



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDOS DE FÔNONS E PROPRIEDADES ÓPTICAS  
EM FILMES FINOS DE  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  POR  
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA A BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Yuri Hamayano Lopes Ribeiro

Salvador - BA  
Outubro de 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDOS DE FÔNONS E PROPRIEDADES ÓPTICAS  
EM FILMES FINOS DE SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> POR  
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA A BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Yuri Hamayano Lopes Ribeiro

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física*

Orientador: Denis Gilbert Francis David

Salvador - BA  
Outubro de 2011

# Índice

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Revisão Teórica</b>	<b>5</b>
1.1 Vibrações em Cristais Covalentes e Moleculares . . . . .	7
1.1.1 Cadeias Lineares . . . . .	7
1.1.2 Rede Tridimensional com um Átomo por Célula Unitária . . . . .	12
1.1.3 Quantização das Vibrações da Rede . . . . .	17
1.2 Vibrações em Cristais Iônicos . . . . .	18
1.2.1 Teoria Quântica dos Polaritons . . . . .	19
1.3 Modelos para a Dinâmica da Rede . . . . .	28
1.3.1 Rede Finita com mais de um Átomo por Célula Unitária . . . . .	29
1.3.2 Modelo Íon Rígido . . . . .	30
1.3.3 Modelo de Casca . . . . .	31
1.4 Vibrações no $\text{TiO}_2$ e $\text{SnO}_2$ . . . . .	33
1.4.1 $\text{TiO}_2$ . . . . .	34
1.4.2 $\text{SnO}_2$ . . . . .	36
1.4.3 Substrato de Vidro . . . . .	37
1.5 Constantes Ópticas . . . . .	39
<b>2 Aparato e Metodologia Experimental</b>	<b>44</b>
2.1 Descrição do Espectrômetro . . . . .	45
2.1.1 Monocromador . . . . .	46
2.1.2 Fontes . . . . .	49
2.1.3 Sensores . . . . .	54
2.1.4 Lentes . . . . .	59
2.2 Criostato . . . . .	62
2.3 Espectroscopia por Transformada de Fourier . . . . .	66
2.4 Medidas Elétricas . . . . .	69
2.5 Método de Medidas . . . . .	71
2.6 Método de Análise . . . . .	75
2.6.1 Modelos para a Função Dielétrica . . . . .	75
2.6.2 Coeficientes de Fresnel . . . . .	78
2.6.3 Absorção . . . . .	82

---

<b>3</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>85</b>
3.1	Espectroscopia Óptica . . . . .	85
3.1.1	Espectros no SnO <sub>2</sub> . . . . .	86
3.1.2	Espectros no TiO <sub>2</sub> . . . . .	91
3.2	Medidas com o FTIR . . . . .	95
3.3	Modelagem . . . . .	98
3.4	Discussão dos Resultados . . . . .	105
3.4.1	Medidas Elétricas . . . . .	105
3.4.2	Medidas Ópticas . . . . .	106
3.4.3	Medidas com o FTIR . . . . .	110
	<b>Conclusões</b>	<b>112</b>
	<b>Referências</b>	<b>115</b>

# Lista de Figuras

1.1	Potencial entre átomos vizinhos em função do parâmetro de rede . . . . .	7
1.2	Modelo de cadeia linear monoatômica . . . . .	8
1.3	Relação de dispersão das vibrações longitudinais em rede monoatômica . . . . .	10
1.4	Modelo de cadeia linear diatômica . . . . .	10
1.5	Relação de dispersão das vibrações longitudinais em rede diatômica . . . . .	12
1.6	Razão entre as amplitudes de átomos com massas diferentes . . . . .	13
1.7	Esquema do modelo de casca e suas interações . . . . .	32
1.8	Célula unitária do $\text{TiO}_2$ . . . . .	35
1.9	Modos de vibração para o $\text{TiO}_2$ . . . . .	35
1.10	Célula unitária do $\text{SnO}_2$ . . . . .	36
1.11	Esquema 2-dimensional para a estrutura não cristalina da sílica . . . . .	38
2.1	Vista superior do espectrômetro . . . . .	45
2.2	Esquema de funcionamento de uma rede de difração . . . . .	46
2.3	Esquema de montagem do monocromador na configuração Czerny-Turner . . . . .	47
2.4	Gráfico de calibração do monocromador . . . . .	49
2.5	Emissão da fonte composta por uma lâmpada de filamento . . . . .	51
2.6	Emissão da fonte composta por um resistor aquecido . . . . .	51
2.7	Fontes de radiação infravermelha . . . . .	53
2.8	Esquema de montagem do sensor fotocondutivo e estrutura de bandas . . . . .	54
2.9	Curva de resposta dos sensores PbS e PbSe . . . . .	55
2.10	Espectro de emissão da fonte medido com o sensor piroelétrico . . . . .	58
2.11	Variação do índice de refração e distância focal da lente de vidro BK7 . . . . .	61
2.12	Variação do índice de refração e distância focal da lente de Ge . . . . .	61
2.13	Esquema de montagem do criostato . . . . .	63
2.14	Esquema de funcionamento do ciclo de Gifford-McMahon e esquema real do criostato . . . . .	64
2.15	Esquema de montagem do FTIR . . . . .	67
2.16	Esquema de medida ATR . . . . .	68
2.17	Espectro da fonte do FTIR . . . . .	68
2.18	Índice de refração do ZnSe . . . . .	69
2.19	Detalhe de montagem do espectrômetro para medidas de reflexão . . . . .	71
2.20	Absorção da água . . . . .	73
2.21	Esquema das reflexões e transmissões múltiplas dentro do filme fino . . . . .	80
3.1	Gráfico do coeficiente de transmissão no $\text{SnO}_2$ . . . . .	86
3.2	Gráfico do coeficiente de reflexão no $\text{SnO}_2$ , faixa espectral de 0,8 a 2,0 $\mu\text{m}$ . . . . .	87

3.3	Gráfico do coeficiente de reflexão no SnO <sub>2</sub> , faixa espectral de 2,0 a 5,0 μm	87
3.4	Gráfico do coeficiente de reflexão no SnO <sub>2</sub> , faixa espectral de 5,0 a 18,0 μm	88
3.5	Gráfico do coeficiente de reflexão no SnO <sub>2</sub> , faixa espectral de 0,8 a 18,0 μm	89
3.6	Gráfico do coeficiente de absorção no SnO <sub>2</sub> , faixa espectral de 0,8 a 2,0 μm	90
3.7	Gráfico do coeficiente de transmissão no TiO <sub>2</sub> ; faixa espectral entre 0,8 e 2,0 μm . . . . .	91
3.8	Gráfico do coeficiente de reflexão no TiO <sub>2</sub> , faixa espectral de 0,8 a 2,0 μm	92
3.9	Gráfico do coeficiente de reflexão no TiO <sub>2</sub> , faixa espectral de 2,0 a 5,0 μm	93
3.10	Gráfico do coeficiente de reflexão no TiO <sub>2</sub> , faixa espectral de 6,0 a 18,0 μm	93
3.11	Gráfico do coeficiente de reflexão no TiO <sub>2</sub> , faixa espectral de 0,8 a 18,0 μm	94
3.12	Gráfico do coeficiente de absorção no TiO <sub>2</sub> , faixa espectral de 0,8 a 2,0 μm	94
3.13	Coeficiente de reflexão do SnO <sub>2</sub> (FTIR), faixa entre 2,5 e 16,0 μm . . . . .	95
3.14	Coeficiente de reflexão do TiO <sub>2</sub> (FTIR), faixa entre 2,5 e 16,0 μm . . . . .	96
3.15	Coeficiente de reflexão do TiO <sub>2</sub> e do TiO <sub>2</sub> :Ag (FTIR) . . . . .	96
3.16	Coeficiente de reflexão do substrato de vidro . . . . .	97
3.17	Comparação dos espectros de reflexão TiO <sub>2</sub> × substrato de vidro . . . . .	98
3.18	Modelagem para o substrato de vidro . . . . .	100
3.19	Modelagem para o espectro de reflexão do SnO <sub>2</sub> :F . . . . .	100
3.20	Modelagem para o espectro de reflexão do SnO <sub>2</sub> :F, terceira região espectral	101
3.21	Modelagem para o espectro do SnO <sub>2</sub> :F no FTIR . . . . .	101
3.22	Modelagem para o espectro de reflexão do TiO <sub>2</sub> . . . . .	102
3.23	Modelagem para o espectro de reflexão do TiO <sub>2</sub> . . . . .	103
3.24	Modelagem para o espectro do TiO <sub>2</sub> no FTIR . . . . .	104
3.25	Comparação entre os coeficiente de reflexão e transmissão no SnO <sub>2</sub> :F . . . . .	106
3.26	Comparação de espectros de reflexão no SnO <sub>2</sub> realizados com o sensor piroelétrico: referência, amostra e offset . . . . .	107
3.27	Comparação de espectros de reflexão no TiO <sub>2</sub> realizados com o sensor piroelétrico: amostra e offset . . . . .	108
3.28	Comparação entre coeficientes de reflexão do SnO <sub>2</sub> realizados com o sensor piroelétrico . . . . .	109
3.29	Comparativo da refletividade a ângulos diferentes . . . . .	110

# Lista de Tabelas

1	Faixas de divisão espectral para a radiação infravermelha . . . . .	2
1.1	Modos vibracionais do $\text{TiO}_2$ . . . . .	36
1.2	Modos vibracionais do $\text{SnO}_2$ . . . . .	37
1.3	Resumo das características das amostras . . . . .	37
1.4	Valores das constantes de Sellmeier para o vidro BK7 . . . . .	39
2.1	Comprimento de onda favorecido e faixa espectral utilizados para as redes de difração . . . . .	48
2.2	Valores da resolução do monocromador . . . . .	49
2.3	Faixas espectrais de uso das lentes . . . . .	60
2.4	Faixas espectrais referentes às técnicas de medida aplicadas . . . . .	72
3.1	Concentração de portadores no $\text{SnO}_2:\text{F}$ em função da temperatura . . . . .	105

## Agradecimentos

- Ao Prof. Denis
- À minha família
- À equipe do Laboratório Hall
- Aos colegas da pós-graduação
- Ao IF-UFBa
- Ao LaPO
- À Fapesb e Capes

## Resumo

Com o crescimento das discussões em torno da produção e uso de fontes alternativas de energia, há a necessidade de se avançar nos estudos que possam viabilizá-las. Dentre as muitas alternativas discutidas, está a energia solar, já que o Brasil (principalmente a região Nordeste) é irradiado pelo sol em abundância. Para baratear o custo de produção de transdutores que possam converter a irradiação solar em energia elétrica, como também aumentar o seu rendimento, são buscados novos materiais que se mostrem interessantes a tais aplicações. É nesse espírito que este trabalho objetiva a caracterização das propriedades ópticas e dos fônons de filmes finos de dois óxidos com alto potencial de aplicação à energia solar. Esses óxidos são o  $\text{SnO}_2\text{:F}$  e o  $\text{TiO}_2$  (puro ou dopado com prata). O processo de caracterização foi feito com o auxílio de um espectrômetro óptico, acoplado a um criostato de ciclo fechado de hélio, que possibilita realizar medidas de transmissão e reflexão, em óxidos e semicondutores, numa faixa de temperatura indo desde 14 K até à temperatura ambiente. O espectrômetro utilizou três configurações diferentes, possibilitando, assim, cobrir a região espectral do infravermelho, indo desde 0,8 até  $18,0\mu\text{m}$ ; as fontes de radiação foram compostas por uma lâmpada de incandescência, 12V, tipo H4, e por um resistor com núcleo cerâmico, aquecido; os sensores de radiação utilizados foram os fotoresistivos, compostos por PbS e PbSe, além de um sensor térmico (piroelétrico) desenvolvido no laboratório. Além das medidas por espectroscopia óptica, também foram realizadas medidas à temperatura ambiente com um espectrômetro por transformada de Fourier, na faixa entre 2,5 e  $16,0\mu\text{m}$ . Essas medidas, aliadas a medidas elétricas, permitiram observar a presença de uma grande concentração de portadores livres no  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , da ordem de  $10^{21}\text{cm}^{-3}$ . O efeito da alta dopagem de flúor no  $\text{SnO}_2$  lhe confere a propriedade de alta refletividade na região do infravermelho, confirmando seu potencial de aplicação como janela seletora, além de um eletrodo transparente – devido a sua característica de semicondutor tipo  $n$  – para o desenvolvimento de células solares. Também, por conta dessa alta dopagem, o efeito dos fônons foi mascarado. As medidas em função da temperatura demonstraram modificações em suas propriedades de absorção. Quanto ao  $\text{TiO}_2$ , esse apresentou baixa refletividade no infravermelho e foram detectados fônons presentes em  $11,4\mu\text{m}$  e em  $12,7\mu\text{m}$ . Uma vez que o filme fino de  $\text{TiO}_2$  apresenta espessura em torno de 80 nm, um modo vibracional do substrato de vidro ( $10,8\mu\text{m}$ ) também participou para o efeito global dos espectros de refletividade, mascarando a contribuição devido ao  $\text{TiO}_2$ .

## Abstract

As the discussion about the production and use of alternative energy sources grows, there comes the necessity of advancing in the researches to get them working. Among all the alternative energy sources, there is the solar energy, and the Brazil (in special the north-east region) is irradiated by the sun in great scale. So, to lower the production costs for the solar irradiation-electric energy transducers, as well as grow its efficiency, someone looks for new interesting materials for such applications. Looking forward in this way, this work proposed the study of optical properties and phonons in  $\text{SnO}_2:\text{F}$  and  $\text{TiO}_2$  (with or without silver doping) thin films – these oxides have got a high solar energy application potential. The characterization of these oxides was carried out by an optical spectrometer attached to a open cycle cryostat, for getting low temperature measurements, going from 14K up to room temperature. The spectrometer was set to three different configurations, which could cover the spectral range from 0,8 up to  $18,0\mu\text{m}$ ; the radiation sources were made of a H4 12V lamp, and a heated resistor with ceramic core; the radiation detectors used were the photo-resistive PbS and PbSe, besides a pyroelectric (thermic) developed in our laboratory. Besides the measurements with an optical spectrometer, we also resorted of Fourier transform infrared spectrometer, working at room temperature in the spectral region between 2,5 and  $16,0\mu\text{m}$ . These measurements, associated with some electrical measurements, showed big free carrier concentration for the  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , being  $10^{21}\text{cm}^{-3}$ . This concentration amount makes the  $\text{SnO}_2$  to be a good reflector in the infrared region, what gives it a great application potential as a selective window, or as a transparent electrode (it's a *n* type semiconductor) for solar cell development. Also, this big concentration didn't let us detect its phonons. The temperature dependent measurements could show some modifications in its absorption properties. The results for  $\text{TiO}_2$  showed small infrared reflectivity; it was detected the presence of phonons at  $11,4\mu\text{m}$  and  $12,7\mu\text{m}$ . As this thin film has got a 80 nm thickness, it was also detected a vibrational mode for the glass substrate ( $10,8\mu\text{m}$ ), that have actively participated for the global reflectivity effect and masked the  $\text{TiO}_2$  contributions.

# Introdução

O interesse no estudo do dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), tanto em forma de cristais quanto em filmes finos, pode ser facilmente observado em diversos trabalhos encontrados na literatura (Katiyar [1], Traylor [2], Rakhshani [3], Silva [4]). Nestes, são indicadas diversas aplicações para esses óxidos, dentre as quais nos interessa àquelas referentes ao uso em energia solar.

O  $\text{TiO}_2$  possui propriedades interessantes para aplicações em energia solar, a exemplo de seu uso na construção de células solares (Sikora [5], Viana [6]). Esse composto pode ser utilizado puro, ou dopado com metais, com o propósito de modificar sua foto-resposta, retirando-a da região do ultra-violeta para o visível e, assim, possibilitar o desenvolvimento de foto-eletrodos ativos com a radiação solar (Gracia [7]), que possui seu máximo de emissão localizado na região visível do espectro eletromagnético.

Quanto ao  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , este, quando depositado sobre um substrato na forma de filme fino, pode ser utilizado na manufatura de células solares, no papel de uma janela transparente e condutora podendo cobrir sua superfície frontal. Nesse caso, o filme de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  atua como um eletrodo (Magalhães [8]). Além disso, funciona também como uma janela seletiva e pode ser útil na construção de painéis solares térmicos (Silva [4]).

Um dos métodos utilizados para caracterizar esses óxidos é a análise de suas propriedades ópticas (analisando seu comportamento de transmissão, reflexão e absorção), que, geralmente, foca-se no comportamento eletrônico entre as bandas de valência e de condução, montando a análise na região espectral que vai do ultravioleta até o entorno de  $2,0 \mu\text{m}$ . Para isso, são utilizadas técnicas de espectroscopia óptica (Rakhshani [3], Viana [6]), que permitem medir a transmissão e reflexão, ou a técnica de espectroscopia de fotoacústica (Magalhães [8]), que permite obter informações diretas acerca da absorção. Ainda, a espectroscopia óptica pode ser utilizada, também, para investigações estritamente na região do infravermelho (a partir de  $0,78 \mu\text{m}$ ), na qual se tem acesso às vibrações e rotações moleculares, como também das vibrações em redes cristalinas (Katiyar [1], Gervais [9]).

Tabela 1: *Faixas de divisão espectral para a radiação infravermelha.*

Região	Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )
próximo	0,78 a 3,0
médio	3,0 a 50,0
distante	50,0 a 1000,0

A espectroscopia é um método experimental que utiliza como princípio a interação entre a radiação e a matéria a fim de estudar suas propriedades eletrônicas (internas ou externas), propriedades vibracionais da rede cristalina (quando focado no estudo de sólidos), propriedades rotacionais ou vibracionais de sistemas moleculares, como também propriedades nucleares. Uma vez que se está lidando com o fenômeno da interação radiação-matéria, a espectroscopia pode ser pautada em três princípios básicos, que são: a absorção, emissão ou espalhamento da radiação eletromagnética.

Limitando o foco à radiação eletromagnética, que é a principal ferramenta da espectroscopia, pode-se falar, especificamente, da porção infravermelha do espectro eletromagnético. A radiação infravermelha cobre uma faixa espectral que vai desde  $0,78 \mu\text{m}$  até  $1000 \mu\text{m}$ , dividindo-se em três regiões distintas: infravermelho próximo, médio e distante. Existe uma certa divergência na classificação precisa dessas regiões, pois diversos órgãos ou comunidades preferem estabelecer a sua própria classificação, de modo que lhes sejam mais conveniente. Tomando a classificação estabelecida pela Organização Internacional de Padronização (ISO) [10], montou-se a tabela 1 com as divisões da radiação infravermelha e sua respectiva faixa espectral.

Voltando ao problema das investigações na região espectral do infravermelho médio e distante em sólidos, região na qual se obtém informações acerca das vibrações da rede, existem outras técnicas utilizadas além da espectroscopia óptica, que são a espectroscopia Raman e o espalhamento de nêutrons. O espalhamento de nêutrons é uma técnica poderosa no mapeamento das vibrações da rede (Katiyar [1], Traylor [2], Gervais [11]), pois os nêutrons possuem energias comparáveis àquelas dos fônons, o que permite uma medida de sua relação de dispersão ao longo de toda zona de Brillouin. A espectroscopia Raman (Katiyar [1]), que permite medidas complementares àquelas realizadas por espalhamento de nêutrons, utiliza radiação eletromagnética monocromática, que é espalhada pela rede e, nesse processo, pode criar ou absorver um único fônon.

Além de todas essas técnicas apresentadas, alguns trabalhos de dinâmica de rede também têm sido desenvolvidos com o uso da espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) (Gonzales [12]). Essa técnica se diferencia da espectroscopia óptica infravermelha por utilizar o princípio de interferometria, o que lhe permite uma performance de me-

dida mais rápida, pois toda a informação da interação entre a radiação e a matéria é gravada de uma só vez e, a posteriori, é operada uma transformada de Fourier para que essa informação seja expressa em termos de um espectro. Quanto à espectroscopia óptica infravermelha, a radiação proveniente de uma fonte é separada por faixas de comprimento de onda, com o auxílio de um monocromador, que incidem sobre a amostra.

Nesse contexto, este trabalho objetiva a montagem de um espectrômetro infravermelho acoplado a um criostato. Essa montagem deve possibilitar medidas de transmissão e reflexão numa faixa espectral que vai desde  $0,8 \mu\text{m}$  até  $25 \mu\text{m}$ , com temperaturas variando entre 14 K e a temperatura ambiente. O propósito da implementação dessa técnica experimental foi o estudo das propriedades ópticas, como também dos fônons, de filmes finos de dióxido de titânio, puro ou dopado com prata ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ ), e de dióxido de estanho dopado com flúor,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor cujo *gap* de energia está em torno de 3,2 eV. Ele se cristaliza em diversas formas, sendo as mais conhecidas: bruquita, anatásio e rutilo. A forma rutilo é mais estável e possui estrutura mais simples, talvez por esses motivos ela tenha sido a forma mais estudada (Traylor [2], Sikora [5], Gervais [9]). No entanto, é crescente, também, o interesse na sua forma anatásio, como pode ser visto nos trabalhos de Gonzales [12], Viana [6][13] e Wicaksana [14]. Quanto às suas propriedades estruturais, Wicaksana [14] e Viana [13] observaram que, ao longo do processo de preparação das amostras, a forma anatásio se mostra metaestável, podendo ser convertida na forma rutilo com o aumento da temperatura da amostra. Viana [13] mostra que, até a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , as amostras apresentam apenas um comportamento anatásio. Para  $700^\circ\text{C}$ , as amostras começam a demonstrar uma transição de fase entre as formas anatásio e rutilo, que se completa a  $900^\circ\text{C}$ , quando apenas a fase rutilo pode ser observada.

O  $\text{SnO}_2$  é um semicondutor com *gap* de energia em torno de 3,6 eV. Quando dopado com flúor, torna-se um semicondutor do tipo *n* que apresenta baixa resistividade elétrica. Com isso, ele possui alta transmitância na região do visível e alta reflectividade na região do infravermelho (Silva [4]).

A organização geral deste trabalho está dividida em três partes: o referencial teórico, a metodologia de medidas e análise e os resultados experimentais com suas respectivas discussões. O primeiro capítulo traz uma introdução da descrição quântica para as vibrações na rede cristalina, abrangendo uma discussão referente aos fônons tanto em cristais moleculares, quanto em cristais iônicos. Em seguida, há a apresentação do tratamento dinâmico da rede cristalina, onde são colocados alguns modelos que permitem a construção da relação de dispersão da rede. Após isso, os materiais estudados nesse trabalho são localizados dentro do contexto teórico das vibrações da rede, salientando-se suas propriedades e modos vibracionais. Por fim, dentro do escopo do eletromagnetismo clássico, é posta

---

uma discussão referente à construção das constantes ópticas do material.

O segundo capítulo, que trata da metodologia, descreve o espectrômetro óptico utilizado em todos os seus detalhes, desde o seu princípio de construção até seus componentes. Além disso, uma vez que as medidas são realizadas a baixas temperaturas, o criostato e seu princípio de funcionamento são apresentados. Outro material sobre o qual se dará informações quanto ao funcionamento será o espectrômetro por transformada de Fourier, utilizado para realizar medidas a temperatura ambiente. Quanto à metodologia de medidas e análise, são colocados os passos e cuidados tomados para a realização dos espectros de transmissão e reflexão nas amostras. Ainda, são expostos e discutidos os métodos e modelos teóricos utilizados para analisar os espectros experimentais, baseados na teoria clássica do eletromagnetismo, como também em um modelo semi-quântico.

O terceiro capítulo traz a apresentação dos resultados experimentais obtidos pela utilização da espectroscopia óptica, bem como da espectroscopia por transformada de Fourier. Além disso, serão postos em discussão os resultados e sua consequente modelagem. Após esse capítulo, serão apresentadas as conclusões e perspectivas deste trabalho.

# Capítulo 1

## Revisão Teórica

Antes de falar sobre as peculiaridades das redes cristalinas, ou mesmo construir algum modelo para tratar de sua dinâmica, podemos tentar estudar um sólido partindo da resolução da equação de Schrödinger que descreve o sistema. Para isso será necessário especificar as coordenadas de todos dos íons (formados pelos núcleos mais os elétrons fortemente ligados nas camadas mais internas),  $\mathbf{R}_j$ , como também as coordenadas dos elétrons de valência,  $\mathbf{r}_i$ , além de suas respectivas massas  $M$  e  $m_0$ . Portanto, o Hamiltoniano dessa tal descrição é escrito como

$$\mathcal{H} = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \quad (1.1)$$
$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{j>j'} \frac{e^2 Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} + \sum_{i>i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \right),$$

em que  $Z$  representa o número atômico do elemento em questão e os termos entre parênteses no segundo membro da equação (1.1) dizem respeito à energia potencial das interações íon-íon, elétron-elétron e elétron-íon, respectivamente. No entanto, buscar uma solução para a equação de Schrödinger, dada pelo Hamiltoniano acima, cujas contagens  $i$  e  $j$ , ambas, se estendem a um número da ordem de  $10^{23}$  partículas por  $cm^3$ , se tornaria algo impraticável. Por esse motivo, será proposta uma aproximação que nos permita dividir o problema em duas partes: uma que trata do problema eletrônico; outra que trata do problema iônico. Com isso, podemos nos ater apenas ao tratamento dinâmico dos íons.

A aproximação utilizada para tratar o problema parte do fato que a massa dos íons é muito maior (três a cinco ordens de grandeza) que a dos elétrons. Sendo assim, a

frequência de vibração dos íons é bem menor que a dos elétrons, Klingshirn [15]. A consequência direta dessa observação é que os elétrons estarão seguindo o movimento dos íons, mas não ao contrário. Por outro lado, para os elétrons, os íons serão vistos como “estáticos”. Com essa aproximação, denominada aproximação adiabática, é possível escrever a função de onda total do sistema como um produto de duas outras funções de onda, uma eletrônica e outra iônica:

$$\psi = \psi_e \psi_n.$$

A função  $\psi_n$  depende apenas das coordenadas  $\mathbf{R}_j$ ; no entanto,  $\psi_e$  depende tanto das coordenadas eletrônicas  $\mathbf{r}_i$ , quanto das coordenadas iônicas  $\mathbf{R}_j$ , parametricamente. Como pode ser notado na equação (1.1), o Hamiltoniano do sistema pode ser separado numa porção eletrônica e outra iônica, sejam eles descritos como

$$\mathcal{H}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_{r_i}^2 + V_{rr} + V_{rR} + V_{RR} \quad (1.2)$$

$$\mathcal{H}_n = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{R_j}^2. \quad (1.3)$$

Aqui, os termos  $V_{ij}$  referem-se aos potenciais descritos na equação (1.1). Com isso, escreve-se a operação do Hamiltoniano sobre a função de onda como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi &= (\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_n)\psi_e \psi_n = \\ &= \psi_n \mathcal{H}_e \psi_e + \psi_e \mathcal{H}_n \psi_n - \left\{ \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \nabla_{R_j} \psi_e \cdot \nabla_{R_j} \psi_n + \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \psi_n \nabla_{R_j}^2 \psi_e \right\} \end{aligned}$$

Caso os termos entre chaves, na equação acima, sejam desprezados, como também estabelecido que  $\mathcal{H}\psi = E\psi$ , a equação de Schrödinger para a parte iônica pode ser escrita, Tinkham [16], como

$$[\mathcal{H}_n + E_e(\mathbf{R}_j)]\psi_n = E\psi_n. \quad (1.4)$$

Aqui,  $E_e(\mathbf{R}_j)$  representa o autovalor do operador Hamiltoniano eletrônico, enquanto que  $E$  é o autovalor do Hamiltoniano total. Essa equação mostra que os íons movem-se num

potencial efetivo que é a energia eletrônica para um determinado estado (em função das distâncias internucleares). A energia adicional  $E_e(\mathbf{R}_j)$  pode ser calculada para o movimento eletrônico considerando os íons como fixos.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é tratar da dinâmica da rede cristalina, conclui-se que, dentro da aproximação adiabática, é necessário apenas descrever o problema dos íons. Esse será o caminho utilizado para construir as próximas seções, nas quais serão introduzidos alguns conceitos referentes ao tratamento das redes cristalinas e sua simetria discreta de translação, como também das vibrações da rede para cristais moleculares e iônicos, tratadas nos panoramas das teorias clássica e quântica. Por fim, os materiais estudados serão localizados dentro desse arcabouço teórico, como também serão descritos alguns modelos para a construção da matriz dinâmica dos cristais.

## 1.1 Vibrações em Cristais Covalentes e Moleculares

### 1.1.1 Cadeias Lineares

Considerando a estrutura cristalina periódica dos sólidos, pode-se tomar que o potencial de interação entre átomos vizinhos é conhecido como uma função da constante de rede, tal qual demonstrado na figura 1.1:

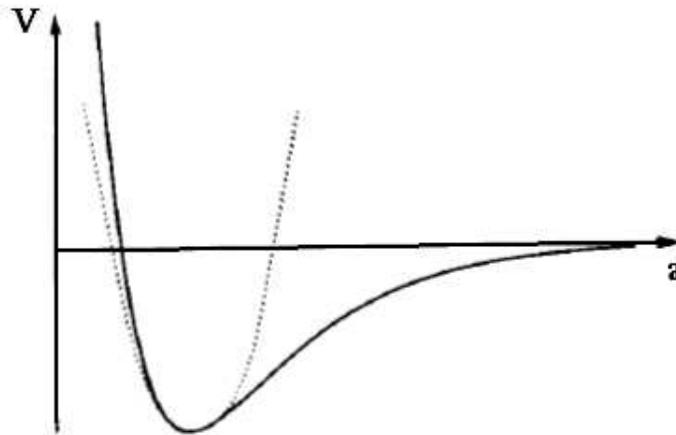


Figura 1.1: Gráfico do potencial entre átomos vizinhos em função da constante de rede; aproximação harmônica em pontilhado. Figura retirada de Klingshirn [15]

Com o intuito de facilitar a resolução do problema, diversas aproximações analíticas

são consideradas, como o exemplo dos potenciais de Born-Mayer ou Lennard-Jones<sup>1</sup>. No entanto, podemos partir do fato de que o cristal possui um mínimo energético que corresponde à distância de equilíbrio dos átomos,  $a$ . Sendo assim, no entorno da posição de equilíbrio, o potencial pode ser aproximado por uma parábola; ou seja, um potencial harmônico (válido apenas para deslocamentos muito pequenos em relação a  $a$ ). Portanto, o modelo que estaremos utilizando para tratar o sólido será linear, onde cada átomo está ligado aos seus primeiros vizinhos por uma “mola” de constante elástica  $D$ .

### Um Átomo por Célula Unitária

Caso o sólido seja constituído de apenas um átomo por célula unitária, com constante de rede  $a$ , podemos indicar a posição de um átomo qualquer como

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n. \quad (1.5)$$

Aqui,  $\mathbf{R}_n$  representa a posição de equilíbrio do  $n$ -ésimo átomo, enquanto que  $\mathbf{u}_n$  o seu deslocamento da posição de equilíbrio.

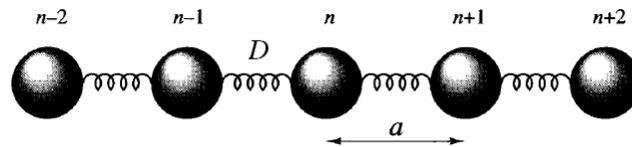


Figura 1.2: Modelo de cadeia linear monoatômica – interações representadas por molas de constante  $D$ . Figura adaptada de Dove [23]

O sistema a ser tratado é composto por uma rede de átomos idênticos, disposta em uma única direção. Para simplificar o problema, faremos a restrição de que as vibrações ocorrem apenas longitudinalmente em relação à direção de disposição dessa tal rede. Constatando a força sentida por um determinado átomo, essa será proporcional às posições dos seus vizinhos. Sem perda de generalidades, essa força pode, também, ser descrita em função dos deslocamentos relativos,  $\mathbf{u}_n$ , de cada átomo. Sendo assim, escrevemos a equação de movimento do  $n$ -ésimo átomo como

<sup>1</sup>Esses potenciais são utilizados para descrever a interação entre um par de átomos, cada qual com o seu limite de validade. O potencial de Born-Mayer é válido para distâncias interatômicas da ordem de  $1,5a_0$  a  $3,5a_0$  ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ ) escrito como sendo igual a  $U(r) = ae^{-br}$ ; o potencial de Lennard-Jones é, geralmente, aplicável a sistemas não ligados e é escrito como  $U(r) = Ar^{-6} + Br^{-12}$  – tanto  $a$  e  $b$ , quanto  $A$  e  $B$  são parâmetros a determinar.

$$M\ddot{u}_n = D[(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})] = D[u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}]. \quad (1.6)$$

Como solução para a equação (1.6), buscamos uma função que possua forma parecida àquela de uma onda plana. No entanto, deve ser observado que o sistema em questão não é contínuo, mas discreto. Sendo assim, a solução representa uma onda que se desloca no material, mas esta será uma onda que representa os deslocamentos  $u_n$  dos átomos em relação a suas posições de equilíbrio. Os átomos da rede estarão dispostos com uma distância fixa entre si (parâmetro de rede  $a$ ), portanto eles são localizados através de uma contagem  $na$ , onde  $n$  especifica o enésimo átomo. Por fim, a solução ganha a seguinte forma:

$$u_n = u_{n,0} e^{i(kna - \omega t)}. \quad (1.7)$$

Aqui,  $k$  representa o número de onda e  $\omega$  a frequência angular;  $u_{n,0}$  representa a amplitude da função. Essa escrita para a solução aproveita as propriedades de simetria translacional discreta da rede cristalina. Para os átomos vizinhos, também será utilizada uma solução similar, tal qual em

$$u_{n\pm 1} = u_{n\pm 1,0} e^{i[k(n\pm 1)a - \omega t]}. \quad (1.8)$$

Como os átomos são idênticos, eles devem apresentar a mesma amplitude, tendo sido submetidos a uma mesma perturbação, o que pode ser expresso como  $u_{n,0} = u_{n+1,0} = u_{n-1,0}$ . Tendo isso em mente e substituindo as soluções (1.7) e (1.8) na equação diferencial (1.6), temos como resultado

$$-M\omega^2 = D(e^{ika} - 2 + e^{-ika}) = -2D(1 - \cos(ka)).$$

Podemos utilizar a equação acima para escrever a relação de dispersão:

$$\omega = \sqrt{\frac{4D}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (1.9)$$

Como pode ser visto na figura 1.3, a relação de dispersão fora da primeira zona de Brillouin mantém o mesmo perfil anterior, corroborando que existe uma periodicidade do comportamento dessa função quanto às translações efetuadas por meio de vetores da rede recíproca de periodicidade  $2\pi/a$ , e seus múltiplos inteiros.

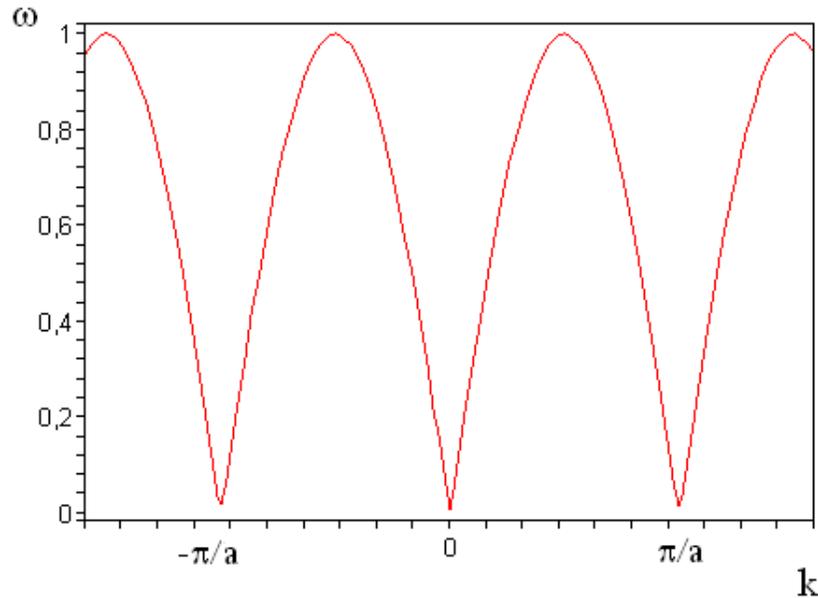


Figura 1.3: *Relação de dispersão para as vibrações longitudinais numa rede monoatômica.*

### Dois Átomos por Célula Unitária

Uma vez que muitos materiais possuem mais de um átomo por célula unitária, é interessante observar a construção da relação de dispersão nessa situação. Aqui teremos dois átomos distintos de massas  $M$  e  $m$ , onde a constante de rede será  $a'$ . A força restauradora, cuja constante elástica é indicada por  $D$ , nesse caso, será gerada pelo potencial de interação entre os dois átomos diferentes.

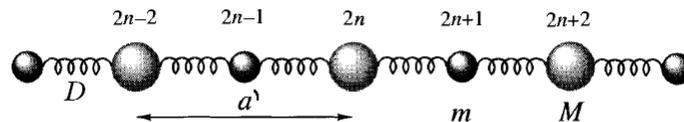


Figura 1.4: *Modelo de cadeia linear diatômica. Figura adaptada de Dove [23]*

O procedimento para a determinação da equação de movimento (como também de suas soluções) do  $n$ -ésimo átomo será o mesmo que o do sistema anterior. Aqui, escrevemos as equações para os dois átomos distintos como

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_{2n} &= D[u_{2n+1} - 2u_{2n} + u_{2n-1}] \\ m\ddot{u}_{2n+1} &= D[u_{2n+2} - 2u_{2n+1} + u_{2n}]. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Novamente, as soluções são propostas como:

$$\begin{aligned} u_{2n} &= u_{2n,0} e^{i[k2na - \omega t]} \\ u_{2n+1} &= u_{2n+1,0} e^{i[k(2n+1)a - \omega t]}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Quanto à amplitude de oscilação de cada um dos átomos, utilizaremos a seguinte notação: os átomos de massa  $m$  terão amplitude representada por  $A_m = u_{2n\pm 1,0}$ , enquanto que os átomos de massa  $M$ ,  $A_M = u_{2n,0} = u_{2n+2,0}$ . Substituindo as soluções (1.11) nas equações diferenciais (1.10), chegamos ao seguinte sistema de equações acopladas para os deslocamentos:

$$\begin{aligned} (2D - \omega^2 M)A_M - 2D \cos(ka)A_m &= 0 \\ -2D \cos(ka)A_M + (2D - \omega^2 m)A_m &= 0. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Para solucionar o sistema (1.12) será utilizado o método algébrico – as soluções triviais serão desconsideradas, pois não trazem nenhuma informação interessante. Assim, é assumida a condição de que o determinante da matriz equivalente ao sistema seja nulo, o que nos conduz a uma escrita para a relação de dispersão correspondente a

$$\omega^2 = D \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm D \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{Mm} \sin^2 \left( \frac{ka'}{2} \right) \right]^{1/2}. \quad (1.13)$$

Essa relação de dispersão possui dois ramos distintos, como pode ser observado na figura 1.5. O ramo inferior é denominado ramo acústico, enquanto que o superior, ramo óptico. A razão para tais denominações vem do fato que o ramo acústico apresenta modos que são similares aos referentes à propagação do som.

Para uma discussão mais ampla quanto ao comportamento dos deslocamentos dos

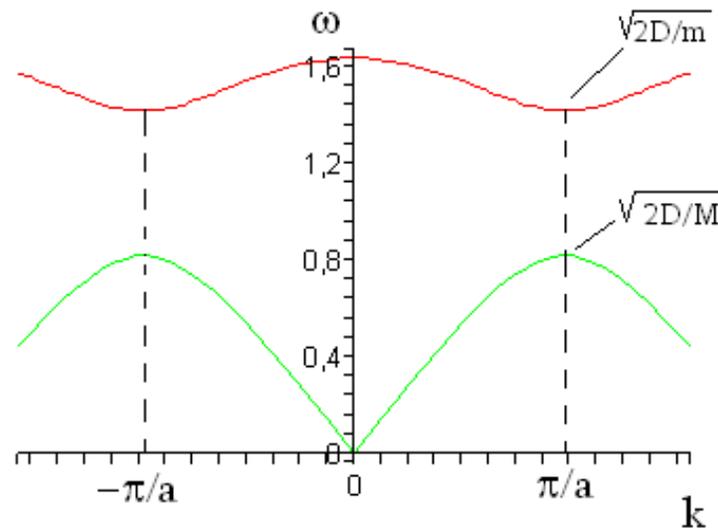


Figura 1.5: Relação de dispersão para as vibrações longitudinais numa rede diatômica.

átomos da rede frente à propagação da vibração, podemos analisar o gráfico da razão das amplitudes dos átomos, figura 1.6, tendo utilizado a expressão (1.13) substituída nas equações (1.12). Nesse gráfico pode-se interpretar que, para o ramo acústico, os átomos se deslocam na mesma direção. Suas amplitudes são iguais para valores  $k \simeq 0$ ; para valores maiores de  $k$  a amplitude dos átomos mais massivos é maior que dos átomos menos massivos, chegando ao caso limite da primeira zona de Brillouin, quando apenas os átomos de massa  $M$  oscilam com frequência  $\sqrt{2D/M}$ .

Quanto ao ramo óptico, os átomos se deslocam em oposição de fase. No limite da primeira zona de Brillouin apenas os átomos mais leves oscilam, demonstrando frequência  $\sqrt{2D/m}$ . Estendendo essa discussão para o caso de os dois átomos possuírem cargas de natureza diferente, o sistema oscilará, então, como um dipolo elétrico, permitindo um acoplamento com o campo eletromagnético externo – este é o motivo para a denominação do ramo óptico.

### 1.1.2 Rede Tridimensional com um Átomo por Célula Unitária

Nessa seção, nos propomos a desenvolver uma discussão mais generalizada para as vibrações da rede cristalina, pois passaremos a tratar de um sistema tridimensional. Sendo assim, consideraremos um cristal composto por  $N$  células unitárias, cada qual contendo apenas um átomo, pois a interação entre os átomos ocorre apenas entre seus primeiros

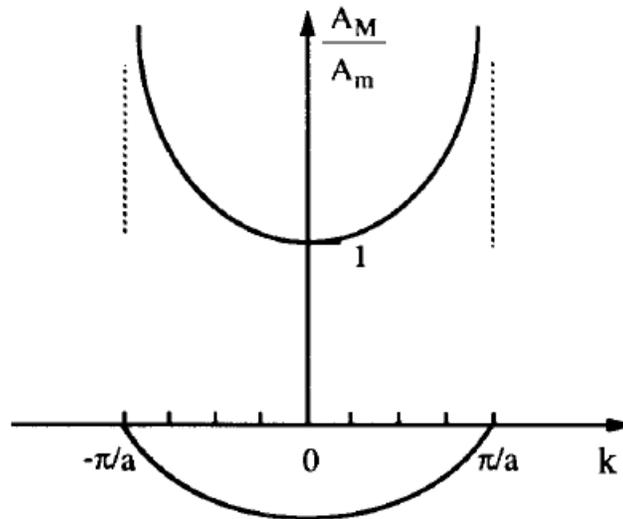


Figura 1.6: Gráfico da razão entre as amplitudes de dois átomos de massas diferentes em função da frequência, para ambos os ramos de dispersão; figura retirada de Klingshirn [15].

vizinhos. Será utilizada, aqui, uma abordagem clássica (aproveitando alguns resultados já discutidos e deduzidos na seção 1.1.1), visando, como produto final, a construção da função Hamiltoniana do sistema. Tomaremos essa formulação como ponto de partida para uma abordagem quântica do sistema, onde será utilizada a segunda quantização.

Para dar início ao tratamento, devemos escrever as energias cinética e potencial do sistema a partir dos deslocamentos de cada íon em relação à sua posição de equilíbrio na rede, já que os deslocamentos  $\mathbf{u}$  podem ser encontrados a partir da relação (1.5). A escrita da energia cinética é mais simples, uma vez que esse é um sistema de átomos idênticos, e pode ser expressa como:

$$T = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \dot{u}_{i\alpha}^2, \quad (1.14)$$

onde  $i$  localiza a célula unitária em questão;  $\alpha$  se refere a coordenada espacial e  $m$  é a massa do íon.

Como já foi discutido no início da seção 1.1, o potencial de interação entre os íons será construído a partir da hipótese que serão assumidos apenas pequenos deslocamentos destes em relação às suas posições de equilíbrio. Além disso, levaremos em conta apenas as interações entre os primeiros vizinhos. Com isso, podemos escrever o potencial como uma expansão em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio,  $\mathbf{R}$ . A equação (1.5) mostra

que essa expansão pode ser operada, de maneira similar, em relação aos deslocamentos relativos dos átomos em torno da posição de equilíbrio ( $u = 0$ ):

$$V = V(\mathbf{0}) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left. \frac{\partial V}{\partial \mathbf{u}_{i\alpha}} \right|_{u=0} \mathbf{u}_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{u}_{i\alpha} \partial \mathbf{u}_{j\beta}} \right|_{u=0} \mathbf{u}_{i\alpha} \mathbf{u}_{j\beta} + \dots \quad (1.15)$$

Uma vez que estaremos considerando a aproximação harmônica, limitaremos a expansão (1.15) até o termo de segunda ordem, desprezando as contribuições de ordem superior. Além disso, como será feita hipótese de um potencial parabólico, os termos de primeira ordem, em torno do ponto de equilíbrio, devem ter valor próximo de zero; logo, serão desconsiderados. Quanto aos termo de ordem zero, por ser uma constante, podem ser tomados como uma referência arbitrária, ou seja, assumidos igual a zero. Assim, podemos reescrever a equação para o potencial, introduzindo uma nova notação, onde sejam as constantes de força definidas como

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{u}_{i\alpha} \partial \mathbf{u}_{j\beta}} = A_{i\alpha,j\beta}. \quad (1.16)$$

Essas constantes funcionam como parâmetros de acoplamento e também devem carregar a informação da simetria translacional. Com tal escrita, deve ser mais fácil expressar a simetria do parâmetro de acoplamento, Haug [17], seja:  $A_{i\alpha,j\beta} = A_{0\alpha,(j-i)\beta} = A_{(i-j)\alpha,0\beta}$ . A interpretação que se dá aos termos  $A_{i\alpha,j\beta}$  é que estes configuram componentes de força sentidas por um átomo específico, na direção  $\alpha$ , quando um outro átomo é movido na direção  $\beta$ .

A expressão para o potencial fica escrita, finalmente, como:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 A_{i\alpha,j\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta}. \quad (1.17)$$

As propriedades de periodicidade do cristal fazem com que os íons de cada célula unitária percebam o mesmo potencial de interação, fato esse que faz com que o cristal como um todo possua uma simetria de translação para a rede. Como pode ser visto na equação (1.15), a contribuição para o potencial depende dos deslocamentos dos íons em relação às suas posições de equilíbrio, em alternativa a uma escrita em função das posições reais dos íons. Essa modificação na escrita não altera as propriedades de simetria translacional da

rede. Essa forma para o potencial pode ser um tanto estranha, pois assume a contribuição de dois deslocamentos distintos, seja o produto  $u_{i\alpha}u_{j\beta}$ . No entanto, com isso é possível contabilizar a influência do deslocamento de um determinado átomo sobre o deslocamento de outro distinto, de maneira similar àquela apresentada na seção 1.1.1, equação (1.6). Isso não significa que, necessariamente, todas as contribuições sejam contabilizadas no potencial. No nosso caso, como comentado anteriormente, contabilizaremos apenas as contribuições referentes aos primeiros vizinhos.

Haverão  $3N$  equações de movimento acopladas para os íons do sistema, que podem ser deduzidas a partir da expressão para o potencial, equação (1.17), lembrando que  $F_{i\alpha} = -\partial V/\partial u_{i\alpha}$ . Sendo assim, temos:

$$m\ddot{u}_{i\alpha} = -\sum_{j\beta} A_{i\alpha,j\beta} u_{j\beta}. \quad (1.18)$$

Observando essa equação diferencial, somos induzidos a propor soluções que possam aproveitar a simetria do sistema,  $u_{i\alpha} = \varphi(\mathbf{q})e^{-i(\omega t - \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i)}$ , da mesma maneira que o fizemos nas seções anteriores. Aqui,  $\varphi(\mathbf{q})$  representa uma função arbitrária de  $\mathbf{q}$  e dá a amplitude da função;  $\mathbf{q}$  representa o vetor de onda<sup>2</sup>. A partir dessa proposta, substituída na equação (1.18), chegamos à seguinte equação secular:

$$\omega_q^2 \varphi_{q\alpha} = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \varphi_{q\beta}. \quad (1.19)$$

Nessa equação, o operador linear  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  fica definido como:

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{m} \sum_j A_{i\alpha,j\beta} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (1.20)$$

O operador  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  carrega as propriedades de periodicidade e simetria da rede e é hermiteano (como pode ser testado a partir da própria equação (1.20), fazendo  $G_{\alpha\beta}^\dagger$ ). A equação (1.19) representa uma equação de autovalor; portanto,  $\omega_q^2$  representam os autovalores de  $G_{\alpha\beta}$ : eles são positivos, periódicos na rede recíproca, passarão a ser distinguidos pelo índice  $\lambda$ ,  $\omega_q^\lambda$ , e são em número de 3 para cada  $\mathbf{q}$ , dos quais, dois correspondem aos modos transversais e um corresponde ao modo longitudinal.

A solução para a equação de movimento proposta acima pode ser expandida em termos de um conjunto completo de autovetores de  $G_{\alpha\beta}$ . Estes autovetores  $\phi(\mathbf{q})$  serão es-

---

<sup>2</sup>A partir daqui, passamos a representar o vetor de onda associado as vibrações da rede cristalina como  $\mathbf{q}$ ; o vetor de onda associado a uma onda eletromagnética continua sendo representado por  $\mathbf{k}$ , assim evitam-se possíveis confusões.

colhidos sendo ortonormais. Com isso, os deslocamentos serão reescritos, em sua forma estacionária, da seguinte maneira:

$$\mathbf{u}_{i\alpha} = \sum_{q\lambda}^{3N} C_q^\lambda \phi_{q\alpha}^\lambda e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}. \quad (1.21)$$

Aqui, os  $\phi_{q\alpha}^\lambda$  serão interpretados como vetores de polarização, dando as direções de propagação da vibração dentro do cristal, e os  $C_q^\lambda$  serão constantes complexas. Por outro lado, as equações de movimento (1.18) estão acopladas; portanto, para efetuar seu desacoplamento, faz-se necessário a introdução de coordenadas complexas normais do sistema,  $Q_q^\lambda$ . Assim, os deslocamentos (1.21) passam a ser escritos como:

$$\mathbf{u}_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{q\lambda}^{3N} Q_q^\lambda \phi_{q\alpha}^\lambda e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}. \quad (1.22)$$

Ou, escolhendo a sua transformação inversa, temos a escrita da coordenada normal (assumida como coordenada generalizada do sistema):

$$Q_q^\lambda = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_{i\alpha}^{3N} u_{i\alpha} \phi_{q\alpha}^{\lambda*} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}. \quad (1.23)$$

Deve ser observado que  $Q_q^{\lambda*} = Q_{-q}^\lambda$ , pois  $\phi_{q\alpha}^{\lambda*} = \phi_{-q\alpha}^\lambda$ . Isso implica que uma escrita mais completa para os deslocamentos deveria ser efetuada em termos de combinações lineares de  $Q_q^{\lambda*}$  e  $Q_q^\lambda$ , mas nos limitaremos à forma estabelecida anteriormente. O momento conjugado relativo à coordenada generalizada será deduzida a partir da relação  $P_q^\lambda = \partial\mathcal{L}/\partial\dot{Q}_q^\lambda$ .

Para lidar com equações desacopladas que descrevam a dinâmica do sistema, a função Hamiltoniana desse sistema pode ser escrita em termos de suas coordenadas normais. Com tal propósito, reescreveremos as expressões (1.14) e (1.17), que descrevem suas energias cinética e potencial, levando em conta a forma para os deslocamentos na expressão (1.22), chegando à seguinte:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{q\lambda}^{3N} \dot{Q}_q^\lambda \dot{Q}_{-q}^\lambda \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{q\lambda}^{3N} \omega_{q\lambda}^2 Q_q^\lambda Q_{-q}^\lambda. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Tendo em vista essas expressões, podemos deduzir a forma do Hamiltoniano clássico, escrito em termos das coordenadas normais do sistema e de seus respectivos momentos conjugados, assim:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{q\lambda}^{3N} [P_q^\lambda P_{-q}^\lambda + \omega_{q\lambda}^2 Q_q^\lambda Q_{-q}^\lambda]. \quad (1.25)$$

### 1.1.3 Quantização das Vibrações da Rede

Para passar a tratar o problema das vibrações da rede sob o prisma da mecânica quântica, podemos utilizar uma transformação canônica e reescrever o Hamiltoniano (1.25); coordenadas normais e seus momentos conjugados serão assumidos como operadores não-Hermiteanos que satisfazem a uma relação de comutação para bósons<sup>3</sup>,  $[Q_q^\lambda, P_q^\lambda] = i\hbar\delta_{qq'}\delta_{\lambda\lambda'}$ . Quanto à forma do operador coordenada generalizada, é possível mostrar, a partir da equação (1.23), que este pode ser reescrito como  $Q_{-q}^\lambda = Q_q^{\lambda*} = Q_q^{\lambda\dagger}$ . O mesmo é válido para o operador momento conjugado:  $P_{-q}^\lambda = P_q^{\lambda*} = P_q^{\lambda\dagger}$ . A escrita do Hamiltoniano deve passar a ser feita como:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{q\lambda}^{3N} [P_q^\lambda P_q^{\lambda\dagger} + \omega_{q\lambda}^2 Q_q^\lambda Q_q^{\lambda\dagger}]. \quad (1.26)$$

Podemos, também, nos utilizar do escopo da segunda quantização, uma vez que estaremos tratando de um sistema de muitas partículas, reescrevendo o Hamiltoniano em função dos operadores de aniquilação,  $b_q^\lambda$ , e criação,  $b_q^{\lambda\dagger}$ . Para isso, nos basearemos segundo a relação

$$b_q^\lambda = \left(\frac{\omega_{q\lambda}}{2\hbar}\right)^{1/2} \left(Q_q^\lambda + \frac{i}{\omega_{q\lambda}} P_q^{\lambda\dagger}\right). \quad (1.27)$$

Tais operadores possuem a função de destruir ou criar, respectivamente, uma partícula num estado caracterizado pela vetor  $|\nu_q\rangle$  e obedecem às relações de comutação dos operadores de Bose:  $[b_q^\lambda, b_{q'}^{\lambda'\dagger}] = \delta_{q,q'}\delta_{\lambda,\lambda'}$ ;  $[b_q^\lambda, b_q^\lambda] = [b_q^{\lambda\dagger}, b_q^{\lambda\dagger}] = 0$ . Reescrevendo a equação (1.26), temos:

---

<sup>3</sup>Os fônons, conceito que será discutido mais adiante, são as partículas que carregam a informação da vibração da rede. No entanto, os fônons não existem fora do contexto da rede recíproca. Por esse motivo, é sensato lhes conferir a propriedade de spin nulo: sendo assim, deve se comportar como um bóson.

$$\mathcal{H}_{latt} = \sum_{q\lambda}^{3N} \hbar\omega_{q\lambda} \left( b_q^{\lambda\dagger} b_q^\lambda + \frac{1}{2} \right). \quad (1.28)$$

A equação (1.28) confirma a hipótese inicial de que os átomos se comportam como osciladores harmônicos. Sendo assim, passamos a tratar o sistema como um conjunto de  $3N$  osciladores quânticos desacoplados. Observando a forma do Hamiltoniano da rede, percebe-se uma analogia entre a sua forma e a função que descreve a quantização do campo de radiação eletromagnético. Logo, facilmente inferimos que os níveis energéticos do sistema são descritos por  $E = \sum_{q\lambda}^{3N} \hbar\omega_{q\lambda} \left( n_q^\lambda + \frac{1}{2} \right)$ , onde  $n_q^\lambda$  representa o número de partículas com energia  $\hbar\omega_{q\lambda}$ , ou seja, o número de partículas referentes ao modo de vibração  $\omega_{q\lambda}$ . Tais partículas (ou numa denominação mais apropriada, quasi-partículas) são denominadas fônons e possuem quasi-momento dado por  $\hbar\mathbf{q}$ .

Uma vez que iniciamos a discussão da seção 1.1.1 comentando sobre os deslocamentos dos átomos em relação à sua posição de equilíbrio, podemos, então, escrever a expressão para o deslocamento de um átomo genérico em função dos operadores de criação e aniquilação. Com esse propósito, tomaremos a equação (1.22) e substituiremos a escrita das coordenadas normais em função dos  $b_q^\lambda$  e  $b_q^{\lambda\dagger}$ , que pode ser deduzida a partir de (1.27). Assim, a expressão para o deslocamento será:

$$\hat{\mathbf{u}}_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{q\lambda}^{3N} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{q\lambda}} \right)^{1/2} \phi_{q\alpha}^\lambda e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i} \left\{ b_q^\lambda + b_{-q}^{\lambda\dagger} \right\}. \quad (1.29)$$

Os vetores de polarização  $\phi_{q\alpha}^\lambda$  estão ligados aos autovalores  $\omega_q^\lambda$ ; além disso, devemos possuir  $\lambda = 1, 2, 3$ , pois estamos tratando de um caso tridimensional. Portanto, devem haver 3 funções  $\phi_{q\alpha}^\lambda$  distintas, obedecendo à relação  $\sum_\alpha \phi_{q\alpha}^\lambda \phi_{q\alpha}^{\lambda'} = \delta_{\lambda,\lambda'}$ . Estabelecendo um dos  $\phi_{q\alpha}^\lambda$  com direção paralela ao vetor de onda  $\mathbf{q}$ , os demais serão perpendiculares a essa direção, justificando o aparecimento de dois modos de vibração transversais degenerados correspondentes a cada modo de vibração longitudinal, para cada um dos ramos.

## 1.2 Vibrações em Cristais Iônicos

Como foi mencionado na seção 1.1, a vibração de um cristal possuindo dois átomos por célula unitária dá lugar a uma relação de dispersão contendo dois ramos distintos. Aqui nos interessaremos especificamente pelo comportamento do ramo óptico, estudando suas vibrações transversais e longitudinais, cujas frequências naturais de oscilação são

indicadas por  $\Omega_t$  e  $\Omega_l$ , respectivamente.

Os cristais iônicos são caracterizados pelo fato de os íons distintos possuírem cargas de natureza oposta, o que configura um dipolo elétrico. Com isso, espera-se que haja, globalmente, uma polarização associada ao cristal. O estado de polarização no cristal pode ser modelado possuindo duas contribuições: a primeira é devida à vibração dos íons, que oscilam em oposição de fase e configuram, portanto, um dipolo oscilante. Esse dipolo gera radiação eletromagnética que interage com o próprio cristal, implicando neste um campo de polarização que é dado pela relação  $\mathbf{P} = \varepsilon_0[\varepsilon(\omega) - 1]\mathbf{E}$ . A outra parcela de contribuição para a polarização é dada pelo próprio deslocamento relativo entre os íons. Sendo assim, é possível inferir que a dinâmica da rede cristalina está associada a uma onda eletromagnética no material, acompanhada por uma onda de polarização.

Finalmente, introduz-se novas quasi-partículas bosônicas que dão conta das excitações elementares num cristal iônico e podem ser definidas como constituídas por uma “mistura” de um fônon óptico, devido a onda mecânica de polarização no cristal, e um fóton, devido à irradiação eletromagnética. Essas quasi-partículas são denominadas *polaritons*. Sua dinâmica será abordada nas seções seguintes do ponto de vista da mecânica quântica, onde trataremos dos campos eletromagnético e de polarização, como também faremos aplicações, construindo a função dielétrica para a rede de um cristal iônico, além de seus aspectos de absorção.

## 1.2.1 Teoria Quântica dos Polaritons

Para estudar a dinâmica dos polaritons será necessário construir uma função hamiltoniana que possa dar conta dos campos eletromagnético e de polarização, bem como da interação entre eles. De posse dessa função, pode-se passar para uma descrição que utilize a segunda quantização, o que deve simplificar a escrita do problema através dos operadores de criação e aniquilação.

### Campo Eletromagnético

Para dar início ao procedimento sugerido, escreveremos a função Densidade Lagrangeana<sup>4</sup> para o campo eletromagnético sem fontes:

---

<sup>4</sup>Utilizando o princípio variacional de Hamilton para escrever as equações de Euler-Lagrange referentes a função Densidade Lagrangeana do campo eletromagnético, dada pela equação (1.30), chega-se às equações de Maxwell para o eletromagnetismo. Isso reforça a ideia de que essa é uma boa escolha para a Densidade Lagrangeana.

$$\mathcal{L}_f = \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_\infty \mathbf{E}^2 - \mathbf{H}^2). \quad (1.30)$$

Aqui,  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  representam os campos elétrico e magnético, respectivamente;  $\varepsilon_\infty$  representa a constante dielétrica a altas frequências. Será utilizado o calibre de Coulomb, para o qual  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  e  $\phi = 0$ ; com isso, as relações entre os campos  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e o potencial ficam dadas por:  $\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}$ ;  $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ . De posse dessas relações, a função densidade lagrangeana pode ser reescrita como:

$$\mathcal{L}_f = \frac{1}{8\pi} \left( \varepsilon_\infty \frac{\dot{\mathbf{A}}^2}{c^2} - (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right), \quad (1.31)$$

onde  $c$  representa a velocidade da luz no vácuo. Nessa equação, fica claro que o potencial vetor está sendo tomado como coordenada generalizada. Para definir o momento conjugado, temos

$$\mathbf{B} = \frac{\mathcal{L}_f}{\dot{\mathbf{A}}} = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi c} \dot{\mathbf{A}}. \quad (1.32)$$

A função hamiltoniana,  $\mathcal{H}_f = \mathbf{B}\dot{\mathbf{A}} - \mathcal{L}_f$ , será escrita como:

$$\mathcal{H}_f = \int d^3r \left( \frac{2\pi c^2}{\varepsilon_\infty} \mathbf{B}^2 + \frac{1}{8\pi} (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right). \quad (1.33)$$

A integração será operada sobre todo o volume da célula unitária,  $V$ . Na seção 1.1.2, quando eram tratadas as Redes Tridimensionais, propôs-se que o deslocamento da posição de equilíbrio fosse escrito em função das coordenadas normais complexas, de um versor de polarização e de uma função que carregasse as características periódicas da rede, equação (1.22). Esse mesmo mecanismo será seguido aqui para a escrita da coordenada generalizada e do momento conjugado, que tomarão a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(r, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k, \lambda} \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{k}) A_{k\lambda}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \mathbf{B}(r, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k, \lambda} \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{k}) B_{k\lambda}(t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Para passar a uma descrição quântica,  $A_{k\lambda}$  e  $B_{k\lambda}$  devem ser encarados como operadores não hermiteanos, uma vez que  $\hat{A}_{k\lambda}^\dagger = \hat{A}_{-k\lambda}$  e  $\hat{B}_{k\lambda}^\dagger = \hat{B}_{-k\lambda}$ , como pode ser verificado a par-

tir das equações (1.34). Eles obedecem à relação de comutação  $[\hat{A}_{k\lambda}, \hat{B}_{k'\lambda'}] = i\hbar\delta_{kk'}\delta_{\lambda\lambda'}$ . Desse modo, podem ser expressos em termos de operadores bosônicos de criação,  $a_{k\lambda}^\dagger$ , e aniquilação,  $a_{k\lambda}$ , que criam ou aniquilam um fóton num estado determinado pelo vetor de onda  $\mathbf{k}$  e pela degenerescência  $\lambda$ . Esses operadores guardam as seguintes relações de comutação:  $[a_{k\lambda}, a_{k'\lambda'}^\dagger] = \delta_{kk'}\delta_{\lambda\lambda'}$ ;  $[a_{k\lambda}, a_{k'\lambda'}] = [a_{k\lambda}^\dagger, a_{k'\lambda'}^\dagger] = 0$ . Explicitando a escrita dos operadores coordenada generalizada e momento conjugado, temos

$$\begin{aligned}\hat{A}_{k\lambda} &= \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_k \varepsilon_\infty}}(a_{k\lambda} + a_{-k\lambda}^\dagger) \\ \hat{B}_{k\lambda} &= i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k \varepsilon_\infty}{8\pi c^2}}(a_{k\lambda}^\dagger - a_{-k\lambda}).\end{aligned}\tag{1.35}$$

Utilizando as equações (1.35) para reescrever (1.34), chegamos à seguinte expressão para os operadores potencial vetor e momento conjugado:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{A}}(r, t) &= \sum_{k,\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k \varepsilon_\infty}} \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} (a_{k\lambda} + a_{-k\lambda}^\dagger) \\ \hat{\mathbf{B}}(r, t) &= i \sum_{k,\lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k \varepsilon_\infty}{8\pi c^2 V}} \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} (a_{k\lambda}^\dagger - a_{-k\lambda}).\end{aligned}\tag{1.36}$$

Com as expressões (1.36) substituídas na relação (1.33), e tendo operado a integração, o Hamiltoniano para o campo eletromagnético passa a ser escrito como

$$\mathcal{H}_f = \sum_{k,\lambda} \hbar\omega_k \left( a_{k\lambda}^\dagger a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right).\tag{1.37}$$

### **Campo de Polarização**

Como foi mencionado anteriormente, haverá o fenômeno de polarização na rede cristalina, que é devido tanto ao movimento vibracional dos íons, quanto da interação entre a radiação gerada pelas vibrações e a própria rede. Sendo assim, para tratar o campo de polarização no meio, é necessário levar em consideração ambas as contribuições referidas acima.

Uma vez que o propósito dessa seção é construir um Hamiltoniano para o campo de

polarização, partiremos para a escrita da energia de interação entre o campo de polarização transversal  $\mathbf{P}$  e o campo eletromagnético transversal  $\mathbf{E}$ , que possui a forma

$$U_{int} = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}. \quad (1.38)$$

Caso a dispersão das vibrações ópticas, a uma frequência  $\Omega_t$ , seja negligenciada, é possível escrever, também, as densidades de energia cinética e potencial para o campo de polarização que estão relacionadas diretamente com os deslocamentos dos íons, como:

$$K = \frac{1}{2}\mu\dot{\mathbf{P}}^2 \quad \text{e} \quad U = \frac{1}{2}\mu\Omega_t^2\mathbf{P}^2, \quad (1.39)$$

cuja constante  $\mu$  será definida adiante, e  $\Omega_t$  representa a frequência natural de vibração transversal dos íons.

A função densidade lagrangeana para o campo de polarização e sua interação com o campo eletromagnético pode ser escrita a partir das equações (1.38) e (1.39):

$$\mathcal{L}_p = \frac{1}{2}\mu(\dot{\mathbf{P}}^2 - \Omega_t^2\mathbf{P}^2) + \mathbf{P} \cdot \mathbf{E} \quad (1.40)$$

Deduzindo, a partir do princípio variacional de Hamilton, as equações de Euler-Lagrange para o campo de polarização, temos

$$\mu(\ddot{\mathbf{P}} + \Omega_t^2\mathbf{P}) = \mathbf{E}. \quad (1.41)$$

Essa equação mostra que o campo de polarização se comporta como um oscilador forçado, devido à ação do campo elétrico  $\mathbf{E}$ . Caso seja tomado  $\mathbf{E} = 0$ , a equação (1.41) se reduz àquela de um oscilador harmônico, indicando que o campo de polarização deve-se ao deslocamento dos íons, que possuem uma dinâmica modelizada por um oscilador harmônico.  $\Omega_t$  será a frequência transversal natural para a vibração do campo do sistema.

Para deduzir uma forma para a constante  $\mu$ , partiremos da análise da equação (1.41) em que foi tomado o caso espacial para  $\mathbf{E}$  estático. Com isso, temos  $\mathbf{P}_0 = \mathbf{E}_0/\mu\Omega_t^2$ . Por outro lado, a polarização induzida no meio pode ser escrita como:

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}\mathbf{E}_0, \quad (1.42)$$

onde  $\varepsilon_0$  representa a constante dielétrica a baixas frequências. Comparando essas duas equações anteriores, deduzimos  $\mu$  como sendo

$$\mu = \frac{4\pi}{\Omega_t^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}. \quad (1.43)$$

A fim de escrever o Hamiltonian geral para todo o sistema de campos transversais, tomamos a função densidade Lagrangeana total, que leva em conta o campo eletromagnético, o campo de polarização, além de suas interações. Essa função será expressa apenas em termos das coordenadas generalizadas  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{A}$ :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{8\pi} \left( \frac{\varepsilon_\infty}{c^2} \dot{\mathbf{A}}^2 - (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right) + \frac{1}{2} \mu (\dot{\mathbf{P}}^2 - \Omega_t^2 \mathbf{P}^2) + \frac{1}{c} \mathbf{P} \cdot \dot{\mathbf{A}}. \quad (1.44)$$

Neste ponto, devem ser definidos os momentos conjugados referentes ao potencial vetor e ao vetor polarização como:

$$\mathbf{B} = \frac{\mathcal{L}}{\dot{\mathbf{A}}} = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi c^2} \dot{\mathbf{A}} - \frac{1}{c} \mathbf{P} \quad \text{e} \quad \Pi = \frac{\mathcal{L}}{\dot{\mathbf{P}}} = \mu \dot{\mathbf{P}}. \quad (1.45)$$

Sendo assim, somando sobre o volume  $V$  da célula elementar, a função de Hamilton completa fica expressa por

$$\mathcal{H} = \int d^3r \left( \frac{2\pi c^2}{\varepsilon_\infty} \mathbf{B}^2 + \frac{(\nabla \times \mathbf{A})^2}{8\pi} \right) + \frac{V}{2\mu} \sum_n (\Pi_n^2 + \mu^2 \Omega_t^2 \mathbf{P}_n^2) + \frac{4\pi c V}{\varepsilon_\infty} \sum_n \mathbf{B}(n) \cdot \mathbf{P}_n \quad (1.46)$$

O Hamiltoniano acima está separado segundo os termos dos campos eletromagnético e de polarização, além de sua interação. Os somatórios sobre os índices  $n$ , nos dois últimos termos, referem-se ao vetor polarização e ao momento conjugado relativo a  $n$ -ésima célula elementar. Ainda, no termo do Hamiltoniano referente ao campo de polarização, é possível notar a introdução da constante  $\Omega_l$ , frequência de vibração longitudinal, em lugar de  $\Omega_t$ . Essas duas constantes estão conectadas segundo a relação de Lyddane-Sachs-Teller,  $\Omega_l^2 = (\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)\Omega_t^2$ .

O procedimento utilizado para quantizar o campo eletromagnético será repetido aqui. Isso requer interpretar o vetor polarização e seu momento conjugado como operadores não Hermiteanos, escritos em função de operadores bosônicos de criação,  $b_{q\alpha}^\dagger$ , e aniquilação,

$b_{q\alpha}$ , para um fônon caracterizado pelo vetor de onda  $\mathbf{q}$  e degenerescência  $\alpha$  (identificando o ramo de vibração):

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{P}}_n &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu V\Omega_l}} \sum_{q,\alpha} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}} (b_{q,\alpha} + b_{-q,\alpha}^\dagger) \\ \hat{\Pi}_n &= i\sqrt{\frac{\hbar\mu\Omega_l}{2V}} \sum_{q,\alpha} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}} (b_{q,\alpha}^\dagger - b_{-q,\alpha}).\end{aligned}\quad (1.47)$$

Substituindo as equações (1.47) na função (1.46), a porção do Hamiltoniano para o campo de polarização passa a ser escrito como:

$$\mathcal{H}_p = \sum_{q,\alpha} \hbar\Omega_l \left( b_{q\alpha}^\dagger b_{q\alpha} + \frac{1}{2} \right). \quad (1.48)$$

Para explicitar a nova forma do Hamiltoniano de interação, substituímos as devidas equações (1.47) e (1.36) no terceiro termo da função em (1.46), resultando em

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{q,\alpha} \hbar D_q (a_{-q\alpha} - a_{q\alpha}^\dagger) (b_{q\alpha}^\dagger + b_{-q\alpha}), \quad (1.49)$$

onde

$$D_q = -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{\Omega_l \omega_q (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}}}. \quad (1.50)$$

Na equação (1.49) os operadores que atuam sobre os fótons foram escritos em termos do vetor de onda  $\mathbf{q}$ . Isso explicita que, caso os fótons que estejam situados fora da primeira zona de Brillouin, eles não interagem com os fônons. Os somatórios nas equações (1.48) e (1.49) varrem  $N$  valores para o vetor de onda, como também as duas possibilidades para o versor de polarização. O Hamiltoniano total, escrito em termos dos operadores de criação e aniquilação, para o sistema de fótons e fônons será formado pelas equações (1.37), (1.48) e (1.49):

$$\mathcal{H} = \sum_{q\alpha} \hbar\omega_k \left( a_{q\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + \frac{1}{2} \right) + \hbar\Omega_l \left( b_{q\alpha}^\dagger b_{q\alpha} + \frac{1}{2} \right) + \hbar D_q (a_{-q\alpha} - a_{q\alpha}^\dagger) (b_{q\alpha}^\dagger + b_{-q\alpha}), \quad (1.51)$$

que pode, também, ser reescrito levando em conta os dois sentidos distintos para o vetor

**q.**

Para diagonalizar o operador Hamiltoniano (1.51) é necessário efetuar uma transformação canônica para um novo operador bosônico definido pela forma

$$\beta_\rho = u_{\rho 1} a_q + u_{\rho 2} b_q - v_{\rho 1} a_{-q}^\dagger - v_{\rho 2} b_{-q}^\dagger. \quad (1.52)$$

Aqui,  $\rho = 1, 2$  e os novos operadores obedecem a relação de comutação  $[\beta_\rho, \beta_{\rho'}^\dagger] = \delta_{\rho, \rho'}$ . Os termos  $u_{\rho i}$  e  $v_{\rho i}$  são funções de  $\mathbf{q}$ , escolhidas arbitrariamente de maneira a levar o Hamiltoniano (1.51) até a forma

$$\mathcal{H} = \sum_{q\alpha\rho} \hbar\omega_\rho(\mathbf{q}) \beta_\rho^\dagger \beta_\rho + E_0. \quad (1.53)$$

Os novos operadores, denominados  $\beta_\rho$ , criam ou destroem um polariton, de energia  $\hbar\omega_\rho(\mathbf{q})$ , que representa as excitações elementares do cristal discutidas no início desta seção.

### Função Dielétrica

Para determinar a energia dos polaritons, ou seja, determinar a frequência  $\omega_\rho(\mathbf{q})$ , é necessário calcular o comutador  $[\beta_\rho, \mathcal{H}]$ , tarefa que pode ser realizada de duas maneiras distintas: a primeira utilizando diretamente a equação (1.53); a segunda utilizando explicitamente os valores presentes nas expressões (1.51) e (1.52). Esse procedimento tem como propósito determinar um sistema de equações, que, após as devidas manipulações, nos leva à forma

$$\begin{aligned} (\omega_\rho - \omega_q)(\omega_\rho + \Omega_l)u_{\rho 1} - 2\Omega_l D_q u_{\rho 2} &= 0 \\ 2\omega_q D_q u_{\rho 1} + (\omega_\rho + \omega_q)(\omega_\rho - \Omega_l)u_{\rho 2} &= 0. \end{aligned} \quad (1.54)$$

A solução do sistema de equações (1.54) é

$$\omega^4 - \omega^2 \left[ \Omega_l^2 + \frac{c^2 \mathbf{q}^2}{\varepsilon_\infty} \right] + \frac{\Omega_l^2 c^2 \mathbf{q}^2}{\varepsilon_\infty} = 0. \quad (1.55)$$

Essa equação define a relação de dispersão para os dois ramos de vibração dessas excitações elementares, bastando reescrevê-la como:

$$\omega_\mu^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\varepsilon_\infty} \left( \Omega_t^2 \varepsilon_0 + c^2 \mathbf{q}^2 \pm \sqrt{(\varepsilon_0 \Omega_t^2 + c^2 \mathbf{q}^2)^2 - 4\Omega_t^2 c^2 \mathbf{q}^2 \varepsilon_\infty} \right). \quad (1.56)$$

A equação (1.55) pode, também, ser solucionada para a grandeza  $c^2 \mathbf{q}^2$ , em função da frequência  $\omega$ . Fazendo isso, temos:

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \frac{\Omega_t^2 - \omega^2}{\Omega_t^2 - \omega^2}. \quad (1.57)$$

Ou seja, essa equação permite escrever a função dielétrica para o cristal, pois é sabido que  $\varepsilon(\omega) \equiv c^2 \mathbf{q}^2 / \omega^2$ . Essa função tem como papel caracterizar a resposta do cristal frente ao estímulo de um campo externo. Assim, pode-se estimar o decrescimento da amplitude de uma onda plana de frequência  $\omega$  que se propaga pelo cristal. A equação (1.57) pode ainda ser reescrita como:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \Omega_t^2}{\Omega_t^2 - \omega^2} + \varepsilon_\infty. \quad (1.58)$$

Essa é a equação para a função dielétrica da rede cristalina e dá conta das vibrações referentes aos fônons do material.

## Absorção

Ao determinar a função dielétrica de um meio, o estamos caracterizando em seu comportamento frente a interação com um estímulo externo (em nosso caso, a radiação infravermelha). Neste processo de interação, podemos nos ater ao comportamento dos fótons do campo externo e aos fônons da rede; mais especificamente, tratando o fenômeno de absorção dos fótons pelos fônons.

Para dar início a este tratamento, podemos reescrever o termo do operador Hamiltoniano, que dá a interação entre o campo eletromagnético e a rede, presente na equação (1.46):

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{4\pi cV}{\varepsilon_\infty} \sum_n \mathbf{B}(n) \cdot \mathbf{P}_n = - \sum_n \mathbf{d}_n^{(\alpha)} \cdot \mathbf{E}(n). \quad (1.59)$$

Essa reescrita foi feita dentro da aproximação dipolar, onde o índice  $n$  representa a  $n$ -ésima célula elementar. Os termos  $\mathbf{E}(n)$  e  $\mathbf{d}_n^{(\alpha)}$  representam, respectivamente, o operador campo

elétrico e o operador momento de dipolo elétrico, definido por  $\mathbf{d}_n^{(\alpha)} = \epsilon \mathbf{u}_{i\alpha}$  ( $\epsilon$  representa a carga elétrica e  $\mathbf{u}_{i\alpha}$  o operador vetor deslocamento definido pela equação (1.29)). O operador campo elétrico é deduzido a partir do operador potencial vetor, equação (1.36):

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{n}) = i \sum_{q,\rho} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_q}{V\epsilon_\infty}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}} \{a_{q,\rho} - a_{-q,\rho}^\dagger\}. \quad (1.60)$$

Finalmente, o termo de interação do Hamiltoniano, equação (1.59), pode ser escrito em função dos operadores de criação e aniquilação:

$$\mathcal{H}_{int} = i \sum_{q,\rho} \sqrt{\frac{\pi\hbar^2\omega_q}{\epsilon_\infty\Omega_\alpha}} [\mathbf{e}_\rho(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{q})] (b_{q,\alpha}^\dagger + b_{-q,\alpha}) (a_{q,\rho} + a_{-q,\rho}^\dagger), \quad (1.61)$$

na qual foi utilizada a substituição  $\mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{q}) = \frac{\epsilon}{\sqrt{m}} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q})$  (os  $\mathbf{e}_\alpha$  representam os versores de polarização do campo de polarização, assim como os  $\mathbf{e}_\rho$ , os versores de polarização do campo eletromagnético). Dentre as possíveis combinações que resultam da multiplicação entre os operadores criação e aniquilação para fótons e fônons na expressão acima, estamos interessados no termo que expressa a destruição de fótons e criação de fônons,  $b_{q,\alpha}^\dagger a_{q,\rho}$  – este é o termo que está diretamente relacionado com o fenômeno de absorção. As restrições para que ocorra esse processo são: os vetores de onda do fóton e fônons devem coincidir; os vetores  $\mathbf{e}_\rho$  não devem ser perpendiculares a  $\mathbf{d}^\alpha$ ; deve ser verificada a conservação de energia.

Tomando uma primeira aproximação da teoria de perturbação dependente do tempo, podemos calcular a probabilidade de transição para a absorção de fótons pela rede, dando origem a fônons. Para tal, os estados devem ser especificados através do número de fótons e fônons no sistema:  $|n_{q\rho}, \nu_{q\alpha}\rangle$ . Portanto, a partir da lei de ouro de Fermi, escrevemos

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (1.62)$$

Aqui,  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  representam os estados inicial e final para o sistema. O somatório deve ser estendido sobre todas as possibilidades de estados finais.

Através da expressão (1.62) é possível determinar a perda de potência do campo eletromagnético: basta mensurar a quantidade de fótons com determinada energia sofrendo uma transição (absorção):  $\frac{dw}{dt} \hbar\omega$ . Essa mesma informação pode ser obtida se for avaliada a taxa temporal para a diminuição na intensidade do campo eletromagnético, Cardona [18]:

$$-\frac{dI}{dt} = -\frac{dI}{dx} \frac{dx}{dt} = \alpha I \frac{c}{n}, \quad (1.63)$$

onde  $\alpha$  representa o coeficiente de absorção,  $n$  o índice de refração no meio e  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Relacionando a perda de potência com a equação (1.63), lembrando que a intensidade do campo pode ser dada por  $I = \hbar\omega$ , podemos chegar a uma expressão para a absorção:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi n}{\hbar c} \sum_f |\langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (1.64)$$

No tópico anterior, foi discutida a importância de se conhecer a função dielétrica do sistema, motivo pelo qual ela foi deduzida na equação (1.58), escrita em termos de constantes que possuem fácil acesso experimental. Neste ponto, podemos novamente deduzir uma expressão para a função dielétrica, só que dessa vez utilizando uma escrita da mecânica quântica. Essa dedução pode ser efetuada a partir da equação (1.64), pois é sabido que as constantes ópticas (índice de refração e coeficiente de extinção) estão diretamente relacionadas com as partes real,  $\varepsilon'$ , e imaginária,  $\varepsilon''$  da função dielétrica. Sendo mais específico, podemos tomar a relação  $\alpha = \frac{\omega}{nc} \varepsilon''$ , Reitz [19], e assim escrever a parte imaginária da função dielétrica como:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi n^2}{\hbar \omega} \sum_f |\langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (1.65)$$

A parte real da função dielétrica pode ser deduzida a partir da equação (1.65), utilizando as relações de Kramers-Kronig<sup>5</sup>.

### 1.3 Modelos para a Dinâmica da Rede

A construção teórica desenvolvida nas seções 1.1 e 1.2 assumiu, primeiro, redes lineares e depois uma rede cristalina possuindo apenas um átomo por célula unitária. Além disso, os átomos foram assumidos como não deformáveis e a interação entre os núcleos ocorria apenas entre os primeiros vizinhos. Essas hipóteses foram úteis até o momento

<sup>5</sup>As relações de Kramers-Kronig montam uma conexão entre as partes real e imaginária de funções analíticas, em nosso caso específico, entre as componentes real e imaginária da função resposta do material frente a ação de um campo eletromagnético externo pouco intenso, Klingshirn [15], Cardona [18], Reitz [19]. Tais relações podem ser escritas como  $\varepsilon' - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$ ;  $\varepsilon'' = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$ , onde  $\mathcal{P}$  representa o valor principal da integral.

para que a construção dos conceitos ocorresse de maneira mais clara. Por este motivo, essa seção será construída com o propósito de ampliar essa visão, assumindo uma rede finita com uma quantidade  $J$  de átomos por célula unitária. Esse constitui o modelo de Born-von Karman (Born [20], Salles Filho [21]), já introduzido na seção 1.1.2. Além disso, serão discutidos outros modelos para a dinâmica de rede, os quais inserem modificações na construção da matriz dinâmica do sistema, como o modelo de íon rígido, (Kellermann [22], Traylor [2]) e o modelo de camadas, (Cochran [24], Woods [30], Traylor [2]).

### 1.3.1 Rede Finita com mais de um Átomo por Célula Unitária

Assumindo a existência de uma quantidade de  $J$  átomos por célula unitária, podemos utilizar os resultados deduzidos e discutidos na seção 1.1.2 e fazer uma generalização destes para o caso de  $J$  átomos. Uma vez que estamos tratando de uma rede finita, haverá efeitos de bordas nas fronteiras da rede. Para evitar esses problemas, são estabelecidas condições periódicas de contorno para a rede. Essas são as condições de fronteira de Born-von Karman, que impõem  $u(\mathbf{R}_i) = u(\mathbf{R}_i + m_1\mathbf{L}_1 + m_2\mathbf{L}_2 + m_3\mathbf{L}_3)$ , na qual os  $m_i$  são números inteiros e os  $\mathbf{L}_j = N_j\mathbf{a}_j$  representam as dimensões do cristal.

As energias cinética e potencial, antes representadas pelas equações (1.14) e (1.17), passam a ser escritas como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\nu=1}^J m_{\nu} \dot{u}_{i\alpha\nu}^2, \quad (1.66)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \sum_{\nu,\mu=1}^J A_{i\alpha,j\beta}(\nu\mu) u_{i\alpha\nu} u_{j\beta\mu}. \quad (1.67)$$

Nessas equações, os índices  $\nu$  e  $\mu$  representam os diferentes átomos numa determinada célula. Portanto,  $m_{\nu}$  deve representar a massa do  $\nu$ -ésimo átomo, enquanto que  $u_{i\alpha\nu}$  o deslocamento do  $\nu$ -ésimo átomo, na direção  $\alpha$ , localizado na  $i$ -ésima célula unitária. O parâmetro de acoplamento é definido de maneira similar àquela presente na equação (1.16). A matriz  $A_{i\alpha,j\beta}(\nu\mu)$  é real e simétrica, cuja dimensão deve ser  $3JN \times 3JN$ .

Partindo da expressão para o potencial, equação (2.24), podem ser deduzidas  $3JN$  equações de movimento, acopladas, que terão a forma

$$m_{\nu} \ddot{u}_{i\alpha\nu} = - \sum_{j\beta\mu} A_{i\alpha,j\beta}(\nu\mu) u_{j\beta\mu}. \quad (1.68)$$

Buscando uma solução que possa desacoplar essas equações, propõem-se que os deslocamentos sejam escritos como

$$\mathbf{u}_{i\alpha\nu} = \frac{1}{\sqrt{m_\nu}} \phi_{\mathbf{q}}^\nu e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i)}, \quad (1.69)$$

levando-nos a uma equação de autovalor do tipo

$$\sum_{\beta\mu} G_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) \phi_\beta^\mu = \omega^2 \phi_\alpha^\nu. \quad (1.70)$$

Nessa equação, o operador linear  $G_{\alpha\beta}^{\nu\mu}$  é denominado como a matriz dinâmica do sistema, e representado por

$$G_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_\nu m_\mu}} \sum_j A_{i\alpha,j\beta}(\nu\mu) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (1.71)$$

Para determinar os autovalores  $\omega^2$ , que são positivos, reais e em número de  $3J$  para cada  $\mathbf{q}$ , precisamos resolver o problema da autovalor da equação (2.27), que implica resolver a seguinte equação secular:

$$\left| \sum_{\beta\mu} G_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu\mu} \right| = 0. \quad (1.72)$$

### 1.3.2 Modelo Íon Rígido

Neste modelo os íons são assumidos como esféricos e rígidos (não polarizáveis ou deformáveis), ou seja, cargas pontuais. As demais hipóteses que constroem esse modelo partem do princípio que a construção da matriz dinâmica, presente na equação (2.27), possui diversas contribuições que podem ser expressas de maneira aditiva. Nesse caso específico, serão consideradas as interações eletrostáticas (Coulombiana), que dão conta das interações de longo alcance entre os íons, como também as interações repulsivas, de curto alcance. Sendo assim, a matriz dinâmica passa a ser escrita como:

$$G_{\alpha\beta}^{\nu\mu} = R_{\alpha\beta}^{\nu\mu} + C_{\alpha\beta}^{\nu\mu}, \quad (1.73)$$

em que  $R_{\alpha\beta}^{\nu\mu}$  representa o termo repulsivo e  $C_{\alpha\beta}^{\nu\mu}$  o termo Coulombiano. Isso permite rees-

crever a equação de autovalor (2.27) (Traylor [2]) como:

$$M\omega_q^2 U = (R + ZCZ) U, \quad (1.74)$$

na qual  $M$  deve representar a matriz diagonal das massas atômicas,  $\omega_q^2$  a matriz diagonal das frequências angulares das vibrações iônicas,  $U$  representa a matriz dos deslocamentos dos íons,  $R$  a matriz contendo as informações sobre as interações de curto alcance (íon-íon),  $Z$  a matriz diagonal das cargas iônicas e  $C$  a matriz dos coeficientes de Coulomb (interações íon-dipolo).

Kellermann [22] comenta que as séries que expressam a matriz dinâmica, (2.28), não são absolutamente convergentes e, por esse motivo, é necessário transformá-las de maneira que continuem obedecendo às condições físicas, mas convirjam mais rapidamente. Para dar conta desse procedimento, tomaremos um cristal iônico, cuja rede pode ser considerada composta por dipolos elétricos, e será utilizada a transformação de Edwald (Kellermann [22], Born [20]). Com isso, a parte Coulombiana da matriz dinâmica passa a ser escrita como:

$$C_{\alpha\beta}^{\nu\mu} = e_\nu e_\mu \lim_{r \rightarrow R_{\mu\nu}^i} \sum \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{|r(i) - r|} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)} \quad \text{para } \nu \neq \mu \quad (1.75)$$

$$C_{\alpha\beta}^{\nu\mu} = e_\nu^2 \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \sum \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{|r(i) - r|} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)} - \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{|r|} \right]. \quad (1.76)$$

Aqui,  $r(i)$  representa a localização de um dipolo numa célula unitária  $i$ , temos o termo  $R_{\mu\nu}^i = R_\nu - R_\mu$  para uma determinada célula  $i$ .

Como comentado anteriormente, existem, também, as contribuições devido às interações repulsivas na rede cristalina (que impedem o colapso desta), além das interações de Van der Waals. Essas forças são de curto alcance e é necessário considerar apenas as interações entre os primeiros vizinhos. Assumindo que essas contribuam para o potencial  $V$ , podemos escrever a parte repulsiva da matriz dinâmica como:

$$R_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) = \sum_j A_{i\alpha,j\beta}(\nu\mu) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (1.77)$$

### 1.3.3 Modelo de Casca

A polarização num cristal iônico é influenciada por dois fatores distintos: o primeiro

deles é a influência de um campo elétrico externo; o segundo deve-se à distorção da própria rede, que ocorre pela ação de forças de curto alcance agindo entre os núcleos e as camadas eletrônicas externas, mostrando que as vibrações da rede devem induzir um campo no cristal. A inovação alcançada pela proposta do modelo de Casca (Shell Model) é a contabilização dessa polarizabilidade dos átomos.

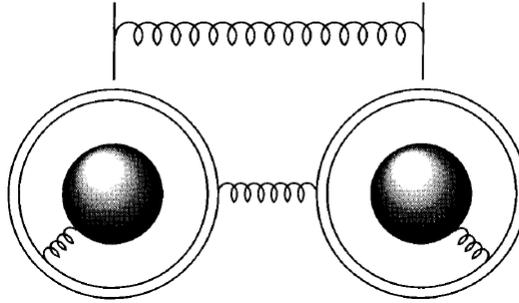


Figura 1.7: Esquema do modelo de casca e suas interações: íon-íon, íon-casca, casca-casca. Figura retirada de Dove [23]

Para construir o modelo de casca, o modelo de Born-von Karman é ligeiramente modificado, assumindo as hipóteses de que o potencial depende não apenas do deslocamento dos íons (formados pelos núcleos mais os elétrons mais internos), mas também dos deslocamentos das camadas eletrônicas de valência (assumidas como uma casca esférica de carga negativa). Dessa maneira, abre-se a possibilidade para as interações ocorrerem não apenas entre íons, como entre íons e cascas eletrônicas, além das interações entre camadas eletrônicas (figura 1.7). Para manter a aproximação adiabática, a massa das cascas eletrônicas será tomada igual a zero. As ligações diretas são contabilizadas possuindo as constantes de força tão gerais quanto permitido pela simetria do cristal. Essas ligações serão referidas como constantes de força de ligação (dependem das constantes de força entre os primeiros vizinhos), sendo, assim, distinguidas das constantes de força eletrostática (coeficientes de Coulomb – que depende da interação eletrostática entre entes do cristal e não são de curto alcance), Cochran [24]. A interação entre o núcleo e casca eletrônica de um mesmo átomo será descrita por uma constante de força isotrópica  $k_\nu$ . Dessa maneira, podemos escrever a matriz dinâmica como:

$$G_{\alpha\beta}^{\nu\mu} = B_{\alpha\beta}^{\nu\mu} + C_{\alpha\beta}^{\nu\mu}, \quad (1.78)$$

na qual os termos  $B_{\alpha\beta}^{\nu\mu}$  e  $C_{\alpha\beta}^{\nu\mu}$  são identificados, respectivamente, como os coeficientes de ligação e os coeficientes de Coulomb.

Traylor [2]<sup>6</sup> propõe uma escrita mais geral para a equação de autovalor (2.27). Assim, temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} M\omega^2 U &= (R + Z^{-1}CZ)U + (T + Z^{-1}CY)W \\ 0 &= (T^\dagger + Y^{-1}CZ)U + (\zeta + Y^{-1}CY)W. \end{aligned} \quad (1.79)$$

Aqui,  $M$  representa a matriz diagonal das massas atômicas;  $\omega^2$  a matriz diagonal dos quadrados das frequências angulares;  $Z$  é a matriz diagonal das cargas iônicas;  $Y$  é a matriz diagonal das cargas das cascas eletrônicas;  $U$  a matriz que dá os deslocamentos vetoriais dos íons;  $R$  descreve as interações de curto alcance;  $C$  é a matriz dos coeficientes de Coulomb;  $T$  descreve a interação de um íon com a casca eletrônica do vizinho e  $W$  é a matriz dos vetores coluna definidos de tal maneira que o produto  $YW$  dê o momento de dipolo dos íons. Por fim, devemos, também, especificar o papel da matriz  $\zeta$ , que é definida como

$$\zeta_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) = S_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) + \delta_{\nu\mu} \{k_\nu \delta_{\alpha\beta} + T_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}=\mathbf{0}) - S_{\alpha\beta}^{\nu\mu}(\mathbf{q}=\mathbf{0}) + [YC(\mathbf{q}=\mathbf{0})Z]_{\alpha\beta}^{\nu\nu}\}. \quad (1.80)$$

Ela está relacionada com as interações entre as cascas, pois a matriz  $S$  descreve justamente essas interações:  $k_\nu$  é a constante de força entre o núcleo e a casca de um mesmo íon  $\nu$ , e o termo  $[YC(\mathbf{q}=\mathbf{0})Z]_{\alpha\beta}^{\nu\nu}$  é o auto termo Coulombiano da matriz  $YCZ$ .

## 1.4 Vibrações no $\text{TiO}_2$ e $\text{SnO}_2$

Nesta seção, se aplicará o estudo da vibração da rede cristalina aos óxidos específicos estudados neste trabalho. Esses modos vibracionais são amplamente estudados no âmbito dos grupos de simetria cristalográficos; no entanto, nem todos os modos vibracionais de um cristal poderão ser acessados pelo tipo de medidas realizadas neste estudo (espectroscopia por radiação infravermelha). Por outro lado, tais modos poderão ser detectados através de medidas de espectroscopia Raman. A conclusão é que existem modos vibracionais que podem ser ativos, ou na espectroscopia infravermelha, ou na espectroscopia

<sup>6</sup>Este autor, nesse trabalho específico, tratou de um cristal tetragonal.

Raman, como também por nenhuma dessas técnicas, sendo, portanto, denominados “mudos”.

A absorção de radiação infravermelha pela rede cristalina, que dá lugar aos fônons, foi discutida na seção 1.2.1, na qual foi explicitada a forma do termo de interação do Hamiltoniano, equações (1.59) e (1.61). Esse termo de interação surge do acoplamento entre o campo elétrico e o momento de dipolo elétrico do material, gerado pelo posicionamento dos íons na rede cristalina, mas também pelo deslocamento destes em relação às suas posições de equilíbrio. Ao calcular a probabilidade de transição de estados que possuam uma certa quantidade de fótons e nenhum fônons, para estados em que os fótons tenham sido absorvidos, promovendo a criação de fônons, equação (1.62), ficará explícita a sua proporcionalidade com o quadrado da matriz diagonal que representa o operador momento de dipolo elétrico,

$$\frac{dw}{dt} \propto |\langle f | \mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{q}) | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (1.81)$$

Dessa forma, os modos vibracionais da rede ativos no infravermelho serão aqueles relacionados a uma mudança no momento de dipolo.

A espectroscopia Raman, que tem como princípio o espalhamento dos fótons pela ação dos fônons, pode ser tratada de maneira similar àquela construída para a absorção da radiação infravermelha, seção 1.2.1. No entanto, quando a probabilidade de transição for calculada, ficará clara a sua proporcionalidade com o quadrado da matriz não-diagonal que representa o operador momento de dipolo. Este fato implica que não haverá apenas interações de primeira ordem entre o campo e o momento de dipolo – as interações de ordem superior passam a ser, também, relevantes. Ou seja, os modos vibracionais que originam tal interação estão relacionados a uma mudança na polarizabilidade da rede cristalina. Se for observada a forma da magnitude do momento de dipolo induzido na rede, temos

$$|\mathbf{P}| = \alpha |\mathbf{E}|. \quad (1.82)$$

Portanto, o elemento tensorial  $\alpha$  é a polarizabilidade.

### 1.4.1 TiO<sub>2</sub>

As amostras de TiO<sub>2</sub> (e TiO<sub>2</sub>:Ag) utilizadas nesse estudo foram preparadas pelo mé-

todo sol-gel e cristalizadas na forma anatásio (cedidas pela professora Nelcy D. S. Mohallem – Laboratório de Materiais Nanoestruturados, UFMG). A célula unitária da forma anatásio, mostrada na figura 1.8, possui simetria tetragonal e contém seis átomos por célula unitária – suas dimensões são dadas por um comprimento de base  $a = 3,7845 \text{ \AA}$  e altura  $c = 9,5143 \text{ \AA}$ .

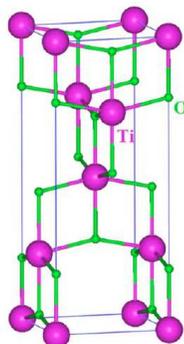


Figura 1.8: Célula unitária do  $\text{TiO}_2$  anatásio.

O grupo de simetria pontual no qual o  $\text{TiO}_2$  está inserido é o  $D_{4h}$ . Assim, podem ser utilizadas as representações de grupo para definir seus dezoito modos de vibração, dentre os quais três são acústicos, enquanto que quinze são ópticos. Através das representações irredutíveis, se pode chegar a seus quinze modos ópticos (Gonzales [12]):  $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$ . Desses, apenas três modos são ativos no infravermelho: o modo  $A_{2u}$  e os dois modos  $E_u$  (uma representação desses modos pode ser encontrada na figura 1.9).

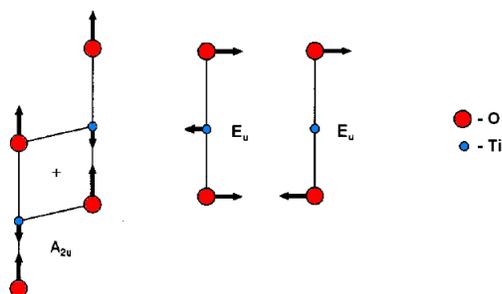


Figura 1.9: Modos de vibração ativos no IR para o  $\text{TiO}_2$ . Figura adaptada de Gonzales [12]

Os modos vibracionais da rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  anatásio foram determinados experimentalmente por Gonzales [12], que analisou cristais simples no formato de um octaedro, cujos lados apresentavam, no máximo, 5 mm de comprimento. Os modos foram medidos através do uso de um espectrômetro FTIR, que possibilitou cobrir a região espectral de 50

a  $5000 \text{ cm}^{-1}$  (o que equivale ao intervalo de 2 a  $200 \mu\text{m}$ ) – os resultados estão expostos na tabela 1.1.

Tabela 1.1: *Modos vibracionais do  $\text{TiO}_2$ , Gonzales [12].*

Modos	Frequência		$\gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
	$\text{(cm}^{-1}\text{)}$	$\text{(\mu m)}$	
TO ( $A_{2u}$ )	367	27,2	68
LO ( $A_{2u}$ )	755	13,2	79
TO ( $E_u$ )	262	38,2	36
LO ( $E_u$ )	366	27,3	4,1
TO ( $E_u$ )	435	22,9	32
LO ( $E_u$ )	876	11,4	33

## 1.4.2 $\text{SnO}_2$

O  $\text{SnO}_2$  cristaliza na forma rutilo, com seis átomos por célula unitária, figura 1.10. Ele também possui simetria tetragonal, inserido no grupo pontual  $D_{4h}$  e no grupo espacial  $P4_2/mnm$ . As dimensões da célula unitária possuem  $a = 4,74 \text{ \AA}$  para o comprimento da base e  $c = 3,19 \text{ \AA}$  de altura. As posições atômicas são determinadas pela razão  $c/a$ , além do parâmetro interno  $u = 0,307 \text{ nm}$ . Os íons  $\text{Sn}^{4+}$  estão localizados em  $(0\ 0\ 0)$  e  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ , e cada um desses é rodeado por um octaedro distorcido de íons  $\text{O}^{2-}$ ; a localização dos íons  $\text{O}^{2-}$  é dada pelas posições  $\pm(u\ u\ 0)$  e  $\pm(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$  (Robertson [25]).

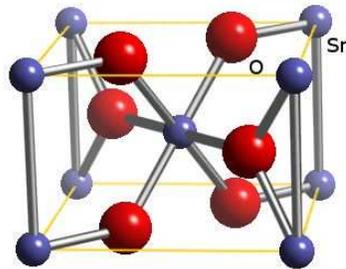


Figura 1.10: *Célula unitária do  $\text{SnO}_2$ .*

As simetrias dos modos ópticos  $\text{SnO}_2$ , no centro da zona de Brillouin, são representados por (Katiyar [1]):  $1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$ . Da mesma maneira que ocorre para o  $\text{TiO}_2$ , apenas quatro modos são ativos no infravermelho: o modo  $A_{2u}$  e os três modos  $E_u$ . Desses, os modos que se apresentam mais intensos são aqueles

para os quais os íons de estanho  $\text{Sn}^{4+}$ , carregados positivamente, movem-se em direções opostas em relação aos íons de oxigênio  $\text{O}^{2-}$ , carregados negativamente.

Tabela 1.2: *Modos vibracionais do  $\text{SnO}_2$  ativos por espectroscopia infravermelha (Katiyar [1]).*

Modos	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )		Frequência ( $\mu\text{m}$ )		$4\pi\text{P}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	TO	LO	TO	LO		
$E_u$	244	276	40,9	36,2	4,6	0,025
$E_u$	293	366	34,1	27,3	2,6	0,032
$E_u$	618	770	16,2	12,9	2,1	0,05
$A_{2u}$	477	705	20,9	14,2	5,4	0,029

Os modos de vibração para cristais simples de  $\text{SnO}_2$  foram determinados experimentalmente por Katiyar [1], que realizou medidas através das técnicas de espectroscopia infravermelha de absorção e de reflexão (FTIR), como também a espectroscopia Raman, cobrindo, assim, diferentes regiões espectrais no infravermelho médio e distante. Além das referidas medidas, o autor também realizou cálculos teóricos para a determinação dos modos vibracionais utilizando o modelo do Íon Rígido. Os resultados experimentais obtidos por Katiyar [1], para os modos ativos no infravermelho, estão compilados na tabela 1.2, na qual estão inseridas informações sobre as frequências de vibração dos referidos modos, transversais ou longitudinais ópticos, além da constante de amortecimento e de um fator de polarização induzida ( $4\pi\text{P}$ ).

Tabela 1.3: *Resumo das características das amostras.*

	$\text{SnO}_2:\text{F}$	$\text{TiO}_2$
Espessura	500 nm	80 nm
Método deposição	spray de pirólise	sol-gel
Simetria	tetragonal	tetragonal
Dimensões	$a = 4,74 \text{ \AA}$	$a = 3,7845 \text{ \AA}$
	$c = 3,19 \text{ \AA}$	$c = 9,5143 \text{ \AA}$
<i>gap</i>	3,6 eV	3,2 eV

### 1.4.3 Substrato de Vidro

Estima-se que o substrato sobre o qual as amostras, estudadas aqui, tenham sido depositadas tenha sido o vidro BK7 (vidro Crown de borossilicato), que é um vidro óptico para fins científicos. A classificação em vidro óptico é utilizada para materiais que possuam valores precisos e específicos para o índice de refração e dispersão, definidos a partir

da linha espectral  $D_3$ , ou seja, 587,6 nm, correspondendo à linha amarela do He. Esse tipo de vidro é composto por 69,13% de  $\text{SiO}_2$ , 10,75% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3,07% de  $\text{BaO}$ , 10,40% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6,29% de  $\text{K}_2\text{O}$  e 0,36% de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , [26]. O índice dos componentes  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  significa que o vidro é resistente ao choque térmico, apresentando baixo coeficiente de expansão térmica. O  $\text{SiO}_2$  é não-reagente a ácidos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) e metais, a temperaturas ordinárias ou elevadas, mas é atacado por flúor, HF aquoso e carbonatos fundidos, Shackelford [27].

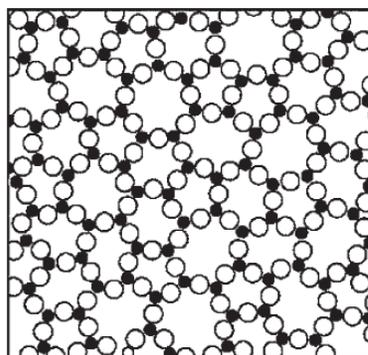


Figura 1.11: *Esquema 2-dimensional para a estrutura não cristalina da sílica.*

A sílica pode se apresentar em sua forma cristalina, composta por um arranjo ordenado de tetraedros do ânion  $\text{SiO}_4$ . Por outro lado, a sílica vítrea, que também apresenta uma base tetraédrica de  $\text{SiO}_4$ , possui alto grau de desordem. Os seus parâmetros estruturais não são bem definidos e, assim, seu ângulo de ligação O-Si-O, entre tetraedros adjacentes, pode variar entre  $120^\circ$  e  $180^\circ$ ; o ângulo rotacional entre tais tetraedros é completamente aleatório.

Whalley [28] comenta que as fases vítreas da matéria podem absorver e espalhar inelasticamente a luz e, no caso de comprimentos de onda maiores que  $100 \mu\text{m}$ , esse fenômeno de absorção e espalhamento pode ocorrer de forma ainda mais intensa que para as fases cristalinas. Para explicar como ocorre essa interação entre os materiais vítreos e a radiação infravermelha, foi sugerido que a absorção dá-se devido a transições de um fônon, induzidas pela desordem. Quanto aos seus modos vibracionais, Melles Griot [29] indica a presença de um fônon localizado em torno de  $10,2 \mu\text{m}$ . A tabela 1.4 mostra os coeficientes de Sellmeier para o vidro BK7, na qual estão apresentados seus modos ressonantes, localizados nas regiões do ultravioleta e infravermelho.

Tabela 1.4: Valores das constantes de Sellmeier para o vidro BK7, valores retirados de Melles Griot [29].

$i$	$B_i$	$C_i (\mu\text{m}^2)$	modo ressonante ( $\mu\text{m}$ )
1	1,03961212	$6,00069867 \times 10^{-3}$	0,077
2	0,231792344	$2,00179144 \times 10^{-3}$	0,045
3	1.01046945	$1,03560653 \times 10^2$	10,2

## 1.5 Constantes Ópticas

Além de discutir as nuances da dinâmica da rede cristalina, não podemos deixar de falar um pouco acerca das constantes ópticas (índice de refração e coeficiente de extinção); afinal, nos procedimentos experimentais se tem acesso a medidas de transmissão e, majoritariamente, reflexão. Com isso, essa seção deve guiar parte da interpretação dos resultados obtidos.

Para estudar o comportamento da propagação das ondas eletromagnéticas na matéria (meio infinito), o que posteriormente nos permitirá definir suas constantes ópticas, nada melhor que tomar como ponto de partida as equações de Maxwell escritas para um meio homogêneo, isotrópico, linear e não magnético, que não contenha cargas em excesso, mas que possua correntes:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= 0 & (1.83) \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\partial \mathbf{B} / \partial t \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \partial \mathbf{D} / \partial t + \mathbf{j}.\end{aligned}$$

Nessas equações, identificamos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  como sendo os respectivos vetores: campo elétrico e indução magnética, enquanto que  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$  representam os vetores campo deslocamento elétrico e campo magnético. A partir dessas grandezas, e identificando  $\mathbf{j}$  como a densidade de corrente, podemos ainda estabelecer as seguintes equações constitutivas:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \\
\mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \\
\mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E},
\end{aligned} \tag{1.84}$$

onde  $\epsilon_0$  e  $\mu_0$  representam a permissividade elétrica e permeabilidade magnética do vácuo, enquanto que  $\epsilon$  é a função dielétrica. Quanto a  $\sigma$ , esta representa a condutividade elétrica (caso o meio não fosse isotrópico,  $\sigma$  não seria apenas um escalar, mas um tensor).

Uma vez que os campos podem ser assumidos possuindo a forma de uma onda plana, escreveremos sua dependência espacial e temporal como  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$ , em que  $\omega$  representa a frequência angular de oscilação campo e  $\mathbf{k}$  representa o vetor de onda. Por esse motivo, as operações de derivação espacial ou temporal presentes nas equações (1.83) serão representadas por  $\nabla \equiv i\mathbf{k}$  e  $\partial_t \equiv -i\omega$ . Utilizando essa escrita para os operadores, como também as equações constitutivas (1.84), reescrevemos as equações (1.83) como:

$$\begin{aligned}
\epsilon(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) &= 0 \\
\mathbf{k} \cdot \mathbf{B} &= 0 \\
\mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \omega \mathbf{B} \\
\mathbf{k} \times \mathbf{B} &= -\frac{\omega}{c^2} \left( \epsilon + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) \mathbf{E}.
\end{aligned} \tag{1.85}$$

As duas primeiras equações confirmam o fato de estarmos tratando de um campo transversal, em que os campos elétrico e indução magnética são perpendiculares à direção de propagação  $\mathbf{k}$ . Quanto às demais equações, podemos tomar o produto vetorial de  $\mathbf{k}$  pela terceira delas e substituir o resultado na quarta, o que nos leva a

$$\hat{\mathbf{k}}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left( \epsilon + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right). \tag{1.86}$$

Essa é a relação de dispersão transversal para a onda eletromagnética no material. A grandeza entre parênteses é interpretada como a função dielétrica, que é claramente uma grandeza complexa. Sendo assim, o vetor de onda também será tomado como uma gran-

deza complexa (indicada pelo sinal circunflexo acima da grandeza), a fim de manter a consistência da equação. A escrita da função dielétrica e do vetor de onda serão tais que

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon + i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (1.87)$$

$$\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}' + i\mathbf{k}'' = (k' + ik'')\mathbf{u}. \quad (1.88)$$

Aqui,  $\mathbf{u}$  é o vetor unitário que aponta na direção de propagação da onda. Assume-se que as partes real e imaginária do vetor de onda ( $\mathbf{k}'$  e  $\mathbf{k}''$ ) apontam na mesma direção. As variáveis  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  representam as partes real e imaginária da função dielétrica.

Outra relação a ser estabelecida aqui é

$$\hat{n}^2 = \hat{\varepsilon}, \quad (1.89)$$

deduzida a partir da própria definição do número de onda, com o auxílio da relação de dispersão. A equação (1.89) mostra que o índice de refração (razão entre as velocidades de propagação da luz no vácuo e no meio material em questão) também será uma grandeza complexa, escrito como  $\hat{n} = n + i\kappa$ , onde  $n$  e  $\kappa$  são o índice de refração (parte real) e o coeficiente de extinção, respectivamente. Essas são as constantes ópticas a que nos propomos investigar – elas estão relacionadas com a propagação da onda no material.

A relação entre as constantes ópticas, a função dielétrica e a condutividade pode ser deduzida a partir das equações (1.87) e (1.89), além de utilizar a escrita complexa para o índice de refração. Isso permite estabelecer relações entre as partes real e imaginária do vetor de onda e índice de refração, como também entre as partes real e imaginária da função dielétrica e do vetor de onda, como segue:

$$\begin{cases} k' = \frac{\omega}{c}n & ; & k'' = \frac{\omega}{c}\kappa \\ \varepsilon' = n^2 - \kappa^2 & ; & \varepsilon'' = 2n\kappa. \end{cases} \quad (1.90)$$

Por questões práticas, reescreveremos as constantes ópticas presentes no segundo par de equações como:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[ \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon' \right]} \quad (1.91)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left[ \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon' \right]}. \quad (1.92)$$

Tomando a escrita para uma onda plana utilizada no início desta seção e levando em conta a escrita explícita para o vetor de onda complexo (1.88), podemos reescrever essa solução para uma onda plana assumindo que ela esteja se propagando num material que apresente condutividade:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}. \quad (1.93)$$

Ou ainda, reescrevendo em termos da relação (1.87) e utilizando a notação  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{r} = \xi$ , temos

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\omega \kappa \xi / c} e^{-i(\omega t - \omega n \xi / c)}. \quad (1.94)$$

Nessa equação, fica claro que há uma atenuação na amplitude da onda, cuja constante é dada por  $\omega \kappa / c$ . Define-se, portanto, a profundidade de atenuação  $\delta = c / \kappa \omega$  como o recíproco da constante de atenuação. Essa representa a distância para a qual o campo diminui de  $e^{-1}$  a sua amplitude.

Tratando ainda da atenuação da intensidade da onda, podemos mensurá-lo a partir de um método alternativo, onde podemos tratar a constante de atenuação como um coeficiente de absorção  $\alpha$ , que é dado por

$$\alpha = \frac{1}{I} \frac{dI}{dz}, \quad (1.95)$$

em que  $I$  representa a intensidade do campo eletromagnético e  $z$  é a distância percorrida no meio. Caso a equação (1.94) seja integrada, temos a lei de Bourger-Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{\alpha z}. \quad (1.96)$$

Aqui,  $I_0$  representa a radiação que incide no meio, no ponto  $z = 0$ . Podemos, também, relacionar o coeficiente de absorção do meio com a parte imaginária da função dielétrica. Para isso, basta tomar a segunda equação na segunda linha de (1.90) e a escrita para a

---

constante de atenuação, que toma a seguinte forma:

$$\alpha(\omega) \equiv 2k'' = \frac{\omega}{nc} \varepsilon''(\omega). \quad (1.97)$$

## Capítulo 2

# Aparato e Metodologia Experimental

A espectroscopia tem como função estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, seja através de processos de emissão, absorção ou de espalhamento. Em nosso caso específico, teremos como produto final informação sobre a absorção do sistema, só que deduzido de maneira indireta a partir de medidas de transmissão e reflexão em filmes finos de óxidos.

No método experimental, foram utilizadas duas técnicas diferentes para o estudo dos materiais. A primeira delas foi a espectroscopia óptica, sendo empregado um espectrômetro montado na configuração Czerny-Turner. Com ele, fizemos medidas na região espectral do infravermelho (IR) em três regiões distintas: (1) 0,8 a 2,0  $\mu\text{m}$ ; (2) 2,0 a 5,0  $\mu\text{m}$ ; (3) 5,0 a 18,0  $\mu\text{m}$ . A escolha para o uso de três regiões distintas ocorreu em acórdância com os componentes ópticos, sensores e fontes de radiação que tínhamos à disposição. Na primeira faixa foram realizadas medidas de transmissão e reflexão, enquanto que, nas duas outras, apenas medidas de reflexão.

A segunda técnica utilizada foi a espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR), que permitiu medidas complementares àquelas realizadas por espectroscopia óptica, no intervalo espectral entre 2,5 e 16  $\mu\text{m}$ . Essas medidas utilizaram a técnica da reflexão interna total frustrada, nas quais se observa diretamente as bandas de absorção do material sob estudo.

Ao longo deste capítulo passaremos a descrever com maiores detalhes o funcionamento, características e propriedades de cada um dos componentes do espectrômetro óptico, a saber: monocromador, fontes de radiação IR e detectores. Quanto à apresentação do monocromador, seção 2.1.1, serão dadas informações sobre sua montagem, princípio de funcionamento, sua resolução e calibração. As fontes utilizadas foram uma lâmpada de filamento e um resistor aquecido, ajustados para o uso nas regiões espectrais (1) e (2)-

(3), respectivamente. Com a caracterização das fontes, foi possível, também, avaliar o fluxo do espectrômetro, seção 2.1.2; quanto aos detectores de radiação IR (PbS, PbSe e piroelétrico), a seção 2.1.3 traz uma discussão quanto ao seu princípio de funcionamento. Por fim, a seção 2.1.4 traz uma reflexão acerca das lentes utilizadas (Ge e BK7).

As medidas realizadas com o espectrômetro óptico foram efetuadas a baixas temperaturas. Isso foi possível graças ao acoplamento de um criostato de ciclo fechado de hélio gasoso ao espectrômetro, devidamente apresentado ao longo da seção 2.2. Com esse equipamento, foi possível atingir temperaturas mínimas em torno de 40K, na amostra. Este capítulo traz, ainda, na seção 2.3, uma apresentação da técnica de FTIR, como também a exposição do método de medidas, explicado passo a passo, além do método de análise dos resultados experimentais, baseados no uso de dois modelos distintos para a função dielétrica, como também no uso dos coeficientes de Fresnel (seção 2.5).

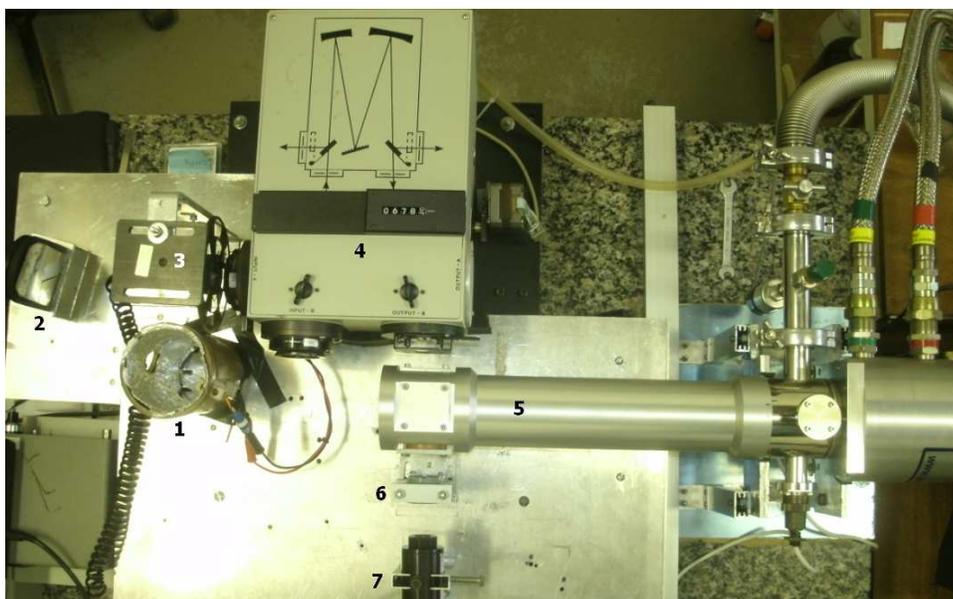


Figura 2.1: Vista superior do espectrômetro na configuração para realizar as medidas de transmissão. Legenda da figura: 1 - fonte de radiação IR; 2 - espelho esférico; 3 - chopper; 4 - monocromador; 5 - dedo frio do criostato; 6 - lente plano-convexa de Germânio (Ge); 7 - sensor PbSe.

## 2.1 Descrição do Espectrômetro

O espectrômetro é composto por fontes contínuas de radiação, um monocromador, sensores de infravermelho, moduladores de frequência e um criostato, além dos devidos

componentes de óptica. Uma fotografia de sua montagem está presente na figura 2.1, na qual se tem uma vista superior do equipamento, evidenciando o esquema básico de sua montagem. Como pode ser visto, a fonte de radiação está sendo focada na fenda de entrada lateral do monocromador através de um espelho esférico – a radiação é modulada por um “chopper”. Após passar pelo monocromador, a radiação incide sobre a amostra, que está localizada no interior do “dedo frio” de um criostato. Essa radiação é, então, coletada por uma lente (de vidro ou Ge, dependendo da configuração de montagem) e é focada sobre o sensor (PbS, PbSe, ou piroelétrico).

### 2.1.1 Monocromador

Este elemento tem como função efetuar a separação da radiação policromática, proveniente da fonte de radiação, em faixas de comprimento de onda, que ocorre, basicamente, devido ao uso das redes (ou grades) de difração. Essas são compostas por um substrato que possui uma coleção de sulcos igualmente espaçadas (da ordem do comprimento de onda em questão). Como o próprio nome infere, elas funcionam a partir do fenômeno da difração, fazendo interferir as diversas ondas difratadas por cada um dos sulcos. Haverá a formação de máximos de interferência construtiva, que irão depender tanto do comprimento de onda, quanto da inclinação da rede frente à onda incidente. Esses máximos serão tão mais estreitos quanto maior for o número de sulcos. Portanto, a rede permite a separação entre comprimentos de onda com certa resolução (a ser discutida adiante), que pode ser equacionada facilmente.

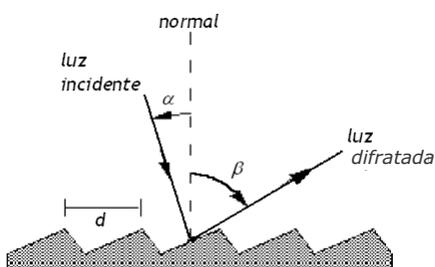


Figura 2.2: Esquema de funcionamento de uma rede de difração por reflexão. Imagem adaptada de Loewen [31].

A equação da rede de difração permite conhecer indiretamente o comprimento de onda que está sendo separado em função de suas características próprias, que são: os ângulos de incidência  $\alpha$  e de difração  $\beta$  da radiação sobre a rede, em relação a uma normal; e a

distância  $d$  entre cada sulco, conforme o esquema presente na figura 2.2. Escreve-se a equação como

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta), \quad (2.1)$$

na qual  $m$  representa a ordem de difração,  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ . As diferentes redes utilizadas neste trabalho, bem como o comprimento de onda favorecido por cada uma delas, além das faixas espectrais para as quais estas foram utilizadas, estão relacionadas na tabela 2.1.

O monocromador utilizado no trabalho é o Oriel 77200 com distância focal  $f = 250$  mm, que utiliza a configuração óptica Czerny-Turner, esquematizado na figura 2.3. Sua montagem utiliza dois espelhos esféricos. O primeiro, denominado colimador, tem o papel de colimar a radiação proveniente da fenda de entrada e incidí-la sobre a rede. O segundo espelho, o focalizador, tem o papel de focar a radiação difratada pela rede na fenda de saída. Esses espelhos possuem distância focal de 250 mm: o primeiro com 59 mm de largura; o segundo com 83 mm. A seleção do comprimento de onda é feita através da rotação da rede, que está conectada a um motor de passo controlado por um computador de aquisição de dados. Além disso, existe, também, um conjunto de três pares de fendas acopláveis ao monocromador, que apresentam as seguintes larguras: 0,76 mm, 1,56 mm e 3,16 mm.

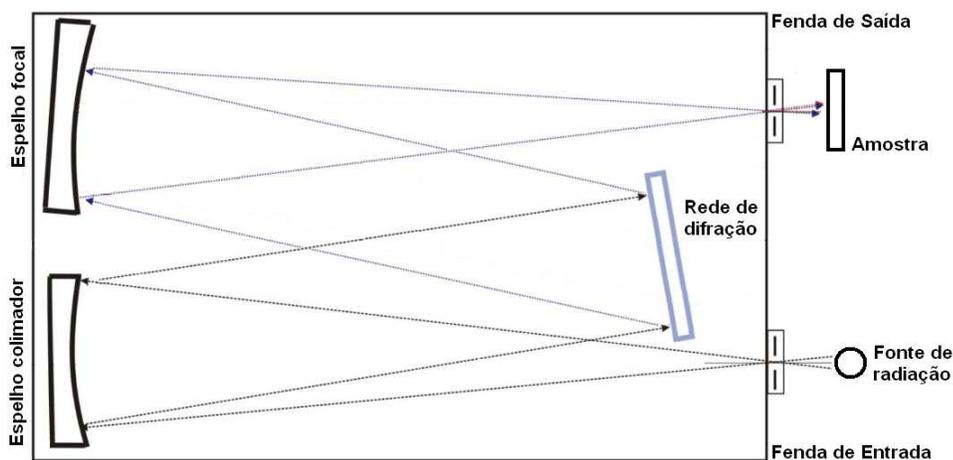


Figura 2.3: Esquema da montagem óptica do monocromador na configuração Czerny-Turner – vista superior.

## Resolução

Tabela 2.1: Valores de comprimento de onda favorecido e faixa espectral de utilização de cada rede de difração específica.

Rede (tr/mm)	$\lambda$ favorecido ( $\mu\text{m}$ )	Faixa espectral de uso ( $\mu\text{m}$ )
600	1,0	0,6 a 2,5
150	4,0	2,5 a 9,6
50	12,0	0,7 a 23,0

A resolução do monocromador dá uma medida de sua habilidade de resolver dois comprimentos de onda distintos  $\lambda_1$  e  $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$ , em que a quantidade  $\Delta\lambda$  é denominada resolução. A medida da resolução deve depender não apenas das características da rede de difração, mas, também, das características específicas da montagem do monocromador, a exemplo das dimensões das fendas, espelhos, etc.

Para determinar uma relação para a resolução, partimos para a diferenciação da equação da rede, (2.1), em termos do ângulo  $\beta$ . Dessa operação, resulta

$$Gm = \cos \beta \frac{d\beta}{d\lambda}, \quad (2.2)$$

em que  $G = 1/d$  representa a densidade de sulcos, e o termo  $d\beta/d\lambda$  representa a dispersão angular do espectro. Neste ponto será assumida a aproximação de ângulos pequenos, o que permite fazer  $\cos \beta \approx 1$ . Sabe-se que a medida da dispersão linear do espectro é dada pelo produto entre a distância focal dos espelhos do monocromador e a dispersão angular, portanto  $dl/d\lambda = f d\beta/d\lambda$ . Conhecendo essa última relação, é possível reescrever a equação (2.2) como

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta l}{f G m}. \quad (2.3)$$

Aqui,  $\Delta l$  representa a largura da fenda.

Com base na equação (2.3), foi possível avaliar a resolução do monocromador para quatro montagens específicas. Os cálculos foram efetuados assumindo a primeira ordem de difração ( $m=1$ ) e seus resultados estão condensados na tabela 2.2.

## Calibração

A calibração do monocromador foi realizada para uma configuração que utilizava a rede de difração de 600tr/mm. Para tal, fez-se uso de filtros interferenciais com dez valores

Tabela 2.2: Valores da resolução do monocromador para quatro montagens distintas. A escolha das fendas está associada à largura das fontes utilizadas.

Rede (tr/mm)	largura da fenda (mm)	Resolução (nm)
600	0,76	5
150	1,56	42
150	3,16	84
50	3,16	253

nominais diferentes, cujos comprimentos de onda privilegiados variavam desde 620nm até 1800nm. Para observar a fidedignidade da calibração do sistema, construiu-se um gráfico, presente à figura 2.4, dos valores nominais dos filtros em função dos valores da localização dos picos interferenciais, determinados experimentalmente através da resposta das curvas de resposta dos filtros. Foi realizado um ajuste linear no gráfico, permitindo, assim, obter seu coeficiente angular, que possui valor  $(0,991 \pm 0,003)$ .

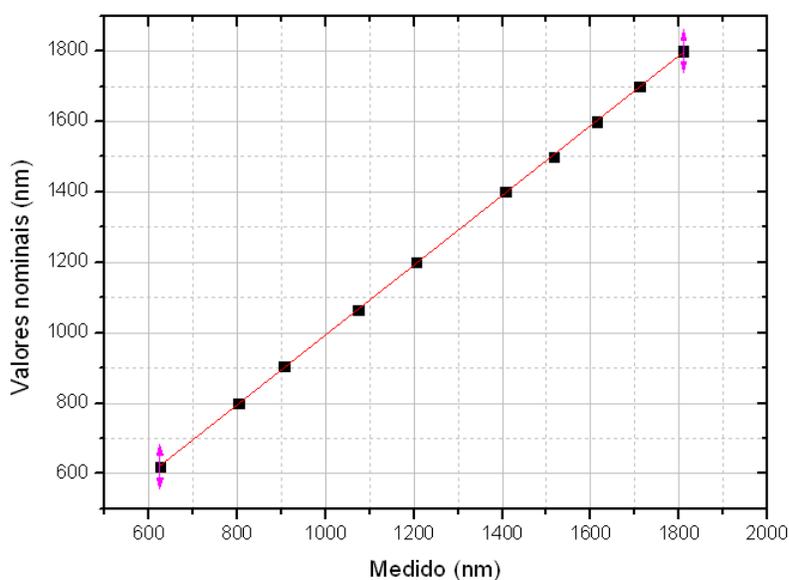


Figura 2.4: Gráfico de calibração do monocromador com rede de 600tr/mm.

## 2.1.2 Fontes

Foram montadas duas fontes de radiação distintas neste trabalho para, assim, tentar cobrir de maneira mais ampla a faixa espectral planejada para este estudo (0,8 a 18,0 $\mu m$ ). Essas fontes consistem de uma lâmpada de filamento automotiva (tipo H4), destinada para

trabalhar os espectros entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ , e de um resistor de alta potência aquecido, destinado para a faixa entre 2,0 e 18,0  $\mu\text{m}$ . Uma vez que ambas as fontes funcionam através do aquecimento de um elemento resistivo, espera-se que elas possam ser modeladas por um corpo negro, como será especificado adiante.

A fonte a ser utilizada para os espectros na região entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$  será a lâmpada H4, que possui especificações nominais de tensão de 12 V e potência máxima de 60 W. É necessário conhecer a irradiância desta fonte; afinal, essa informação será utilizada para a avaliação de fluxo do monocromador, mais adiante. Será utilizado o modelo de corpo negro para esse elemento; no entanto, o filamento não possui emissividade igual a unidade e essa diferença deve ser contabilizada pelo modelo. Além disso, será considerado que a emissividade do filamento não é uma função do comprimento de onda (emitido ou absorvido). Outra correção a ser levada em conta é o fato deste ser um corpo negro aberto, com a radiação sendo emitida por todos os pontos da superfície aquecida – por este motivo, a área  $A$  do filamento contabilizada pelo modelo. A potência irradiada pela fonte toma, então, a seguinte forma:

$$P(\lambda, T) = \varepsilon A \int \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda, \quad (2.4)$$

em que  $C_1 = 8\pi hc = 4,99589 \times 10^{-18} [J\mu\text{m}]$  e  $C_2 = hck_B^{-1} = 1,4385 \times 10^4 [\mu\text{m}K]$ ;  $k_B$  é a constante de Boltzmann;  $h$  é a constante de Planck;  $c$  é a velocidade da luz;  $A$  representa a área do filamento e  $\varepsilon$  é a emissividade do filamento, que foi estimada por Pereira [32], através do método do balanço térmico como sendo  $\varepsilon = 0,66$ .

Uma vez que o filamento está encerrado num bulbo de quartzo, também deve ser levada em conta a sua transmitância, estimada em 0,9 na faixa entre 0,4 e 2,5  $\mu\text{m}$  – isso irá reduzir a irradiância dada pela equação (2.4) em 10%. Utilizando essas informações, além das dimensões do filamento (diâmetro de 1 mm e altura de 5 mm), se pode fazer uma estimativa da potência efetiva total emitida pela lâmpada como sendo 45 W, com temperatura do filamento estimada para  $T = 3125$  K, o que equivale a um pico na curva de emissão com valor 0,92  $\mu\text{m}$ . Utilizando essa mesma fonte na montagem do espectrômetro, foi possível obter seu espectro de emissão, presente na figura 2.5. Essa curva não é exatamente a curva de emissão da fonte (corpo negro), mas um produto entre a emissão da fonte, a função de eficiência da rede de difração (600 tr/mm), com máximo centrado em 1,0  $\mu\text{m}$ , e a função de resposta do sensor PbS (mostrada mais adiante na figura 2.9 (a), com máximo em torno de 2,5  $\mu\text{m}$ ). Analisando esse gráfico de resposta do espectrômetro, foi possível observar o máximo de emissão presente em 1,16  $\mu\text{m}$ . A priori, essa localização para o máximo de emissão indicaria um filamento à temperatura ligeiramente inferior àquela estimada

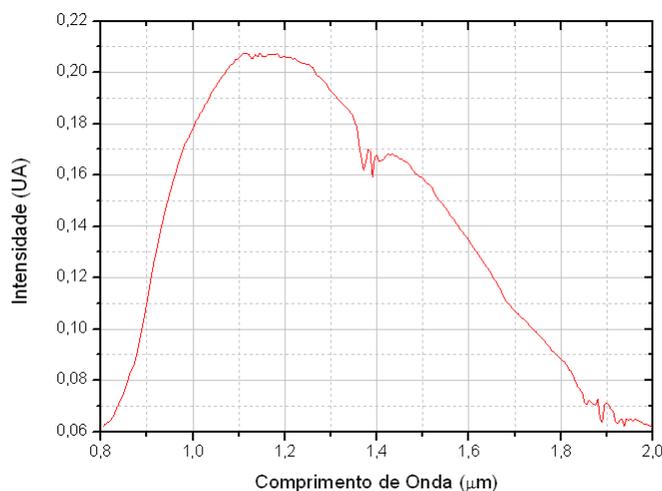


Figura 2.5: Gráfico de emissão da fonte composta por uma lâmpada automotiva de filamento, tipo H4. Tensão aplicada de 10,8 V, corrente de 5 A; máximo de emissão localizado em torno de  $1,16\mu\text{m}$ .

através dos dados cedidos por Pereira [32], portanto, a utilização da curva da figura 2.5 deve ser feita mediante uma modelagem dos três elementos: fonte de radiação, rede de difração e sensor. No entanto, não fizemos essa análise.

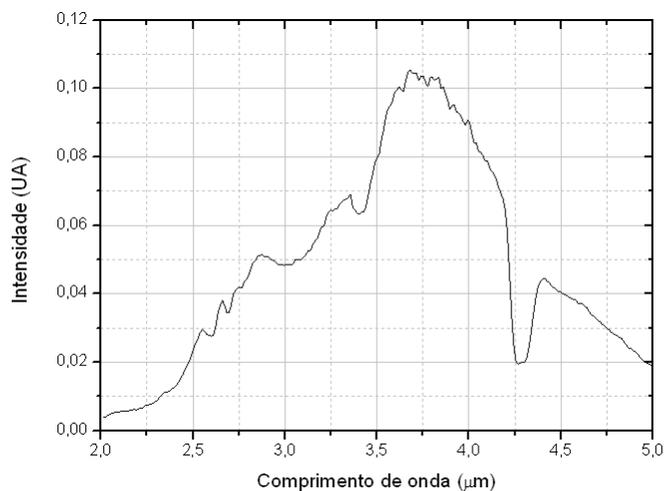


Figura 2.6: Gráfico de emissão da fonte composta por um resistor aquecido de  $15\ \Omega$ , 15 W. Corrente controlada a 1,0 A; máximo de emissão localizado em torno de  $3,7\mu\text{m}$ .

Quanto às medidas realizadas no intervalo entre 2,0 e  $18,0\ \mu\text{m}$ , a fonte utilizada foi um resistor de alta potência, bobinado, com um núcleo cerâmico. Suas características nominais são de  $15\ \Omega$  de resistência e 15 W de potência; suas dimensões são 3,3 mm de diâmetro e 32,0 mm de altura. Esse elemento foi mantido sob alimentação de uma corrente

contínua de 1,0 A e sua temperatura foi medida com o auxílio de um termopar, estando em torno de 800K. A figura 2.6 mostra o espectro de resposta do espectrômetro, composto por essa fonte (com máximo de emissão em  $3,6 \mu\text{m}$ ), além da rede de 150 tr/mm (comprimento de blaze em  $4 \mu\text{m}$ ) e do sensor PbSe (perfil de resposta na figura 2.9 b). A potência efetiva total dessa fonte foi calculada como  $P = 7,5 \text{ W}$ .

No gráfico da figura 2.6 pode ser observado uma queda do sinal em torno de  $4,3 \mu\text{m}$ . Especula-se que essa rápida variação no espectro seja introduzida no espectro por efeito do espelho localizado na entrada do monocromador. Sendo assim, pode ser um problema específico com o revestimento do espelho, que pode ter perdido parte de seu filme refletor (já que este é um componente antigo) e está absorvendo radiação num determinado ponto do espectro. Esse efeito também pode ser observado no gráfico de emissão da lâmpada H4, na figura 2.5, em torno de  $1,38 \mu\text{m}$ , embora de maneira menos pronunciada.

A figura 2.7 mostra a montagem das fontes de radiação, que consistiram de um invólucro feito a partir de um tubo de Policloreto de Vinila (PVC). Foi feita uma abertura na lateral do tubo para limitar a emissão de radiação a uma direção específica. Acoplou-se, ainda, um pequeno ventilador à fonte com a lâmpada de filamento com o propósito de refrigeração do sistema – assim evita-se que o PVC esquente muito, passando a atuar como uma segunda fonte de radiação (emitindo com máximo em comprimentos de onda maiores que o filamento). O sistema de refrigeração da fonte com o resistor aquecido foi deslocado para uma altura a 15 cm acima do tubo de PVC, preso na caixa que fecha o espectrômetro, motivado pelo fato de a proximidade entre cooler e resistor o estar resfriando demasiadamente, interferindo nitidamente em sua emissão. Ainda, tendo o cooler localizado na caixa do espectrômetro, faz-se a retirada de ar quente do interior do espectrômetro, contribuindo para a diminuição das fontes parasitas.

### **Avaliação do Fluxo do Espectrômetro**

A importância de se avaliar o fluxo do espectrômetro é poder conhecer qual porção da radiação gerada pela fonte está chegando na amostra. Para efetuar a avaliação de seu fluxo, devemos lembrar quais são os componentes ópticos envolvidos na montagem do espectrômetro, desde a fonte até a saída do monocromador, contabilizando suas respectivas contribuições. Porém, antes de fazer qualquer cálculo, devemos deixar claro que estaremos calculando o fluxo para uma montagem específica, seja o monocromador montado com a rede de 600 tr/mm e fendas de 0,76 mm de largura; a fonte considerada será a lâmpada de filamento. Além disso, a avaliação será feita considerando que toda a radiação que sai do monocromador está incidindo sobre a amostra.



Figura 2.7: Fontes de radiação infravermelha. Legenda da figura: a) Montagem para lâmpada de filamento, tipo H4; b) Montagem para o resistor de  $15\Omega$  e  $15W$ .

O fluxo na saída do monocromador será dado por uma expressão que contabiliza, a partir da potência efetiva emitida pela lâmpada,  $\Phi_0 = P/4\pi \approx 11,25W/rad$ , as perdas devido à porção da radiação que é efetivamente coletada pelo espelho, localizado a uma distância  $d_0$  da fonte, como também as perdas dadas pela função de transmissão do conjunto formado por todos os espelhos e pela rede de difração. Além disso, leva-se em conta que apenas parte da radiação total, localizada numa faixa entre  $\lambda$  e  $\delta\lambda$ , sai do monocromador. Sendo assim, com base no trabalho de Silva [4] e Pereira [32], escreve-se

$$\Phi = \Phi_0 \frac{AR^3\eta}{d_0^2} \frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda}. \quad (2.5)$$

Aqui,  $A$  representa a área da rede de difração, que é quadrada e possui lado igual a  $a = 50\text{ mm}$ ;  $R$  é o coeficiente de reflexão dos espelhos, avaliado em  $R = 0,85$ ;  $\eta$  representa a eficiência da rede, estimada em  $\eta = 0,2$ ;  $d_0$  é o dobro da distância focal do espelho esférico localizado na entrada do monocromador ( $f_0 = 70\text{ mm}$ );  $\delta\lambda$  indica a resolução do monocromador para uma determinada configuração (ver valores na tabela 2.2); e  $\Delta\lambda$  é a largura espectral da emissão da lâmpada, definida pela largura a meia altura do seu espectro de emissão –  $\Delta\lambda = 0,8\ \mu m$ . Substituindo tais valores na equação (2.5), encontramos o fluxo  $\Phi = 1,1\text{ mW/rad}$ . Podemos montar uma comparação entre esse fluxo e a potência total emitida um corpo a  $300\text{ K}$ . Para isso, será utilizada a equação de corpo negro de Planck, integrada desde  $3$  até  $25\ \mu m$ , resultando numa potência de  $P = 3,5\text{ W}$ . Isso mostra que o fluxo de radiação na saída do monocromador é da mesma ordem de grandeza que a radiação ambiente – uma vez que o máximo de emissão de um corpo a  $300\text{ K}$  está locali-

zado em  $\lambda = 9,7 \mu\text{m}$ , isso pode acarretar em dificuldades na detecção do sinal proveniente do monocromador na região espectral em torno de  $10 \mu\text{m}$ .

### 2.1.3 Sensores

A detecção da radiação infravermelha foi feita por dois tipos distintos de sensores: o piroelétrico, que funciona através do princípio fototérmico, com resposta linear e constante numa faixa de operação que abrange todo o visível e o infravermelho, até  $25 \mu\text{m}$ ; e os sensores PbS e PbSe, que são detectores fotocondutivos e respondem nos intervalos  $1,0\text{-}3,2 \mu\text{m}$  e  $1,5\text{-}5,6 \mu\text{m}$ , respectivamente. Adiante, serão discutidos alguns detalhes quanto a seus princípios de funcionamento.

#### PbS/PbSe

Esses sensores fotocondutivos funcionam, basicamente, quando um elétron na banda de valência absorve um fóton, passando, então, para a banda de condução. Aí, ele poderá contribuir para a condutividade do material, modificando-a, o que permite uma medida da radiação incidente sobre o detector. A condição imposta para que a detecção da radiação ocorra é que o fóton incidente sobre o sensor possua energia igual ou superior à energia de *gap* do material ( $E = hc/\lambda \geq E_g$ ), que é a diferença de energia entre os níveis máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução, figura 2.8 (b).

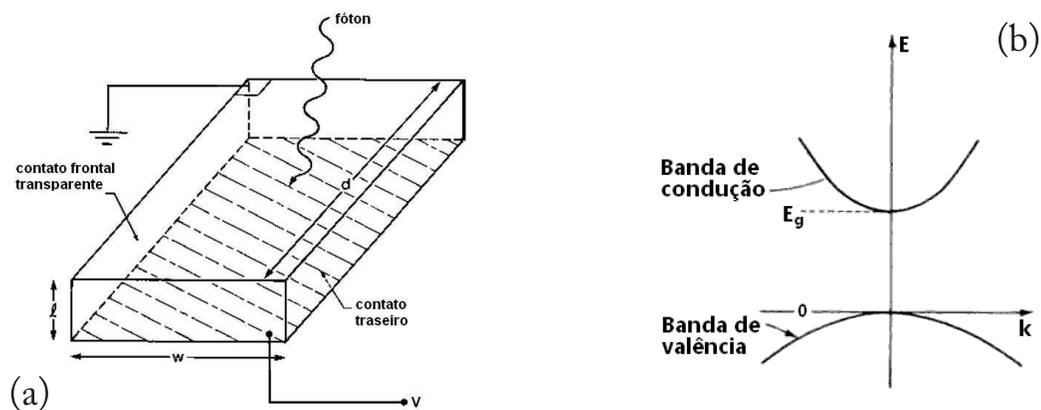


Figura 2.8: (a) Esquema de montagem do sensor fotocondutivo - contato frontal transparente; figura adaptada de Rieke [33]. (b) Representação energia versus momento para um sistema de duas bandas com *gap* direto.

Os detectores fotocondutivos possuem uma região com poucos portadores livres, o que

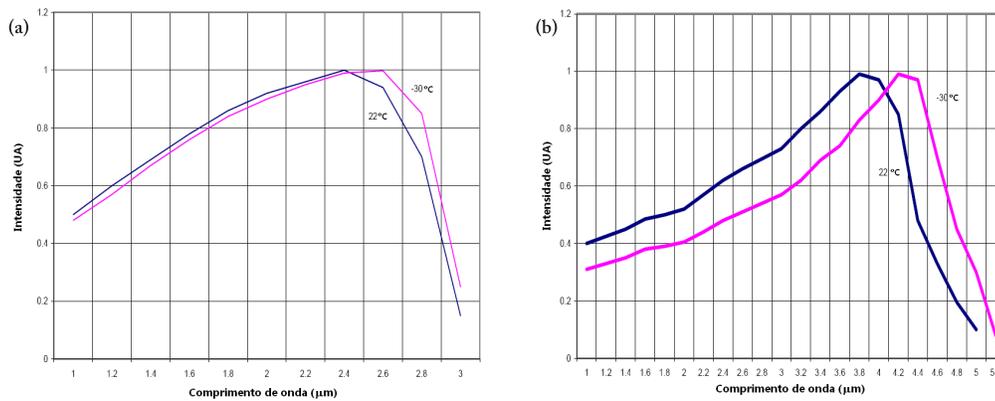


Figura 2.9: Curva de resposta dos sensores (a) PbS e (b) PbSe em função do comprimento de onda.

Ihes conferem a propriedade de alta resistividade “no escuro”. Sua operação é feita mediante a aplicação de um campo elétrico entre seus terminais (figura 2.8 a), dessa maneira, os elétrons que absorvem fótons passam a contribuir para uma corrente no sensor. Por fim, é essa corrente resultante, como também suas alterações, que pode ser detectada. O cálculo da resistência do sensor pode ser feito a partir da lei de Ohm, para a qual se conhece a tensão aplicada aos terminais do detector, como também se pode medir a corrente resultante. Por outro lado, a expressão para a resistência do sensor ( $R_D$ ) pode ser escrita em função de suas propriedades geométricas e condutivas:

$$R_D = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{wd}. \quad (2.6)$$

Aqui,  $l$ ,  $w$  e  $d$  representam as dimensões do sensor, conforme a figura 2.8 (a);  $\sigma$  representa a condutividade, que possui a contribuição tanto de portadores gerados por excitações térmicas ( $\sigma_{th}$ ), quanto através da absorção de fótons ( $\sigma_{ph}$ ) que possuam energia igual ou superior ao *gap* de energia do material que compõe o detector. Sendo assim, a condutividade pode ser escrita como

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_{ph}. \quad (2.7)$$

O termo  $\sigma_{th}$  depende da temperatura do sensor, assim quanto maior a energia térmica dos portadores, maior será essa contribuição para a corrente – esse termo contribui para a corrente de “escuro”, em que não há presença de luz sobre o sensor. Quando a temperatura do detector é diminuída (através de uma célula Peltier, por exemplo), a contribuição de  $\sigma_{th}$  diminui, pois a população de portadores de carga diminui na banda de condução. Com

isso, aumenta-se a sensibilidade do sensor.

Passando a analisar apenas a contribuição de  $\sigma_{ph}$ , observa-se que a condutividade pode ser avaliada assumindo uma densidade de corrente entre os contatos, descrita em termos da carga dos portadores,  $-q$ , de sua concentração  $n_0$  e de sua velocidade média  $\langle v_x \rangle$  (tendo tomado, arbitrariamente, uma direção preferencial para o fluxo da corrente). Com isso, a condutividade é expressa por

$$\sigma = qn_0\mu_n, \quad (2.8)$$

na qual  $\mu_n$  representa a mobilidade<sup>1</sup> eletrônica,  $\mu_n = -\langle v_x \rangle / E_x$ . A equação (2.8) mostra a grandeza do detector que é diretamente afetada pelas medidas, pois, ao incidir radiação sobre o elemento detector, estaremos modificando a concentração de portadores na banda de condução. No entanto, quando os fóton atingem o sensor, cedendo sua energia aos elétrons, que passam para a banda de condução, há também a criação de “buracos” na banda de valência. Assim, a expressão correta para a condutividade deve levar em conta, também, a contribuição desses buracos, portanto

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q(n\mu_n + n_p\mu_p). \quad (2.9)$$

Aqui,  $\sigma_n$  e  $\sigma_p$  representam, respectivamente, as condutividades relativas aos elétrons e aos “buracos” – o mesmo acontece para as mobilidades  $\mu_n$  e  $\mu_p$  e para as concentrações de portadores  $n$  e  $n_p$ .

Como foi indicado no parágrafo anterior, a concentração de portadores é a grandeza diretamente modificada pela incidência de um fluxo luminoso. Assim, caso haja uma quantidade  $\phi$  de fótons, por unidade de tempo, chegando a área ativa do sensor ( $wd$ ), tem-se um fluxo dado por  $\Phi = \phi/wd$ . No entanto, de todos os fótons que chegam ao sensor, apenas uma fração interage de modo a criar portadores. Essa fração é identificada por  $\eta$ , que dá a eficiência quântica da interação. Outro fator que irá influenciar na concentração de portadores é  $\tau$ , o tempo de vida médio do portador, antes que este possa se recombinar com um átomo. Portanto, a concentração de portadores por unidade de volume, para um material semiconductor intrínseco (para o qual se tem  $n = n_p$ ), pode ser escrita como

$$n = n_p = \frac{\phi\eta\tau}{wdl} = \frac{\Phi\eta\tau}{l}. \quad (2.10)$$

<sup>1</sup>A mobilidade dos portadores é uma medida da viscosidade do cristal em contraponto ao movimento dos portadores, Rieke [33]. Em geral, a mobilidade é proporcional ao tempo médio entre colisões.

Finalmente, a condutividade pode ser expressa em termos do fluxo luminoso, para tal basta utilizar as equações (2.9) e (2.10):

$$\sigma = q(\mu_n + \mu_p) \frac{\Phi \eta \tau}{l}. \quad (2.11)$$

A figura 2.9 traz as curvas de resposta para os sensores fotocondutivos PbS (a) e PbSe (b). Pode ser notado que sua resposta cai abruptamente nas proximidades do comprimento de onda associado a energia de *gap* do material do qual o detector é fabricado.

### Piroelétrico

Os sensores piroelétricos são compostos por materiais que possuem estrutura cristalina não centro-simétrica. Eles podem exibir polarização espontânea, cuja direção de polarização é dada pelo eixo polar do material. Esse é o exemplo de materiais como os cristais de turmalina, CdS, CdSe, ZnO, e ZnS.

A distribuição de carga superficial conectada com a polarização se mostra estável à ação de um campo elétrico externo, pois as cargas livres são capturadas pelas cargas ligadas, neutralizando, portanto, a carga superficial. Por outro lado, a distribuição de cargas superficiais se mostra instável frente a mudanças rápidas do momento dipolar interno do material. Essas modificações do momento dipolar ocorrem quando sua temperatura é modificada (pela ação de radiação infravermelha que incide sobre o sensor), o que permite uma medida do campo elétrico externo.

O momento de dipolo não pode ser observado de maneira direta; por outro lado, o seu coeficiente de temperatura (coeficiente piroelétrico) pode, seja ele dado por  $\alpha = d\mathcal{P}/dT$ , na qual  $\mathcal{P}$  representa a polarização elétrica espontânea. A corrente gerada pelo elemento piroelétrico deve ser, então, proporcional à modificação da temperatura no detector. Uma vez que o detector recebe um fluxo de radiação modulado, haverá a produção de uma carga  $Q = A\mathcal{P}$ , em que  $A$  representa a área dos eletrodos do sensor. Essa carga é equivalente a circulação de uma corrente, dada por

$$I = \frac{dQ}{dt} = A \frac{d\mathcal{P}}{dT} \frac{dT}{d\Phi} \frac{d\Phi}{dt}. \quad (2.12)$$

Aqui,  $\Phi$  representa o fluxo modulado que chega ao detector. No caso da montagem desenvolvida pelo laboratório, a modulação do fluxo luminoso sobre o detector é feita através de um auto-falante ao qual ele está acoplado, impondo-lhe uma modulação através de uma

função senoidal  $\Phi = \Phi_1 \cos(\omega t)$ , na qual  $\omega$  é a frequência angular de modulação. Com essa solução, o detector é movimentado em frente a uma fenda, não sendo necessário o uso do “chopper”.

Asch [34] mostra que a amplitude da diferença térmica entre o detector e o meio é dada por

$$\Delta T = \frac{\nu \Phi_1}{G_\theta (1 + \omega^2 \tau_t^2)^{1/2}}. \quad (2.13)$$

Aqui,  $\nu$  representa a fração da radiação absorvida pelo detector;  $\Phi_1$  o fluxo de radiação que chega sobre ele;  $G_\theta$  a condutância térmica entre o detector, a uma temperatura  $T$ , e o meio, numa temperatura  $T_a$ ; e  $\tau_t$  é a constante de tempo térmica, dada por  $\tau_t = K/G_\theta$  ( $K$  é a capacidade calorífica do detector). Para um fluxo modulado de forma senoidal, pode-se escrever  $d\Phi/dt = \omega\Phi_1$ . Com essa informação e de posse da equação (2.13), como também das definições estabelecidas ao longo dessa seção, a equação que dá a amplitude da corrente no sensor (2.12) pode ser reescrita como:

$$I = \frac{\alpha \nu \omega \Phi_1}{g_\theta \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_t^2}\right)^{-1/2}}, \quad (2.14)$$

na qual  $g_\theta = G_\theta A^{-1}$  e  $\omega_t = \tau_t^{-1}$  representa a pulsação térmica de corte.

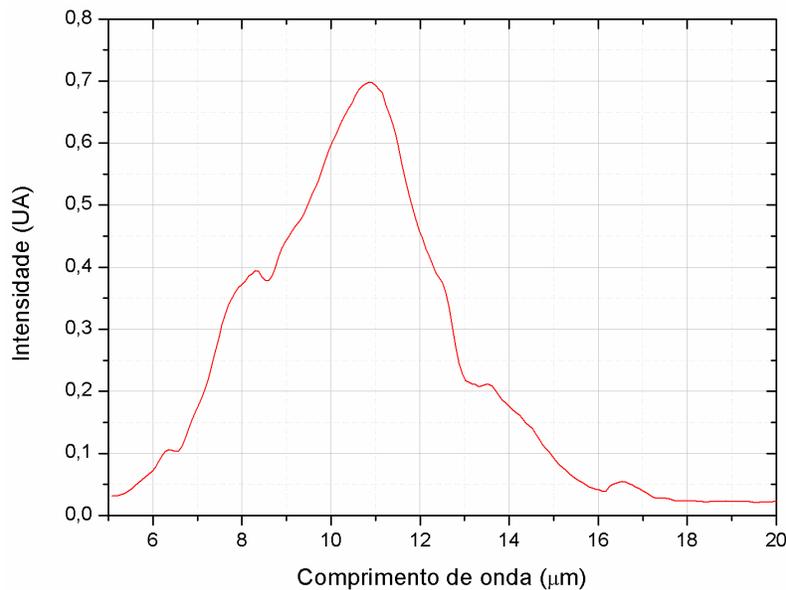


Figura 2.10: Espectro de emissão da fonte (resistor aquecido) medido com o sensor piroelétrico. A rede utilizada para essa medida possui 50tr/mm, comprimento de onda favorecido: 12μm.

O sensor piroelétrico utilizado para a montagem desse detector foi o PIR325, destinado à detecção de presença humana em ambientes. Ele é manufaturado com duas células piroelétricas ligadas internamente em oposição de fase; portanto, uma resposta é gerada, apenas se a radiação passar de uma célula para a outra, o que gera um sinal diferencial. Sendo assim, com o intuito de controlar a sua modulação, foi utilizada a solução de acoplar o sensor a um auto-falante, fazendo-o passar em frente a uma fenda (também parte do detector), onde é possível alternar a iluminação de cada célula do sensor por vez. O módulo de controle do auto-falante permite ajustar sua frequência e amplitude de oscilação, como também adicionar uma tensão contínua para modificar a localização do detector frente à fenda. Além desses controles, há também um potenciômetro através do qual se pode ajustar o “offset” do sinal na saída do módulo de controle.

Na montagem do espectrômetro foi utilizada uma lente de Ge para focalizar a radiação que saia da amostra sobre o sensor e, assim, aumentar o fluxo de radiação sobre ele. Sendo assim, tendo utilizado uma configuração para o espectrômetro composta pela fonte de resistor aquecido, rede de 50tr/mm e fendas de 3,16 mm de largura, foram feitos espectros de emissão da fonte, utilizando o sensor piroelétrico. O objetivo dessas medidas foi avaliar a resposta e a performance do detector. Um desses espectros está presente na figura 2.10.

Como fica evidenciado no gráfico da figura 2.10, a curva de emissão da fonte possui um máximo próximo a  $11,0 \mu\text{m}$ , condizendo com as características da rede de difração, que possui comprimento de Blaze localizado em  $12,0 \mu\text{m}$ . Além disso, é claro que já não há uma quantidade considerável de radiação chegando ao sensor em comprimentos de onda anteriores a  $6,0 \mu\text{m}$ , como também a partir de  $15,0 \mu\text{m}$ . O fator intensidade de radiação influencia diretamente na limitação da faixa espectral de estudo. No entanto, mesmo tendo isso em mente, para essa configuração específica, o estudo será dirigido para o intervalo espectral entre  $5,0$  e  $18,0 \mu\text{m}$ . O maior problema relacionado ao estudo nessa faixa espectral é que a radiação emitida pelo ambiente, numa temperatura de aproximadamente 300 K, possui um máximo de emissão localizado em  $9,6 \mu\text{m}$ . Com isso, não há como desprezar a radiação do ambiente e, caso as amostras sob estudo sejam pouco refletoras nessa região espectral, esse fator pode influenciar diretamente nos resultados obtidos.

#### 2.1.4 Lentes

Foram utilizadas duas lentes distintas nas montagens do espectrômetro: uma de vidro, utilizada na região espectral entre  $0,8$  e  $2,0 \mu\text{m}$ ; e uma de Ge, para a faixa espectral entre  $2,0$  e  $18,0 \mu\text{m}$ . Essas faixas de uso estão representadas na tabela 2.3 e são determinadas pelo comportamento óptico do material que compõe cada lente. Para localizar as posições

Tabela 2.3: *Faixas espectrais de uso das lentes.*

Lente	Faixa de uso ( $\mu\text{m}$ )
vidro	0,8 a 2,0
Ge	2,0 a 18,0

da lente e do sensor na montagem, foi utilizada a equação de Gauss para lentes finas, que possui a forma

$$\frac{1}{s_o} + \frac{1}{s_i} = \frac{1}{f}. \quad (2.15)$$

Nessa equação,  $s_o$  e  $s_i$  representam, respectivamente, a posição do objeto e da imagem formada pela lente, enquanto que  $f$  representa a distância focal da lente. A equação é bastante simples, mas, mesmo assim, muito utilizada na estimativa da localização de objeto e imagem. Por outro, é sabido que os materiais dos quais as lentes são feitas são dispersivos; portanto, a refração da radiação deve depender do comprimento de onda incidente – isso deve modificar a posição do foco da lente, em função do comprimento de onda. Sendo assim, será utilizada a equação dos fabricantes de lente para mensurar os desvios no foco da lente, em relação à variação do índice de refração (Pimentel e Campanha, apud Sampaio [35]) sendo ela escrita como:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{R'} + \frac{e(n - 1)}{nRR'} \right]. \quad (2.16)$$

Aqui,  $n = n_2/n_1$  representa o índice de refração relativo entre o material da lente e o meio no qual ela está imersa;  $R$  e  $R'$  representam os raios de curvatura de cada superfície da lente, enquanto que  $e$  representa sua espessura.

A dispersão óptica nas lentes pode ser mensurada de forma simples. Para tal, é utilizada a fórmula de Sellmeier, proposta em 1871, como uma relação empírica entre o índice de refração e um comprimento de onda específico. Essa relação possui a seguinte forma:

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}. \quad (2.17)$$

Com essa relação podemos observar o comportamento não apenas do índice de refração, como também transmitância, etc., a partir de dados previamente conhecidos e colecionados em catálogos de fabricantes, ou coletâneas de óptica.

Para observar o comportamento dispersivo da lente de um vidro típico, tipo BK7, foi

utilizada a equação (2.17), para a qual os coeficientes  $B_i$  e  $C_i$  estão relacionados na tabela 1.4. Esses valores podem ser encontrados no catálogo da Melles Griot [29]. Essa lente possui formato biconvexo, com distâncias focais de, aproximadamente, 20 e 40 mm, diâmetro de 40 mm e espessura de 10 mm. Com esses dados, foram montados gráficos para o comportamento do índice de refração e variação da distância focal, presente na figura 2.11.

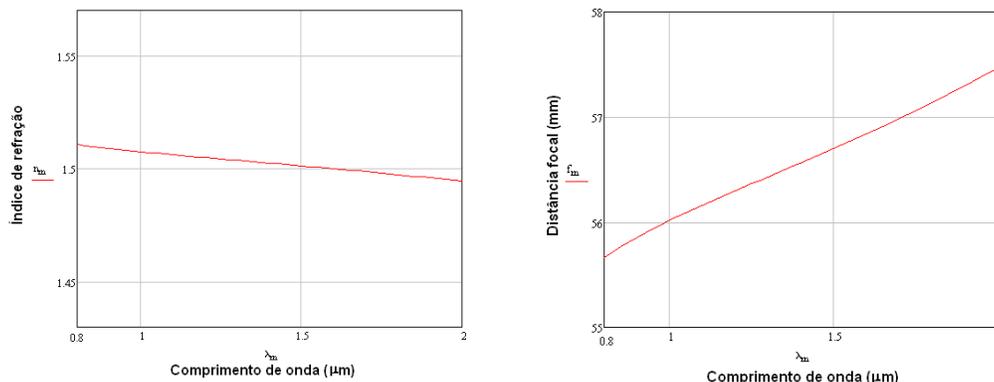


Figura 2.11: Variação do índice de refração (gráfico à esquerda) e distância focal (gráfico à direita) da lente de vidro BK7 em função do comprimento de onda.

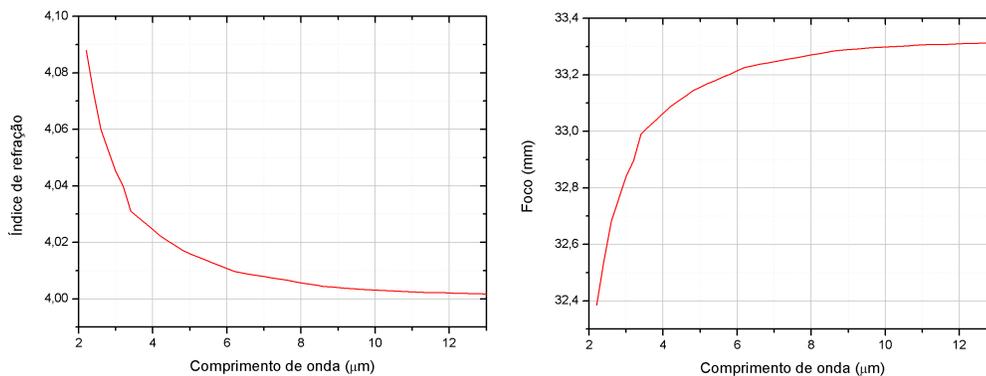


Figura 2.12: Variação do índice de refração (gráfico à esquerda) e distância focal (gráfico à direita) da lente de germânio em função do comprimento de onda.

A lente de Ge possui formato plano-convexo, com distância focal de 50 mm, diâmetro de 25,4 mm e espessura de 3,5 mm. Para montar sua relação de dispersão, foram utilizados os dados cedidos pela II-VI Incorporated Optics [42], que também serviu para a estimativa da mudança do foco da lente – ambos os gráficos estão presentes na figura 2.12.

A partir dos gráficos das figuras 2.11 e 2.12, é possível observar que o índice de refração para o vidro não muda significativamente de valor médio de 1,5 no intervalo considerado para o seu uso. Esse comportamento reflete na distância focal da lente, que

também não possui uma variação considerável, estando no entorno de 56 a 57 mm. Quanto ao germânio, seu índice de refração também não foge muito do intervalo de valores entre 4,0 e 4,1; no entanto, ele fica mais estável na faixa espectral de 6,0 a 13,0  $\mu\text{m}$ . Quanto à influência da variação do seu índice de refração do Ge sobre o foco da lente, pode ser visto que essa variação provoca um aumento de 1 mm na distância focal. Por outro lado, essas variações na distância focal de ambas as lentes são pequenas o suficiente para provocar efeitos consideráveis sobre a intensidade da radiação sobre o sensor.

## 2.2 Criostato

Para viabilizar as medidas a baixas temperaturas foi utilizado um criostato de ciclo fechado de hélio gasoso. Com essa solução, evita-se o manuseio de líquidos criogênicos, além de haver menor custo operacional. O equipamento é manufaturado pela Advanced Research System (modelo DE-202) e possui dois estágios de refrigeração em série: com isso, ele pode atingir a temperatura mínima de 10K. Ainda, há um fio resistivo que é enrolado na extremidade do segundo expensor, permitindo, portanto, o aumento da temperatura. O esquema de montagem do criostato está discriminado na figura 2.13, onde são mostrados seus principais componentes: o expensor (também conhecido por dedo frio), o compressor, a cobertura do vácuo e a proteção contra radiação. A seguir, falaremos mais sobre esses componentes, bem como sobre o processo de resfriamento desse aparelho.

O criostato utiliza o ciclo de Gifford-McMahon para fazer a refrigeração do dedo frio, no qual o fluido utilizado é o hélio gasoso. O compressor tem a função de aumentar a pressão do gás, que, passando pelo expensor, tem sua pressão diminuída e promove a diminuição da temperatura. A cobertura de vácuo recobre a extremidade do dedo frio e isso permite limitar a região de troca de calor às imediações do próprio dedo frio, impedindo perdas por condução e convecção. A proteção contra radiação, ao ser encaixada no primeiro estágio do expensor, também tem a sua temperatura diminuída, o que lhe confere a função de isolante térmico entre o segundo estágio e a proteção de vácuo, protegendo-o da radiação térmica proveniente do meio externo, emitida pelas trocas entre o meio externo e a cobertura de vácuo.

O ciclo de Gifford-McMahon, desenvolvido em 1959 com o conceito de separação entre o compressor e o expensor, se mostrou interessante para aplicações em criogenia com ciclos fechados, pois é simples, confiável e de fácil construção. Por outro lado, há certa perda de eficiência comparado com o ciclo ideal de Carnot.

Como pode ser observado na figura 2.14(a), a construção de um refrigerador baseado

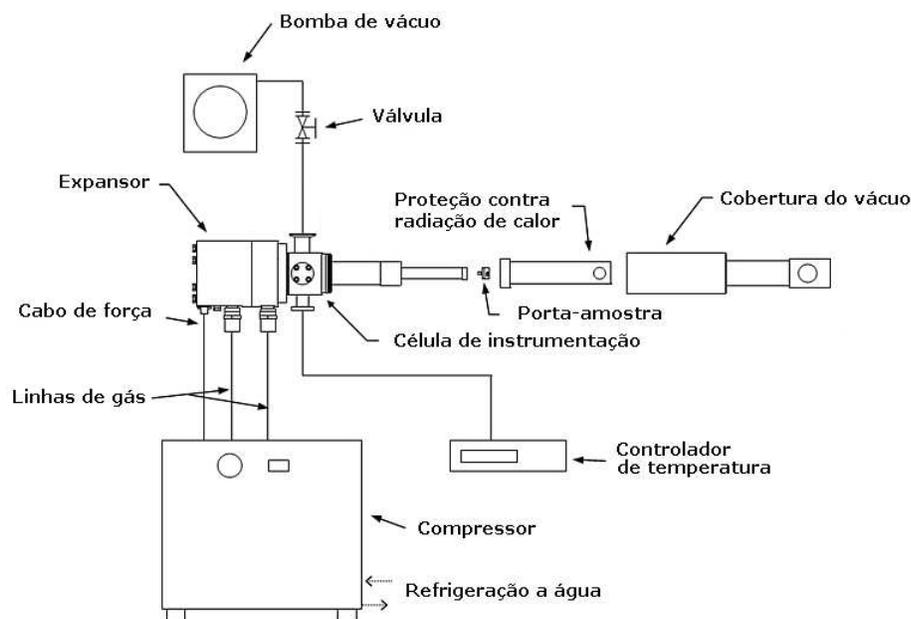


Figura 2.13: Esquema de montagem do criostato de ciclo fechado ARS DE-202. Figura adaptada de [36]

neste ciclo é composto por um volume fechado, gerado por dois cilindros coaxiais e de diferentes tamanhos. Este volume é dividido em diversas câmaras por um êmbolo livre, cuja posição determina o tamanho das câmaras. O movimento do êmbolo é causado pela diferença de pressão entre as câmaras, resultado da pressurização e despressurização controlada por uma válvula giratória. As câmaras C2 e C3 são conectadas por um regenerador térmico, que tem a função de manter uma diferença de temperatura entre essas duas câmaras – a queda de pressão entre elas é pequena. Um anel de vedação adequado separa as câmaras C1 e C2, de modo que sua pressão pode ser mantida a valores diferentes.

Para descrever os estágios que compõem o ciclo, será assumido que, inicialmente, o êmbolo esteja numa posição completamente voltada para cima: isso faz o volume nas câmaras C1 e C2 ser mínimo, enquanto que o volume na câmara C3 é máximo. Os passos seguintes são descritos por Gifford [37] como:

1. as câmaras C1 e C2 estão no seu volume mínimo, enquanto que a câmara C3 tem volume máximo – todas as câmaras possuem pressão baixa (a válvula está ligada com a linha de baixa pressão para as câmaras C2 e C3, enquanto que fechada para C1);
2. a válvula gira 90° e faz com que o gás à alta pressão seja distribuído apenas na câmara C1 (as câmaras C2 e C3 continuam à baixa pressão), forçando, assim, o

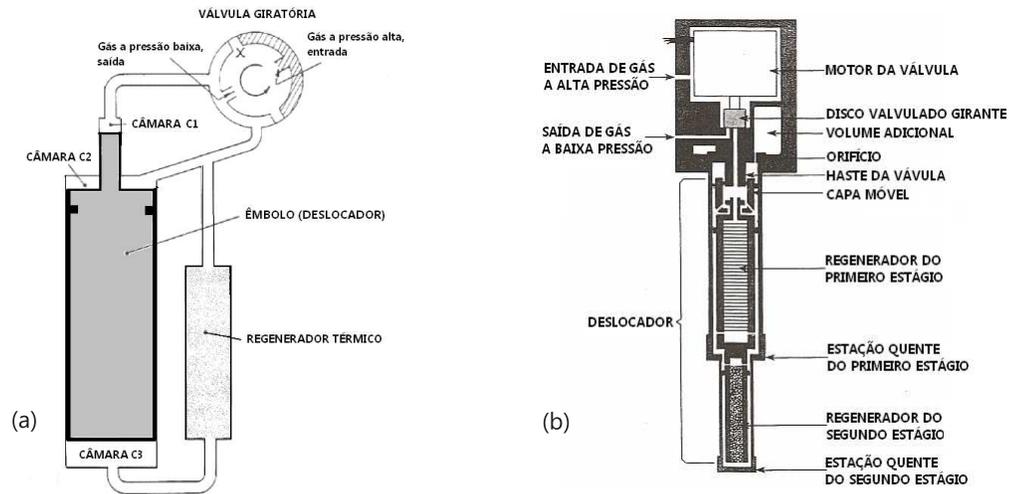


Figura 2.14: (a) Esquema conceitual do funcionamento do ciclo de Gifford-McMahon num refrigerador de ciclo fechado com estágio único - desenho do expansor. Figura adaptada de Gifford [37]. (b) Esquema de montagem do criostato contendo dois estágio de refrigeração. Figura adaptada de Advanced Research System [36].

êmbolo a se deslocar para baixo. Esse movimento faz com que o gás saia da câmara C3 em direção à câmara C2 através do regenerador. Esse movimento do gás faz a câmara C3 ser resfriada em relação à câmara C2 (onde há uma expansão do gás), conforme o objetivo do dispositivo. Haverá eliminação de certa porção do gás à baixa pressão pela válvula, para, assim, haver restabelecimento da temperatura na câmara C2;

3. a válvula gira  $180^\circ$ . Neste ponto, a válvula está levando gás à alta pressão para ambas as câmaras C2 e C3. Uma vez que a câmara C1 ainda possui pressão alta, o êmbolo permanece parado;
4. a válvula gira  $270^\circ$ . Aqui, a válvula distribui pressão baixa para a câmara C1 (as câmaras C2 e C3 continuam com pressão alta). Isso gera um desequilíbrio na pressão sobre o êmbolo, que retorna à posição inicial (superior) e faz com que o gás saia da câmara C2 em direção à câmara C3, passando pelo regenerador. Como foi suposto que a câmara C3 está mais fria, haverá contração do gás e a válvula adicionará mais gás à alta pressão ao sistema;
5. a válvula gira  $360^\circ$  e completa uma rotação. Com isso, ela faz diminuir a pressão nas câmaras C2 e C3, retornando à condição de pressão baixa nas três câmaras. O êmbolo permanece imóvel e o ciclo é fechado.

Especificando melhor alguns detalhes que ocorrem durante o processo, temos que, durante a etapa 2, quando o gás sai da câmara C2 em direção à câmara C3, é adicionado a ele mais gás à alta pressão e sua temperatura cai. Essa temperatura diminui ainda mais quando o gás passar pelo regenerador térmico, atingindo a temperatura criogênica. Estando na câmara C3, etapa 4, o gás encontra-se frio e com pressão alta. Haverá uma expansão à pressão constante antes que o gás saia novamente desta câmara em direção à C2, pela ação do êmbolo, que sobe. Essa expansão diminui a pressão do gás e promove uma nova pequena diminuição na temperatura do gás, gerando o efeito de refrigeração na câmara. A conclusão é que a câmara C3 será resfriada, retirando calor do meio e da amostra, enquanto que a câmara C2, esquentada.

O criostato, esquematizado na figura 2.14(b), utiliza, na verdade, um ciclo de duplo estágio. Nele são adicionados mais um êmbolo e um regenerador térmico. Assim, a refrigeração é feita em duas temperaturas distintas: a primeira, que é uma temperatura intermediária, até a qual o primeiro estágio consegue descer, serve de temperatura de partida para o segundo estágio de refrigeração. Como pode ser visto nesse esquema, o regenerador térmico não é um componente separado, mas, uma parte do próprio deslocador.

O compressor do criostato é arrefecido através de linhas de água, o que facilita e barateia tal processo. O vácuo primário é fornecido por uma bomba de vácuo, que pode atingir até 0,01 torr. O vácuo secundário é gerado pelo resfriamento do próprio dedo frio do criostato, que passa a adsorver as moléculas que ainda estão presentes no interior do espaço do expansor. Um manual mais detalhado sobre o procedimento de manuseio e operação do criostato pode ser encontrado no trabalho de Santos [38].

A refrigeração total no volume de expansão (câmara C3) do criostato,  $Q$ , é computada por

$$Q = \oint V dP = \oint P dV, \quad (2.18)$$

que também pode ser expresso por  $Q = V(P_h - P_l)$ , em que  $P_h$  representa a pressão alta,  $P_l$  a pressão baixa e  $V$  é o volume da câmara C3.

Para uma análise do ciclo de refrigeração, deseja-se computar sua performance ideal, como também mostrar a maneira com a qual cada fator, relacionado à performance ideal, afeta o desempenho total. Para tal, deve-se determinar a quantidade de trabalho,  $W$ , necessária para retirar o calor  $Q$  do sistema, e levá-lo de uma temperatura ambiente,  $T_R$ , até uma temperatura mais baixa,  $T_r$ , ou seja, a razão  $W/Q$ . Sendo assim, deve-se partir da determinação do trabalho necessário para comprimir certa massa  $m$  de gás, num processo adiabático:

$$W = mc_p T_R \left[ \left( \frac{P_h}{P_l} \right)^{(\gamma-1)\gamma^{-1}} - 1 \right]. \quad (2.19)$$

Aqui,  $c_p$  representa o calor específico do gás à pressão constante;  $\gamma$  é a razão entre os calores específicos à pressão e volume constante,  $c_p/c_v$ ;  $T_R$  representa a temperatura do gás que entra no compressor. A massa  $m$  de gás é definida pela diferença entre as massas de gás presentes nas câmaras C3 (a temperatura baixa  $T_r$  e pressão alta  $P_h$ ) e C2 (a temperatura  $T_c$  e pressão baixa  $P_l$ ).

Será assumido que a relação do gás perfeito permanece válida; com isso, a massa de gás pode ser escrita como

$$m = m_3 - m_2 = \frac{P_h V_3}{RT_r} - \frac{P_l V_2}{RT_c}, \quad (2.20)$$

em que  $R$  representa a constante universal dos gases perfeitos. De posse desta relação, além das equações (2.19) e (2.18), determina-se a razão  $W/Q$  como

$$\frac{W}{Q} = \left( \frac{P_h V_3}{RT_r} - \frac{P_l V_2}{RT_c} \right) \frac{c_p T_R}{V_3(P_h - P_l)} \left[ \left( \frac{P_h}{P_l} \right)^{(\gamma-1)\gamma^{-1}} - 1 \right]. \quad (2.21)$$

Essa equação pode ser simplificada, caso seja assumido que as câmaras C2 e C3 são idênticas e que  $T_r/T_c \approx 1$ , resultando na seguinte expressão:

$$\frac{W}{Q} = \left( \frac{P_h T_R}{P_l T_r} - 1 \right) \frac{c_p}{R(P_h/P_l - 1)} \left[ \left( \frac{P_h}{P_l} \right)^{(\gamma-1)\gamma^{-1}} - 1 \right]. \quad (2.22)$$

Nessa equação, fica claro que o trabalho por unidade de calor removido aumenta em função da razão entre as temperaturas,  $T_R/T_r$ .

## 2.3 Espectroscopia por Transformada de Fourier

A espectroscopia por transformada de Fourier (usualmente referida pela sigla FTIR) é um método que apresenta a vantagem de incidir toda a radiação proveniente da fonte sobre a amostra. O resultado da interação entre esta última e a radiação pode ser detectada, simultaneamente, em todos os seus comprimentos de onda. Com isso driblam-se os problemas de baixa intensidade de radiação.

Os equipamentos de FTIR utilizam em sua montagem um interferômetro de Michel-

son, figura 2.15. Em seu funcionamento, a radiação proveniente da fonte é colimada e direcionada para um cristal divisor de amplitude (semi-refletor), no qual a radiação é dividida em dois caminhos ópticos distintos: no primeiro, metade da radiação incidente é dirigida para um espelho fixo, enquanto que, no segundo, a outra metade da radiação segue em direção a um espelho móvel. Após refletida nesses espelhos, a radiação retorna ao cristal semi-refletor, interfere e é direcionada para a câmara que contém a amostra. Uma vez que um dos espelhos do interferômetro é móvel, os sinais provenientes de cada um dos caminhos ópticos sofrerá modificações em sua defasagem. Assim, a informação gravada pelo detector é um interferograma em função do deslocamento do espelho móvel. Por fim, para que essa informação seja apresentada em função do comprimento de onda, aplica-se uma transformada de Fourier sobre o sinal resultante.

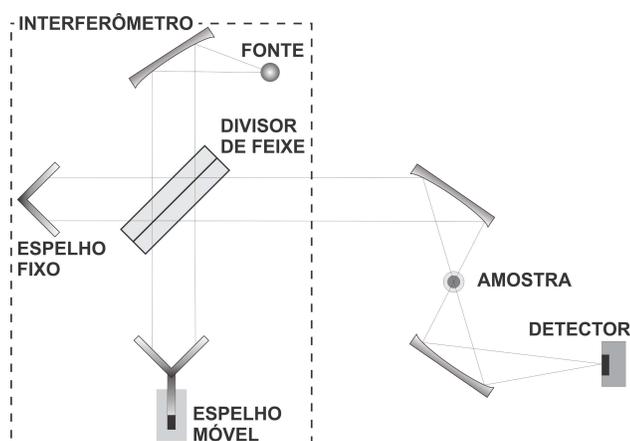


Figura 2.15: *Esquema de montagem do FTIR.*

As amostras sob análise foram depositadas em substrato de vidro, por isso seu estudo será realizado apenas pelo método de reflexão. O espectrômetro utilizado, Jasco FTIR-4100, realiza as medidas de reflexão através do método ATR (reflectância total atenuada). Para isso, sua montagem experimental inclui um porta-amostra que permite posicionar o material sob investigação sobre um cristal de ZnSe – a incidência da radiação sobre a amostra ocorre num ângulo de  $\theta = 45^\circ$  (figura 2.16). No princípio de funcionamento deste método, a radiação sofre reflexão interna total no ZnSe (seu índice de refração médio está em torno de 2,4 entre  $6,0$  e  $14,0\mu\text{m}$  – figura 2.18), no entanto, essa reflexão forma uma onda evanescente que penetra a amostra numa profundidade  $d$  que pode variar entre  $0,5$  e  $2\mu\text{m}$ . A onda evanescente pode ser absorvida pela amostra, o que irá permitir avaliar a sua estrutura.

A fonte do equipamento de FTIR apresenta emissão considerável no intervalo entre  $2$  e  $16\mu\text{m}$ , figura 2.17, o qual será o intervalo efetivo utilizado para as medidas. No espectro

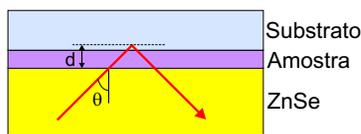


Figura 2.16: *Esquema de medida ATR.*

de emissão da fonte pode ser observado, também, o efeito de absorção por causa das moléculas de água presentes no ar atmosférico. Este efeito foi minimizado através da injeção de nitrogênio nas câmaras do interferômetro e da amostra, mas, mesmo assim, o espectro da fonte ainda mostra a presença de absorção, que aparece de maneira mais pronunciada no intervalo entre  $5,2$  e  $7,3\mu\text{m}$ .

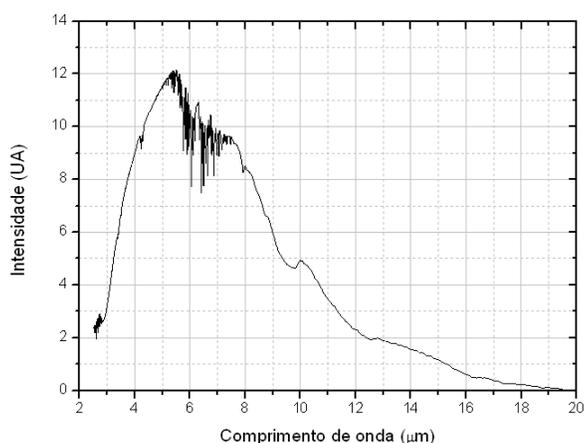


Figura 2.17: *Espectro de emissão da fonte do equipamento de FTIR. Absorção pelas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes no ar no intervalo entre  $5,2$  e  $7,3\mu\text{m}$ .*

A técnica FTIR funciona através da interferometria de divisão de amplitude. Sendo assim, a intensidade resultante registrada pelo sensor devido à incidência de dois raios distintos é dada por  $I_t = I_1 + I_2 + I_{12}$ . Nessa expressão, os termos  $I_1$  e  $I_2$  representam as intensidades referentes a cada um dos raios, enquanto que  $I_{12}$  representa o termo de interferência. Temos ainda que  $I_{12} = 2(I_1 I_2)^{1/2} \cos(2\pi\sigma_0 x)$ ; o argumento da função cosseno dá a diferença de fase entre os dois raios, em que  $\sigma_0$  representa o número de onda ( $\sigma = \lambda^{-1}$ ), dado em centímetros recíprocos, e  $x$  é a diferença de caminho óptico, dado pelo deslocamento de um dos espelhos do interferômetro. Tomando, arbitrariamente,  $I_1 = I_2 = I$ , escreve-se a intensidade total, em função da diferença de caminho óptico, como

$$I_t(x) = 2I[1 + \cos(2\pi\sigma_0 x)]. \quad (2.23)$$

Essa equação representa a função de interferência (interferograma). Uma vez que a radiação incidente é policromática, cada outro componente espectral trará uma contribuição diferente para o interferograma, que depende exclusivamente da sua diferença de fase. Escrevendo a contribuição dessas várias componentes como uma soma, temos:

$$I_t(x) = 2 \int_0^{\infty} B(\sigma)[1 + \cos(2\pi\sigma x)]d\sigma, \quad (2.24)$$

na qual  $B(\sigma)$  representa a densidade espectral da fonte. Essa expressão pode ser dividida em duas partes: o primeiro termo é independente da diferença de caminho óptico, enquanto que o segundo, dependente. Este último consiste numa relação importante para o princípio do FTIR, pois ele representa a transformada de Fourier do espectro (ao menos, de sua porção par). Sendo assim, o espectro é construído a partir de uma transformada inversa do interferograma:

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_t(x) \cos(2\pi\sigma x)dx. \quad (2.25)$$

O espectro normal,  $B(\sigma)$ , será o dobro do espectro par, para frequências positivas (Williams [43]).

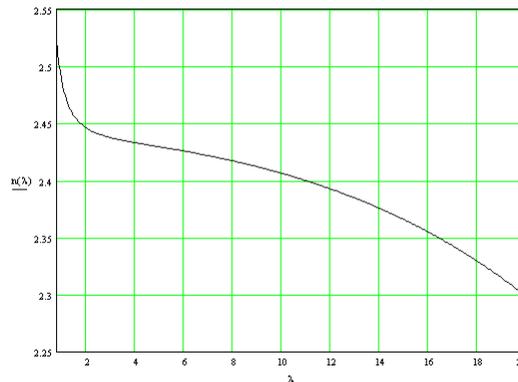


Figura 2.18: *Comportamento do índice de refração do ZnSe em função do comprimento de onda, entre 0,8 e 20,0 $\mu\text{m}$ . Coeficientes de Sellmeier disponíveis em [39]*

## 2.4 Medidas Elétricas

Para realizar as medidas elétricas foi utilizado o método de Van der Pauw, que permite a determinação da condutividade elétrica da amostra, ponto de partida para determinar a sua concentração. Esse método utiliza quatro pontos de contato com a amostra (devidamente identificados), entre os quais alterna-se a aplicação de uma corrente  $I_{ms}$  e a leitura de uma tensão  $V_{kl}$ . Conhecendo as configurações utilizadas, identificadas pelo uso dos sub-índices, determinam-se as resistências relativas

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad \text{e} \quad R_{31,42} = \frac{V_{42}}{I_{31}}.$$

O teorema de Van der Pauw baseia-se na verificação da seguinte igualdade:

$$e^{-\pi h R_{12,34} \sigma} + e^{-\pi h R_{31,42} \sigma} = 1. \quad (2.26)$$

Aqui,  $h$  representa a espessura da amostra: espera-se que haja homogeneidade nesta, como também homogeneidade na distribuição dos pontos de contatos, que devem ser os menores possíveis. Santos [38] descreve o algoritmo de um método iterativo para a resolução da equação (2.26). Para tal, introduz-se o conceito de resistência de folha,  $R_S = (\sigma h)^{-1}$ , que deverá ser deduzida através do algoritmo, permitindo, assim, conhecer a resistividade,  $\rho = R_S h$ , da amostra.

Aliado a este método está a medida de Efeito Hall, que permite determinar a concentração de portadores e sua mobilidade. Para efetuar essa medida, aplica-se um campo magnético na amostra, de maneira tal que sua orientação seja perpendicular à direção da corrente. Isso faz com que os portadores de carga sejam deslocados de seu curso normal pela ação da força de Lorentz. O deslocamento dos portadores gera uma tensão, denominada tensão Hall ( $E_H$ ), a qual está associada ao coeficiente Hall ( $R_H$ ), dado por

$$R_H = \frac{E_H}{jB} = \frac{hV_H}{IB}. \quad (2.27)$$

Nessa equação,  $j$  representa a densidade de corrente e  $B$  o campo magnético.

Tendo-se o coeficiente Hall, torna-se direta a determinação da mobilidade e da concentração de portadores, sejam as relações

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad \text{e} \quad n = -\frac{1}{eR_H}. \quad (2.28)$$

Aqui,  $e$  representa a carga eletrônica.

## 2.5 Método de Medidas

Como foi comentado anteriormente, o espectrômetro permite realizar medidas de transmissão e reflexão, a baixas temperaturas. A configuração básica para as medidas de transmissão está presente na figura 2.1. Nela, a radiação, após deixar o monocromador, atinge a amostra, que está dentro do criostato, com incidência normal. Após ser transmitida pela amostra, a radiação é coletada por uma lente e focada sobre a área ativa do detector. As medidas de transmissão foram limitadas apenas à região espectral entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ . Esse limite foi estabelecido pelo comportamento do vidro utilizado como substrato para as amostras, que apresenta bandas de absorção no infravermelho, após 2,5  $\mu\text{m}$ .

As medidas de reflexão foram realizadas em toda a faixa espectral estudada (0,8 e 18,0  $\mu\text{m}$ ). Nesta configuração de medidas, é imposta uma modificação na montagem da configuração anterior: a radiação que deixa o monocromador atinge a amostra num ângulo de 45° e, após ser refletida pela amostra, a radiação é coletada por uma lente e focada no detector, localizado na posição vertical, acima da amostra, como mostra a figura 2.19(a).

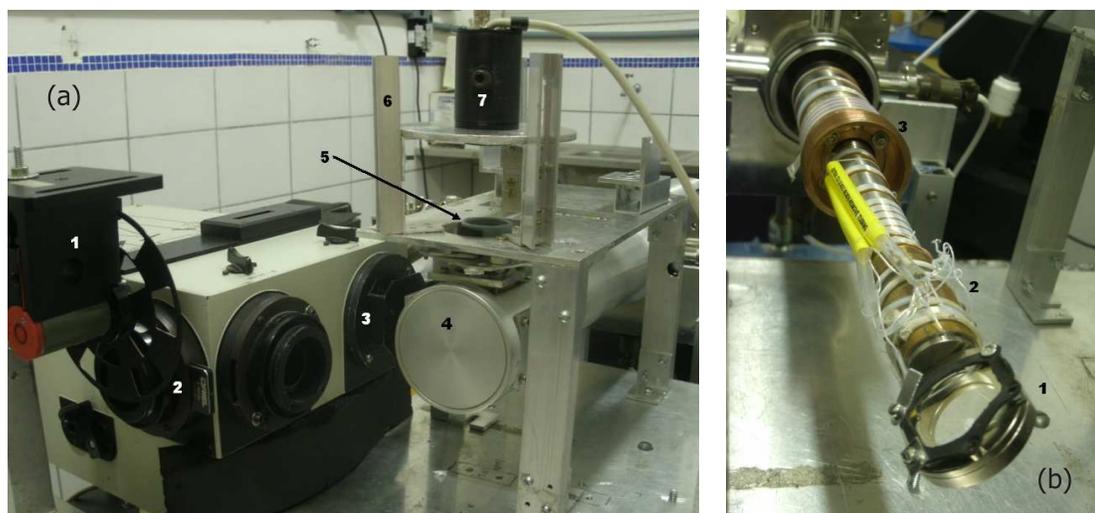


Figura 2.19: (a) Detalhe de montagem do espectrômetro para a realização de medidas de reflexão a 45°. Legenda: 1) chopper; 2) entrada do monocromador; 3) saída do monocromador; 4) criostato com amostra a 45°; 5) lente; 6) suporte do sensor com ajuste de altura; 7) sensor. (b) Detalhe do porta-amostra no dedo frio do criostato. Legenda: 1) porta-amostra; 2) segundo estágio do expensor; 3) primeiro estágio do expensor.

Para a realização das medidas, foi necessário o desenvolvimento e montagem de algumas peças e suportes específicos para compor o espectrômetro. Algumas dessas montagens podem ser vistas na figura 2.1, e incluem a base sobre a qual foi montada toda a óptica, feita a partir de uma placa de alumínio de 4 mm, os suportes para o espelho

Tabela 2.4: *Faixas espectrais cobertas pelo estudo: técnicas utilizadas e configuração do espectrômetro.*

Faixa ( $\mu\text{m}$ )	Rede (tr/mm)	Fonte	Detector	Técnica
0,8 a 2,0	600	lâmpada H4	PbS	transm. e reflex.
2,0 a 5,0	150	resistor	PbSe	reflexão
5,0 a 18,0	50	resistor	piroelétrico	reflexão
2,5 a 16,0	-	cerâmica	DLATGS	ATR

(2), para o chopper (3), para a lente (6) e para o sensor (7), todos utilizando perfis de alumínio. Nessa mesma figura também está presente o suporte desenvolvido para a fixação do criostato. Outra montagem desenvolvida para o trabalho, que pode ser observada na figura 2.19(a), é o suporte sobre o qual estão acoplados a lente e o sensor (também utilizada para as medidas com o sensor piroelétrico). Com essa montagem é possível ajustar a altura do sensor, permitindo, assim, a melhor formação da imagem na frente do detector.

Os espectros obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho são decorrentes de medidas relativas, ou seja, são determinados pela razão entre o sinal proveniente da interação entre radiação e matéria e um sinal de referência. Cada uma dessas medidas foram realizadas em duas temperaturas distintas: a primeira, à temperatura ambiente (300 K), e a segunda para a temperatura mais baixa que a amostra pudesse atingir (o dedo frio do criostato atingiu a temperatura mínima de 12 K; no entanto, as amostras tiveram a temperatura mínima variando entre 40 e 80 K). Sendo assim, ao longo do processo de aprimoramento do método, foram tomados mais de 200 espectros até que se pudesse atingir uma boa reprodutibilidade dos resultados.

As medidas de transmissão e reflexão foram realizadas em três faixas espectrais bem definidas. Para cada uma dessas faixas foi necessário uma estrutura de montagem distinta para o espectrômetro. Tais configurações estão listadas na tabela 2.4, que traz informação, também, sobre a técnica de medida empregada.

Uma vez que estamos trabalhando na região espectral do infravermelho, que coincide com a região onde ocorrem os modos vibracionais e rotacionais das moléculas, devemos ter cuidado para que efeitos externos à amostra não influenciem e mascarem os resultados obtidos. Sendo assim, uma vez que foi observado em alguns espectros o aparecimento de bandas de absorção referentes à água, optamos pela injeção do gás nitrogênio (N) no interior do monocromador com o propósito de diminuir tais efeitos. No gráfico da figura 2.20 estão discriminadas as bandas de absorção da água na faixa entre  $0,5 \mu\text{m}$  e  $15,0 \mu\text{m}$ .

Para a realização das medidas, foi tomado o cuidado de fechar o criostato e evacuá-lo, mesmo que não fosse necessário ligá-lo. Esse procedimento foi estabelecido de maneira a aproximar as condições de tomadas dos espectros. O porta-amostra é uma peça impor-

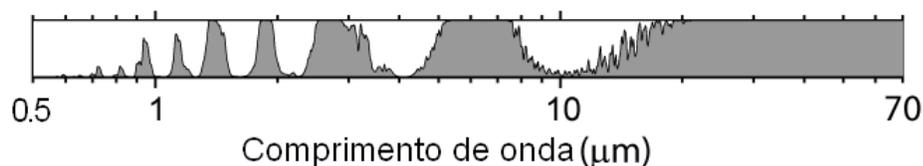


Figura 2.20: *Espectro das bandas de absorção da água.*

tante do criostato e pode ser visto no detalhe da figura 2.19(b). Ele pode ser facilmente rotacionado para alternar entre as medidas de transmissão e reflexão, mas deve sempre estar bem fixo (com o auxílio de algumas arruelas, fabricadas a partir de um material com boa condutividade térmica), para evitar que, com o funcionamento do criostato, ele possa sair da posição original. As amostras serão postas sobre esse suporte e presas atrás de parafusos e arruelas de alumínio, além de um suporte de borracha – o bom contato entre amostra e suporte é imprescindível para as trocas térmicas.

Para que ambas configurações de medidas funcionassem bem com as duas fontes que se dispunha, tomamos o cuidado, durante o processo de confecção das fontes, para que ambos os elementos emissores de radiação estivessem, aproximadamente, na mesma altura do eixo óptico, como também à mesma distância do espelho que tem como papel focar a radiação sobre a fenda de entrada do monocromador. Além dessa observação, ambas as configurações de medidas foram alinhadas, inicialmente, com a fonte possuindo a lâmpada tipo H4. Esse cuidado permitiu alternar as configurações de medidas, como também as fontes, sem a preocupação de alinhamentos adicionais.

Para a tomada dos espectros de transmissão (detectores PbS e PbSe), foram seguidos os seguintes passos:

- O primeiro passo é registrar os espectros de referência, que são efetuados sem nenhum obstáculo no caminho óptico entre o monocromador e o detector;
- Após isso, são tomados os espectros do substrato de vidro sobre o qual a amostra está depositada. Para obter incidência normal sobre o substrato, o porta-amostra deve ser posicionado verticalmente.
- Finalmente, tomando o cuidado de manter o detector na mesma posição, são tomados os espectros das amostras.

Os espectros de reflexão (detectores PbS e PbSe) foram tomados através dos seguintes passos:

- Nesta configuração, o porta-amostra é girado para a posição  $45^\circ$ . Os espectros de referência são realizados com a utilização de um espelho plano que possui coeficiente de reflexão médio maior que 96% na faixa espectral entre 0,48 e  $20,0\mu\text{m}$ ;
- O segundo passo é tomar o espectro de reflexão do substrato;
- Finalmente, a amostra é posicionada sobre o porta-amostra e o seu espectro é registrado.

As medidas com o sensor piroelétrico carecem de uma atenção especial, pois trata-se de um sensor cujos parâmetros são de mais difícil controle. Portanto, além de se tomar os passos indicados acima, para a realização das medidas de reflexão, devem ser seguidos alguns procedimentos específicos:

- Antes mesmo de utilizar o sensor piroelétrico, a óptica é alinhada utilizando o sensor PbSe, a fonte H4 e a lente Ge – esse procedimento facilita o alinhamento do sensor piroelétrico;
- Para iniciar uma medida, é necessário regular a modulação do detector piroelétrico, para assim conseguir um sinal homogêneo, em fase, e de maior amplitude. Essa regulagem é realizada através do módulo de controle do auto-falante, com o qual é possível posicionar corretamente o sensor em frente à fenda, como também modificar a amplitude de oscilação. O ajuste do sinal de resposta do detector é acompanhado através do uso de um osciloscópio. Optou-se por regular a modulação do detector sempre na posição espectral de maior fluxo de radiação (nas proximidades do ângulo de blaze de cada rede de difração) proveniente do monocromador;
- São tomados espectros de referência no “escuro”, ou seja, com a fonte desligada. Esses espectros são essenciais para a determinação do nível zero do sinal gerado pelo sensor;
- Os espectros de referência com o espelho são realizados;
- O próximo passo é tomar o espectro de reflexão do substrato de vidro, que deve ser devidamente acompanhado de um espectro de referência do nível de zero;
- Por fim, é realizado o espectro para a amostra, também acompanhado de um espectro de referência do nível de zero;
- Deve ser tomado o cuidado de subtrair o nível de zero dos seus respectivos espectros.

## 2.6 Método de Análise

### 2.6.1 Modelos para a Função Dielétrica

#### Modelo de Drude-Lorentz

A espectroscopia lida diretamente com o processo de interação entre a radiação e a matéria, permitindo, assim, uma análise de suas propriedades ópticas. No entanto, para esse objetivo, é necessário ter um modelo que possa dar conta da função resposta do material (função dielétrica,  $\varepsilon$ ). Afinal, como pode ser visto na seção 1.5, as constantes ópticas do material estão diretamente relacionadas com sua função dielétrica, daí a importância em conhecê-la.

Para realizar a análise dos espectros, será utilizado o modelo clássico de Drude-Lorentz para a função dielétrica, que parte da hipótese de que as partículas carregadas ( $q$ ) e ligadas (elétrons de valência ou íons), presentes no material, podem ser consideradas como osciladores harmônicos clássicos. Essas cargas permanecem presas pela ação de uma força restauradora linear de constante  $K$ ; existe uma frequência natural característica do oscilador, dada por  $\omega_0 = \sqrt{K/m}$ , em que  $m$  é a massa da partícula. As partículas também devem estar sujeitas à ação de uma força dissipativa  $f$ , proporcional à sua velocidade. A constante de amortecimento será identificada por  $\gamma = f/m$  e tem as dimensões da frequência – para o caso de elétrons,  $\gamma$  está relacionada com o inverso do tempo médio entre as colisões; por outro lado, se o objeto em questão forem os íons,  $\gamma$  representará o inverso do tempo de vida dos fônons. Caso o material esteja sob a ação de um campo externo variável no tempo  $E(t)$ , teremos, então, osciladores forçados. Por outro lado, os campos utilizados devem ser fracos o suficiente para que o deslocamento das partículas, em relação à sua posição de equilíbrio, seja pequeno, evitando os efeitos anarmônicos. A equação de movimento para uma dessas partículas será escrita como

$$m\ddot{\mathbf{r}} + f\dot{\mathbf{r}} + K\mathbf{r} = q\mathbf{E}(t). \quad (2.29)$$

Frente ao que foi posto acima, pode-se dizer que a função dielétrica resulta dos deslocamentos das partículas em função do campo aplicado. Essa função é uma grandeza macroscópica e permite relação direta com as propriedades microscópicas das partículas carregadas que compõem o material. Sua forma será deduzida diretamente da solução para a equação (2.29), Reitz [19], como sendo

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}, \quad (2.30)$$

onde  $N$  representa a densidade de partículas. Esta equação é escrita em função da frequência de oscilação do campo elétrico, que possui forma de onda plana, já conhecida e introduzida na seção 1.5.

Outra hipótese colocada por este modelo é que a interação entre as partículas, sejam elas os elétrons de valência ou os íons, pode ser desprezada. Dessa maneira, está se lidando com osciladores harmônicos desacoplados. Com essa suposição, além do fato de que pode haver partículas que respondem de maneira diferente ao campo aplicado, generaliza-se a equação (2.30) de modo que ela possa contabilizar a contribuição das diversas partículas, escrevendo-a como

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{N_j q_j^2}{m_j \epsilon_0 (\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega)}. \quad (2.31)$$

Uma vez que esse modelo de dispersão é aplicável tanto aos elétrons de valência, quanto aos íons, além dos elétrons de condução (para os quais se faz necessário um ajuste do modelo, pois  $\omega_0 = 0$ ), cada um desses entes dará a sua contribuição para a função dielétrica total do sistema em questão, que pode ser escrita como  $\varepsilon = \varepsilon_{ev} + \varepsilon_{ec} + \varepsilon_l$ , em que  $\varepsilon_{ev}$  designa a contribuição dos elétrons de valência,  $\varepsilon_{ec}$  a contribuição dos elétrons de condução e  $\varepsilon_l$  a contribuição da rede cristalina. No entanto, como este trabalho limita-se a um estudo na região espectral do infravermelho, a construção da função dielétrica trará apenas a contribuição funcional da rede, ou seja, dos fônons. Isso acontece, pois, nesse domínio de frequências em que  $E_g \gg \hbar\omega$  (seja  $E_g$  a energia de *gap* do material), os elétrons de valência “sentem” o campo como estático. Assim, a contribuição dos elétrons de valência para a função dielétrica  $\varepsilon_e(\omega)$  é aproximada por  $\varepsilon_e(0)$  e, geralmente, designada por  $\varepsilon_\infty$  (constante dielétrica a altas frequências), Yu [18]. Por outro lado, caso a frequência de oscilação do campo seja bem maior que a frequência natural dos íons ( $\omega \gg \omega_0$ ), estes não conseguem acompanhar a oscilação do campo elétrico e, conseqüentemente, não contribuem para a função dielétrica total – seu valor é aproximado por  $\varepsilon_l \rightarrow 1$ . Sendo assim, caso a radiação incidente atenda à condição  $(E_g/\hbar) \gg \omega \gg \omega_0$ , a função dielétrica total assumirá valor  $\varepsilon \approx \varepsilon_\infty$ . Com base nessa discussão, a equação (2.31) será reescrita a fim de incluir à contribuição  $\varepsilon_\infty$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{N_j q_j^2}{m_j \epsilon_0 (\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega)}. \quad (2.32)$$

As propriedades microscópicas dos íons, como a sua carga e massa, podem ser de difícil determinação experimental, ao contrário das constantes  $\omega_0$ ,  $\varepsilon_\infty$  e  $\varepsilon(0)$ , esta última sendo a constante dielétrica a baixas frequências. Por isso, opta-se por expressar a equação

(2.32) em função dessas constantes, como foi feito na seção 1.2.1:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{0j}^2 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}. \quad (2.33)$$

A equação (2.33), deduzida aqui classicamente, já foi deduzida na seção 1.2.1, a menos da constante de amortecimento, equação (1.58), a partir da abordagem utilizando a segunda quantização para os polaritons. Outra construção para a função dielétrica (ao menos para a sua porção imaginária), que também partiu de uma abordagem quântica, está presente na seção 1.2.1, equação (1.65). Esta última foi deduzida a partir da absorção do sistema, utilizando a teoria da perturbação dependente do tempo; foi observado que sua porção real pode ser deduzida a partir das relações de Kramers-Kronig.

A equação (2.33) será o ponto de partida para a análise das propriedades ópticas das amostras estudadas neste trabalho, a partir da qual serão deduzidos seus índice de refração e coeficiente de extinção, os coeficientes de Fresnel e, finalmente, a reflexão, a transmissão e absorção.

### Modelo Semi-Quântico a Quatro Parâmetros

Além do modelo clássico, Gonzales [12] comenta que há uma outra forma mais elegante para expressar a função dielétrica. Segundo ele, essa forma alternativa é mais apropriada para aplicações em cristais altamente iônicos, que possuem uma grande separação entre os modos de vibração óptico transversal ( $\Omega_T$ ) e óptico longitudinal ( $\Omega_L$ ), pois, nesses casos, seria inadequado utilizar uma única constante de amortecimento,  $\gamma$ , para ambos os modos.

Gervais [9] chama atenção de um caso específico para o qual o modelo clássico é aplicável, com boa aproximação. Tal caso apresenta uma mudança não harmônica na energia e na expansão térmica da rede, em função da temperatura, fazendo com que os modos transversal e longitudinal se aproximem um do outro. Ainda, caso a banda de reflexão, referente a um modo vibracional específico, seja estreita, se terá  $\Omega_L$  e  $\Omega_T$  próximos. Por outro lado, se  $\Omega_L$  for muito maior que  $\Omega_T$ , não há como assegurar que  $\gamma_L$  seja igual  $\gamma_T$ . Isso faz com que a teoria clássica falhe!

Sabe-se que, além do modelo clássico, também um modelo quântico pode ser utilizado para descrever a função dielétrica. Uma vez que ambos os modelos descrevem o mesmo sistema, eles podem ser tomados como equivalentes, o que implica numa generalização da escrita clássica para a relação de dispersão, equação (2.33). De maneira mais geral, essa generalização leva em conta que o deslocamento anarmônico da frequência, como também o amortecimento, são funções da frequência de excitação e da temperatura (Gervais [40]).

É no espírito da discussão posta acima, como também salientando a importância de

ambos os modos vibracionais transversal ou longitudinal para a relação de dispersão, que se apresenta a seguinte escrita para a função dielétrica, em sua forma fatorada:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\Omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Lj}\omega}{\Omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Tj}\omega}. \quad (2.34)$$

Por fim, é apontado que é válida a aproximação de tomar o deslocamento anarmônico como independente da frequência. Além disso,  $\gamma$  será uma função de variação lenta.

Esse modelo é aplicável ao caso do  $\text{TiO}_2$  porque esse composto possui uma distribuição regular dos ramos de vibração ao longo das frequências. Em nosso caso, será feito o uso da expressão (2.34) considerando apenas os efeitos harmônicos no cristal.

## 2.6.2 Coeficientes de Fresnel

Neste trabalho experimental, obteve-se, diretamente, o comportamento de transmissão e reflexão da radiação infravermelha sobre filmes finos. Essas tais propriedades dependem, basicamente, da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos que compõem o material, resultando num comportamento dispersivo. Tal comportamento modifica as propriedades ópticas (índice de refração e coeficiente de extinção) do material em função do comprimento de onda (ou, de maneira equivalente, em função da frequência) da radiação incidente.

Para realizar a análise e modelagem das propriedades discriminadas acima, a partir do ponto de vista da teoria clássica do eletromagnetismo, os coeficientes de Fresnel são tomados como ponto de partida. Esses são determinados, tanto no caso da transmissão quanto da reflexão, pelo estudo do comportamento da radiação na interface entre diferentes materiais. Na verdade, os coeficientes são definidos pela razão entre as amplitudes dos campos elétricos das ondas transmitidas, ou refletidas, e a amplitude da onda incidente na região de contorno. Portanto, tendo conhecimento da forma das amplitudes dos campos elétricos incidente e refletido (ou transmitido), pode-se escrever a forma dos coeficientes, (Reitz [19], Hecht [41]) como:

$$\hat{r}_{ijs} = \frac{\hat{n}_i \cos \theta_i - \hat{n}_j \cos \theta_j}{\hat{n}_i \cos \theta_i + \hat{n}_j \cos \theta_j} ; \quad \hat{t}_{ijs} = \frac{2\hat{n}_i \cos \theta_i}{\hat{n}_i \cos \theta_i + \hat{n}_j \cos \theta_j} \quad (2.35)$$

$$\hat{r}_{ijp} = \frac{\hat{n}_j \cos \theta_i - \hat{n}_i \cos \theta_j}{\hat{n}_j \cos \theta_i + \hat{n}_i \cos \theta_j} ; \quad \hat{t}_{ijp} = \frac{2\hat{n}_i \cos \theta_i}{\hat{n}_j \cos \theta_i + \hat{n}_i \cos \theta_j} \quad (2.36)$$

Nessas equações, os índices  $i$  e  $j$  identificam um meio em questão; os subíndices  $s$  e  $p$  denominam o tipo de polarização com a qual a onda incidente sobre a interface: perpendicular, ou paralela, respectivamente. Essas equações podem ser modificadas de maneira a serem expressas apenas em função do ângulo de incidência ( $\theta_i$ ), para isso bastando utilizar a lei de Snell-Descartes<sup>2</sup>.

Por outro lado, no aparato experimental, os detectores de radiação têm acesso apenas à densidade de fluxo de radiação (irradiância). Sendo assim, deve-se atentar não apenas para os coeficientes de Fresnel, mas também para o estudo da transmitância e reflectância, que são definidos pela razão entre os fluxos de radiação transmitida ou refletida pelo material e o fluxo incidente.

A irradiância é dada pela média temporal do vetor de Poynting<sup>3</sup>, portanto ela é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico  $e$ , conseqüentemente, terá relação com os coeficientes de Fresnel. As formas da transmitância e reflectância serão dadas, de forma similar para ambas as polarizações  $s$  ou  $p$ , por

$$T = \frac{\hat{n}_j \cos \theta_j}{\hat{n}_i \cos \theta_i} \hat{t}\hat{t}^* \quad ; \quad R = \hat{r}\hat{r}^*. \quad (2.37)$$

Como fica evidente nessas equações, os coeficientes de Fresnel são grandezas complexas, ao passo que a transmitância e reflectância, grandezas reais. O fato de os coeficientes de Fresnel serem grandezas complexas decorre diretamente de um índice de refração complexo, já que o material é um semicondutor.

Aqui, o objeto de estudo é composto por um filme fino depositado sobre um substrato de vidro. Com isso, para escrever os coeficientes globais de transmissão e reflexão para o conjunto filme-amostra, deve-se levar em conta a existência de três interfaces distintas: (1) ar-amostra; (2) amostra-substrato; (3) substrato-ar. Além disso, como a dimensão da espessura do filme é da ordem do comprimento de onda (micrômetro), também deverão ser levados em conta os efeitos de interferência, tanto para a transmissão, quanto para a reflexão dentro da amostra.

Analisando o comportamento da reflexão e transmissão nesse material de multi-camadas, será tomado o exemplo de um raio único, de intensidade  $I_0$ , incidindo sobre a primeira

<sup>2</sup>A lei de Snell-Descartes expressa uma relação entre os ângulos dos raios de luz incidente e refratado numa interface entre dois meios. Ela é expressa por  $k_i \sin \theta_i = k_j \sin \theta_j$ , em que os  $k$ 's representam os números de onda dos raios luminosos, enquanto que os  $\theta$ 's, os ângulos dos raios medidos em relação a normal da superfície.

<sup>3</sup>O vetor de Poynting ( $\mathbf{S}$ ) traz informação sobre a potência da radiação, por unidade de área, que atravessa uma superfície. Caso, essa superfície esteja no vácuo e  $\mathbf{S}$  seja paralelo a  $\hat{\mathbf{n}}$ , vetor normal à superfície, definimos o vetor de Poynting como  $\mathbf{S} = c^2 \epsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ , em que  $c$  representa a velocidade da luz no vácuo e  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo, Hecht [41].

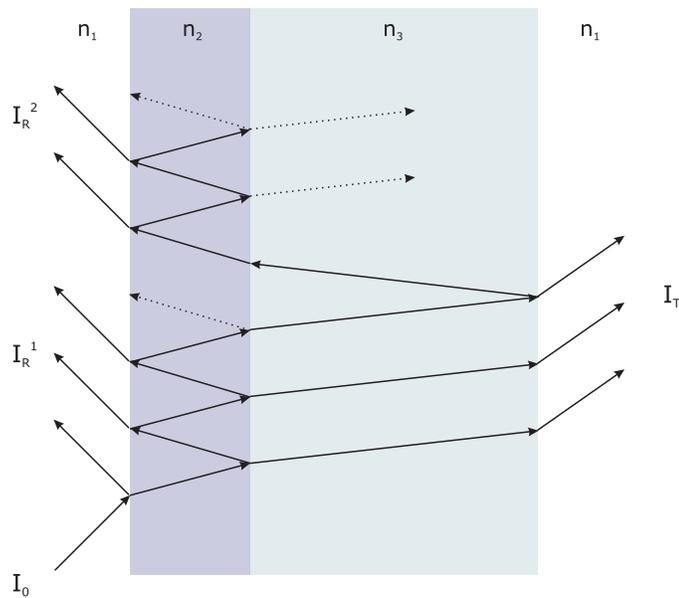


Figura 2.21: Esquema das reflexões e transmissões múltiplas dentro do filme fino a partir de um raio incidente. Os índices de refração  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  referem-se, respectivamente, ao ar, amostra (filme fino) e substrato de vidro.

interface (ar-amostra), como pode ser visto na figura 2.21. Ao atingir essa primeira interface, o raio será parcialmente refletido, como também parcialmente transmitido para o meio 2 (refração). Ao penetrar esse segundo meio, o raio atravessa toda sua espessura  $d$ , sofrendo uma modificação na sua fase, e é parcialmente refletido na segunda interface (amostra-substrato), como também parcialmente transmitido para o meio 3. Acompanhando a porção do raio refletido na segunda interface, observa-se que ele retorna em direção à primeira interface, onde será novamente dividido numa porção refletida e outra transmitida. Esse processo de múltiplas reflexões e transmissões no interior do meio 2 continuará até que sua amplitude se extinga; a intensidade transmitida para o meio 3 será identificada por  $I_T$ , enquanto que a intensidade refletida de volta para o meio 1 será denominada por  $I_R^1$ . A interferência dos diversos raios refletidos, ou transmitidos, depende da diferença de fase apresentada por eles, que é dada por

$$\beta = \frac{4d_m\pi}{\lambda}\hat{n}_m \cos \theta. \quad (2.38)$$

Aqui,  $d_m$  e  $\hat{n}_m$  representam a espessura do filme e o índice de refração do meio específico.

Continuando com a análise das múltiplas reflexões da figura 2.21, serão acompanhados, agora, os raios que são transmitidos para o meio 3. Como foi comentado, esses raios irão interferir. Pode-se pensar nessa interferência dando origem a um único raio que

atravessa o meio 3 em direção à terceira interface (substrato-ar), onde será parcialmente refletido de volta para a interface 2, enquanto que sua outra porção será transmitida para o meio 1. O raio refletido na terceira interface, retornando em direção à interface 2, ao chegar lá, é parcialmente transmitido. Essa porção transmitida sofrerá, novamente, múltiplas reflexões no interior do meio 2 – a porção que finalmente é transmitida de volta para o meio 1 dará uma contribuição  $I_R^2$  para a intensidade total refletida na primeira interface.

Os coeficientes de Fresnel podem ser escritos para o caso das múltiplas reflexões e transmissões, em que as contribuições de cada reflexão, ou transmissão, será somada levando-se em conta a sua defasagem. Com isso, os coeficientes passam a possuir a seguinte forma:

$$\hat{r} = \frac{\hat{r}_{12} + \hat{r}_{23}e^{i\beta}}{1 + \hat{r}_{12}\hat{r}_{23}e^{i\beta}} \quad ; \quad \hat{t} = \frac{\hat{t}_{12}\hat{t}_{23}e^{i\beta/2}}{1 + \hat{r}_{12}\hat{r}_{23}e^{i\beta}}. \quad (2.39)$$

Aqui, os coeficientes  $\hat{r}_{ij}$  e  $\hat{t}_{ij}$  representam os fatores de Fresnel, definidos pelas fórmulas (2.35) e (2.36). As relações (2.39) são válidas para ambas as polarizações,  $p$  ou  $s$ .

Para mensurar a reflexão total nesse sistema, estar-se-á buscando o coeficiente global de reflexão,  $r_g$ , que será dado pela soma das reflexões em cada uma das interfaces. Para facilitar essa tarefa, as reflexões serão contabilizadas da última interface para primeira e, além disso, será utilizada uma relação de recorrência para a escrita dos coeficientes de reflexão, em que  $U_l = r_{m,m+1}$ . O sub-índice  $l$  representa o número da interface ( $l = 1, 2, 3$ ), enquanto que o sub-índice  $m$  representa o meio em questão, com  $m$  variando de 1 a 4 (o meio após o substrato de vidro, ar, será identificado pelo número 4, por questões práticas). Finalmente, a escrita da fórmula de recorrência é dada por:

$$U_l = \frac{\hat{r}_{l,l+1} + U_{l+1}e^{i\beta_{l+1}}}{1 + \hat{r}_{l,l+1}U_{l+1}e^{i\beta_{l+1}}}. \quad (2.40)$$

Utilizando essa construção para escrever o coeficiente global  $r_g = U_1$  referente ao sistema indicado na figura 2.21, se tem, para a última interface, substrato-ar,

$$U_3 = \hat{r}_{3,4}. \quad (2.41)$$

Para a interface amostra-substrato, o coeficiente de reflexão será

$$U_2 = \frac{\hat{r}_{2,3} + U_3e^{i\beta_3}}{1 + \hat{r}_{2,3}U_3e^{i\beta_3}} = \frac{\hat{r}_{2,3} + \hat{r}_{3,4}e^{i\beta_3}}{1 + \hat{r}_{2,3}\hat{r}_{3,4}e^{i\beta_3}}. \quad (2.42)$$

Para a primeira interface, ar-amostra, temos

$$U_1 = r_g = \frac{\hat{r}_{1,2} + U_2 e^{i\beta_2}}{1 + \hat{r}_{1,2} U_2 e^{i\beta_2}} = \frac{\hat{r}_{1,2} + \left( \frac{\hat{r}_{2,3} + \hat{r}_{3,4} e^{i\beta_3}}{1 + \hat{r}_{2,3} \hat{r}_{3,4} e^{i\beta_3}} \right) e^{i\beta_3}}{1 + \hat{r}_{1,2} \left( \frac{\hat{r}_{2,3} + \hat{r}_{3,4} e^{i\beta_3}}{1 + \hat{r}_{2,3} \hat{r}_{3,4} e^{i\beta_3}} \right) e^{i\beta_3}}. \quad (2.43)$$

O cálculo do coeficiente de transmissão global,  $t_g$ , será mais simples, pois ele resulta do produto entre as contribuições de cada meio. Sendo assim, as contribuições de cada meio serão analisadas separadamente. Ainda, para cada meio, caso ele seja absorvedor, deve ser contabilizada a atenuação da onda, dada por  $a_m = e^{-i\beta_m}$ . O coeficiente de transmissão referente à primeira interface (ar-amostra) será dado pela equação (2.39); para a segunda interface, amostra-substrato, o coeficiente de transmissão será dado pelos coeficientes de Fresnel, sejam as equações (2.35) e (2.36). O mesmo acontece para a última interface, substrato-ar. Por fim, o coeficiente global de transmissão será escrito como

$$t_g = (\hat{t}_{1,2} a_2) (\hat{t}_{2,3} a_3) \hat{t}_{3,4}. \quad (2.44)$$

Essa equação também é válida para ambas as polarizações  $s$  e  $p$ .

De posse dos coeficientes globais de reflexão e transmissão é possível determinar a reflectância e a transmitância do sistema. Para isso, basta utilizar as equações (2.37). Caso seja utilizada a hipótese de que a radiação é composta por luz natural, ou seja, de que não há uma polarização preferencial, a reflectância e a transmitância deverão ser contabilizadas como uma média das duas polarizações:

$$T = \frac{T_s + T_p}{2} \quad \text{e} \quad R = \frac{R_s + R_p}{2}. \quad (2.45)$$

### 2.6.3 Absorção

Como foi discutido na seção 1.5, a amostra irá absorver parte da radiação que a atravessa, de maneira proporcional à parte imaginária da função dielétrica. No entanto, para mensurar a quantidade de radiação absorvida pela amostra, é possível partir diretamente das medidas de transmissão e reflexão.

Experimentalmente, teremos acesso à intensidade de radiação que é transmitida pelo conjunto amostra mais substrato. No entanto, ao longo da transmissão, devemos levar em consideração que parte da radiação é refletida na primeira interface (ar-amostra), na segunda interface (amostra-substrato), como também na terceira interface (substrato-ar). Além disso, ao longo da espessura de ambos, amostra e substrato, haverá absorção. Por

esse motivo, escrevemos a intensidade de radiação transmitida pela amostra+substrato como

$$I_{amo+sub}^T = I_0(1 - R_{12})e^{-\alpha_2 d_2}(1 - R_{23})e^{-\alpha_3 d_3}(1 - R_{31}). \quad (2.46)$$

Nessa equação,  $d_2$  e  $d_3$  representam as espessuras da amostra e do substrato, respectivamente.  $I_0$  determina a intensidade inicial, que deixa o monocromador, enquanto que os  $R_{ij}$  representam as reflectâncias referentes às interfaces localizadas entre os meio  $i$  e  $j$ .

Uma vez que, como foi discutido na seção 2.5, tratamos de medidas relativas, então devemos observar, também, o comportamento da intensidade de radiação transmitida através do substrato:

$$I_{sub}^T = I_0(1 - R_{13})e^{-\alpha_3 d_3}(1 - R_{31}). \quad (2.47)$$

Tomando, então, a razão entre essas duas intensidades, temos

$$\frac{I_{amo+sub}^T}{I_{sub}^T} = \frac{(1 - R_{12})(1 - R_{23})}{(1 - R_{13})}e^{-\alpha_2 d_2}. \quad (2.48)$$

Aqui, fica evidente que ainda é necessário determinar as reflexões nas três interfaces, sejam  $R_{12}$ ,  $R_{23}$  e  $R_{13}$ . No entanto, podemos reduzir esse problema às grandezas que são passíveis de medidas direta no laboratório. Com isso, passaremos a escrever a intensidade de radiação refletida pela amostra, que é escrita como

$$I_{amo}^R = I_0 R_{12} + \frac{I_0 R_{23}(1 - R_{12})^2 e^{-2\alpha_2 d_2}}{1 - R_{23} R_{12} e^{-2\alpha_2 d_2}} \approx I_0 R_{12}. \quad (2.49)$$

A última igualdade expressa nossa escolha por uma primeira aproximação na intensidade da radiação refletida. Continuando a escrita para a intensidade refletida apenas pelo substrato, temos

$$I_{sub}^R = I_0 R_{13} + I_0 R_{13}^2 (1 - R_{13})^2 e^{-2\alpha_3 d_3} \approx I_0 R_{13}. \quad (2.50)$$

Na equação acima, o segundo membro traz apenas a contribuição da reflexão na superfície externa do substrato, mais a contribuição de uma reflexão no interior do substrato, retornando à primeira interface, onde vai re-emergir. O terceiro membro explicita

a aproximação considerada de que haverá contribuição considerável apenas da primeira reflexão. Com as equações (2.49) e (2.50), que nos levam às constatações de que

$$1 - R_{12} \approx 1 - \frac{I_{amo}^R}{I_0} \quad \text{e} \quad 1 - R_{13} \approx 1 - \frac{I_{sub}^R}{I_0}, \quad (2.51)$$

é possível reescrever a equação (2.48) como

$$(1 - R_{23})e^{-\alpha_2 d_2} = \left( \frac{I_0 - I_{sub}^R}{I_0 - I_{amo}^R} \right) \frac{I_{amo+sub}^T}{I_{sub}^T}. \quad (2.52)$$

Ou ainda, levando em conta que o termo  $(1 - R_{23})$  seja uma constante, podemos tomar o logaritmo da expressão (2.52), que nos permite expressar a absorção como

$$\alpha_2 = -\frac{1}{d_2} \ln \left[ \left( \frac{I_0 - I_{sub}^R}{I_0 - I_{amo}^R} \right) \frac{I_{amo+sub}^T}{I_{sub}^T} \right] - \ln(1 - R_{23}). \quad (2.53)$$

Como se pode ver na equação (2.53), esse é um método plausível para mensurar a absorção, pois está pautado diretamente sobre as medidas experimentais. Por outro lado, não deixa de ser um método aproximado, já que não se tem acesso à informação da transmissão  $(1 - R_{23})$ , que, a priori, foi aproximada por uma constante. Mesmo assim, é possível utilizar essa expressão, que, para o nosso caso, será útil apenas para a faixa espectral entre  $0,8$  e  $2,0\mu\text{m}$ , na qual foi possível realizar ambas as medidas de reflexão e transmissão.

# Capítulo 3

## Resultados Experimentais

Neste capítulo, passaremos à apresentação dos resultados obtidos ao longo do trabalho, como também será montada uma discussão baseada nestes. Além disso, será tratada a modelagem desses espectros a partir do modelo clássico de Drude-Lorentz e do modelo semi-quântico de quatro parâmetros. Essa etapa guiará a análise do comportamento das amostras com base na teoria, possibilitando a comparação com a literatura.

Como foi exposto na seção 2.5, foram feitas medidas de transmissão e reflexão com o espectrômetro óptico, a duas temperaturas distintas: temperatura ambiente e menor temperatura atingida pelo criostato. Além disso, também foram realizadas medidas de reflexão total atenuada com um espectrômetro de transformada de Fourier. O resumo das informações acerca das faixas espectrais utilizadas, como também das respectivas configurações do espectrômetro e técnica utilizadas, está compilado na tabela 2.4.

As amostras utilizadas em nossas medidas foram o  $\text{SnO}_2$  dopado com flúor, depositado em substrato de vidro, cedidas pela Flexitec, e o  $\text{TiO}_2$ , puro e dopado com prata,  $\text{TiO}_2:\text{Ag}(20:1)$  e  $\text{TiO}_2:\text{Ag}(12:1)$ , também depositados em substrato de vidro. O  $\text{SnO}_2:\text{F}$  foi estudado por Silva [4], a temperatura ambiente, na faixa espectral de 0,4 a 25,0  $\mu\text{m}$ . Sendo assim, seu trabalho servirá como comparativo direto para nossos resultados. O estudo dessas amostras foi dirigido da seguinte maneira: (1) o  $\text{SnO}_2:\text{F}$  e o  $\text{TiO}_2$  foram estudados com o espectrômetro óptico; (2) todas as amostras foram analisadas com o FTIR. Ainda, foram realizadas medidas elétricas no  $\text{SnO}_2:\text{F}$  com o intuito de auxiliar na discussão dos seus resultados.

### 3.1 Espectroscopia Óptica

Aqui serão apresentados os resultados obtidos através do espectrômetro óptico, em medidas de transmissão e reflexão nas amostras de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  e  $\text{TiO}_2$  buscando uma comparação para o comportamento das amostras nas duas temperaturas distintas: a temperatura ambiente e a temperatura mínima alcançada pelo criostato.

### 3.1.1 Espectros no $\text{SnO}_2$

#### Transmissão

O gráfico presente na figura 3.1 mostra o coeficiente de transmissão para o  $\text{SnO}_2$ . Nele, o  $\text{SnO}_2$  demonstra possuir boa transmissão (entre 91% e 95%) no início do infravermelho próximo. Esse alto coeficiente de transmissão começa a diminuir já a partir de  $1,0 \mu\text{m}$ , passando a valores entre 17% e 18% para o comprimento de onda de  $2,0 \mu\text{m}$ .

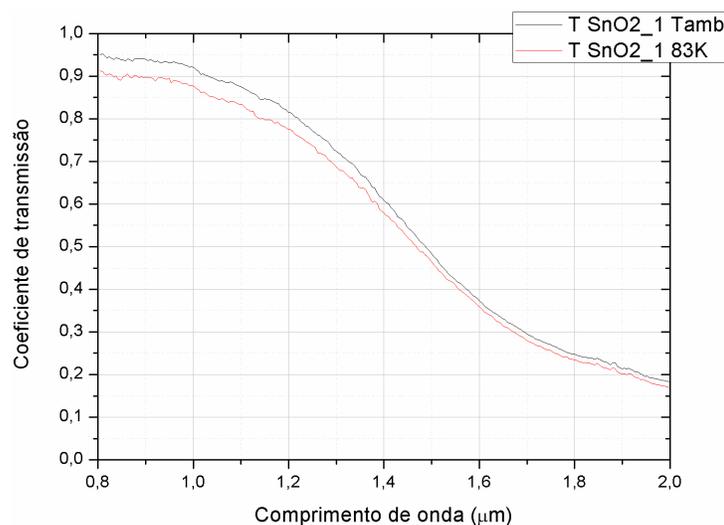


Figura 3.1: Gráfico do coeficiente de transmissão no  $\text{SnO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a 83 K. Incidência normal.

A transmissão da amostra a 83K está ligeiramente menor que a temperatura ambiente – cerca de 5% em  $0,8 \mu\text{m}$ , reduzindo a 1% em  $2,0 \mu\text{m}$ .

#### Reflexão

O gráfico da figura 3.2 representa o coeficiente de reflexão para o  $\text{SnO}_2$ , na faixa espectral entre  $0,8$  e  $2,0 \mu\text{m}$ . As amostras foram medidas à temperatura ambiente e também

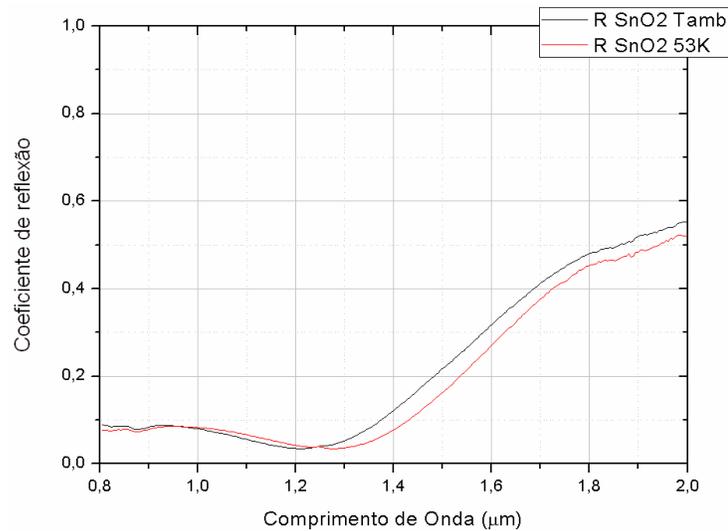


Figura 3.2: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{SnO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a 53 K. Faixa espectral de 0,8 a 2,0  $\mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

a 53K. Em ambas as temperaturas, o gráfico evidencia um comportamento de baixa reflectividade (8%), vindo desde o início da região do infravermelho próximo até às imediações 1,25  $\mu\text{m}$ , onde a reflectividade passa por uma região de mínimo (4%). A partir deste ponto, a amostra transita para o início de uma região de alta reflectividade.

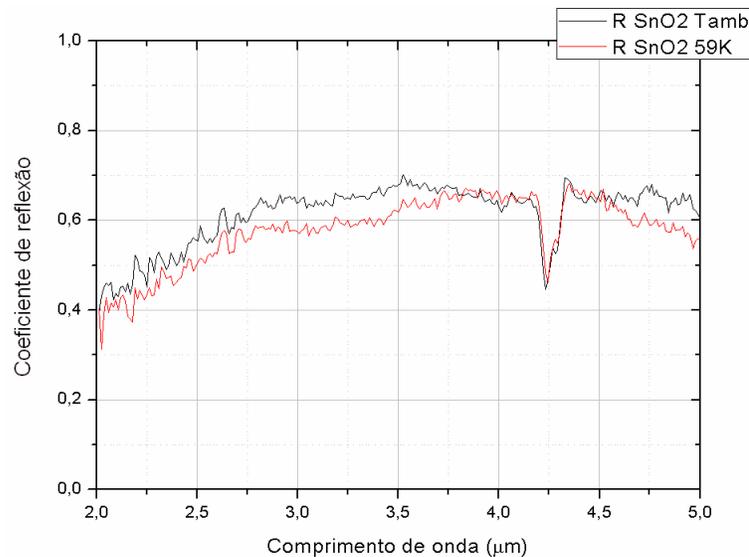


Figura 3.3: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{SnO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a 59 K. Faixa espectral de 2,0 a 5,0  $\mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

A amostra à temperatura ambiente inicia sua transição para a região de alta reflectividade primeiro que a amostra a 53 K, tendo um ponto de mínimo em sua curva localizado

em  $1,21 \mu\text{m}$ , enquanto que o mínimo para a amostra a 53 K localiza-se em  $1,28 \mu\text{m}$ . A partir do ponto de transição entre os regimes de baixa e alta reflectividade, a amostra à temperatura ambiente demonstra maior amplitude de reflexão (diferença em torno de 4%). O  $\text{SnO}_2$  a 53 K atinge uma reflectividade de 52% (55% para a temperatura ambiente) no comprimento de onda de  $2,0 \mu\text{m}$ .

A segunda faixa espectral estudada para essa amostra,  $2,0$  a  $5,0 \mu\text{m}$ , está presente no gráfico da figura 3.3. As curvas mostram continuidade no comportamento de aumento da reflectividade, passando de 40% em  $2,0 \mu$  para 65% em  $2,5 \mu\text{m}$  (amostra à temperatura ambiente), quando atinge um regime constante, sofrendo apenas pequenas variações em torno desse valor. A amostra a 59 K apresenta um comportamento de reflexão similar àquela na temperatura ambiente, mas, em média, 4% mais baixa que a amostra à temperatura ambiente.

Ainda nos gráficos da figura 3.3, há a presença de um vale na reflectividade para o comprimento de onda de  $4,2 \mu\text{m}$ . Esse comportamento está em acordo com o efeito imposto sobre o espectro de emissão da fonte, figura 2.6. Uma vez que essa é uma variação rápida, mesmo tratando de uma medida relativa, há um resíduo do decréscimo, provavelmente devido a uma falta de sincronização entre os espectros da fonte e da amostra.

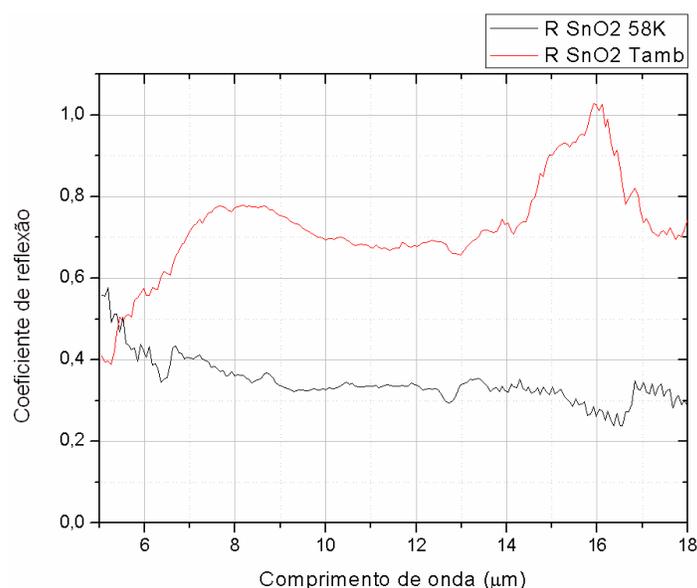


Figura 3.4: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{SnO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a 58 K. Faixa espectral de  $5,0$  a  $18,0 \mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

A figura 3.4 traz o comportamento da amostra para a faixa espectral entre  $5,0$  e  $18,0 \mu\text{m}$ , para as temperaturas ambiente e a 58K. A curva do  $\text{SnO}_2$  à temperatura ambiente apresenta crescimento na reflectividade, que parte de um coeficiente de 40% em  $5,0 \mu$ ,

passando ao valor de 77% em  $8,0 \mu\text{m}$  e estabilizando-se em torno de 65% a partir de  $10,0 \mu\text{m}$ . A partir de  $14,0 \mu\text{m}$  a reflectividade cresce, atingindo um pico de 100% em  $16,0 \mu\text{m}$ , retornando aos 65% em  $16,5 \mu\text{m}$ .

Quanto à comparação entre esses dois espectros, à temperaturas distintas, há concordância no comportamento geral do coeficiente de reflexão entre  $10,0$  e  $14,0 \mu\text{m}$ , salvo pela enorme diferença de 33% na amplitude entre ambos. No entanto, essa concordância no comportamento entre os espectros desaparece em duas regiões bem distintas: a primeira delas ocorre entre  $5,0$  e  $10,0 \mu\text{m}$ ; a segunda, na região entre  $14,0$  e  $18,0 \mu\text{m}$ . O espectro de reflexão a 58 K começa com uma reflexão da ordem de 55%, caindo a um patamar constante em torno de 34% a partir de  $9,0 \mu\text{m}$ , mantendo esse comportamento até  $18 \mu\text{m}$ , salvo por uma rápida alteração, devido a um vale em torno de  $16,0 \mu\text{m}$ .

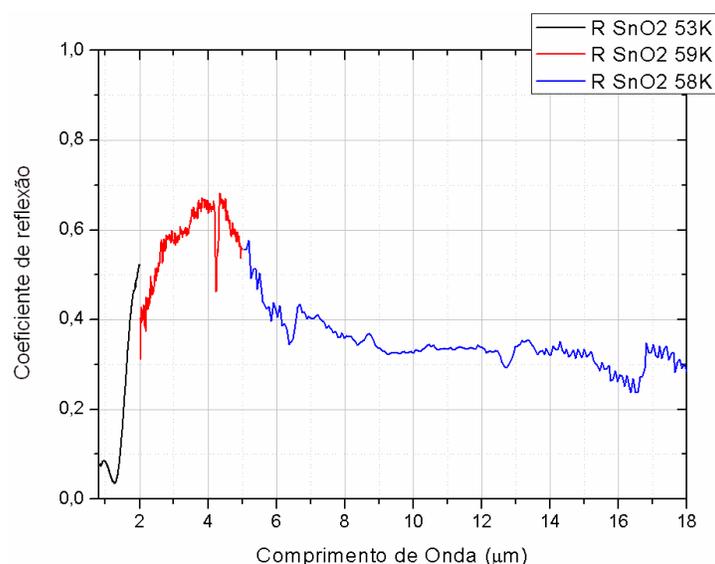


Figura 3.5: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{SnO}_2$ , medidas a baixas temperaturas; faixa espectral de  $0,8$  a  $18,0 \mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

A figura 3.5 traz um gráfico onde foram compilados todos os espectros de reflexão para as três regiões espectrais distintas, cobrindo, assim, toda a faixa entre  $0,8$  e  $18,0 \mu\text{m}$ . A construção desse gráfico permite analisar o comportamento global das medidas de reflexão no  $\text{SnO}_2$ . As curvas apresentadas foram medidas a baixas temperaturas (em torno de  $50 \text{ K}$ ) e, mesmo realizadas com diferentes configurações do espectrômetro, demonstraram certa continuidade. Esperava-se, no entanto, com base no trabalho de Silva [4], que a segunda curva (em vermelho) mantivesse o comportamento refletivo em torno de 60% – ao contrário disso, a reflexão cai um pouco a partir de  $4,5 \mu\text{m}$ . Há também uma certa descontinuidade entre as amplitudes dos três espectros, devido ao uso das diferentes configurações para o espectrômetro. Quanto ao comportamento do espectro na faixa en-

tre 5,0 e 18,0  $\mu\text{m}$ , esperava-se que esse apresentasse uma amplitude em torno de 60%, mantendo o comportamento do espectro referente a faixa anterior (em vermelho) mas, em vez disso, o espectro começa com uma amplitude em torno de 56% e cai bastante, chegando a uma amplitude próxima a 35% a partir de 9,0  $\mu\text{m}$ . Retornando à figura 3.4, o espectro, nessa mesma região, à temperatura ambiente, apresenta um pico de ressonância, contradizendo o comportamento esperado de uma amostra com alta concentração de portadores livres, o que mascara os fônons.

## Absorção

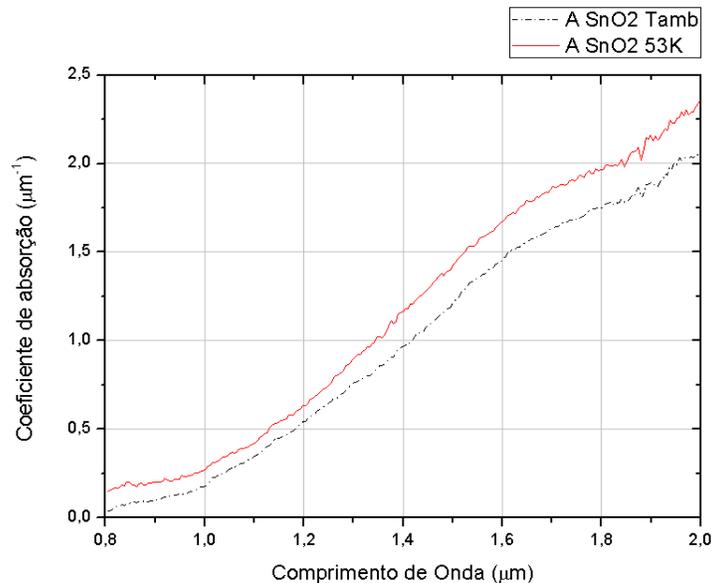


Figura 3.6: Gráfico do coeficiente de absorção no  $\text{SnO}_2$ , faixa espectral de 0,8 a 2,0  $\mu\text{m}$ ; medidas realizadas a temperatura ambiente e a 53 K.

A absorção na amostra de  $\text{SnO}_2$  foi obtida através da expressão (2.48), que relaciona o coeficiente de absorção com os espectros de transmissão e reflexão da amostra e do substrato de vidro. A aplicação desse método de determinação da absorção foi possível apenas para a faixa espectral entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ , que é a única que possui ambos os espectros de transmissão e reflexão. Além disso, para a construção do espectro de absorção, foi considerado o termo  $\ln(1 - R_{23})$ , presente na equação (2.48) – para que essa aproximação tenha efeito, foi considerado que o coeficiente de reflexão  $R_{23}$  fosse constante para a faixa espectral em questão, ou seja, independe do comprimento de onda. Com isso, o efeito desse termo adicional seria a adição de um patamar constante no gráfico de absorção;

portanto, a sua omissão não modifica o comportamento global da absorção.

Uma vez que não obtivemos informação direta quanto à espessura da amostra, estimamos, através dos cálculos de interferência realizados por Silva [4], a espessura de 500 nm para o filme de SnO<sub>2</sub>. Assim, foi montada o gráfico presente na figura 3.6.

No gráfico anteriormente mostrado, é possível observar que a absorção em 0,8  $\mu\text{m}$  é muito baixa, mas esse valor cresce consideravelmente até o comprimento de onda 2,0  $\mu\text{m}$ . Isso indica que há uma banda de absorção que se inicia em 0,8  $\mu\text{m}$ ; no entanto, como a faixa espectral observada não foi extensa o suficiente, não foi possível observar o máximo, ou mesmo o final dessa banda.

### 3.1.2 Espectros no TiO<sub>2</sub>

#### Transmissão

Os espectros do TiO<sub>2</sub> foram realizados com a mesma metodologia que a empregada para o SnO<sub>2</sub>. Com isso, a figura 3.7 apresenta o espectro de transmissão, a temperatura ambiente e a 38 K, para a faixa espectral entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ . Nessa faixa, o TiO<sub>2</sub> à temperatura ambiente apresenta transmissão constante e com amplitude em torno de 100%, ao passo que essa mesma amostra, a 38 K, apresenta um coeficiente de transmissão em torno de 90%.

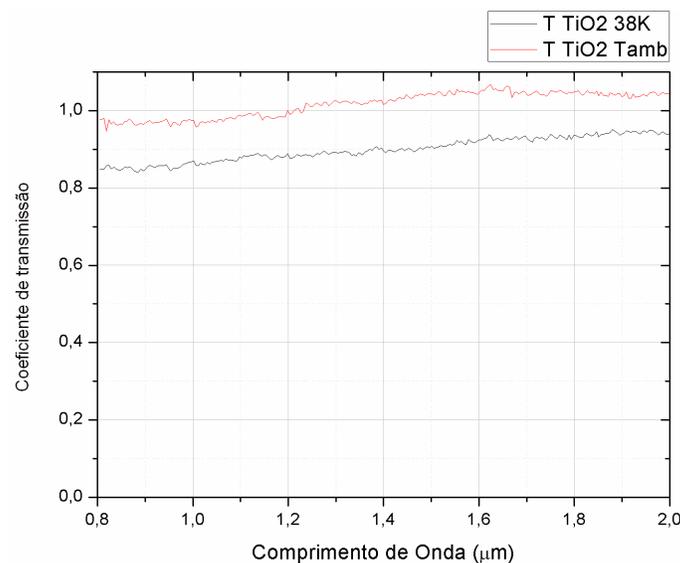


Figura 3.7: Gráfico do coeficiente de transmissão no TiO<sub>2</sub>, medidas realizadas a temperatura ambiente e a 38 K; faixa espectral entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ . Incidência normal.

## Reflexão

A figura 3.8 traz o espectro de reflexão para a faixa espectral entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ . Nesse, pode ser notado que o comportamento reflectivo nessa amostra de  $\text{TiO}_2$  é bastante monótono e sem variações no intervalo. O coeficiente de reflexão varia pouco em torno de 25% e é basicamente o mesmo para a amostra, tanto à temperatura ambiente, quanto a 38 K.

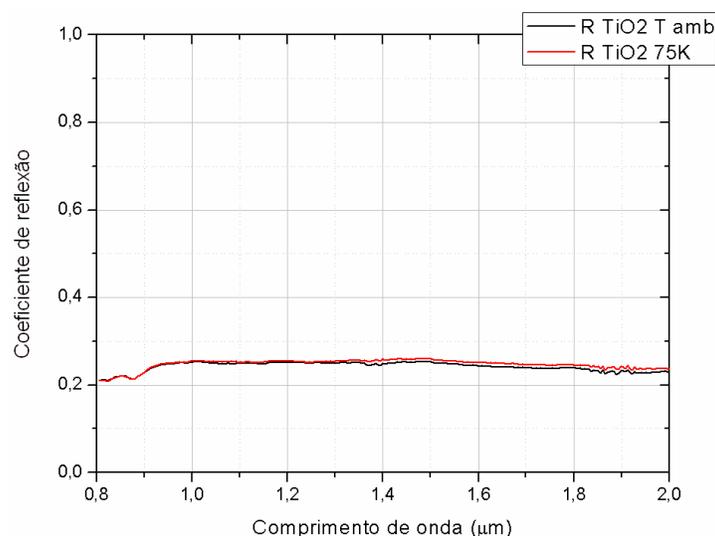


Figura 3.8: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{TiO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a 75 K. Faixa espectral de 0,8 a 2,0  $\mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

O comportamento para a reflexão na faixa entre 2,0 e 5,0  $\mu\text{m}$ , à temperatura ambiente e a 75 K, está apresentado na figura 3.9. Como no gráfico de reflexão anterior, não há nada de extraordinário acontecendo no comportamento reflectivo dessa amostra nessa região espectral: o coeficiente de reflexão é 10% em toda a região e os espectros à temperaturas diferentes não mudam sua amplitude.

A terceira região espectral medida (5,0 a 18,0  $\mu\text{m}$ ) está representada nos gráficos da figura 3.10. Esses espectros, à temperatura ambiente e a 66 K, apresentam comportamento parecido ao longo da região entre 8,0 e 18,0  $\mu\text{m}$ , salvo pela diferença na amplitude. Nessa região, os gráficos demonstram um grande pico de reflexão, presente no comprimento de onda de 16,1  $\mu\text{m}$ , o qual será investigado se é ou não relativo a um fônon. Existem, ainda, outros três picos menos pronunciados, em 8,6  $\mu\text{m}$ , 9,4  $\mu\text{m}$  e 13,2  $\mu\text{m}$ . Esses dados serão comparados, a posteriori, com as medidas realizadas com o FTIR. Quanto à observação da região espectral entre 6,0 e 8,0  $\mu\text{m}$ , fica nítida a discordância entre os dois espectros, pois o espectro à temperatura ambiente apresenta um comportamento muito pouco reflec-

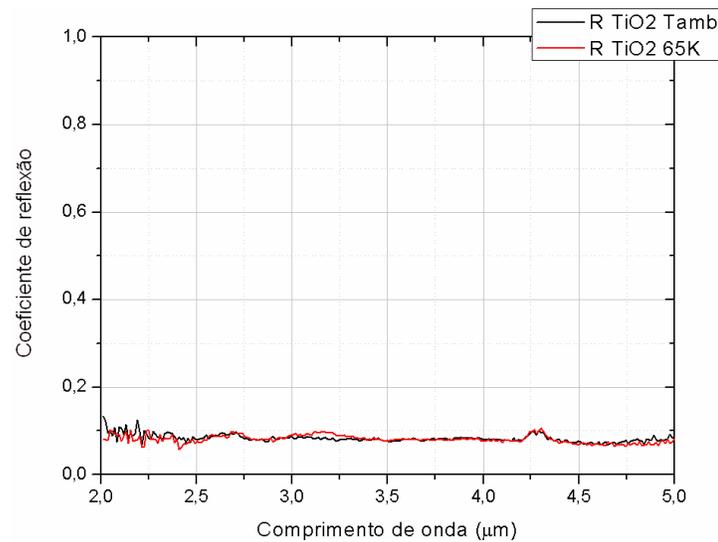


Figura 3.9: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{TiO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a 65 K. Faixa espectral de 2,0 a 5,0  $\mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

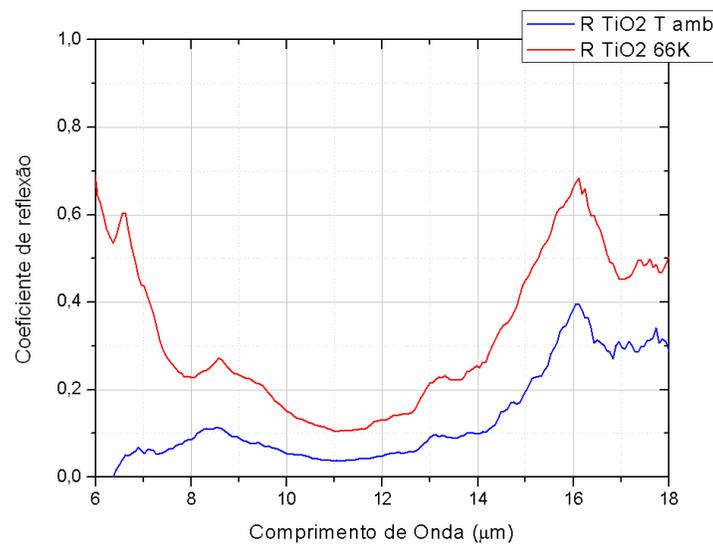


Figura 3.10: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{TiO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a 66 K. Faixa espectral de 6,0 a 18,0  $\mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

tor (cerca de 10%) nesse setor, enquanto que o espectro a 66 K, ao contrário, apresenta reflexão alta, em torno de 60% a 6  $\mu\text{m}$ , caindo a 22% em 8  $\mu\text{m}$ .

Os dados da reflexão para o  $\text{TiO}_2$  nas três faixas distintas foram compilados no gráfico da figura 3.11, que apresenta as medidas feitas na amostra à temperatura ambiente. Os gráficos das duas primeiras regiões espectrais demonstram baixa refletividade no infravermelho e também apresentam uma diferença na amplitude de reflexão – tanto aqui quanto

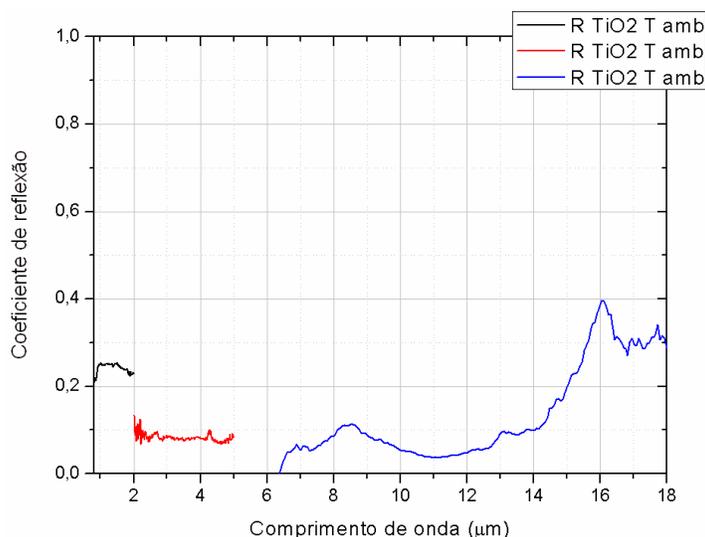


Figura 3.11: Gráfico do coeficiente de reflexão no  $\text{TiO}_2$ , medidas realizadas a temperatura ambiente e a baixa temperatura. Faixa espectral de 0,8 a 18,0  $\mu\text{m}$ . Incidência a  $45^\circ$ .

no caso do  $\text{SnO}_2$ , a diferença na amplitude entre as duas primeiras curvas é da ordem de 15%. A descontinuidade no espectro entre 5,0 e 6,4  $\mu\text{m}$  é devida à variação da emissão infravermelha ambiente (paredes do invólucro do espectrômetro), induzindo a variação da linha de base do sinal do sensor piroelétrico, utilizado para as medidas entre 5,0 e 18,0  $\mu\text{m}$ .

## Absorção

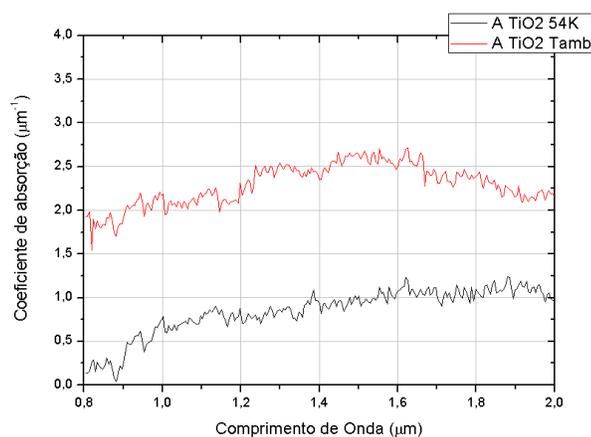


Figura 3.12: Gráfico do coeficiente de absorção no  $\text{TiO}_2$ , estimativa realizadas a temperatura ambiente e a baixa temperatura. Faixa espectral de 0,8 a 2,0  $\mu\text{m}$ .

A figura 3.12 traz o cálculo da absorção no  $\text{TiO}_2$ , a partir de sua reflexão e transmissão, com o uso da equação (2.48). Apesar de não termos medido diretamente ou indiretamente a espessura do filme, Viana [6] indica que cada camada de deposição do filme possui 50 nm. Com essa informação, estimamos haver uma camada de 80 nm de  $\text{TiO}_2$  na amostra que nos foi entregue.

Os espectros de absorção mostram uma grande diferença na amplitude entre as amostras à temperatura ambiente, com amplitude variando em torno de  $2,25 \mu\text{m}^{-1}$ , e a 54 K, com amplitude variando em torno de  $1,0 \mu\text{m}^{-1}$ . A amostra a 54 K demonstra uma banda de absorção que se inicia por volta de  $0,8 \mu\text{m}$ , pois possui amplitude próximo a zero nesse ponto, crescendo até  $1,4 \mu\text{m}^{-1}$  para o comprimento de onda de  $1,4 \mu\text{m}$  – não é possível observar o final da banda de absorção para a amostra a 54 K. A ambiente possui amplitude  $2,0 \mu\text{m}^{-1}$  em  $0,8 \mu\text{m}$ , que cresce até  $2,5 \mu\text{m}^{-1}$  em  $1,25 \mu\text{m}$ .

## 3.2 Medidas com o FTIR

### Medidas no $\text{SnO}_2$

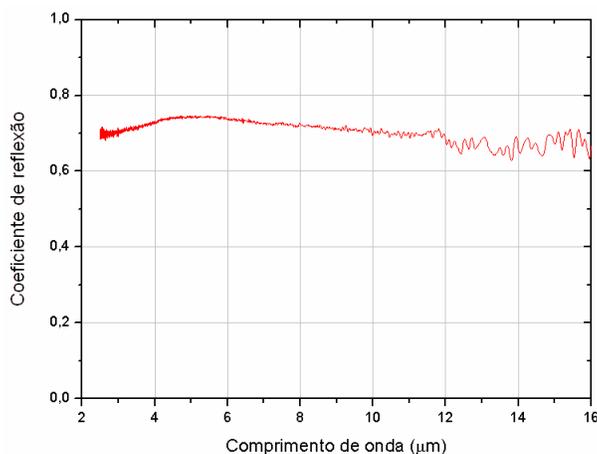


Figura 3.13: *Coeficiente de reflexão do  $\text{SnO}_2$  (FTIR), faixa entre 2,5 e 16,0  $\mu\text{m}$  – temperatura ambiente.*

A figura 3.13 traz o gráfico com o comportamento da refletividade do  $\text{SnO}_2$ . Nele, pode ser observada alta refletividade para o  $\text{SnO}_2$  (em torno de 70%), com um patamar constante (em torno de 30%) de absorção para toda a faixa espectral analisada. Apesar de existirem modos vibracionais da rede presentes em 13 e 14  $\mu\text{m}$  (longitudinais), assim como em 16  $\mu\text{m}$  (transversal), estes não foram observados nessa medida.

## Medidas no $\text{TiO}_2$

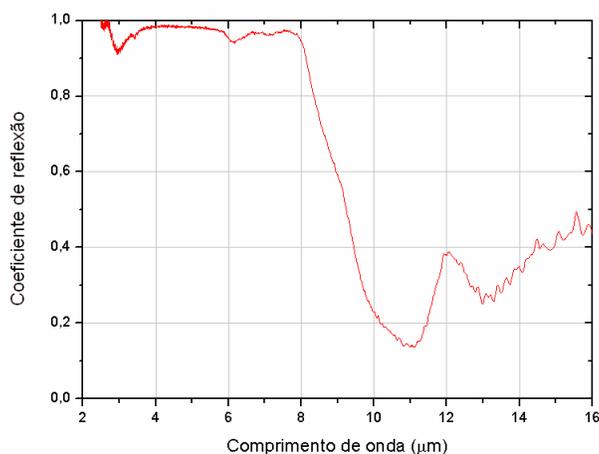


Figura 3.14: *Coeficiente de reflexão do  $\text{TiO}_2$  (FTIR), faixa entre 2,5 e 16,0  $\mu\text{m}$  – temperatura ambiente.*

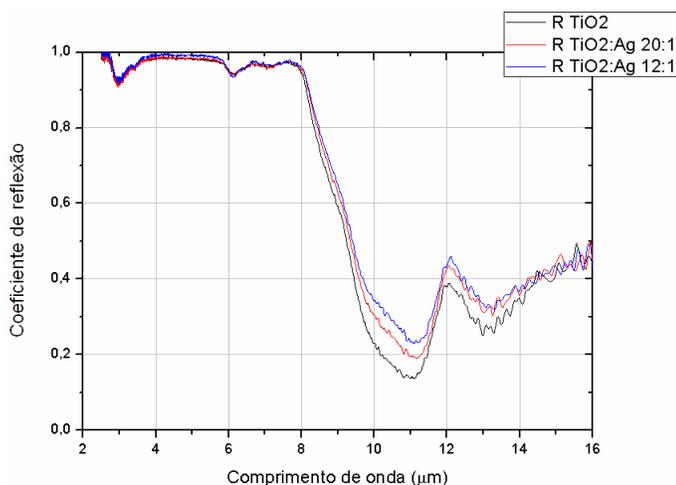


Figura 3.15: *Coeficiente de reflexão do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{TiO}_2:\text{Ag}$  (FTIR), faixa entre 2,5 e 16,0  $\mu\text{m}$  – temperatura ambiente.*

As medidas de refletividade no  $\text{TiO}_2$ , figura 3.14, mostram um comportamento praticamente sem absorção na faixa entre 2,5 e 8,0  $\mu\text{m}$ , com refletividade próxima a 100%, salvo por pontos que apresentam pequenas bandas de absorção em 2,9  $\mu\text{m}$ , com amplitude de 10%, e em 6,1  $\mu\text{m}$ , com amplitude de 5%. A partir de 8,0  $\mu\text{m}$ , a refletividade cai abruptamente, mostrando um mínimo em 11,0  $\mu\text{m}$ . Há também outro mínimo bem pronunciado em 13,1  $\mu\text{m}$ . Como pode ser observado na tabela 1.1, existem fônons presentes em 11,4 e

13,2  $\mu\text{m}$ . No entanto, devemos esperar uma análise mais aprofundada para confirmar se esses mínimos presentes no espectro são realmente devido aos fônons do  $\text{TiO}_2$ .

Além da medida no  $\text{TiO}_2$  puro, também foram realizadas medidas com duas amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com prata, a concentrações diferentes (uma apresentando 5% de dopagem, enquanto que a outra, 8,3%). Essas medidas estão presentes na figura 3.15, junto ao espectro para o  $\text{TiO}_2$  puro para permitir uma comparação do efeito do aumento da concentração de dopante. Tomando a comparação entre os três gráficos, pode ser visto claramente que as curvas das amostras com dopante demonstram o mesmo comportamento global que a amostra sem dopagem, pois apresentam a mesma refletividade na região entre 2,5 e 8,0  $\mu\text{m}$ , como também apresentam a mesma localização para os mínimos na refletividade. A diferença entre os espectros se dá pela presença de diferentes amplitudes da refletividade na região de mínimo – ao passo que a concentração de prata aumenta, o mínimo de refletividade tem amplitude aumentada.

### Medidas no substrato de vidro

Além das medidas nas amostras específicas, também foi realizada uma medida da refletividade do substrato de vidro para, assim, se obter mais informações sobre esse componente e, a posteriori, utilizá-las no modelo teórico para a etapa de modelagem dos resultados.

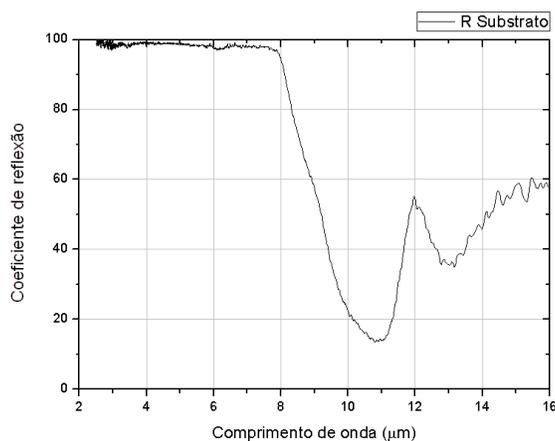


Figura 3.16: *Coefficiente de reflexão do substrato de vidro.*

A figura 3.16 mostra o resultado da medida do substrato de vidro, que demonstra a existência de um modo de vibração com um mínimo localizado em 10,9  $\mu\text{m}$ . No intervalo entre 2,5 e 8,0  $\mu\text{m}$ , o espectro evidencia um patamar constante de alta reflexão (quase

100%) e, aparentemente, há a presença de outro modo vibracional localizado em  $13,0 \mu\text{m}$ . A partir de  $14,0 \mu\text{m}$  o espectro começa a demonstrar uma tendência mais ruidosa.

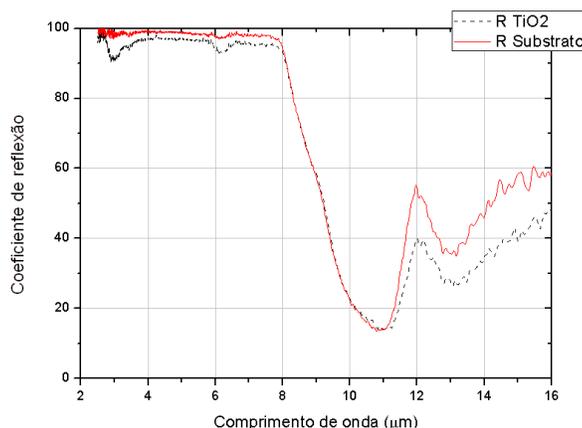


Figura 3.17: Comparação dos espectros de reflexão  $\text{TiO}_2 \times$  substrato de vidro.

Uma vez que o espectro do substrato de vidro é muito próximo aquele do  $\text{TiO}_2$ , resolveu-se montar uma comparação entre esses dois, presente na figura 3.17. Nesses gráficos fica ainda mais clara a proximidade entre os espectros, que demonstram pequenas divergências, como o patamar de alta refletividade, entre  $2,5$  e  $8,0 \mu\text{m}$ , com uma diferença de 2% entre suas amplitudes, além das pequenas absorções, para o  $\text{TiO}_2$ , localizadas em  $2,9$  e  $6,1 \mu\text{m}$ . Pode-se dizer que o mínimo vibracional está localizado no mesmo ponto. É apenas após esse mínimo que o comportamento desses dois espectros se diferencia um pouco mais, no entanto, mantendo o mesmo comportamento global.

### 3.3 Modelagem

Antes de adentrar na discussão dos resultados obtidos (apresentados neste capítulo), passaremos por uma etapa de modelagem, onde serão utilizados dois modelos distintos para a função dielétrica, que são: o modelo clássico de Drude-Lorentz, e o modelo semi-quântico a quatro parâmetros (SQQP), ambos introduzidos na seção 2.6.1. Assim, será possível confrontar o comportamento das amostras estudadas.

Esse procedimento tem início com a decisão de qual modelo deve ser utilizado: equações (2.33), ou (2.34). Essas duas equações envolvem alguns parâmetros ajustáveis em comuns: modos vibracionais, coeficientes de amortecimento e constante dielétrica a altas frequências. Além desses parâmetros, o modelo de Drude-Lorentz também permite o ajuste de outros, sejam eles a concentração e a carga de portadores, além da massa efetiva.

O próximo passo será utilizar a simulação da função dielétrica para obter os índices de refração de cada meio, equação (1.91), que serão, por sua vez, utilizados para determinar os coeficientes de Fresnel, equações (2.35), e, conseqüentemente, o coeficiente de reflexão global, equação (2.43).

De posse dessa modelagem teórica, serão simuladas curvas de reflexão para o  $\text{SnO}_2:\text{F}$  e  $\text{TiO}_2$ , tentando reproduzir as medidas obtidas, tanto por espectroscopia óptica, quanto através do FTIR. Quanto ao substrato de vidro, será utilizado um modelo para a função dielétrica modificado. Em todos os casos, serão geradas três curvas teóricas, referentes à radiação com polarização transversal elétrica (tipo  $s$ ), com polarização transversal magnética (tipo  $p$ ), como também para a luz natural, composta por iguais contribuições de ambas as polarizações  $s$  e  $p$ .

Os modelos utilizados nessa seção não levam em consideração os efeitos de temperatura. Por essa razão, sempre que possível, serão utilizados os espectros experimentais a baixas temperaturas para as comparações. Para que fique clara a forma pela qual iremos nos referir às curvas experimentais ajustadas nessa seção, essas serão identificadas como sendo relativas a primeira (0,8 a 2,0  $\mu\text{m}$ ), segunda (2,0 a 5,0  $\mu\text{m}$ ) e terceira (5,0 a 18,0  $\mu\text{m}$ ) regiões espectrais. Os resultados da modelagem, obtidos nessa seção, deverão guiar a discussão dos resultados, a ser apresentada na seção seguinte.

### Substrato de Vidro

A modelagem do substrato de vidro, figura 3.18, está levando em conta a existência de um modo vibracional localizado em 9,8  $\mu\text{m}$ . Com essa informação, e utilizando o modelo de Drude-Lorentz, foram montadas as curvas de transmissão e reflexão, à incidência normal, mostradas na figura 3.18 (a). A figura 3.18 (b) traz o ajuste teórico para o espectro experimental do coeficiente de reflexão, obtida através do FTIR. Nesse ajuste foi utilizado o pico de ressonância já citado, que conseguiu ajustar a queda na reflexão das curvas teóricas para o mínimo vibracional. Por outro lado, a subida das curvas teóricas após o mínimo, que retornam para a reflexão máxima, não consegue explicar o resultado experimental com apenas um modo vibracional. Segue a dúvida quanto à existência de um segundo modo vibracional, provavelmente localizado em torno de 13  $\mu\text{m}$ , uma vez que esse não é indicado nas informações dadas por fabricantes de materiais ópticos que usam o vidro BK7 ([26], [29], [39], [42]). Entretanto, podemos estar lidando com um substrato de vidro que não seja exatamente o BK7. A decisão é utilizar apenas um modo vibracional para o vidro nas operações seguintes de modelagem.

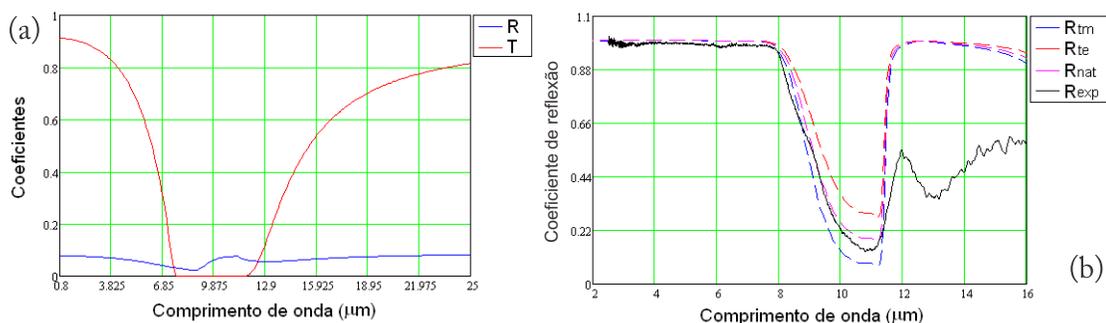


Figura 3.18: Modelagem o substrato de vidro: a) reflexão e transmissão a incidência normal; b) ajuste da reflexão para a medida em FTIR.

## SnO<sub>2</sub>

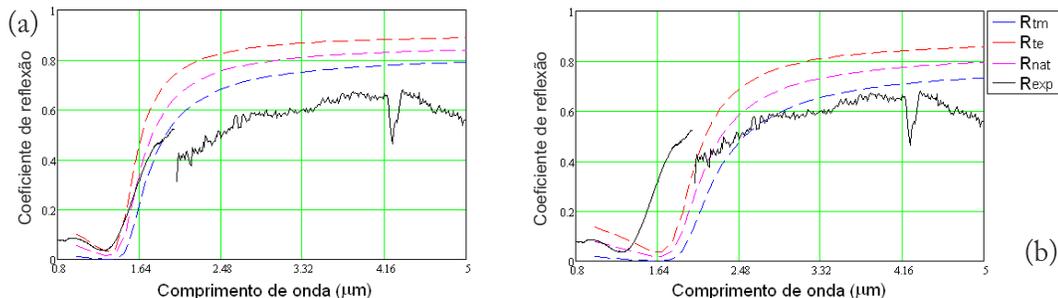


Figura 3.19: Modelagem para o espectro de reflexão do SnO<sub>2</sub>:F, comparação com curva experimental entre 0,8 e 5,0 μm.

As figuras 3.19 e 3.20 mostram a comparação entre as medidas experimentais, resultados da espectroscopia óptica, e as curvas teóricas (modelo clássico). As curvas experimentais escolhidas para a realização dos ajustes teóricos, na figura 3.19, são aquelas obtidas à baixas temperaturas, enquanto que na figura 3.20 foram utilizadas ambas as curvas, à temperatura ambiente e à baixa temperatura. Na primeira figura, as curvas experimentais foram obtidas por meio de duas configurações diferentes para o espectrômetro. Por isso, há uma descontinuidade entre elas, além de uma diferença no patamar de amplitude. A terceira região espectral também demonstra essa descontinuidade – as três curvas experimentais referentes às medidas nas três regiões espectrais foram apresentadas na figura 3.11, onde ficam claras tais descontinuidades.

Num primeiro momento, se tentou ajustar a primeira região experimental, figura 3.19 (a), que apresenta boa concordância quanto à localização do ponto de transição transmissor-refletor, como também para o comportamento global da reflexão. Para isso, os parâme-

tros do modelo foram ajustados para possuir uma concentração de elétrons livres igual a  $n = 16 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}$ . No entanto, com o uso desses parâmetros, a segunda região espectral fica com amplitude deslocada.

Tendo observado que é impossível montar um ajuste que possa contemplar, simultaneamente, as duas primeiras regiões espectrais, foi operada a modelagem para a segunda região espectral, figura 3.19 (b). Para tal, diminui-se a concentração de elétrons livres na simulação do modelo clássico ( $n = 10 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}$ ), o que fez a amplitude da refletividade diminuir e ficar equiparável à amplitude da curva experimental. No entanto, para deixar a amplitude de reflexão teórica no mesmo patamar da curva experimental, requer diminuir ainda mais a concentração de elétrons livres, colocando o ponto de transição transmissor-reflector muito à frente de sua localização real.

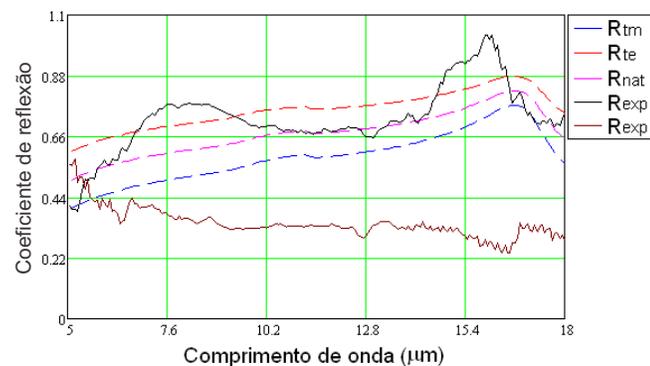


Figura 3.20: Modelagem para o espectro de reflexão do  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , comparação com as curvas experimentais entre 5,0 e 18,0  $\mu\text{m}$ .

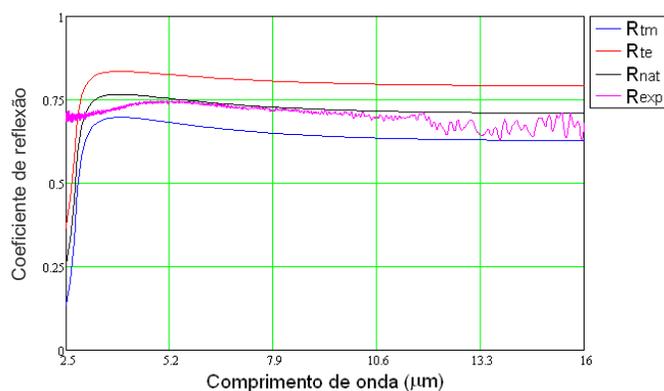


Figura 3.21: Modelagem para o espectro do  $\text{SnO}_2\text{:F}$  no FTIR, comparação com curva experimental.

O gráfico da figura 3.20 traz a terceira região espectral. No modelo teórico, a forte

dopagem do  $\text{SnO}_2:\text{F}$  é representada por uma contribuição maior do termo que dá conta da vibração dos elétrons livres. Isso mascara os efeitos de refletividade devido aos fônons presentes nessa região (tabela 1.2). É, também, devido a esse motivo que se tem uma alta refletividade na região do infravermelho. No ajuste dos parâmetros experimentais foi utilizada uma concentração de elétrons livres igual a  $n = 5 \times 10^{26} \text{cm}^{-3}$ . Com isso, a amplitude da refletividade é mantida próxima àquela referente à curva experimental à temperatura ambiente – a curva à baixa temperatura fica muito deslocada em relação ao ajuste. Como pode ser notado, a teoria prevê um pequeno pico de ressonância de um fônon do  $\text{SnO}_2$  localizado em  $16,2 \mu\text{m}$ . Com relação à modelagem, ambas as curvas experimentais nesse intervalo espectral não estão em acordância com a previsão teórica.

O gráfico da figura 3.21 mostra a modelagem para o espectro obtido com o FTIR. Utilizando o modelo clássico, foi possível conseguir uma boa concordância para o ajuste teórico do espectro do FTIR para o  $\text{SnO}_2$  – foi utilizada a concentração de elétrons livres de  $n = 15 \times 10^{25} \text{cm}^{-3}$ . A única divergência está na reprodução do comportamento no início do espectro.

## TiO<sub>2</sub>

Para a modelagem do  $\text{TiO}_2$ , foram utilizados dois modelos teóricos distintos: o modelo clássico de Drude-Lorentz e o modelo SQQP, uma vez que temos as informações para ambos os coeficientes de amortecimento, transversal e longitudinal. Com isso, foram construídas as curvas teóricas presentes na figura 3.22, para a espectroscopia óptica, e na figura 3.24, para o FTIR. Os espectros experimentais utilizados no ajuste da espectroscopia óptica foram aqueles obtidos à baixas temperaturas.

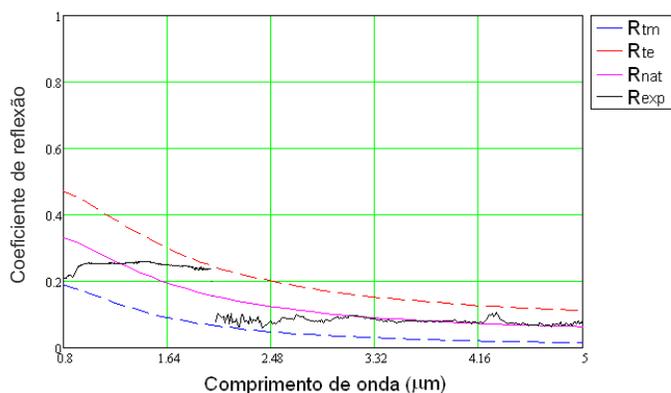


Figura 3.22: Modelagem para o espectro de reflexão do  $\text{TiO}_2$ , região espectral entre  $0,8$  e  $5,0 \mu\text{m}$ .

A figura 3.22 traz a análise das curvas experimentais referentes às duas primeiras regiões espectrais, utilizando o modelo SQQP. Pode ser observado que não há muita concordância entre a curva teórica e o espectro da primeira região – a curva experimental apresenta um patamar constante de reflexão, enquanto que a teoria prevê um decaimento da reflexão para essa mesma região. Conquanto haja essa divergência no comportamento, ambas, teoria e experimento, concordam quanto ao nível global da reflexão. Para a análise da curva experimental da segunda região, o modelo demonstra melhor ajuste, principalmente após  $3,0 \mu\text{m}$ .

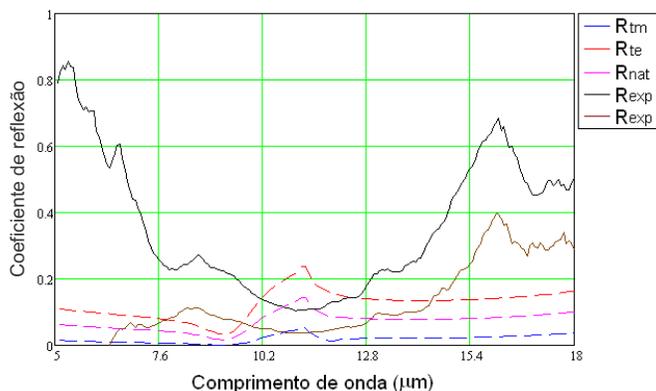


Figura 3.23: Modelagem para o espectro de reflexão do  $\text{TiO}_2$ , região espectral entre  $5,0$  e  $18,0 \mu\text{m}$ .

A modelagem da curva experimental referente à terceira região espectral está presente na figura 3.23. Nela, o modelo SQQP foi ajustado tendo decidido por deslocar um pouco o modo vibracional do substrato de vidro para  $10,8 \mu\text{m}$  – o ajuste dos parâmetros do  $\text{TiO}_2$  foram retirados da tabela 1.1. Pode ser observado que o modelo é incapaz de reproduzir o comportamento de ambas as curvas experimentais: à temperatura ambiente (curva experimental inferior) e a  $66\text{K}$  (curva experimental superior). As curvas teóricas demonstram um comportamento de baixa refletividade entre  $5,0$  e  $10,0 \mu\text{m}$ , ponto a partir do qual a refletividade cresce por conta do modo vibracional do vidro, em composição com o fônon do  $\text{TiO}_2$ , presente em  $11,4 \mu\text{m}$ . Uma vez que o filme fino possui apenas  $80 \text{ nm}$  de espessura, seus modos vibracionais não são proeminentes – o modo vibracional do vidro é, portanto, mostrado. Após o pico de reflexão, devido ao modo vibracional, a refletividade passa a apresentar amplitude em torno de  $5\%$  mais alta.

Os gráficos presentes na figura 3.24 trazem o ajuste teórico (utilizando o modelo clássico e SQQP) para os espectros experimentais obtidos com o FTIR. Para ambos os modelos, foi utilizado o modo vibracional do substrato de vidro ajustado para  $10,0 \mu\text{m}$ . O intuito de fazer o ajuste teórico utilizando dois modelos distintos foi permitir uma

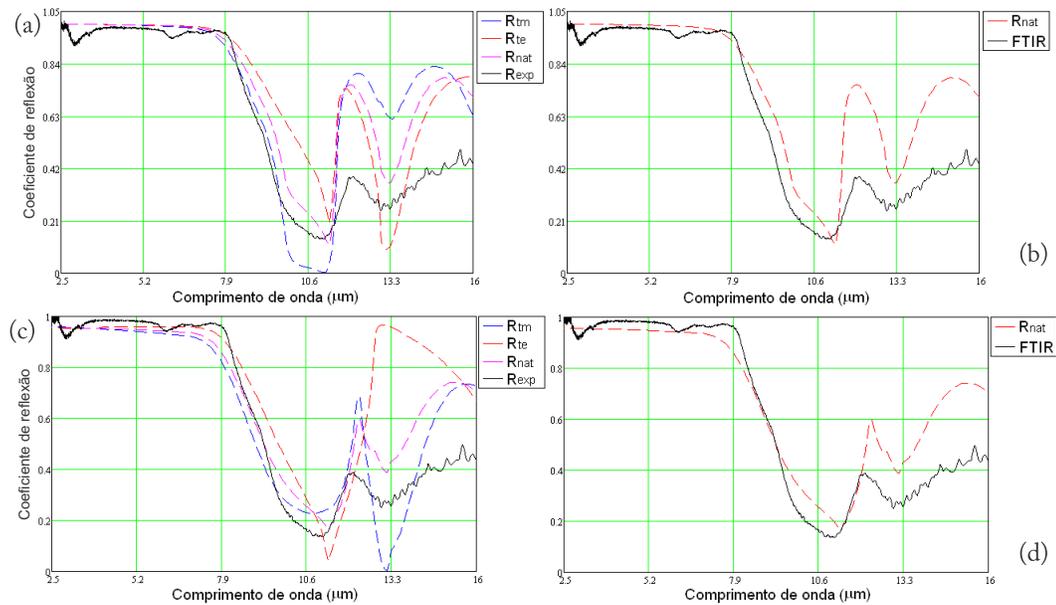


Figura 3.24: Modelagem para o espectro do  $\text{TiO}_2$  no FTIR. a) ajuste com o modelo clássico, curvas teóricas para as polarizações  $p$  e  $s$ ; b) ajuste com o modelo clássico, curva teórica para luz natural; c) ajuste com o modelo SQQP, curvas teóricas para as polarizações  $p$  e  $s$ ; d) ajuste com o modelo SQQP, curva teórica para luz natural.

comparação direta entre eles. Com isso, as figuras (a) e (c) trazem as curvas teóricas para as polarizações  $s$  e  $p$ , além da luz natural, enquanto que nas figuras (b) e (d) foi mostrado o ajuste apenas para luz natural, buscando, assim, um gráfico mais limpo. O modelo teórico utilizado na figura 3.24 (d) apresenta melhor ajuste da curva experimental, mesmo que o patamar da amplitude de refletividade entre  $2,5$  e  $8,0 \mu\text{m}$  tenha se apresentado um pouco menor que o experimental. Nesse modelo foram ajustados os parâmetro para que a curva apresentasse um comportamento que pudesse reproduzir a refletividade devido ao modo vibracional do substrato de vidro, acoplado aos modos vibracionais do  $\text{TiO}_2$ . Para isso, foram utilizados fonôns localizados em  $11,4 \mu\text{m}$  e em  $12,7 \mu\text{m}$ . Quanto à região final dessa curva teórica, ela consegue reproduzir a tendência do espectro experimental qualitativamente, mas, a partir de  $12 \mu\text{m}$ , há um distanciamento entre teoria e experimento.

Os mesmos modos vibracionais do  $\text{TiO}_2$  foram ajustados com o modelo clássico ( $11,4$  e  $12,7 \mu\text{m}$ ), só que, nesse caso, suas amplitudes foram alteradas, como também foi utilizada uma mesma constante  $\gamma$  para cada par de modos TO e LO. Esse ajuste está mostrado nas figuras 3.24 (a) e (b), nas quais pode ser notado que a largura do modo vibracional em torno de  $11 \mu\text{m}$  não pôde ser reproduzida pelo modelo, da mesma maneira que o comportamento da refletividade entre os modos localizados em  $11,4$  e  $12,7 \mu\text{m}$ . Mesmo assim, o comportamento de alta refletividade entre  $2,5$  e  $8,0 \mu\text{m}$  é reproduzido, apresentando

mesmo patamar que o espectro experimental. O comportamento global após  $11\mu\text{m}$  não é reproduzido, apesar da presença de um modo ajustado em  $12,7\mu\text{m}$ .

## 3.4 Discussão dos Resultados

### 3.4.1 Medidas Elétricas

Tendo observado o estudo da variação da concentração de portadores em função da temperatura para o  $\text{SnO}_2\text{:F}$  realizado por Santos [38], decidiu-se por, também, realizar medidas elétricas em função da temperatura nas amostras de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  e  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ . Com isso, esperava-se conferir a validade de nossa hipótese de que a concentração de portadores diminuía com o decréscimo da temperatura, o que poderia ser uma explicação plausível para a alteração dos espectros ópticos, em função da temperatura, presentes na seção 3.1.

Os resultados dessas medidas estão mostrados na tabela 3.1. O valor obtido através dessas medidas para a resistência de folha do  $\text{SnO}_2\text{:F}$  foi de  $(25,4\pm 0,1)\Omega/\text{sq}$ .

Tabela 3.1: *Concentração de portadores no  $\text{SnO}_2\text{:F}$  em função da temperatura.*

Concentração ( $\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ )	Temperatura (K)
$2,1 \pm 0,2$	300
$1,9 \pm 0,2$	39

Ao observar o gráfico da figura 3.25, que traz os espectros dos coeficiente de reflexão e transmissão para o  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , na faixa espectral entre  $0,8$  e  $2,0\mu\text{m}$ , para ambas as temperaturas utilizadas, é notória a mudança no ponto da transição transmissor-refletor em função da temperatura. Para mostrar que essa modificação está conectada com a variação na concentração de portadores no  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , tomemos os comprimentos de onda correspondentes a uma mesma intensidade de reflexão, para ambos os espectros. Com base nisso, será realizada uma análise de nossa suposição a partir da equação para a energia de plasma,  $\hbar\omega_{p1} = \hbar\sqrt{n_1e^2/\varepsilon_0m} = 1,24/\lambda_p$  (seja a energia mensurada em  $eV$  e o comprimento de onda em  $\mu\text{m}$ ). Aplicando essa equação aos dois valores de  $\lambda_p$ , em conexão com as respectivas concentrações, temos a relação

$$\left(\frac{\lambda_{p1}}{\lambda_{p2}}\right)^2 = \frac{n_2}{n_1}. \quad (3.1)$$

Para os valores utilizados a partir do gráfico da figura 3.25, obtivemos a igualdade  $1,07$

= 1,08. Uma vez que a igualdade é satisfeita, dentro das margens de erro experimentais, conclui-se que, realmente, a população de portadores de carga diminui na banda de condução como efeito da diminuição da temperatura. Com isso, a reflectividade da amostra diminui e aumenta a sua absorção, o que influencia, também, em sua transmissão, que diminui. Outra consequência da diminuição da concentração de portadores livres é o deslocamento do ponto de transição transmissor-reflector para uma região de menor energia (maior comprimento de onda). Todas essas características discutidas podem ser observadas no gráfico da figura 3.25, que traz espectros de transmissão e reflexão, à temperaturas distintas, para o  $\text{SnO}_2\text{:F}$ .

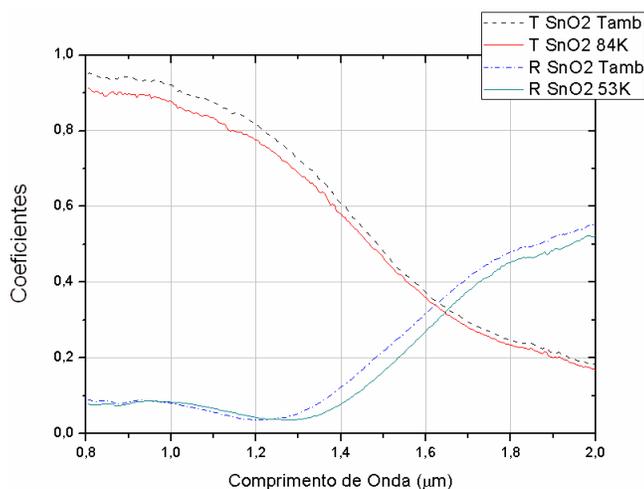


Figura 3.25: Comparação entre os coeficiente de reflexão e transmissão no  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , faixa entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ .

Quanto à aplicação das medidas elétricas ao  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ , essas não foram possível devido aos limites de detectividade dos instrumentos, em contraposição à baixa concentração de portadores na amostra.

### 3.4.2 Medidas Ópticas

#### Sensor Piroelétrico

Observando o comportamento dos espectros obtidos, para o  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , com o uso do sensor piroelétrico, na região entre 5,0 e 18,0  $\mu\text{m}$ , figura 3.4, pode ser notado que estes divergem daqueles apresentados por Silva [4] (à temperatura ambiente), que realizou espectros até 25,0  $\mu\text{m}$  no  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , com esse mesmo sensor, e não detectou o aparecimento de picos de reflexão devido aos fônons. Ainda, quanto à modelagem realizada para as

medidas experimentais no  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (figura 3.20) e  $\text{TiO}_2$  (figura 3.23), obtidas por espectroscopia óptica, fica claro que as medidas experimentais não estão de acordo com as previsões teóricas. Sendo assim, existem duas hipóteses a serem testadas: a primeira, que o modelo teórico é incapaz de explicar comportamento de ambas as amostras, apenas para essa região espectral; a segunda, que há algum tipo de problema nas medidas experimentais realizadas com o sensor piroelétrico. Uma vez que o processo de modelagem para as duas primeiras regiões espectrais está condizente com os resultados experimentais, para ambas as amostras, nos resta testar a hipótese da possibilidade de problema nas medidas experimentais da terceira região espectral.

Para tentar explicar as diferenças entre os nossos resultados e aqueles obtidos de Silva [4], como também a divergência na modelagem, podemos partir para uma análise da performance do sensor piroelétrico. Para tal, tomaremos como ponto de partida o espectro de resposta do espectrômetro na configuração que utiliza esse sensor (rede de 50 tr/mm e fonte de resistor aquecido), figura 2.10. Esse espectro mostra que a maior intensidade de sinal chega ao sensor em torno do ponto de maior eficiência da rede ( $12,0 \mu\text{m}$ ), mas, por outro lado, a quantidade de luz que chega ao sensor nas regiões até  $6,2 \mu\text{m}$ , como também após  $15,0 \mu\text{m}$ , não passa de 14% da intensidade máxima. Sendo assim, a probabilidade de se retirar informação da região espectral que esteja fora do intervalo entre  $6,2$  e  $15,0 \mu\text{m}$ , diminui consideravelmente.

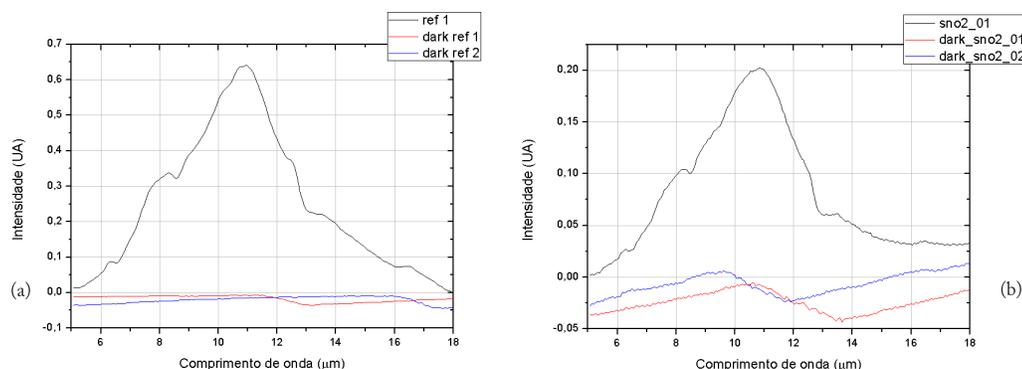


Figura 3.26: Comparação de espectros de reflexão no  $\text{SnO}_2$  realizados com o sensor piroelétrico. (a) intensidade de reflexão para a referência e níveis de zero; (b) intensidade de reflexão para a amostra e níveis de zero.

Além das observações feitas acima quanto às limitações na faixa espectral de detectividade, devemos prestar atenção a outro ponto, posto ao longo da metodologia experimental (seção 2.5), quanto à necessidade de se conhecer o nível de zero do sensor – uma medida desta deve ser subtraída dos sinais de reflexão da fonte e da amostra. No entanto, como pode ser visto nos gráficos presentes nas figuras 3.26 (a) e (b), o que foi medido como nível

de zero do sensor, não poderá ser denominado como tal. A razão é bem simples: essas intensidades de sinal de “escuro” são variáveis ao longo do tempo, como também não se repetem. Esse comportamento influencia diretamente na tendência global dos espectros, pois, como é notado na figura 3.26 (b), sua amplitude pode chegar a 25% da maior intensidade de reflexão obtida no SnO<sub>2</sub>:F. No caso do TiO<sub>2</sub>, que é menos refletor, essa variação é ainda mais crítica, com amplitude que corresponde a quase 50% da maior intensidade de reflexão, figura 3.27.

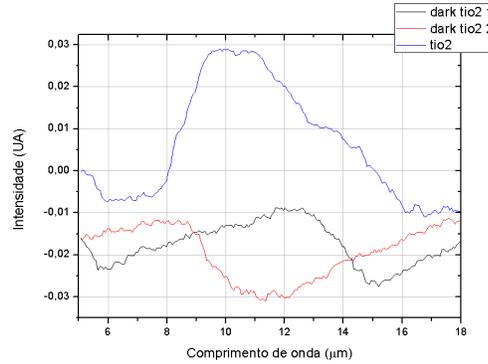


Figura 3.27: Comparação de espectros de reflexão no TiO<sub>2</sub> realizados com o sensor piroelétrico – intensidade de reflexão da amostra e nível de zero do sensor.

O que explica esse problema na detectividade com o sensor piroelétrico é justamente sua característica de sensibilidade – constante para todo o espectro infravermelho, desde 1,0 até 25,0µm. Para deixar essa ideia mais clara, o sensor está localizado a, aproximadamente, 15cm da saída do monocromador; a radiação que sai daí passa pelas janelas do criostato (onde é atenuada), é refletida pela amostra e ainda passa por uma lente de germânio de 2,54cm de diâmetro, que foca a radiação sobre a área ativa do sensor, segundo o esquema presente na figura 2.19. Entretanto, possuindo um ângulo de visão de 95°, o sensor detecta não apenas a radiação proveniente do monocromador, mas, também, a radiação ambiente, emitida pelas paredes do invólucro que protege o espectrômetro (produzido com borracha de etileno vinil acetato – EVA), refletida pelas peças de alumínio. Portanto, o fluxo de radiação que atinge o sensor pode ser estimado como

$$S(\lambda) = \Phi \cdot T \cdot \delta\Omega + \Delta\Omega \int_0^{\infty} I_A(\lambda, t_{300K})\varepsilon(\lambda)d\lambda, \quad (3.2)$$

em que  $\Phi$  representa o fluxo na saída do monocromador, dado pela expressão (2.5);  $T$  é o coeficiente de transmissão das janelas de ZnSe do criostato;  $\delta\Omega$  o ângulo sólido da radiação proveniente do monocromador, enquanto que  $\Delta\Omega$  é o ângulo sólido de visão do

detector;  $I_A$  a intensidade da radiação térmica ambiente e  $\varepsilon$  a emissividade das paredes do invólucro.

A equação (3.2) possui seu segundo membro separado em dois termos, que contribuem para o fluxo sobre a área ativa do sensor: o primeiro refere-se à contribuição da radiação proveniente do monocromador, enquanto que o segundo, a contribuição da radiação ambiente. O problema da detectividade do detector torna-se, então, crítico quando a radiação emitida pelo monocromador se aproxima da região espectral em torno de  $10\mu\text{m}$ , ponto no qual está localizado o pico de emissão para a radiação ambiente (300 K). Como foi mostrado na seção 2.1.2, o valor do fluxo de radiação na saída do monocromador é baixo, em torno de  $\Phi = 1,1\text{mW}/\text{rad}$ . Uma vez que a contribuição da radiação ambiente para o fluxo sobre o sensor é estendida a toda a região espectral, então essa intensidade é equiparável àquela proveniente do monocromador. Com isso, as medidas nessa região ficam comprometidas. Além disso, o aparelho de ar condicionado da sala sopra ar refrigerado exatamente sobre a região do espectrômetro. Por esse motivo, acredita-se que o comportamento periódico apresentado pelas medidas de “escuro” seja provocado pelos ciclos de refrigeração do referido aparelho, como pode ser visto nos espectros das figuras 3.26 e 3.27 – esse mesmo comportamento também foi observado em todas as outras medidas realizadas com esse sensor.

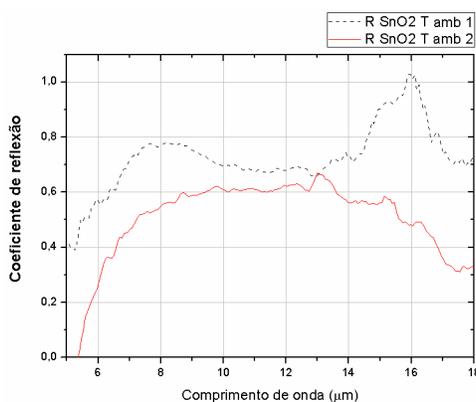


Figura 3.28: Comparação entre coeficientes de reflexão no  $\text{TiO}_2$  realizados com o sensor piroelétrico em momentos distintos – amostra a temperatura ambiente.

A conclusão a qual se chega após essa discussão é que a confiabilidade nas medidas de reflexão realizadas com o sensor piroelétrico, referentes à terceira região espectral, é baixa. Para confirmar isso, foi tomado outro espectro de reflexão do  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , para essa mesma faixa espectral e sob as mesmas condições anteriores. O resultado é mostrado na figura 3.28, que confirma a não reprodutibilidade das medidas nessa região.

## Medidas de Absorção

Os espectros absorção apresentados, para o  $\text{SnO}_2\text{:F}$  e para o  $\text{TiO}_2$  (figuras 3.6 e 3.12), foram deduzidos a partir de suas medidas de transmissão e reflexão, tendo-se utilizado, para esse fim, a equação (2.48). A própria dedução dessa equação já traz, intrinsecamente, uma aproximação, relacionada, dentre outros fatores, à consideração de que o termo  $\ln(1 - R_{23})$  é uma constante. No entanto, a preocupação a ser explicitada aqui está relacionada com um outro problema, que é o fato de termos utilizado medidas de transmissão realizadas a incidência normal, enquanto que as medidas de reflexão, com incidência a  $45^\circ$ . A intensidade de reflexão (e também de transmissão) depende do ângulo de incidência, como está mostrado na simulação feita para a refletividade do  $\text{TiO}_2$  (figura 3.29) – na reflexão à incidência normal, todas as polarizações possuem o mesmo comportamento; para a incidência a  $45^\circ$ , há uma separação na intensidade de reflexão para as diferentes polarizações. Como não se sabe qual a polarização da radiação saindo do monocromador, não podemos inferir acerca da sua variação frente ao ângulo de incidência; no entanto, podemos concluir que os gráficos apresentados para a absorção do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  são apenas qualitativos, uma vez que as medidas não foram realizadas sob as mesmas condições.

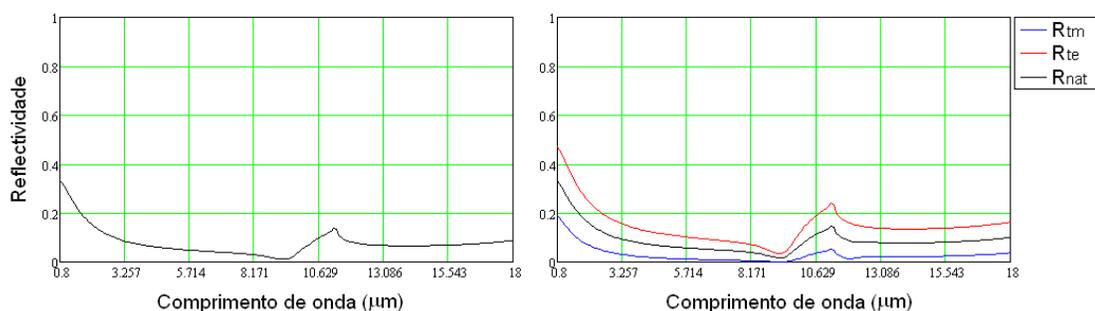


Figura 3.29: Comparativo da refletividade a ângulos diferentes, caso do  $\text{TiO}_2$ : a) incidência normal; b) incidência a  $45^\circ$ .

### 3.4.3 Medidas com o FTIR

Antes de comentar sobre os espectros obtidos através do FTIR, devemos observar o espectro de emissão da fonte desse aparelho, presente na figura 2.17. Esse espectro mostra que a emissão da fonte cai bastante a partir de  $15\mu\text{m}$ , ponto no qual a intensidade da radiação corresponde a apenas 8% do máximo de emissão. Esse fator irá guiar o limite

de análise dos espectros, que começam a apresentar um nível maior de ruído já a partir de  $12\mu\text{m}$ .

As medidas realizadas no  $\text{SnO}_2\text{:F}$  mostram uma amplitude constante para a refletividade devido à presença de uma alta concentração de elétrons livres, efeito esse que mascara o efeito devido aos fônons presentes nessa região – esse comportamento foi reproduzido com sucesso no processo de modelagem.

Apesar de não se ter muito conhecimento a respeito do vidro utilizado para o substrato, o modo vibracional para o BK7, presente em  $10,2\mu\text{m}$ , é confirmado pelas medidas experimentais. Entretanto, a simulação para o espectro de reflexão do vidro, figura 3.18, não consegue explicar a tendência da curva experimental, que apresenta outro mínimo em torno de  $13\mu\text{m}$ . Quanto a presença de um mínimo, em torno de  $11\mu\text{m}$ , em ambos os espectros, do  $\text{TiO}_2$  e do substrato, percebe-se, a partir da modelagem, que, realmente, o modo vibracional do vidro tem maior influência sobre o espectro final que o  $\text{TiO}_2$ . Nos espectros da figura 3.17, o  $\text{TiO}_2$  apresenta uma absorção maior que o substrato de vidro a partir de  $11\mu\text{m}$ . Isso permite inferir que o modo vibracional do  $\text{TiO}_2$ , presente em torno de  $13\mu\text{m}$ , está influenciando no comportamento dos espectros.

Os espectros para o  $\text{TiO}_2$  apresentam quase que o mesmo comportamento dos espectros do substrato de vidro, quando esses dois foram comparados, figura 3.17. O fato de termos estimado uma espessura de  $80\text{nm}$  para o filme de  $\text{TiO}_2$  parece estar influenciando diretamente sobre esse resultado, pois o efeito do filme fino será reduzido sobre o espectro final do conjunto amostra + substrato. A simulação teórica feita para o  $\text{TiO}_2$  (amostra + substrato), utilizando o modelo SQQP, utiliza um modo vibracional localizado em  $13\mu\text{m}$ , entretanto não se sabe quanto à existência de um modo vibracional para o substrato de vidro nessa mesma região.

A figura 3.15 traz uma comparação entre os espectros do  $\text{TiO}_2$  puro e dopado com prata, a diferentes concentrações –  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  (1:20) e  $\text{TiO}_2\text{:Ag}$  (1:12). Uma vez que a amplitude da refletividade aumenta em torno do ponto de mínimo (devido ao fônion), com o aumento da concentração de prata especula-se uma modificação do espectro de reflexão. Ou seja, caso a concentração de portadores livres continue aumentando, a tendência mostra que os fônons serão mascarados. Esse é um efeito similar àquele que ocorre para o  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , onde o elétrons livres participam do efeito de reflexão, só que, aqui, a concentração de dopagem possui uma proporção bem menor.

# Conclusões e Perspectivas

A montagem do espectrômetro acoplado a um criostato foi efetuada com sucesso e permite a realização de espectros de transmissão e reflexão na região do infravermelho, entre 0,8 e 5,0  $\mu\text{m}$ , com temperaturas variando desde 14 K até a temperatura ambiente. O desenvolvimento dessa montagem experimental envolveu a manufatura de diversas peças, como suportes para os sensores, as lentes, os espelhos, o modulador e o criostato, além da própria base sobre a qual montou-se a óptica. Também foram desenvolvidas fontes de radiação emitindo no visível e infravermelho – a mudança entre esses componentes pode ser feita de maneira rápida e precisa, facilitando, assim, o alinhamento da óptica.

Foi desenvolvido um método de análise para o tratamento dos resultados experimentais obtidos por esse sistema específico. Esse método foi pautado no uso dos coeficientes de Fresnel, construindo, assim, um meio para mensurar a transmissão, reflexão e absorção dos filmes. Além disso, também foram apresentados dois modelos para a função dielétrica, sejam eles o modelo clássico de Drude-Lorentz e o modelo semi-quântico a quatro parâmetros.

As medidas experimentais à baixas temperaturas permitiram mensurar e comparar as modificações no comportamento das amostras estudadas, em especial do  $\text{SnO}_2:\text{F}$  que, devido a sua grande concentração de portadores livres, se mostrou suscetível às mudanças de temperatura.

No  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , foi observado que a diminuição da temperatura provocou uma diminuição na concentração de portadores de carga – esse fator influenciou diretamente no comportamento de suas propriedades ópticas. Com efeito, as medidas realizadas por espectroscopia óptica demonstram que os espectros realizados a baixas temperaturas apresentaram menor transmissão e menor reflexão, o que indica um aumento na absorção da radiação infravermelha, confirmada qualitativamente a partir das medidas indiretas da absorção. Há também uma mudança no ponto da transição transmissor-refletor com a temperatura, que passou de 1,21  $\mu\text{m}$  para uma localização presente numa região de menor energia, posicionado em 1,28  $\mu\text{m}$ .

Ainda sobre as propriedades do  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , as medidas de FTIR não apresentaram a presença de seus fônons devido à grande concentração de portadores livres, que foi medida como sendo  $n = 2,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (no modelo teórico foi utilizada uma concentração ainda maior, da ordem de  $10^{26} \text{ cm}^{-3}$ ). A contribuição dos portadores livres para a reflexão mascara o efeito de reflexão devido aos fônons.

As medidas de reflexão realizadas por espectroscopia ópticas no  $\text{TiO}_2$  não demonstram diferença significativa entre os espectros a diferentes temperaturas, o que demonstra que não há modificação significativa na concentração de portadores livres com a variação da temperatura. Infelizmente, as limitações de nossas medidas elétricas impossibilitaram determinar a concentração de portadores nas amostras de  $\text{TiO}_2$ , mesmo para aquelas dopadas com prata.

As medidas no  $\text{TiO}_2$  com o FTIR, auxiliadas pela etapa de modelagem, possibilitaram confirmar a presença de um fônons presente em torno de  $13 \mu\text{m}$ . Quanto à confirmação do fônons em  $11 \mu\text{m}$ , foi impossível observá-lo devido ao mascaramento imposto pelo modo vibracional do vidro, presente em torno de  $10 \mu\text{m}$ .

No processo de modelagem, ficou claro que o modelo clássico de Drude-Lorentz é útil na reprodução do comportamento global da reflexão para ambas as amostras. No entanto, por ser simples, esse modelo se mostrou inadequado para explicar algumas particularidades dos espectros, tanto em suas tendências, quanto em suas variações. Para o ajuste particular do  $\text{TiO}_2$  foi utilizado um segundo modelo, denominado modelo SQQP. Esse se mostrou mais adequado ao ajuste do comportamento de sua refletividade, pois utiliza quatro parâmetros de ajuste, em lugar de apenas 3, como no modelo clássico. Essa maior adequação do modelo SQQP está ligada diretamente com o fato de o  $\text{TiO}_2$  apresentar uma separação maior entre seus modos TO e LO, requerendo, assim, constantes de amortecimento específicas para cada um desses modos normais.

A montagem experimental foi incapaz de obter resultados confiáveis na terceira região espectral (5 a  $18 \mu\text{m}$ ), devido a problemas de detectividade com o sensor piroelétrico. Os fatores que mais influenciaram nesse insucesso foram o baixo fluxo de radiação proveniente do monocromador, além dos problemas relativos à linha de base do sensor, que se mostrou bastante suscetível às mudanças da temperatura ambiente.

## Perspectivas

O aprimoramento da técnica de espectroscopia óptica acoplada a um criostato, seja ele traduzido pelo aperfeiçoamento do próprio espectrômetro, ou numa evolução do olhar

sobre as nuances relativas ao processo de medidas, influencia diretamente a qualidade dos resultados experimentais. Isso irá contribuir, claro, para a qualidade do processo de caracterização de amostras, que podem ser conseguidas através da colaboração com outros laboratórios, ou mesmo desenvolvidas pelo próprio Laboratório de Propriedades Ópticas; contribuirá, também, com a extensão da região espectral passível de medição, pensada originalmente para ir até  $25 \mu\text{m}$ . Com esse intuito, apresentam-se, a seguir, algumas perspectivas de aperfeiçoamento deste trabalho, como também novas propostas de trabalho a serem desenvolvidas pelo próprio estudante, ao longo de seu trabalho de doutoramento:

- Para que haja maior coerência na comparação entre as medidas de transmissão e reflexão, como também possibilidade de resultados quantitativos na determinação da absorção, que utiliza como base essas medidas, é pensado verificar a viabilidade em realizar tais medidas com o mesmo ângulo de incidência;
- Uma vez que as medidas a partir de  $5,0 \mu\text{m}$  foram comprometidas pelos problemas com a linha de base do sensor piroelétrico montado no laboratório, se tem a perspectiva da aquisição de novos detectores (piroelétrico e HgCdTe) que possuam sensibilidade na região do infravermelho até  $25 \mu\text{m}$ . Além disso, se pensa também na compra de redes de difração que possuam comprimento de blaze centrado em  $20 \mu\text{m}$ ;
- Almeja-se utilizar outros modelos teóricos para confrontar os resultados experimentais para, assim, auxiliar na explicação do comportamento das curvas experimentais.
- Espera-se que se possa realizar a implementação de outros métodos de caracterização no laboratório, como o FTIR e a Espectroscopia Raman.
- Por último, estuda-se a possibilidade de crescer filmes finos de amostras de interesse para aplicações estudadas pelo laboratório.

# Referências Bibliográficas

- [1] KATIYAR, R. S.; DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M.; WILKINSON, G. R. **Dynamics of Rutile Structure III: Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub>**, *Journal of Physics C*, **4**: 2421-2431, 1971;
- [2] TRAYLOR, J. G.; SMITH, H. G.; NICKLOW, R. M.; WILKINSON, M. K. **Lattice Dynamics of Rutile**, *Physical Review B*, **3**: 3457-3472, 1971;
- [3] RAKHSHANI, A. E.; MAKDISI, Y.; RAMAZANIYAN, H. A.; **Electronic and Optical Properties of Fluorine-doped Tin Oxide Films**, *Journal of Applied Physics*, **83**: 1049-1057, 1998;
- [4] SILVA, M. V. S. da. **Estudo de Filmes Finos de SnO<sub>2</sub> por Espectroscopia Infravermelha**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2007;
- [5] SIKORA, R. **Ab initio study of Phonons in the Rutile Structure of TiO<sub>2</sub>**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**: 1069-1073, 2005;
- [6] VIANA, M. M.; MOHALLEM, T. D. S.; NASCIMENTO, G. L. T.; MOHALLEM, N. D. S.; **Nanocrystalline Titanium Oxide thin Films Prepared by Sol-Gel Process**, *Brazilian Journal of Physics*, **36**: 1081-1083, 2006;
- [7] GRACIA, F.; HOLGADO, J. P.; CONTRERAS, L.; GIRARDEAU, T.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. **Optical and Crystallisation Behavior of TiO<sub>2</sub> and V/TiO<sub>2</sub> thin Films Prepared by Plasma and ion Beam Assisted Methods**, *Thin Solid Films*, **429**: 84-90, 2003;
- [8] MAGALHÃES, E. C. S. **Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2006;

- 
- [9] GERVAIS, F.; PIROU, B. **Anharmonicity in Several-Polar-Mode Crystals: Adjusting Phonon Self-Energy of LO and TO Modes in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  to Fit Infrared Reflectivity**, *Journal of Physics*, **C7**: 2374-2386, 1974;
- [10] **ISO 20473:2007**. ISO;
- [11] GERVAIS, F.; KRESS, W. **Lattice Dynamics of Oxides with Rutile Structure and Instabilities at the Meta-Semiconductor Phase Transitions of  $\text{NbO}_2$  and  $\text{VO}_2$** , *Physical Review*, **B31**: 4809-4814, 1985;
- [12] GONZALES, R. J.; ZALLEN, R., BERGER, H. **Infrared Reflectivity and Lattice Fundamentals in Anatase  $\text{TiO}_2$** , *Physical Review B*, **55**: 7014-7017, 1997;
- [13] VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S.; MIQUITA, D. R.; BALZUWEIT, K. **Evolution of Textural, Structural and Morphological Properties of  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  Nanocomposites Tailored by Temperature**, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1174**: 2009;
- [14] WICAKSANA, D.; KOBAYASHI, A.; KINBARA, A. **Process Effects on Structural Properties of  $\text{TiO}_2$  Thin Films by Reactive Sputtering**, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **10**: 1479-1482, 1992;
- [15] KLINGSHIRN, C. F. **Semiconductor Optics**, Berlin: Springer, 1997;
- [16] TINKHAM, M. **Group Theory and Quantum Mechanics**, New York: McGraw-Hill Book, 1964;
- [17] HAUG, A. **Theoretical Solid State Physics**, Oxford: Pergamon Press, 1972;
- [18] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties**, Berlin: Springer, 1996;
- [19] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J. **Foundations of electromagnetic theory**, Reading: Addison-Wesley, 1967;
- [20] BORN, M.; HUANG, K. **Dynamical Theory of Crystal Lattices**, New York: Oxford University Press, 1954;
- [21] SALLES FILHO, J. B. V. **Estudo da Dinâmica de Rede do Alumínio por meio de Espalhamento Inelástico de Nêutrons**, Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1982;

- 
- [22] KELLERMANN, E. W. **Theory of the Vibrations of Sodium Chloride Lattice**, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **A238**: 513-548, 1940;
- [23] DOVE, M. T. **Introduction to Lattice Dynamics**, New York: Cambridge University Press, 1993;
- [24] COCHRAN, W. **Theory of the Lattice Vibrations of Germanium**, *Proceedings of the Royal Society*, **A253**: 260-276, 1959;
- [25] ROBERTSON, J. **Electronic structure of SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, YbO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub>**, *Journal of Physics*, **C12**: 4767-4776, 1979;
- [26] **Beijing Zhong Cheng Quartz Glass Co., Ltd.**, disponível em: [www.zc-quartz.com](http://www.zc-quartz.com);
- [27] SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**, New York: Springer, 2008;
- [28] WHALLEY E. **Infra-red and Raman Spectra of Glasses: Theory for the Translational Lattice Vibrations**, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, **2**: 662-667, 1972;
- [29] **All Things Photonic: The CVI Melles Griot Catalog**, 2010;
- [30] WOODS, A. D. B.; COCHRAN, W.; BROCKHOUSE, B. N. **Lattice Dynamics of Alkali Halide Crystals**, *Physical Review*, **119**: 980-999, 1960;
- [31] LOEWEN, E. **Diffraction Grating Handbook**, New York: Newport, 2005;
- [32] PEREIRA, J. S. **Medida de Coeficientes de Absorção de Óxidos, na Faixa do Visível ao Infravermelho pelo Método Foto-térmico**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2011;
- [33] RIEKE, G. H. **Detection of Light: From the Ultraviolet to the Submillimeter**, Cambridge: Cambridge University Press, 1994;
- [34] ASCH, Georges. **Les capteurs en instrumentation industrielle**, Paris: Dunod 1998;
- [35] SAMPAIO, J. **Calibração Absolutas de Sensores de luz Destinados ao Estudo da Radiação Solar**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2011;

- 
- [36] Advanced Research System. **Tech Notes**, disponível em: [www.arscryo.com](http://www.arscryo.com);
- [37] GIFFORD, W. E. **The Gifford-McMahon Cycle**, *Cryogenic Engineering Conference*, Houston: 1965;
- [38] SANTOS, E. S. dos. **Medida de Condutividade de Semicondutores à Baixa Temperatura**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2009;
- [39] **Refractive Index Database**, disponível em: <http://refractiveindex.info/>;
- [40] GERVAIS, F; PIRIOU, B. **Temperatura Dependence of Transverse- and Longitudinal-optic Modes in TiO<sub>2</sub> (rutile)**, *Physical Review*, B **10**: 1642-1654, 1974;
- [41] HECHT, Eugene. **Óptica**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002;
- [42] **II-VI Incorporated Optics catalog**, disponível em: [www.ii-vi.com](http://www.ii-vi.com);
- [43] WILLIAMS, D. **Methods of Experimental Physics: Spectroscopy**, New York: Academic Press, 1976;
- [44] ENSS, C.; HUNKLINGER, S. **Low-Temperature Physics**, Berlin: Springer, 1980;
- [45] DI BARTOLO, B. **Optical interactions in solids**, New York: J. Wiley, 1968;
- [46] ASHCROFT, Neil W.; MARMIN, N. David. **Solid State Physics**, Philadelphia: Saunders, 1976;
- [47] DAVYDOV, A. **Theorie du Solide**, Moscou: MIR, 1980;
- [48] DAVYDOV, A. S. **Quantum Mechanics**, Oxford: Pergamon Press, 1976;
- [49] PANKOVE, J. I. **Optical Processes in Semiconductors**, New York: Dover, 1971;
- [50] BIRMAN, J. L. **Theory of Crystal Space Groups and Lattice Dynamics: infrared and raman optical processes of insulating crystals**, New York: Springer-Verlag, 1974;