

# Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades

(*Infrared, Raman and photoluminescence spectroscopies: potentialities and complementarities*)

Ariano De Giovanni Rodrigues<sup>1</sup> e José Cláudio Galzerani

*Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil*

Recebido em 1/12/2011; Aceito em 3/5/1212; Publicado em 7/12/2012

O estudante que se dispõe a analisar propriedades de materiais, através da utilização das técnicas espectroscópicas baseadas nos princípios de absorção no infravermelho, na luminescência e no espalhamento Raman, costuma encontrar dificuldades quanto às informações que podem ser acessadas em cada caso, sobre a escolha da técnica mais conveniente para estudar determinado fenômeno e, principalmente, sobre o cruzamento das informações obtidas com cada uma das três técnicas. Neste artigo, visando facilitar o aprendizado do uso mais racional dessas técnicas, procuramos então sintetizar como os princípios físicos fundamentais de cada técnica determinam seu uso - individual ou de forma complementar - para explorar suas potencialidades na expectativa de melhor caracterizar as propriedades dos materiais analisados.

**Palavras-chave:** infravermelho, Raman, fotoluminescência, complementaridades.

It is quite common that the student engaged in the analysis of properties of materials using spectroscopic techniques based on the effects of infrared absorption, luminescence and Raman scattering, faces difficulties such as the interpretation of the information that can be accessed in each case, the choice of the best technique in order to study a specific phenomenon and, especially, the cross-checking of the information obtained in each one of the three techniques. Trying to make easier the apprenticeship of the rational use of these techniques, we summarize in this paper the fundamental physical principles related to each one of them, and how these principles determine their employment - individually or in a complementary way - to explore their potentiality towards better characterizing the desired properties.

**Keywords:** infrared, Raman, photoluminescence, complementarities.

## 1. Introdução

Os avanços tecnológicos ocorridos nas últimas décadas produziram uma melhoria na eficiência e o barateamento dos componentes dos equipamentos de medidas ópticas, possibilitando que as técnicas espectroscópicas fossem abundantemente usadas para a caracterização de materiais de diversos tipos. Além disso, essas técnicas continuam a desempenhar um papel muito importante na proposição de novos problemas físicos e na compreensão de fenômenos antes apenas teoricamente estudados. Pela versatilidade, rapidez e caráter não destrutivo, podemos destacar três técnicas espectroscópicas bastante difundidas, quais sejam: a espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoluminescência. Apesar de serem baseadas em processos de interação entre radiação e matéria, cada uma dessas técnicas é fundamentada em um fenômeno físico diferente. A espectroscopia de fo-

toluminescência está baseada no fenômeno de emissão de radiação por um meio. A espectroscopia de infravermelho tem seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação. Por sua vez, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria. Textos a respeito dos fundamentos de cada uma dessas espectroscopias podem ser encontrados na literatura. Porém, as especificidades apresentadas para cada caso muitas vezes impedem que o leitor iniciante possa perceber interessantes aspectos de inter-relação entre as técnicas consequentes. Além de sistematizar os fundamentos físicos das espectroscopias, este texto traz então uma comparação entre as três técnicas e expõe relações de complementaridade que elas guardam entre si. Com isso, procuramos evidenciar como essas três técnicas podem ser usadas individualmente ou combinadas para fornecerem informações preciosas a respeito das propriedades físicas de objetos de estudo.

<sup>1</sup>E-mail: ariano@df.ufscar.br.

## 2. Espectroscopia de infravermelho

A descoberta de uma grande quantidade de fenômenos físicos e químicos, cujas energias estão relacionadas com comprimentos de onda grandes, levou a uma demanda pelo desenvolvimento de técnicas capazes de realizar investigações nessa região espectral. Especificamente em sólidos, esses efeitos - cujas energias estão na região do infravermelho - influem diretamente nas condutividades elétrica e térmica do material, além de nos fornecerem valiosas informações sobre as condições estruturais e composicionais do objeto de estudo.

Para compreendermos o princípio de funcionamento da espectroscopia de infravermelho, devemos primeiro entender como uma onda eletromagnética que viaja através do ar comporta-se ao deparar-se com um meio material. Os fenômenos de interação entre a radiação eletromagnética e um meio finito tais como reflexão, refração e absorção, podem ser descritos macroscopicamente através das equações de Maxwell. Para uma onda eletromagnética viajando através de um meio real, devemos considerar que a amplitude do campo elétrico associado diminui durante a propagação, em decorrência de perdas que podem ser descritas por uma densidade de corrente, relacionada ao campo elétrico através da condutividade  $\sigma$ ,  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ . Considerando um meio homogêneo, isotrópico e com densidade de cargas livres nula ( $\rho = 0$ ), podemos convenientemente manipular as equações de Maxwell de maneira a obter uma equação de propagação da onda eletromagnética, cuja solução para o campo elétrico  $\mathbf{E}$  pode ser escrita da forma [1]

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \left[ \mathbf{E}_0 e^{i\left(\frac{\omega}{c}\eta x - \omega t\right)} \right] e^{-\frac{\omega}{c}\beta x}, \quad (1)$$

onde  $\mathbf{E}_0$  é o vetor amplitude do campo elétrico antes da onda atingir o material,  $\omega$  é a frequência angular da onda,  $c$  a velocidade da luz;  $\eta$  e  $\beta$  são, respectivamente, as partes real e imaginária do índice de refração do material.

Daqui notamos que o campo elétrico é descrito por uma função harmônica que decai exponencialmente durante a propagação através do material. Em outras palavras podemos dizer que  $\beta$ , a parte imaginária do índice de refração, é responsável por um decaimento exponencial na amplitude do campo elétrico oscilante que incide sobre o material - por esse motivo ele é chamado de *coeficiente de extinção* ou *coeficiente de amortecimento* - fazendo com que a radiação seja extinta a uma distância determinada, a partir da superfície do material.

Separando a função dielétrica do material em suas partes real e imaginária ( $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ ), podemos obter a energia dissipada pela onda eletromagnética por unidade de volume por segundo, calculando a parte real do divergente do valor esperado do vetor de Poynting  $\mathbf{S}$ ; assim [2, 3]

$$I_{dissip} = Re(\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{S})) \propto \varepsilon'' \varepsilon_0 |\mathbf{E}|^2, \quad (2)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. A expressão (2) mostra que a dissipação é proporcional à amplitude do campo elétrico  $\mathbf{E}$  e à parte imaginária da função dielétrica do meio,  $\varepsilon''$ . Assim, a radiação também deve ser atenuada por um meio absorvente em proporção direta a

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = Im\left(\frac{1}{\varepsilon}\right). \quad (3)$$

A Fig. 1 ilustra a intensidade de luz transmitida por um filme fino (incidência fora da normal) bem como as quantidades  $\varepsilon$  e  $(1/\varepsilon)$  em suas parcelas real e imaginária em função da frequência angular da radiação incidente  $\omega$ . Nota-se que os picos de absorção coincidem com os máximos de  $\varepsilon''$  e  $Im(1/\varepsilon)$ . Então, teoricamente, para que possamos conhecer as frequências para as quais a absorção da radiação pelo material seja máxima, basta obtermos uma expressão para a função dielétrica com relação a  $\omega$ .

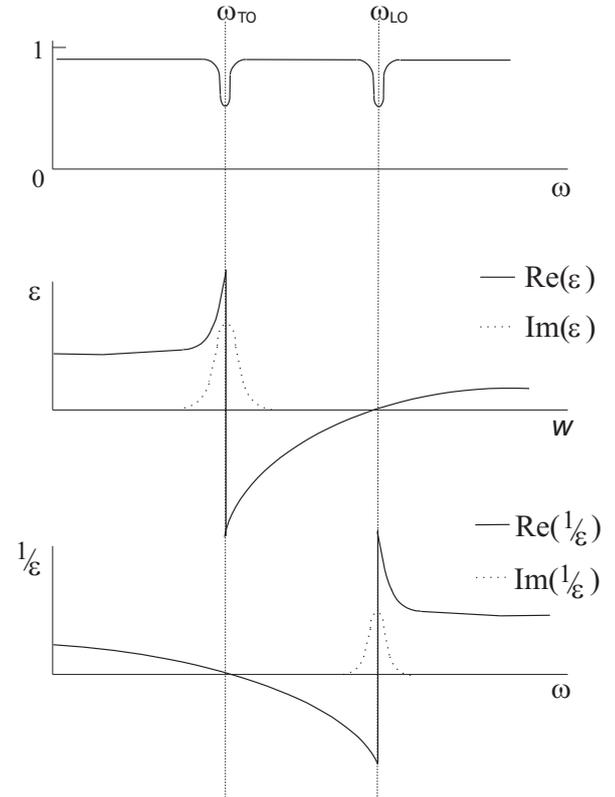


Figura 1 - A partir do topo da figura, apresentamos esquematicamente a transmissão de um filme fino com incidência não normal e suas respectivas funções  $\varepsilon$  e  $(1/\varepsilon)$ , em função de  $\omega$ .

Em um sólido que se encontra em temperatura acima do zero absoluto (0 K), a posição central do núcleo de cada átomo constituinte não é fixa, porém executa oscilações em torno de um ponto devido aos efeitos de agitação térmica. Desde que as forças eletrostáticas responsáveis pelas ligações químicas entre

os átomos são dependentes das distâncias entre eles, ao menor deslocamento de um átomo de seu sítio da rede cristalina, seus vizinhos prontamente experimentam uma diferença no módulo das forças. O deslocamento relativo do centro atômico gera então uma força restauradora que age no sentido de restabelecer a posição inicial do átomo. Como em um sistema massa-mola, os átomos tendem a permanecer oscilando em torno de suas posições centrais, com uma frequência natural de oscilação que depende, fundamentalmente, das intensidades das forças que agem sobre eles. Essas forças dependem de propriedades intrínsecas como a massa dos átomos, as distâncias e as constantes de forças entre eles. Desde que, em um sólido, os átomos podem arranjar-se de maneira assimétrica ao longo das diferentes direções espaciais, espera-se que os modos normais de oscilação possam existir com diferentes naturezas (óptica ou acústica) e direções (transversal ou longitudinal) de propagação. Os movimentos periódicos dos núcleos atômicos positivos resultam em deslocamentos relativos das cargas elétricas negativas, gerando um momento de dipolo oscilante local, que influi na permissividade do material. A função dielétrica de um material pode ser escrita em função das frequências de seus modos de vibração longitudinal óptico ( $\omega_{LO}$ ) e transversal óptico ( $\omega_{TO}$ ), da forma [4]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \right), \quad (4)$$

em que  $\varepsilon_{\infty}$  é a chamada *constante dielétrica de alta frequência* do material.

De posse da Eq. (4) e observando novamente a Fig. 1, podemos identificar que o máximo da função  $\text{Im}(\varepsilon)$  coincidente com um pico de absorção, ocorre devido à frequência de ressonância do meio quando o modo transversal óptico é excitado. A expressão (4) nos ajuda a entender também o segundo pico de absorção na Fig. 1, referente ao máximo da função  $\text{Im}(1/\varepsilon)$ , e identificá-lo como concernente à frequência natural de oscilação do modo longitudinal óptico.

Então, experimentalmente, uma radiação eletromagnética que incide sobre um meio será atenuada por ele quando a frequência do campo elétrico oscilante coincidir com as frequências dos modos de vibração longitudinal óptico  $\omega_{LO}$  ou transversal óptico  $\omega_{TO}$ . Tipicamente, as frequências das vibrações ópticas de um sólido estão localizadas na faixa do espectro eletromagnético correspondente à radiação infravermelha. Daí a justificativa para a utilização desse tipo de radiação em experimentos de espectroscopia de absorção óptica que objetivem obter informações sobre os modos vibracionais de materiais.

Apesar da abordagem teórica utilizada para descrever esses processos físicos ter sido realizada tendo como base uma estrutura cristalina para os materiais de estudo, a espectroscopia de infravermelho é extensivamente utilizada em análises de sólidos amorfos, líquidos

e gases. Nos últimos dois casos a técnica é empregada para o estudo dos modos vibracionais típicos das moléculas que compõem as substâncias. Esta mesma generalidade vale para as técnicas que serão tratadas a seguir.

Atualmente os equipamentos mais utilizados em espectroscopia de infravermelho são baseados em interferômetros. Esses instrumentos baseiam-se no interferômetro de Michelson: um aparato que pode dividir um feixe de radiação em duas partes e depois recombiná-los de maneira que eles interfiram entre si, levando em conta a diferença no caminho percorrido pelos feixes. Foge do escopo deste texto fazer uma descrição técnica sobre o funcionamento deste tipo de equipamento. Para um maior detalhamento destas informações recomendamos a leitura das Refs. [5] e [6].

### 3. Espectroscopia Raman

Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta em seu bojo uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela incidente; o processo que rege este fenômeno recebe o nome de *espalhamento Raman*.

Os processos deste espalhamento inelástico podem ser classificados de duas formas: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador. Esse espalhamento é denominado Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes.

Como discutido na seção 2, quando uma onda eletromagnética atinge um material, seu campo elétrico oscilante imprime deslocamentos nos íons constituintes, gerando momentos de dipolos oscilantes que influem na suscetibilidade elétrica e, por consequência, na polarização do material. A modulação harmônica da polarização é a origem da emissão da radiação eletromagnética, assim como no caso de uma antena. A expressão para a polarização do meio, modificada pela incidência da radiação pode ser dada por [7]

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \overleftrightarrow{\chi}_0 \cdot \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} + \\ & \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{u}_0 e^{i[(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm \omega_0)t]} \frac{d\overleftrightarrow{\chi}}{du} + \\ & \frac{1}{2} \mathbf{E}_0^2 \cdot \mathbf{u}_0^2 e^{i[(\mathbf{k}_i \pm 2\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm 2\omega_0)t]} \frac{d^2\overleftrightarrow{\chi}}{du^2} + \dots, \quad (5) \end{aligned}$$

onde  $\vec{\chi}$  é o tensor suscetibilidade elétrica do meio,  $\mathbf{E}_0$  é o vetor amplitude do campo elétrico,  $\mathbf{u}$  é o deslocamento relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos e  $\mathbf{q}$  seu vetor de onda.  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{r}$  e  $\omega$  são o vetor de onda, o vetor deslocamento e a frequência angular de oscilação da onda eletromagnética, respectivamente.

Na expressão (5) o primeiro termo da equação refere-se ao espalhamento elástico de luz, pois a polarização oscilante tem a mesma frequência que a radiação incidente; tal efeito é chamado de espalhamento Rayleigh. O segundo membro descreve o espalhamento Raman de primeira ordem anti-Stokes (+) e Stokes (-), nos quais a frequência do sistema oscilante é diminuída ou aumentada de  $\omega$ , respectivamente. O próximo termo da Eq. (5) é referente ao espalhamento Raman de segunda ordem - no qual o processo de alteração da frequência é mais acentuado - e assim sucessivamente.

Em experimentos convencionais de espectroscopia Raman, assumindo-se que se utiliza luz visível ( $\lambda \sim 500$  nm) os momentos das radiações incidente e espalhada serão da ordem de  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . Esse valor é muito menor que a extensão típica da Zona de Brillouin ( $q \leq 2\pi/a_0 \leq 10^8$   $\text{cm}^{-1}$ ) da maior parte dos materiais. Portanto o espalhamento Raman de primeira ordem envolve apenas oscilações com momentos próximos do centro da Zona de Brillouin, isto é,  $q \cong 0$ .

A intensidade da radiação espalhada é proporcional ao quadrado da polarização induzida e depende da polarização da luz espalhada  $\hat{e}_s$  da forma  $|\mathbf{P}_{ind} \cdot \hat{e}_s|^2$ . Tomando a aproximação em que  $q = 0$  e denotando a polarização da luz incidente por  $\hat{e}_i$ , a intensidade da luz espalhada em primeira ordem  $I_s$  pode ser escrita como

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \left( \frac{d\vec{\chi}}{d\mathbf{u}} \right)_{q=0} \mathbf{u}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s \right|^2. \quad (6)$$

Fazendo  $\hat{u} = \mathbf{u}/|\mathbf{u}|$  o versor paralelo à direção do deslocamento atômico, podemos definir um tensor  $\vec{R}$  como

$$\vec{R} = \left( \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \hat{u}} \right)_{q=0} \hat{u}(\omega_0). \quad (7)$$

Desta forma, a intensidade da luz espalhada pode ser escrita como

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_s \right|^2, \quad (8)$$

onde  $\vec{R}$  é chamado de *tensor Raman*.

Nota-se da Eq. (7) que o tensor Raman é dependente da simetria das oscilações atômicas que modificam a polarização do meio. Então esse tensor pode ser obtido através da matriz de representação irreduzível da simetria do cristal.

Uma vez conhecido o tensor Raman referente a uma oscilação específica, se para uma dada combinação de polarizações da luz incidente e espalhada a intensidade

da radiação espalhada for diferente de zero, dizemos que o modo de vibração é Raman ativo, ou seja, esse modo vibracional é acessível por espalhamento Raman. Ao contrário, se a intensidade da luz que é oriunda do processo de espalhamento que envolve um determinado modo vibracional for nula, o modo é dito não ativo. Das Eqs. (7) e (8) vemos que a atividade Raman é dependente da direção de propagação das oscilações, dadas pelo tensor Raman, e da geometria de espalhamento, isto é, a polarização e direção das radiações incidente e espalhada. Esse conjunto de combinações que leva em consideração a geometria do espalhamento recebe o nome de *regras de seleção Raman*.

Os tensores Raman, bem como a atividade Raman dos modos vibracionais para cada geometria de espalhamento (regras de seleção) de cada tipo de estrutura podem ser encontrados na literatura, como por exemplo, nas Refs. [8] e [9].

Com isso, coletando a radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria de espalhamento empregada no experimento, podemos obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir das diferenças entre os espectros da radiação incidente e espalhada, conforme previsto na Eq. (5). Um espectro Raman mostra, em seu eixo das abscissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada - chamada de deslocamento Raman - cuja unidade é convencionalmente expressa em unidades de inverso de centímetros  $\text{cm}^{-1}$ . No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) dependentes de parâmetros experimentais. Exemplos de espectros Raman são mostrados na Fig. 2.

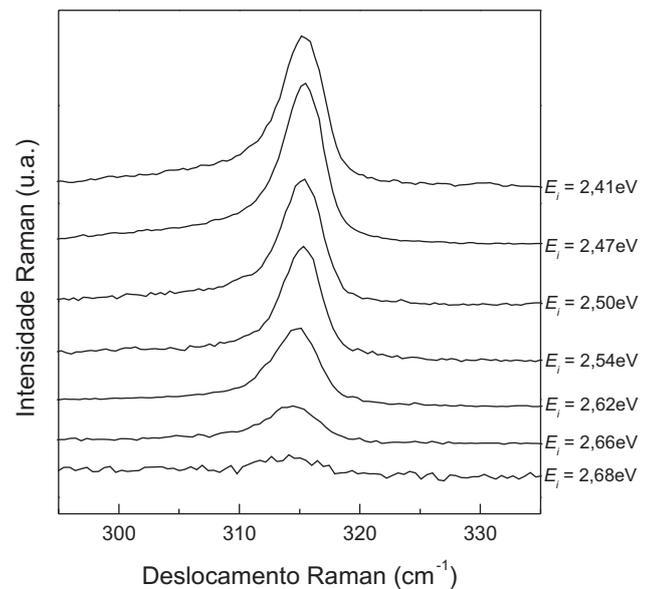


Figura 2 - Espectros Raman de uma mesma amostra de Ge nanoestruturado obtidos com diferentes energias de excitação [10].

O espectro Raman nos fornece uma medida direta

das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais como interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamentos quânticos - fatos que possibilitam que a espectroscopia Raman seja utilizada para o estudo dessas propriedades.

Para se realizar medidas de espectroscopia Raman são necessários, basicamente, três componentes: uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector. A Eq. (5) nos faz saber que a radiação incidente utilizada para excitação deve ter frequência muito bem definida  $\omega_i$ . Essa demanda é bem atendida geralmente por lasers de gás, que produzem radiação com monocromaticidade e estabilidade suficientes. Os sistemas dispersivos mais utilizados são os espectrômetros que operam com associações de duas e três grades de difração dispostas em série. O advento das câmeras CCD (charge-coupled device) possibilitou que elas fossem amplamente utilizadas como detectores da radiação dispersada, trabalhando acopladas opticamente às grades de difração.

### 3.1. Espalhamento Raman ressonante

É importante salientar ainda que as propriedades eletrônicas de um material podem influenciar o efeito de espalhamento inelástico de luz pelo mesmo. Ajustando-se a energia da radiação incidente pode-se produzir o espalhamento Raman ressonante, que é uma variação da técnica usada tanto para amplificar a intensidade dos espectros quanto para obter informações sobre a estrutura eletrônica. Uma abordagem microscópica do processo de espalhamento inelástico de primeira ordem é fundamental para a compreensão qualitativa do espalhamento Raman ressonante. Por esta abordagem, um elétron é excitado de seu estado fundamental por um fóton incidente de frequência e momento  $(\omega_i, \mathbf{k}_i)$ . O elétron excitado interage com a rede cristalina criando ou aniquilando um fônon  $(\omega_0, \mathbf{q}_0)$  [11]. Quando o elétron retorna ao seu estado inicial, um fóton com frequência e momento  $(\omega_s, \mathbf{k}_s)$  é espalhado.

Pelas conservações de energia e momento do processo Raman de primeira ordem

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_0 \quad \text{e} \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}, \quad (9)$$

onde o sinal positivo corresponde ao processo onde o fônon envolvido é aniquilado e o negativo refere-se ao processo em que o fônon é criado.

Com o processo descrito quanticamente podemos compará-lo com seu análogo clássico - a Eq. (5) - e identificar que o segundo termo da soma refere-se a espalhamento Raman de primeira ordem, por envolver a

emissão ou absorção de um fônon de frequência  $\omega_0$ , enquanto que o terceiro termo descreve o processo no qual dois fônons são emitidos/absorvidos, que é o espalhamento Raman de segunda ordem, e assim consecutivamente.

O elétron excitado pela incidência do fóton tende a ocupar um estado cuja energia é a soma da energia que o elétron tinha antes da excitação e aquela fornecida pelo fóton. Por depender fundamentalmente da energia do fóton incidente, o estado para o qual o elétron vai após a excitação não necessariamente é um estado de energia possível de ser ocupado no material. Por isso esse estado intermediário é chamado de estado virtual.

Entretanto a energia do fóton pode coincidir com aquela necessária para promover o elétron a um nível possível de energia. Neste caso o efeito de recombinação eletrônica que dará origem a um fóton espalhado envolve processos de decaimento radiativo com grande probabilidade de ocorrência. Logo, é de se esperar que quando a energia da radiação incidente for próxima à diferença de energia de estados do material o processo de espalhamento ocorra com maior probabilidade, gerando um aumento do número de fótons que participam do processo de espalhamento inelástico. Isso quer dizer que, se pudermos variar a energia de excitação, teremos uma máxima intensidade do espectro Raman quando este valor for próximo à energia de um estado eletrônico do material - esta é a condição de ressonância. A Fig. 2 traz espectros Raman de uma amostra nanoestruturada de germânio tomados com diferentes energias de excitação  $E_i$ . Pode-se notar que a intensidade do pico referente ao modo longitudinal óptico do germânio em  $315 \text{ cm}^{-1}$  modifica-se significativamente à medida que o valor de  $E_i$  é alterado.

Além disso, podemos traçar um gráfico que relaciona as intensidades relativas dos picos dos espectros com cada energia da radiação com a qual a amostra foi excitada. O máximo dessa curva mostrará qual energia de excitação produz a maior intensidade de espalhamento, fornecendo, portanto, a diferença de energia entre dois estados possíveis. Como consequência, essa *curva de ressonância* confere à espectroscopia Raman uma possibilidade de se determinar as energias das transições eletrônicas de materiais a partir de seus espectros vibracionais.

## 4. Espectroscopia de fotoluminescência

No processo de fotoluminescência a luz incide sobre um meio, onde é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é expelido do material e pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (pro-

cesso não radiativo). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo.

Uma das transições eletrônicas mais acessíveis dentre as que podem ser estudadas pela espectroscopia de fotoluminescência é a chamada *transição banda-a-banda* ou *interbandas*. Nesse processo a luminescência é produzida pela emissão de um fóton resultante do processo em que um elétron livre da banda de condução transpõe a banda de energia proibida (*gap*), para se recombinar com um buraco livre da banda de valência. Como se pode esperar, a emissão só ocorre para energias iguais ou maiores que o *gap*  $E_g$ . A transição pode ser tratada como uma perturbação, por isso a probabilidade por unidade de tempo de um elétron sofrer a transição pode ser dada pela regra de ouro de Fermi [12]

$$W = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \cdot |\langle f | H_p | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega), \quad (10)$$

onde  $|f\rangle$  ( $|i\rangle$ ) é o estado final (inicial) de energia  $E_f$  ( $E_i$ ) em que  $E_i > E_f$  e  $H_p$  é a perturbação referente à radiação.

As transições radiativas de cristais são, entretanto, regidas por uma importante regra de seleção. A energia do estado quântico de um elétron é dependente do número de onda  $k$  de sua função de onda, isto é,  $E(k)$ . Pelo princípio de conservação dos momentos, espera-se que a quantidade  $\hbar k$ , conhecida como momento cristalino, seja conservada em um processo no qual um elétron em uma rede cristalina interage com outra partícula. Especificamente em um fenômeno de absorção óptica em cristais, o valor de  $k$  de um elétron não sofre mudanças porque o momento de um fóton na região do visível é muito pequeno comparado com o de um elétron, a exemplo do que foi abordado na seção 3.1. Isso sugere que a absorção óptica só ocorra entre estados de mesmo  $k$  e que, no espaço dos momentos, essa transição seja expressa por uma reta vertical.

Em muitos materiais de interesse a parte mais baixa da banda de condução e o topo da banda de valência, que é onde a transição banda-a-banda é mais provável de ocorrer, são localizados no mesmo ponto do espaço dos momentos. Portanto a transição eletrônica ocorre diretamente, sem a mudança do valor de  $k$ . O tipo de transição que satisfaz essa regra de seleção é chamada transição direta e os materiais que possuem essa estrutura de banda são ditos materiais de *gap direto*.

Por outro lado, em alguns materiais a parte mais baixa da banda de condução é deslocada em relação ao topo da banda de valência. Nesse tipo de estrutura de bandas, a transição direta entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência é proibida pela regra de seleção de  $k$  da transição direta. Dessa forma essa transição requer uma grande mudança no vetor de

onda. Isso só é possível de ser realizado se a transição for intermediada pela absorção ou emissão de fônons, com  $k_{final} = k_{inicial} + K_{f\u00f3non}$ . Esse tipo de transição assistida por fônons é chamada transição indireta. Os compostos em que as transições ópticas ocorrem dessa forma recebem o nome de materiais de *gap indireto*.

Até aqui temos considerado que o material a ser caracterizado por fotoluminescência trata-se de uma estrutura pura e perfeitamente cristalina. Na realidade a estrutura de um material, por mais regular que seja, pode apresentar algum tipo de impureza ou defeito. As impurezas podem ser indesejáveis ou propositadamente inseridas no material e dependem da maneira como a amostra em questão foi preparada.

Consideremos, por exemplo, um átomo de f\u00f3sforo substituindo um \u00e1tomo de sil\u00edcio em um cristal. O \u00e1tomo de f\u00f3sforo tem cinco el\u00e9trons na camada de val\u00eancia, enquanto que o sil\u00edcio \u00e9 tetravalente. Ent\u00e3o, quando o \u00e1tomo de f\u00f3sforo ocupar o lugar de um \u00e1tomo da rede, ele se ligar\u00e1 somente a quatro \u00e1tomos de sil\u00edcio, deixando uma de suas liga\u00e7\u00f5es pendente. O el\u00e9tron restante do f\u00f3sforo permanece ligado ao \u00e1tomo, deixando-o com carga  $-e$  e criando um estado eletr\u00f4nico com energia um pouco menor que a da banda de condu\u00e7\u00e3o do material. Esse \u00e1tomo que cede um de seus el\u00e9trons para a rede \u00e9 chamado *impureza doadora*. Se o el\u00e9tron ligado ao n\u00facleo de f\u00f3sforo for removido para a banda de condu\u00e7\u00e3o, diz-se que a impureza foi ionizada [13].

Analogamente, se em lugar de um dos \u00e1tomos de sil\u00edcio for colocado um \u00e1tomo de Boro, que \u00e9 trivalente, a impureza contribuir\u00e1 para o material com um buraco. Esse novo \u00e1tomo inserido recebe o nome de *impureza aceitadora* e ela atribui ao material um n\u00edvel energ\u00e9tico, dentro do *gap*, com energia ligeiramente maior que a banda de val\u00eancia.

A contribui\u00e7\u00e3o desses n\u00edveis energ\u00e9ticos extr\u00ednsecos para o processo de emiss\u00e3o de f\u00f3tons vem do fato de que agora s\u00e3o poss\u00edveis as seguintes recombina\u00e7\u00f5es: entre um el\u00e9tron da banda de condu\u00e7\u00e3o passando para um n\u00edvel vazio da impureza aceitadora, de um el\u00e9tron no n\u00edvel de impureza doadora recombinando-se com um buraco da banda de val\u00eancia ou, at\u00e9 mesmo, da transi\u00e7\u00e3o de um el\u00e9tron do n\u00edvel de impureza doadora para o de impureza aceitadora. Esses tipos de emiss\u00e3o produzem assinaturas facilmente identificadas nos espectros de fotoluminesc\u00eancia.

Existem v\u00e1rias considera\u00e7\u00f5es te\u00f3ricas e procedimentais que podem afetar a interpreta\u00e7\u00e3o de espectros de fotoluminesc\u00eancia. Aqui foi feita uma apresenta\u00e7\u00e3o de como a espectroscopia de fotoluminesc\u00eancia pode ser utilizada como m\u00e9todo de estudo de estados eletr\u00f4nicos e mecanismos de recombina\u00e7\u00f5es radiativas em materiais. \u00c9 importante deixar claro que existem desdobramentos da t\u00e9cnica de fotoluminesc\u00eancia amplamente conhecidos e empregados. Alguns exemplos delas s\u00e3o: a *fotoluminesc\u00eancia resolvida no tempo* que possibilita obter informa\u00e7\u00e3o temporal sobre o processo de recom-

binação; a *fotoluminescência estimulada* na qual um estímulo externo é aplicado ao material (termicamente, eletricamente, por radiação etc.) para que os portadores ocupem estados eletrônicos diferentes; a *fotoluminescência de excitação* que, basicamente, mede a mudança na intensidade de uma linha específica de emissão enquanto a energia de excitação é variada. Essa última técnica combina efeitos de luminescência e absorção, isto é, conhecida uma transição radiativa, varia-se ligeiramente a energia de excitação (usualmente para maiores energias) de modo a fazer com que essa mudança coincida com algum estado energético possível do material, aumentando a quantidade de fótons que serão absorvidos no processo de excitação. Evidentemente, um acréscimo na densidade da radiação absorvida produzirá um aumento da luminescência do material. Isso nos permite detalhar estados energéticos cujos picos eram antes encobertos pelos picos largos de luminescência, como estados excitados de impureza e energias de interação elétron-fônon entre outros.

Basicamente, a análise de um material através de sua fotoluminescência consiste em coletar e analisar a radiação que é re-emitada por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte luminosa. Essa generalidade do processo possibilita vários arranjos experimentais, de acordo com o efeito que se deseja observar. As montagens experimentais mais comuns são análogas às utilizadas em medidas de espectroscopia Raman, isto é, uma fonte de luz monocromática, um instrumento óptico que faz as vezes de um elemento dispersivo e um detector da radiação decomposta.

## 5. Particularidades e complementaridades na caracterização de materiais

Vimos, em suma, que as espectroscopias Raman e de infravermelho possibilitam obter informações diretas acerca da estrutura do material, pois são governadas pelas massas dos átomos constituintes e as constantes de força entre eles: os modos vibracionais. Por outro lado, a espectroscopia de fotoluminescência é a assinatura das transições eletrônicas presentes em um material.

Assim, por estarem baseadas em princípios físicos diferentes, essas três técnicas espectroscópicas podem fornecer informações distintas que, se somadas, proporcionariam um conhecimento fundamentado acerca do material de interesse. Entretanto, procuramos aqui ressaltar como essas técnicas podem também ser empregadas conjuntamente para confirmar ou descartar uma informação específica sobre o objeto de estudo.

Como principal vantagem em relação a outras práticas experimentais que visam à caracterização de materiais, esses procedimentos apresentam caráter não destrutivo, rápida aquisição de dados e a possibilidade de análise micrométrica quando de interesse. Também oferecem um outro benefício que é a possibilidade da al-

teração das propriedades externas do material durante a realização da medida, como por exemplo, pela variação de pressão, de temperatura e pela aplicação de campos e correntes.

Apesar da simplicidade com que a espectroscopia Raman foi abordada aqui, estudos específicos mostram que essa técnica, quando usada em sua plenitude, fornece subsídios para caracterização detalhada de materiais. Além disso, de maneira geral, a análise do comportamento dos fônons em materiais é indispensável, visto que essas quasi-partículas exercem papel fundamental tanto nas propriedades de transporte de carga quanto de calor.

As espectroscopias Raman e de infravermelho apresentam resolução de número de onda tipicamente da ordem de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , muito maior que a de outras técnicas empregadas na investigação de modos vibracionais, como espalhamento de nêutrons. Isso evidencia sua supremacia no estudo de tempo de vida e de pequenas mudanças nas frequências dos fônons. Essas duas técnicas apresentam relação de complementaridade que é devida, principalmente, às condições de simetria das vibrações dos átomos constituintes do material. Como a intensidade da radiação espalhada depende da configuração geométrica de espalhamento, alguns modos vibracionais, inacessíveis por espectroscopia Raman, podem ser por espectroscopia de infravermelho. Por exemplo, em modos vibracionais centrossimétricos, a componente do campo elétrico oscilante gerado pelo deslocamento atômico em uma dada direção espacial será cancelada pela componente associada à oscilação antiparalela do átomo vizinho. Como resultado a modulação líquida da polarização local é nula e nenhuma emissão por espalhamento inelástico é esperada. Por esse motivo esse tipo de modo de vibração é dito não ativo no espalhamento Raman. Se por um lado as condições de simetria impossibilitam a emissão de radiação eletromagnética em virtude da oscilação do campo elétrico local, ela não impõe restrições à absorção de radiação com a mesma frequência. Assim, o mesmo modo vibracional pode ser ativo para absorção de infravermelho.

Em contrapartida, a sobreposição de picos nos espectros de infravermelho referentes a modos vibracionais com frequências muito próximas, pode ser separada nos espectros Raman com a modificação da geometria de espalhamento. Seguindo as regras de seleção para um ou outro desses modos pode-se suprimir a intensidade de um deles, revelando melhor o outro, através da espectroscopia Raman.

A espectroscopia de fotoluminescência é uma das maneiras mais rápidas e efetivas para a determinação dos processos de recombinações e transições eletrônicas em materiais. Além disso, vimos também que estudos mais elaborados da emissão da radiação, como a fotoluminescência de excitação, podem levar a conclusões sobre as características estruturais e dinâmicas de ob-

jetos de estudo. Além disso, os espectros de fotoluminescência de excitação podem trazer informações sobre as energias dos modos vibracionais de um sólido [14] - justamente o que propõem as espectroscopias Raman e de infravermelho. Desta forma, essas técnicas podem também ser combinadas na análise das propriedades dinâmicas de sistemas.

As montagens experimentais das espectroscopias Raman e de fotoluminescência são análogas, isto é, as duas consistem em analisar a radiação que emerge de um material excitado com radiação monocromática. Dessa forma nem sempre é trivial distinguir com toda a certeza quais estruturas de um espectro são devidas efetivamente a processos de fotoluminescência ou de espalhamento Raman.

Pela natureza dos fenômenos físicos, é de se esperar que o processo de recombinação de portadores faça com que as intensidades dos picos de fotoluminescência sejam significativamente maiores que as linhas espectrais oriundas do espalhamento inelástico de luz encontrado em Raman, o que os torna, na maioria dos casos, distinguíveis. Porém, em algumas situações, é possível que as estruturas espectrais de fotoluminescência concorram com as do espalhamento Raman. Uma maneira de eliminar a ocorrência de fotoluminescência em espectros Raman é impor que a polarização da radiação espalhada seja perpendicular à incidente. O fóton da radiação incidente linearmente polarizado e com baixa intensidade de seu campo magnético associado (radiação visível), seleciona os elétrons que serão excitados a níveis de maiores energias em função de seus momentos de spin. Quando o elétron decai para o estado de energia inicial, conservando o momento de spin, o processo de recombinação origina um fóton com mesma polarização do fóton aniquilado no processo de excitação. Com isso, colhendo apenas a radiação que sai da amostra polarizada perpendicularmente à incidente, devemos ter os efeitos de luminescência minimizados com relação ao espalhamento Raman.

Porém, essa “filtragem” da luminescência não seria factível se estivéssemos interessados em uma regra de seleção Raman cuja polarização da radiação espalhada fosse paralela à da incidente. Uma outra maneira de identificar se uma estrutura espectral é relativa à luminescência consiste em mudar a energia de excitação. Os espectros Raman são ditos *relativos*, pois o que observamos neles é a diferença entre a frequência da radiação excitante e a da radiação espalhada - chamada de deslocamento Raman - que resulta na frequência do fônon envolvido no processo de espalhamento, como foi mostrado na seção 3. Em contrapartida, os espectros de fotoluminescência são *absolutos* porque nos mostram a energia da radiação que emerge do material excitado e que depende apenas de seus estados eletrônicos, desde que a energia usada na excitação seja maior que a diferença entre as energias de dois estados. Assim, se realizarmos duas medidas Raman com energias de excitação

diferentes, os elementos que são devidos ao espalhamento Raman não apresentarão diferenças de energia entre os dois espectros. Por outro lado, uma contribuição referente a efeito de luminescência apareceria com energia diferente em cada espectro. Assim, mudando a energia de excitação, devemos esperar que o pico relativo à fotoluminescência mude de frequência neste tipo de espectro relativo.

Conforme apresentado na seção 3.1, além da espectroscopia de fotoluminescência, a espectroscopia Raman ressonante também pode ser usada na investigação de transições eletrônicas, pois a energia de um máximo da curva de ressonância coincide com a diferença de energia entre dois estados eletrônicos. Em alguns casos, esse fato pode ser utilizado para elucidar dúvidas a respeito da origem de picos nos espectros de fotoluminescência. Por exemplo, em um material heteroestruturado, que combine porções de Si e Ge, além das transições eletrônicas típicas do Si e do Ge, podem ocorrer transições cruzadas, nas quais elétrons da banda de condução de uma das substâncias que constituem a estrutura recombinam-se com buracos da banda de valência de outra porção do material, ou vice-versa. Em uma medida de fotoluminescência todos esses efeitos de recombinação radiativa devem contribuir para o espectro, o que pode resultar em dificuldades na identificação da origem de cada uma das transições eletrônicas, principalmente se as energias associadas a elas forem próximas. Diferentemente, no processo Raman, a radiação espalhada é oriunda exatamente de uma porção específica do material. Em uma medida Raman no material em questão, um pico referente a um modo vibracional de ligações do tipo Si-Si não é influenciado por nenhum outro elemento presente na amostra. Assim, se fizermos a curva de ressonância referente ao modo Si-Si, obteremos informações sobre a estrutura eletrônica que diz respeito apenas às ligações dos átomos de Si. O mesmo ocorre ao realizarmos um tratamento análogo com o modo Ge-Ge, cujo espalhamento de luz é originado exclusivamente nas porções de Ge. Então, com a curva de ressonância Raman para cada um dos modos vibracionais, seremos capazes de identificar qual é a energia associada às transições eletrônicas de uma ou outra porção do material.

Procuramos portanto tornar evidente que as três técnicas espectroscópicas aqui discutidas, apesar de baseadas em efeitos físicos distintos (e por isso mesmo acessarem informações da matéria por vias diferentes), podem tornar-se ainda mais úteis quando utilizadas em conjunto. Este procedimento pode ser relevante, por exemplo, na expectativa de confirmar informações preliminares obtidas com uma das técnicas, para complementar resultados experimentais sobre as características dinâmicas de sistemas de interesse, ou ainda para refinar e comparar informações, no caso em que uma única técnica não se mostra totalmente confiável.

## Referências

- [1] J.R. Reitz, F.J. Milford and R.W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory* (Addison-Wesley, Reading, 1993), 4<sup>a</sup> ed., p. 423.
- [2] J.A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill, New York, NY, 1941).
- [3] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova and V.A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2003).
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, NY, 1968), 3<sup>a</sup> ed., p. 151.
- [5] S.S. Mitra and S. Nudelman, *Far-Infrared Properties of Solids*, (Plenum Press, New York, NY, 1970).
- [6] A.E. Martin, *Vibrational Spectra and Structure Volume 8: Infrared Interferometric Spectrometers* (Elsevier, Amsterdam, 1980).
- [7] D.A. Long, *Raman Spectroscopy* (McGraw-Hill, London, 1977).
- [8] S.A. Solin and A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **1**, 1687 (1970).
- [9] D.L. Rousseau, R.P. Bauman and S.P.S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
- [10] A.D. Rodrigues, *Análise por Espectroscopia Raman Ressonante de Pontos Quânticos Auto-Organizados de Ge/Si*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, NY, 1968), 3<sup>a</sup> ed., p. 133.
- [12] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994), p. 334.
- [13] B. Sapoval e C. Herman, *Physics of Semiconductors* (Springer-Verlag, New York, NY, 1993), p. 71.
- [14] G.D. Gilliland, *Materials Science and Engineering R* **18**, 99 (1997).