

Rafaela Moos

**Técnicas experimentais de propriedades ópticas:
como ideias antigas são aplicadas aos novos
sistemas nanoestruturados**

Curitiba

21 de dezembro de 2018

Rafaela Moos

**Técnicas experimentais de propriedades ópticas: como
ideias antigas são aplicadas aos novos sistemas
nanoestruturados**

Trabalho apresentado como requisito parcial
à obtenção do grau de Licenciado em Física
curso de Licenciatura em Física do Setor de
Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná.

Departamento de Física
Setor de Ciências Exatas
Universidade Federal do Paraná

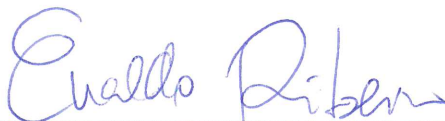
Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

Curitiba
21 de dezembro de 2018

Dedico este trabalho ao Beto, a Kyra e
a Dora. Vocês são mais do que minha
família, são o meu porto seguro.

ATA DE APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO ORAL DE
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

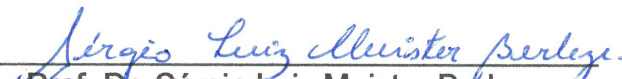
Aos 02 dias do mês de Dezembro de 2016, às 14 horas, na sala PE-03 do Departamento de Física, no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, compareceu a acadêmica **Rafaela Moos**, aluna do Curso de Licenciatura em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, para fazer a apresentação e arguição oral relativa ao seu **Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)**, intitulado "**Técnicas experimentais de propriedades ópticas: como ideias antigas são aplicadas aos novos sistemas nanoestruturados**", orientado pelo professor doutor **Evaldo Ribeiro**, perante à banca examinadora, que foi assim constituída: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro, como Presidente da Banca, Prof. Dr. Ismael Leandro Graff, e Prof. Dr. Sérgio Luiz Meister Berleze. Após assistirem à exposição da acadêmica acima nomeada e arguirem-na sobre diferentes aspectos do TCC apresentado, os membros da banca reuniram-se para atribuição da nota final, a qual foi 9,25 (NOVE E VINTE CINCO), de acordo com o **Relatório de Avaliação de TCC**, que acompanha esta Ata, estando a acadêmica **aprovada** na disciplina TCC2, com a recomendação de que todas as sugestões de correções indicadas pela Banca sejam atendidas e que a versão definitiva do TCC seja entregue conforme as regras estabelecidas pelo Colegiado de Curso e no prazo fixado. A nota final foi comunicada à acadêmica ao final da sessão de avaliação. Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente da Banca declarou encerrada a seção e todos os membros da Banca assinaram a presente Ata.



Prof. Dr. Evaldo Ribeiro
Presidente da Banca



Prof. Dr. Ismael Leandro Graff
Membro da Banca



Prof. Dr. Sérgio Luiz Meister Berleze
Membro da Banca



Rafaela Moos
Orientanda

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao professor Evaldo Ribeiro por ter aceitado a dupla tarefa de me orientar. Sem a sua orientação, dedicação e paciência, este trabalho de conclusão de curso não teria sido possível. Em seguida agradeço à minha família por entender a minha ausência, pela paciência e pelo suporte emocional. Agradeço de maneira especial o meu grande amigo Henrique Perin Martins, pelas discussões e contribuições enriquecedoras a este trabalho. Agradeço também aos meus outros amigos e colegas pelo companheirismo, em especial, agradeço a Paula Kekes Aal por dividir comigo não só uma sala, mas também os momentos de aflição que este fim de semestre nos trouxe.

*“You can’t study the darkness
by flooding it with light.”
(Edward Abbey)*

Resumo

Neste trabalho é feita uma exposição de técnicas experimentais ópticas com ênfase em materiais semicondutores e sistemas nanoestruturados. A partir de uma revisão histórica, constatou-se que o aperfeiçoamento de sistemas experimentais aumentou de maneira surpreendente a compreensão a respeito de mecanismos físicos em diversas áreas. Para uma maior clareza a respeito da física associada aos processos de absorção e emissão da luz, são feitas tanto uma aproximação clássica, quanto uma abordagem quântica. Em particular, dos vários possíveis processos de emissão, escolheu-se tratar da fotoluminescência (PL) e da eletroluminescência (EL). A exposição a respeito das técnicas ópticas foi separada em dois grupos. O primeiro grupo trata de técnicas baseadas na absorção da luz e aborda as espectroscopias de absorção e transmissão no ultravioleta-visível (UV-Vis), de refletividade, de modulação, no infravermelho (IR) e de fotocorrente. Já o segundo grupo refere-se às técnicas baseadas na emissão de radiação, expondo as espectroscopias de fotoluminescência, de eletroluminescência e espalhamento Raman.

Palavras-chave: Técnicas ópticas. Espectroscopia. Emissão. Absorção. Sistemas nanoestruturados.

Abstract

In this work an exposition of experimental optical techniques is made with emphasis on semiconductor materials and nanostructured systems. From a history review, it has been found that the refinement of experimental systems has surprisingly increased the understanding of physical mechanisms in several areas. In order to have a better understanding of the physics associated with the process of light absorption and emission, both a classical approach and a quantum approach are done. Particularly, among the various possible processes of emission, it was chosen to deal with the photoluminescence (PL) and the electroluminescence (EL). The optical techniques were separated in two groups. The first group deals with spectroscopy techniques based on the absorption of light and focus on the absorption and transmission ultraviolet-visible (UV-Vis), reflectivity, modulation, infra-red (IR) and photocurrent. The second group refers to techniques based on the emission of radiation, in particular photoluminescence, electroluminescence and Raman spectroscopy.

Keywords: Optical techniques. Spectroscopy. Emission. Absorption. Nanostructured systems.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Folha de rosto do livro <i>Astronomia pars Optica</i> de Johannes Kepler. ^[3]	14
Figura 1.2 – Homem observando a imagem formada na retina de um olho de boi. Reproduzido de <i>Dioptrique</i> de René Descartes de 1637. ^[5]	15
Figura 1.3 – “Crucis”, experimento projetado por Newton que comprovou que a luz branca é composta de várias cores. ^[3]	15
Figura 2.1 – Espectro eletromagnético, com a ordem de grandeza para os comprimentos de onda e frequências da radiação eletromagnética. A parte destacada diz respeito ao espectro visível da luz. ^[9]	19
Figura 2.2 – Reflexão, propagação e transmissão da luz em um meio óptico.	20
Figura 2.3 – Modelo do oscilador harmônico de Lorentz: o elétron (uma partícula pouco massiva) está ligado ao núcleo de um átomo (com uma massa muito maior) por uma força restauradora.	21
Figura 2.4 – Processo de absorção óptica em um átomo: ao absorver a energia de um fóton, um elétron é promovido a um nível mais energético.	22
Figura 2.5 – O processo de absorção interbanda faz com que os espectros de absorção de materiais isolantes e semicondutores possuam uma borda de absorção fundamental no <i>gap</i> . No caso deste gráfico, como a temperatura ($E \sim K_B T$) é baixa o suficiente, ocorre a existência do éxciton e a borda de absorção fundamental se dá muito próxima ao <i>gap</i> . ^[13]	24
Figura 2.6 – Diagrama da energia em função do vetor de onda. À esquerda o arseneto de gálio, com <i>gap</i> direto de 1,4 eV a 300 K. À direita o silício, com <i>gap</i> indireto de 1,12 eV a 300 K, adaptado de ^[13] .	25
Figura 2.7 – Representação esquemática dos estados envolvendo os processos de absorção e emissão, adaptado de ^[11] .	26
Figura 2.8 – Representação das bandas de valência e de condução em um semicondutor, evidenciando a energia de <i>gap</i> e o nível de impurezas, adaptado de ^[13] .	28
Figura 2.9 – Luminescência interbanda em semicondutores de <i>gap</i> direto, adaptado de ^[20] .	29
Figura 2.10–Luminescência interbanda em semicondutores de <i>gap</i> indireto, adaptado de ^[11] .	29
Figura 2.11–Indução da recombinação do par elétron-buraco na região de depleção pela aplicação de uma diferença de potencial, adaptado de ^[21] .	30
Figura 2.12–Efeito do aumento de área superficial em materiais nanoestruturados, adaptado de ^[22] .	31

Figura 2.13–Densidade de estados possíveis de ocupação para o elétron em um <i>bulk</i> : sólido massivo, <i>quantum well</i> : poço quântico, <i>quantum wire</i> : fio quântico e <i>quantum dot</i> : ponto quântico, adaptado de ^[15]	33
Figura 2.14–Oscilações plasmônicas em nanopartículas metálicas, mostrando o efeito de aumento de campo local, adaptado de ^[23]	33
Figura 3.1 – Espectros UV-Vis do iodo em quatro situações: sólido, adsorvido em cabazita, dissolvido em benzeno e adsorvido em fluoreto de cálcio. ^[24] .	37
Figura 3.2 – Representação esquemática do layout óptico de um espectrômetro UV-Vis de feixe duplo.	38
Figura 3.3 – Representação esquemática de uma montagem aberta para uma medida de absorção, adaptado de ^[10]	38
Figura 3.4 – Espectro de absorção para diferentes tamanhos de nanopartículas de CdS. As dimensões em Å são: (a) 6.4; (b) 7.2; (c) 8.0, (d) 9.3; (e) 11.6; (f) 19.4; (g) 28.0; (h) 48.0. ^[25]	39
Figura 3.5 – Equipamento de bancada para realização de medidas de refletividade, transmissão e da espessura das amostras. ^[26]	41
Figura 3.6 – Singularidades de van Hove na densidade conjunta de estados J_{vc} . Os pontos M_0 , M_1 , M_2 e M_3 são pontos críticos. Essas singularidades aparecem superpostas em espectros de absorção e refletividade por conta da totalidade das transições de todas as regiões da estrutura de bandas. ^[29]	42
Figura 3.7 – Comparação da refletividade medida à temperatura ambiente e da refletividade modulada por um campo elétrico. ^[27]	43
Figura 3.8 – Vibrações moleculares que envolvem mudanças no comprimento das ligações entre os átomos.	44
Figura 3.9 – Vibrações moleculares que envolvem mudanças no ângulo das ligações entre os átomos.	45
Figura 3.10–Esquema de funcionamento do interferômetro de Michelson, adaptado de ^[10]	46
Figura 3.11–Demonstração de espectros antes e após a conversão dos sinais medidos no tempo para o domínio da frequência, adaptado de ^[33]	47
Figura 3.12–Espectro de refletância para o Silício tipo n, mostrando o deslocamento da borda de absorção como uma função dos portadores. ^[13]	48
Figura 3.13–Mudanças causadas nos espectros de transmissão no infravermelho de <i>quantum dots</i> de Silício em relação à exposição atmosférica. ^[35]	49
Figura 3.14–Diagrama esquemático do funcionamento de um fotodiodo. ^[11]	50
Figura 3.15–Espectro de fotocorrente de monocristais de MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , e $MoSe_2$. ^[38]	51

Figura 3.16–Aumento da intensidade da fotocorrente pela inserção de nanopartículas de prata em um fotodetector de Silício. ^[39]	52
Figura 3.17–Espectro de PL de um filme fino de <i>quantum dots</i> de InAs. Note como o aumento da potência do laser foi capaz de atingir mais estados excitados para esta amostra.	53
Figura 3.18–Arranjo experimental para espectroscopia de PL. A amostra é excitada com um laser (ou uma fonte de luz) com energia maior que o <i>gap</i> . O sinal da PL é coletado pelo espectrômetro e gravado em um computador.	54
Figura 3.19–Comparação entre espectros de PL de <i>quantum dots</i> de ZnSe puros, dopados por Mn^{2+} e também dos efeitos causados pela concentração do dopante ^[41]	55
Figura 3.20–Esquema de um circuito para um dispositivo eletroluminescente. ^[11]	56
Figura 3.21–(a)Respostas de um dispositivo eletroluminescente pela aplicação de diferentes voltagens e pela dopagem de diferentes tipo de QDs. O gráfico em (b) compara as diferenças entre os espectros de EL (linhas sólidas) e de PL (linhas tracejadas). As voltagens aplicadas durante as medidas de PL foram 6 V para o azul e o ciano, 4 V para o verde o alaranjado e 5 V para o vermelho. A foto em (c) mostra os diferentes materiais, que foram utilizados para dopagem neste trabalho, sendo iluminados por luz ultravioleta ^[43]	56
Figura 3.22–Espectro ilustrando a alta intensidade do sinal da PL em comparação ao sinal do Raman de um filme fino de $Cd_{0.72}Mn_{0.28}Te$ crescido sob um substrato de GaAs. Este gráfico também demonstra que é possível obter os sinais de PL e do Raman em um mesmo arranjo experimental. ^[13]	59

Lista de tabelas

- Tabela 1.1 – Alguns eventos importantes na história da óptica, adaptado de ^[2] . . . 16
- Tabela 3.1 – Graus de liberdade no movimento de moléculas lineares e não lineares.^[30] 45

Sumário

	Introdução	12
	1 UMA BREVE REVISÃO HISTÓRICA	13
	2 PROCESSOS ÓPTICOS	19
2.1	Propagação Clássica	21
2.2	Absorção	22
2.3	Emissão	25
2.3.1	Fotoluminescência	26
2.3.2	Eletroluminescência	30
2.4	Sistemas Nanoestruturados	31
	3 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA	35
3.1	Técnicas Baseadas na Absorção da Luz	35
3.1.1	Espectroscopia de absorção e transmissão no Ultravioleta-Visível	36
3.1.2	Refletividade	40
3.1.3	Espectroscopia de Modulação	40
3.1.4	Espectroscopia no Infravermelho	43
3.1.5	Fotocorrente	49
3.2	Técnicas Baseadas na Emissão da Luz	52
3.2.1	Espectroscopia de Fotoluminescência	52
3.2.2	Espectroscopia de Eletroluminescência	55
3.2.3	Espectroscopia Raman	57
	4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
	REFERÊNCIAS	61

INTRODUÇÃO

A luz permeia o nosso dia a dia e, não surpreendentemente, é um fenômeno físico que encaramos com naturalidade. Desde crianças entendemos o que ocorre em sua presença ou ausência e é difícil imaginar como seria a vida em total escuridão, pois estamos acostumados com a grande quantidade de informação recebida apenas pelo abrir de nossos olhos. Fenômenos como o arco-íris, a aurora polar e os eclipses solares e lunares foram observados desde o início da humanidade. Por isso, não é de se espantar que a óptica tenha sido uma ferramenta utilizada para o estudo de fenômenos naturais desde os tempos mais remotos.

As técnicas de caracterização ópticas são de fundamental importância na análise de materiais por possuírem várias vantagens, tais como: a natureza não destrutiva da interação da luz com a matéria, o fato de não haver contato físico com o material analisado e a possibilidade de explorar a ampla gama de frequências disponíveis em seu espectro. A partir da escolha adequada, podemos manipular a interação dos fótons com os estados eletrônicos de um material para que se possa estudar uma série de fenômenos, tal como: absorção, reflexão, transmissão, refração, difração, fotoluminescência, entre outros. Para que a escolha correta seja feita, no entanto, é de vital importância a compreensão das funcionalidades dessas técnicas e da física associada a elas, para que possamos ser capazes de discernir, acima de tudo, qual é a resposta buscada ao fazer determinada medida.

O objetivo deste trabalho é fazer uma exposição sobre as técnicas experimentais de caracterização de propriedades ópticas voltada a sistemas nanoestruturados, que muito frequentemente são diferentes daquelas que encontramos em um *bulk*, e, portanto, se faz necessária uma revisão de alguns conceitos de matéria condensada e de mecânica quântica. Mas, primeiramente, faremos um breve resumo a respeito da história da óptica, para que possamos entender como ocorreu a evolução desta área da física até os dias de hoje.

CAPÍTULO 1

UMA BREVE REVISÃO HISTÓRICA

Os primeiros estudos da óptica decorrem da Grécia Antiga, quando Pitágoras (570-459 a.C.) propôs que, além dos elementos água, terra, fogo e ar, houvesse um quinto elemento intitulado “éter”, o qual seria capaz de descrever as propriedades da propagação da luz.^[1] Ainda neste período, Demócrito (~470-371 a.C.), com a sua teoria atômica, acreditava que a luz era constituída de um fluxo de partículas viajando em linha reta.^[2] Nessa época surgiram os primeiros conceitos associados à óptica geométrica, sendo que o mais antigo texto conhecido - *Catóptrica* - foi escrito por Euclides (325-265 a.C.), por volta de 300 a.C, no qual a propagação retilínea da luz, conhecida na época como lei da reflexão, foi enunciada. Mais tarde, Hero de Alexandria (10 d.C - 80 d.C.) tentou explicar esses dois fenômenos a partir do princípio variacional, afirmando que a luz sempre escolhe o menor caminho para percorrer.^[3]

Filósofos chineses da época de Mozi (470 a.C - 390 a.C.) também estudaram a propagação, reflexão e refração da luz, e a ele é atribuída a construção da primeira câmera escura,^[3] a qual foi utilizada para observação de eclipses solares. Durante a idade média (iniciada após a queda do império romano do ocidente (475 d.C.)), ocorreu muito pouco progresso científico na Europa como um todo.^[3] Neste contexto, o povo árabe teve um papel decisivo em diversos campos da ciência, por conta de uma cultura de busca e preservação de conhecimento a partir de traduções de texto antigos. Em especial, na área da óptica, grandes contribuições foram prestadas por Abu Ali al-Hasan Ibn Al-Haitham, mais conhecido pela transliteração simplificada para o latim, Alhazen (963-1039), o responsável pela primeira descrição em detalhes do funcionamento da câmera obscura. Ele também escreveu sete livros, nos quais discute, entre outros, os fenômenos de reflexão e refração.^[4] Pode-se notar que há um grande intervalo de tempo entre as contribuições citadas prestadas pelos povos gregos e chineses e pelos árabes. Entretanto há de se destacar que neste período a difusão da informação era lenta e que muitas guerras ocorriam e, em sua grande maioria, com a dominação de povos e culturas. Toda esta intolerância fazia com que muita informação fosse perdida, ocasionando em um grande atraso no desenvolvimento da ciência, como um todo.

A partir das traduções dos escritos de Ibn al Haitham para o latim, de conhecimentos sobre a anatomia do olho humano e de seus próprios estudos a respeito da propagação dos raios de luz, Johannes Kepler (1571-1630) estudou semelhança entre o funcionamento de uma câmera obscura com os mecanismos da visão humana. Kepler foi capaz de descrever de maneira bastante precisa a formação da imagem na retina, demonstrando a importância

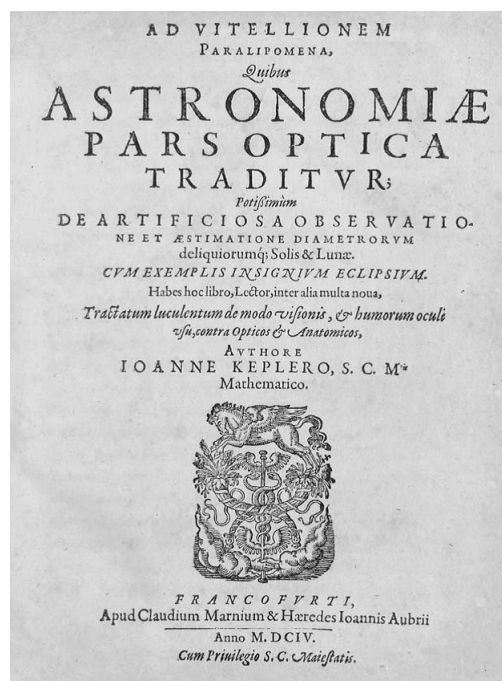


Figura 1.1 – Folha de rosto do livro *Astronomia pars Optica* de Johannes Kepler.^[3]

da correlação entre o uso do aparato experimental e o conhecimento teórico. Os estudos de Kepler foram publicados em seu livro *Astronomia pars Optica* (A parte óptica da astronomia), em 1604, no qual ele relata:^[5]

“Então a visão é provocada por uma imagem de um objeto visto a ser formado na superfície côncava da retina.”

Ao se fazer uma retrospectiva, fica claro que as mais notáveis descobertas alcançadas pela física na área da óptica avançaram fortemente a partir da invenção do primeiro telescópio, cujo verdadeiro inventor e a data correta da invenção geram controvérsia. Este evento ampliou as perspectivas de outros cientistas, tais como Galileo Galilei (1564-1642) e Johannes Kepler, levando-os a construir e aperfeiçoarem seus próprios telescópios.^[2]

Em 1609, Galileo Galilei construiu um telescópio poderoso, com o qual foi capaz de observar quatro satélites orbitantes em Júpiter. Após ficar sabendo destas descobertas, Kepler começou um trabalho teórico e experimental a respeito do estudo de lentes e da formação de imagens, cujos resultados foram publicados no livro *Dioptrice*, em 1611. Nestes estudos, ele descobriu a reflexão interna total e chegou à aproximação de baixo ângulo para lei de refração.^[6] Alguns anos mais tarde, a lei de refração, também conhecida como lei dos senos, foi derivada empiricamente em 1621 por Willebrord Snell (1591-1626) e matematicamente, em 1637, por René Descartes (1596-1650), sendo que Snell não a publicou enquanto vivo.^[7]

De acordo com os fatos até aqui citados, pode-se perceber que a história da óptica passou primeiramente pela observação qualitativa dos fenômenos, em seguida

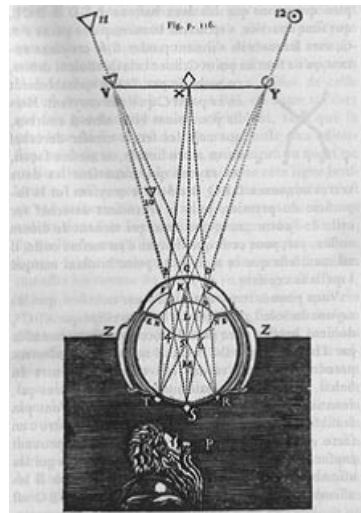


Figura 1.2 – Homem observando a imagem formada na retina de um olho de boi. Reproduzido de *Dioptrique* de René Descartes de 1637.^[5]

encontrou-se uma maneira de obter dados quantitativos, a partir de medidas. Faltava então o desenvolvimento de uma lei física que não apenas descrevesse matematicamente o comportamento da luz, mas que tornasse a sua natureza evidente. A primeira pessoa a obter êxito nesta descrição foi Pierre de Fermat (1601-1665), que revivendo o conceito variacional de Hero de Alexandria, derivou o princípio do tempo mínimo, hoje em dia conhecido como princípio de Fermat. Este princípio estabelece que de todos os possíveis caminhos para ir de um ponto ao outro, a luz viaja por aquele que requeira o menor tempo. A partir deste princípio, é possível derivar de maneira muito rápida a lei de refração.

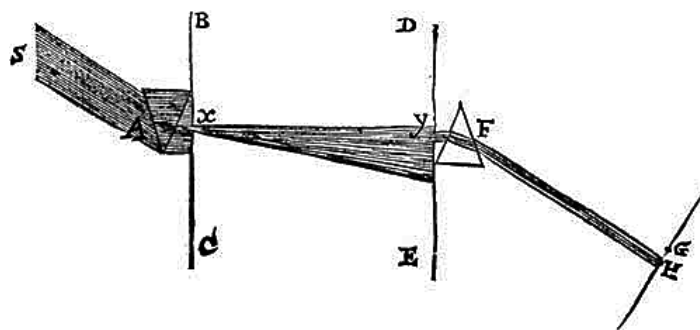


Figura 1.3 – “Crucis”, experimento projetado por Newton que comprovou que a luz branca é composta de várias cores.^[3]

Isaac Newton (1642-1727) e Christiaan Huygens (1629-1695) desafiaram a universalidade da lei da refração a partir de dois fenômenos: a dispersão das cores (Newton) e a birrefração (Huygens). Até então, o estudo da óptica estava fundamentado em suas raízes tradicionais geométricas, cujo interesse era descrever a maneira como a luz se propagava, porém os mecanismos pelo qual a propagação ocorria ainda não haviam sido explicados. As investigações experimentais quantitativas de Newton e a abordagem matemática de Huygens fez com que cada um derivasse sua óptica física, uma corpuscular e a outra

ondulatória. Entretanto, durante muito tempo a teoria corpuscular de Newton não possuiu grande aceitação no meio acadêmico.

Com o passar dos anos, o aperfeiçoamento na construção de lentes e, conseqüentemente, dos telescópios e microscópios deixou mais questões à respeito da natureza da luz em aberto, levando a teoria física da óptica a avançar mais rapidamente. Abaixo, temos uma tabela com um breve resumo de alguns dos principais eventos na evolução da óptica junto de seus respectivos autores a partir de 1800:

Tabela 1.1 – Alguns eventos importantes na história da óptica, adaptado de [2]

W. Herchel (1738-1822)	1800	Descoberta da radiação infravermelha
J. W. Ritter (1766-1828)	1801	Descoberta da radiação ultravioleta
E. L. Malus (1738-1822)	1809	Descoberta da polarização da luz por reflexão
D. Brewster (1781-1858)	1815	Ângulo de Brewster
	1816	Fotoelasticidade
T. Young (1773-1829)	1801	Interferômetro de dupla fenda
	1817	Interpretação da luz como uma onda transversal
C. F. Gauss (1777-1855)	1840	Aproximação paraxial
J. Fraunhofer (1787-1826)	1814	Linhas de Fraunhofer
	1821	Desenvolvimento da teoria da difração
J. A. Fresnel (1788-1827)	1818	Padrão de zonas de Fresnel
	1819	Equações de Fresnel
	1821	Desenvolvimento da teoria da difração, polarização e interferência
W. R. Hamilton (1805-1865)	1830	Equações de Hamilton-Jacobi
H. Fizeau (1819-1896)	1849	Medida da velocidade da luz na superfície da Terra
J. B. L. Foucault (1819-1868)	1850	Medida da velocidade da luz em meios transparentes

H. von Helmholtz (1821-1894)	1851	Teoria da aberração de instrumentos ópticos
R. W. Bunsen (1811-1899) e G. R. Kirchhoff (1824-1889)	1859	Análise espectral, em conjunto com G. R. Kirchhoff
G. R. Kirchhoff (1824-1889)	1883	Teoria da difração
J. C. Maxwell (1831-1879)	1862	Equações de Maxwell, fundamentos da teoria eletromagnética da luz
E. Abbe (1840-1905)	1873	Teoria da resolução de instrumentos ópticos
A. A. Michelson (1852-1931)	1880	Interferômetro, experimento de Michelson-Morley
H. Hertz (1857-1894)	1888	Deteção e geração de ondas eletromagnéticas
H. A. Lorentz (1853-1928)	1892	Teoria eletromagnética das propriedades ópticas da matéria
W. C. Röntgen (1845-1923)	1895	Descoberta dos raios X
A. Sommerfeld (1868-1951)	1896	Solução rigorosa dos problemas da difração
M. Planck (1858-1947)	1900	Teoria quântica da luz
A. Einstein (1879-1955)	1905	Efeito fotoelétrico e teoria da relatividade especial
D. Gabor (1900-1979)	1948	Invenção da holografia, possibilitando o armazenamento de dados em três dimensões
T. H. Maiman (1927-2007)	1960	Primeiro Laser
C. H. Townes (1915-2015) A. M. Prokhorov (1916-2002) e N. G. Basov (1922-2001)	1964	Osciladores e amplificadores baseados no princípio dos maser e laser

Um dos grandes momentos na história da óptica e da física, foi no séc. XIX, quando Michael Faraday (1791-1867) sistematizou de maneira mais sólida a relação entre a eletricidade e o magnetismo. Mais tarde, Maxwell foi capaz de sintetizar o conhecimento

empírico de Faraday, levando ao que hoje são conhecidas como equações de Maxwell. De fato, a interação entre a luz e matéria pode ser descrita, em uma aproximação clássica, a partir dessas equações em conjunto com as equações constitutivas, sendo que Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928) derivou a descrição mais conhecida feita a partir destas equações, com o modelo do oscilador harmônico.

Em 1900, para explicar a radiação de corpo negro, Max Plank (1858-1947) apresentou uma suposição formal com o conceito da quantização da vibração dos átomos. Para tanto, assumiu que a energia das ondas eletromagnéticas deveriam ser múltipla de alguma unidade fundamental, e que, portanto, poderia ser descrita como consistindo de pequenos pacotes de energia, os quais foram intitulados *quantum* (do latim: o quanta).

Essa ideia foi explorada por Albert Einstein (1879-1955), que em 1905 mostrou que ondas eletromagnéticas podem ser tratadas de maneira equivalente como corpúsculos de luz - chamados mais tarde de fótons - os quais possuem energia quantizada (discreta) que depende da frequência da luz. Com isto, Einstein foi capaz de explicar o efeito fotoelétrico e teve papel decisivo para iniciar o desenvolvimento do que hoje é conhecido como mecânica quântica. Nesse mesmo ano, Einstein publicou a teoria da relatividade especial, na qual, baseado das equações de Maxwell, postulou que a velocidade da luz no vácuo é a mesma para todos os observadores, afirmando para tanto que a existência do éter não seria necessária.^[6]

“A luz sempre se propaga no espaço vazio com uma velocidade definida c , que é independente do estado de movimento do corpo emissor”.

Em 1917, Einstein propôs um mecanismo intitulado “emissão estimulada”. Segundo ele, neste processo a taxa de emissão estimulada excede a da absorção, levando a uma amplificação óptica.^[8] Este é o princípio fundamental de funcionamento do laser, cujo nome vem do acrônimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Cerca de 40 anos após a proposição de Einstein, em 1960, foi construído o primeiro laser operante. A partir de então começou a era laser e a maneira com a qual se pode interagir, mensurar e manipular a matéria avançou de modo tão espetacular que hoje em dia é possível obter informação de materiais nanoestruturados e também analisar a matéria em nível atômico a partir da resposta da interação do campo eletromagnético da luz irradiada sobre eles.

CAPÍTULO 2

PROCESSOS ÓPTICOS

Através da interação com a luz, pode-se acessar as propriedades eletrônicas e estruturais da matéria, sendo que diferentes fenômenos de interação podem ocorrer de acordo com as particularidades do feixe de luz utilizado em um experimento. A Figura 2.1 apresenta uma versão resumida do espectro eletromagnético. Algumas grandezas físicas, como o comprimento de onda e a frequência, são capazes de indicar em que região do espectro eletromagnético reside determinado feixe óptico e, conseqüentemente, quais fenômenos físicos podem ser explorados a partir dele. [9]

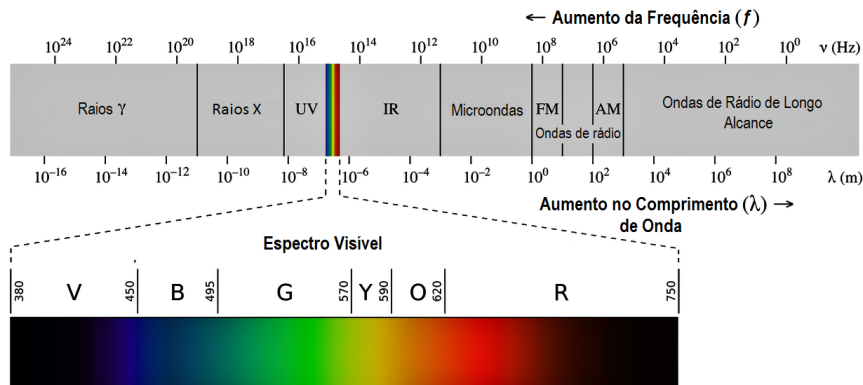


Figura 2.1 – Espectro eletromagnético, com a ordem de grandeza para os comprimentos de onda e frequências da radiação eletromagnética. A parte destacada diz respeito ao espectro visível da luz. [9]

A fração visível do espectro está destacada na Figura 2.1, e é descrita por uma pequena porção que reside entre aproximadamente 400 e 700 nm. Os valores presentes na Figura 2.1 relacionam-se de acordo com as expressões a seguir, onde c representa a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda, f é a frequência, E é a energia, h é a constante de Planck e ν é o número de onda: [10]

$$c = \lambda f \quad (2.1)$$

$$E = hf = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \quad (2.3)$$

Uma divisão bastante simples dos processos de interação da luz com a matéria pode ser feita a partir dos fenômenos de reflexão, propagação e transmissão, exemplificados na Figura 2.2. Em uma análise superficial, esses fenômenos podem parecer bastante simples, mas quando esses processos são explorados a fundo, percebe-se que o tratamento matemático e a compreensão física é bastante desafiadora. Por exemplo, os processos de transmissão e reflexão são manifestações macroscópicas do espalhamento ocorrendo em escala atômica.^[6]

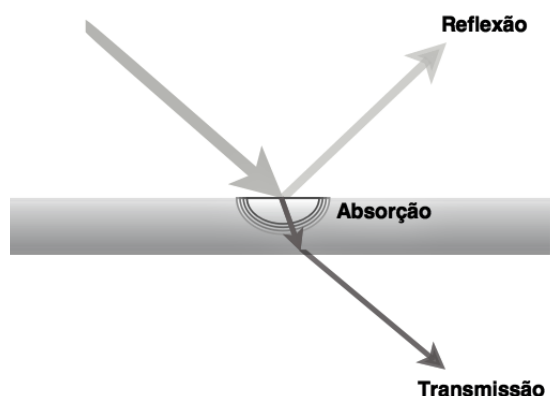


Figura 2.2 – Reflexão, propagação e transmissão da luz em um meio óptico.

Matematicamente, a reflexão em uma superfície é definida como a razão entre a energia refletida e a energia incidente, e é descrita pela refletância R . Analogamente, a transmitância T é definida como a razão entre as energias transmitida e incidente. Caso não ocorra absorção pelo material durante a propagação da luz através do meio, haverá conservação de energia, o que resultará em:^[11]

$$R + T = 1 \quad (2.4)$$

Ao incidir em um material transparente, ou seja, um meio no qual a luz percorre trajetórias bem definidas, durante a propagação a luz interagirá com os átomos deste meio. Neste caso, pode-se descrever a propagação da luz a partir do índice de refração, definido como a razão entre as velocidades da luz no vácuo (c) e no meio propagante (v):^[11]

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.5)$$

Dentro da aproximação linear do eletromagnetismo, a física clássica é capaz de descrever de maneira bastante precisa como uma onda eletromagnética se propaga. Entretanto, se a intensidade for muito alta, essa aproximação linear pode deixar de valer em alguns casos, e utilizam-se termos de ordem superior (não-lineares). Nestes casos, surgem os fenômenos da óptica não-linear, que não está no escopo deste trabalho.

2.1 Propagação Clássica

A luz é um fenômeno puramente quântico, porém a tentativa de descrição clássica é relativamente simples e tem sido a base de quase todo tratamento teórico da interação da radiação com a matéria.^[11] A fenomenologia que se aprende com esse tratamento é útil para a compreensão dos fenômenos ópticos, o que justifica revisar este modelo.

Classicamente, a propagação da luz é tratada em termos de ondas eletromagnéticas, a partir do modelo do oscilador harmônico de Lorentz, no qual átomos (ou moléculas) da rede são aproximados por dipolos oscilantes. Para descrever a interação entre átomos e campos elétricos, Lorentz propôs que o elétron (uma partícula pouco massiva) estaria ligado ao núcleo de um átomo (com uma massa muito maior) por uma força que se comporta de acordo com a lei de Hooke, ou seja, uma força restauradora. De acordo com Lorentz, a aplicação de um campo elétrico a esse conjunto causaria então uma “compressão” e um “alargamento” por conta da variação da densidade de carga eletrônica, e o resultado líquido desta interação seria equivalente a um oscilador harmônico amortecido. A explicação física do amortecimento deste sistema seria a perda de energia em colisões internas pelos dipolos oscilantes.^[11]

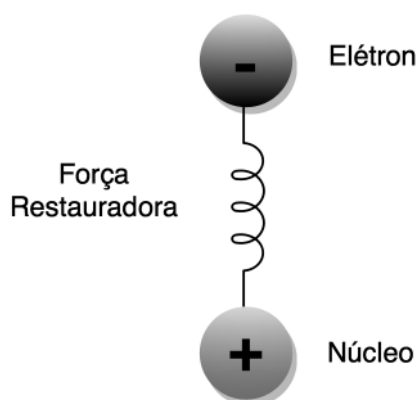


Figura 2.3 – Modelo do oscilador harmônico de Lorentz: o elétron (uma partícula pouco massiva) está ligado ao núcleo de um átomo (com uma massa muito maior) por uma força restauradora.

Ao se fazer a aproximação de que o átomo é muito mais massivo que o elétron, pode-se tratar o problema como um sistema elétron-mola conectado a uma massa infinita em repouso, no qual a mola representa a força restauradora para pequenos deslocamentos em relação a posição de equilíbrio. A frequência natural de oscilação do dipolo, ω_0 , é determinada pela relação entre a constante de mola K_0 e a massa do elétron m_e (nesta aproximação):^[11]

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K_0}{m_e}}, \quad (2.6)$$

Desta maneira, o deslocamento do elétron ocorrerá de acordo com uma equação de movimento da forma:

$$m_e \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + m_e \omega_0^2 \vec{x} = -e \vec{E}, \quad (2.7)$$

onde γ é o termo de amortecimento, e é a carga do elétron ($\sim 1,602 \times 10^{-19} C$), e \vec{E} é o campo elétrico aplicado na direção \vec{x} . Apesar de ser uma aproximação clássica, o modelo do oscilador harmônico de Lorentz dá uma boa visão geral das propriedades ópticas, em geral. A partir dele, pode-se obter a dependência entre o coeficiente de absorção com a frequência da luz, possibilitando a explicação de fenômenos como o dicroísmo. [6, 11]

Até então foi feita uma aproximação clássica mas, como foi dito anteriormente, a luz é um fenômeno quântico e, portanto, é necessário um domínio da álgebra de bras e kets para que se possa descrever a grande maioria dos processos, como os de absorção e emissão que serão tratados a seguir.

2.2 Absorção

A absorção da radiação eletromagnética ocorre quando a frequência de oscilação da luz é idêntica à da transição dos átomos de um meio material. A energia absorvida da onda eletromagnética é transformada em energia interna (por exemplo, energia térmica) e, por conta disto, ocorre a atenuação da intensidade do raio de luz incidente. [10]

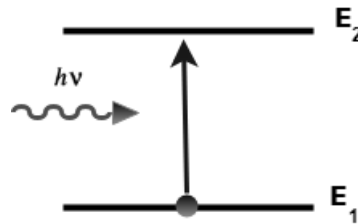


Figura 2.4 – Processo de absorção óptica em um átomo: ao absorver a energia de um fóton, um elétron é promovido a um nível mais energético.

A Figura 2.4 ilustra o processo de absorção, no qual, um elétron do estado fundamental $|\psi_g\rangle$ com energia E_1 é promovido a um estado excitado $|\psi_e\rangle$ com energia E_2 . Átomos e moléculas absorvem luz por conta da interação do momento de dipolo \vec{D} do átomo (proveniente da distribuição dos elétrons negativos ao redor do núcleo positivo) com o campo elétrico \vec{E} da luz incidente. O hamiltoniano \hat{H}_{eg} desta interação é descrito

pela equação abaixo, onde os subíndices g e e referem-se ao estado fundamental (*ground state*) e ao estado excitado (*excited state*):

$$\hat{H}_{eg} = \langle \psi_g | e\vec{D} \cdot \vec{E} | \psi_e \rangle \quad (2.8)$$

A taxa com a qual ocorre uma transição entre os estados g e e ($\frac{dP}{dt}$) pode ser calculada pela regra de ouro de Fermi, derivada a partir da teoria de perturbação dependente do tempo em primeira ordem para resolução da equação de Schrödinger:^[12]

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_e^0 | \hat{H} | \psi_g^0 \rangle|^2 \delta(E_e^0 - E_g^0 - \hbar\omega), \quad (2.9)$$

Esta taxa é calculada em termos da derivada da probabilidade P de um estado g transicionar para um estado e em relação ao tempo.

No caso específico dos materiais semicondutores e isolantes, a configuração eletrônica é tal que as “n” bandas eletrônicas de mais baixa energia se apresentam preenchidas e todas as bandas acima destas estão desocupadas. Como existe um intervalo de energia entre uma banda e outra onde não há estados permitidos para os elétrons, dizemos que existe uma “região proibida” para o elétron, chamada de gap de energia, ou *band gap*. Em virtude das transições ópticas através do *band gap*, ocorre um processo chamado absorção interbanda, que faz com que os espectros de absorção possuam uma borda de absorção fundamental. Isto pode ser visto na Figura 2.5, na qual, como a temperatura ($E \sim K_B T$) é baixa o suficiente, ocorre a existência do éxciton e a borda de absorção fundamental se dá muito próxima ao *gap* e não exatamente no *gap*.^[13]

Os espectros de absorção são fortemente afetados pelo tipo de transição óptica que ocorre através do *gap* do material, ou seja, se o *gap* do material é direto ou indireto (Figura 2.6). A transição de um elétron da banda de valência (com energia E_i) para a banda de condução (com energia E_f) em um semicondutor de *gap* direto, como o Arseneto de Gálio (GaAs), ocorre a partir da absorção de um fóton com energia $\hbar\omega$. Ao ser promovido de seu estado inicial, o elétron deixa um buraco de carga positiva na banda de valência. A interação coulombiana entre elétron e buraco pode gerar estados ligados, sendo que o de mais baixa energia é o primeiro estado excitado do sólido, e frequentemente é chamado de éxciton. O fóton incidente tem momento desprezível em comparação ao do elétron a ser excitado, por isto o processo de absorção não altera o vetor de onda do elétron, com isto, a conservação da energia é dada por:^[13]

$$\hbar\omega = E_f - E_i, \quad (2.10)$$

onde E_f e E_i são as energias dos estados finais e iniciais, respectivamente e $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente. Esta equação nos deixa claro que não haverá absorção interbanda ao

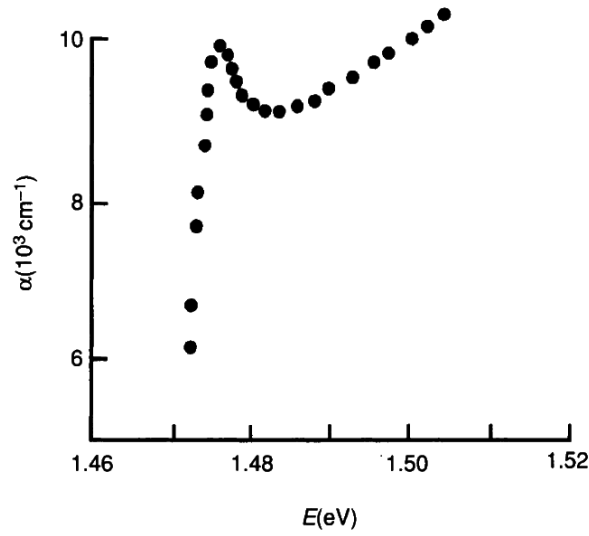


Figura 2.5 – O processo de absorção interbanda faz com que os espectros de absorção de materiais isolantes e semicondutores possuam uma borda de absorção fundamental no *gap*. No caso deste gráfico, como a temperatura ($E \sim K_B T$) é baixa o suficiente, ocorre a existência do éxciton e a borda de absorção fundamental se dá muito próxima ao *gap*.^[13]

menos que $\hbar\omega = E_g$. Assim, o material é transparente à radiação para $\hbar\omega < E_g$ e fica opaco (absorvente) para $\hbar\omega \geq E_g$. No caso de semicondutores de *gap* indireto, como o Silício, é necessário que o elétron tenha um momento adicional para atingir o mínimo da banda de condução com vetor de onda não nulo. Este momento adicional é proveniente da interação com um fônon. Neste caso, a conservação da energia exige:^[13]

$$\hbar\omega = E_f - E_i \pm \hbar\Omega, \quad (2.11)$$

sendo $\pm\hbar\Omega$ a energia a ser absorvida (ou emitida) pela interação com o fônon.

Além da borda de absorção fundamental por conta do *gap* dos semicondutores, o espectro de absorção possui uma característica marcante que ocorre com a absorção de fótons que conservam a energia, os quais geram “pontos críticos” na estrutura de bandas que obedecem a seguinte relação:^[13]

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}}[E_{\text{condução}}] = \vec{\nabla}_{\vec{k}}[E_{\text{valência}}], \quad (2.12)$$

esses pontos são conhecidos como singularidades de van Hove e fortemente realçados pela técnica da espectroscopia de modulação. Tanto o conceito das singularidades de van Hove, quanto a espectroscopia de modulação serão tratados com mais detalhes no Capítulo 4.

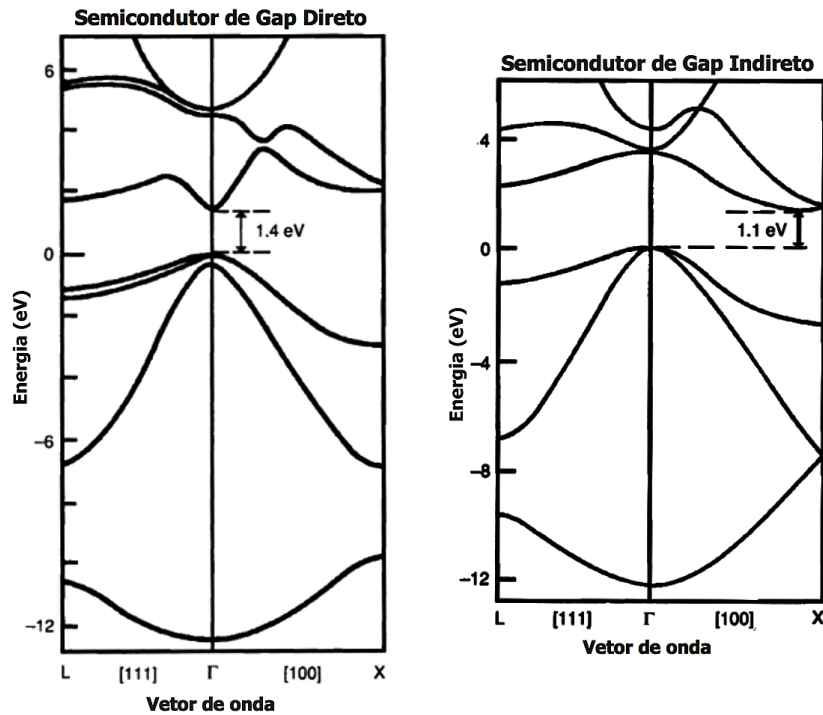


Figura 2.6 – Diagrama da energia em função do vetor de onda. À esquerda o arseneto de gálio, com *gap* direto de 1,4 eV a 300 K. À direita o silício, com *gap* indireto de 1,12 eV a 300 K, adaptado de [13].

2.3 Emissão

Após absorver energia e transicionar para o estado excitado, o elétron eventualmente retornará ao seu estado fundamental. De fato, existem fortes analogias entre os processos de absorção e de emissão, sendo que é teoricamente possível derivar um espectro a partir do outro.^[13] O processo de emissão, ilustrado na Figura 2.7, pode ser radiativo, não radiativo ou envolver uma combinação dos dois processos. Quando houver a emissão de um fóton, o decaimento é radiativo. No caso não radiativo, o excesso de energia será entregue ao meio por outros processos, como na produção de reações químicas ou com a dissipação da energia do estado excitado na forma de calor. A produção de calor ocorre pelo acoplamento elétron-fônon, com a conversão do excesso de energia do elétron em energia vibracional, que é convertida em calor pelo acoplamento com a rede.

A taxa com que o processo de emissão ocorre pode ser calculada de maneira análoga à absorção, a partir da regra de ouro de Fermi (Equação 2.9). Outra maneira de se fazer este cálculo é a partir de uma grandeza conhecida como coeficiente A de Einstein, cuja taxa de recombinação radiativa $\frac{dN}{dt}$ entre dois níveis é escrita da seguinte maneira: [11]

$$\frac{dN}{dt} = -AN \quad (2.13)$$

onde N se refere à população do estado excitado. A resolução desta equação leva a uma

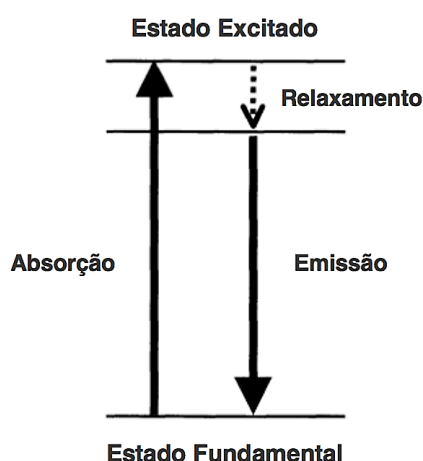


Figura 2.7 – Representação esquemática dos estados envolvendo os processos de absorção e emissão, adaptado de [11].

relação direta entre a população $N(t)$ e o tempo de vida radiativo da transição, dado por $\tau_r = A^{-1}$.^[11]

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad (2.14)$$

Em materiais sólidos, dá-se o nome de luminescência ao retorno espontâneo do elétron ao estado fundamental com a consequente emissão de radiação. Há diversos mecanismos que podem gerá-la, tais como: a bioluminescência, a catodoluminescência, a quimioluminescência, a sonoluminescência, a eletroluminescência, a fotoluminescência, a triboluminescência e a termoluminescência.^[14] A seguir, os processos de fotoluminescência e eletroluminescência são abordados.

2.3.1 Fotoluminescência

A emissão de radiação eletromagnética por um material após excitação luminosa é denominada fotoluminescência (PL)¹, e neste caso, o material emitirá luz em todas as direções com uma frequência diferente daquela que foi absorvida. A lei de conservação da energia faz com que a frequência do fóton emitido obedeça à Equação 2.2, correspondendo à diferença de energia entre dois níveis. Portanto, pode-se afirmar que cada átomo (ou molécula) possui um espectro de emissão característico, determinado por seus níveis de energia.

Ainda antes do estabelecimento da mecânica quântica, no séc. XIX, George Stokes (1819-1903) descobriu que o fenômeno de luminescência frequentemente produz fótons

¹ Na área da matéria condensada existem muitos jargões e neste trabalho optou-se por mantê-los. Com isto, os acrônimos serão utilizados: PL para fotoluminescência, EL para eletroluminescência, IR para infra-vermelho e QDs para pontos quânticos (*quantum dots*).

com energias menores que as de absorção. Hoje em dia, a partir de medidas sofisticadas, estabeleceu-se que o processo de fotoluminescência pode ser dividido em três fases, de acordo com os tempos típicos envolvidos em cada processo:^[15]

1. Elétrons de um material absorvem energia de fótons com $\hbar\omega > E_g$ e são excitados a estados de maior energia ($\sim 10^{-15}$ segundos);
2. Relaxamento vibracional de elétrons que estão no estado excitado para níveis de menor energia da banda de condução, pela geração de fônons na rede ($\sim 10^{-12}$ segundos);
3. Retorno dos elétrons para o estado fundamental com a emissão de fótons pelo material (fotoluminescência) ($\sim 10^{-9}$ segundos) Durante o relaxamento vibracional, os fótons perdem energia e por isto ocorre um decréscimo na energia com relação aos fótons absorvidos.

No caso dos semicondutores e isolantes, a interação entre o elétron promovido para a banda de condução e o buraco deixado na banda de valência pode ser apreciável (frente à energia térmica), de forma que antes de ocorrer a recombinação, o par elétron-buraco forma um estado ligado, o éxciton. A descrição física deste problema é muito análoga à do átomo de hidrogênio, mas no lugar de se resolver a equação de Schrödinger, resolve-se a equação de Wannier:^[17, 18]

$$-\frac{1}{\sigma^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \psi - \frac{1}{\sigma} \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \psi = E\psi, \quad (2.15)$$

onde θ é o ângulo formado entre a posição do elétron e do buraco, σ é definido como $\sigma \equiv \frac{R}{a_b^*}$, sendo R o raio da esfera na qual o par elétron-buraco está confinado e a_b^* o raio de Bohr efetivo. O primeiro termo do lado esquerdo da Equação 2.15 representa a energia cinética, enquanto o segundo termo diz respeito à energia potencial. As autoenergias são dadas por:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}, \quad (2.16)$$

com:

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (2.17)$$

sendo m_e^* e m_h^* as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, μ a massa reduzida e ψ , neste caso, é a função de onda de Bloch.

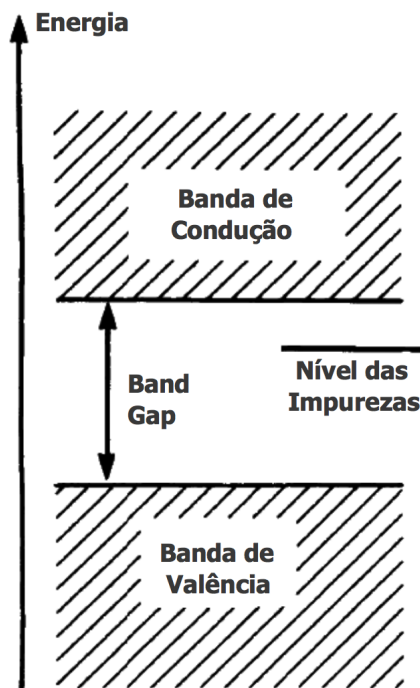


Figura 2.8 – Representação das bandas de valência e de condução em um semicondutor, evidenciando a energia de *gap* e o nível de impurezas, adaptado de ^[13].

Em semicondutores, a emissão da luz ocorre pela aniquilação dos portadores de carga, e é conhecida como recombinação elétron-buraco radiativa ^[19], sendo este processo inverso ao discutido na seção 3.2 para a absorção interbanda. O comportamento do éxciton durante a fotoluminescência é um importante indicador da qualidade da amostra. Se o semicondutor for muito puro, há uma maior probabilidade de formação do éxciton, sendo que dopagens elevadas reduzem a sua probabilidade de ocorrência por conta da inserção de cargas livres, as quais tendem a eliminar a interação Coulombiana.

É importante diferenciar os processos de emissão em semicondutores de *gap* direto e indireto. Quando o *gap* for do tipo direto, como na Figura 2.9, o par elétron-buraco retornará rapidamente ao estado fundamental, o que significa que os elétrons se acumulam na banda de condução antes de se recombinar, favorecendo a probabilidade de se atingir estados excitados de maior energia. No caso do *gap* indireto, como na Figura 2.10, os máximos da banda de valência e o mínimo da banda de condução residem em pontos diferentes da zona de Brillouin e, para haver a conservação de momento, a transição dos portadores de carga deve ocorrer em conjunto com a absorção ou emissão de fônons, ^[20] como foi visto na seção 2.2. Isto reduz a probabilidade de transição, fazendo com que semicondutores de *gap* indireto não sejam bons emissores de luz.^[11]

Um éxciton possui um conjunto de níveis de energias como aqueles encontrados em um átomo de Hidrogênio, com uma energia de ligação da ordem de meV . Em se-

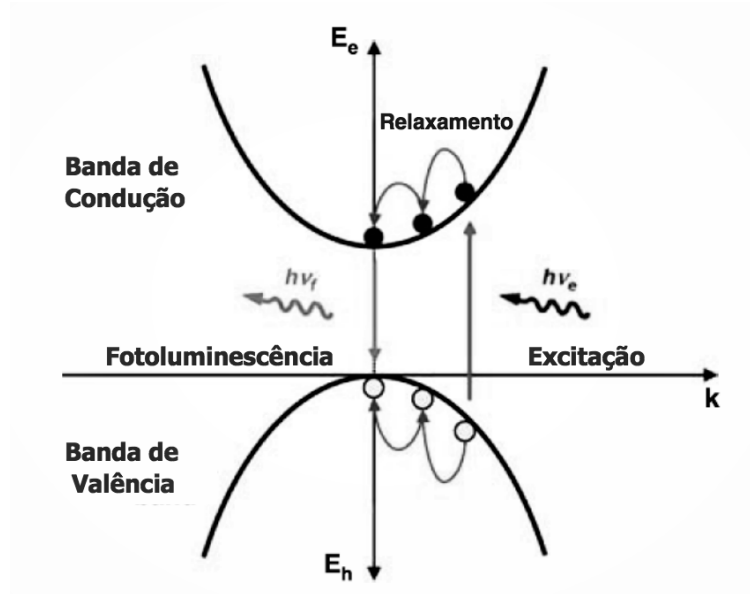


Figura 2.9 – Luminescência interbanda em semicondutores de *gap* direto, adaptado de [20].

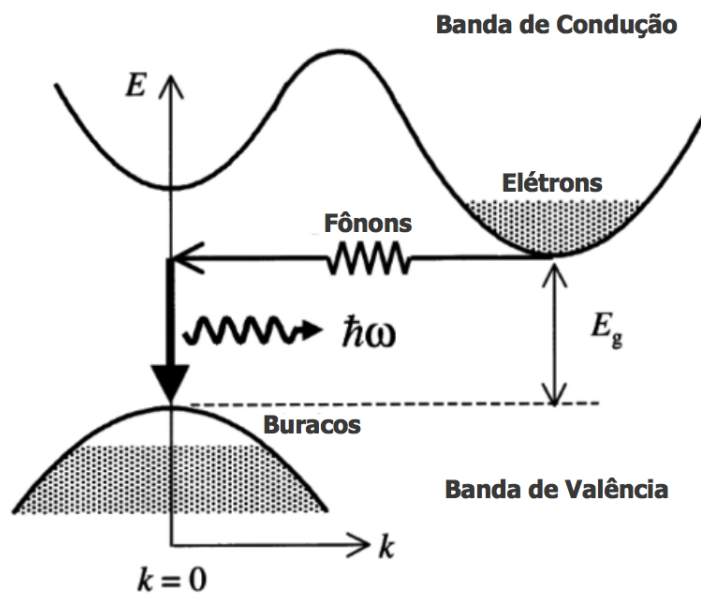


Figura 2.10 – Luminescência interbanda em semicondutores de *gap* indireto, adaptado de [11].

em semicondutores de *gap* direto, o colapso do par elétron-buraco emitirá uma energia dada por:^[13]

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex}, \tag{2.18}$$

onde E_{ex} é a energia de ligação do éxciton. Para semicondutores de *gap* indireto, a energia

emitida será:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} \pm \hbar\Omega, \quad (2.19)$$

2.3.2 Eletroluminescência

Eletroluminescência (EL) é um fenômeno óptico e elétrico no qual, em resposta à passagem de corrente elétrica, ou a um forte campo elétrico, um material emite luz. Os mecanismos microscópicos que determinam o espectro de emissão são os mesmos que os da fotoluminescência em semicondutores, com a diferença que os portadores são injetados eletricamente, e não opticamente.^[11] Existem dois tipos de dispositivos semicondutores capazes de promover essa transição: diodos emissores de luz (LEDs - *light emitters diodes*), e lasers de diodo.^[11] Alguns polímeros também possuem esta propriedade.

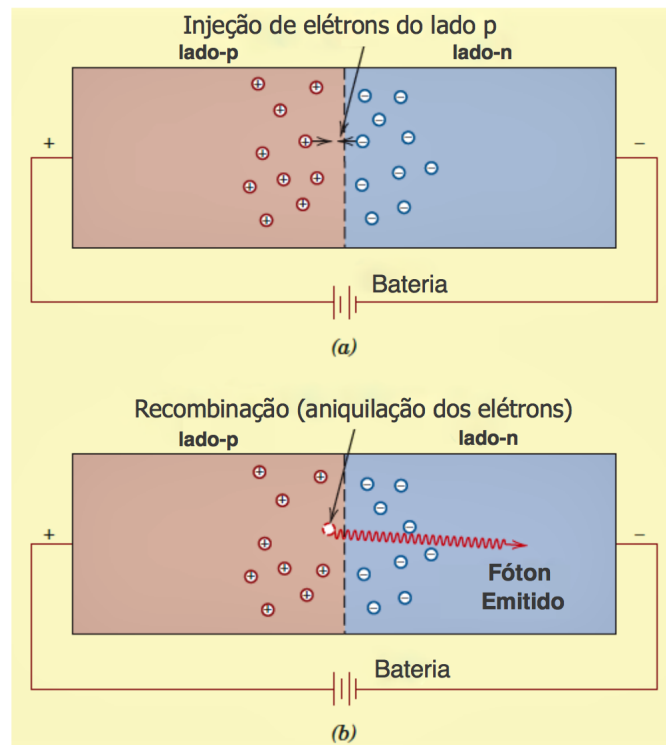


Figura 2.11 – Indução da recombinação do par elétron-buraco na região de depleção pela aplicação de uma diferença de potencial, adaptado de ^[21].

Nos semicondutores, quando uma diferença de potencial de magnitude relativamente alta é aplicado através da junção p-n, ocorre a emissão de luz visível ou radiação infravermelha (dependendo do valor do gap do material) devido à recombinação do par elétron-buraco. A Figura 2.11 ilustra este processo, no qual uma diferença potencial atrai elétrons do lado n para a junção p-n. Com isto, alguns elétrons são injetados no lado p, onde são uma minoria carregada negativamente e, portanto, rapidamente se recombinam (ou são aniquilados) com os buracos nas proximidades da região de depleção.^[21]

Dispositivos eletroluminescentes comerciais são usualmente feitos de semicondutores do tipo I, como o Arseneto de Gálio (GaAs) e o Fosfeto de Índio (InP), por serem melhores emissores de luz. A energia de *gap* (E_g) de um semicondutor é que determina em qual comprimento de onda será emitido. Isto faz com que diferentes materiais possam emitir diferentes cores. Por exemplo, um sistema formado por GaAs-InP pode emitir as cores vermelha, alaranjada e amarela. Esta emissão é controlada pela quantidade percentual de material em cada liga.

Um outro parâmetro determinante na escolha do material utilizado para construção de um dispositivo eletroluminescente é o descasamento de rede. Com a finalidade de se obter um material com alta eficiência óptica, é necessário que o crescimento epitaxial ocorra sobre um substrato com parâmetro de rede levemente diferente. Desta maneira, a camada epitaxial crescerá tensionada, dificultando a formação de deslocamentos, os quais degradariam a qualidade óptica de um dispositivo.^[11, 21]

2.4 Sistemas Nanoestruturados

Sistemas nanoestruturados têm causado uma grande revolução em diversas áreas científicas e tecnológicas. Com o aperfeiçoamento das técnicas de síntese de nanomateriais, foi possível comprovar experimentalmente muitas previsões da teoria quântica. Uma das razões da diferença de comportamento desses materiais em escala nanométrica é o grande aumento da área superficial, como pode ser visto na Figura 2.12. Esse aumento de superfície tem como efeito direto uma redução drástica de volume, e se as dimensões do material forem menores ou iguais ao comprimento de de Broglie (ou ao raio de Bohr efetivo) dos portadores nesse material, efeitos de confinamento quântico começam a se fazer visíveis.

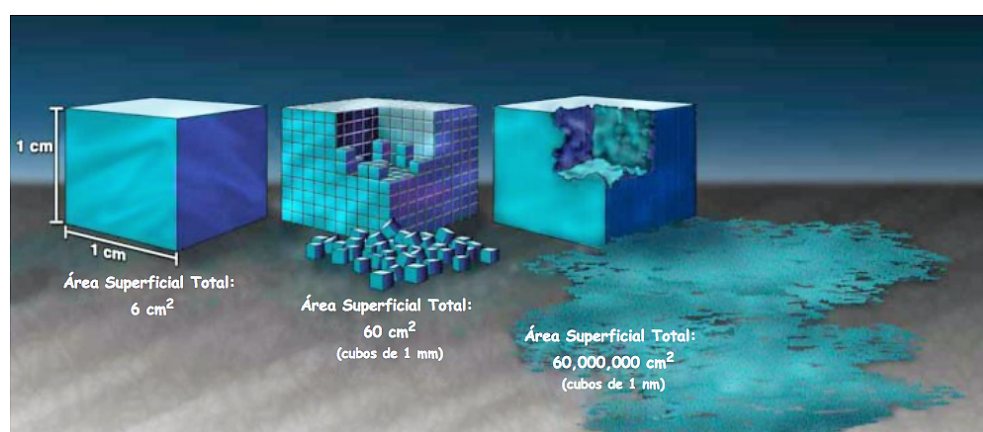


Figura 2.12 – Efeito do aumento de área superficial em materiais nanoestruturados, adaptado de ^[22].

O objetivo deste capítulo não é uma exposição detalhada a respeito da física dos materiais nanoestruturados, mas sim a abordagem de algumas propriedades provenientes

do confinamento quântico, que são relevantes para o estudo das técnicas de espectroscopia óptica.

Quando a dimensão de um material é reduzida em regiões suficientemente pequenas, efeitos de confinamento quântico podem surgir e, por conta disto, suas propriedades eletrônicas são fortemente alteradas. Tratando-se de estruturas quanticamente confinadas, os semicondutores são evidentemente os materiais mais aplicados e estudados. Nesses materiais, o confinamento pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões, sendo que em todos os casos um dos resultados é a discretização da densidade de estados do par elétron-buraco.

Poços quânticos, mais conhecidos como *quantum wells*, são estruturas de semicondutores formadas quando uma fina camada de um material é crescida entre duas outras camadas de outro material com *gap* de energia maior, o que acarreta na restrição do movimento do elétron e do buraco em uma dimensão (por exemplo, na direção z) - confinamento 1D.

Os níveis de energia na direção de confinamento são discretizados (quando $E < V$). Com isto, pode-se descrever este sistema pelo modelo da partícula em uma caixa unidimensional. Nas outras duas dimensões (x e y) a energia é dada pela aproximação da massa efetiva. ^[15]

$$E_{n,k_x,k_y} = E_c + \frac{n^2 h^2}{8m_e^* l^2} + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_e^*}, \quad (2.20)$$

Na Equação 2.20, E_c representa a mais baixa energia da banda de condução. O segundo termo do lado direito é a energia quantizada, com o vetor de onda na direção z dado por $k_z = n\pi/l$, sendo n os números quânticos e l o comprimento do poço. O terceiro termo é a energia cinética do elétron no plano x-y.

Fios quânticos, ou *quantum wires*, representam o confinamento quântico dos elétrons e dos buracos em duas dimensões - confinamento 2D. O movimento fica restrito apenas a uma dimensão (por exemplo, na direção y). A energia deste sistema é dada de maneira análoga ao sistema do poço quântico a partir de um modelo que assume um fio retangular com dimensões l_x e l_y e com as energias quantizadas indicadas por n_1 e n_2 . ^[15]

$$E_{n_1,n_2,k_y} = E_c + \frac{n_1^2 h^2}{8m_e^* l_x^2} + \frac{n_2^2 h^2}{8m_e^* l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_e^*}, \quad (2.21)$$

Quando o confinamento ocorre em três dimensões - confinamento 3D -, tem-se um (*quantum dot* - *QD*). As dimensões do confinamento são menores que o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons e, portanto, os níveis de energia são discretizados de maneira análoga a de um átomo com um único elétron. Por esta razão, os QDs muitas

vezes são referenciados como “átomos artificiais”.^[16] Pode-se descrever as energias de um QD a partir do modelo de uma caixa com dimensões l_x , l_y e l_z .^[15]

$$E_n = \frac{h^2}{8m_e^*} \left[\left(\frac{n_x}{l_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{l_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{l_z} \right)^2 \right], \quad (2.22)$$

com a descrição da quantização característica da energia em três dimensões.

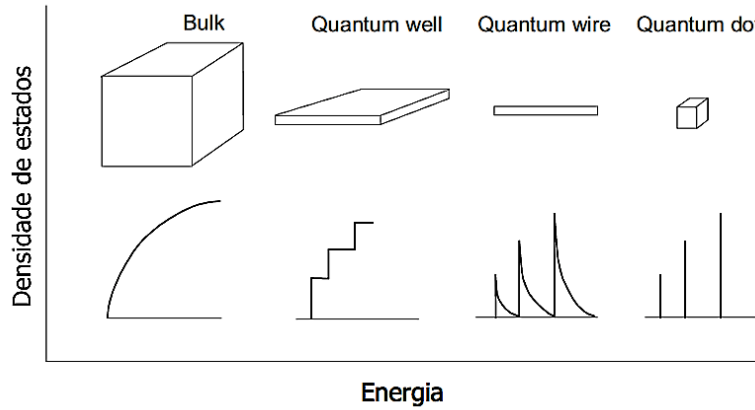


Figura 2.13 – Densidade de estados possíveis de ocupação para o elétron em um *bulk*: sólido massivo, *quantum well*: poço quântico, *quantum wire*: fio quântico e *quantum dot*: ponto quântico, adaptado de ^[15].

O confinamento não somente altera e discretiza os valores de energia, mas também modifica a forma da densidade de estados no material. A densidade de estados $D(E)$ é definida como o número de estados com energia entre E e $E + dE$ e é obtida através da derivada $dn(E)/dE$. O comportamento da densidade de estados é dado pela Figura 2.13. Uma das maiores manifestações da modificação da densidade de estados está na intensidade da transição óptica, definida como força de oscilador. Nas proximidades do *band gap*, a força de oscilador aumenta consideravelmente conforme o elétron é confinado. Com isto, tem-se uma melhor eficiência óptica em processos de absorção e emissão.

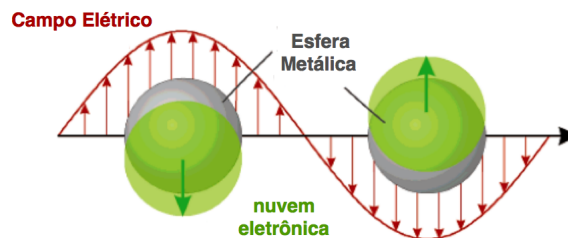


Figura 2.14 – Oscilações plasmônicas em nanopartículas metálicas, mostrando o efeito de aumento de campo local, adaptado de ^[23].

Além de sistemas nanoestruturados formados por semicondutores, existem aqueles formados por nanopartículas metálicas. As maiores mudanças nas propriedades ópticas

se dão ao fato das alterações do campo eletromagnético nas proximidades dessas nanoestruturas (Figura 2.14), cuja consequência é uma oscilação coerente dos elétrons após a absorção da luz, causando um aumento de campo local. Essas oscilações plasmônicas são bastante localizadas e características de cada material.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA

Técnicas experimentais de espectroscopia acessam as propriedades ópticas e eletrônicas da matéria a partir da interação com a radiação eletromagnética. Basicamente, as técnicas de espectroscopia podem ser divididas em duas classes: em uma estão aquelas que promovem a transferência de energia entre o fóton e a amostra, na outra residem as técnicas que causam mudanças na amplitude, no ângulo de fase, na polarização ou na direção de propagação como resultado de fenômenos como a refração, a reflexão, a difração, o espalhamento e a dispersão. A seguir serão abordadas algumas técnicas, que foram divididas em dois grupos: no primeiro estão as técnicas baseadas na absorção da luz. Em seguida, são tratadas técnicas baseadas na emissão da luz.

3.1 Técnicas Baseadas na Absorção da Luz

A porção da luz que é absorvida ou refletida por uma amostra em um dado comprimento de onda é quantificada pela espectroscopia de absorção, na qual um feixe de luz passa através da amostra e a intensidade da radiação, em determinados comprimentos de onda, é atenuada. A fonte de luz utilizada pode gerar radiação em um comprimento de onda específico ou em vários comprimentos de onda. Um espectro de absorção é dado pela intensidade da absorção medido em unidades arbitrárias (u.a.), em função do comprimento de onda. Utiliza-se a escala de unidades arbitrárias por conta da intensidade da absorção ser inerente à montagem experimental utilizada.

Técnicas baseadas na absorção da luz têm por objetivo estudar os coeficiente de absorção α dos materiais, que é dependente da parte imaginária da função dielétrica e fornece informações a respeito da estrutura de bandas da amostra analisada. A atenuação da intensidade (potência óptica por unidade de área) I_z de um feixe de luz que se propaga em um comprimento infinitesimal na direção z é dada por:^[11]

$$dI = -\alpha I(z) dz \quad (3.1)$$

Esta relação pode ser integrada, resultando na lei de Beer:^[11]

$$I(z) = I_o e^{-\alpha z}, \quad (3.2)$$

na qual I_o é a intensidade óptica em $z = 0$. O coeficiente de absorção α depende intrinseca-

mente da frequência da luz, e vai praticamente a zero para frequências tais que estão abaixo da energia de gap do material. Alguns materiais podem absorver faixas de comprimento de onda e não outras. Isto é chamado de absorção seletiva e quando o material é tal que estas faixas de absorção mais intensas estão dentro do espectro visível, é denominado de pigmento. Estes são a base dos processos de coloração aditiva e subtrativa.^[6]

Um meio no qual o coeficiente de absorção α é negativo é chamado de um meio de ganho (*gain medium*), pois um campo elétrico é intensificado ao se propagar neste meio. O funcionamento dos *lasers* se utiliza destes meios, que funcionam a partir da emissão estimulada. Também podemos dizer que quando o coeficiente α é muito pequeno (aproximadamente zero) o meio é “transparente” para determinada frequência.

Os mecanismos físicos que descrevem o processo de absorção e que são levados em consideração na análise das medidas são aqueles que foram tratados na seção 2.2, sendo que cada técnica possui alguma particularidade específica. A seguir, serão discutidas algumas técnicas, sendo elas: espectroscopia de absorção e transmissão no ultra-violeta visível, espectroscopia de modulação, refletividade, espectroscopia de absorção e transmissão no infra-vermelho e fotocorrente.

3.1.1 Espectroscopia de absorção e transmissão no Ultravioleta-Visível

A espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) é capaz de fornecer informações a respeito da absorção e da transmissão da radiação em meios ópticos. A absorção de um material é definida como a fração da potência absorvida em relação a alguma unidade de comprimento e a transmissão da luz é determinada como a parte da radiação que não foi absorvida. É uma técnica de rotina para a análise de materiais sólidos, quando utiliza-se a lei de Beer (Equação 3.2), e também é bastante utilizada pelos químicos (majoritariamente) na análise de solutos em soluções (sólidas ou líquidas). Neste caso, a quantidade de luz absorvida depende, dentre outros fatores, da concentração da amostra, e a absorbância pode ser quantificada a partir da Equação 3.2 em termos da densidade óptica A , o que neste caso é conhecido como a Lei de Lambert:^[11, 24]

$$A = -\log \left(\frac{I(l)}{I_0} \right) = \epsilon Cl, \quad (3.3)$$

onde ϵ é o coeficiente de extinção, C é a concentração da amostra e l é definido como o comprimento do meio absorvente (o comprimento percorrido pela luz durante a medida). A relação entre densidade óptica e o coeficiente de absorção é dada por:^[11]

$$A = \frac{\alpha l}{\log_e(10)} = 0.434\alpha l \quad (3.4)$$

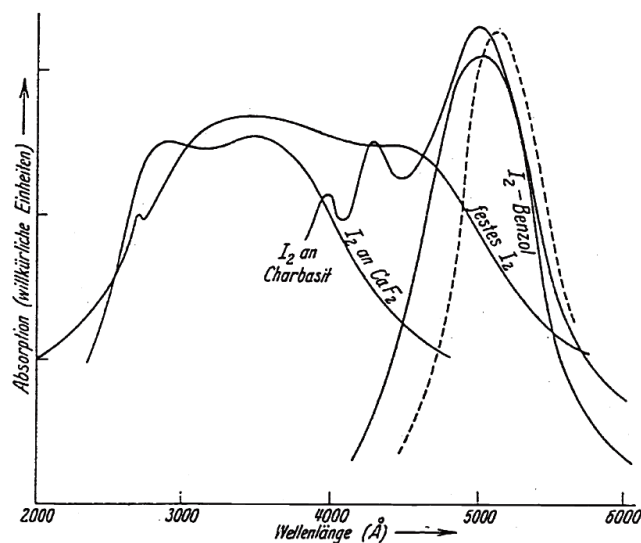


Figura 3.1 – Espectros UV-Vis do iodo em quatro situações: sólido, adsorvido em cabazita, dissolvido em benzeno e adsorvido em fluoreto de cálcio.^[24]

O espectro UV-Vis é normalmente dado em termos da densidade óptica A ou do seu logarítmico $\log A$, e, em uma primeira aproximação, reflete os máximos de absorção dos estados eletrônicos discretos, que estão relacionados com a estrutura e a geometria molecular. O espectro UV-Vis é sensível a alterações na estrutura eletrônica e, portanto, interações de superfície alteram o espectro medido para uma mesma amostra. A Figura 3.1 mostra um UV-Vis histórico, de 1932, comparando a absorção do iodo em quatro situações: 1) sólido, 2) adsorvido em cabazita, 3) dissolvido em benzeno e 4) adsorvido em fluoreto de cálcio.^[24]

Na Figura 3.1 pode-se notar que a forma dos espectros de absorção é bastante relevante para a comparação entre os espectros de absorção no ultravioleta-visível das amostras. Em especial, podem ser notados nesta figura quatro efeitos de interação de superfícies que modificaram o espectro, sendo eles:

1. Deslocamento da banda de absorção;
2. Mudança na capacidade de absorção;
3. Mudança da forma de banda, com respeito à estrutura vibracional;
4. Aparecimento de novas bandas de absorção.

As medidas de absorção e reflexão de amostras dispersas em solução são medidas de rotina em laboratório, e podem ser feitas em espectrômetros comerciais. Já para amostras sólidas a medida requer frequentemente um processo de polimento de maneira que alguma luz atravesse o material para que a absorção seja medida. Na grande maioria

dos casos é comum se empregar uma montagem aberta sobre uma mesa óptica, embora os espectrofotômetros comerciais possam ser adaptados para realizar a medida em sólidos. Espectrômetros comerciais normalmente utilizam duas fontes de luz: Uma fonte de luz de deutério - para o ultravioleta (190 a 380 nm) - e uma lâmpada halógena de tungstênio - para o visível (380 a 800 nm).^[24]

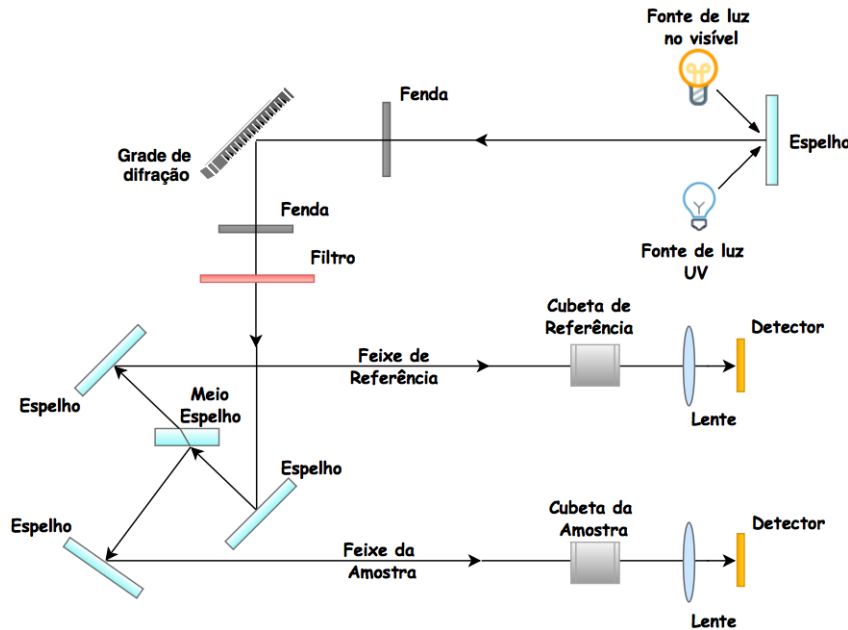


Figura 3.2 – Representação esquemática do layout óptico de um espectrômetro UV-Vis de feixe duplo.

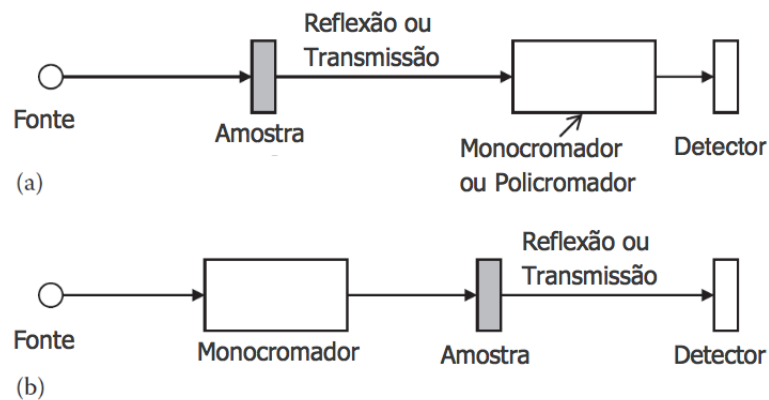


Figura 3.3 – Representação esquemática de uma montagem aberta para uma medida de absorção, adaptado de ^[10].

Espectrômetros comerciais podem ser de feixe simples ou de feixe duplo. A diferença entre os dois é a maneira com que se faz a subtração do *background*, ou seja, como é feita a medida da intensidade do feixe de prova. Na Figura 3.2 pode-se ver uma representação esquemática do *layout* óptico de um espectrômetro UV-Vis de feixe duplo, no qual o

background é subtraído simultaneamente à varredura no espectro de absorção ou da emissão da amostra. Em um espectrômetro de feixe simples, esse processo é feito em separado e manualmente.

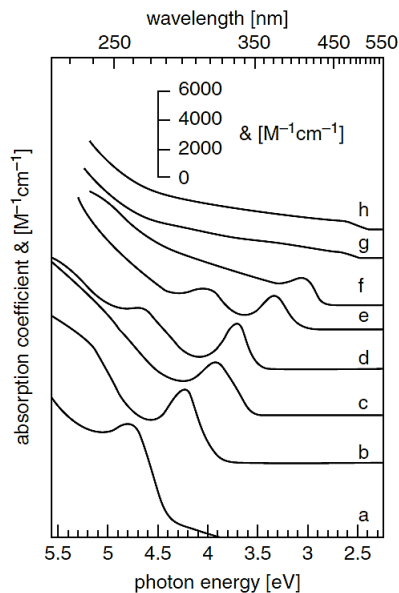


Figura 3.4 – Espectro de absorção para diferentes tamanhos de nanopartículas de CdS. As dimensões em Å são: (a) 6.4; (b) 7.2; (c) 8.0, (d) 9.3; (e) 11.6; (f) 19.4; (g) 28.0; (h) 48.0.^[25]

A outra montagem é aquela que é realizada em uma mesa óptica, na qual um feixe de luz monocromática, que pode ser obtido através de um monocromador, incide em uma amostra e a intensidade de luz transmitida é medida, como pode ser visto na Figura 3.3. Da mesma maneira que nos espectrômetros comerciais, um feixe prova é medido para que o resultado possa ser normalizado.

Para o estudo de sistemas nanoestruturados, a espectroscopia do UV-Vis é uma técnica simples e bastante útil. A partir de um espectro UV-Vis, é possível investigar a redução na dimensão de um sistema nanoestruturado. Por uma simples investigação das Equações 2.20, 2.21 e 2.22, constata-se que quanto menor for a dimensão da estrutura confinada, maior será a energia necessária para promoção dos elétrons para estados excitados, o que é confirmado pelo espectro UV-Vis da Figura 3.4 para nanopartículas de CdS. Este espectro apresenta a curva de absorção para diferentes tamanhos de nanopartículas, cujas dimensões em Å são: (a) 6.4; (b) 7.2; (c) 8.0, (d) 9.3; (e) 11.6; (f) 19.4; (g) 28.0; (h) 48.0. Também é possível notar que com o decréscimo de tamanho há um aumento no coeficiente de absorção molar.

3.1.2 Refletividade

Uma medida de refletividade baseia-se na investigação do coeficiente de reflexão (ou refletividade). A montagem experimental bastante parecida com a utilizada para medidas de absorção: um feixe de luz monocromático incide na superfície da amostra e um detetor coleta a luz refletida. O espectro é obtido em função do comprimento de onda. Como visto na seção 2.3.2, a Equação 2.4 dá uma relação entre o coeficiente de transmissão e o de reflexão quando não houver perdas por absorção. No caso em que o meio for absorvente, deve-se utilizar uma outra relação:^[11]

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha l} , \quad (3.5)$$

onde α é o coeficiente de absorção do meio. O índice de refração é definido como:^[11]

$$\tilde{n} = n + i\kappa , \quad (3.6)$$

onde n diz respeito à parte real e κ à parte imaginária. A refletividade depende de \tilde{n} via:^[11]

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (3.7)$$

Por ser proporcional às partes real e imaginária do índice de refração a análise dos dados experimentais é mais complexa. Entretanto, esta técnica apresenta algumas vantagens em relação à medida de absorção (ou transmissão). Uma delas é a possibilidade de se medir amostras opacas sem a necessidade de processamento adicional. As medidas podem ser obtidas através de uma montagem experimental aberta em uma mesa óptica ou, assim como no caso anterior, a partir de equipamentos de bancada. A Figura 3.5 demonstra um equipamento, no qual pode-se realizar medidas de refletividade, transmissão e da espessura das amostras.

3.1.3 Espectroscopia de Modulação

A espectroscopia de modulação baseia-se nas mudanças da resposta óptica de uma amostra a partir da modificação periódica de alguma função-resposta do material durante a medida.^[27] Ao invés de se medir diretamente o espectro óptico de um material, como na espectroscopia UV-Vis, mede-se a derivada desse espectro com respeito a algum parâmetro.^[28]

Os pontos de maior interesse em uma medida de modulação são aqueles dados pela equação 2.12, que ocorrem quando as derivadas vão a zero. Isto acontece por conta da



Figura 3.5 – Equipamento de bancada para realização de medidas de refletividade, transmissão e da espessura das amostras.^[26]

densidade conjunta de estados $D(E_{ij})$ disponíveis para cada energia, dada pela Equação 3.8:^[29]

$$D(E_{ij}) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{ij}|_{E_{ij}=\hbar\omega}}, \quad (3.8)$$

Ou seja, quando $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{ij}$ se anula, ocorrem pontos críticos na densidade conjunta de estado, que são conhecidos como singularidades de van Hove, que aparecem superpostas em espectros de absorção e refletividade por conta da totalidade das transições de todas as regiões da estrutura de bandas. Os vetores de onda \vec{k} nos quais as singularidades de van Hove ocorrem estão relacionados aos pontos críticos da zona de Brillouin. Nestas regiões as bandas são paralelas e a energia necessária para transição direta do fóton não depende do vetor \vec{k} , como pode ser visto na Figura 2.6, onde, para ambos os casos, a transição de gap é tal que as duas bandas possuem a mesma inclinação. Por conta disto, as derivadas $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{ij}$ se anulam nestes pontos. A Figura 3.6 demonstra algumas singularidade de van Hove. Nelas, J_{vc} se refere à densidade conjunta de estados, e o índice vc representa transições da banda de valência para banda de condução. Os pontos M_0 , M_1 , M_2 e M_3 são diferentes exemplos de pontos críticos, sendo M_0 um ponto de mínimo, M_1 e M_2 pontos de sela e M_3 um ponto de máximo.

Ao se utilizar uma técnica de derivada, a visualização das estruturas nas vizinhanças dos pontos críticos é altamente aprimorada, como pode ser visto na Figura 3.7, na qual há a comparação entre os espectros da refletividade e da refletividade modulada do GaAs.^[27] A modulação ocorre via a aplicação de um parâmetro como uma pequena perturbação, que varia de forma periódica, e a tomada de medidas das correspondentes mudanças nas propriedades ópticas é feita com um detector que seja sensível à mudança de frequência, por exemplo, um amplificador sintonizável (*lock-in amplifier*).^[28]

As técnicas de modulação podem ser divididas em duas categorias: externas e internas.

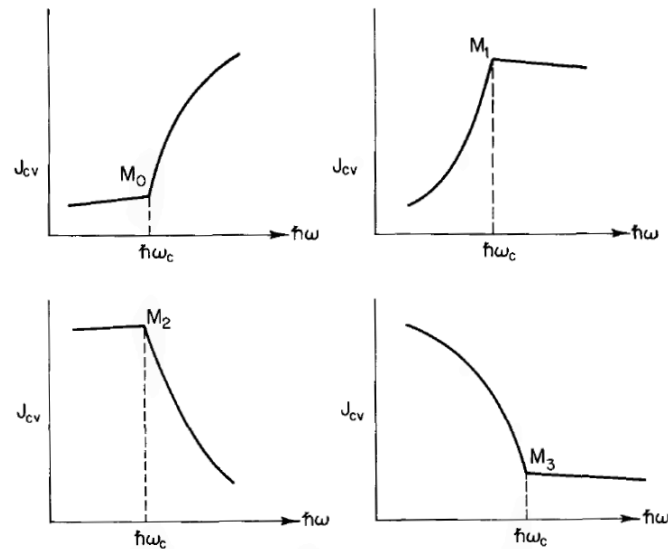


Figura 3.6 – Singularidades de van Hove na densidade conjunta de estados J_{vc} . Os pontos M_0 , M_1 , M_2 e M_3 são pontos críticos. Essas singularidades aparecem superpostas em espectros de absorção e refletividade por conta da totalidade das transições de todas as regiões da estrutura de bandas.^[29]

Nas técnicas de modulação externas é aplicado uma modulação independente à amostra, por exemplo, um campo elétrico. Nas técnicas de modulação internas, é modulado um parâmetro do feixe de luz monocromático, tal como o comprimento de onda ou o grau de polarização, sendo que a interpretação dos resultados desta categoria é mais simples, visto que a teoria envolvida implica apenas nas propriedades ópticas de um sólido não perturbado.

Existem várias maneiras de se obter uma modulação. Com o uso de um feixe de luz pulsado, têm-se a técnica da fotorefletância, na qual é modulado o campo elétrico na superfície ou em alguma interface do material. Se a modulação foi feita por vias de um contato elétrico, a técnica se chamará eletrorefletância. A termorefletância ocorre com a alteração da temperatura no local da medida e a piezorefletância com a variação da tensão elástica na rede cristalina. Outra maneira é a espectroscopia de modulação por comprimento de onda, na qual é introduzida uma modulação no feixe de prova. Nesta técnica, varia-se lentamente o comprimento de onda ($\lambda + \Delta\lambda$) do feixe de luz incidente sobre a amostra, de modo a ser feita uma varredura da região espectral de interesse, obtendo-se uma resposta em relação ao coeficiente de absorção ($\alpha + \Delta\alpha$) ou de refletividade ($R + \Delta R$).^[29]

O arranjo experimental da modulação por luz é similar aos das medidas de absorção UV-Vis e de refletividade em uma mesa óptica. A principal diferença é a presença de um feixe adicional de modulação com frequência bem definida, um laser. Durante a medida, os dois feixes incidem concomitante sobre a amostra, sendo que o feixe pulsado induz uma modulação $\Delta\epsilon$ na função dielétrica ϵ . Como os coeficientes de absorção e refletividade

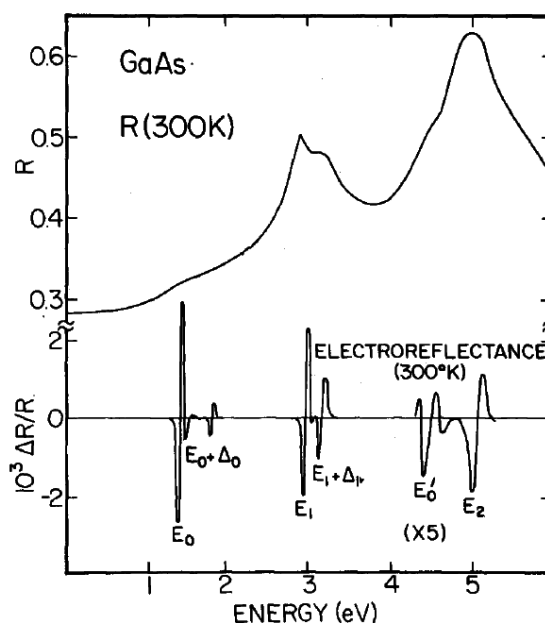


Figura 3.7 – Comparação da refletividade medida à temperatura ambiente e da refletividade modulada por um campo elétrico.^[27]

são dependentes da função dielétrica, obtém-se a modulação ($\alpha + \Delta\alpha$) no coeficiente de absorção e ($R + \Delta R$) na refletividade. Com o *lock-in*, despreza-se a parte contínua dos espectros, e amplifica-se apenas variações na frequência desejada (a do feixe de modulação), resultando em espectros proporcionais às derivadas.

Uma das grandes vantagens da espectroscopia de modulação é que, além de ser não destrutiva, é de fácil montagem. A partir dela, pode-se ter acesso não só ao estado fundamental, mas a todos os estados excitados possíveis de serem provados com um feixe de luz, sendo a fonte o fator limitante desta técnica. É possível também varrer um grande intervalo de frequências e, desta maneira, acessar todos os estados excitados do material analisado.

3.1.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho - IR (*infrared*) - é uma técnica de absorção óptica baseada em modos vibracionais. Os comprimentos de onda utilizados para as medidas vão de cerca de 750 nm até cerca de 1 mm. A energia carregada por uma onda eletromagnética de IR não é forte o suficiente para promover transições dos elétrons de valência. Em contrapartida, é capaz de excitar os movimentos rotacionais e vibracionais nas moléculas.^[10] O processo de absorção da luz infravermelha pode ser caracterizado pela lei de Beer, explorada na Seção 3.1.

Para uma molécula absorver na região do infravermelho, suas vibrações e rotações devem necessariamente alterar o seu momento de dipolo elétrico. Essa é uma espécie de

regra de seleção para espectroscopia do infravermelho.^[30] Também, a absorção da radiação infravermelha pela molécula apenas ocorrerá quando a frequência da luz incidente for a mesma de uma das frequências naturais da molécula. Isto significa que durante a medida ocorre uma transferência de energia que resulta em um aumento na amplitude de um dos modos vibracionais, enquanto os outros não são afetados.^[31]

Para uma molécula diatômica, as vibrações e rotações podem envolver mudanças no comprimento ou nos ângulos das ligações entre os átomos, como pode ser visto nas Figuras 3.8 e 3.9. A primeira figura apresenta o caso em que a vibração molecular causa um estiramento das ligações, o qual pode ocorrer tanto em fase quanto fora de fase. No caso em que ocorre a alteração no ângulo entre as ligações, as possíveis vibrações são do tipo tesoura, balanço, torção e rotação, e estão exemplificadas na Figura 3.9.^[30]

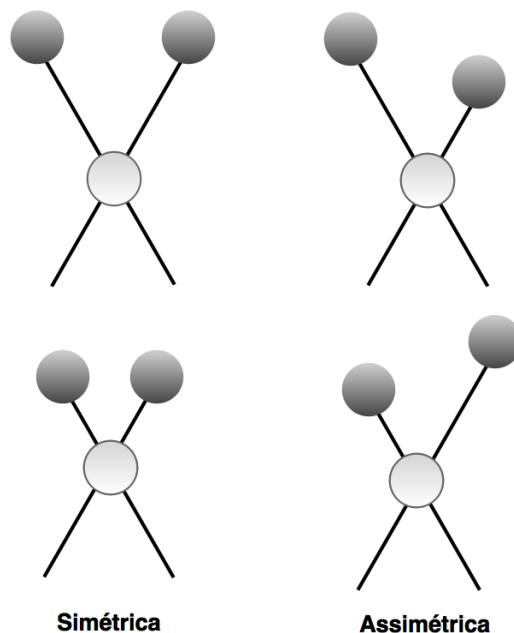


Figura 3.8 – Vibrações moleculares que envolvem mudanças no comprimento das ligações entre os átomos.

Moléculas mais complexas, com muitos tipos de átomos e ligações, possuem um espectro de absorção no IR cuja análise pode chegar a ser impossível. Cada átomo de uma molécula poliatômica (representado aqui por N) pode se mover em um espaço tridimensional, levando a um movimento molecular com $3N$ graus de liberdade. Ao definir-se o movimento de uma molécula, deve-se levar em consideração os seguintes aspectos:^[31]

1. O movimento da molécula como um todo através do espaço (translação);
2. O movimento rotacional da molécula em relação ao seu centro de gravidade (rotação);
3. O movimento relativo entre os átomos devido à interação atômica (vibrações individuais).

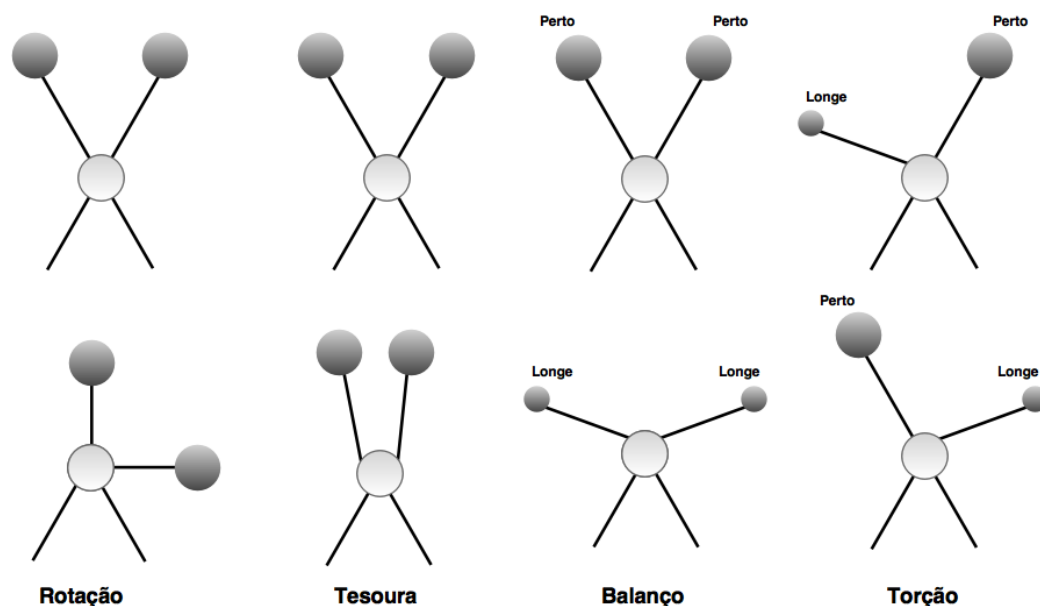


Figura 3.9 – Vibrações moleculares que envolvem mudanças no ângulo das ligações entre os átomos.

Cada uma das situações acima gera um determinado número de graus de liberdade no movimento molecular. Este valor difere no caso em que a geometria da molécula é linear de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Graus de liberdade no movimento de moléculas lineares e não lineares.^[30]

Tipo de Grau de Liberdade	Linear	Não Linear
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3N-5$	$3N-6$
Total	$3N$	$3N$

Com o decorrer dos anos, as frequências características de vibrações foram medidas e catalogadas. Estes dados podem ser acessados por meio de tabelas de escalas de absorção em IR e comparado com o espectro em consideração. Espectrômetros operando na região do IR já estão disponíveis comercialmente desde 1940. Entretanto, os maiores avanços na espectroscopia na região do IR são resultados da introdução de espectrômetros baseados na transformada de Fourier (FTIR), sendo que hoje em dia a maioria dos equipamentos operam desta maneira. Estes espectrômetros são baseados em interferômetros do tipo Michelson, como ilustrado na Figura 3.10, sendo que a ideia básica é utilizar a interferência entre a radiação de dois feixes ópticos para formar um interferograma.

Um interferômetro de Michelson funciona basicamente como é mostrado na Figura 3.10. Em um divisor de feixe (*beam splitter*), a fonte de luz IR monocromática é dividida. Para um divisor de feixe ideal, 50% da radiação incidente será refletida para um dos

espelhos (por exemplo, o espelho móvel), enquanto que o restante será transmitida ao o outro (o espelho fixo).

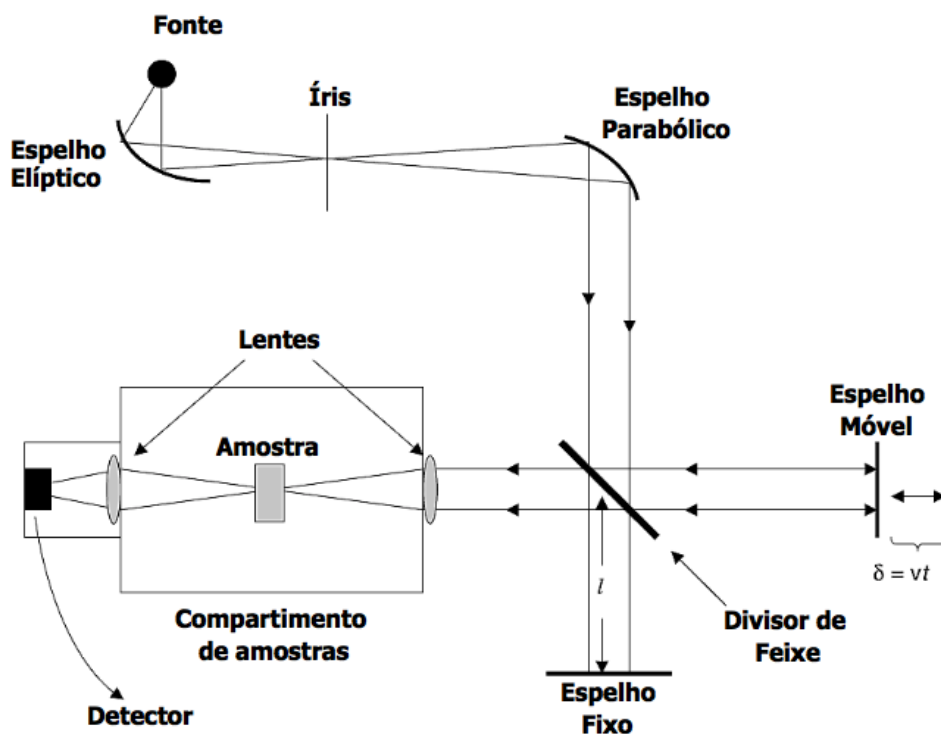


Figura 3.10 – Esquema de funcionamento do interferômetro de Michelson, adaptado de [10].

Após serem refletidas pelos espelhos, os feixes retornam ao *beam splitter*, onde ocorre a interferência. Após o processo de recombinação, 50% do feixe refletido a partir do espelho fixo é transmitido através do *beam splitter*, enquanto que a outra metade é refletida na direção da fonte. A luz refletida pelo espelho móvel é chamada de feixe transmitido e é a parcela que é detectada pelo espectrômetro.^[30] O espelho móvel é de vital importância, pois produz um diferente caminho óptico entre os dois braços do interferômetro. Os feixes transmitidos interferiram de maneira destrutiva para caminhos cuja diferença percorrida δ é $(n + 1/2)\lambda$ e de maneira construtiva no caso de feixes transmitidos.

A espectroscopia no IR com transformada de Fourier melhorou fantasticamente a qualidade do espectro na região no IV e minimizou o tempo requerido para aquisição dos dados, levando a enormes avanços. Como a adaptação do interferômetro de Michelson é utilizada em várias áreas da física, por exemplo, no projeto LIGO para detecção de ondas gravitacionais, é interessante entender os princípios físicos desta técnica. Primeiramente, considerando que o campo elétrico \vec{E} da onda incidente no *beam splitter* - *BS* possa ser representado por uma onda cossenoidal:^[10]

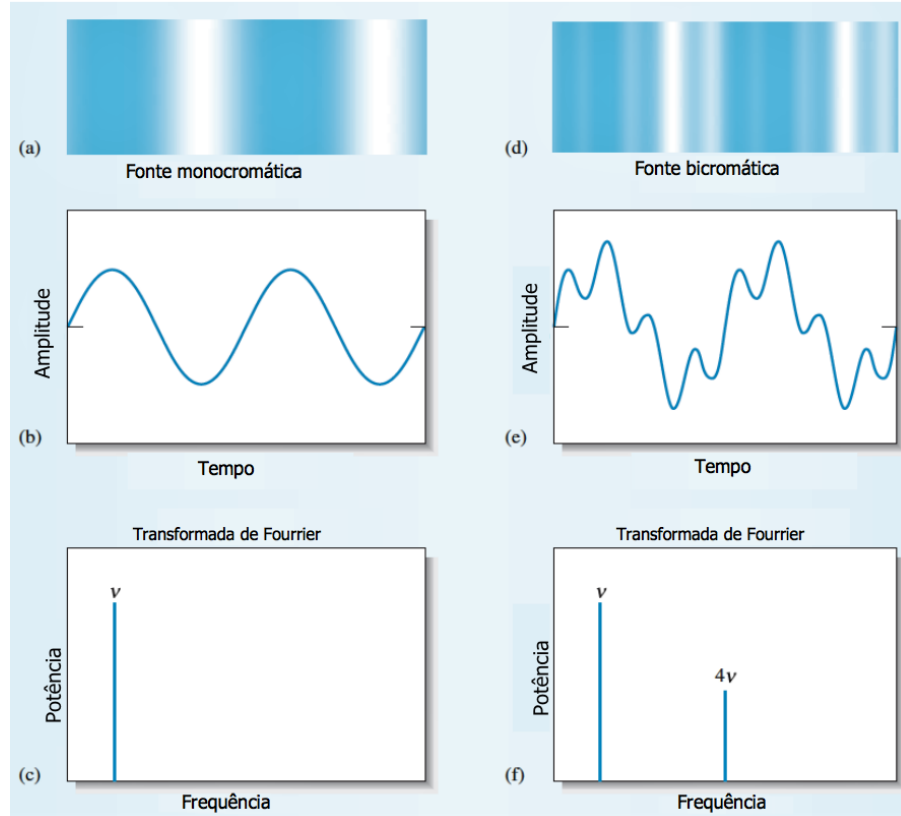


Figura 3.11 – Demonstração de espectros antes e após a conversão dos sinais medidos no tempo para o domínio da frequência, adaptado de ^[33].

$$\vec{E}_{BS}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t), \quad (3.9)$$

Após a divisão do feixe no *beam splitter*, os caminhos ópticos percorridos serão $2l$ e $2(l + \delta)$. A interferência dos feixes refletidos nos espelhos fixo e móvel faz com que o campo elétrico transmitido até a amostra seja dado por:^[10]

$$\vec{E}_a(t) = \vec{E}_0 \cos(k'\delta) \cos(\omega t + 2k'l + k'\delta) \quad (3.10)$$

Detectores ópticos não conseguem responder à frequência da radiação IR, então medem a frequência (muito menor) do batimento resultante da interferência, então, a intensidade i_a do sinal, medida no detector após passar pela amostra, é proporcional à uma modulação envelope:^[10]

$$i_a \propto |\vec{e}_a|^2 = |\vec{e}_0|^2 \cos^2(k'\delta) = i_{0a} \cos^2(k'\delta), \quad (3.11)$$

que, após algumas manipulações, pode-se escrever um incremento infinitesimal como:^[10]

$$i_a = \frac{1}{2} i_{0a} [1 + \cos(2k'vt)] \quad (3.12)$$

Para o caso de um espectro amplo, um incremento infinitesimal no espectro pode ser escrito como:

$$i_a(k', \delta)dk' = \frac{1}{2}i_{0a}(k')[1 + \cos(2k'\delta)]dk' \quad (3.13)$$

A integração desta equação leva a:

$$I_a(\delta) - \frac{1}{2}I_a(0) = \frac{1}{2} \int_0^\infty i_{0a}(k')\cos(2k'\delta)dk' \quad (3.14)$$

que é a relação entre transformada de Fourier inversa da intensidade espectral I_0 e o interferograma no domínio do tempo. Então, a intensidade do campo que chega à amostra pode ser obtida via:^[10]

$$i_{0a}(k') = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[I_a(\delta) - \frac{1}{2}I_a(0) \right] \cos(2k'\delta)d\delta, \quad (3.15)$$

ou seja, quando é feita uma medida em FTIR, o sinal medido pelo espectrômetro será analisado por um algoritmo de computador, que será responsável por converter um sinal medido em relação ao tempo a um domínio de frequências, assim como é mostrado na Figura 3.11. Um espectro IR é essencialmente um gráfico da absorbância (ou da transmitância) da luz infravermelha em função da frequência ou do comprimento de onda. As unidades típicas utilizadas em relação ao comprimento de onda são os micrometros (μm), e em relação aos números de onda é o cm^{-1} .

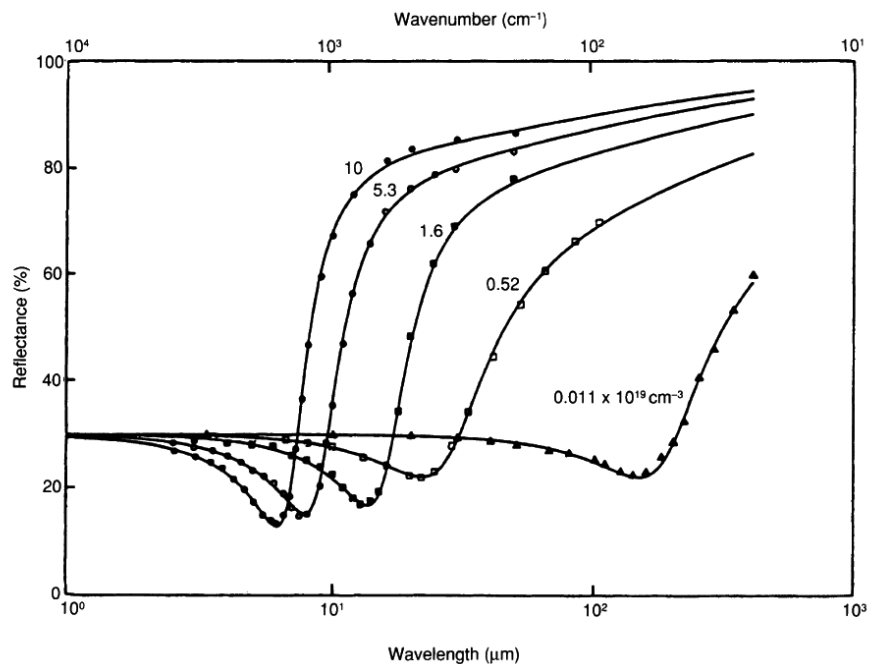


Figura 3.12 – Espectro de refletância para o Silício tipo n, mostrando o deslocamento da borda de absorção como uma função dos portadores.^[13]

A radiação infravermelha é interessante para o estudo de materiais semicondutores por ser sensível tanto à geometria quanto à estrutura destes materiais. É também sensível à análise quantitativa, como se pode ver na Figura 3.12. Já em sistemas nanoestruturados, mede os modos de vibrações da rede (fônons ópticos e acústicos), os quais também são determinados por regras de seleção que dependem diretamente da simetria dos nanocristais. Nanopartículas em solução podem apresentar íons em suas superfícies e, neste caso, o espectro IR é composto pelos modos vibracionais tanto dos fônons da parte sólida das nanopartículas quanto da superfície iônica [34].

O espectro de absorção no IR é interessante para o estudo das estruturas de superfície de nanomateriais, o que além de aumentar a compreensão a respeito de mecanismos físicos, possibilita um maior número de aplicações. A Figura 3.13 mostra as mudanças causadas em relação à exposição atmosférica na superfície de *quantum dots* de Silício. Um dos objetivos deste trabalho era o de investigar as alterações que a incorporação de oxigênio causava nos espectros de fotoluminescência.[35]

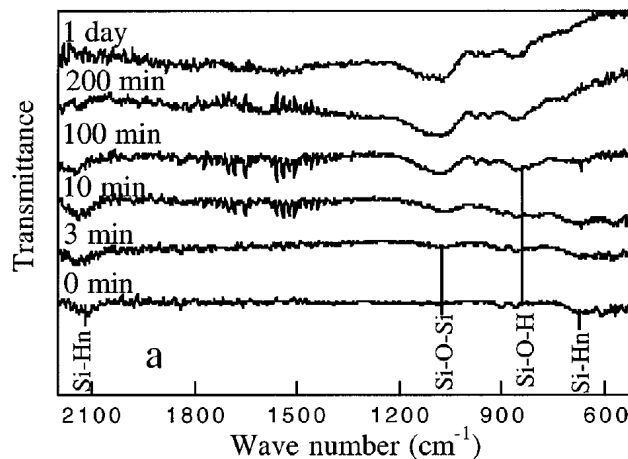


Figura 3.13 – Mudanças causadas nos espectros de transmissão no infravermelho de *quantum dots* de Silício em relação à exposição atmosférica.[35]

3.1.5 Fotocorrente

Na seção 2.3.2, foi explorado o fenômeno da eletroluminescência. Em particular, foi visto que materiais como os diodos emissores de luz, emitem radiação por conta de recombinação do par elétron buraco nas proximidades da região de depleção. O experimento da fotocorrente utiliza materiais similares, os fotodiodos, que são dispositivos semicondutores capazes de gerar corrente elétrica a partir da absorção de fótons.

No caso em que a criação do par elétron-buraco na região de depleção é induzida pela exposição à radiação, ocorre uma passagem de corrente na junção. Esta corrente é denominada fotocorrente, e é a grandeza física que serve de princípio para esta técnica.[36] A grande maioria dos fotodiodos são projetados com uma junção do tipo PIN, como

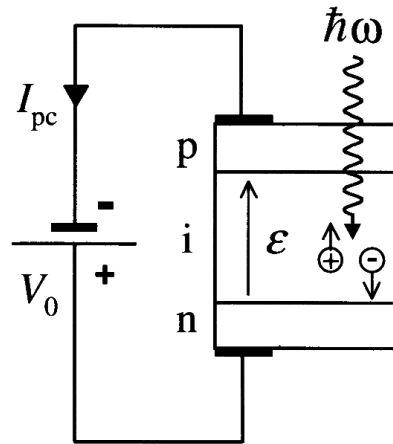


Figura 3.14 – Diagrama esquemático do funcionamento de um fotodiodo.^[11]

o da Figura 3.14. Durante o experimento, o diodo é conectado de modo a operar em polarização reversa. Isto assegura que sem a presença da luz haverá apenas uma corrente muito pequena no circuito, ao mesmo tempo que é aplicado um campo elétrico muito forte através da região de depleção.

A técnica de fotocorrente tem por objetivo medir uma grandeza proporcional ao coeficiente de absorção a partir de uma leitura elétrica do sinal. Uma variação na tensão de polarização utilizada no experimento em uma alteração na fotocorrente, que leva a dois efeitos: em primeiro lugar, a largura da junção, e conseqüentemente o volume efetivo envolvido na criação da fotocorrente, é alterada. Em segundo lugar, a variação do campo elétrico provoca uma variação no coeficiente de absorção na região de transição.^[37]

Na Figura 3.14, considere um fotodiodo de comprimento l , iluminado por luz de potência luminosa P e frequência angular ω . O fluxo de fótons por unidade de tempo no detector é $\frac{P}{\hbar\omega}$. A partir da definição do coeficiente de absorção α , dada pela equação 3.1, pode-se deduzir que a fração de luz absorvida em um comprimento l é igual a $(1 - e^{-\alpha l})$. A eficiência quântica η atrelada ao dispositivo da Figura 3.14, é definida como a fração dos portadores de carga que fluem através do circuito externo. Desta maneira, pode calcular a fotocorrente I_{pc} a partir de:^[11]

$$I_{pc} = e\eta \frac{P}{\hbar\omega} (1 - e^{-\alpha l}), \quad (3.16)$$

onde o subíndice pc remete a *photocurrent*, fotocorrente em inglês. Na Equação 3.16 foi assumido que não ocorrem perdas por reflexão no dispositivo. Outra grandeza de bastante interesse é a responsividade do fotodiodo, que nada mais é do que a razão entre

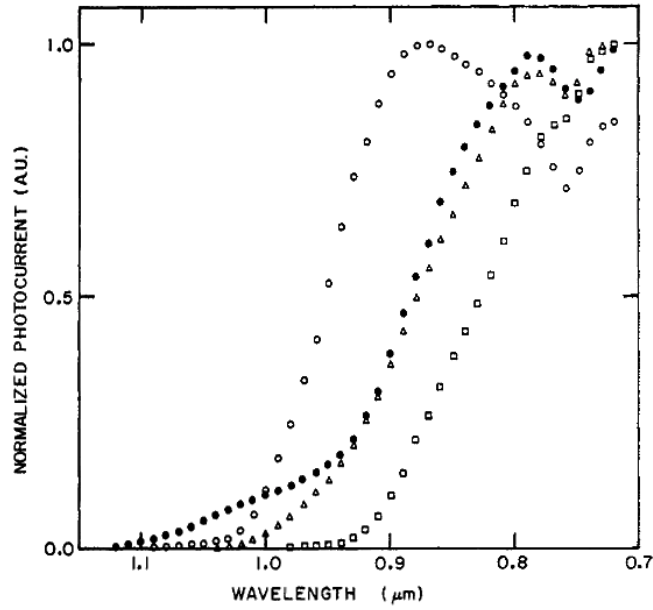


Figura 3.15 – Espectro de fotocorrente de monocristais de MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , e $MoSe_2$.^[38]

a fotocorrente I_{pc} e a potência da luz incidente:

$$R_{pc} = \frac{I_{pc}}{P} = \frac{\eta e}{\hbar \omega} (1 - e^{-\alpha l}), \quad (3.17)$$

ou seja, para que um fotodiodo tenha uma boa responsividade, é necessário que tanto a absorção quanto a eficiência quântica sejam altas. Além de ser utilizada em fotodiodos, esta técnica é adotada na área de polímeros fotovoltaicos. A montagem experimental é correlata às de medidas de absorção e de refletividade, com um feixe de luz monocromático (feixe de prova) incidindo na amostra. Na Figura 3.15, pode ser visto um espectro de fotocorrente de monocristais de MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , e $MoSe_2$, que são dicalcogenídeos de metais de transição do grupo VI.

A técnica da fotocorrente é muito importante do ponto de vista do desenvolvimento de nanodispositivos. Por exemplo, a Figura 3.16 demonstra espectros de fotocorrente que foram medidos com o objetivo de investigar as mudanças causadas em um fotodetector de Silício pela inserção de nanopartículas de prata. Pode-se notar que na região do plásmon de superfície da prata, por volta desses 800 nm, com o aumento do diâmetro das nanopartículas houve um maior sinal de fotocorrente. Esse efeito ocorre por haver mais material, o que leva a uma maior interação.

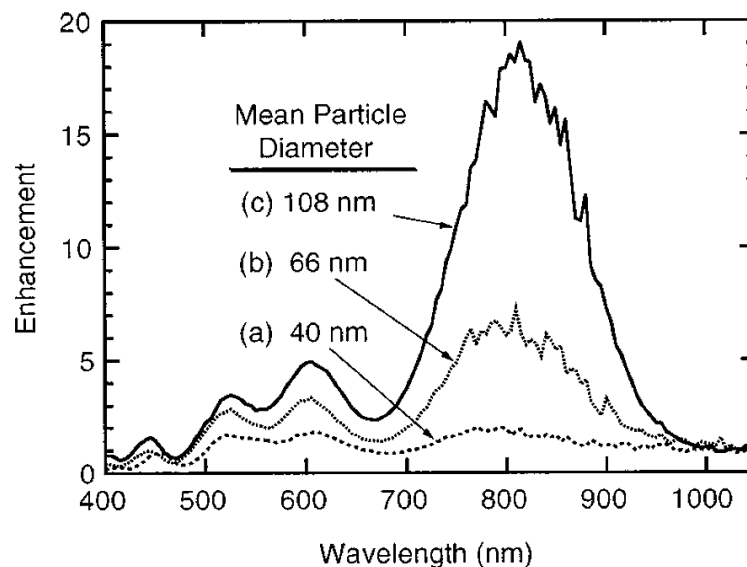


Figura 3.16 – Aumento da intensidade da fotocorrente pela inserção de nanopartículas de prata em um fotodetector de Silício.^[39]

3.2 Técnicas Baseadas na Emissão da Luz

Na Seção 2.3, foi citado que existem grandes semelhanças entre os processos de absorção e emissão. Nas técnicas baseadas na emissão da luz obtêm-se um espectro cujos picos estão diretamente relacionados com as energias dos níveis excitados da amostra. Um átomo, ou uma molécula, possui uma gama de possibilidade de transições eletrônicas, sendo que cada uma possui uma energia específica diferente. Com isto, os espectros de emissão podem ser utilizados para identificação química de substâncias.

De maneira semelhante às medidas baseadas na absorção, os espectros de emissão também são medidos em unidades arbitrárias pela intensidade depender da montagem experimental utilizada. Nesse capítulo, serão abordadas algumas técnicas baseadas nos processos de emissão, tais como a espectroscopia de fotoluminescência, a espectroscopia de eletroluminescência e a espectroscopia Raman, que foram escolhidas por serem bastante acessíveis e pelo fato de que a partir de seus princípios podem ser aplicados a outras técnicas espectroscópicas mais complexas, por exemplo, a fotoluminescência resolvida no tempo e a fotoluminescência de excitação.

3.2.1 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) é uma técnica de caracterização utilizada para investigar as propriedades ópticas e eletrônicas de materiais semicondutores e de moléculas. Os químicos costumam nomear esta técnica como espectroscopia de fluorescência, mas apesar de serem nomeadas de maneira diferente, a técnica é a mesma. A fonte luminosa utilizada em uma medida de PL pode ser qualquer laser cuja energia dos fótons

excedam a energia do *gap* do material a ser analisado. Também é necessário que a potência seja suficientemente capaz de excitar um sinal de PL (*photoluminescence*) adequado.

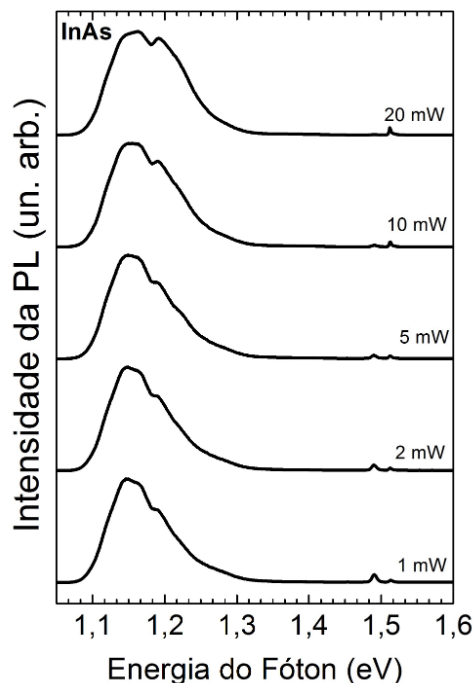


Figura 3.17 – Espectro de PL de um filme fino de *quantum dots* de InAs. Note como o aumento da potência do laser foi capaz de atingir mais estados excitados para esta amostra.

A potência necessária para obter um bom sinal de PL depende de fatores como comprimento de onda do laser utilizado, a taxa de transferência do sistema, a sensibilidade do detector e, principalmente, do material a ser analisado. Por exemplo, na Figura 3.17, pode-se notar que com o aumento da potência do laser um maior número de estados excitados em uma mesma amostra foi atingido. A faixa espectral utilizada na PL costuma variar do UV-próximo ao IR-próximo, de maneira que os sinais obtidos pela absorção no UV-Vis e pela PL possuem uma relação muito próxima e, frequentemente, ambas as medidas são realizadas em uma mesma amostra.

Assim como no caso da espectroscopia UV-Vis, é possível fazer uma medida de PL tanto com equipamentos de bancada quanto com uma montagem experimental aberta. A Figura 3.18 demonstra um arranjo experimental para a espectroscopia de fotoluminescência, na qual um laser excita a amostra que está em um criostato. A emissão da luz é então colimada por lentes até a entrada do espectrômetro, onde costuma-se usar um filtro para evitar o espalhamento Rayleigh (que possui o mesmo comprimento de onda que o da fonte de excitação).

Dentro do espectrômetro, o sinal da PL passa por um monocromador, que seleciona os comprimentos de onda que serão transmitidos ao detector. O detector, por sua vez, é ou

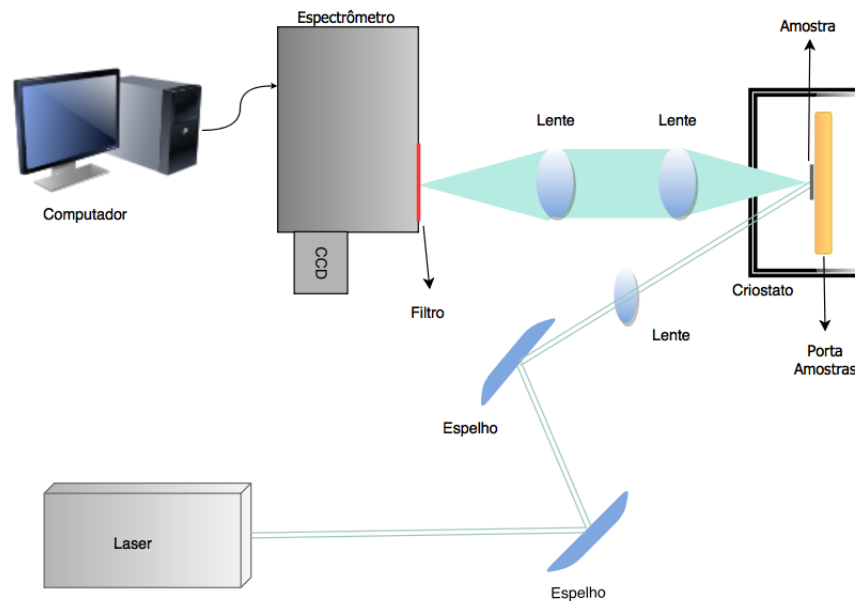


Figura 3.18 – Arranjo experimental para espectroscopia de PL. A amostra é excitada com um laser (ou uma fonte de luz) com energia maior que o *gap*. O sinal da PL é coletado pelo espectrômetro e gravado em um computador.

um CCD (Dispositivo de carga acoplada) ou uma fotomultiplicadora, que são dispositivos capazes de converter a energia dos fótons incidentes em sinal elétrico que é transmitido ao um computador, onde os dados são analisados e gravados. Alguns materiais possuem sinal de PL apenas quando submetidos a baixa temperatura. Isto ocorre por conta da redução do alargamento térmico causado pela energia dos portadores de carga. O resfriamento, portanto, produz picos mais estreitos e fáceis de identificar e também tende a reduzir os possíveis caminhos não radiativos pelo qual a recombinação pode acontecer, resultando em uma melhor relação sinal/ruído.^[13] A PL também é capaz de determinar a energia de *gap* dos semicondutores. Esta é uma análise importante para o estudo de ligas ternárias, como o $Al_xGa_{1-x}As$, por exemplo, nas quais o *gap* varia de acordo com o parâmetro composicional x . Quando a relação entre a energia de *gap* e o parâmetro x é conhecida, uma medida de PL pode determinar indiretamente o valor de x .^[13]

Uma das principais aplicações em semicondutores é a investigação de materiais que possam ser utilizados como dispositivos eletroluminescentes. Nos últimos anos houve um grande crescimento do interesse de nanocristais de semicondutores luminescentes para aplicações biológicas, atuando como marcadores biológicos e em diagnósticos médicos.^[40] Outra importante aplicação da espectroscopia de PL é o estudo da pureza de materiais semicondutoras e de nanomateriais. Impurezas produzem espectros característicos, que funcionam como “impressões digitais” do tipo de impureza presente na amostra, que são

causados por defeitos ou efeitos de superfície no *band gap* de semicondutores ou isolantes. Frequentemente, várias impurezas podem ser identificados em um único espectro de PL, pois este é muito mais sensível a esse estado de aprisionamento (*trap state*) do que a espectroscopia UV-Vis, por exemplo, pois a absorção é proporcional à densidade de estados conjunta, que é quase irrisória para níveis de defeito em materiais [13, 34].

Nanoestruturas luminescentes possuem muitas aplicações, como em células fotovoltaicas, computação quântica e dispositivos orgânicos e inorgânicos. O estudo do aumento da PL por processos de funcionalização e dopagem de nanopartículas tem sido extensivamente explorado. Nessas estruturas, muitas vezes o dopante age como um defeito, que pode vir a causar tanto um aumento quanto uma diminuição na intensidade do sinal da PL. Na Figura 3.19 pode-se comparar a diferença entre os espectros de emissão de *quantum dots* de ZnSe (Seleneto de Zinco) puros e daqueles dopados por íons de Mn (Manganês). Na mesma figura há também a comparação dos efeitos causados na PL pelo aumento da quantidade de dopante.

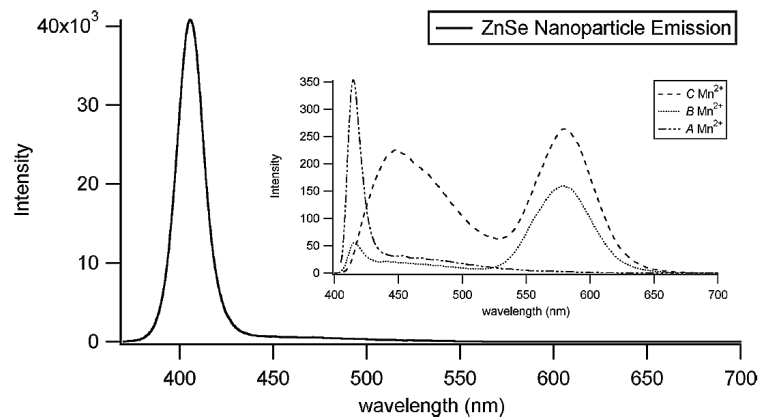


Figura 3.19 – Comparação entre espectros de PL de *quantum dots* de ZnSe puros, dopados por Mn^{2+} e também dos efeitos causados pela concentração do dopante [41].

Uma análise bastante comum de espectros de PL é feita a partir da largura à meia altura FWHM (*full width at half maximum*), que é um ótimo indicativo da qualidade e da cristalinidade da amostra, visto que amostras mais amorfas têm um sinal de PL mais largo em comparação as que são cristalinas. Em ligas ternárias, pode-se utilizar esta análise para investigação da estrutura do *gap*.

3.2.2 Espectroscopia de Eletroluminescência

Na Seção 3.1.5, foi abordada a técnica de fotocorrente, na qual a incidência da luz induz a recombinação do par elétron-buraco, possibilitando a passagem de corrente elétrica. A espectroscopia de eletroluminescência - EL - baseia-se exatamente nos mesmos

princípios, com a diferença que as amostras são induzidas a emitir luz via passagem de uma corrente elétrica.

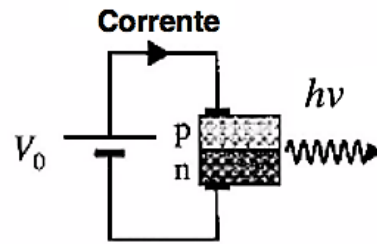


Figura 3.20 – Esquema de um circuito para um dispositivo eletroluminescente.^[11]

Como é possível notar na Figura 3.20, no dispositivo projetado para medida de eletroluminescência, o fotodiodo opera em polarização direta (ao contrário da fotocorrente), com a corrente fluindo da camada p para camada n .

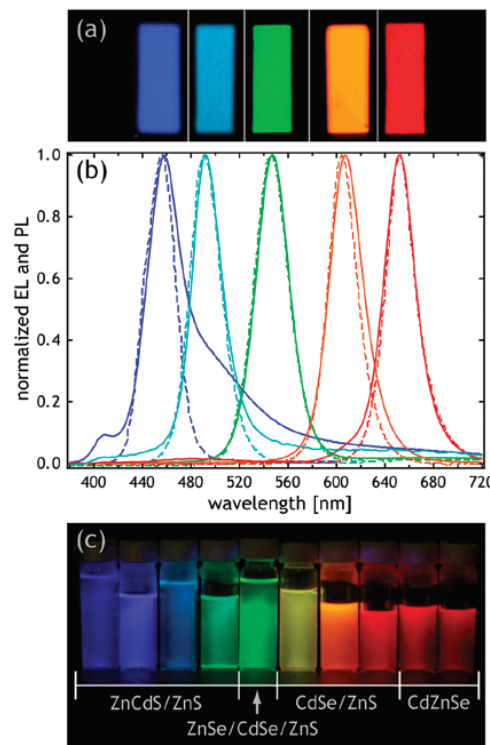


Figura 3.21 – (a) Respostas de um dispositivo eletroluminescente pela aplicação de diferentes voltagens e pela dopagem de diferentes tipo de QDs. O gráfico em (b) compara as diferenças entre os espectros de EL (linhas sólidas) e de PL (linhas tracejadas). As voltagens aplicadas durante as medidas de PL foram 6 V para o azul e o ciano, 4 V para o verde o alaranjado e 5 V para o vermelho. A foto em (c) mostra os diferentes materiais, que foram utilizados para dopagem neste trabalho, sendo iluminados por luz ultravioleta ^[43].

A EL normalmente é apenas observada em sólidos, porém certos líquido são

conhecidos por apresentarem este efeito (ex: selênio líquido).^[42] É uma técnica voltada ao estudos de semicondutores e polímeros fotoluminescentes. Por exemplo, a Figura 3.21 compara as diferentes respostas de um dispositivo eletroluminescente a partir da aplicação de diferentes voltagens e pela dopagem de diferentes QDs, indicados na figura.

Os mecanismos físicos que descrevem a eletroluminescência são os mesmos da fotoluminescência, com a diferença que na EL, pela maneira como os contatos elétricos são feitos, são injetados ao mesmo tempo elétrons na banda de condução e buracos diretamente na banda de valência pela passagem de uma corrente. Quando o elétron e o buraco se superpõe, acontece a recombinação e a emissão de radiação. Com isto, os espectros da PL e da EL são similares, mas não idênticos, principalmente se a medida de PL for feita mantendo-se a tensão aplicada no dispositivo.^[34] Uma das diferenças é que o contato elétrico, necessário para medida de eletroluminescência, pode afetar os níveis de energia do material.^[34] Esse fato fica claro na Figura 3.21, no qual as linhas sólidas indicam o espectro de EL e as linhas tracejadas o espectro de PL.

3.2.3 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman foi descoberto em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), rendendo a ele o prêmio nobel em 1931. Raman constatou que uma pequena fração da luz espalhada por diferentes materiais na região do visível diferia em frequência da luz incidente.^[33] Ao incidir em um material absorvente, a luz pode ser transmitida, refletida, absorvida ou sofrer espalhamento Rayleigh, sendo que esses fenômenos não alteram a frequência dos fótons. No espalhamento Raman, uma pequena parte da luz incidente interage com a rede cristalina absorvendo ou criando fônons, o que tem como resultado uma alteração da frequência dos fótons espalhados pelo material.

Assim como na espectroscopia no IR, o Raman se baseia em uma medida dos modos vibracionais e rotacionais das moléculas. Por questões de simetria das técnicas, pode acontecer que alguns modos vibracionais sejam Raman ativos e IR inativos, e vice versa. Por esta razão, pode-se dizer que uma técnica é complementar à outra. As mudanças na energia podem ocorrer de duas maneiras: pela absorção de fônons (deslocamento anti-Stokes; *anti-Stokes shift*), ou pela criação de fônons no material durante o processo de emissão (deslocamento Stokes; *Stokes shift*) ambas respeitando as regras de conservação de momento.^[13]

$$\omega_s = \omega_i \pm \Omega \quad (3.18a)$$

$$\vec{q}_s = \vec{q}_i \pm \vec{K}, \quad (3.18b)$$

onde ω_i e ω_s são as frequências dos fótons incidentes e espalhados, respectivamente, \vec{q}_i e \vec{q}_s são os vetores de onda dos fótons incidentes e espalhados e Ω e \vec{K} são as frequências e

vetores de onda do fônon. Como o vetor de onda da luz é muito menor do que a zona de Brillouin, o espalhamento inelástico da luz, em primeira ordem, permite apenas o estudo das excitações próximas ao centro da zona (ponto zero, ou ponto Γ da Figura 2.6), sendo esta uma das maiores limitações desta técnica.^[44]

Uma teoria completa a respeito do espalhamento Raman é bastante complexa, porém a partir de uma aproximação clássica alguns processos tornam-se mais compreensíveis. Esta interação depende da polarizabilidade \vec{P} da rede, que é descrita pela mudança na susceptibilidade elétrica χ devido à excitação do cristal, de acordo com:^[13]

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}, \quad (3.19)$$

Isto significa que a função dielétrica ϵ varia lentamente com o espaçamento da rede. Com isto, definindo u como a coordenada que descreve os modos normais do fônon, a Equação 3.19 pode ser expandida em termos de uma série de Taylor:^[13]

$$\vec{P} = \epsilon(\omega) \vec{E} + \left(\frac{d\epsilon}{du} \right) u \vec{E} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\epsilon}{du^2} \right) u^2 \vec{E} + \dots, \quad (3.20)$$

onde os termos não lineares podem ser importantes em algumas situações de excitação muito intensa ou efeitos anarmônicos no cristal. As coordenadas dos fônons para um modo com frequência ω tem a forma $u = u_0 \cos \Omega t$, enquanto que as coordenadas do campo elétrico podem ser escritas como $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$. Então, o momento de dipolo terá termos da forma $\cos(\omega \pm n\Omega)$, com $n = 1, 2, 3, \dots$. Os termos $\omega + \Omega$ e $\omega - \Omega$ representam as linhas de emissão anti-Stokes e Stokes. Assim como na espectroscopia no infravermelho, a diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada - o Raman *shift* - é normalmente medida em números de onda (cm^{-1}) e se iguala às frequências dos fônons das amostras, contanto que a regra de seleção permita. O espectro é dado em termos da intensidade do espalhamento em função do Raman *shift*.

Em relação à montagem experimental, a espectroscopia Raman se aproxima bastante da fotoluminescência, com a diferença dos filtros utilizados e da região espectral utilizada na medida. De fato, o *setup* experimental para o Raman é basicamente o mesmo da PL, tanto que ambos os sinais podem ser obtidos em uma mesma medida, como é visto na Figura 3.22. Obter um sinal Raman de uma amostra não é fácil, visto que a frequência é muito próxima da do laser de excitação.^[13] por isto, para evitar o espalhamento Rayleigh, deve-se usar os filtros adequados.

Uma análise de QDs por espectroscopia Raman é bastante interessante, pois o comportamento dos fônons está fortemente conectado com efeitos de quantização e de tensão induzidos pelo tamanho em materiais nanoestruturados. No caso dos QDs, os fônons ópticos apresentam pouca mudança em relação à alteração de tamanho, pois a sua dispersão em torno do ponto zero da zona de Brillouin é bastante pequena (da ordem de algumas

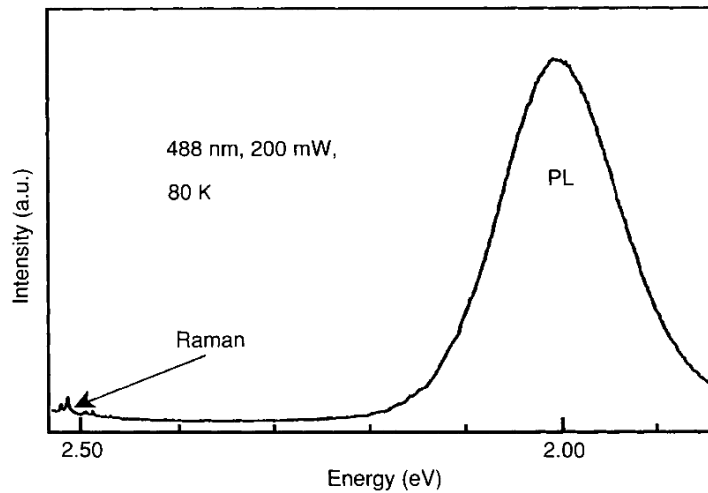


Figura 3.22 – Espectro ilustrando a alta intensidade do sinal da PL em comparação ao sinal do Raman de um filme fino de $Cd_{0.72}Mn_{0.28}Te$ crescido sob um substrato de GaAs. Este gráfico também demonstra que é possível obter os sinais de PL e do Raman em um mesmo arranjo experimental.^[13]

dezenas de cm^{-1}). Além disso, essas mudanças costumam ser menores do que os *shifts* de frequência induzidos pelo confinamento nos QDs - principalmente naqueles crescidos pelo mecanismo Stranski-Krastanov - fazendo com que os fônons ópticos permaneçam confinados nos QDs e sendo difícil distinguir entre ambos.^[45] Em contrapartida, os fônons acústicos possuem uma forte dispersão (cerca de centenas de cm^{-1}) ao longo da zona de Brillouin. Além disso, o comprimento de onda da emissão é comparável ao tamanho dos QDs. Com isto, cada QD pode ser analisado independentemente por fônons ópticos, pois suas propriedades de espalhamento podem ser entendidas em termos do confinamento quântico dos estados eletrônicos e vibracionais.

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo deste trabalho foi realizar uma exposição de técnicas experimentais ópticas com maior ênfase em materiais semicondutores e nanoestruturados. Para tanto, primeiramente foi feita uma revisão histórica, na qual foi possível constatar que as investigações de materiais a partir da luz já são bastante antigas. Para uma melhor compreensão dos mecanismos físicos associados a cada técnica foi feita uma abordagem a respeito dos processos ópticos, onde foi tratada a aproximação clássica da propagação da luz e os processos de absorção e emissão. Tratou-se das seguintes técnicas: espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), de refletividade, de modulação, no infravermelho (IR), de fotocorrente, de fotoluminescência, de eletroluminescência e Raman.

Todas as técnicas citadas acima foram muito relevantes no estudo de diversos matérias até por volta da década de 70, mas, durante algum tempo, permaneceram em desuso. A partir do surgimento das técnicas de crescimento epitaxial, na década de 1980, surgiram os primeiros sistemas nanoestruturados (os poços quânticos, ou *quantum wells*). Com isto, esses métodos de análise entraram novamente em voga e continuam, até os dias de hoje, ferramentas valiosíssimas de análise por conta da vasta gama dos novos sistemas (semicondutores, isolantes e metálicos) nanoestruturados.

REFERÊNCIAS

- 1 R. P. Prasankumar and A. J. Taylor, *Optical Techniques for Solid State Materials Characterization*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2011.
- 2 H. Romer, *Theoretical Optics: An Introduction*, 1st ed., Willey, Weinheim,, 2005.
- 3 O. Darrigol, *A history of optics: from Greek antiquity to the nineteenth century*, Oxford University Press, Oxford, 1st ed., 2012.
- 4 S. R. Wilk, *Ibn al-Haytham*, Opt. Photonics News, **26**, 10, 42-48 2015.
- 5 W. Lefevre, *Inside the Camera Obscura - Optics and Art under the Spell of the Projected Image*, Max Planck Institute for the History of Science, 2007.
- 6 E. Hecht, *Optics*, 4th ed., Addison Wesley, San Francisco, 2001.
- 7 P. Taylor and F. J. Dijksterhuis, *Once Snell Breaks Down: From Geometrical to Physical Optics in the Seventeenth Century*, Ann. Sci., **61**, 2, 165-185, 2004.
- 8 “A History Of The Laser: A Trip Through The Light Fantastic, 2010”. [Online]. Disponível em: <http://www.photonics.com/>. Acessado em 06/2016.
- 9 “Electromagnetic Radiation and Spectrum”. [Online]. Disponível em: <http://community.asdlib.org/imageandvideoexchange/forum/2013/07/26/electromagnetic-radiation-and-spectrum/>. Acessado em 09/2016.
- 10 M. E. Thomas, *Optical Propagation in Linear Media: Atmospheric Gases and Particles, Solid-State Components, and Water*, Oxford University Press, Oxford, 1st ed., 2006.
- 11 M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 1st ed., Oxford University Press, New York, 2001.
- 12 S. M. Lindsay, *Introduction to Nanoscience*, 1st ed., Oxford University Press, New York, 2010.
- 13 S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, 1st ed., Academic Press, San Diego, 1993.
- 14 “Types of Luminescence”. [Online]. Disponível em: <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/instmat/en>. Acessado em 10/2016.

- 15 P. N. Prasad, *Nanophotonics*, 1st ed., Wiley-interscienceJ, New Jersey, 2004.
- 16 M. A. Kastner, *Artificial Atoms*, *Physics Today*, **46**, 24-31, 1993.
- 17 K. K. Smith, *Photoluminescence of Semiconductor Materials*, **84**, 171-182, 1981.
- 18 D. Viri and R. Del Sole, *Exact Solution of the Schrödinger Equation for Wannier Excitons on a Microsphere*, *Solid State Communications*, **97**, 985-989, 1996.
- 19 L. Jing, et al., *Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 1773-1787, 2006
- 20 A. L. Rogach, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots, Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, 1st ed., Springer, Wein, 2008.
- 21 W. D. Callister Jr, D. G. Rethswisch, *Materials Science and Engineering An Introduction*, 8th ed., Wiley, 2010.
- 22 “What’s so Special about the Nanoscale?” [Online]. Disponível em: <http://www.nano.gov/nanotech-101/special>. Acessado em 11/2016.
- 23 K. L. Kelly, et al., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, *Journal of Physical Chemistry*, **107**, 668-677, 2003.
- 24 H. G. Karge, J., Weitkamp, *Molecular Sieves, Science and Technology - Characterization I*, 1st ed., Springer, 2004.
- 25 T. Vossmeier, et al., *CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift*, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 7665-7673, 1994.
- 26 “Introducing aRTie-UV”. [Online]. <http://www.filmetrics.com/thicknessmeasurement/artie-uv>. Acessado em 11/2016.
- 27 F. H. Pollak and H. Shen, *Modulation spectroscopy of semiconductors: bulk/thin film, microstructures, surfaces/interfaces and devices*, *Materials Science and Engineering*, **7-8**, 275-374, 1993.
- 28 M. Cardona, *Advances in Solid State Physics - Festkörperprobleme 10: Modulation Spectroscopy of Semiconductors*
- 29 F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, 1st ed., Academic Press, New York, 1972.
- 30 B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., Wiley, 2004.

- 31 D. A. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed., Saunders College Publishing, 1992.
- 32 D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, 1st ed., McGraw-Hill Companies, International Edition, 2000.
- 33 D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed., Cengage Learning, Belmont, 2013.
- 34 J. Z. Zhong, *Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials*, 1st ed., World Scientific, Singapore, 2009.
- 35 M. V. Wolkin and P. M. Fauchet, *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen*, Physical Review Letters, **82**, 197-200, 1999.
- 36 P. J. Van Heerden, *Primary Photocurrent in Cadmium Sulfide*, Physical Review, **106**, 3, 468-473, 1957.
- 37 K. G. Ashar and R. L. Anderson, *Study of Electroabsorption Using Differential Photocurrent Response*, Physical Review, **154**, 3, 721-730, 1967.
- 38 K. K. Kam and B. A. Parkinson, *Detailed Photocurrent Spectroscopy of the Semiconducting Group VI Transition Metal Dichalcogenides*, Journal of Physical Chemistry, **86**, 463-467, 1982.
- 39 H. R. Stuard and Dennis G. Hall, *Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors*, Applied Physics Letters, **73**, 26, 3815-3817, 1998.
- 40 X. Michalet, et al., *Quantum Dots for Live Cells in Vivo Imaging and Diagnostics*, Science, **307**, 538-544, 2005.
- 41 T. J. Norman, et al., *Optical and Surface Structural Properties of Mn²⁺-Doped ZnSe Nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry, **107**, 6309-6317, 2003.
- 42 H. K. Henisch, *Electroluminescence*, 1st ed., Pergamon Press, New York, 1962.
- 43 P. O. Anikeeva, et al., *Quantum Dot Light-Emitting Devices with electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum*, **9**, n. 7, 2532-2536, 2009.
- 44 M. Cardona, *Light Scattering in Solids*, 1st ed., Springer, 1975.
- 45 M. Cardona and R. Merlin, *Light Scattering in Solids IX - Novel Materials and Techniques*, 1st ed., Springer, 2007.