

Carlos Derli Almeida Cornelio

*Cálculo do coeficiente de absorção de um
semicondutor amorfo*

Brasília

Março de 2012

Carlos Derli Almeida Cornelio

*Cálculo do coeficiente de absorção de um
semicondutor amorfo*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marco A. Amato

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Brasília

Março de 2012

Comentários e Agradecimentos

Primeiramente, e acima de tudo, gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de continuar os meus estudos e também aos meus pais e a minha irmã Cátia por uma vida inteira de apoio, minha esposa Elizene pelo incentivo e amor mútuo.

Aos meus pais pela dedicação, pelo carinho, pela amizade, pela força, pela coragem, pela paciência, pelo trabalho duro e pelo amor que sempre tiveram em todos os aspectos da vida, em especial, com seus filhos. Agradeço muito a eles por terem me ensinado a viver e a nunca desistir dos meus sonhos. Agradeço a eles por tudo. Agradeço à minha esposa Elizene por ficar sempre ao meu lado com muito carinho e com muita paciência, me incentivando a ir adiante. Agradeço a ela pela vida que planejamos e pela coragem de encarar a vida. Agradeço a Elizene pelo amor que compartilhamos.

Agradeço principalmente ao meu orientador, professor Dr. Marco A. Amato, por tudo. Em todos os sentidos, um grande exemplo de pessoa, de profissional, um grande amigo, sem ele não seria possível a elaboração deste trabalho, um muito obrigado, pela dedicação, pela paciência, pelas discussões e pelo os impecáveis esclarecimentos e principalmente por acreditar! E pelo voto de confiança. Agradeço também a todos os professores.

Abraço especial ao meu amigo Rangel que muito incentivo para este trabalho. Agradeço ao meu amigo Bruno pela colaboração na elaboração deste trabalho e pela sua amizade. Um muito obrigado aos colegas da Física Regina, André, Daniel, Raul, Natália, Ednardo, por compartilhar o que estudamos. Agradeço também as minhas amigas e amigo Jerry do Colégio Estadual de Planaltina-GO, especialmente Givalnete e Sirleide, gostaria aproveitar também, para agradecer a todos sem distinção aos eternos amigos do HRS com um carinho muito especial a todos: Marli, Serveriano, Drº. Elton, Luana, Leide, Claudiana, Paula, Iracema, Elaine, Joelice, Maria, Valdiná, Dona Dora, Giane, Raimunda, Lilian, Rosa Maria, Sebastiana Rosa, Dona Helena, enfim todos que de alguma forma me ajudaram um muito obrigado. Agradeço também ao meu amigo Leonan, muito obrigado.

Aos meus pais e à minha filha

"O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.- ALBERT EINSTEIN

"A imaginação é mais importante do que o conhecimento.- ALBERT EINSTEIN

*"Nunca encontrei uma pessoa tão ignorante que não pudesse ter aprendido algo com sua
ignorância.- GALILEU GALILEI*

"O que sabemos é uma gota, o que não sabemos é um oceano.- ISAAC NEWTON

*"Seria uma coisa triste ser um átomo num universo sem físicos. E os físicos são feitos de
átomos. Um físico é a maneira de um átomo saber que existem átomos.- GEORGE WALD.*

Resumo

O estudo dos semicondutores amorfos nos últimos anos permitiu um entendimento detalhado das propriedades físicas e químicas destes materiais. Os estudos dos materiais cristalinos mostraram que muitas de suas propriedades poderiam estar associadas com a presença de imperfeições. Posteriormente, com o refinamento das técnicas experimentais, que permitiram a adição controlada de impurezas, em particular no estudo dos materiais Si e Ge, proporcionaram a investigação de suas propriedades intrínsecas. Estes estudos pavimentaram a utilização destes semicondutores em dispositivos, com larga aplicação tecnológica, e presentes na maiorias dos produtos eletrônicos. No caso dos semicondutores amorfos, os estudos realizados seguiram o mesmo padrão daqueles utilizados nos materiais cristalinos. Apesar de estes estudos permitirem, não de forma contundente como no caso cristalino, a separação das propriedades intrínsecas e extrínsecas, eles auxiliam para os estudo de diversas propriedades físicas principalmente no caso de materiais elementares ou binários.

Neste trabalho estamos interessados em discutir as propriedades ópticas dos materiais amorfos, em particular, a transição óptica em vidros como As_2S_3 . Para estudar esses processos é preciso investigar as relações entre a distribuição de estados eletrônicos na banda de absorção do espectro óptico. Uma possibilidade é usar os métodos desenvolvidos por Tauc e colegas[1], que consideram os semicondutores amorfos como um material cristalino com a adição de muitas imperfeições. Neste caso, as funções de onda associadas aos estados do semicondutor amorfo pode ser expressas como uma combinação linear de funções de onda associada aos estados do material cristalino, mas por outro lado, desconsiderando a condição de conservação de *momentum*. Neste caso, só a conservação de energia é considerada. Estes estudos mostraram que o coeficiente de absorção óptica pode ser expresso como: $\alpha(h\omega) = D^2(h\omega)J(h\omega)$ onde $D^2(h\omega)$ corresponde ao elemento da matriz entre os estados final e inicial e $J(h\omega)$ a densidade conjunta de estados. Nosso principal objetivo é determinar o perfil da curva de absorção óptica, em particular calcular $D^2(h\omega)$. Neste sentido, usamos o argumento de que os estados responsáveis pela absorção óptica do As_2S_3 são localizados e aplicamos os modelos usados em semicondutores cristalinos dopados. Considerando que os estados no limiar do espectro são responsáveis pelo limite de absorção, movendo-se em direção as energias mais altas do espectro óptico, podemos tentar explicar o comportamento da curva de absorção.

Palavras Chave: semicondutores amorfos, constante dielétrica, absorção.

Abstract

The study of amorphous semiconductors in recent years has allowed a detailed understanding of the physical and chemical properties of these crystalline materials. Studies have shown that many of their properties could be associated with the presence of imperfections. Later, with the refinement of experimental techniques, which allowed the controlled addition of impurities, in particular the study of Si and Ge materials provided to investigate their intrinsic properties. These studies paved the use of semiconductor devices, with wide application in technology, and present in most electronic products. In the case of amorphous semiconductors the studies followed the same pattern as those used in crystalline materials. Although these studies allow, not so strong as in the case crystal clear separation of the intrinsic properties of extrinsic, can be used to study various physical properties, especially in the case of elementary or binary materials.

In this report we are interested in discussing the optical properties of amorphous materials, in particular, optical transitions in glasses As_2S_3 type. To study these processes we must investigate the relationships between the distribution of electronic states in the absorption spectrum. For that we use the methods developed by Tauc and coworkers, who consider the semiconductor as a crystalline material with the addition of many imperfections. In this case the wave functions associated with states of semiconductor material can be expressed as a linear combination of wave functions associated with states of crystalline material, but on the other hand, disregarding the rule estringente conservation of momentum. In this case, only the energy conservation is considered. These studies showed that the optical absorption coefficient can be expressed as : $\alpha(h\omega) = D^2(h\omega)J(h\omega)$ where $D^2(h\omega)$ is the matrix element between the states and $J(h\omega)$ the joint density of states . Our main objective is to determine the profile of the optical absorption curve, in particular the calculation of $D^2(h\omega)$. In this sense, we use the argument that the states responsible for the optical absorption of As_2S_3 are localized and apply the models used in crystalline semiconductors doped with impurities. Whereas the states on the threshold of the spectrum are responsible for the absorption threshold, moving toward the energies in the optical spectrum, we can try to explain the behavior of the absorption curve.

Keywords: amorphous semiconductors, dielectric constant and absorption.

Sumário

Lista de Figuras

1	Introdução	p. 7
2	Semicondutores	p. 9
2.1	Estrutura cristalina	p. 10
2.1.1	O Hamiltoniano fundamental	p. 10
2.1.2	O Hamiltoniano eletrônico	p. 13
2.1.3	A equação de Schrödinger em um potencial periódico	p. 14
2.1.4	Teorema de Bloch	p. 15
3	Propriedade ópticas dos Semicondutores	p. 16
3.1	Semicondutores cristalinos	p. 16
3.1.1	Introdução	p. 16
3.1.2	Transições diretas	p. 17
3.1.2.1	Aspectos gerais	p. 17
3.1.2.2	Probabilidade de transição	p. 19
3.1.2.3	Cálculo do Elemento de Matriz da transição direta	p. 21
3.1.2.4	Taxa de Transição	p. 23
3.1.2.5	Transições diretas com $\vec{k}_{min} \neq \vec{k}_{max}$	p. 29
3.2	Semicondutores amorfos	p. 31
3.2.1	Características dos semicondutores amorfos	p. 31
3.2.2	Propriedades ópticas dos amorfos	p. 33

3.3	A constante dielétrica	p. 34
4	Resultados e Discussões	p. 37
4.1	Estados ligados	p. 40
4.2	Estados livres	p. 42
4.2.1	Constantes de Normalização	p. 43
4.3	O cálculo da parte imaginária da constante dielétrica ϵ_2	p. 43
4.3.1	As soluções das integrais	p. 44
4.3.2	Cálculo do elemento de matriz	p. 45
4.4	Conclusão	p. 46
	Referências	p. 49

Lista de Figuras

1	Mudança de estados	p. 7
2	Energia \times posição do espaço	p. 17
3	Transição de entre bandas	p. 18
4	Espectro de um sólido cristalino	p. 25
5	Energia $\times k$	p. 29
6	Transição indireta	p. 30
7	Redes cristalina e amorfa	p. 31
8	Limiar das bandas de condução e valência	p. 32
9	Relação do coeficiente de absorção com energia fóton,(Ver figura [2]) . .	p. 36
10	Espectro de absorção óptica A, B e C indicam as três regiões principais de absorção de radiação em semicondutores amorfos. A linha tracejada é uma extrapolação da região A , indicando um limiar óptico. (Ver figura [3])	p. 37
11	A energia pontecial	p. 39
12	Comportamento da constante dielétrica com a energia da radiação incidente [4], onde $X = \frac{\hbar\omega}{E_T}$	p. 47

1 *Introdução*

Na literatura de física nos estados sólido, estamos acostumados a encontrar a mudança dos estados físicos da matéria como sendo o sólido, o líquido e o gasoso. Nesse sentido, é comum encontrarmos como definição de líquido: um material que pode fluir, que não suporta uma tensão superficial e o sólido como um material com forma específica. No entanto, dependendo da temperatura, encontramos uma transição da fase sólida para a fase líquida sem ponto de fusão definido. Um exemplo é o que ocorre com o vidro pois podemos classificá-lo ora como um líquido extremamente viscoso, ora como um sólido amorfo ou cristalino.

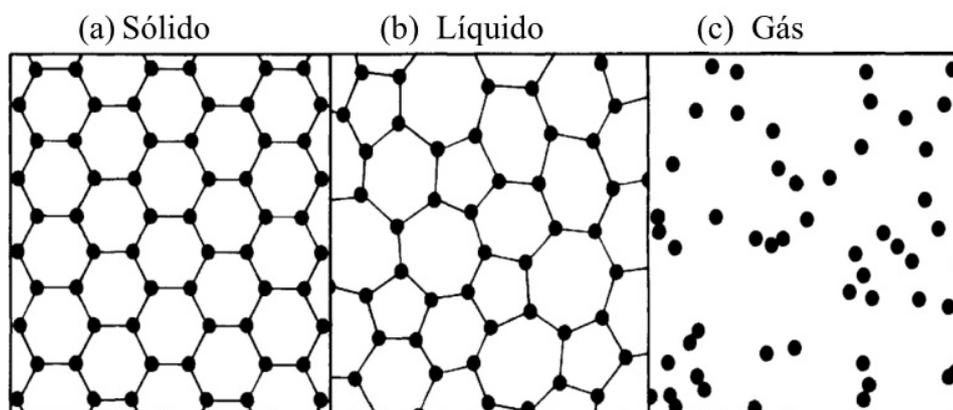


Figura 1: Mudança de estados

Observe na figura acima que as fases cristalina (*a*) e amorfa (*b*) guardam uma semelhança no que diz respeito a ordem de curto alcance. Embora as distâncias interatômicas no cristal sejam idênticas, o que não ocorre na fase amorfa, pode-se notar a presença da ordem de curto alcance, ou seja, podemos caracterizar numa proximidade (ou distância característica) uma vizinhança idêntica para os constituintes do sólido amorfo, ou seja, a ordem local é alta. Nesse sentido, pode-se afirmar que os sólidos amorfos têm em comum com os cristais a ordem de curto alcance. Da mesma forma que em cristais, as ligações químicas são responsáveis por manter o sólido coeso. Contudo, nesse caso, o *momentum*

não é conservado e não há simetria de translação. As diferenças entre um sólido cristalino, um sólido amorfo e um líquido algumas vezes não são muito nítidas. Na fase gasosa todas estas características perdem-se completamente.

No caso de um sólido amorfo, embora ainda exista uma estrutura subjacente e essa estrutura, os átomos estão dispostos de forma desordenada, a diferença fundamental dos amorfos para os cristais está na escala microscópica, em nível atômico. Nos cristais há uma ordem de longo alcance, enquanto nos amorfos esta ordem está ausente.

A utilização de sólidos amorfos em dispositivos não é recente e, ultimamente, vem crescendo rapidamente e está cada vez mais ao nosso alcance, i.e., em memória de computador, células solares, além dos calcogenetos que são usados na reprografia ou fotocópia. Os materiais tipicamente empregados como fotocondutores são os calcogenetos Se ou As_2Se_3 formado por condensação de vapor sobre um substrato de metal. Estes vidros são semicondutores amorfos com *band gaps* de cerca 2 eV, transparente ao infravermelho, mas opaco para luz visível (A energia do fóton ($\hbar\nu$) em torno de 2 – 3 eV).

Este trabalho está organizado da seguinte forma: No segundo capítulo falaremos sobre os semicondutores, de uma maneira geral acerca de sua estrutura, no capítulo três discutiremos as propriedades ópticas dos semicondutores cristalinos e amorfos e no quarto capítulo apresentamos os resultados e suas discussões.

2 *Semicondutores*

De uma maneira geral, semicondutores são sólidos que, no limite de baixas temperaturas, a grande maioria dos elétrons está localizada nos níveis mais inferiores de energia, que constituem as bandas de valência mais internas. Acima da última banda completamente cheia, há bandas vazias, normalmente denominadas de bandas de condução. Entretanto, sabe-se que a condutividade deve-se ao movimento eletrônico e este somente ocorre em bandas parcialmente cheias, ou seja, se há estados vazios. Nesse sentido, pode-se dizer que a condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é causada pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. A quantidade mínima de energia necessária para tirar um elétron da banda de valência e transferi-lo para a banda de condução permite classificar o material com respeito à condução elétrica em : condutor, semicondutor ou isolante. Para um semicondutor esta energia é em torno de 1 eV, enquanto para isolantes esta energia são várias vezes maiores.¹. Nos condutores existem sempre bandas de energia semipreenchidas, o que explica sua condutividade em qualquer temperatura. Os metais possuem sobreposição de bandas, o que permite a livre passagem de elétrons, isso é, não há o gap delimitado acima, o que permite a passagem de uma corrente elétrica. Nos semicondutores, a condutividade não é causada apenas pelos elétrons que foram excitados para a banda de condução. Os buracos, também chamados de lacunas, gerados pela falta de elétrons na banda de valência (elétrons excitados para a banda de condução) têm papel fundamental no processo de condução. Os buracos são tratados como partículas normais com carga de sinal oposto à carga do elétron. Os semicondutores possuem um *gap* de energia grande, entretanto uma ordem de grandeza menor que os isolantes. Portanto, existe a possibilidade de excitar elétrons para a banda de condução apenas com o aumento de temperatura. Pode-se dizer que quanto maior a temperatura maior será a energia térmica dos elétrons e com isso mais elétrons serão promovidos à banda de condução, aumentando assim a condutividade do material. Cada um dos tipos conhecidos de semicondutores possui um *band gap* característico.

¹Alguns valores típicos da diferença de entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução *band gap*, Si $\approx 0,8$ eV, Ga $\approx 2,5$ eV, Diamante ≈ 10 eV

2.1 Estrutura cristalina

Uma rede cristalina é uma configuração geométrica de pontos que se repetem e se estendem através do espaço. Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de unidades e estruturas idênticas no espaço. As estruturas dos cristais são descritas em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto de rede. O grupo de átomos é chamado de base quando repetida no espaço que forma a estrutura de cristal. A rede é uma entidade matemática formada por três vetores fundamentais de translação $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ de tal forma que o seu arranjo é o mesmo em todos os aspectos quando visto do ponto r como quando visto do ponto

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3, \quad (2.1)$$

onde u_1, u_2, u_3 são inteiros arbitrários. Os conjuntos de pontos definidos por \vec{r}' , u_1, u_2, u_3 , define uma rede. A rede tem período e ordem regular de pontos no espaço. Uma vez definido o cristal (rede com uma base), podemos definir uma célula primitiva contendo uma única base. Esta célula permite reconstruir todo o cristal. Ela é considerada a menor unidade do cristal. Muitas vezes, usamos vetores translação que geram a célula primitiva para definir os eixos do cristal. Contudo, em alguns casos é mais conveniente utilizar de células não primitivas mas que possuem propriedades de simetria que permitem descrever a estrutura do cristal mais facilmente.

O operador de translação é definido por um vetor translação do cristal

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3, \quad (2.2)$$

quaisquer dois pontos da rede estão ligados por um vetor da forma (2.2) para descrever a estrutura do cristal. Contudo, deve-se mencionar que não há simetria de translação para materiais amorfos.

2.1.1 O Hamiltoniano fundamental

Sabemos que a equação de Schrödinger é o ponto de partida para os cálculos das propriedades do estado sólido. Mas primeiramente devemos discutir o Hamiltoniano do cristal que consiste na energia cinética de todos os elétrons e de todos os íons, na energia de interação entre estas partículas e, eventualmente na energia associada com os campos aplicados e representado pela equação

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} + H_{ex}. \quad (2.3)$$

Onde

- H_{el} é Hamiltoniano eletrônico,
- H_{ion} é Hamiltoniano do íon,
- H_{el-ion} é Hamiltoniano da interação elétron-íon,
- H_{ex} é Hamiltoniano de troca, ou qualquer outro tipo de energia.

Na discussão a seguir, excluiríamos o último termo. Na parte eletrônica escrevemos

$$H_{el} = H_{el,cin} + H_{el-el} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{kk'} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|}. \quad (2.4)$$

A soma é feita sobre todos os índices dos elétrons, excluindo $k = k'$, para o termo da interação; p_k é o momento, r_k a posição, $r_{k'}$ a posição relativa e m a massa do elétron de índice k . Agora para a parte do Hamiltoniano que corresponde aos íons pode ser escrita na forma:

$$H_{ion} = H_{ion,cin} + H_{ion-ion} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ii'} V_{ion}(R_i - R_{i'}), \quad (2.5)$$

onde as letras maiúsculas referem-se às grandezas associadas aos íons. A interação elétron-íon é dada:

$$H_{el-ion} = \sum_{k,i} V_{el-ion}(r_k - R_i). \quad (2.6)$$

Uma característica dos cristais é a sua simetria resultante do arranjo periódico dos íons na rede. No entanto, é a posição de equilíbrio sobre o qual os íons vibram que mostra uma forte periodicidade, ao invés de suas posições reais em qualquer instante. Desta forma, dividiremos a interação íon-íon em duas componentes, uma descrevendo a interação quando os íons estão em sua posição de equilíbrio, e a outra como uma correção para explicar as vibrações da rede, ou seja,

$$H_{ion-ion} = H_{ion-ion}^0 + H_{ph} \quad (2.7)$$

$$H_{el-ion} = H_{el-ion}^0 + H_{el-ph} \quad (2.8)$$

O índice ph é o termo da vibração da rede representando os fônons. Muito embora o Hamiltoniano depende das coordenadas de todos os elétrons e íons, não há a necessidade de uma solução rigorosa da mecânica quântica, bastando considerar algumas aproximações que serão feitas para uma boa simplificação dos termos. Assim, podemos fazer uma primeira aproximação de H_{el} incluindo uma carga espacial constante ρ_+ indicado um substrato de cargas positivas e representado por H_+ . Portanto:

$$H_{el} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{kk'} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|} + H_+ \quad (2.9)$$

Por outro lado, o gás de elétrons também pode ser considerando como um substrato para as cargas negativas indicado por H_- , ou seja:

$$H_{ion} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ii'} V_{ion}(R_i - R_{i'}) + H_- \quad (2.10)$$

Assim, podemos dividir em duas parte o Hamiltoniano, a primeira no movimento dos elétrons em uma estrutura estacionária e a segunda o movimento dos íons em uma distribuição espacial uniforme de elétrons. Para justificar esta divisão, usamos aproximação adiabática cujas coordenadas dos íons são mantidas fixas. A função de onda depende apenas da coordenada dos elétrons e das coordenadas dos íons aparecem nas equações como parâmetros. Como ponto de partida para uma solução do problema total $(H_{el} + H_{el-ion})\psi = E_{el}\psi$, admitimos:

$$\Psi = \psi(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_N)\varphi(R_1, \dots, R_N). \quad (2.11)$$

onde Ψ e φ são as funções de onda eletrônicas e iônicas, respectivamente. N denota o número de elétrons e de íons, respectivamente. Inserindo na equação Schrödinger obtemos

$$\begin{aligned} H\Psi &= (H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion})\psi\varphi \\ &= \psi(H_{ion} + E_{el})\varphi - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} (\varphi \nabla_i^2 \psi + 2\nabla_i \varphi \cdot \nabla_i \psi). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Na ausência do último termo, este seria um método que efetivamente separa os elétrons e os íons. Para o movimento dos íons temos:

$$(H_{ion} + H_{el})\varphi = E\varphi. \quad (2.13)$$

2.1.2 O Hamiltoniano eletrônico

A simetria translacional, do cristal, nos permite definir um potencial periódico $V(r + T) = V(r)$ que pode ser representado pela série de Fourier

$$V(r) = \sum_G V_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.14)$$

onde \vec{G} são conjuntos de vetores e $V_{\vec{G}}$ são coeficientes de Fourier. Devido a condição de contorno periódica temos

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 1, \quad (2.15)$$

e

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2l\pi, \quad (2.16)$$

onde l é inteiro. De (2.2) temos $G = m_1\vec{A}_1 + m_2\vec{A}_2 + m_3\vec{A}_3$ onde m_j são inteiros e \vec{A}_j são vetores não coplanares definidos $a_j A_j = 2\pi\delta_{jl}$. Precisamos agora de um conjunto adequado de funções para descrever o movimento dos elétrons no potencial periódico. As funções devem refletir as propriedade de simetria translacional dos semicondutores cristalinos. Para fazer isso usaremos as condições periódicas de fronteiras. Para isso, escolhemos ondas planas

$$\phi(r) = B \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}, \quad (2.17)$$

sujeitas às condições de contorno,

$$\phi(r + N_j a_j) = \phi(r), \quad (2.18)$$

onde $j = 1, 2, 3$ e $N = N_1, N_2, N_3$. De (2.17), temos

$$e^{iN_j k \cdot a_j} = 1, \quad (2.19)$$

onde $j = 1, 2, 3$. Comparando com a equação (2.15), os vetores de ondas permitidos são

$$k = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j}. \quad (2.20)$$

2.1.3 A equação de Schrödinger em um potencial periódico

A equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula com massa m em um potencial periódico $V(r)$ é dada por:

$$H\psi = \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right\} \psi = E\psi. \quad (2.21)$$

A função de onda e o potencial cristalino (2.14), podem ser expressas em séries de Fourier:

$$V(r) = \sum_G V_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.22)$$

onde \vec{G} é o vetor rede recíproca e

$$\psi(r) = \sum_k C_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.23)$$

Substituindo as equações (2.23) e (2.22) na equação de Schrödinger (2.21) temos

$$\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \left\{ \sum_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right\} \left\{ \sum_k C_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right\} = E \sum_k C_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.24)$$

O termo da energia potencial fica reescrito da seguinte forma

$$V(r)\psi = \sum_{G,k} V_G C_k e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}. \quad (2.25)$$

A soma do lado direito é sobre G e k . Como a soma é sobre todos os possíveis valores de G e k podemos reescrever (2.25).

$$V(r)\psi = \sum_{G,k} V_G C_{k-G} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.26)$$

Portanto a equação de Schrödinger (2.24) torna-se

$$\sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_k + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_G V_G C_{k-G} \right] = 0, \quad (2.27)$$

ou seja,

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_k + \sum_G V_G C_{k-G} = 0. \quad (2.28)$$

Considerando as propriedades de simetria da rede de Bravais podemos reescrever $k = (q - G')$, onde q encontra-se na primeira zona de Brillouin e \vec{G}' é um vetor da rede

recíproca. Substituindo na equação (2.28) obtemos

$$\left[\frac{\hbar^2(q - G')^2}{2m} - E \right] C_{q-G'} + \sum_G V_G C_{q-G'-G} = 0. \quad (2.29)$$

Finalmente, mudamos as variáveis de modo que $G'' \rightarrow G + G'$ deixando a equação da seguinte forma

$$\left[\frac{\hbar^2(q - G')^2}{2m} - E \right] C_{q-G'} + \sum_{G''} V_{G''-G'} C_{q-G''} = 0. \quad (2.30)$$

Esta equação de coeficientes é muito importante na medida em que especifica C_k , que são valores usados para construir a função de onda equação(2.23).

2.1.4 Teorema de Bloch

Na equação (2.30) somente são envolvidos coeficiente C_k com $k = q - G$, sendo \vec{G} em geral o vetor da rede recíproca. Portanto, para cada valor distinto de q , existe uma função de onda $\psi_q(r)$ da seguinte forma:

$$\psi_q = \sum_G C_{q-G} e^{i(\vec{q}-\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.31)$$

A equação (2.31) pode ser reescrita.

$$\psi_q = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum C_{q-G} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u_{j,q}, \quad (2.32)$$

isto é, (a onda plana com o vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin) \times (a função $u_{j,q}$ com periodicidade da rede). Isso nos leva ao *teorema de Bloch* (veja 2.32). [5],[6] e [7] A solução da equação de Schrödinger para um elétron de uma rede cristalina pode ser expressa na forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.33)$$

onde

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r}). \quad (2.34)$$

3 *Propriedade ópticas dos Semicondutores*

3.1 Semicondutores cristalinos

3.1.1 Introdução

Ao descrevermos os mecanismos de absorção em sólidos, podemos dividi-los em grupos, o que faremos a seguir:

- (1) transições eletrônicas: banda de valência \rightarrow banda de condução (mais superiores, caracterizadas por um processo contínuo de absorção. O coeficiente de absorção óptico é aproximadamente $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$).
- (2) transições eletrônicas: máximo de banda de valência \rightarrow mínimo da banda de condução, ou energia igual ao *band-gap*. A intensidade e variação do coeficiente de absorção com a energia depende, se for transição é direta ou indireta (isto é, sem ou com a presença de fônons). No caso da transição ser indireta, o coeficiente decresce de algumas ordens de grandeza em relação à transição direta;
- (3) excitação óptica para produção de um par elétron-buraco, o *éxciton*. Neste caso, requer-se uma energia menor que aquela para produzir um par livre elétron-buraco. O *éxciton* pode ser entendido como um sistema tipo átomo de hidrogênio capaz de se mover e transportar energia por todo o cristal, contudo com carga zero. O sistema elétron-buraco que forma o *éxciton* pode ser termicamente dissociado, dando origem à portadores livres, ou se recombinarem e emitir luz, ou fônons;
- (4) absorção de luz com frequência inferior a do *band-gap* devido à presença de imperfeições no cristal;

- (5) absorção de luz por portadores livres (transições intrabanda). Este processo ocorre em uma grande faixa de energia. Envolve a absorção de fótons e fónons uma vez que há alteração na energia e no *momentum*.

A figura abaixo é um diagrama das transições acima descritas (os números indicam cada uma delas).

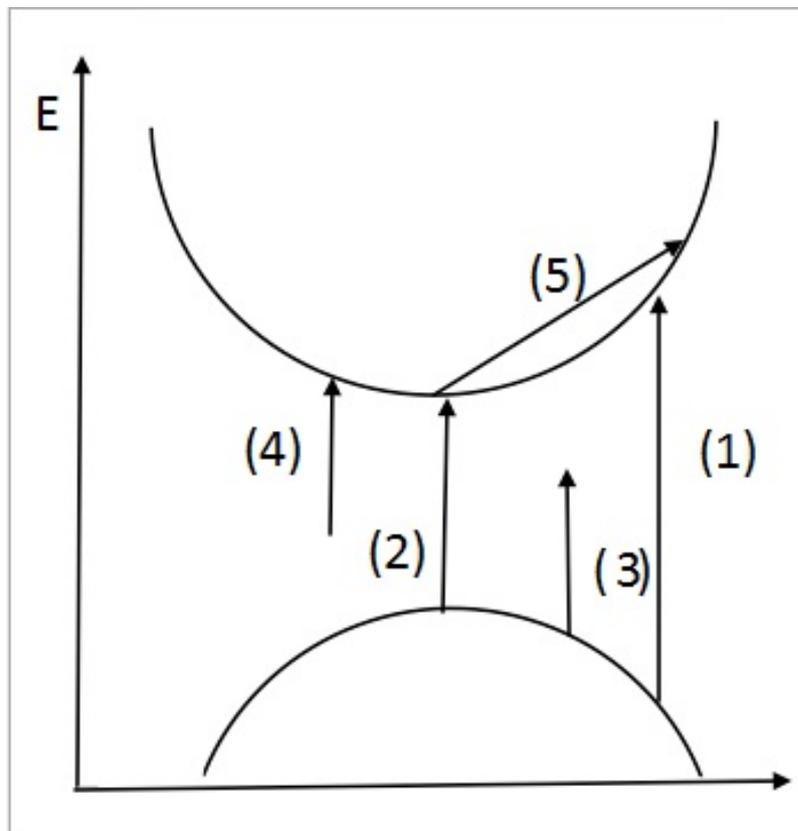


Figura 2: Energia \times posição do espaço

3.1.2 Transições diretas

3.1.2.1 Aspectos gerais

A absorção de luz por um sólido, no caso de uma transição banda \rightarrow banda, excita um elétron para a banda de condução, e ao mesmo tempo faz surgir um buraco (estado desocupado) na banda de valência. A seguir iremos desprezar a interação elétron-buraco.

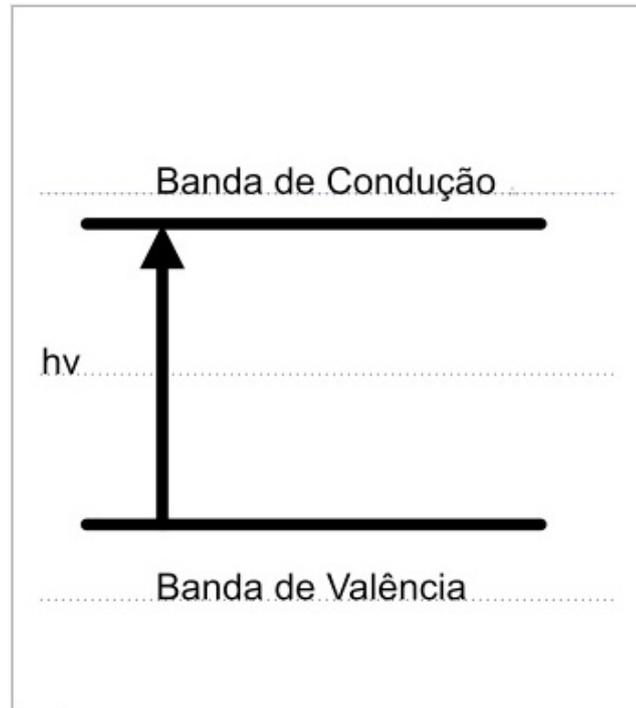


Figura 3: Transição de entre bandas

A transição acima descrita é denominada transição entre bandas. Como a banda é constituída de um quase-contínuo de estados, também há possibilidades de transições dentro da própria banda, denominada de transição intrabanda.

No caso de semicondutores e isolantes (para $T = 0$ K, não há distinção entre eles; são isolantes), uma das características mais marcantes é o limiar da absorção, ou seja, quando já há energia suficiente para promover o elétron da banda de valência para banda de condução.

Para os semicondutores a frequência da luz responsável pela transição situa-se na região do infravermelho, enquanto para isolantes, na região do visível e ultravioleta (ainda há os metais, mas não os estudaremos aqui). De forma resumida, temos:

i) $\rightarrow \hbar\omega \geq E_g$ (transição direta)

ii) $\rightarrow \hbar\omega \leq E_g$ (transição indireta, ou assistida por fônons, com E_g é energia do *band-gap*). Abaixo segue um resumo:

transição direta(TD)	$\hbar\omega \geq E_g$
transição indireta(TI)	$\hbar\omega \leq E_g$
TI, ou assistida por fônons	E_g é energia do <i>band-gap</i>

No caso de uma transição dentro da banda (intrabanda), também conhecida como absorção por portadores livres, a sua intensidade é bem mais fraca que aquela devido a transição entre bandas, conhecida como absorção fundamental, e quando $\hbar\omega = E_g$ é satisfeito, temos o que chamamos de extremo da absorção fundamental. O estudo da forma espectral do extremo da absorção nos fornece uma série de informações sobre a forma das bandas de energia e do *band-gap*.

3.1.2.2 Probabilidade de transição

Calculamos a seguir probabilidade de transição de um estado $|n\rangle$ correspondente a um elétron na banda de valência com vetor de onda \vec{k} e energia $E_v(\vec{k})$ para o estado $|m\rangle$ na banda de condução com vetor de onda \vec{k}' e energia $E_c(\vec{k}')$ sob influência de radiação de frequência $\nu\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)$. A conservação de energia impõe que

$$\hbar\omega = E_c(\vec{k}') - E_v(\vec{k}), \quad (3.1)$$

Tal transição cria um elétron com vetor de onda \vec{k}' e velocidade $\hbar^{-1}\nabla_{\vec{k}'}E_c(\vec{k}')$ na banda de condução, e um buraco na banda de valência com vetor de onda \vec{k} e velocidade $\hbar^{-1}\nabla_{\vec{k}}E_v(\vec{k})$. Se admitirmos bandas parabólicas, então

$$E_v(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}, \quad (3.2)$$

com máximo em $\vec{k} = 0$ e,

$$E_c(\vec{k}') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_c}, \quad (3.3)$$

com mínimo em \vec{k}' , por ser uma transição direta, caso contrário, \vec{k}' poderia ser diferente de zero assim teríamos uma transição indireta. As massas efetivas nas respectivas bandas são m_v e m_c . Neste caso as respectivas velocidades são dadas por

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\hbar\vec{k}}{m_v}, \quad (3.4)$$

e

$$\vec{v}_{\vec{k}'} = \frac{\hbar\vec{k}'}{m_c}, \quad (3.5)$$

para elétrons na banda de valência e condução, respectivamente.

Representando a radiação por um vetor potencial \vec{A} , os campos elétrico e magnético são dados por:

$$\vec{E} = -\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \nabla\phi, \quad (3.6)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{A}, \quad (3.7)$$

com ϕ é potencial elétrico e $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$. O fluxo de energia é dado pelo vetor de Poynting:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}, \quad (3.8)$$

e portanto o fluxo de quanta (fótons) é

$$F_q = \frac{|\vec{S}|}{\hbar\omega}, \quad (3.9)$$

onde F_q é número de quantas que cruzam uma área unitária por unidade de tempo.

O vetor potencial pode ser expresso na forma:

$$A(\vec{r}, t) = |A| a_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (3.10)$$

\vec{a}_0 é vetor unitário de polarização e \vec{k} é vetor de onda da radiação, e

$$\left\{ \vec{a}_0 \cdot \vec{k} = 0 \right\}, \quad (3.11)$$

Usando as equações dos campos com o vetor potencial dado acima obtemos

$$\vec{E} = -\dot{\vec{A}} = -\omega |A| \vec{a}_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = -\mu^{-1} |A| (\vec{k} \times \vec{a}_0) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (3.12)$$

ou seja,

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2\mu} |k| \omega A^2. \quad (3.13)$$

Onde $\langle \vec{S} \rangle$ representa a média do vetor de Poynting, expressando então

$$|\vec{k}| = \frac{\omega}{v}, \quad (3.14)$$

$$v^{-1} = (\epsilon\mu)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.15)$$

$$\eta^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad (3.16)$$

$$c^2 = \frac{1}{\mu_0\epsilon_0}, \quad (3.17)$$

obtemos finalmente a expressão para o vetor potencial:

$$|\vec{A}| = \left[\frac{2 \langle \vec{S} \rangle}{\eta \epsilon_0 \omega^2 c} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.18)$$

3.1.2.3 Cálculo do Elemento de Matriz da transição direta

Na presença de radiação o *momentum* associado ao elétron é o *momentum* eletromagnético $(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A})$ [8],[9]. A Hamiltoniana é dada por:

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (3.19)$$

com

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (3.20)$$

e

$$H_{int} = \frac{-e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (3.21)$$

Substituindo as expressões para o vetor potencial e operador *momentum*, podemos escrever a Hamiltoniana da seguinte forma:

$$H_{int} = \frac{ie\hbar}{2m} |\vec{A}| \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \right\} (a_0 \cdot \vec{\nabla}) + c.c., \quad (3.22)$$

Na fórmula acima, m é a massa do elétron livre (não é a massa efetiva), uma vez que estamos considerando a equação de Schrödinger, e $c.c$ representa o complexo conjugado do Hamiltoniano da interação.

Para calcularmos o elemento de matriz entre os estados final e inicial, na presença do campo eletromagnético, devemos especificar a função de onda para estes estados. A função de onda é uma função de Bloch para as bandas de valência e condução, dado respectivamente por:

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} u_\nu(\vec{r}, \vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (3.23)$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} u_c(\vec{r}, \vec{k}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}. \quad (3.24)$$

A probabilidade de transição por unidade de tempo absorve a parte temporal no que se refere à conservação de energia, portanto o elemento de matriz irá incorporar apenas a componente espacial:

$$E.M. = \langle i | \frac{ie\hbar}{2m} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} | f \rangle, \quad (3.25)$$

ou

$$E.M = \int d\vec{r} \Psi_f^*(\vec{k}', \vec{r}) \frac{ie\hbar}{2m} \times \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \left(\vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} \right) \Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.26)$$

Efetuando com o operador *momentum* na equação acima obtemos

$$E.M = \frac{ie\hbar}{2mV} \int d\vec{r} u_c(\vec{k}', \vec{r}) \left\{ \vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} u_v \right\} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}) \cdot \vec{r}], \quad (3.27)$$

A integral acima é sobre todo o volume do cristal, entretanto há a simetria da rede de Bravais, e assim podemos integrar sobre uma célula primitiva (de volume σ) e somarmos sobre todas as células. Podemos igualar $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}_j$, com \vec{r}' situado dentro de uma cela primitiva. Desta forma:

$$\begin{aligned} E.M. &= \frac{ie\hbar}{2mV} \left[\sum_j \exp \left\{ i(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}) \cdot \vec{R}_j \right\} \right] \\ &\times \int_{cp} d\vec{r}' u_c(\vec{k}', \vec{r}') \left\{ \vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} u_v + i\vec{k} \cdot \vec{a}_0 u_v \right\} \exp(i(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}) \cdot \vec{r}'), \end{aligned} \quad (3.28)$$

com \vec{R}_j : vetor da rede que determina a j -ésima célula, e o índice cp refere-se à cela primitiva.

A soma $\sum_j \exp \left\{ i(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}) \cdot \vec{R}_j \right\}$ resulta numa função delta, $\delta(\vec{K} - \vec{k}' + \vec{k})$, garantindo assim a conservação do *momentum* no processo de transição¹. Sendo \vec{K} o vetor de onda da luz, e para $\lambda \gg \vec{a}$, onde a representa a constante de rede então, para absorção na região do infravermelho, podemos tomar $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K} = 0$, uma vez que a soma também é satisfeita. Assim, multiplicando $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K} = 0$ por \hbar , temos que

$$\hbar\vec{K} = \hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k}, \quad (3.29)$$

onde $\hbar\vec{K}$ é o *momentum do fóton*.

A equação acima pode ser reescrita na forma $\vec{p}_f^\omega = \vec{p}' - \vec{p}$, representando os *momenta do fóton*. Se $\lambda(\lambda')$ é o comprimento de onda associado elétron de *momentum* cristalino $\vec{p}(\vec{p}')$ então, para este elétron com energia da ordem de 25 meV ($K_B T, T \approx 300$ k), teremos $\lambda \approx 5 \times 10^{-7}$ cm; mas $\lambda_f^\omega = 10^{-4}$ cm, que é próximo ao infravermelho. Assim, $\lambda_f^\omega \gg \lambda$.

¹Atenção: A soma em j acima é não nula para $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K} = 2\pi\vec{b}_i$. Escrevendo $\vec{R}_j = n_j \vec{a}_j$, este resultado é similar ao espalhamento eletrônico em um plano de Bragg.

Logo,

$$|\vec{p}' - \vec{p}| \ll |\vec{p}|, \quad (3.30)$$

ou seja,

$$\vec{k}' \approx \vec{k}. \quad (3.31)$$

Transições que satisfazem a condição acima são chamadas de transições verticais ou diretas. Se a condição não é satisfeita, elas é fortemente proibidas e não ocorrem apenas com a absorção de um fóton (não estudaremos transições envolvendo muitos fótons). Transições para as quais a condição acima não é satisfeita, não são verticais, e requerem a assistência de outras excitações elementares para conservar o *momentum* cristalino. Voltando a equação (3.28), para o caso de uma transição vertical,

$$E.M. = \frac{ie\hbar}{2mV} \int_{c,p} d\vec{r}' u_c(\vec{k}', \vec{r}') \left\{ \vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} u_v + i\vec{k} \cdot \vec{a}_0 u_v \right\}. \quad (3.32)$$

O resultado acima nos dá finalmente o valor do elemento de matriz entre os estados na banda de valência e de condução. O segundo termo é proporcional a \vec{k} , ou seja, é desprezível para transições no centro da banda, $\vec{k} = 0$. Desta forma, o primeiro termo passa a ser dominante. Este é o termo que usaremos para o cálculo da taxa de transição. De fato, segundo termo é igual a zero (para vetores de onda estritamente iguais), uma vez que as funções de Bloch para bandas distintas são ortogonais. Posteriormente, voltaremos a analisar os efeitos do segundo termo quando estudarmos transições radiativas entre estados localizados e não localizados. Escrevendo

$$\vec{p}_0 = -i\hbar \int_{c,p} u_c^* \vec{\nabla} u_v d\vec{r}', \quad (3.33)$$

o elemento de matriz pode ser finalmente escrito da forma

$$E.M. = \frac{-eA}{2m} \vec{a}_0 \cdot \vec{p}_0, \quad (3.34)$$

3.1.2.4 Taxa de Transição

A probabilidade de transição é dada pela regra de ouro de Fermi. Para o cálculo da taxa de transição, integramos sobre todos os estados finais possíveis de receber o elétron após a transição induzida pelo campo eletromagnético.

A regra de ouro de Fermi é

$$\frac{\text{Probabilidade}}{\text{tempo}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k \left| \langle \vec{k}' | H_{int} | \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_{k'} - E_k). \quad (3.35)$$

O elemento de matriz foi calculado anteriormente. A soma acima, considerando o espectro quasi contínuo de estados finais, pode ser substituída por uma integral, [10], [11] ou seja,

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_k f(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} f(\vec{k}). \quad (3.36)$$

Neste caso, a probabilidade de transição por unidade de tempo pode ser reescrita da forma:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |E.M.|^2 \rho(E_k) V \quad (3.37)$$

onde V é o volume do cristal e $\rho(E)$ é a densidade de estados. Devido à conservação de energia, temos :

$$\hbar\omega = E_c(\vec{k}') - E_v(\vec{k}), \quad (3.38)$$

ou

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \vec{k}'^2}{2m_c} - \left[\Delta E_g - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_v} \right], \quad (3.39)$$

onde o primeiro termo na expressão entre colchetes representa a energia do *band gap*.

Escrevendo $m_r^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$ para a massa reduzida e, como $\vec{k}_v = \vec{k}_c$, para o caso de uma transição direta, obtemos

$$k^2 = \frac{2m_r}{\hbar^2} (\hbar\omega - \Delta E_g), \quad (3.40)$$

A densidade de estados de um sistema de elétrons não interagentes [5],[12] é dada por,

$$\rho(E)dE = \frac{k^2}{\pi^2} dk. \quad (3.41)$$

Substituindo o valor de k^2 , a densidade final de estados será dada por:

$$\rho(E_f)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\hbar\omega - \Delta E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.42)$$

Com este resultado, a expressão para a taxa de transição pode ser finalmente escrita da forma

$$W = \frac{1}{\pi\hbar} |E.M.|^2 \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\hbar\omega - \Delta E_g)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.43)$$

Devemos agora relacionar a taxa de transição com o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$. O

número de quantas absorvidos por unidade de tempo, que incide em uma superfície de área unitária e largura δ , normal ao fluxo incidente é dado por $N = W\delta$, uma vez que W é dado por unidade de volume. Por outro lado, $W = \alpha(\omega)F_q\delta$, onde F_q é fluxo de quantas. Assim,

$$\alpha(\omega) = \frac{W}{F_q} = \hbar\omega W, \quad (3.44)$$

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{2\hbar W}{\omega\eta A^2 \epsilon_0 c}. \quad (3.45)$$

Inserindo o valor de W na expressão acima, obtemos finalmente o valor para o coeficiente de absorção para $\Delta E_g \lesssim \hbar\omega$:

$$\alpha_d(\omega) = \Gamma [\hbar\omega - \Delta E_g]^{1/2}, \quad (3.46)$$

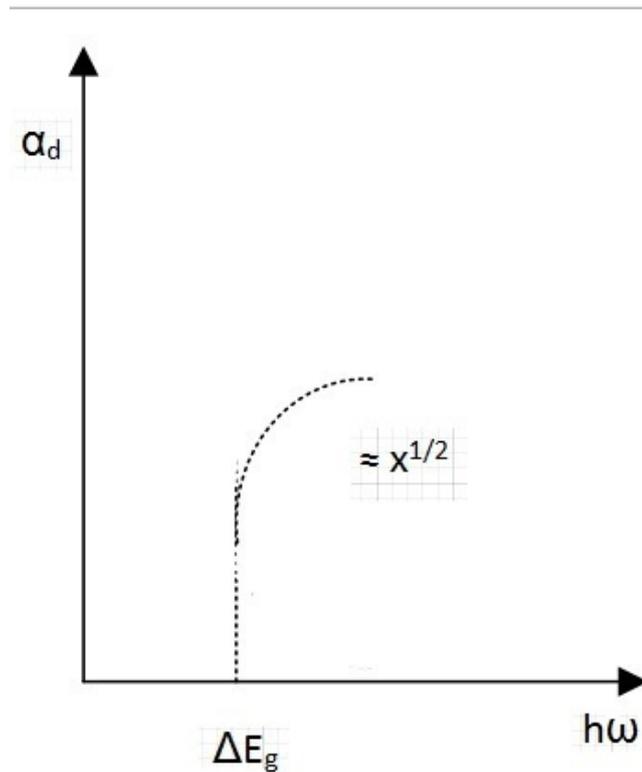


Figura 4: Espectro de um sólido cristalino

onde o índice d representa transições diretas, com

$$\Gamma = \frac{e^2(2m_r)^{3/2} |p_0^2|}{2\pi\eta\omega m^2 \hbar^3 \epsilon_0 c}, \quad (3.47)$$

e

$$|p_0^2| = \frac{1}{4\pi} \int |a_0 \cdot \vec{p}_0| \partial\Omega. \quad (3.48)$$

Esta expressão para o coeficiente de absorção pode ser relacionada com o "oscilador forçado".

$$f_0 = \frac{2|\vec{p}_0|}{m\hbar\omega}, \quad (3.49)$$

então

$$\alpha_d(\omega) = \frac{e^2(m_r)^{\frac{3}{2}}}{4\pi\eta m\hbar^2\epsilon_0 c} \langle f \rangle (\hbar\omega - \Delta E)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.50)$$

com a média $\langle f \rangle$ de f_0 temos

$$\langle f \rangle = \frac{\sum f_0}{4\pi}. \quad (3.51)$$

Para os cálculos acima, desprezamos o segundo termo, proporcional a \vec{k} , na expressão da taxa de transição. Levando em consideração esse termo, vemos que o mesmo está associado a uma transição que dá para o elemento de matriz um valor nulo. Dessa forma, ela é denominada transição proibida. Vamos agora investigá-la mais detalhadamente. O segundo termo do $E.M.$ pode ser escrito da forma:

$$E.M. = \frac{-e\hbar}{2mV} (\vec{k} \cdot \vec{a}_0) \int_{c.p.} d\vec{r}' u_c^*(\vec{k}', \vec{r}') u_v(\vec{k}, \vec{r}). \quad (3.52)$$

Já vimos que se os vetores de onda dos elétrons são estritamente iguais, o $E.M.$ da equação (3.52) é igual a zero, devido à ortogonalidade das funções de Bloch para bandas diferentes. Assim,

$$F = \int_{c.p.} d\vec{r}' u_c(\vec{k}', \vec{r}') u_v(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.53)$$

e admitindo

$$\langle (\vec{k} \cdot \vec{a}_0) \rangle = \langle k \cos \theta \rangle = \frac{1}{3} \quad (3.54)$$

obtemos para o coeficiente de absorção²

$$\alpha_d^{\vec{k}=0} = \Gamma_1 \left[\frac{(\hbar\omega - \Delta E)^{\frac{3}{2}}}{\hbar\omega} \right], \quad (3.55)$$

onde

²A taxa de transição neste caso é proporcional a densidade de estados k^2 e K , ou seja, a k^3

$$\Gamma_1 = \frac{e^2(2m_r)^{\frac{5}{2}}|F|^2}{6\pi\eta cm_r \hbar^2 \epsilon_0}. \quad (3.56)$$

Finalmente podemos escrever:

i) Para transições proibidas

$$\alpha_d^{\vec{k}=0} = \Gamma_1 \left[\frac{(\hbar\omega - \Delta E)^{\frac{3}{2}}}{\hbar\omega} \right]; \quad (3.57)$$

ii) Para transições permitidas

$$\alpha_d = \Gamma(\hbar\omega - \Delta E_g)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.58)$$

Em ambos os casos nos restringimos às transições entre estados de bandas diferentes com *band-gaps* diretos, e o mesmo vetor de onda. Entretanto desprezamos alguns pontos importante, a saber:

1– a contribuição do *momentum do fônon*;

2– a degenerescência da banda de valência no centro do *band-gap*. São três bandas no centro da zona

3– a natureza tensorial da massa efetiva do elétron.

Entretanto, os resultados acima não são fortemente afetados, uma vez que a regra de seleção $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$ não é modificada.

Agora, para o cálculo de F , equação (3.53) devemos conhecer as funções de Bloch (FB) próximas ao centro da zona. Se admitirmos que as funções de onda eletrônicas (FE), que são ondas planas, então as (FB) são constantes. A condição de normalização nos dá $F = 1$. Contudo, se as (FE) não são ortogonais, pode-se estimar erroneamente o valor de F . Agora, se as (FB) são estritamente ortogonais e $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$, temos:

$$\int_{c.p.} d\vec{r} u_c^*(\vec{k} - \vec{K}, \vec{r}) u_v(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.59)$$

e expandindo para $\vec{k} \approx 0$, obtemos

$$\int_{c.p.} d\vec{r} u_v(\vec{k}, \vec{r}) u_c^*(\vec{k}, \vec{r}) \left(1 + \vec{K} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}'} + \frac{1}{2} (\vec{K} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}'})^2 + \dots \right). \quad (3.60)$$

O primeiro e segundo³ termos são iguais a zero e o terceiro termo é proporcional a $\vec{K} \cdot \vec{K}$, que é bastante pequeno. Para exemplificarmos, estimamos abaixo o coeficiente de absorção em ambos os casos:

$$\begin{aligned} F &= 0,1, \\ hv &= 1eV, \\ m &= 0,5m_r, \\ hv - \Delta E &= 0,01eV \end{aligned}$$

então:

$$\begin{aligned} \alpha_d &= 4,5cm^{-1}, \\ \alpha_d^{\vec{k}=0} &= 6,7 \times 10^{-3}cm^{-1} \end{aligned}$$

Embora não tenhamos comentado, admitimos todos os estados na banda de valência cheios e vazios na banda de condução. Contudo, nesses casos, para $T \neq 0$, verifica-se que os resultados acima não mudam significativamente.[13]

³Note que este termo corresponde a $p_{cv} = 0$.

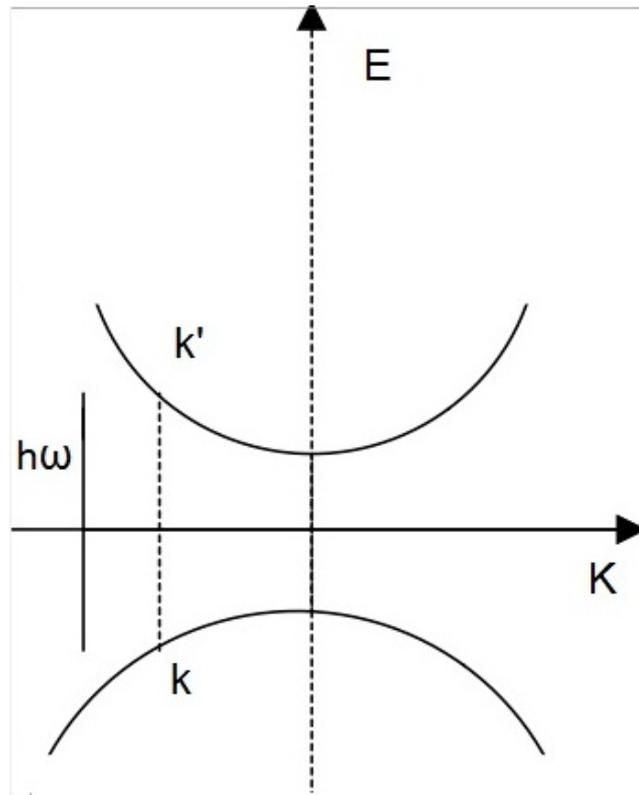


Figura 5: Energia \times k

3.1.2.5 Transições diretas com $\vec{k}_{min} \neq \vec{k}_{max}$

Quando o estado de energia mais baixa na banda de condução difere da energia mais alta na banda de valência, transições diretas⁴ ainda poderão ocorrer. Entretanto, já não correspondem aos menores valores de $h\nu$. Para efeito de ilustração, considere \vec{k}_{min} , \vec{k}_{max} próximo a fronteira da zona de Brillouin e no centro da zona, respectivamente.

⁴Cabe lembrar que estamos tratando de transições entre bandas.

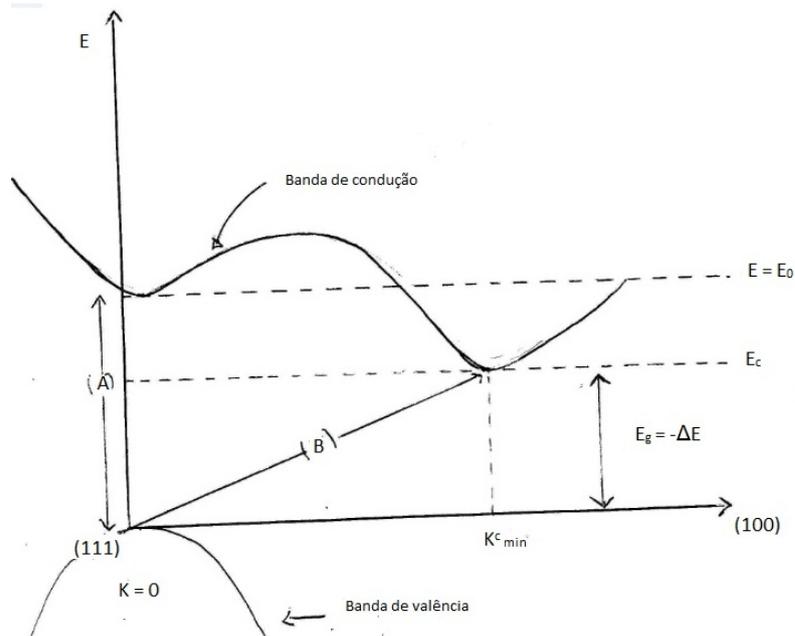


Figura 6: Transição indireta

Se o valor de E_c , correspondente ao menor valor de E na banda de condução é menor que E_0 , então o valor da energia no centro da zona, necessária para que haja transição vertical ou direta (A) é consideravelmente maior que aquela necessária para a transição (B), ou indireta.

O espectro óptico (figura 5) [13] mostra que há uma ascensão rápida na curva de absorção e interpretada como sendo oriunda de uma transição banda-banda no centro da zona. Medidas precisas demonstraram ainda que tal ascensão também deve ser associada com *éxcitons*. Observe também que na região onde a absorção é contínua, após o pico, devido a presença de *éxcitons*, não vai a zero quando $h\nu \approx \Delta E_0$ é a energia entre o mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência. Pode-se ainda observar que o gráfico não obedece a relação encontrada anteriormente para o coeficiente de absorção, ou seja, proporcional à $(h\nu - \Delta E)^{\frac{1}{2}}$. Para explicar este resultado, ou pelo menos aproximar do resultado experimental, devemos adicionar outro termo na Hamiltoniana de interação: a interação Coulombiana entre o elétron e o buraco.

3.2 Semicondutores amorfos

3.2.1 Características dos semicondutores amorfos

Para uma análise das propriedades físicas de um sólido amorfo o conhecimento da estrutura é essencial. Devido à falta de periodicidade de longo alcance em materiais amorfos, é muito mais difícil determinar a estrutura. Além disso, o método de preparação necessária para obter o material na fase amorfa requer consideração de várias questões que normalmente não são contemplados na investigação de cristais. Primeiro, e mais importante delas é a questão da composição. A composição pode ser uma função sensível não só da técnica de preparação mas também dos muitos parâmetros de deposição e até mesmo da geometria do sistema. O desenvolvimento de técnicas modernas, de espectroscopia de massa tem sido de uma enorme ajuda na determinação da composição. Por exemplo, a separação e agregação de uma das espécies, como o hidrogênio em silício amorfo de ligas hidrogênios.

O arranjo espacial dos átomos nos semicondutores amorfos difere daquele apresentado pelos materiais cristalinos por causa da perda da ordem de longo alcance, o que dificulta a compreensão das suas propriedades, uma vez que há uma redução nos grupos de simetria. Em particular, a simetria de translação é perdida. Entretanto, a estrutura local permanece praticamente inalterada, ou seja, num material amorfo os primeiros vizinhos estão em posição muito próximas das ocupadas num cristal, notando-se diferenças qualitativas apenas a partir dos segundos vizinhos. A figura abaixo representa uma estrutura amorfa.

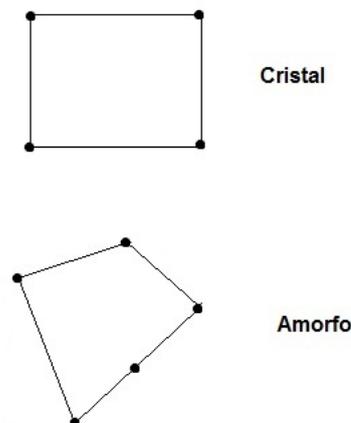


Figura 7: Redes cristalina e amorfa

A perda da ordem de longo alcance é responsável pela maioria das diferenças de propriedades físicas apresentadas pelos semicondutores amorfos com relação aos cristalinos. Numa rede amorfa, podemos encontrar ângulos diferentes entre as ligações químicas, conforme pode ser visto na figura. Por exemplo, as funções de onda dos elétrons não podem ser representadas por funções de Bloch. Entretanto, pelo fato de que a estrutura local dos orbitais atômicos ser pouco modificada, a densidade de estados eletrônicos resultante tem aspectos similares à densidade de estados dos cristais, extraídas as singularidades, que são reflexos da simetria translacional. As singularidades relacionadas às bordas das bandas também são modificadas no sentido de tornar menos abruptas as terminações das bandas e gerar estados em energias menores que o *gap* do material cristalino.

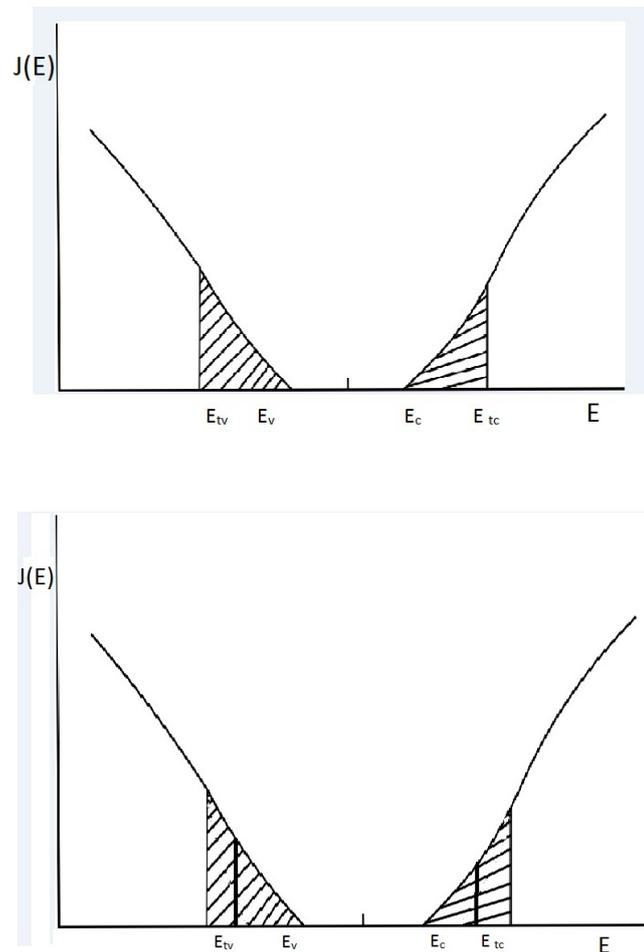


Figura 8: Limiar das bandas de condução e valência

E_v e E_c (na figura 8) correspondem ao limiar das bandas de valência e de condução, respectivamente. E_{tv} e E_{tc} correspondem à divisão entre os estados localizados e estendidos. A região hachurada entre E_v e E_c representam os estados localizados, ou seja, estados no *band - gap* dos materiais cristalinos. Uma discussão detalhada da densidade de

estados, ou da natureza do estado localizado encontra-se [14] Portanto, pode-se afirmar que uma das principais diferenças de um semicondutor cristalino para um semicondutor amorfo é a ausência da ordem de longo alcance. Um outro aspecto importante que deve ser mencionado é que o *momentum* não é bom número quântico, em contraste aos materiais cristalinos onde o momento é conservado e a translação é invariante.

3.2.2 Propriedades ópticas dos amorfos

De acordo com a análise de Kramers-Kronig, a partir dos resultados experimentais, mostra-se que o coeficiente de absorção óptica atinge valores da ordem 10^6cm^{-1} na região do ultravioleta, a que 10^4cm^{-1} na região infravermelho. Em ambos os regimes, o espectro e mostra nitidamente a característica do material. O vidro As_2S_3 é como o cristal, As_2S_3 isolante em que os modos eletrônicos e vibracionais podem ser excitados. Nesse caso, espera-se também dois regimes distintos de resposta óptica para o ultravioleta e infravermelho.

No espectro óptico do amorfo, a partir de cerca de 20eV , a resposta da excitação de elétrons de valência no sólido contribui para a refletividade. Estas excitações produzem uma estrutura $R(h\nu)$ até a energia do *band-gap* E_g , que é ligeiramente abaixo dos 3eV . Quando a frequência do fóton é ainda mais reduzida para o infravermelho distante, oscilações se tornam lentas o suficiente para excitar as vibrações do rede cristalina.

Tais estruturas em $R(h\nu)$ refletem a presença, tanto no vidro quanto no cristal, de duas bandas principais de transições eletrônicas na região do ultravioleta. Para o As_2S_3 de forma distinta àquela encontrada para o Ge nas estruturas amorfa e cristalina, em que há uma única banda na região do ultravioleta. As características gerais esboçadas acima, ou seja, de similaridade global no ultravioleta, entre cristal e vidro, bem como modelo global de duas bandas para As_2S_3 e formato de banda de Ge é compreensível em termos de ligação química. Para um semicondutor tetraédrico e para um semicondutor calcogeneto, depende apenas da ordem de curto alcance do sólido, e se aplica igualmente ao cristal e ao vidro. Uma outra característica interessante dos materiais amorfos é sua isotropia óptica (esta é uma razão, aliás, porque o vidro SiO_2 é superior ao cristal quartzo como material de janela). No caso cristalino, vários deles são opticamente anisotrópicos e mostram espectros que dependem da polarização da radiação. Este é caso de a – As_2S_3 e c – As_2S_3 , que são cristais de baixa simetria, com três possíveis orientações dos eixos do cristal em relação ao campo elétrico, gerando três espectros distintos que correspondem à direção de polarização da luz incidente. Nos materiais cristalinos, no regime de baixas temperaturas, a estrutura,

quando observada com a incidência de radiação, apresenta características bastante nítidas. Contudo, esses recursos estão ausentes para vidros, mesmo a baixas temperaturas. Na falta de ordem de longo alcance, sólidos amorfos não mostram esta estrutura fina em seus espectros, que por sua vez são relativamente suavizados. Eles mostram características definidas em um escala de energia de elétron-volts. [10], [11] e [14]

3.3 A constante dielétrica

A interação da luz com a matéria proporciona um meio poderoso para estudo da estrutura eletrônica e vibracional de um sólido. Em um processo de primeira ordem de absorção óptica, a energia do fóton absorvido é igual à energia da excitação criada. Uma forma direta de descrever as propriedades ópticas é estudar o comportamento da constante dielétrica do sólido. Para a descrição da constante dielétrica vamos utilizar diversos conceitos introduzidos na seções anteriores.

A constante dielétrica complexa

$$\epsilon^c(\nu) = \epsilon_1(\nu) + i.\epsilon_2(\nu), \quad (3.61)$$

conecta $\vec{E}(\nu)$, amplitude do campo elétrico de uma onda de luz incidente de frequência ν , a $P(\nu)$, a amplitude da onda de polarização induzida no sólido, por:

$$P(\nu) = \frac{1}{4\pi}((\epsilon^c(\nu) - 1))E(\nu). \quad (3.62)$$

O índice de refração complexo

$$n^c(\nu) = n(\nu) - i\kappa(\nu), \quad (3.63)$$

onde n é o índice de refração ordinário e κ o coeficiente de extinção A relação de $\epsilon^c(\nu)$ e $[n^c(\nu)]^2$ com o coeficiente de reflexão é dada por:

$$R = \frac{(n^c - 1)}{(n^c + 1)}. \quad (3.64)$$

Aqui $R(\nu)$ é uma quantidade real e representa a refletividade (que é razão da intensidade do feixe refletido, pelo do feixe incidente), de uma incidência quase normal para uma amostra disposta de forma que não há reflexão nas superfícies internas.

Por causa da exigência geral de qualquer função que a causa deve preceder efeito, há equações integrais que relacionam a parte real e a parte imaginária de cada uma dessas

quantidades complexas. Assim, se a refletividade $R(\nu)$ é conhecida por ν num intervalo de frequência, pode-se determinar $n^c(\nu)$ e $\epsilon^c(\nu)$. [13] No regime de altas frequências (pequenos comprimentos de onda da radiação incidente), a refletividade é muito pequena, uma vez que o sistema não responde rapidamente ao campo. Entretanto ocorrem excitações do núcleo, e estas excitações (elétron-núcleo), na região de raios-X, contribuem de forma insignificante para R . Finalmente, para situações em que a luz transmitida através de uma amostra podem ser observadas, o coeficiente de absorção óptica $\alpha(\nu)$ pode ser medido. Esta quantidade descreve a atenuação da intensidade de um feixe [$I(x) = I(0)e^{-\alpha x}$] e onde $I(x)$ é a intensidade após um percurso dentro do sólido.

Numa estreita região espectral de faixa de absorção, $\alpha(\nu)$ e $\epsilon_2(\nu)$, são proporcionais entre si através da relação:

$$\alpha = \left(\frac{2\pi\nu}{nc}\right)\epsilon_2, \quad (3.65)$$

onde c é a luz velocidade e $\epsilon_2(\nu)$ é a parte imaginária da constante dielétrica que, por sua vez, é a função óptica que tem uma relação mais estreita com as propriedades microscópicas dos sólidos, tais como densidades eletrônicas e vibracionais. O coeficiente de absorção é definido por

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u\left(\frac{c}{n}\right)}, \quad (3.66)$$

ou seja, é a energia absorvida por unidade de tempo por unidade de volume ($\hbar\omega W(\omega)$) dividida pela densidade de energia (u) vezes a velocidade de propagação da radiação no meio $\left(\frac{c}{n}\right)$, usualmente denominado de fluxo de energia. Mostramos anteriormente que densidade de energia é dada por

$$u = \frac{n^2 A_0^2 W}{2\pi c^2}, \quad (3.67)$$

e $W(\omega)$ é a taxa de transição dada pela equação (3.37). Entretanto, como o *momentum* não é um bom número quântico para amorfos, e neste caso a utilização da relação entre o coeficiente de absorção e a parte imaginária da constante dielétrica deve ser escrita na forma

$$\epsilon_2 = \frac{2}{V} \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_i \sum_f |\langle f|P|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (3.68)$$

onde V é o volume, P operador *momentum*. Esta é a expressão que conectar a estrutura de bandas com as propriedades ópticas. A sua importância deve-se ao fato que ela não depende do índice de refração. Observe que para materiais cristalinos soma-se apenas para estados com $k_c=k_v$.

A equação (3.68) nos permitirá analisar o comportamento do espectro de absorção

dos amorfos, em especial dos calcogênitos. Na figura (9) a título de ilustração mostra-se o comportamento de ϵ_2 com a energia para materiais amorfos.

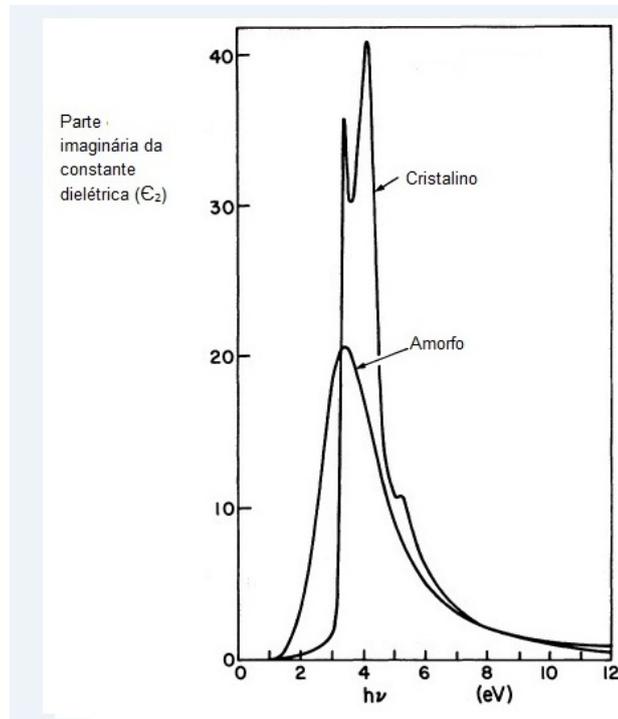


Figura 9: Relação do coeficiente de absorção com energia fóton, (Ver figura [2])

Na figura (9) pode-se observar um pico de absorção se dá em torno de 2,4 eV. Entretanto, nota-se também que o As_2S_3 amorfo não exibe um limiar de absorção característico dos materiais cristalinos. Este comportamento dos amorfos pode ser explicado devido à existência dos estados estendidos, conforme pode ser visto na (figura 8). A análise de Kramers-Kronig mostra que o coeficiente de absorção óptica é um coeficiente que atinge valores da ordem de 10^6 cm^{-1} no ultravioleta e 10^4 cm^{-1} no regime infravermelho. [15], [16], [10] e [12]

4 *Resultados e Discussões*

O estudo de semicondutores amorfos tem, em um de suas vertentes, a necessidade de entender a relação entre a distribuição de estados eletrônicos e o espectro de absorção óptica. A figura abaixo mostra o comportamento do coeficiente de absorção óptica com a energia da radiação incidente na amostra.

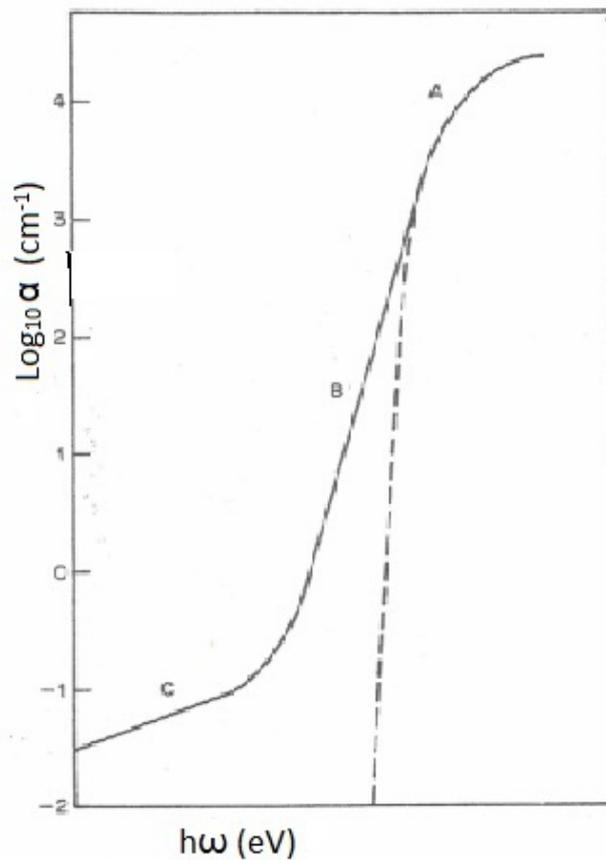


Figura 10: Espectro de absorção óptica A, B e C indicam as três regiões principais de absorção de radiação em semicondutores amorfos. A linha tracejada é uma extrapolação da região A , indicando um limiar óptico. (Ver figura [3])

Pode-se notar que há três regiões distintas: A, B e C . De acordo com os argumentos de [1] a região C do espectro de absorção corresponde às transições dos estados localizados mais profundos no *gap* para os estados estendidos. Poderíamos definir, de maneira ampla, um estado profundo se a sua energia (medida em relação ao mínimo da banda de condução) é aproximadamente a metade da energia da *band gap*. A interpretação desta região é que as transições devem-se às flutuações na energia potencial da rede. Da mesma forma pode-se admitir que flutuações na energia potencial são responsáveis pelas transições na região B , contanto com menos intensidade. Uma análise detalhada do comportamento das regiões B e C podem ser estudadas em [17]. A região A é devida às transições interbandas. O perfil das regiões B e C sugerem um comportamento exponencial devido às transições envolvendo os estados localizados. Neste caso, as transições entre os estados localizados e entre estados localizados e estados estendidos. Contudo a ocorrência de transições no primeiro caso é bem menor que no segundo caso. Esta suposição encontra fundamento no trabalho experimental de [18].

A partir de resultados experimentais observa-se que as bandas de valência e condução, tem o mesmo significado no material amorfo, i.e, diferenciado apenas no que concerne aos estados estendidos. Neste caso admite-se que os estados mais inferiores (energia) na banda de condução são estados localizados. Na (figura 8) este estado encontram-se no intervalo de energia $E_{tc}-E_c$. Observe também na que os estados abaixo de E_c são estados localizados. Esta análise admite que há possibilidade de definir um *band-gap* para os materiais amorfos. Neste contexto, na mesma linha de [1] admitiremos que o estado amorfo pode ser descrito como um estado cristalino perturbado, e portanto, as funções de onda nas respectivas bandas do estado amorfo podem ser construídas como uma combinação linear das funções de onda do cristal. Uma consequência direta desta suposição é que as densidades de estados são as mesmas do cristal.¹ Tauc et al.[1] mostraram que o coeficiente de absorção óptica pode ser expresso na forma

$$\alpha(\hbar\omega) = (EM)^2 J(\hbar\omega) \quad (4.1)$$

onde $(EM) = EM(\hbar\omega)$ representa o elemento de matriz entre os estados inicial e final e J a densidade de estados. Portanto há duas grandezas fundamentais para calcular: o elemento de matriz e densidade de estados. No caso da densidade de estados considerando apenas os estados próximos à banda de condução, ou seja, a densidade de estados estendidos, podemos considerá-la no contexto que o material amorfo é uma perturbação do material

¹Neste trabalho não iremos discutir a colisão elétron-fóton, presente, mesmo a baixas temperaturas, na banda de condução.

crystalino, como a densidade de estado da banda de condução. Contudo, para o cálculo do elemento de matriz precisa-se conhecer os estados iniciais e finais. Para determinar os estados iniciais temos como modelo o mesmo utilizado em [19], ou seja, de uma impureza em um semiconductor. A energia potencial de um poço finito, constante:

$$V(r) = -V_0 \quad (4.2)$$

para $r \leq r_0$ representando o "núcleo" e após r_0 um potencial Coulombiano se o centro tem uma carga $\pm Ze$:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, r \leq r_0. \quad (4.3)$$

Na região do "núcleo" a teoria de massa efetiva não se aplica e o problema para determinar as funções de onda é complicado. Seguindo a teoria, desenvolvida em [?] pode-se construir a função de onda como um produto das funções de Bloch e das funções de onda de um elétron num potencial constante. Na região fora do "core" admite-se que a teoria de massa efetiva é válida e utiliza-se o método do defeito quântico para obtermos as funções de onda de centro não neutros. A figura(11) é uma representação da energia potencial.

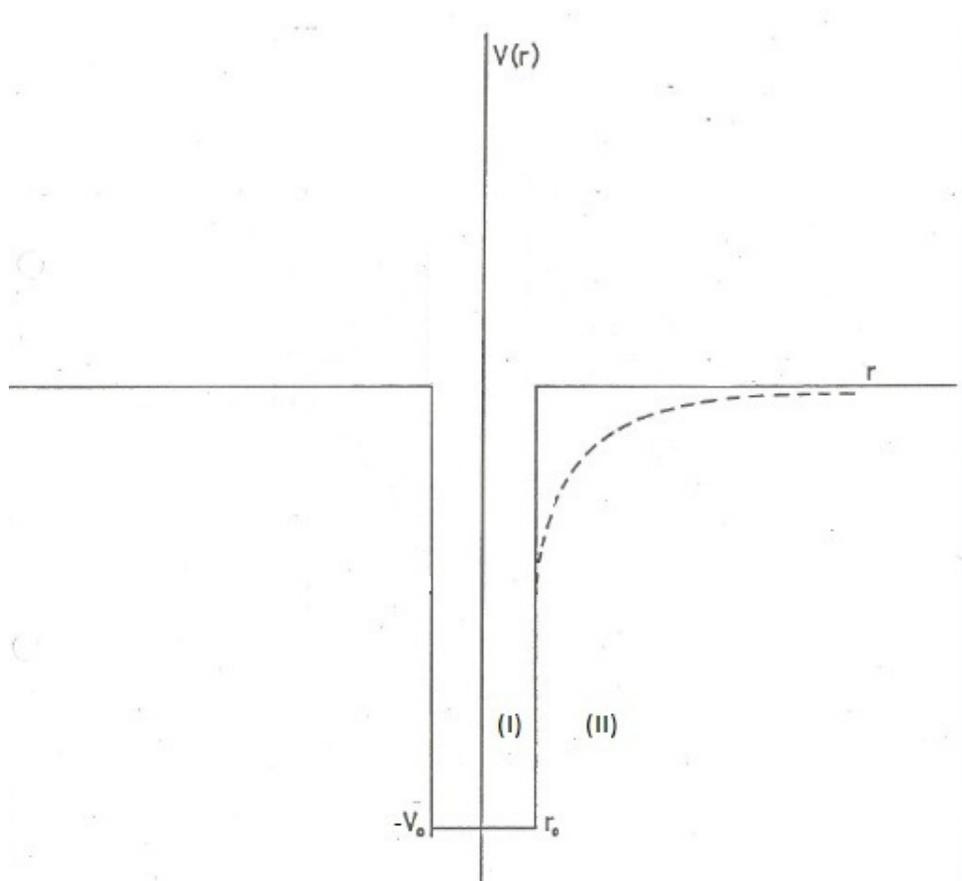


Figura 11: A energia pontecial

Para o estudo na banda de condução adotar-se uma solução simplificada, ou seja, o elétron pode ser descrito por uma onda plana, como uma correção devido ao campo Coulombiano responsável pelo processo de espalhamento.

4.1 Estados ligados

No contexto do modelo utilizado, há duas regiões: a região [1], com potencial constante e a região [2] caracterizado por um potencial Coulombiano. Portanto apresentaremos a seguir a solução da equação de Schrödinger para estas duas regiões, na aproximação de massa efetiva. A equação de Schrödinger para um elétron num meio material sujeito a um potencial $V(r)$ na aproximação da massa efetiva é dado por:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)\nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r), \quad (4.4)$$

onde $V(r)$ é potencial e E refere-se aos autovalores da função de onda. Considerando a simetria esférica do potencial e utilizando as coordenadas esféricas.

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen}(\theta) \cos(\xi), \\ y &= r \operatorname{sen}(\theta) \operatorname{sen}(\xi), \\ z &= r \cos(\theta), \end{aligned} \quad (4.5)$$

podemos escreve (4.4) como

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\operatorname{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{(\operatorname{sen} \theta)^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)^2 \right] \\ + \frac{2m^*}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi = 0, \end{aligned} \quad (4.6)$$

Expandindo a função de onda total em um produto de funções, $F(r)Y(\theta, \xi) = \psi(r)$, onde $F(r)$ é componente radial e $Y(\theta, \xi)$ é componente angular e o potencial é $V(r) = V(|r|)$. Substituindo a expressão anterior em (4.6) obtemos.

$$\begin{aligned} \frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial F}{\partial r} \right] + \frac{F}{r^2} \left[\frac{1}{\operatorname{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{(\operatorname{sen} \theta)^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)^2 \right] \\ + \frac{2m^*}{\hbar^2} [E - V(r)] FY = 0, \end{aligned} \quad (4.7)$$

Multiplicando (4.7) por $\frac{r^2}{FY}$ em ambos os lados, temos

$$\frac{1}{F} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial F}{\partial r} \right] + \frac{2m^*}{\hbar^2} [E - V(r)] r^2 F \right\} = -\frac{1}{Y} \cdot \left[\frac{1}{\text{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{(\text{sen} \theta)^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)^2 \right]. \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{F} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial F}{\partial r} \right] + \frac{2m^*}{\hbar^2} [E - V(r)] r^2 F \right\} = C \quad (4.9)$$

$$\frac{1}{Y} \cdot \left[\frac{1}{\text{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{(\text{sen} \theta)^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)^2 \right] = -C_1, \quad (4.10)$$

Onde C e C_1 são constantes, seja $R(r) = r(r)$, então

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \left\{ \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V) - \frac{L(L-1)}{r^2} \right\} R(r) = 0, \quad (4.11)$$

onde L é um número quântico azimutal. Fazendo $L = 0$ obtemos

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \left\{ \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V) \right\} R(r) = 0, \quad (4.12)$$

Para a região [1], $V = -V_0$, V_0 sendo a profundidade do potencial, as soluções que são regulares na origem são as funções de Bessel esférica.

$$R_1(r) = A_1 J_0(\alpha r), \quad (4.13)$$

onde A_1 é a constante de normalização, $\alpha^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V)$, e

$$J_a(kr) = \left(\frac{-r}{k} \right)^a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)^a \left(\frac{\text{sen}(kr)}{kr} \right), \quad (4.14)$$

Seja $a = 0$ e $k = \alpha$, logo teremos

$$R_0(r) = A_1 \left(\frac{\text{sen}(\alpha r)}{\alpha r} \right), \quad (4.15)$$

A solução da componente angular é dada por:

$$Y_l^{m_l}(\theta, \xi) = (-)^{m_l} \sqrt{\frac{2l+1(l-m_l)}{4\pi(l+m_l)}} e^{im_l \xi} p_l^{m_l}(\cos(\theta)), \quad (4.16)$$

$$p_l^{m_l} = \text{sen}^{m_l}(\theta) P_l, \quad (4.17)$$

$$P_l = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^l}{\partial \mu^l} (\mu^2 - 1)^2, \quad (4.18)$$

para

$$\mu = \cos(\theta), \quad (4.19)$$

Portanto

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (4.20)$$

Agora, combinando a (4.15) e (4.20) temos a solução

$$R_1(r) = A_1 \left(\frac{\sin(\alpha r)}{\alpha r} \right) \frac{1}{4\pi}, \quad (4.21)$$

Para a região [2] da figura, temos a seguinte solução: [19]:

$$\psi = A_2 W_{\mu, 1/2} \left(\frac{2r}{\nu a^*} \right) Y_0^0(\theta, \xi), \quad (4.22)$$

onde A_2 é a constante normalização, $W_{\mu, 1/2}$ é a função de Whittaker [20], $\nu = \left(\frac{R^*}{E_T} \right)^{\frac{1}{2}}$, R^* é Rydberg efetivo, a^* é o raio efetivo de Bohr e $\mu = Z \left(\frac{R^*}{E_T} \right)^{\frac{1}{2}}$ e E_T é a energia do estado localizado. A função W diverge quando $r \rightarrow 0$, portanto podem admitir para $r > r_0$, a expansão: A equação (4.22)

$$R_2(r) = A_2 \left(\frac{2r}{\nu a^*} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-r}{\nu a^*} \right) Y_0^0(\theta, \xi). \quad (4.23)$$

Utilizando também a solução (4.20) temos

$$R_2(r) = A_2 \left(\frac{2r}{\nu a^*} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-r}{\nu a^*} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (4.24)$$

4.2 Estados livres

De acordo com o modelo a função de onda eletrônica na banda de condução pode ser aproximada por uma onda plana, corrigida por um fator que leva em consideração o campo Coulombiano do defeito. A solução da equação de Schrödinger, neste caso, é dada por:

$$R_k(r) = \left(\frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{V}} \right) \exp(ikr). \quad (4.25)$$

4.2.1 Constantes de Normalização

As constantes A_1 e A_2 são obtidas admitindo que as funções de onda e suas respectivas derivadas e são contínuas em $r = r_0$. Portanto obtemos

$$A_1 = \alpha r_0^{\frac{-1}{2}} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\text{sen } 2\alpha r_0}{2\alpha r_0} \right) + \left(\frac{\nu_T a_*}{2r_0} \right)^{2\mu+1} \text{sen}^2 \alpha r_0 \exp \frac{2r_0}{\nu_T a_*} \Gamma(2\mu + 1, \frac{2r_0}{\nu_T a_*}) \right]^{\frac{-1}{2}} \quad (4.26)$$

$$A_2 = \left(\frac{\nu_T a_*}{2r_0} \right)^{\mu-1} \text{sen } \alpha r_0 \exp \frac{r_0}{\nu_T a_*} A_1 (\alpha r_0)^{\frac{-1}{2}}. \quad (4.27)$$

4.3 O cálculo da parte imaginária da constante dielétrica ϵ_2

A aproximação utilizada por [8] admitindo que os estados localizados são não interagente pode-se expressar a constante ϵ_2 na forma :

$$\epsilon_2 = \frac{2}{V} \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \sum_i \sum_f |\langle f|P|i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (4.28)$$

onde $N_i = \sum_i$, é a soma sobre todos estados localizados. A equação acima pode ser reescrita na forma:

$$\epsilon_2 = \pi \left(\frac{4\pi N_i e^2}{m} \right) \frac{1}{m\omega^2} |\langle f|P|i \rangle|^2 N_f(E_f) \quad (4.29)$$

$$= \pi \omega_p^2 \frac{|\langle f|P|i \rangle|^2}{m\omega^2} n_f(E_f) \quad (4.30)$$

onde $\omega_p^2 = \frac{4\pi N_i e^2}{m}$ e $N_f(E_f)$ é densidade de estados na banda de condução. Para o cálculo do elemento de matriz utiliza-se as funções de onda, ou seja,

$$\psi_i = u_1 R_1 + u_2 R_2, \quad (4.31)$$

$$\psi_f = u_k R_k(r). \quad (4.32)$$

Portanto,

$$\sqrt{4\pi} \langle \Phi_f | P | \Phi_i \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d[-\cos(\theta)] \int_0^\infty dr r^2, u_k^* \psi_f P u_i \psi_i \quad (4.33)$$

onde $P = -i\hbar\nabla$,

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d[-\cos(\theta)] A_1 \int_0^a dr (r^2) (u_k^* P u_i) \psi_f \psi(r < a) + A_2 \int_a^\infty dr (r^2) (u_k^* P u_i) \psi_f \psi(r > a) \quad (4.34)$$

4.3.1 As soluções das integrais

Sabemos que,

$$kr = kr \cos(\theta). \quad (4.35)$$

Resolvendo a primeira integral,

$$2\pi A_1 \int_0^a r^2 dr \frac{1}{\sqrt{V}} \exp ikr \cos(\theta) \frac{\text{sen } \alpha r}{\alpha r} \langle P \rangle = \quad (4.36)$$

$$\frac{4\pi \langle P \rangle}{\sqrt{V} k} A_1 \int_0^a d \text{sen}(\alpha r) \sin(kr) = \quad (4.37)$$

$$\frac{2\pi \langle P \rangle}{\sqrt{V} k} A_1 \left[\frac{\text{sen}(\alpha - k)a}{(\alpha - k)} - \frac{\text{sen}(\alpha + k)a}{(\alpha + k)} \right] \quad (4.38)$$

Resolvendo também a segunda integral,

$$2\pi A_2 \int_0^\pi \int_a^\infty r^2 dr^2 \frac{1}{\sqrt{V}} \exp ikr \cos \theta \rho^{\nu'-1} \exp \frac{\rho}{2} \langle P \rangle = \quad (4.39)$$

$$= \frac{2\pi \langle P \rangle}{\sqrt{V}} \left(\frac{2}{\nu a_*} \right)^{\nu'-1} 2 \int_a^\infty dr r^{\nu'} \text{sen}(kr) e^{-\beta r} \quad (4.40)$$

onde,

$$\beta = \frac{1}{\nu a_*}. \quad (4.41)$$

Agora substituindo em (4.34) as integrais calculadas, teremos a nosso elemento de matriz da seguinte maneira :

$$\sqrt{4\pi} \langle \phi_f | P | \phi_i \rangle = \frac{2\pi \langle P \rangle}{\sqrt{V} k} \left\{ A_1 \left(\frac{\text{sen}(\alpha - k)a}{(\alpha - k)} - \frac{(\alpha + k)a}{(\alpha + k)} \right) + A_2 \left(\frac{2}{\nu a_*} \right)^{\nu'-1} 2J(\nu', k) \right\} \quad (4.42)$$

onde,

$$J(\nu', k) = \int_a^\infty dr r^{\nu'} \text{sen}(kr) \exp -\beta r, \quad (4.43)$$

e

$$\langle P \rangle = \int dr u_k^* P u_i, \quad (4.44)$$

Elevando ao quadrado o elemento de matriz teremos,

$$|\langle \psi_f | P | \psi_i \rangle|^2 = \frac{\pi \langle P \rangle^2}{V k^2} \cdot |M(\alpha, k, \nu')|^2 \quad (4.45)$$

4.3.2 Cálculo do elemento de matriz

Agora, vamos concentrar apenas em $M(\alpha, \rho, \nu')$

$$M(\alpha, \rho, \nu') = A_1 \left(\frac{\sin(\alpha - \rho)a}{(\alpha - \rho)} - \frac{\sin((\alpha + \rho)a)}{(\alpha + \rho)} \right) + A_2 \left(\frac{2}{\nu a_*} \right)^{\nu'-1} 2J(\nu', \rho, \alpha) \quad (4.46)$$

$$= \frac{2A_1 a}{(\alpha a)^2 - (\rho a)^2} \{a\rho \cos(\rho a) \sin(\alpha a) - \alpha a \cos(\alpha a) \sin(\rho a)\} + A_2 \left(\frac{2}{\nu a_*} \right)^{\nu'-1} 2J(\nu', \rho) \quad (4.47)$$

Considerando

$$\left(\frac{2mE_T}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\nu a_*}, \quad (4.48)$$

Substituindo a expressão

$$A_1 a_*^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{\nu a_*} \right) \nu^{\frac{1}{2}}, \quad (4.49)$$

por nova normalização da constante substituindo por:

$$A_1 a_*^{\frac{3}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{\nu a_*} \right) \left(\frac{1}{(\alpha a) \left(\frac{a_*}{a} \right)} \right), \quad (4.50)$$

$$|M(\alpha, \rho, \nu')|^2 = 4 \left\{ \frac{A_1 a_*^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{\nu a_*} \right) \nu^{\frac{1}{2}}}{(\alpha a)^2 - (\rho a)^2} \right. \quad (4.51)$$

$$\left. [\rho a \cos(\rho a) \sin(\alpha a) - \alpha a \cos(\alpha a) \sin(\rho a)] + \left(\frac{2}{\nu a_*} \right)^{\nu'-1} A_2 \left(\frac{1}{\nu a_*} \right)^{\frac{1}{2}} J(\nu', \rho) \right\}^2 \quad (4.52)$$

Calculando a expressão $J(\nu', \rho)$:

$$J(\nu', \rho) = \int_a^\infty dr r^{\nu'} \sin(\rho r) \exp(-\beta r), \quad (4.53)$$

$$= (\nu a_*)^{\nu'+1} \int_{\frac{a}{\nu a_*}}^\infty \left(\frac{r}{\nu a_*} \right)^{\nu'} \sin \left[\left(\frac{\hbar \omega}{E_i} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{\nu a_*} \right) \right] \exp \left(\frac{-r}{\nu a_*} \right) \partial \left(\frac{r}{\nu a_*} \right) \quad (4.54)$$

onde $x = \frac{\hbar \omega}{E_i}$ e chamando,

$$\frac{r}{\nu a_*} = \mu, \quad (4.55)$$

temos que

$$J_\mu(\nu', \rho) = \int_{\frac{a}{\nu a_*}}^{\infty} \mu^{\nu'} \operatorname{sen} \left[(x-1)^{\frac{1}{2}} \mu \right] e^{-\mu(\nu a_*)^{\nu'+1}} d\mu, \quad (4.56)$$

Portanto

$$\begin{aligned} |M(\nu', \rho, \alpha)|^2 &= 4 \left\{ A_1 \sqrt{a_*} \frac{\sqrt{\nu} \left(\frac{a}{\nu a_*} \right)}{(\alpha a)^2 - (\rho a)^2} (\rho a \cos(\rho a) \operatorname{sen}(\alpha a) - \alpha a \cos(\alpha a) \operatorname{sen}(\rho a)) \right. \\ &+ \left. A_2 a_*^{\frac{3}{2}} 2^{\nu'-1} \nu^{\frac{3}{2}} J_\mu(\nu', \rho) \right\}^2, \end{aligned} \quad (4.57)$$

4.4 Conclusão

Inserindo o resultado da equação (4.57) na equação (4.30) obtemos o resultado desejado para a constante dielétrica ϵ_2 . O próximo passo é resolver a equação (4.57) numericamente para diversos valores de ν . A grandeza ν , no contexto do método do defeito quântico, representa uma correção dos valores teóricos quando comparadas aos resultados experimentais da energia associada estados localizados, ou seja,

$$E_{\text{localizado}} = E_T = \frac{-R_y^*}{\nu^2} \quad (4.58)$$

Portanto, quando $\nu = 0$ pode-se dizer que o estado localizado encontra-se bastante afastado das bandas. Entretanto quando ν cresce estamos considerando estados localizados mais próximos às bandas. Os gráficos abaixo são oriundos de cálculos numéricos da equação (4.30), onde consideramos $J(\hbar\omega) \approx N_f(E_f) \approx E^{\frac{1}{2}}$, uma relação característica de materiais cristalinos. Este comportamento deve-se a aproximação que pode-se representar o semicondutor amorfo através de uma perturbação do material cristalino [1]. Por outro lado, substituímos a soma sobre todos estados iniciais por N_i , ou seja, o número de estados localizados, no contexto que não há interação entre eles, admitindo que a concentração de estados localizados N_i é muito menor que os estados da banda N , i.e,

$$N_i \ll N \quad (4.59)$$

Contudo deve-se levar em conta que diversos materiais amorfos não satisfazem esta condição, mas que a mesma é satisfeita razoavelmente pelos materiais a - As_2S_3 e similares, quando comparado aos materiais a - Si e a - Ge. Portanto, na análise a seguir espera-se que os resultados sejam satisfatórios apenas nas condições supracitadas. Considerando que no "core" a função de onda é insensível à E_T pode-se caracterizar o "núcleo" apenas pelo seu volume $\approx r_0^3$. Em vista disto consideremos r_0 da mesma ordem de grandeza de uma célula unitária, e escolhemos $\frac{r_0}{\nu a_*} \approx 0.05$ ($r_0 \approx 5$ angströms e $a^* \approx 100$

angströms) nos cálculos numéricos. Admitimos também que há pelo menos um estado ligado, e para isto podemos fazer $\alpha r_0 = \frac{\pi}{2}$ ($\frac{\pi}{2} \leq \alpha r \leq \frac{3\pi}{2}$). Os gráficos abaixo indicam o comportamento da constante dielétrica com a energia da radiação incidente.

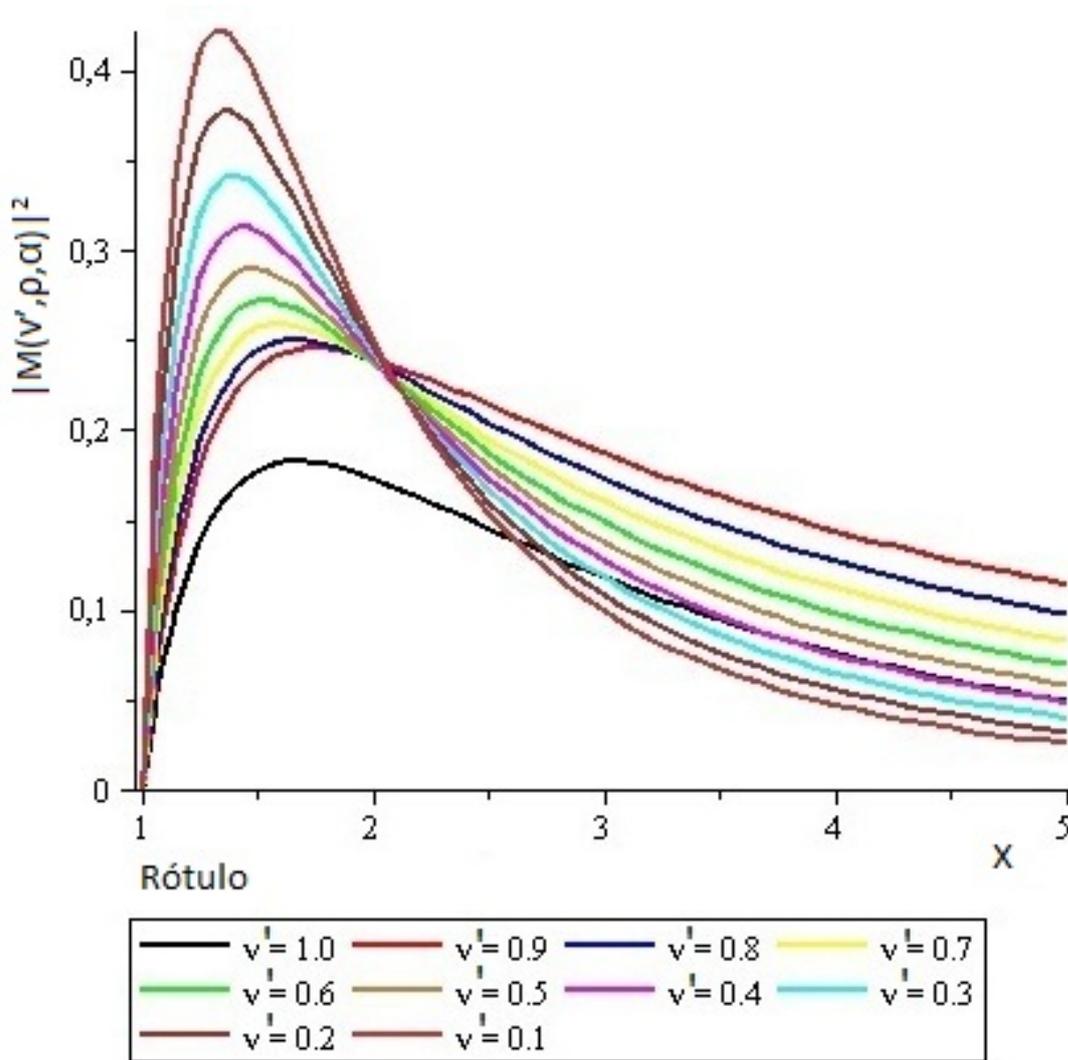


Figura 12: Comportamento da constante dielétrica com a energia da radiação incidente [4], onde $X = \frac{\hbar\omega}{E_T}$.

Observe que a medida que $v'a^*$ cresce a função de onda torna-se mais delocalizada, sugerindo que o espectro de absorção pode ser explicado admitindo que os estados localizados, responsáveis pela absorção de luz encontra-se mais próximos à banda de condução. Entretanto, quando a energia da radiação incidente cresce os resultados teórico e experimental têm pouca semelhança. Uma possível explicação seria que neste regime de energia o modelo superestima os valores de ϵ_2 . Contudo isto tem um caráter especula-

tivo e necessita-se de incluir no modelo uma contribuição de um maior número de ondas planas para construção dos estados da banda. É importante também mencionar que o modelo desenvolvido despreza completamente os efeitos da interação elétron-elétron, que possivelmente pode ser efetiva quando aumenta-se a concentração de estados localizados. Outros efeitos importantes, como a interação elétron-fônons que foi desprezada, muito embora, responsável pela absorção de radiação na região do infravermelho. Para finalizar, podemos dizer que o modelo fornece uma descrição razoável do espectro experimental do material $a - \text{As}_2\text{S}_3$ num intervalo de $0 - 5$ eV, [2]. Há diversos caminhos para seguir, contanto, acreditamos que um estudo mais detalhado da densidade de estados, devido às distorções que ocorrem devido à presença de estados estendidos seja o objetivo mais natural para consolidar o modelo.

Referências

- [1] WOOD, D.; TAUC.J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *PHYSICAL, Review B, Volume 5, number 8, 15 april 1972*, 1972.
- [2] ZALLEN, R. *The physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley-Interscience, 1983.
- [3] AMATO, M. Optical properties of semiconducting glass as_2s_3 . *Notas de Aula; Instituto de Física, Universidade de Brasília, (Não publicadas)*, 2001.
- [4] LYNCH, S. *Dynamical Systems with Applications using Maple*. Boston and Basel and Berlin: Birkhäuser, 2010.
- [5] TAYLOR, B. *Introduction to solid-state-theory*. New York: Springer- Verlag Berlin Heidelberg, New York 1978, 1978.
- [6] SINGLETON, J. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford: First edition, 2010.
- [7] L.SOLYMAR; WALSH, D. *Electrical properties of materials*. Oxford: eighth Edition, 2010.
- [8] RIDLEY, B. *Quantum process in semiconductors*. Clarendon Press. OXFORD: [s.n.], 1982.
- [9] H.GOLDSTEIN, C.; J.SAFKO. *Classical Mechanics*. Prentice Hall(New York),: 3a. Ed.,Prentice H, 2002.
- [10] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Eletrodynamics of Continuous Media*. Oxford: Pergamon Press, 1960.
- [11] BASTARD, G. *Wave mechanic applied to semiconductors heterostructures*. Les Ulis, France: Les éditions de physique, 1988.
- [12] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum Electrodynamics*. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [13] YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York: Springer, 1996.
- [14] N.F., M.; E.A., D. *Electronic processes in non-crystalline materials*. [S.l.]: Clarendon Press: Oxford Univ. Press, Oxford,, 1971.
- [15] JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. USA: John Wiley and Sons, Inc., 1999.
- [16] F., Y. *Fundamentals Physics of Amorphous semiconuctors*. Proceeding of the kyoto Summer Institute Kyoto japan, September 8-11-1980: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981.

- [17] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory)*. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [18] SINGH, J. Electronic processes in amorphous semiconductors. *Journal ou materials science: materials in electronics 14 (2003)171-186*, 2003.
- [19] O'LEARY, S. K. On the relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum in amorphous semiconductors. *Solid State Communications 109(1999)589-594*, 1999.
- [20] AMATO, M.; RIDLEY, B. A comparison of simple theoretical models for the photoionisation of impurities in semiconductors. *J.Phys C: Solid St.,13(1980)2027-39.*, 1979.
- [21] ADLER, S. L. Quantum theory of the dielectric constant in real solids. *Physical Review, volume 126, number 2, April 15,1969*, 1969.
- [22] BASSANI, G. I. F.; PREZIOSI, B. Electronic impurity levels in semiconductors. *Rep. Prog. Phys. 1974 37 1099-1210*, 1973.
- [23] SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Massachusetts . California . New York . Ontario . Wokingham . Amsterdam . Bonn . Sydney . Singapore . Tokyo . Madrid . San Juan . Milan . Paris: Addison-Wesley Publishing Company, Revised Edition, 1994.
- [24] LIFSHITZ, E. M.; PITAEVSKII, L. P. *Physical Kinetics*. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [25] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of Mathematical Functions, 10th Edition*. [S.l.: s.n.], 1972.