulombiana entre os elétrons (manifestando-se como *excitons*, ver parágrafo seguinte).

Excitons Até agora consideramos o modelo de elétron independente no cálculo das propriedades ópticas. No entanto, sabemos que na realidade a situação é mais complexa e os resultados que mostramos, com alguma concordância entre experimentos e teoria embora indiquem a validade da aproximação, eles só se verificam em alguns poucos casos (como o do InSb). Na prática, quando excitamos um elétron de um estado da banda de valência para um estado da banda de condução alteramos a distribuição eletrônica do sólido e isso deve afetar o estado excitado (estados finais) em relação ao estado fundamental (estados iniciais). A descrição correta é que o estado inicial é descrito por N elétrons na banda de valência e 0 elétrons na banda de condução e o estado final possui $N - 1$ elétrons na banda de valência e 1 elétron na banda de condução e esses estados devem ser descritos como estados de N elétrons, levando em consideração as interações coulombianas entre os elétrons. Essa situação é bastante complexa e exige um tratamento de muitos-corpos para uma descrição correta. No entanto, para semicondu-



Nas

Figure 10: Limiar de absorção do Ge. (Extraído do Marder, ref. 1).

tores não-dopados, é possível fazer uma aproximação bastante eficiente. Para isso, trabalhamos na descrição dos $N - 1$ elétrons na banda de valência como sendo 1 buraco na banda de buracos (banda de valência invertida). Podemos então mostrar que, na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (válida para valores pequenos de \vec{k} em torno de um ponto de simetria), o hamiltoniano do sistema excitado é,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \vec{\nabla}_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (103)$$

onde m_e e m_h são as massas efetivas do elétron na banda de condução e do buraco na banda (invertida) de valência, respectivamente, $\epsilon (= \epsilon_1(0))$ é a constante dielétrica estática. Esse é um problema de dois corpos que permite solução exata. Para isso, fazemos a transformada de coordenadas do centro-de-massa,

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h} \\ \vec{r} &= \vec{r}_e - \vec{r}_h \end{aligned} \quad (104)$$

e o hamiltoniano fica separável nas duas “partículas” (reduzida e centro-de-massa),

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M_{CM}} \vec{\nabla}_{CM}^2 \Psi_{CM}(\vec{R}) &= E_{CM} \Psi(\vec{R}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \phi(\vec{r}) &= E_x \phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (105)$$

onde $M_{CM} = m_e + m_h$ é a massa do centro-de-massa e μ é a massa reduzida, já introduzida. A função de onda total é $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{CM}(\vec{R})\phi(\vec{r})$. A solução para o centro-de-massa é simplesmente uma onda plana com o vetor de onda $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$. A solução para o movimento reduzido é de um

átomo de hidrogênio com parâmetros efetivos. A solução fica, então,

$$E_l(\vec{K}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 l^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_{CM}} = -\frac{(\mu/m)}{\epsilon^2 l^2} (13,6 \text{ eV}) + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_{CM}}, \quad l=1, \dots, \infty \quad (106)$$

e o “raio da órbita” é,

$$a = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu} = \frac{\epsilon}{(\mu/m)} (0,529 \text{ \AA}) \quad (107)$$

Para as transições diretas, isto é, sem a participação de fônons, o vetor do centro-de-massa deve ser zero por conservação do quasi-momento, $\vec{K}_{CM} = \vec{k}_e + \vec{k}_h = 0 \Rightarrow \vec{k}_e = -\vec{k}_h$, lembrando que $\vec{k}_h = -\vec{k}_v \Rightarrow \vec{k}_e = \vec{k}_v$, que é a condição que já havíamos encontrado para a transição óptica. Vamos considerar o caso do GaAs. A constante dielétrica estática é $\epsilon = 12,5$, a massa efetiva do elétron na banda de condução é $m_e = 0,067m$ e a massa efetiva do buraco na banda (invertida) de valência é $m_h = 0,45m$. A energia do estado fundamental, $1s$, do exciton, para o GaAs é $4,2 \text{ meV}$ e o raio de órbita é 130 \AA (ref. 5). O valor do raio da órbita indica que a aproximação para pequenos valores de \vec{k} (aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ou aproximação da massa efetiva) é válida uma vez que o estado excitônico é construído por funções de Bloch com vetores não maiores que da ordem de 10^{-2} \AA^{-1} , que é aproximadamente $1/100$ da zona de Brillouin.

A figura 11 mostra esquematicamente a transformação de uma representação de bandas de um elétron para uma representação de bandas de exciton. A figura 12 mostra esquematicamente a forma do coeficiente de absorção, dominado pelo efeito excitônico. Não vamos discutir aqui a modificação da forma do coeficiente de absorção devido ao exciton, o qual exige um tratamento mais aprofundado, vamos apenas salientar que apenas os estados tipo- s são opticamente ativos (que são os estados representados na figura 12) e enfatizar que os estados do contínuo, não-ligados, também tem a forma de sua absorção modificada pelos estados excitônicos. Na figura

13 mostramos a absorção para o GaAs para várias temperaturas. Observamos para baixas temperaturas nitidamente a existência de uma absorção de um estado ligado, embora não seja possível distinguir os diversos estados excitônicos opticamente ativos (resultados mais recentes, a baixas temperaturas e amostras de alta qualidade, permitem distinguir esses estados; em sistemas onde os elétrons comportam-se como tendo baixa dimensionalidade, como o (Ga,Al)As-GaAs-(Ga,Al)As, apresentam uma grande complexidade de estados excitônicos). Para temperaturas mais altas, o estado excitônico torna-se mais difuso e praticamente não é mais evidenciado à temperatura ambiente. Isso é de se esperar uma vez que a energia de ligação do exciton no GaAs é de 4,2 meV e a energia térmica à temperatura ambiente é de 25 meV, dissociando os excitons.

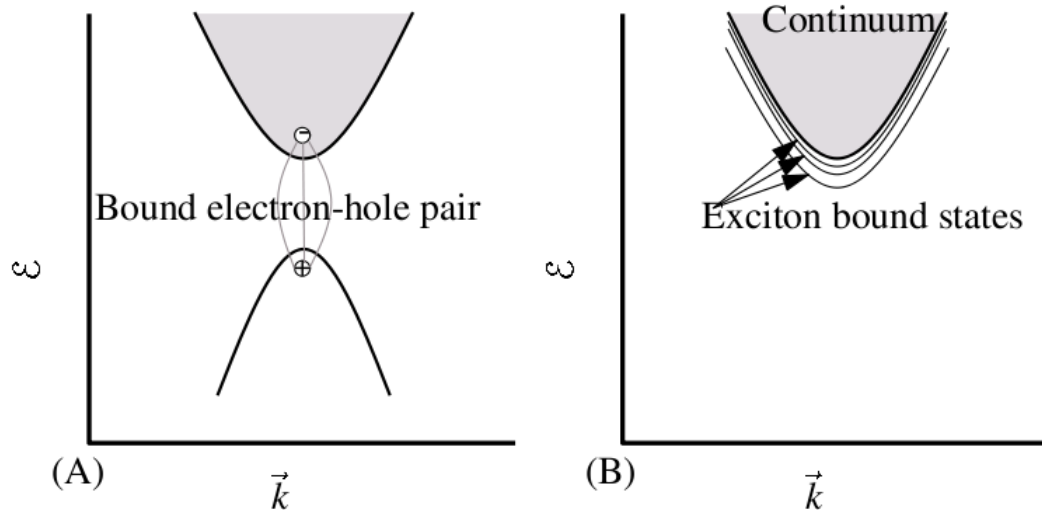
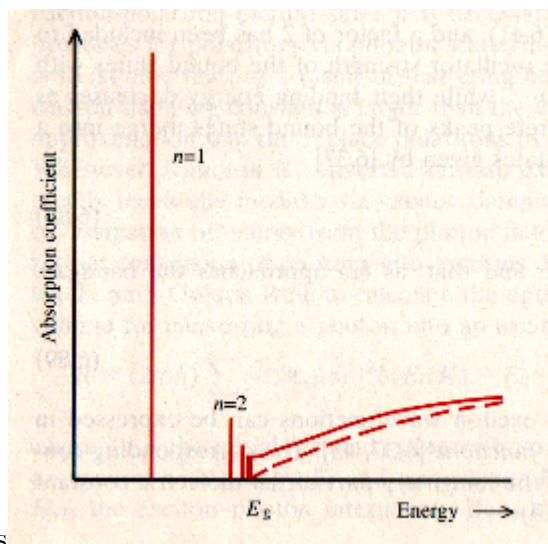


Figure 11: Representação esquemática das bandas de um elétron para semicondutores tipo blenda-de-zinco com gap direto e a banda de exciton. (Extraído do Marder, ref. 1).



Nas

Figure 12: Representação esquemática do espectro de absorção para o GaAs levando em conta os estados excitônicos. (Extraído do Yu&Cardona, ref. 2).

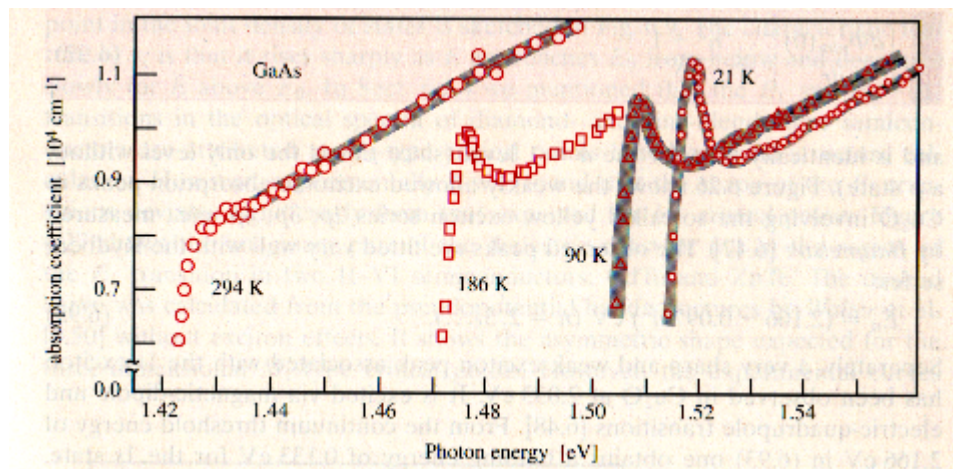


Figure 13: Espectro experimental de absorção do GaAs para diferentes temperaturas. (Extraído do Yu&Cardona, ref. 2).

10.3.3 Luminescência

Vamos apenas discutir qualitativamente o problema da luminescência, isto é, quando o semicondutor encontra-se no estado excitado e evolui para o estado fundamental emitindo a energia em excesso sob a forma de ondas eletromagnéticas. Esse problema é de grande importância uma vez que essa propriedade - luminescência - é responsável pelas aplicações em opto-eletrônica. Sob o ponto de vista fundamental, da transição óptica, poderíamos ficar tentados a dizer que o problema é o inverso da absorção. Realmente, do ponto de vista da transição entre os estados, os elementos de matriz envolvidos são similares. Na verdade, estaríamos utilizando o outro termo da eq. 94 não utilizado no cálculo da absorção. No entanto, existe um aspecto fundamental que utilizamos até aqui de forma *en passant*, sem fazer a devida ressalva. Para que a transição ocorra, o estado inicial tem que estar preenchido e o estado final vazio. Como discutimos a absorção, partimos de uma situação onde a banda de valência está totalmente cheia e a de condução vazia, ou seja, cristal semicondutor ideal a $T=0$ K. A situação da luminescência é inversa uma vez que poucos estados de condução estarão preenchidos, os quais, no modelo do elétron não-interagente que estamos utilizando, tornam-se os estados iniciais. O mesmo, ao inverso, acontece na banda de valência, em relação aos estados vazios. Ou seja, a luminescência depende fundamentalmente da história da excitação do cristal. Para isso, é fundamental conhecermos os tempos de relaxação envolvidos. De forma muito simplificada, o tempo de recombinação entre o elétron e o buraco é da ordem de *ns*. O tempo envolvido de relaxação dos elétrons na banda de condução para emissão de fônons é da ordem de *ps* e, portanto, muito mais rápidos. Além disso, interações elétron-elétron são bastante rápidas, embora elásticas, e permitem uma rápida redistribuição da ocupação local dos elétrons. Vamos fazer uma rápida descrição qualitativa do que ocorre nos semicondutores que estamos discutindo, começando pelo GaAs. Vamos supor que um laser pulsado excita um certo número de elétrons para a banda de condução, ocupando estados em torno de um certo vetor

de onda \vec{k} , o mesmo acontecendo para os buracos (i.e., em torno do mesmo vetor de onda - conservação do quasi-momento). Temos então um gás de elétrons na banda de condução e um gás de buracos na banda de valência fora do equilíbrio. Rapidamente, por meio de interação elétron-elétron, em uma escala temporal sub-*ps*, o gás de elétrons (buracos) entra em equilíbrio local, mas ainda nos estados em torno de \vec{k} . A seguir, em tempos na escala de *ps*, os elétrons (buracos) interagem com a rede, emitindo fônons, inicialmente fônons ópticos (conservação de energia permitindo) e depois fônons acústicos, e relaxam para o mínimo (máximo) da banda de condução (valência). Somente então, em semicondutores de gap direto, o par elétron-buraco se recombina emitindo fótons. Na verdade, o estado fundamental é o exciton e a recombinação se dá via estados excitônicos. Resumindo, a absorção mapeia todos estados - a densidade de estados conjunta - enquanto que a luminescência reflete os estados fundamentais, mas cuja intensidade depende da história da excitação e relaxação.

No caso de gap indireto, a situação é completamente outra. Para os semicondutores em questão (Si, Ge, GaP, AlAs, entre outros), os buracos relaxarão para o ponto Γ enquanto que os elétrons relaxarão para os respectivos mínimos, fora do centro de zona de Brillouin. Conseqüentemente, a recombinação só pode ocorrer assistida por emissão ou absorção de fônons. No entanto, esse é um processo de segunda ordem e de baixa probabilidade de ocorrer. O que acontece na prática é que a maior parte da energia de excitação termina por relaxar para a rede, por emissão de fônons ópticos, e o semiconductor não luminesce. Essa é a razão pela qual o Si, de excelente resultados práticos na eletrônica, não serve para aplicações ópticas e optoeletrônicas. Encontrar mecanismos - em geral associados a quebra de simetria do cristal - que permitam aumentar a probabilidade de ocorrer emissão no Si tem sido um dos temas de pesquisa bastante investigado há muito tempo, sem sucesso significativo.

10.4 Propriedades Ópticas de Metais

O problema das propriedades nos metais pode ser muito complicado e em geral envolve eétons livres na banda de condução e também transições interbandas. Vamos inicialmente analisar os efeitos devido aos elétons livres.

10.4.1 Modelo de Drude

O modelo mais simples para os metais é o modelo de Drude, que equivale ao modelo de Lorentz das transições interbandas. O problema consiste em resolver o mesmo caso mencionado exceto que agora não temos a força restauradora, que prende o elétron. A equação clássica se escreve,

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} = -e\vec{E}_{loc} \quad (108)$$

Vamos lembrar a relação entre a constante de amortecimento com a condutividade, no caso clássico. Para um fluxo estacionário, temos,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} &= 0 \\ \Rightarrow \vec{j} &= -en \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{e^2 n \vec{E}_{loc}}{m\gamma} = \sigma \vec{E}_{loc} \end{aligned} \quad (109)$$

de onde temos,

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m\gamma} \quad (110)$$

e a equação dinâmica de Drude se escreve,

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + \frac{e^2 n}{\sigma} \frac{d\vec{r}}{dt} = -e\vec{E}_{loc} \quad (111)$$

A transformada de Fourier desta equação é,

$$\left[-m\omega^2 - \frac{ine^2\omega}{\sigma(\omega)} \right] \vec{r}(\omega) = -e\vec{E}(\omega) \quad (112)$$

e na aproximação da resposta linear,

$$\vec{P}(\omega) = -en\vec{r}(\omega) \quad (113)$$

e temos,

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_p^2/4\pi\sigma(\omega)} \quad (114)$$

ou,

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} e \quad (115)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (116)$$

onde,

$$\gamma = \frac{\omega_p^2}{4\pi\sigma(\omega)} \quad (117)$$

Esse é o resultado do modelo de Lorentz para $\omega_{ji} \rightarrow 0$.

Se considerarmos o amortecimento como sendo pequeno, então,

$$\epsilon_1(\omega) \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = n^2 - k^2 \quad (118)$$

$$\epsilon_2(\omega) \cong \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega^3} = 2nk \quad (119)$$

Vamos analisar duas situações:

a) $\omega \leq \omega_p$, temos $\epsilon_1 < 0 \Rightarrow k > n$, e então,

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \longrightarrow_{\omega \ll \omega_p} \sim 1 \text{ (reflexão total)}$$

b) $\omega > \omega_p$, onde temos $\epsilon_1 > 0 \Rightarrow n > k$, e,

$$R \sim_{\omega \gg \omega_p} 0 \text{ (transmissão total)}$$

onde as perdas devido a absorção foram praticamente desprezadas (a absorção é forte na região $0 \leq \hbar\omega \leq \hbar\gamma$).

Esse modelo simples (Drude) nos dá uma ideia das propriedades fundamentais dos metais que é a sua alta refletividade. A figura 14 mostra os valores de ϵ_1 e ϵ em função da frequência e a fig. 15 mostra os respectivos valores de n e k para um sistema com $4\pi e^2 n/m = \omega_p^2 = 30eV^2$ e $\hbar\gamma = 0,02eV$. Finalmente, na fig. 16 apresentamos o valor da refletividade, R , para o mesmo sistema e na mesma região de frequências. Na figura 17 mostramos a refletividade do *Al* comparada com o cálculo teórico.

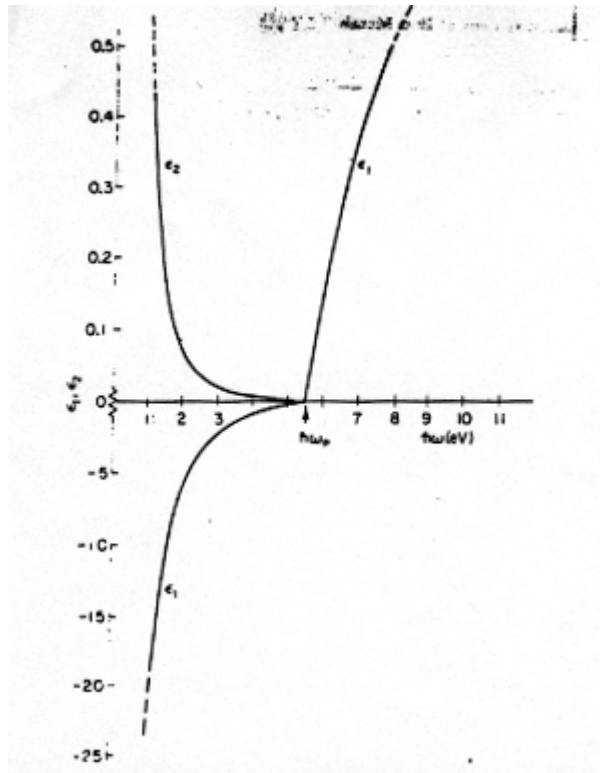


Figure 14: Dependência espectral de ϵ_1 e ϵ_2 para um metal de elétrons livres considerando os seguintes parâmetros: $4\pi e^2 n/m = \omega_p^2 = 30 \text{ eV}^2$ e $\hbar\gamma = 0,02 \text{ eV}$. (Extraído do Wooten, ref. 4).

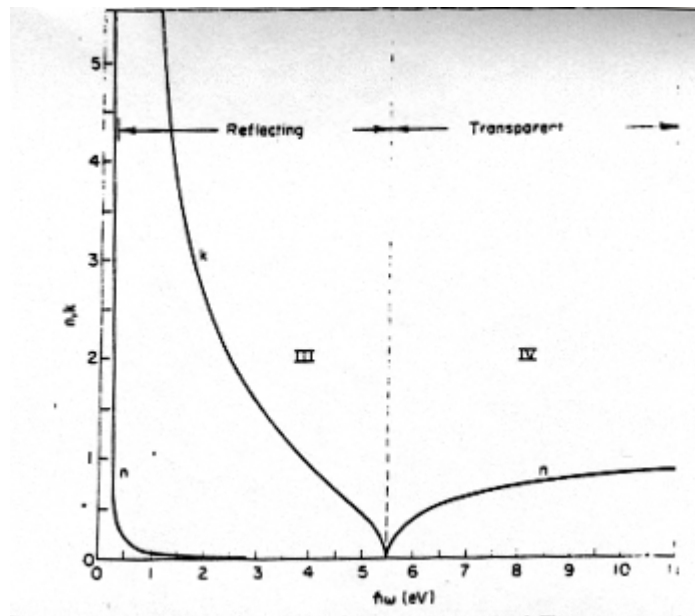


Figure 15: Dependência espectral de n e k para o mesmo sistema da fig. 14. (Extraído do Wooten, ref. 4).

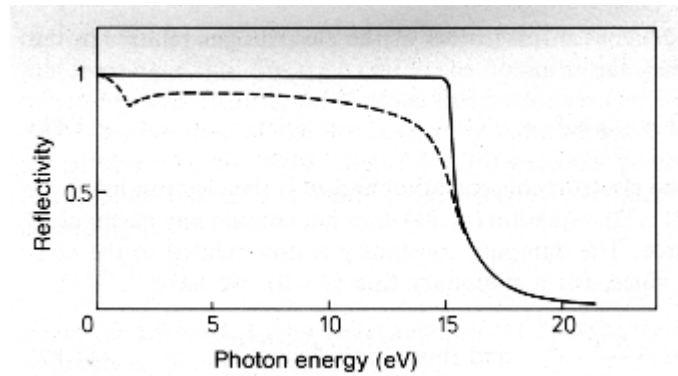


Figure 17: Refletividade para o *Al* (tracejado) comparado com o cálculo teórico (linha cheia). Transição interbanda marca a queda de refletividade em 1,5 eV. (Extraído do Ibach&Luth, ref. 3).

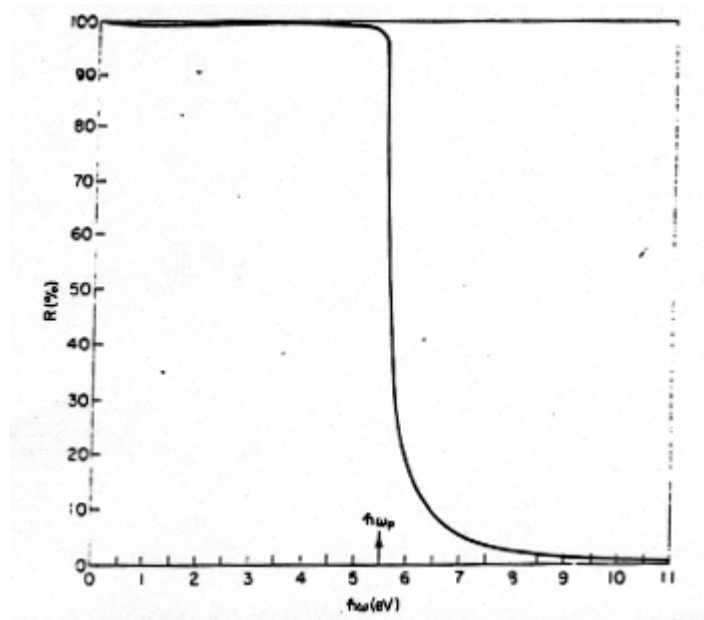


Figure 16: Dependência espectral da refletividade para o mesmo sistema da fig. 14. (Extraído do Wooten, ref. 4).

Finalmente, convém discutir brevemente a situação dos semicondutores dopados. Nesse caso, se o semiconductor for dopado tipo-*n* (vale também

para dopagem tipo- p mas a análise é mais complexa devido a estrutura da banda de valência), há a formação de um gás de elétrons (de baixa densidade) na banda de condução. Como consequência, o sistema apresenta um comportamento tipo-metálico. Nesses casos a frequência de plasma é controlável, tanto pela temperatura quanto pela concentração de dopagem. Tipicamente, em semicondutores GaAs, ela apresenta valores na ordem do meV . A figura mostra o caso do In_2O_3 dopado com Sn . Vemos que, abaixo de uma certa frequência (acima de um comprimento de onda), a refletividade é quase total.

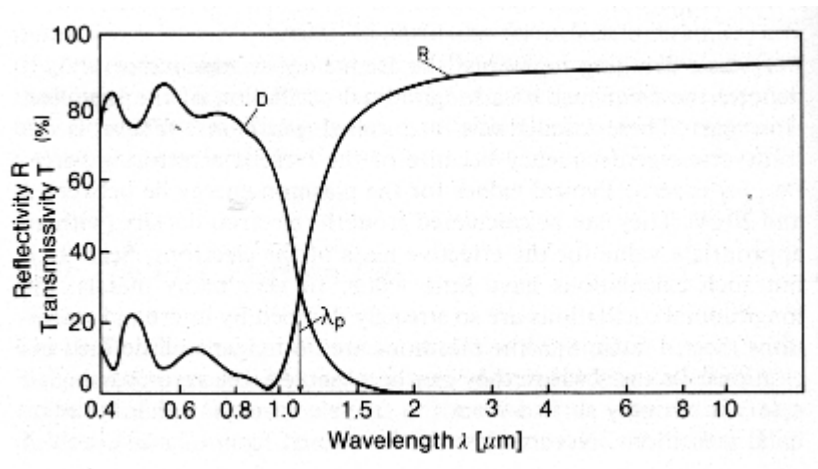


Figure 18: Refletividade e transmissividade do In_2O_3 dopado com Sn . (Extraído do Ibach&Luth, ref. 3).

10.4.2 Transições interbandas em metais

Metais também apresentam transições interbandas. Embora não haja razão *a priori* para que não ocorra absorção para energias muito pequenas, o limiar de absorção só começa em torno de $1 eV$. A descrição dessas transições é semelhante a que fizemos para os semicondutores e não iremos detalhar aqui. As transições, para metais alcalinos, por exemplo, ocorre com os elétrons da superfície de Fermi que são excitados para a banda seguinte, desocupada (ver esquematicamente a fig. 19 e a fig. 20 para resultados experimentais).

Para metais nobres, que possuem a banda- d completa, ocorre transição de elétrons da banda- d para a banda livre tipo- s . A figura 21 mostra resultados experimentais para o Cu, Au e Ag.

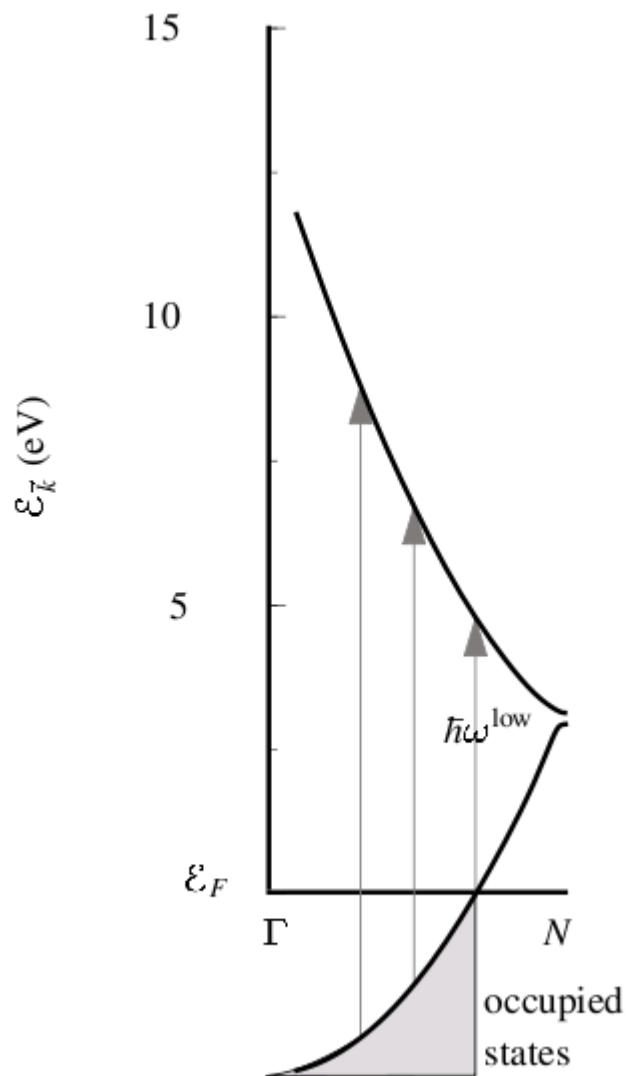
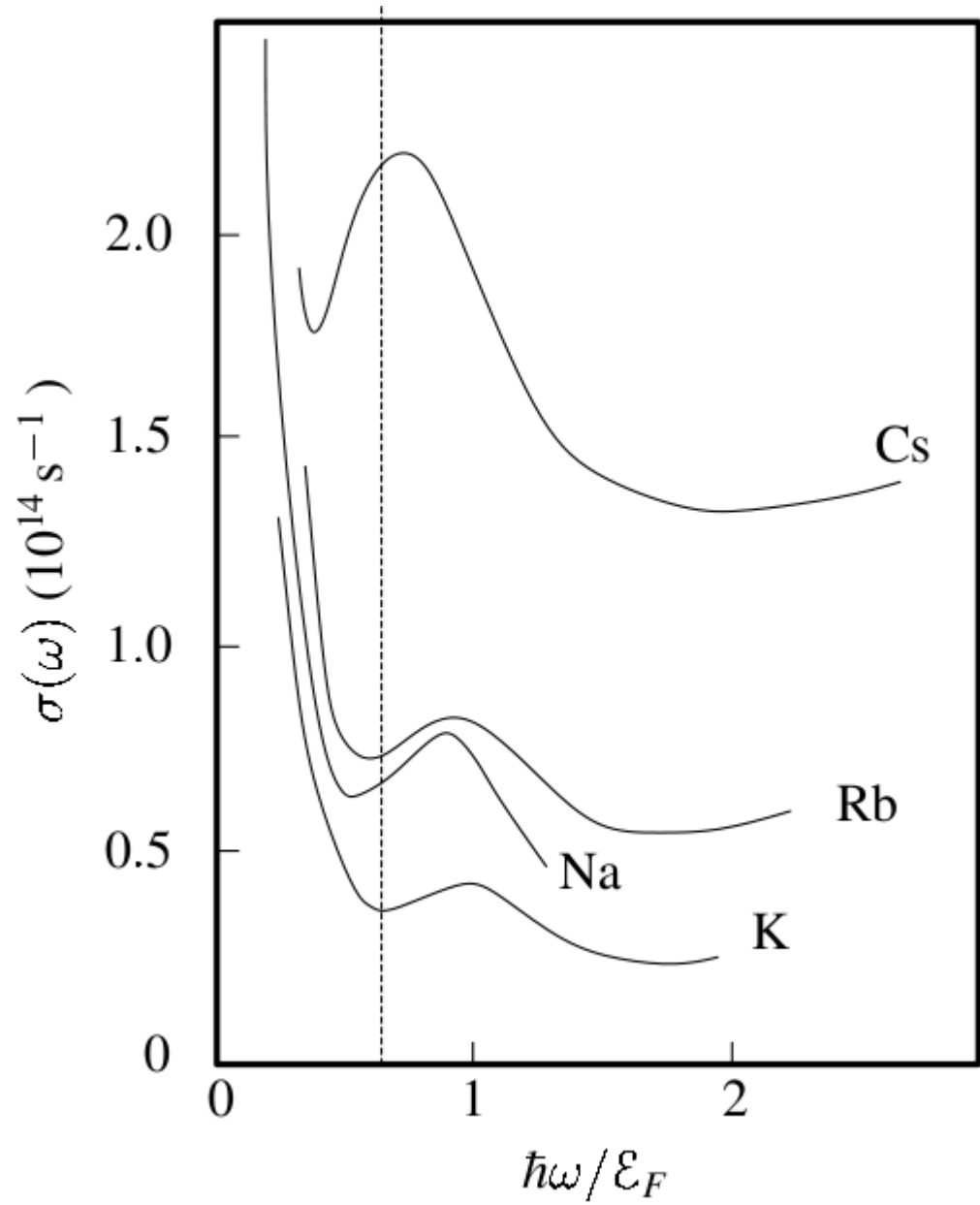


Figure 19: Esquema das transições interbandas para os metais alcalinos. (Extraído do Marder, ref. 1).



NasNas

Figure 20: Absorção óptica para os metais alcalinos. (Extraído do Marder, ref. 1).

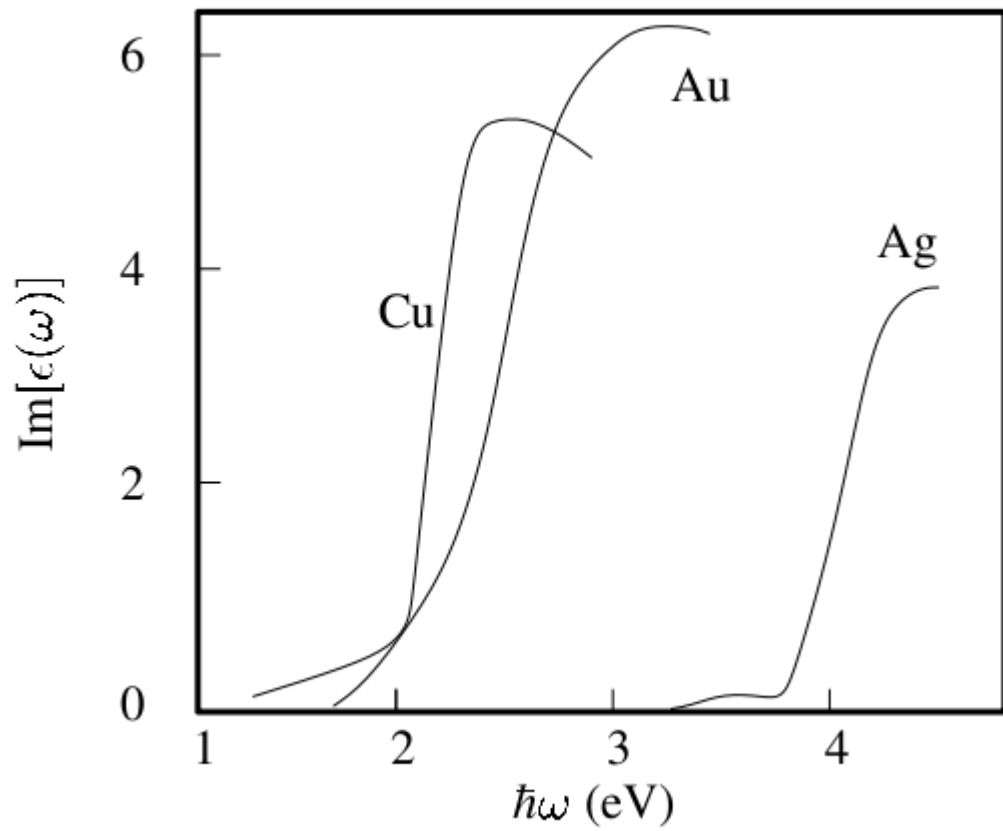


Figure 21: Parte imaginária da função dielétrica medida para metais nobres. (Extraído do Marder, ref. 1).

10.5 Espectroscopia de Fotoemissão

A fotoemissão é um dos métodos mais eficientes para medirmos a relação de dispersão dos sólidos. A ideia básica é simples e consiste em irradiar o sólido com fótons com energia relativamente alta, $\hbar\omega$. O esquema do experimento está na fig. 22. Isto pode extrair os elétrons de seus níveis levando-os até níveis do quase-contínuo, acima do vácuo. Se eles possuem energia cinética suficiente, eles podem vencer a função trabalho, ϕ , e escapar do cristal. Há dois caminhos que a excitação do elétron pode ocorrer. 1) O elétron pode ser excitado diretamente para um estado evanescente da superfície, podendo então escapar para fora do material (modelo de uma etapa) ou, 2) o elétron pode ser excitado para um estado do contínuo, propagar até a superfície, interagir com um estado de superfície e tunelar para fora do cristal (modelo em duas etapas). Os dois modelos estão representados esquematicamente na fig. 23.

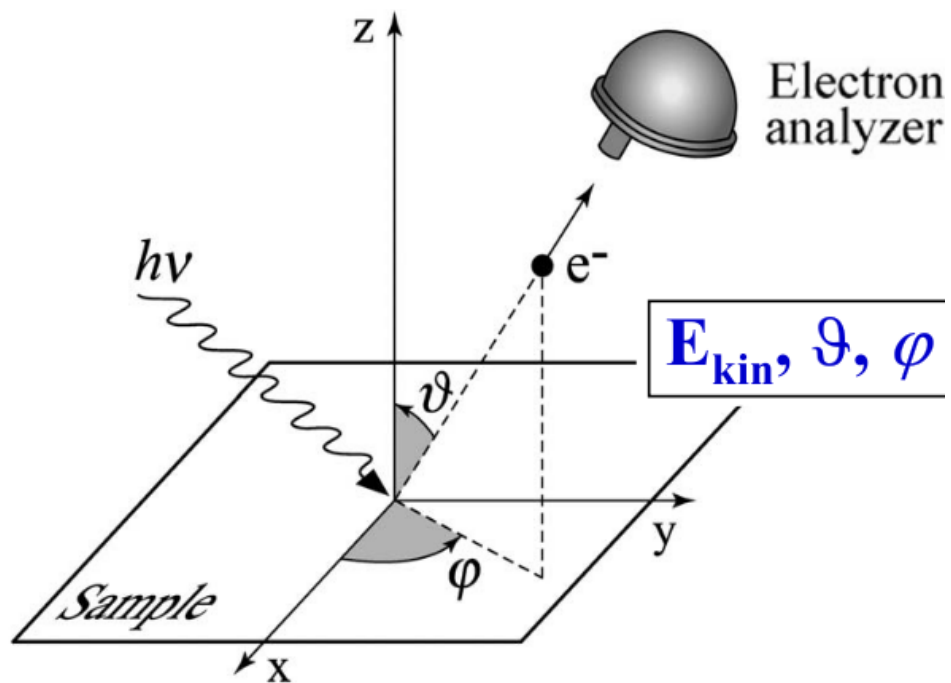
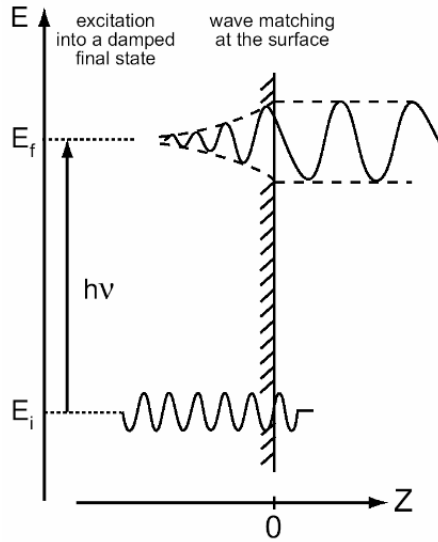


Figure 22: Esquema de um experimento de fotoemissão com resolução angular. (ref. 6)

One-step model



Three-step model

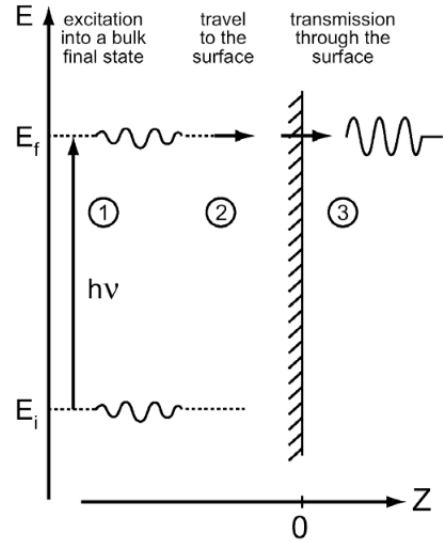


Figure 23: Esquema dos modelos de uma e duas etapas para o processo de fotoemissão. (ref. 6)

Definimos a função trabalho como sendo a energia entre o nível de Fermi e o nível do vácuo:

$$\phi = \varepsilon_{vacuo} - \varepsilon_F \quad (120)$$

Temos então a relação para a conservação de energia do processo,

$$\hbar\omega = \phi + \varepsilon_{cinetica} + \varepsilon_b \quad (121)$$

onde ε_b é a energia de ligação do elétron no cristal, ou seja,

$$\varepsilon_b = \varepsilon_F - \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (122)$$

e $\varepsilon_{cinetica}$ é a energia cinética do elétron extraído do cristal. Tudo que temos de fazer então é medir o espectro dos elétrons fotoexcitados em função de suas energias cinéticas o que nos dá a distribuição dos elétrons ligados. O

esquema da excitação do elétron está representado na fig. 24.

Juntamente com a imagem da densidade de estado dos estados ocupados é medido um fundo de emissão de elétrons. Estes são elétrons, chamados de *secundários*, que perderam parte da energia devido a colisões inelásticas que eles sofrem ao sair do sólido. Os elétrons estão fortemente associados ao sólido e, conseqüentemente apenas aqueles próximos da superfície são extraídos. Portanto, em geral, obtemos informações apenas para estados próximos da superfície. Variando a posição angular do detector temos acesso à dependência em \vec{k} dos estados. Se o experimento for preciso o suficiente é possível mapear a estrutura de bandas. Efeitos de muitos-corpos são também observáveis, tendo a precisão suficiente. Finalmente, a fotoemissão nos trás informações sobre os estados ocupados. Para obtermos informações sobre os estados vazios, temos que realizar a experiência inversa: injetamos elétrons e medimos os fótons emitidos. Os elétrons vão se localizar nos estados vazios (banda de condução, por exemplo) e emitir o fóton com a energia excedente. As figuras 25 e 26 mostram os resultados obtidos para os semicondutores Ge, Si e GaAs. Na figura 27 temos o resultado obtido para o sódio. Note a diferença entre o valor teórico calculado com função densidade (tracejado) e o resultado experimental (símbolos). Para reproduzir os resultados experimentais é necessário ir além da aproximação da função densidade (linha cheia).

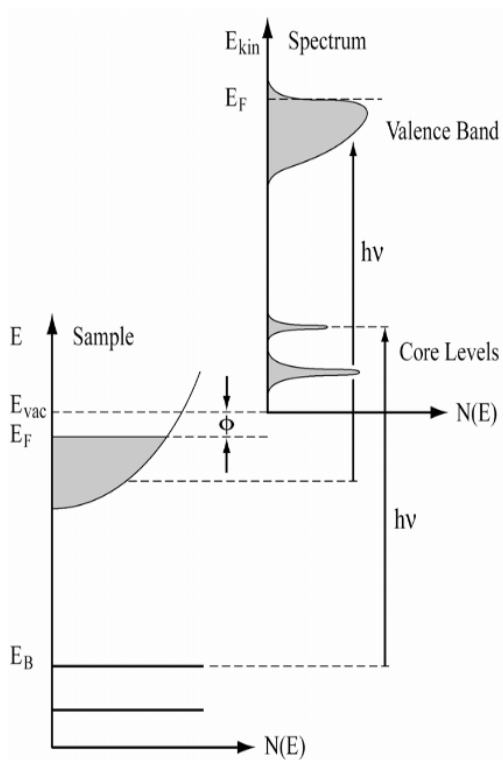


Figure 24: Representação esquemática da extração de um elétron da banda por fotoemissão. (ref. 6)

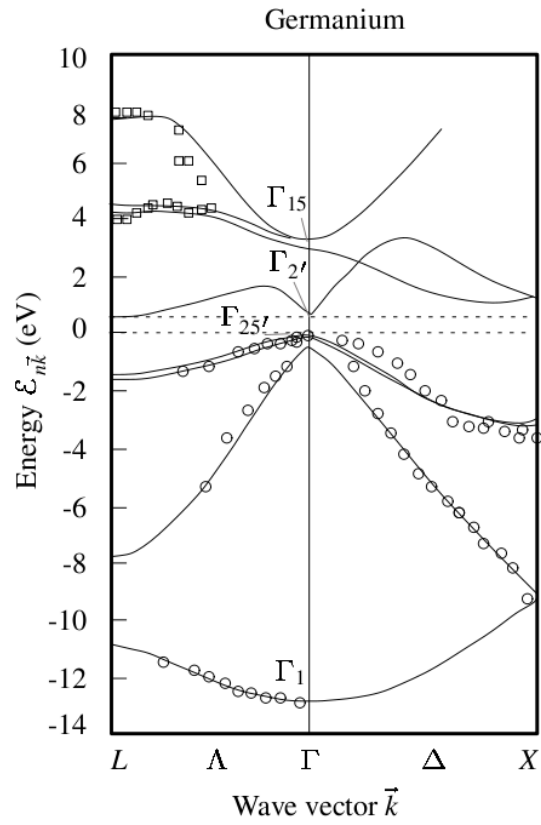


Figure 25: Banda de dispersão e resultados de fotoemissão para o Ge. (Extraído do Marder, ref. 1).

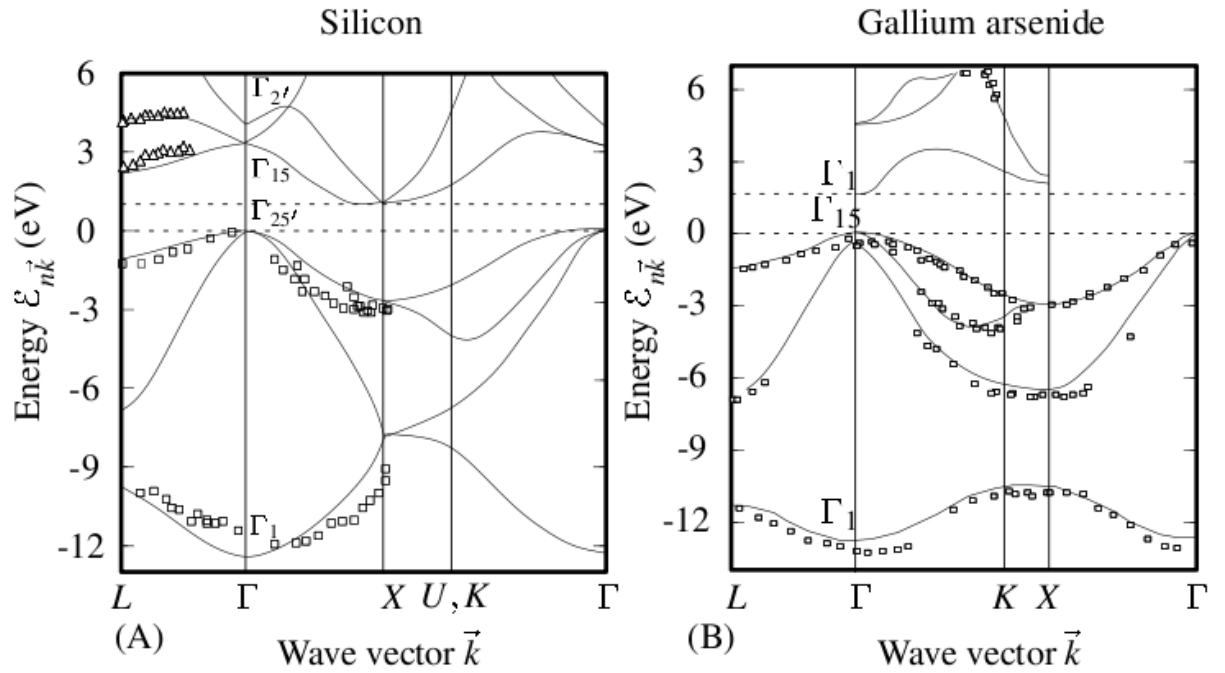


Figure 26: Banda de dispersão e resultados de fotoemissão para o Si e o GaAs. (Extraído do Marder, ref. 1).

Essa técnica tem se mostrado extremamente eficiente no estudo dos estados eletrônicos. Com o surgimento das novas fontes de luz síncrotron, que produzem feixes na região do ultra-violeta com altíssima luminosidade, tem sido possível obter grande precisão em energia (2-10 meV) e resolução angular (0,2 graus) (o que permite grande precisão na medida do momento linear). A figura mostra o esquema de uma linha de luz no SSRL (Stanford) para esse experimento, *Angle Resolved Photo-Emission Spectroscopy - ARPES*. No síncrotron brasileiro - LNLS - não há nenhuma linha de luz com essas características nem seria possível com os parâmetros do atual acelerador de elétrons. No entanto, a nova máquina que está em fase de projeto poderá contemplar esse tipo de experimento.

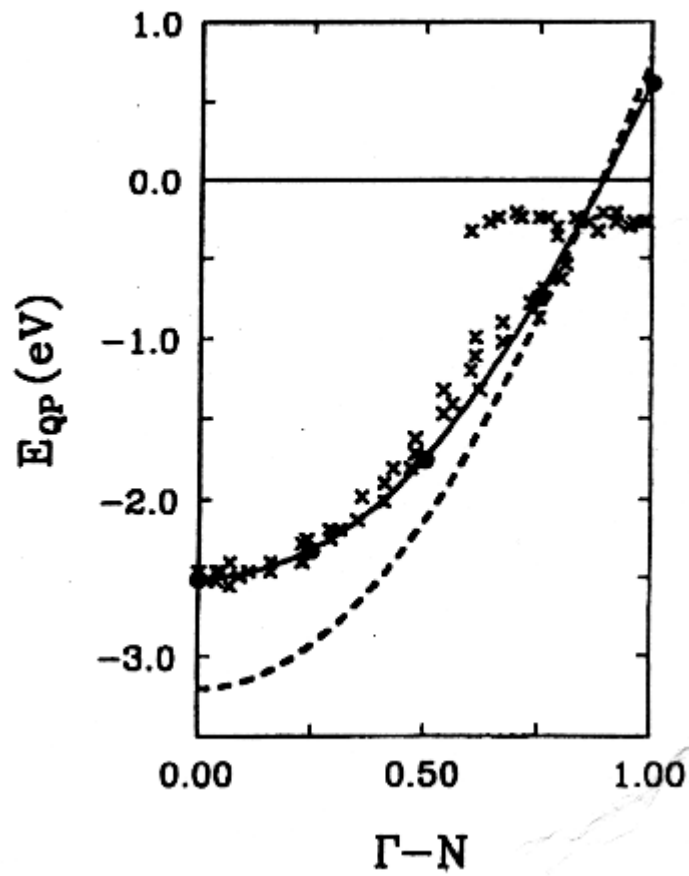


Figure 27: Dispersão de banda e resultados de fotoemissão para o sódio. A linha tracejada representa cálculo com o funcional de densidade e a linha cheia inclui efeitos de auto-energia. (ver F.J. Himpsel, Braz. J. Phys. **23**, 31 (1993)).

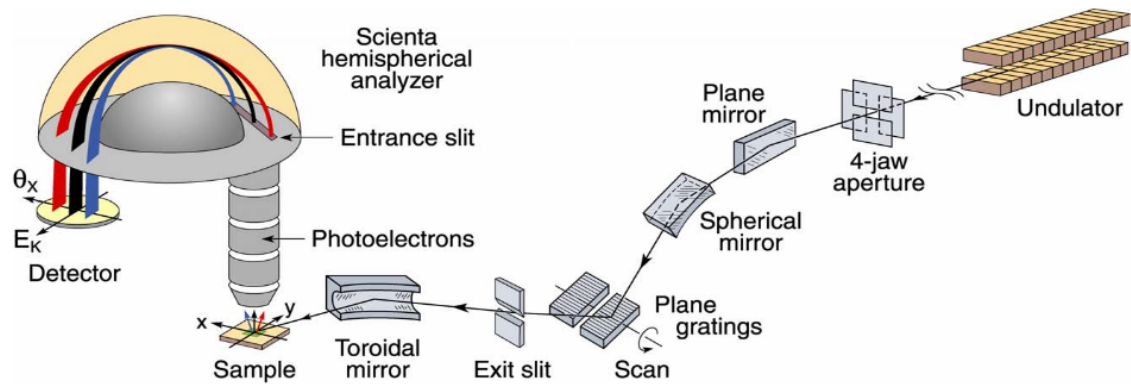


Figure 28: Esquema de linha de luz para experimentos de ARPES no SSRL-Stanford.

References

- [1] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [2] P.Y. Yu, M. Cardona, **Fundamentals of Semiconductors**, Springer, 1996.
- [3] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [4] F. Wooten, **Optical Properties of Solids**, Academic Press, 1972.
- [5] M. Fox, **Optical Properties of Solids**, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2001.
- [6] A. Damascelli, Z. Hussain, e Z.-X. Shen, *Reviews of Modern Physics*, **75**, 474 (2003).