

Universidade de São Paulo Instituto de Física de São Carlos - IFSC

7600142 Introdução a Espectroscopia Física

Espectroscopia Infravermelha: sólidos

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Agradescimentos

O docente da disciplina, Jose Pedro Donoso, gostaria de expressar o seu agradecimento a editora LTC (Livros Técnicos e Científicos) eda editora Oxford. Parte das figuras utilizadas nos slides foram obtidas dos livros textos *Fisica Moderna* de Tipler e Llewellyn, *Modern Spectroscopy de* J.M. Hollas e *Físico Química* de Atkins e de Paula, através do acesso ao material para professors disponibilizados pelas editoras. Espectroscopia Infravermelha : sólidos

1 - Espectros vibracionais cristais moleculares Exemplo: calcita CaSO₄ ·2H₂O

2 - Cristais iônicos: banda de absorção no infravermelho Exemplo: LiF

3 - Espectroscopia Infravermelha em semicondutores
 Transição direta: determinação do gap de energia
 Gap de energia do Teluro
 Espectros de excitons

Exemplo: espectro vibracional da calcita CaSO₄ · 2H₂O



Nudelman & Mitra, Optical properties of solids. Chap. 14



$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

A calcita contém três grupos estruturais:

- 1 íons monoatómicos Ca2+
- 2 íons poliatómicos [SO₄]²⁻
- 3 moléculas de água, H_2O

Os modos internos resultam dos íons [SO4]²⁻ e as moléculas H₂O

Os modos da rede resultam do movimento dos oito grupos estruturais, ums em relação aos outros

Para determinar o número de modos internos considera-se primeiro a rede composta unicamente pelo CaSO₄, obtendo-se os modos fundamentais do grupo SO₄. A seguir se considera a rede composta unicamente por moléculas de água



O íon livre [SO₄]²⁻ tem simetria tetraédrica

A figura mostra as espécies de simetria e a identificação dos modos normais de vibração de uma molécula XY_4 no grupo T_d

O modo $v_1(A_1)$ e o modo duplamente degenerado $v_2(E)$ são Raman ativos e IR inativos

Os dois modos triplamente degenerados $v_3(F_2) e v_4(F_2) são$ ativos em Raman e IR.

Assignment	Species	Direction,† deg	Method ‡	Frequency, cm ⁻¹	Intensity,§ cm ⁻¹	Width,** cm ⁻¹
$\nu_{R'}(\mathrm{H_2O})$	B _u	99	R	450	• •	vb
$\nu_{R'}(\mathrm{H_2O})$	A_u	•••	R	580	••	b
$\nu_4(SO_4)$	A_u		R	602	30	17
$v_4(SO_4)$	B_u	9	R	604	30	20
$\nu_4(SO_4)$	B_u	99	R	672	35	16
$v_1(SO_4)$	A_u	• •	R	1000		• •
$v_3(SO_4)$	B_u	9	R	1118	120	32
$v_3(SO_4)$	A_u	• •	R	1131	100	34
$\nu_3(SO_4)$	B_u	99	R	1142	130	27
$v_4 + v_4(SO_4)$	B_u	9	R	1205	••	• •
$v_2(H_2O)$	B_u	9	R	1623	12	16
$v_2(H_2O)$	A_u	••	R	1685	6.5	25
$v_3 + v_1(SO_4)$	B_u	19	T^{-1}	2112	• •	
$v_3 + v_1(SO_4)$	B_u	124	T	2130		
$\nu_{R^{\prime\prime}}+\nu_2(\mathrm{H}_2\mathrm{O})$	B_u	9	Т	2198		
$\nu_{R^{\prime\prime}}+\nu_1({\rm H}_2{\rm O})$	B_u	9	T	2235		
$v_2 + v_2(H_2O)$	B_u	19	T	3248		
$v_2 + v_2(H_2O)$	B_u	19	Т	3350		
$\nu_1(H_2O)$	B_u	19	R	3410	42	49
$\nu_1(H_2O)$	A_u		R	3430	8	b
$\nu_3(H_2O)$	B_u		R	3490	2	
$\nu_3(H_2O)$	B_u	Unp ^{††}	Т	3495		2
$\nu_3(H_2O)$	A_u		R	3537	60	67
$\nu_3(H_2O)$	B_u	. 19	Т	3560		

Frequências das bandas de absorção observadas no CaSO₄ · H₂O

* Taken from Hass and Sutherland [¹¹].
† Direction of transition moment in (010) plane.

[‡] R = data derived from reflection measurements; T = data derived from transmission measurements.

Propriedades ópticas dos sólidos



Polarizabilidade total:

Kittel: Introdução à Física do Estado Sólido

Vibrações da rede cristalina

A espectroscopia infravermelha fornece informações sobre as frequências de vibração no cristal e sobre as forças que controlam estas vibrações

A descrição dos movimento dos átomos num potencial periódico requer a solução da equação de onda no sistema periôdico. O resultado é que apenas certas frequências podem propagar-se através da estrutura enquanto outras são proibidas: existe uma relação entre a frequência (ω) e o comprimento de onda (λ) expressada pelo vetor de onda $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$.

A relação ω - **k** geralmente não é linear: ela mostra uma dispersão (ondas de diferentes frequências se propagam a diferentes velocidades). Este conjunto de **k**'s correspondem aos autovalores da equação de Schrödinger. As correspondentes frequências determinadas pela relação ω - **k** fornecem os estados de energia do sistema.

Vibrações da rede

A absorção de energia é descrita pela densidade de estado: $\left(\frac{\partial k}{\partial F}\right)$



Num cristal de muitos átomos teremos um grande número de frequências agrupadas e o termo da densidade de estados será uma função quase-coontínua, e o espectro será um espectro de bandas

Desejamos determinar a frequência da onda da rede em termos do vetor de onda que a carateriza. Quando a onda se propaga no cristal, planos inteiros de átomos movem-se em fase com os deslocamentos, paralelos ou perpendiculares à direção do vetor de onda.

Para os cristais que possuem mais do que um átomo em cada célula primitiva (NaCl, CsCl, etc), para cada modo da polarização numa dada direção de propagação, a relação de dispersão de ω vs **k** possui dois ramos, conhecidos como o ramo acústico e o ramo ótico.

Vibrações de redes mono- e di- atômicas





Modelo: cadeia linear unidimensional de massas *m* e *M* separadas por uma distância *a* ligadas por molas de constante de força *f*. As equações de movimento longitudinal de *m e M* são:

$$m\frac{\partial^2 x_{2n+1}}{\partial t^2} = f(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1})$$

$$M \frac{\partial^2 x_{2n}}{\partial t^2} = f(x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2x_{2n})$$

$$x_{2n}(t) = Ae^{i(\omega t + 2nka)}$$

$$x_{2n+1}(t) = Be^{i(\omega t + (2n+1)ka)}$$



FIG. 3.4. Dispersion curves for a diatomic chain.



Motion in (a) optical and (b) acoustical modes represented as transvorse displacements. There are two atoms per unit cell.

Substituindo, obtemos o sistema de equações

$$-\omega^2 MA - fB(e^{ika} + e^{-ika}) + 2fA = 0$$
$$-\omega^2 mB - fA(e^{ika} + e^{-ika}) + 2fB = 0$$

A solução, chamada de relação de dispersão, relaciona a frequência ω com o vetor de onda **k**

$$\omega^{2} = f\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \pm f\left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^{2} - \frac{4sen^{2}ka}{Mm}\right]^{\frac{1}{2}}$$

A razão das amplitudes:

$$\left(\frac{A}{B}\right) = \left(\frac{2Mm\cos ka}{M - m \pm \left(M^2 + m^2 + 2Mm\cos ka\right)}\right)$$

Em $\mathbf{k} = 0$ $\begin{cases} A = B \quad \text{ramo acústico} \\ A = -\left(\frac{M}{m}\right)_B \quad \text{ramo ótico} \end{cases}$



FIG. 3.4. Dispersion curves for a diatomic chain.



A natureza das vibrações da cada rama pode ser determinada examinando a razão (A/B). Nos fonons com comprimentos de onda grandes $(k \approx 0)$ os átomos adjacentes se movimentam todos juntos, como nas ondas elásticas (som). Na rama ótica, átomos adjacentes vibram uns contra os outros, porém o centro de massa permanece fixo. Se os dois átomos possuem cargas opostas, teremos um dipolo elétrico oscilante que pode acoplar-se a componente elétrica da radiação. Este é o modo responsável pela absorção nos cristais iônicos.

Para a radiação IR, o vetor de onda é ordens de grandeza menor que o vetor de onda no limite da 1^a zona de Brillouin (em cm⁻¹):

$$k(IR) = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 600 \ll k = \frac{\pi}{2a} \approx 10^8$$

Motion in (a) optical and (b) acoustical modes represented as trans. vorse displacements. There are two atoms per unit cell. K = 0 as freq. dos modos acústicos são nulas



FIG. 3.7. Absorption of some ionic crystals: LiF and MgO at 100° K, NaCl, KBr, and BaF₂ at 300° K (measurements of Price and Wilkinson).

O modelo classico unidimensinal prediz uma banda de absorção na frequência de fonon ótico a k = 0.

$$\omega_{\max} = \sqrt{f\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)}$$

Material	$\lambda\left(\mu ight)$	$\widetilde{\nu} \ cm^{-1}$
CsF	78.6	127
	87	115
KF	$52 \cdot 1$	192
0.000	52.6	190
LiF	32.9	304
NaF	40.6	246
\mathbf{RbF}	62.5	160
	$64 \cdot 1$	156
TIF	67.5	148
BaF_2	54.3	184
	52.9	189
CaF ₂	38.9	257
	37.6	266
SrF_2	45.6	219
	46.1	217
AgCl	97.1	103
CsCl	101	99
KCl	70.8	141
LiCl	58.5	171
	$62 \cdot 9$	159
NaCl	61.0	163
RbCl	$84 \cdot 1$	119
TICI	159	62.8
AgBr	125	80
CsBr	135	74
KBr	86.5	116
	84.7	118
LiBr	58.5	171
	62.8	159
NaBr	73.9	135

Em materiais polarizéveis, como os cristais iônicos, as ondas longitudinas se comportam de forma diferente que as tranversais e suas frequências de vibração são mais altas. O valor de ω_L pode ser obtido da relação de Lyddane, Sachs e Teller:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}$$

Crystal	Statie dielectric constant $\epsilon(0)$	Optical dielectric constant $\epsilon(\infty)$	ω_T , in $10^{13} { m s}^{-1}$ experimental	ω_L , in 10^{13} s ⁻¹ LST relation
LiH	12.9	3.6	11.	21.
LiF	8.9	1.9	5.8	12.
LiCl	12.0	2.7	3.6	7.5
LiBr	13.2	3.2	3.0	6.1
NaF	5.1	1.7	4.5	7.8
NaCl	5.9	2.25	3.1	5.0
NaBr	6.4	2.6	2.5	3.9
KF	5.5	1.5	3.6	6.1
KCl	4.85	2.1	2.7	4.0
KI	5.1	2.7	1.9	2.6
RbF	6.5	1.9	2.9	5.4
RbI	5.5	2.6	1.4	1.9
CsCl	7.2	2.6	1.9	3.1

Kittel: Introdução à Física do Estado Sólido; Houghton & Smith: Infrared Physics

Espectro infravermelho do LiF



Figure 16 Reflectance versus wavelength of a LiF film backed by silver, for radiation incident near 30°. The longitudinal optical phonon absorbs strongly the radiation polarized (p) in the plane normal to the film, but absorbs hardly at all the radiation polarized (s) parallel to the film. (After D. W. Berreman.)

Constantes dielétricas:

$$\epsilon(0) = 9.3$$

 $\epsilon(\infty) = 1.92$

$$\varepsilon(\omega) = A \left(1 + \frac{B}{\omega_T^2 - \omega^2} \right)$$

Em $\omega \rightarrow \infty$: $\varepsilon(\infty) = A = 1.92$ Para $\omega \rightarrow 0$: $B = 3.84 \omega_T^2$ O zero de refletância ocorre em $\lambda_0 \approx 14.8 \ \mu \ (675 \ \text{cm}^{-1})$ $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0 = 1.27 \times 10^{14} \ \text{s}^{-1}$ No zero da refletância: $\varepsilon(\omega_0) = 1$ $\Rightarrow \omega_T^2 = 0.11 \ \omega_0^2$ ou seja $\omega_T = 5.24 \times 10^{13} \ \text{s}^{-1}$ $(32.9 \ \mu; 304 \ \text{cm}^{-1})$

Kittel: Introdução à Física do Estado Sólido; Christman, Fundamentals of Solid State Physics



Espectro Raman do ZnSe

Em certos cristais, as regras de seleção permitem os modos longitudinais óticos (L.O.) em $\mathbf{k} = 0$ serem ativos em Raman. Este é o caso do ZnSe. O espectro mostra ambos os modos óticos, o longitudinal LO (252 cm⁻¹) e o tranversal TO (206 cm⁻¹)

Nudelman, Optical properties of Solids



Figure 8a Phonon dispersion relations in the [111] direction in germanium at 80 K. The two TA phonon branches are horizontal at the zone boundary position, $K_{\text{max}} = (2\pi/a)(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. The LO and TO branches coincide at K = 0; this also is a consequence of the crystal symmetry of Ge. The results were obtained with neutron inelastic scattering by G. Nilsson and G. Nelin.

Kittel: Introdução à Física do Estado Sólido

Estruturas tri-dimensionais

Para redes diatômicas unidimensionais são permitidos deslocamentos apenas na direção da cadeia (ondas longitudinais). Em cristais tridimensionais, há também duas ondas tranversãis adicionais.

A identificação separada dos modos de vibração em longitudinais e tranversais somente é possível em certas direções de simetria do cristal.

Se existirem *p* átomos na célula primitiva, ocorrerão 3*p* ramos na relação de dispersão: 3 ramos acústicos e (3*p*-3) ramos óticos. No germanio, p = 2, possui seis ramos: um L.A., um L.O., dois T.A. e dois T.O.

Curva de dispersão do KBr a 90 K

$\times (D_{4h})$ $(D_{3d})L$ $\leftarrow \Delta(C_{3v})$ $\Delta(C_{4v}) \rightarrow$ Г 5 L-0 $L - 0(A_1)$ A²u Δ Frequency (10¹²Hz) T-0 E_u T - 0(E)3 -A A_{2u} $A(A_1)$ 2 E,, T - A(E)0.5 [111] 0 0.5 [100] <- k k ----

Woods, Phys Rev 131, 1025 (1963) Cheetham & Day Solid State Chemistry: Techniques Como as constantes de força que governam os movimentos são geralmente diferentes dependendo da direção do movimento, a relação de dispersão será diferente para os diferentes ramos. T: tranverse L : longitudinal O : optical A: acustical k em unidades de π/a

As curvas de dispersão em alguns sólidos tem sido determinadas por experiências de scattering de neutrons

Estruturas tridimensionais

Dispersão do índice de refração





As propriedades vibracionais da rede dos materiais iônicos determinam a sua utilidade para componentes opticos (prismas e janelas). O mais importante é que não existam bandas de absorção na região de interesse

Os cristais iônicos são particularmente apropriados porque só tem uma banda Intensa de absorção e podem ser produzidos comercialmente.

A região onde $(dn/d\lambda)$ é minímo, é determina o limite prático para o uso em prismas.

Exemplos: LiF: como absorve em 5.7μ é um bom prisma abaixo desse limite. NaCI: trasparente no UV e IR até 16 μ

Houghton & Smith, Infrared Physics



Kuzmani, Solid State Spectroscopy

Absorção Infravermelha em semicondutores



FIG. 4.3. Schematic energy bands for semiconductors showing transitions responsible for different absorption processes: (i a) direct interband transitions, with no change of k-vector; (i b) indirect interband transitions with change of k-vector made possible by phonon interaction; (ii) intervalence band transitions, occurring only in p-type material which has empty states at the top of the valence band; (iii) free carrier transitions within a band, involving change of k-vector made possible by impurity or phonon interaction.

Houghton & Smith, Infrared Physics



Absorption edge

A uma certa frequência, equivalente ao gap do material semicondutor, o cristal muda de trasparente para opaco e o coeficiente de absorção muda varias orden de grandeza.

A figura mostra a absorção ótica no InSb. A transição é direta porque tanto a extremidade da banda de condução quanto a extremidade da banda de valência estão no centro da zona de Brillouin, k = 0

A frequência ω_g do início da absorção por Transição direta determina a lacuna de energia (gap) do semicondutor:

$$E_g = \hbar \omega_g$$

Kittel: Introdução a Física do Estado Sólido

Determinação do gap de um semicondutor



FIG. 4.4 (a). Absorption coefficient (full line) fitted to the direct transition formula (equation (4.17)), (dotted) near the absorption edge of InSb.

Houghton & Smith, Infrared Physics Mombelli: Processes Optiques dans les Solides

Semicondutores

		$\begin{array}{c} E_{\rm G} \ (eV) \\ (atroom \\ temp.) \end{array}$	Electron mobility (cm²/Vsec)	Hole mobility (cm²/Vsec)	$\begin{array}{l} Dielectric \\ constant \\ \epsilon = n^2 \end{array}$	Lattice constant (Å)	$Density (g \ cm^{-3})$
1	'C	5.4	1800	1200	5.5	3.567	3.51
	Si	1.15	1900	480	11.8	5.42	2.42
11	Ge	0.65	3800	1800	16.0	5.646	5.36
1	Sn	0.08	2500	2400		6.47	6.0
	Se	1.6		0.6	8.5	$\binom{4\cdot 35}{4\cdot 95}$	4.8
VI	Те	0.33	1100	560	5.0	$\begin{pmatrix} 4 \cdot 447 \\ 5 \cdot 915 \end{pmatrix}$	6.24
	/BP	6.0		100	11.6	4.537	2.97
	AIP	2.5	3500		11.6	5.43	2.85
	AlAs	2.3	1200	200		5.63	3.81
	AlSb	1.52	400	150	10.3	6.13	4.22
	GaP	2.25	80	17	8.4	5.44	4.13
Щ	GaAs	1.35	8500	400	13.5	5.65	5.31
V	GaSb	0.69	4000	650	15.2	6.095	5.62
	InP	1.27	4600	700	10.6	5.869	4.78
	InAs	0.35	30,000	240	11.5	6.058	5.66
	InSb	0.17	70,000	1000	16.8	6.48	5.775

Houghton & Smith, Infrared Physics

		$E_g,$	eV			$E_{ m g}$, eV
Crystal	Gap	0 K	300 K	Crystal	Gap	0 K	300 K
Diamond	i	5.4		SiC(hex)	i	3.0	_
Si	i	1.17	1.11	Te	d	0.33	
Ge	i	0.744	0.66	HgTe ^a	d	-0.30	
αSn	d	0.00	0.00	PbS	d	0.286	0.34-0.37
InSb	d	0.23	0.17	PbSe	i	0.165	0.27
InAs	d	0.43	0.36	PbTe	i	0.190	0.29
InP	d	1.42	1.27	CdS	d	2.582	2.42
GaP	i	2.32	2.25	CdSe	d	1.840	1.74
GaAs	d	1.52	1.43	CdTe	d	1.607	1.44
GaSb	d	0.81	0.68	SnTe	d	0.3	0.18
AlSb	i	1.65	1.6	Cu ₂ O	d	2.172	

Table 1 Energy gap between the valence and conduction bands (i = indirect gap; d = direct gap)

Kittel: Introdução a Física do Estado Sólido

Éxcitons



Espectro de absorção do semicondutor GaAs a 21 K. O gap de energia: $E_g = 1.52 \text{ eV. A}$ energia de ligação do éxciton é de 3.4 meV. Os espectros de absorção de refletância muitas vezes apresentam uma estrutura para as energias dos fotons imediatamente abaixo do gap, onde esperariamos que o cristal fosse trasparente. Esta estrutura é causada pela absorção de um foton com a criação de um exciton.

Um eletron pode permanecer ligado a um buraco através da interação eletrostática atrativa existente entre eles. O sistema ligado eletron – buraco denomina-se um éxciton. Ele pode mover-se atraves do cristal transportando energia de excitação, mas é eletricamente neutro.

Kittel: Introdução a Física do Estado Sólido

Níveis de energia de um éxciton criado num processo direto. A energia de ligação dos excitons pode ser medida (a) das transições oticas a partir da banda de valência, (b) da luminescência produzida pela recombinação ou (c) da fotoionização dos éxcitons ao formar portadores livres





Figure 6 Energy levels of an exciton created in a direct process. Optical transitions from the top of the valence band are shown by the arrows; the longest arrow corresponds to the energy gap. The binding energy of the exciton is E_{ex} , referred to a free electron and free hole. The lowest frequency absorption line of the crystal at absolute zero is not E_{ex} , but is $E_g - E_{ex}$.

Energias de ligação dos excitons

Quando um foton com energia superior ao gap de energia (E_g) for absorvido num cristal ocorre a criação de um eletron livre e de um buraco livre. A formação do éxciton (sistema ligado eletron – buraco) a energia caraterística do início da absorção diminui pela energia de ligação do éxciton, que tipicamente está no intervalo entre 1 meV e 1 eV.

Si	14.7	BaO	56,	RbCl	440.
Ge	4.15	InP	4.0	LiF	(1000)
GaAs	4.2	- InSb	(0.4)	AgBr	20.
GaP	3.5	KI	480.	AgCl	30.
CdS	29.	KCl	400.	TICI	11.
CdSe	15.	KBr	400.	TlBr	6.

Kittel: Introdução a Física do Estado Sólido

Modelo para as energias de ligação de éxciton

A descrição matemática mais simples de um estado de éxciton é dada pelo chamado modelo hidrogenoide. Considere um eletron na banda de condução e um buraco na banda de valência, atraindo-se mutuamente pelo potencial coulumbiano:

$$U(r) = -\frac{e^2}{r\varepsilon}$$

onde r é a distância entre as partículas e ε é a constante dielétrica. Os níveis de energia referidos ao topo da banda de valência são dados por uma equação de Rydberg modificada do átomo de hidrogênio:

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

onde *n* é o número quântico principal e μ é a massa reduzida formada pela massa efetiva do eletron (m_e) e pela massa efetiva do buraco (m_h)



A energia do estado fundamental do éxciton é obtida fazendo-se n = 1. Esta é a energia de ionização do éxciton:

$$E_{ex} = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2}$$

Como a energia de ionização do átomo de hidrogênio é de -13.6 eV,

$$E_{ex} = -\frac{\mu}{\varepsilon^2} \left(\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0^2} \right) = \frac{\mu}{\varepsilon^2} (13.6)$$

Exemplo: Ge ($\epsilon = 16$; $m_e = 1.64$; $m_h = 0.04$)

$$E_{ex} = \frac{\mu}{\varepsilon^2} (13.6) = \frac{0.032}{16} (13.6) = 0.0021$$

O valor experiental para a energia de ligação do germânio é de -0.0025 eV.

Kittel: Introdução a Física do Estado Sólido; Ibach & Luth: Solid State Physics

Modelo hidrogenoide para os níveis de éxcitons



Logarithm of the optical transmission versus photon energy in cuprous oxide at 77 K.

O espectro de absorção do óxido de cobre mostra uma série de linhas de éxcitons. As energias dos níveis de éxciton concordam com a equação de Rydberg modificada com n > 2:

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

O ajuste dessa expressão com as linhas observadas é:

$$\overline{\nu}\left(cm^{-1}\right) = 17508 - \left(\frac{800}{n^2}\right)$$

Fazendo $\varepsilon = 10$, encontra-se $\mu = 0.7$ O termo 17.508 cm⁻¹ corresponde ao Gap de energia, $E_g = 2.17$ eV

Kittel: Introdução a Física do Estado Sólido