

Transições interbandas em sólidos

Nós havíamos observado anteriormente, Eq. 13 parte 15, que a onda ^{eletromagnética} em um meio pode ser descrita sob a forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i\omega(\frac{nz}{c} - t)] \exp(-k\omega z) \quad (1)$$

Vimos também que a intensidade da onda eletromagnética que é transmitida através de um filme fino de material c (Eq. 23, parte 15):

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

O coeficiente de absorção é definido sob a forma

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} \quad (3)$$

e comparando com a Eq. 1, lembrando que $I \propto |E|^2$,

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega \epsilon_2}{nc} \quad (4)$$

Para analisarmos a absorção em sólidos é útil associá-la com a probabilidade de transição W_{nm} . Para isto nós utilizamos a definição do coeficiente de absorção, Eq. 3,

$$\alpha = \frac{\langle \text{potência dissipada por unidade de volume} \rangle}{\langle \text{fluxo de energia} \rangle} =$$

O Hamiltoniano na presença do campo eletromagnético total, externo mais induzido, pode ser escrito sob a forma

$$H = \sum_j \frac{1}{2m} [\vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j, t)]^2 + \sum_j V(\vec{r}_j) + H_{\text{Coul.}} + \sum_j e \phi_j(\vec{r}_j, t) = H_0 + H_1 \quad (6)$$

onde

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_j \vec{p}_j^2 + \sum_j V(\vec{r}_j) + H_{\text{Coul.}} \quad (7.a)$$

e

$$H_1 = -\frac{e}{2mc} \sum_j (\vec{p}_j \cdot \vec{A}_j + \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j) + \sum_j e \phi_j + \sum_j \frac{e^2}{2mc^2} A_j^2 \quad (7.b)$$

onde desprezamos os termos de segunda ordem em \vec{A} (aproximações lineares). A Eq. 7.b é exatamente equivalente à expressão

$$H_1 = -\sum_j e \vec{E}_j \cdot \vec{r}_j \quad (8)$$

Nós escolhemos a "gauge" de Coulomb, de forma que $\phi_j = 0$ e $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$. Temos então

$$H_1 = -\frac{e}{2mc} \sum_j (\vec{p}_j \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}_j) = -\frac{e}{mc} \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{A} \quad (9)$$

onde usamos

$$\vec{p} \cdot \vec{A} - \vec{A} \cdot \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (10)$$

A densidade de energia do campo e' (lembrando que na
gauche de Coulomb, $\vec{E} = \frac{i\omega}{c} \vec{A}$),

$$u = \frac{E_1}{4\pi} \langle E^2 \rangle = \frac{E_1}{4\pi} \frac{\omega^2}{c^2} \langle A^2 \rangle = \frac{n^2 \omega^2}{4\pi c^2} \langle A^2 \rangle \quad (11)$$

onde utilizamos o fato que a absorção e' é fraca e então $n \approx \sqrt{\epsilon_1}$.

O coeficiente de absorção e' , da Eq. 5,

$$\alpha = \frac{\hbar \omega W(\omega)}{[A^2 \omega^2 \langle A^2 \rangle / 4\pi c^2] (c/n)} = \frac{4\pi c \hbar W(\omega)}{\hbar \omega \langle A^2 \rangle} \quad (12)$$

Tudo que temos de fazer é calcular a probabilidade de transição, $W(\omega)$.
Para isto, utilizaremos o resultado conhecido da teoria de perturbações
dependente do tempo, a aproximação de Born:

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \quad (13)$$

Este resultado pode ser obtido utilizando o mesmo procedimento
que o anterior, lembrando-se que agora estamos lidando com estados do
contínuo de energia (e não mais estados discretos) e guardando
os termos em $e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}$ e desprezando os termos em $e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}$
uma vez que estamos interessados na absorção, portanto em
situações onde a frequência da onda eletromagnética está em
ressonância com estados do sistema.

O ^{vetor} potencial do campo pode ser escrito sob a forma (4)

$$\vec{A} = A \hat{a}_0 \{ \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] + \exp[-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] \} \quad (14)$$

e então

$$H^1 = -\frac{ie\hbar}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} = -\frac{ie\hbar A}{2mc} \{ \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] + \exp[-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] \} \hat{a}_0 \cdot \vec{\nabla} \quad (15)$$

Estamos interessados em absorção da banda de valência para a banda de condução. Podemos escrever as funções de onda sob a forma

$$\psi_v = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_v(\vec{k}, \vec{r}) \quad (16.a)$$

$$\psi_c = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_c(\vec{k}, \vec{r}) \quad (16.b)$$

O elemento de matriz e-

$$H^1 = \int \psi_c^* [H^1(\vec{r})] \psi_v d\vec{r} =$$

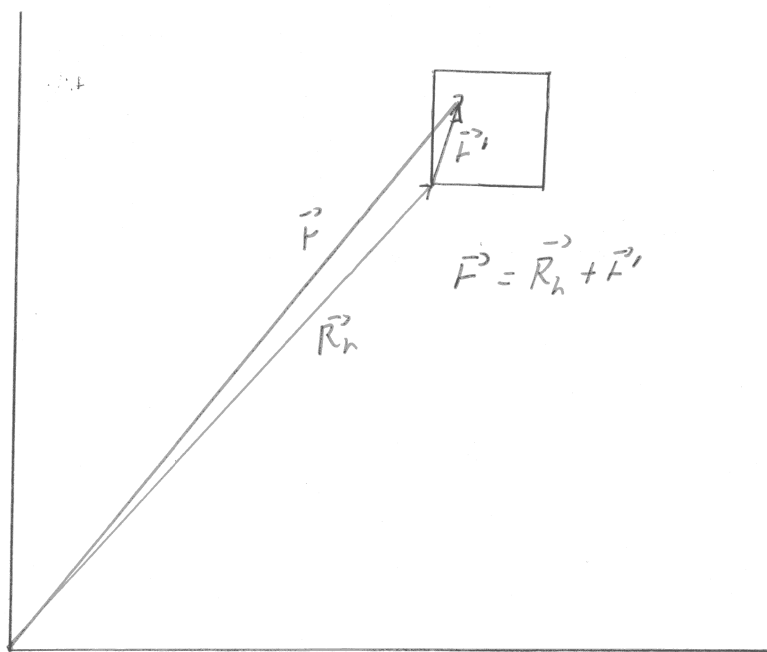
(só a absorção)

$$= \int \psi_c^* \left[-\frac{ie\hbar A}{mc} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \hat{a}_0 \cdot \vec{\nabla} \right] \psi_v d\vec{r} =$$

$$= -\frac{ie\hbar A}{mcV} \int u_c^*(\vec{r}, \vec{k}''') e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \hat{a}_0 \cdot \vec{\nabla} (e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} u_v(\vec{r}, \vec{k}'')) d\vec{r} =$$

$$= -\frac{ie\hbar A}{mcV} \int u_c^* (\hat{a}_0 \cdot \vec{\nabla} u_v + i u_v \hat{a}_0 \cdot \vec{k}'') e^{i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}''') \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (17)$$

Nos podemos simplificar a expressões acima utilizando a periodicidade das funções u_n e u_c :



$$\exp [i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{F}] = \exp [i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot (\vec{R}_n + \vec{F}')] \quad (18)$$

A Eq. 17 se escreve agora

$$\begin{aligned} H^1 &= \sum_n \int_{\text{cel.}} F(\vec{k}', \vec{k}'', \vec{q}, \vec{F}') \exp [i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{R}_n] d\vec{k}' = \\ &= \sum_n \exp [i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{R}_n] \int_{\text{cel.}} F(\vec{k}', \vec{k}'', \vec{q}, \vec{F}') d\vec{F}' \end{aligned} \quad (19)$$

A soma em $\exp [i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{R}_n]$ é aproximadamente zero exceto quando $\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'' = \vec{G}$. Como estamos trabalhando no esquema de zona reduzida, $\vec{G} = 0$. Então,

$$\vec{k}' + \vec{q} = \vec{k}'' \quad (20)$$

mas como já vimos, \vec{q} é uma pequena fração do vetor da

Temos então,

$$\sum_{\vec{R}_n} \exp[i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{R}_n] = N \quad (22)$$

e, escrevendo $v \equiv$ volume cel. unitária $= V/N$, e substituindo o resultado acima na Eq. 17, temos

$$H^1 = \frac{-iekA}{mcv} \int_{\text{cel.}} u_c^*(\vec{k}') [a_0 \cdot \vec{\nabla} u_v(\vec{k}'') + ia_0 \cdot \vec{k}' u_v(\vec{k}'')] d\vec{r} \quad (23)$$

O segundo termo da expressão acima se anula devido à ortogonalidade das funções de onda e de suas partes periódicas. Se o 1º termo se anula também, então temos de reconsiderar a aproximação $\vec{q} \approx 0$. Se o 1º termo não for nulo,

escrevemos

$$\vec{p} = -ik\vec{V} \quad (24)$$

temos o elemento de matriz do operador momento,

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{-ik}{v} \int_{\text{cel.}} u_c^* \vec{\nabla} u_v d\vec{r} \quad (25)$$

e então,

$$H^1 = \frac{-iekA}{mcv} \int u_c^* a_0 \cdot \vec{\nabla} u_v d\vec{r} = \frac{eA}{mc} a_0 \cdot \langle \vec{p} \rangle \quad (26)$$

e, substituindo na Eq. 13,

$$W(\omega) = 2\pi e^2 A^2 \int_{|\vec{k}'| < \omega/c} \int_{|\vec{k}''| < \omega/c} \langle \vec{p} \rangle \cdot \langle \vec{p} \rangle d\vec{k}' d\vec{k}'' \quad (27)$$

Reescrevendo $|\vec{p}\rangle = \vec{p}_{cv}$, somando sobre todos os estados iniciais e finais, no esquema de zona reduzida, incluindo o fator 2 devido ao spin, o coeficiente de absorção e^{-}

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi c k W(\omega)}{h \omega A^2} =$$

$$= \frac{4\pi c k}{h \omega A^2} \cdot \frac{2\pi e^2 A^2}{m^2 k^2 c^2} \sum_{v,c} \int_{z.B.} \frac{2 d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - h\omega] =$$

$$= \frac{8\pi^2 e^2}{h c m^2 \omega} \sum_{v,c} \int_{z.B.} \frac{2 d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - h\omega] \tag{28}$$

Reescrevendo em termos da parte imaginária da constante dielétrica

$$\alpha = \frac{\omega \epsilon_2}{h c}$$

$$\Rightarrow \epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{z.B.} \frac{2 d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - h\omega]$$

Caso simples: duas bandas parabólicas

Vamos considerar agora a absorção em um sistema de gap direto, bandas parabólicas ($k\omega \approx E_g$). Neste caso, podemos aproximar m_c e m_v como sendo quase constantes em \vec{k} . Temos então,

$$E_c(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \quad (29.a)$$

$$E_v(\vec{k}) = -E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_u} \quad (29.b)$$

e então, numa aproximação isotrópica,

$$\langle \alpha_0^1 \cdot \vec{p}_{cv} \rangle = \langle p_{cv}(k_x) + p_{cv}(k_y) + p_{cv}(k_z) \rangle = 3 \langle p_{cv} \rangle \quad (30)$$

e

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (31)$$

onde

$$\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1} \quad (32)$$

Na aproximação isotrópica,

$$d\vec{k} = 4\pi k^2 dk = \frac{4\pi}{\hbar^3} \mu [2\mu(E_k - E_g)]^{3/2} dE_k \quad (33)$$

e então,

$$\alpha_a(\omega) = \frac{16\pi^2 e^2}{\hbar^2 n^2} \frac{4\pi}{\hbar^3} \cdot \frac{3}{2} \langle p_{cv} \rangle^2 (2\mu)^{3/2} \int (E_k - E_g)^{3/2} \delta(E_k - \hbar\omega) dE_k =$$

Se $\langle \vec{p} \rangle_{cv} = 0$ então temos de "relaxar" a condição $\vec{q}_{\text{Luz}} \approx 0$ e considerá-lo explicitamente. Temos então,

$$E_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{z.B.}} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\langle c(\vec{k}+\vec{q}) | v(\vec{k}) \rangle|^2 (\vec{k}+\vec{q}) \cdot \vec{e}_0 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (35)$$

e, para as bandas parabólicas,

$$\alpha(\omega) = \frac{12e^2}{5 \hbar c m^3 \omega^2} |\langle c(\vec{k}+\vec{q}) | v(\vec{k}) \rangle|^2 (2m)^{5/2} (\hbar\omega - E_g)^{3/2} \quad (36)$$

Eqs. 34 e 36 foram calculadas utilizando a hipótese de que o vetor da luz não estava polarizado. Nas transições permitidas, Eq. 34, a polarização da luz entra diretamente no elemento de matriz da transição e pode ser utilizado para selecionar algumas transições via polarização da luz. Em um semicondutor tipo banda de zinco, a banda de valência é tipo-p e apresenta anisotropia no espaço k^3 . A polarização da luz nos fornece informações sobre estes estados.

(9)

Vamos considerar agora o caso mais geral e analisar os pontos críticos. Utilizando a propriedade da

funções δ ,

$$\delta[g(x)] = \sum_n \frac{1}{|g'(x_n)|} \delta(x - x_n); \quad [g(x_n) = 0, g'(x_n) \neq 0] \quad (37)$$

então,

$$\delta[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k}) - \hbar\omega] = \sum_n \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_n)}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})]|} \quad (38)$$

onde \vec{k}_n representa todos os valores de \vec{k} para os quais

$$\epsilon_c(\vec{k}_n) - \epsilon_v(\vec{k}_n) = \hbar\omega \quad (39)$$

Temos então,

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\hbar^2 e^2}{m^2 \omega^2} \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{\omega, c} \int_{\mathcal{B}} d\vec{k} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{vc}|^2 \frac{\sum_n \delta(\vec{k} - \vec{k}_n)}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{cv}(\vec{k})|} =$$

$$= \frac{2e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{vc}|^2 \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{cv}(\vec{k})|} \quad (40)$$

onde dS é o elemento de superfície ^{do espaço \vec{k}} para o qual

$$\epsilon_{cv}(\vec{k}) = \epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k}) = \hbar\omega \quad (41)$$

Se considerarmos uma região de \vec{k} pequena, onde podemos aproximar $|\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|$ como uma constante, então,

$$E_2(\omega) = \frac{2e^2}{4\pi^2 \omega^2} |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2 \int \frac{d\vec{s}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})|} = \frac{8\pi^2 e^2 |\vec{a}_0 \cdot \vec{p}_{cv}|^2}{m^2 \omega^2} J_{cv} \quad (42)$$

onde

$$J_{cv} = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{d\vec{s}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})|} ; (E_{cv}(\vec{k}) = \hbar\omega) \quad (43)$$

é a densidade de estados conjunta.

Singularidades na densidade de estados conjunta podem aparecer quando ~~uma~~ ^{as duas} das bandas tem singularidade em um ponto,

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_c(\vec{k}) = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_v(\vec{k}) = 0 \quad (44)$$

ou, mais geralmente,

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_c(\vec{k}) - \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_v(\vec{k}) = 0 \quad (45)$$

Neste último caso, basta que as bandas tenham a mesma (ou aproximadamente a mesma) curvatura.

Escrevendo na aproximação parabólica,

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left[\epsilon_x \frac{k_x^2}{\mu_x} + \epsilon_y \frac{k_y^2}{\mu_y} + \epsilon_z \frac{k_z^2}{\mu_z} \right] \quad (46)$$

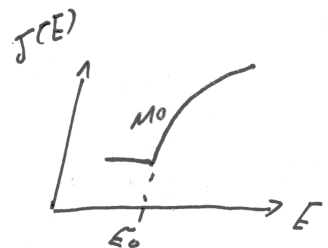
onde as massas reduzidas [$\mu_i^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$] foram definidas positivas. $\epsilon_i = \pm 1$. Estas singularidades, de van Hove, são classificadas pelo nº de sinais negativos nos ϵ_i 's:

- $M_0 \equiv$ todos positivos (máximo)
- $M_1 \equiv$ 1 negativo e 2 positivos (sela)
- $M_2 \equiv$ 2 negativos e 1 positivo (sela)
- $M_3 \equiv$ todos negativos (mínimo)

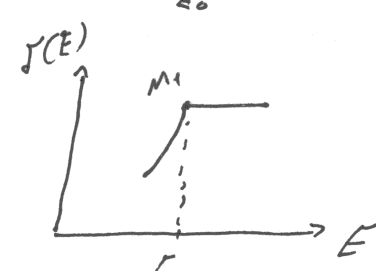
É fácil encontrar a forma analítica aproximada em torno destes pontos.

3D

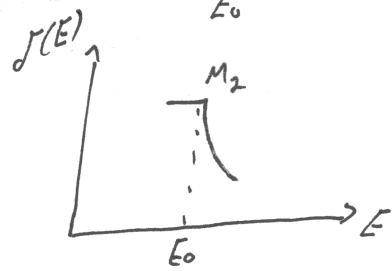
$$M_0 \quad J(E) = \begin{cases} B + O(E-E_0) & ; E < E_0 \\ B + A(E-E_0)^{1/2} + O(E-E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$



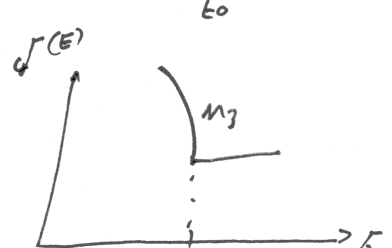
$$M_1 \quad J(E) = \begin{cases} B - A(E-E_0)^{1/2} + O(E-E_0) & ; E < E_0 \\ B + O(E-E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$



$$M_2 \quad J(E) = \begin{cases} B + O(E-E_0) & ; E < E_0 \\ B - A(E-E_0)^{1/2} + O(E-E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$



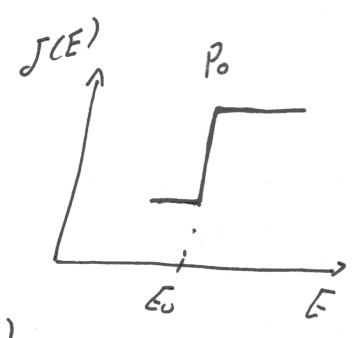
$$M_3 \quad J(E) = \begin{cases} B + A(E-E_0)^{1/2} + O(E-E_0) & ; E < E_0 \\ B + O(E-E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$



2D

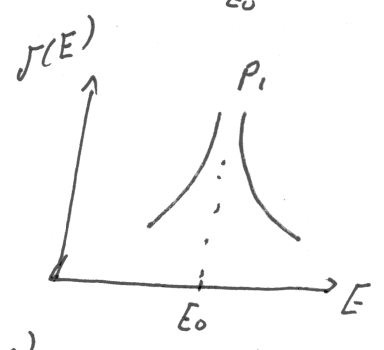
P_0

$$J(E) = \begin{cases} B + O(E - E_0) & ; E < E_0 \\ B + A + O(E - E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$



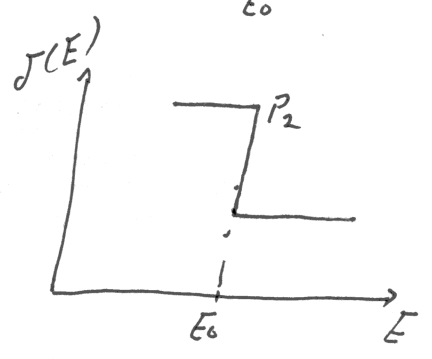
P_1

$$J(E) = B - \frac{A}{\pi} \ln \left| 1 - \frac{E}{E_0} \right| + O(E - E_0)$$



P_2

$$J(E) = \begin{cases} B + A + O(E - E_0) & ; E < E_0 \\ B + O(E - E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$

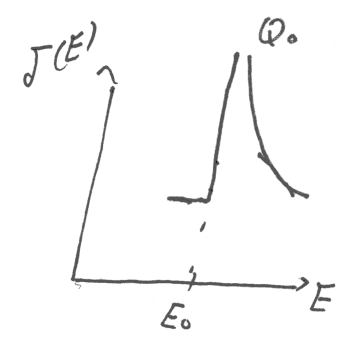


—o—

1D

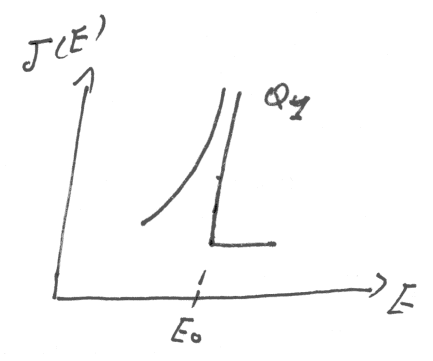
Q_0

$$J(E) = \begin{cases} B + O(E - E_0) & ; E < E_0 \\ B + A(E - E_0)^{-1/2} + O(E - E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$



Q_1

$$J(E) = \begin{cases} B + A(E - E_0)^{-1/2} + O(E - E_0) & ; E < E_0 \\ B + O(E - E_0) & ; E > E_0 \end{cases}$$



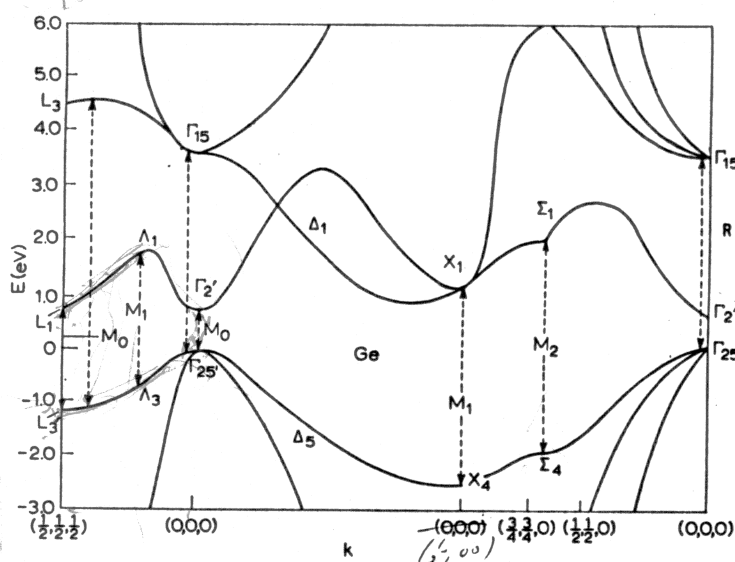


Fig. 2.15. Energy band structure of Ge. (After BRUST *et al.* [1962b].)

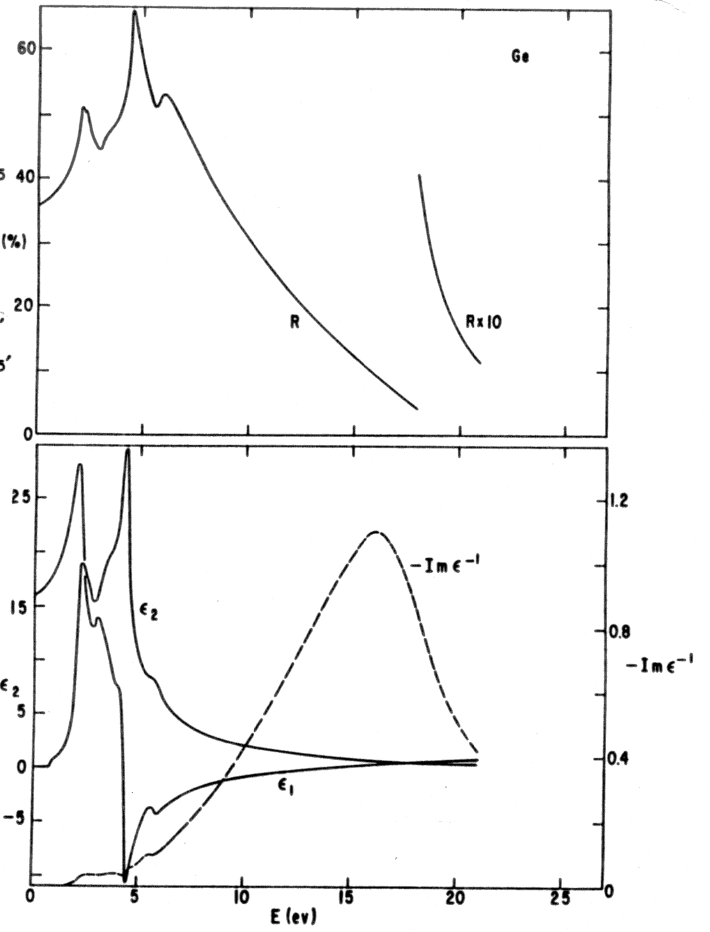
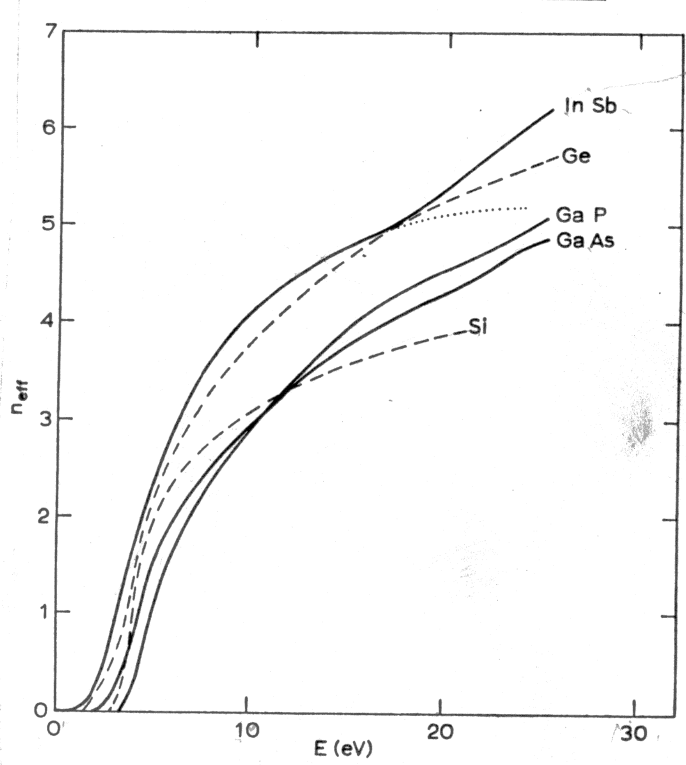


Fig. 5.7 Room-temperature reflectivity and optical constants of Ge. [From H. R. Phillip and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **129**, 1550 (1963).]



Effective number of valence electrons plotted against photon energy for some semiconductors. (After EHRENREICH and PHILIPP [1962].)

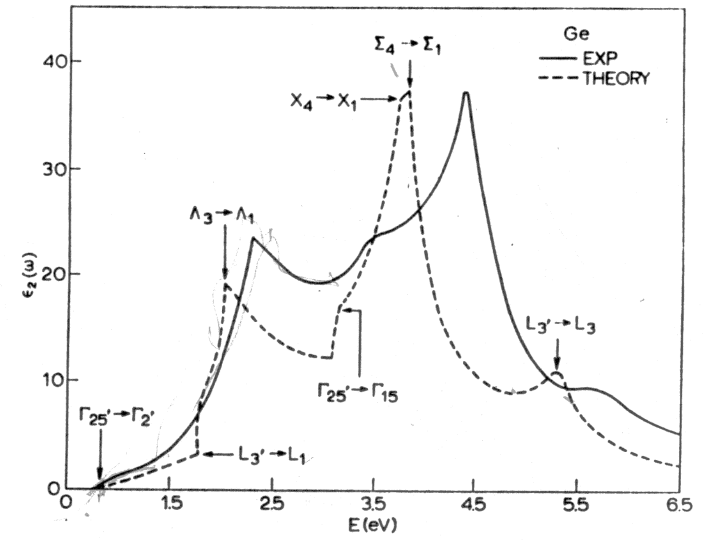


Fig. 2.16. Experimental (solid) and theoretical (dashed) ϵ_2 curves for Ge. (After BRUST *et al.* [1962b].)

D. Brust et al., Phys. Rev. Lett. 9, 94 (1962)

H. R. Phillip and H. Ehrenreich, Phys. Rev. 129, 1550 (1963).

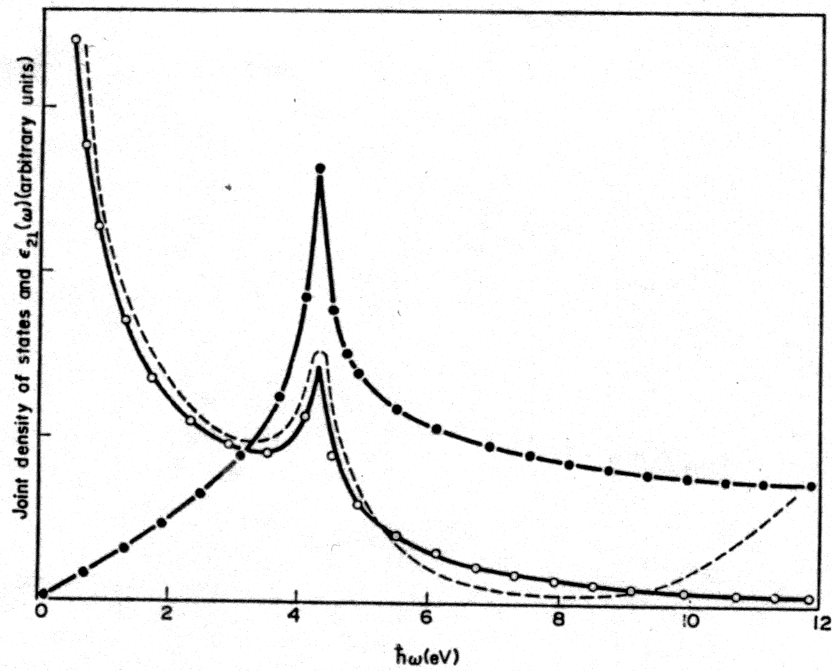


FIG. 5-3. Joint density of states (solid circles) and imaginary part of the dielectric constant (open circles) computed from the π bands of two-dimensional graphite. The experimental dielectric function of Taft and Philipp^[8] is also given. (From Bassani and Pastori Parravicini, ref. [7].)

