

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MESTRADO EM FÍSICA

ANA KÁTIA GURGEL

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DISTANTE DOS FÔNONS EM
NANOPARTICULAS E FILMES FINOS DE ÓXIDOS**

Mossoró/RN, 2012

ANA KÁTIA GURGEL

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DISTANTE DOS FÔNONS EM
NANOPARTICULAS E FILMES FINOS DE ÓXIDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Matéria Condensada da Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Física

ORIENTADOR: Prof. Dr. Thomas Dumelow

Mossoró/RN, 2012

ANA KÁTIA GURGEL

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DISTANTE DOS FÔNONS EM
NANOPARTICULAS E FILMES FINOS DE ÓXIDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Matéria Condensada da Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Física.

Data da Aprovação: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Thomas Dumelow

Orientador

Prof. Dra. Sara Braga Honorato

Examinador Externo

Prof. Dr. José Alzamir Costa Pereira

Examinador Interno

“A Deus, pelo dom da vida. Aos meus pais, pela graça de me darem à luz, e aos meus irmãos, por saber que eu sempre posso contar com vocês. A vocês dedico esta vitória”.

Ana Kátia Gurgel

AGRADECIMENTOS

Todo trabalho bem sucedido é fruto de muita fé, força de vontade e também de muita persistência entre outras coisas. Este trabalho é produto principalmente da colaboração de várias pessoas que passaram e passam na minha vida, as quais sou muito grata. E por isso venho aqui agradecer.

Grande é minha lista de agradecimento (o que me faz uma pessoa de sorte). Primeiramente agradeço a DEUS pelas inúmeras oportunidades que me são dadas diariamente, agradeço a Deus por ter vivido fases boas e difíceis, etapas que foram matérias-primas de aprendizado que vai ser lição pra vida toda. Pois "A cada vitória o reconhecimento é devido ao meu Deus, pois só ele é digno de toda honra, toda glória e louvor", Senhor, obrigado pelo final de mais uma das várias etapas da minha vida.

Agradeço a minha família que foi de grande ajuda emocional, cujo amor e apoio me permitiu escrever essa dissertação, a vocês agradeço, por toda paciência, principalmente em momentos de estresse. Não posso deixar de citar e agradecer a cada um deles, aos meus pais, Antônio Francisco Gurgel e Antônia Maria Gurgel, sem os quais não estaria aqui, agradeço a eles por terem fornecido as condições para me tornar uma pessoa de caráter. Serei eternamente grata a vocês por tudo que fizeram e fazem por mim. Ao meu irmão Francisco Amauri Gurgel, que me apoiou em algumas situações difíceis. Um agradecimento especial a minha maninha que amo tanto Ana Lucia Gurgel, você não é só minha irmã é minha amiga, uma cúmplice, quero que saiba de algo. Você é a pessoa mais importante da minha vida, as palavras chegam a fugir... então decifro assim "EU TE AMO ANINHA". Obrigada pela força que você sempre me deu e por estar sempre ao meu lado, te amo de montão. Enfim, a minha família o meu eterno obrigado de coração, vocês são peças fundamentais da minha vida, amo todos vocês.

Às minhas irmãs de consideração Eloise Cristina, Fernanda e Dayane Chaves, que são três pessoas que viveram esses anos de mestrado ao meu lado, pessoas que me ajudaram em meu crescimento pessoal, obrigada pelo apoio dado durante esta jornada de momentos bons e ruins, pela paciência, estímulo, afinal vocês também são minhas irmãs não biológicas mas de consideração. Vocês têm um lugar bem especial em meu coração, obrigada por tudo.

Ao professor e orientador que foi um verdadeiro pai Doutor Thomas Dumelow, pelas suas reflexões sobre nossos objetivos de estudo, por seu apoio incondicional e inspiração no amadurecimento do conhecimento de conceitos que me levaram a execução e construção desta dissertação, meu sincero agradecimento a você Tom.

Ao professor e Doutor João Maria Soares pelo apoio e estímulo em todos os momentos deste percurso. Sou grata pelo seu apoio, muito obrigada.

Aos meus amigos do mestrado e de laboratório (LAMOp): Adan, Cesar, Dilene, De Assis, Dgerson, Magnos, Rubens, Vladson, Kleber, Rafinha, Junior, Leo, Renato, Falcão, João Paulo, Sinval, Ozivan, Leonardo García e Rair Macedo. Muito obrigada.

A todos os professores do Colegiado do mestrado de Física da UERN, em especial, Idalmir Junior, José Ronaldo, Vamberto Dias, Alzamir Costa, Marco Morales e Nilson Sena, que foram os professores que lecionarão as disciplinas do mestrado, a vocês o meu muito obrigado.

Ao CNPq, CAPES e a UERN que me concederam o apoio financeiro, fato que contribuiu e muito para o desenvolvimento desta dissertação. Deixo aqui expressos os meus agradecimentos.

Aos secretários do colegiado de Física e de computação Emanuella Veras (ex-secretária de física), Rosita e Thiago Martins, deixo aqui registrado o meu agradecimento a vocês.

E não poderia deixar de agradecer ao pessoal do laboratório do professor Ayala, em especial a Sara Braga que gentilmente nos ajudou no processo de análise, muito obrigada.

Enfim, a todos só posso dizer: Muito Obrigado!

“Felizes os que encontram em Deus a força para sua jornada, pois atravessam vales áridos, como se atravessa um oásis; como se a primeira chuva os cobrisse de bênçãos”.

Salmos: 84:5-6

RESUMO

Neste trabalho estudamos, por espectroscopia de infravermelho distante, fônons em filmes finos e nanopartículas de óxidos de metais de transição. Analisamos a espectroscopia de um filme de óxido de níquel depositado em substrato de silício por epitaxia por feixe molecular e interpretamos os resultados em termos de camadas múltiplas. O estudo das nanopartículas foi dividido em três etapas. Na primeira etapa preparamos nanopartículas de óxido de níquel e óxido de zinco. Estes óxidos foram preparados pelo método de reação por coordenação iônica (RCI), método que se mostrou ser eficaz. A segunda etapa se concentrou em fazer a caracterização estrutural das nanopartículas usando difratometria de raios X. Uns estudos das propriedades óticas das amostras foram feitas, usando a técnica de espectroscopia de infravermelho distante em transmissão e reflexão, fazendo uma comparação entre os resultados experimentais e teóricos. Nesta análise, seguimos como base teórica os modelos de meio efetivo de Maxwell-Garnett e de Bruggeman, no primeiro caso explorando os modos de Fröhlich.

Palavras Chave: óxidos, espectroscopia, meio efetivo, filmes, nanopartículas.

ABSTRACT

In this work we study, using far infrared spectroscopy, phonons in thin films and nanoparticles of transition metal oxides. We have analyzed the spectroscopy of a nickel oxide film deposited on a silicon substrate by molecular beam epitaxy, and interpreted the results in term of multiple layer optics. The study of nanoparticles was divided in three stages. In the first stage we prepared nanoparticles of nickel oxide and zinc oxide. These oxides were prepared using the ionic coordination reaction method, which proved an efficient technique. The second stage concentrated on the structural characterization of the nanoparticles, using X-ray diffraction. Finally, a study of the optical properties of the samples was performed, using the technique of far infrared spectroscopy in transmission and reflection, making a comparison between experimental results and theory. In this analysis, we as our theoretical basis the effective medium models of Mawell-Garnett and Bruggeman, in the first case exploring the Fröhlich modes.

Keywords: oxides, spectroscopy, effective medium, films, nanoparticles.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas	xiv
1 Introdução	1
Revisão da Literatura	3
2 Interação da Radiação Infravermelha com os Fônons	3
2.1 Introdução	3
2.2 Investigando os fenômenos das vibrações na rede cristalina	3
2.2.1 A frequência de vibração dos fônons	5
2.2.2 Vibrações em redes cristalinas com base monoatômica	5
2.2.3 Vibrações em uma rede diatômica	8
2.2.4 A Função dielétrica	12
3 Teoria de Meio Efetivo	16
3.1 Introdução	16
3.2 Campo de despolarização de uma partícula no vácuo	16
3.3 Fator de despolarização numa partícula esférica no vácuo	18
3.4 Partículas esféricas dentro do meio dielétrico	19
3.5 Modelo de Maxwell-Garnett	20

3.6	Modelo de Bruggeman	21
3.7	Ressonâncias na função dielétrica	22
4	Espectroscopia de infravermelho Distante por Transformada de Fourier	24
4.1	Radiação do infravermelho	24
4.2	Espectrômetro de infravermelho distante	25
4.2.1	Princípio do interferômetro de Michelson	25
4.3.3	Espectroscopia de transformada de Fourier do espectro	27
4.4	Espectrômetro montado na UERN	28
	Procedimento Experimental	32
5.1	Introdução	32
5.2	Preparações das amostras de nanopartículas	32
5.2.1	Preparação da solução de quitosana	33
5.2.2	Método RCI	33
5.3	Caracterização estrutural das amostras de nanopartículas	36
5.3.1	Difração de raios X	36
5.3.2	Refinamento Rietveld	38
5.4	Espectroscopia de infravermelho distante	39
5.4.1	Reflectância especular	39
5.4.2	Refletância difusa (DRIFF)	41
5.4.3	Transmitância	41

Resultados e Discussões	43
6.1 Introdução	43
6.2 Espectroscopia dos fônons do filme de NiO sobre substrato de silício	43
6.3 Espectroscopia dos fônons em nanopartículas	49
6.3.1 Preparação e caracterização estrutural das amostras	49
6.3.1.1 Amostras de nanopartículas de NiO	49
6.3.1.2 Amostras de nanopartículas de ZnO	51
6.4 Espectroscopia de transmissão no infravermelho	52
6.4.1 Análise da espectroscopia de transmissão de nanopartículas de óxido de níquel .	53
6.4.2 Análise da espectroscopia de transmissão de nanopartículas de óxido de zinco ...	54
6.5 Análise de refletividade	56
6.5.1 Análise da espectroscopia de refletividade de nanopartículas de óxido de níquel .	57
6.5.2 Análise da espectroscopia de refletividade de nanopartículas de óxido de zinco..	64
Conclusões e Perspectivas	69
Referências Bibliográficas	70

Lista de Figuras

Figura 2.1: Características das excitações elementares em sólido	3
Figura 2.2: Deslocamento dos átomos no caso de fônons longitudinais. As linhas tracejadas correspondem aos planos dos átomos na posição de equilíbrio. As linhas sólidas correspondem aos planos dos átomos deslocados pela passagem de uma onda longitudinal. A coordenada U mede o deslocamento dos planos	4
Figura 2.3: Os planos dos átomos deslocados pela passagem de uma onda transversal	4
Figura 2.4: A cadeia linear monoatômica formada por N íons de massa M separados por uma distância a	6
Figura 2.5: ω em função de K para fônons em um cristal monoatômico	7
Figura 2.6: A cadeia linear diatômica formada por $2N$ íons com M_1 e M_2 separados pela distância $a/2$	8
Figura 2.7: Frequências de vibrações dos ramos óticos e acústicos. Observou-se claramente que a frequência de vibração do ramo ótico é superior à do ramo acústico	10
Figura 2.8: Frequência de vibrações dos ramos transversal ótico e acústico, e também dos ramos longitudinal ótico e acústico numa rede tridimensional	11
Figura 2.9: O modo ótico e acústico de uma rede linear diatômica, mostrando o deslocamento dos átomos para os dois modos quando $K = K_{máx} = \pm\pi/a$	12
Figura 2.10: Gráfico de $\varepsilon(\omega)$ para o cristal iônico com $\Gamma = 0$ (sem amortecimento)	14
Figura 3.1: Partícula na presença de um campo elétrico \mathbf{E}_2	17
Figura 3.2: Partícula esférica	18

Figura 3.3: Partícula esférica inserida no meio dielétrico	19
Figura 3.4: Sistema de partículas esféricas ε_1 no meio com constante dielétrica ε_2	20
Figura 3.5: Esquema simétrico da microestrutura do modelo de Bruggeman com dois componentes misturados	21
Figura 3.6: Modo de Fröhlich localizado entre ω_T e ω_L	23
Figura 4.1: Ilustração do infravermelho e suas subdivisões	25
Figura 4.2: Esquema de funcionamento do interferômetro de Michelson	26
Figura 4.3: Padrão de interferência de uma fonte monocromática	27
Figura 4.4: Padrão de interferência de uma fonte policromática	28
Figura 4.5: O espectrômetro visto de cima com seus principais componentes	29
Figura 4.6: O espectrômetro completo com todos os seus sistemas de funcionamento	30
Figura 5.1: Cadeia estrutural da quitosana	33
Figura 5.2: Imagens das soluções gelificadas obtidas durante a preparação das nanopartículas de (a) ZnO e (b) NiO.....	34
Figura 5.3: Esboço de como funciona o processo experimental do RCI	35
Figura 5.4: Forno tubular e o sistema de gases do laboratório	36
Figura 5.5: Difratorômetro (a) fechado e (b) aberto	36
Figura 5.6: (a) Parte interna do difratorômetro de raios X de pó e (b) esquema funcional do difratorômetro de Raios X de pó	37
Figura 5.7: Refinamento foi feito no MAUD, onde é feito uma comparação entre o difratograma experimental e a melhor ajustagem obtida pelo refinamento Rietfeld	38
Figura 5.8: Espectrômetro FTIR Vertex 70/ Bruker	39

Figura 5.9: Ilustração do sistema de análise de reflectância especular	40
Figura 5.10: Aparelhamento utilizado na medida de reflectância especular	40
Figura 5.11: (a) Acessório utilizado na medida de reflectância difusa, (b) caminho ótico percorrido pelos raios	41
Figura 5.12: Aparato utilizado nas medidas de transmissão	42
Figura 6.1: Espectro de refletividade de filme de NiO depositado sobre substrato de silício	43
Figura 6.2: Representação das camadas e dos campos magnéticos nas interfaces	44
Figura 6.3: Características das partes real (ϵ_1) e a imaginária (ϵ_2) da função dielétrica	46
Figura 6.4: Comparação entre os espectros de refletividade teórico (linha vermelha) e experimental (linha azul) do filme de NiO sobre substrato de silício.....	47
Figura 6.5: Comparação dos espectros de refletividades teóricos de um filme de NiO sobre silício e de um cristal puro de NiO em volume	48
Figura 6.6: Difractogramas de raios X de pó das amostras de óxidos de níquel. Os planos marcados são de óxido de níquel	50
Figura 6.7: Difractogramas de raios X de pó das amostras de óxidos de zinco	52
Figura 6.8: Gráficos das duas amostras de NiO	53
Figura 6.9: Espectro de transmissão das três amostras de ZnO	55
Figura 6.10: Esboço do porta amostra para a preparação das pastilhas	57
Figura 6.11: Espectro de refletividade das amostras de N1 e N2	58
Figura 6.12: Função dielétrica da pastilha da amostra N1 de NiO calculada usando parâmetros da literatura.....	59

Figura 6.13: Comparação da refletividade experimental com a teoria usando todos os parâmetros obtidos da literatura para a amostra N1. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s	60
Figura 6.14: Efeito de aumentar o amortecimento dos plasmons sobre a refletividade com ângulo de incidência de 50^0 em (a) polarização p e (b) polarização s da amostra N1	61
Figura 6.15: Comparação entre refletividade experimental com a teoria para a amostra N1 usando $\Gamma = 10.000 \text{ cm}^{-1}$ e $\gamma_1 = \gamma_2 = 50 \text{ cm}^{-1}$. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s	62
Figura 6.16: Função dielétrica a pastilha da amostra N1 de NiO, calculada usando os parâmetros da Figura 6.15	62
Figura 6.17: Comparação da refletividade experimental com a teoria para a amostra N2 usando todos os parâmetros obtidos da literatura. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s	63
Figura 6.18: Espectro de refletividade da amostra Z2	64
Figura 6.19: Função dielétrica da pastilha da amostra Z2 de ZnO calculada usando parâmetros de Lee <i>et al</i> [25]	65
Figura 6.20: Comparação da refletividade experimental com a teoria usando todos os parâmetros obtidos de Lee <i>et al</i> [30] para a amostra Z2. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s	66
Figura 6.21: Função dielétrica da pastilha da amostra Z2 de ZnO calculada usando parâmetros de amortecimento $\gamma_{\text{TO}\perp} = \gamma_{\text{LO}\perp} = \gamma_{\text{TO}\parallel} = \gamma_{\text{LO}\parallel} = 50 \text{ cm}^{-1}$	67
Figura 6.22: Comparação da refletividade experimental com a teoria para a amostra Z2 usando todos os parâmetros de amortecimento $\gamma_{\text{TO}\perp} = \gamma_{\text{LO}\perp} = \gamma_{\text{TO}\parallel} = \gamma_{\text{LO}\parallel} = 50 \text{ cm}^{-1} = 50 \text{ cm}^{-1}$. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s	67

Lista de Tabelas

Tabela 6.1: Quantidade dos reagentes usados em cada 100 mL de quitosana e seus respectivos tempos de queima na preparação das amostras de NiO	50
Tabela 6.2: Dados do refinamento Rietfeld das amostras de NiO	51
Tabela 6.3: Quantidade dos reagentes usados em cada 100 mL de quitosana e seus respectivos tempos de queima na preparação das amostras de ZnO	51
Tabela 6.4: Dados do refinamento Rietfeld das amostras de ZnO	51
Tabela 6.5: Parâmetros dos fônons ZnO obtidos de Lee <i>et al</i> [25]	55
Tabela 6.6: Dados das pastilhas de óxidos de níquel	58
Tabela 6.7: Dados da pastilha de Z2	64

Lista de Abreviaturas

UERN – Universidade Estadual do Rio Grande do Norte

UFC – Universidade Federal do Ceará

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

RCI – Reação por Coordenação Iônica

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

UV – Ultravioleta Visível

LAMOp – Laboratório de Análise Magnética e Óptica

TA – Transversal Acústico

TO – Transversal Ótico

LA – Longitudinal Acústico

LO – Longitudinal Ótico

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Recentemente o estudo de partículas nanométricas (10^{-9} m) cresceu muito chamando a atenção de vários pesquisadores em áreas multidisciplinares envolvendo a física, química, ciências e tecnológicas por todo o mundo. Neste sentido, tem aumentado cada vez mais os métodos de como obter materiais com essas dimensões de modo controlado. Entre os métodos de obtenção de materiais nanométricos destacam-se: sol-gel, coprecipitação, reação por coordenação iônica (RCI), além de outros métodos químicos. O procedimento adotado nesta dissertação é o RCI. A técnica de espectroscopia de infravermelho distante é útil no estudo dos fônons em tais partículas e a técnica mais importante para o estudo da função dielétrica associada com tais fônons.

Neste trabalho sintetizamos amostras de óxido de níquel (NiO) e óxido de zinco (ZnO) para fazermos análises de refletividade e transmissividade usando um espectrômetro de infravermelho distante para estudar a função dielétrica associada aos fônons. A função dielétrica de um sistema de nanopartículas contém informações sobre a estrutura cristalina da amostra, além do tamanho das partículas, bem como a concentração das substâncias na amostra estudada. Se a estrutura da partícula for menor do que o comprimento da onda usado, então o sistema pode vir a ser considerado como meio homogêneo com uma função dielétrica determinada através da teoria do meio efetivo.

A dissertação compõe 7 capítulos, o qual cada um aborda temas específicos. Abaixo faremos uma breve descrição de cada capítulo. Inicialmente fizemos um apanhado geral da dissertação no primeiro capítulo. O capítulo 2 abordou o fenômeno dos fônons, mostrando o conceito dos mesmos. No capítulo 3 falamos brevemente sobre teorias de meio efetivo, as quais destacamos as teoria de Maxwell-Garnett e a teoria de Bruggeman. No capítulo 4 discutimos espectroscopia de infravermelho por ser a principal técnica de estudo de nossas amostras. Descrevemos o procedimento experimental no capítulo 5, e mostramos todos os passos da técnica usada na preparação e caracterização estrutural das amostras de nanopartículas de NiO e ZnO, seguido pelas descrições dos instrumentos usados na

espectroscopia destas amostras e de um filme epitaxial de NiO depositado sobre um substrato de silício. O capítulo 6 mostra os resultados e análises. Neste capítulo estão expostos os resultados das medidas de reflexão e transmissão das amostras mencionadas no capítulo 5 e os resultados foram interpretados com modelos adequados. Finalmente no capítulo 7 mostramos todas as conclusões e perspectivas do nosso trabalho.

Capítulo 2

Interação da Radiação Infravermelha com os Fônons

2.1 – Introdução

Este capítulo aborda a teoria da interação de radiação infravermelha com as vibrações da rede cristalina e a função dielétrica resultante. Essas vibrações recebem o nome de fônons. Uma abordagem mais ampla destes pode ser encontrada em livros de estado sólido como Ashcroft e Mermin [1], Kittel [2,3], Myers entre outros, além de trabalhos mais especializados como Born e Huang [4].

2.2 - Investigando os fenômenos das vibrações na rede cristalina

Para uma compreensão mais ampla de alguns fenômenos, demonstraremos na Figura 2.1 uma série de características de excitações elementares em sólidos e em seguida iremos destacar o nosso principal interesse nesse capítulo.

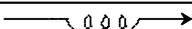
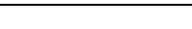
	Nome	Fenômeno
	Elétron	—
	Fotón	Onda eletromagnética
	Fônon	Onda elástica
	Plásmon	Onda eletrônica coletiva
	Mágnon	Onda de magnetização
	Polaron	Elétron + deformação elástica
	Éxciton	Onda de polarização

Figura 2.1: Características das excitações elementares em sólido.

O fônon é definido como uma excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido. Esta excitação é dividida em dois tipos - longitudinal e transversal [2,3]. Demonstramos pela Figura 2.2 (fônons longitudinais) e Figura 2.3 (fônons transversais) a diferença entre estes dois tipos de fônons.

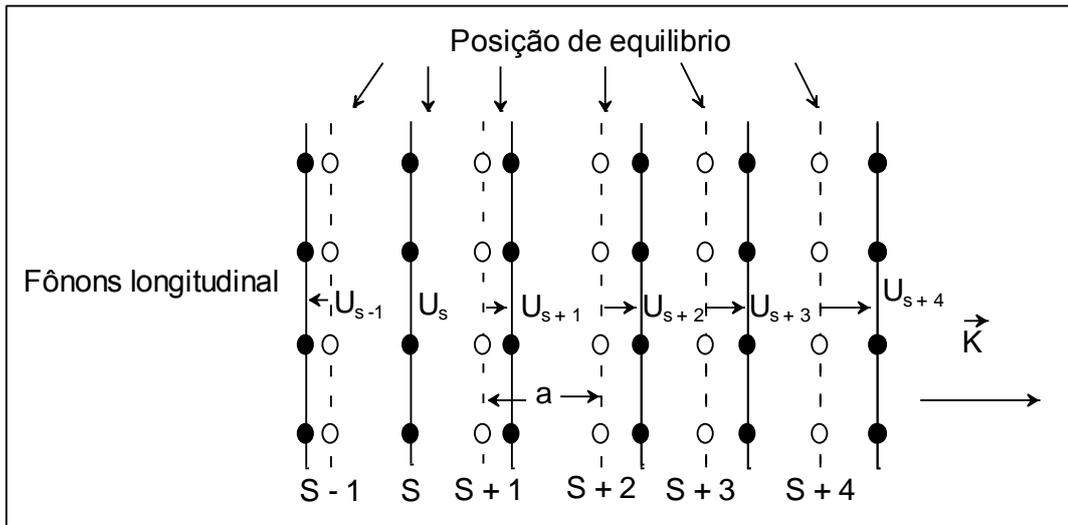


Figura 2.2: Deslocamento dos átomos no caso de fônons longitudinais. As linhas tracejadas correspondem aos planos dos átomos na posição de equilíbrio. As linhas sólidas correspondem aos planos dos átomos deslocados pela passagem de uma onda longitudinal. A coordenada U mede o deslocamento dos planos.

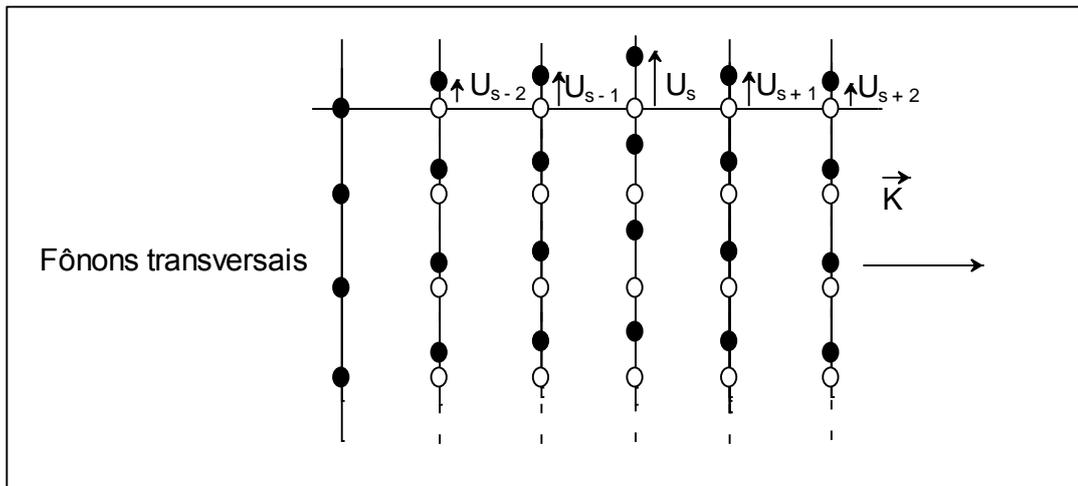


Figura 2.3: Os planos dos átomos deslocados pela passagem de uma onda transversal.

Se uma onda propaga-se ao longo de uma das direções (x , y ou z) temos planos inteiros de átomos que se movem em fase com os deslocamentos paralelos ou perpendiculares à direção do vetor de onda. Descrevemos agora o deslocamento do plano s em relação à posição de equilíbrio com uma única coordenada u_s [1]. Para cada vetor de onda existem três

modos como soluções para u_s , um em que a polarização é longitudinal (Figura 2.2) e os outros dois em que a polarização é transversal (Figura 2.3) [5].

2.2.1 - A frequência de vibração dos fônons

Sabendo que a energia de vibração dos átomos numa rede cristalina é quantizada e que o quantum dessa vibração é chamado de fônon, enfatizamos que o fônon se assemelha ao quantum de radiação eletromagnética, o fóton [3]. O fônon é o quantum do deslocamento iônico do campo eletromagnético que passa por certas frequências e que descreve o movimento dos átomos numa estrutura cristalina [1]. Com uma experiência bem conhecida podemos observar os fônons. A experiência é a seguinte: consideremos um nêutron que incide sob um cristal com dois ou mais átomos por célula primitiva. Essa interação faz com que o nêutron perca ou ganhe energia na forma de emissão ou absorção de fônons. Então os movimentos coletivos dos átomos no cristal são ondas sonoras e as excitações correspondentes a elas são quantum de som ou fônons [5,6]. Em um sólido pode haver tanto fônons acústicos como óticos, que será demonstrado mais a-diante. O curioso é que a frequência de vibração dos fônons óticos é sempre maior que a dos acústicos, logo a energia dos fônons óticos é superior à dos fônons acústicos [5]. Por isso que em uma temperatura muito baixa só são excitados os fônons acústicos. Neste trabalho o maior interesse entre estes dois tipos de fônons é investigar detalhadamente os fônons óticos.

2.2.2 - Vibrações em redes cristalinas com base monoatômica

O fônon pode ser considerado como sendo o quantum de energia associada com a vibração da rede cristalina [1]. Para melhor compreensão dessa definição, consideremos um conjunto de N íons idênticos, todos com a mesma massa M , estando eles distribuídos ao longo de uma rede unidimensional monoatômica cujo vetor translação adquire a forma de $\vec{R} = sa\hat{z}$, com s adotando todos os valores inteiros e com a sendo a distância entre dois íons adjacentes. O movimento vibratório se propagando na direção z (demonstrado na Figura 2.4) [6].

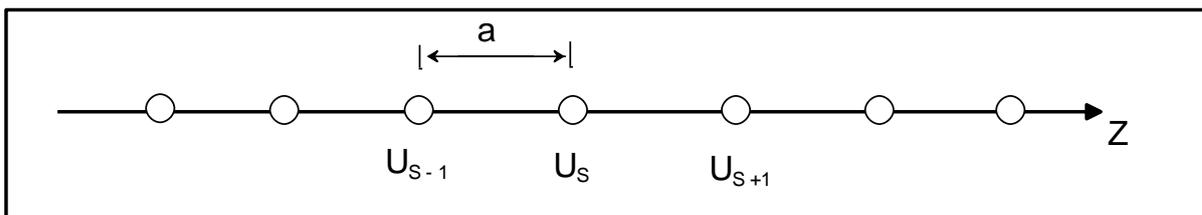


Figura 2.4: A cadeia linear monoatômica formada por N íons de massa M separados por uma distância a .

Os valores u_s representam os deslocamentos dos íons oscilatórios que estão em torno da posição de equilíbrio $z = sa$ ao longo da cadeia linear [7]. A equação do movimento de Newton do íon s é:

$$\frac{Md^2u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.1)$$

Na expressão acima temos M como sendo a massa do átomo e C como a constante de força entre os vizinhos mais próximos, destacando que o C é diferentes para ondas longitudinais e transversais [8]. Queremos encontrar soluções na qual todos os deslocamentos tenham a mesma variação com o tempo $\exp(-i\omega t)$. Teremos então:

$$\frac{Md^2u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad \text{onde} \quad \frac{d^2u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s \quad (2.2)$$

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.3)$$

Podemos descobrir as soluções para u_s , através da expressão:

$$u_{s\pm 1} = u \exp(isKa) \exp(\pm iKa) \quad (2.4)$$

Onde K é o módulo do vetor de onda. Agora juntando as expressões (2.3) e (2.4), fazendo assim uma igualdade, temos:

$$-\omega^2 Mu \exp(isKa) = Cu \{ \exp[i(s+1)Ka] + \exp[i(s-1)Ka] - 2 \exp(isKa) \} \quad (2.5)$$

Em seguida, dividindo toda a expressão por $u \exp(isKa)$, ficamos com:

$$\omega^2 M = -C[\exp(iKa) + \exp(-iKa) - 2], \text{ onde } \exp(iKa) + \exp(-iKa) = 2 \cos Ka \quad (2.6)$$

$$\omega^2 = \left(\frac{2C}{M}\right)(1 - \cos ka) = \left(\frac{4C}{M}\right) \sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right) \quad (2.7)$$

A faixa de valores independentes de K é dada por:

$$-\pi < Ka \leq \pi \quad \text{ou} \quad \frac{-\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$$

Esta faixa corresponde à primeira zona de Brillouin da rede linear. Os valores extremos são $K_{\text{máx}} = \pm \frac{\pi}{a}$. Os valores de K fora da primeira zona de Brillouin (Figura 2.5) simplesmente descrevem o movimento dos átomos descritos por valores de K que estão dentro dos limites $\pm \frac{\pi}{a}$.

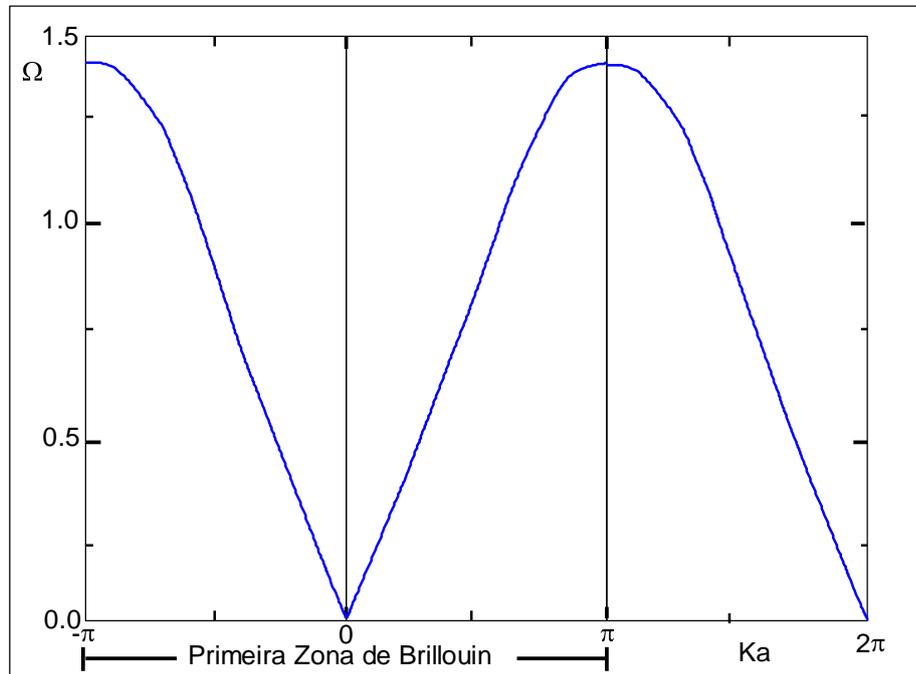


Figura 2.5: ω em função de K para fônons em um cristal monoatômico.

Para trabalhar com valores de K fora deste limite faremos um deslocamento por um múltiplo inteiro n de $\frac{2\pi}{a}$, de uma forma que o valor de K resultante esteja dentro do limite estabelecido [1-3]. Então teremos:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \exp(iKa) \equiv \exp(i2\pi n) \exp[i(Ka - 2\pi n)] \equiv \exp(iK'a) \quad (2.8)$$

Pode ser visto na Figura 2.5 que, quando Ka tende a zero, ω é proporcional ao $|Ka|$, e a velocidade do grupo, que é dada por $d\omega/dk$, é simplesmente ω/K . A velocidade de grupo tende à zero nas fronteiras da primeira zona de Brillouin ($Ka = \pm\pi$) [5].

2.2.3 - Vibrações em uma rede diatômica

Agora consideremos uma rede unidimensional com dois tipos de íons com massas M_1 e M_2 por célula primitiva, com características da cadeia diatômica [1], como esboçada na Figura 2.6.

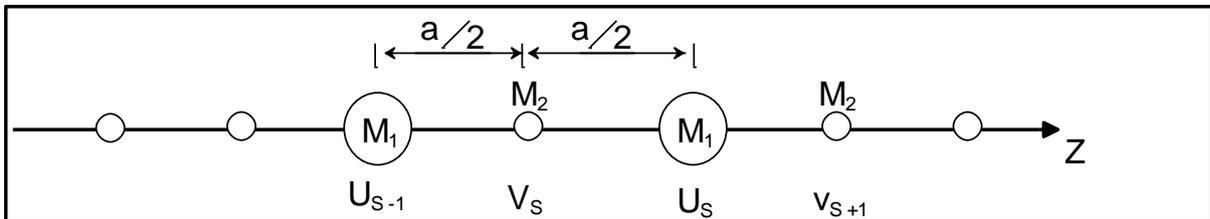


Figura 2.6: A cadeia linear diatômica formada por $2N$ íons com M_1 e M_2 separados pela distância $a/2$.

O número de modos em cada ramo depende do número de graus de liberdade dos átomos. Por exemplo, em um cristal com P átomos por célula primitiva e N células primitivas existem pN átomos [7]. Cada átomo possui três graus de liberdade, um para a direção x , outro para a direção y e a outra para a direção z , ou seja, existem um total de $3pN$ graus de liberdade para o cristal. A equação do movimento é um pouco diferente quando comparado à rede monoatômica discutida na seção anterior, pois existem dois tipos de íons. Teremos então:

$$\frac{M_1 d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s); \quad \frac{M_2 d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \quad (2.9)$$

Neste caso existem amplitudes diferentes para as duas famílias de planos:

$$u_1 = u \exp(isKa) \exp(-i\omega t); \quad v_2 = v \exp(isKa) \exp(-i\omega t) \quad (2.10)$$

Substituindo a equação (2.10) na equação (2.9), temos:

$$-\omega^2 M_1 u = Cv[1 + \exp(-iKa)] - 2Cu; \quad -\omega^2 M_2 v = Cu[\exp(iKa) + 1] - 2Cv \quad (2.11)$$

Para este sistema de equações homogêneas terem soluções, o determinante dos coeficientes das incógnitas u e v tem que ser nulo:

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C[1 + \exp(iKa)] \\ -C[1 + \exp(iKa)] & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.12)$$

ou

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad (2.13)$$

A razão entre as amplitudes u e v é dada por:

$$\frac{u}{v} = \frac{2C \cos(Ka)}{2C - M_1 \omega^2} = \frac{2C - M_2 \omega^2}{2C \cos(Ka)} \quad (2.14)$$

A faixa da primeira zona de Brillouin é $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$, onde o termo a corresponde à distância de repetição da rede. Então para o $K_{m\acute{a}x} = \pm\pi/a$, temos:

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1}; \quad \omega^2 = \frac{2C}{M_2} \quad (2.15)$$

No limite $K \rightarrow 0$ (centro da zona de Brillouin), as soluções são:

$$\omega^2 \cong 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{ramo ótico}) \quad (2.16)$$

$$\omega^2 \cong \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad (\text{ramo acústico}) \quad (2.17)$$

No caso do ramo ótico com $K=0$, faremos a substituição da equação (2.16) na equação (2.14), então teremos:

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (2.18)$$

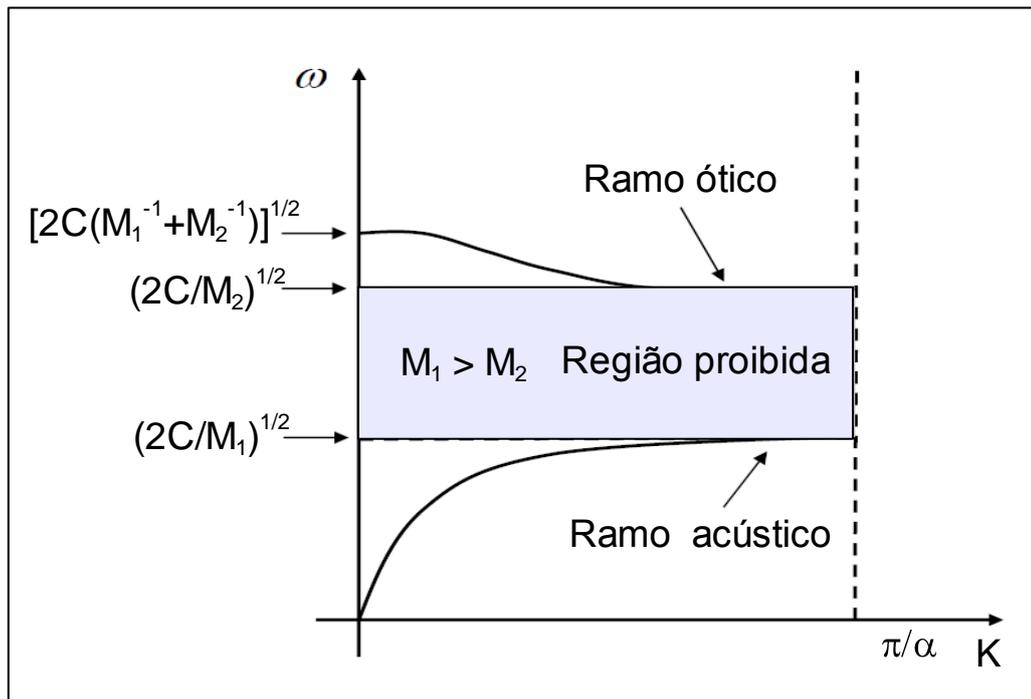


Figura 2.7: Frequências de vibrações dos ramos óticos e acústicos. Observou-se claramente que a frequência de vibração do ramo ótico é superior à do ramo acústico.

A Figura 2.7 mostra os dois ramos da curva de dispersão. O ramo inferior é o ramo acústico. Neste ramo, a relação de dispersão apresenta a forma de $\omega = vK$ para pequenos

valores de Ka . Isto é uma das características das ondas sonoras [6]. No meio temos a região proibida e na parte superior temos o ramo ótico que pode interagir com a radiação eletromagnética infravermelha [9]. Na prática, podemos assumir $K = 0$ para analisar esta interação.

Normalmente, as frequências dos fônons transversais são diferentes que aquelas dos fônons longitudinais e as curvas de dispersão são separadas. Assim, existem três ramos acústicos (dois ramos TA e um ramo LA) e os três ramos óticos (dois ramos TO e um ramo LO) para propagação ao longo de uma dada direção. Entretanto, em situações de alta simetria, os dois ramos TA são idênticos, assim como são os dois ramos TO, como mostra a Figura 2.8.

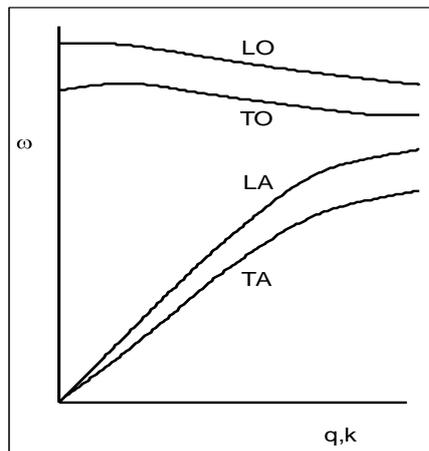


Figura 2.8: Frequências de vibrações dos ramos transversal ótico e acústico e também dos ramos longitudinal ótico e acústico numa rede tridimensional.

No modo ótico os átomos vibram em sentidos opostos em relação ao centro de massa, até por que o seu centro de massa não se move [9]. Entretanto, se os átomos possuem cargas opostas, como mostra a Figura 2.9, podemos excitar as vibrações com o campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética, logo este ramo é chamado de ramo ótico. No modo acústico os átomos e o seu centro de massa se movem no mesmo sentido, como uma partícula de uma onda acústica clássica, logo este ramo é chamado de ramo acústico [6].

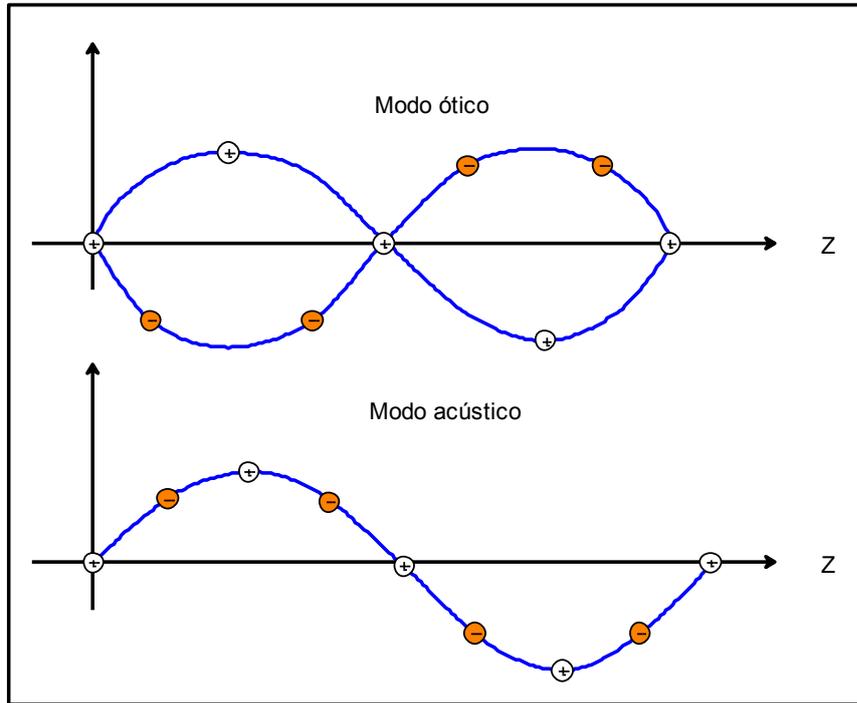


Figura 2.9: O modo ótico e acústico de uma rede linear diatômica, mostrando o deslocamento dos átomos para os dois modos quando $K = K_{máx} = \pm \pi / a$.

2.2.4 – A Função dielétrica

A função dielétrica é a resposta do sistema a um campo elétrico externo e é de fundamental importância no estudo dos modos eletromagnéticos acoplados, como polaritons de fônons, plasmons e éxcitons [1]. Em um meio com invariação translacional, a dependência na posição e no tempo da função dielétrica que é descrita em termos do campo elétrico $\vec{E}(r, t)$ e do vetor deslocamento elétrico $\vec{D}(r, t)$:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int \mathcal{E}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') d^3r' dt' \quad (2.19)$$

Onde \mathcal{E} é função da diferença de $r - r'$ e não de r e r' separadamente [1]. Podemos escrever a equação acima em termos da transformada de Fourier para o vetor de onda K e frequência ω como:

$$\vec{D}(\vec{K}, \omega) = \epsilon_0 \mathcal{E}(\vec{K}, \omega) \vec{E}(\vec{K}, \omega) \quad (2.20)$$

Digamos que uma rede diatômica infinita unidimensional de massas M_1 e M_2 alternando como foi visto na rede diatômica. O vetor de polarização \vec{P} envolve um termo proporcional ao deslocamento relativo u e outro proporcional ao campo elétrico \vec{E} .

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\alpha \vec{u} + \chi_e \vec{E}) \quad (2.21)$$

Na expressão acima temos χ_e que representa a susceptibilidade eletrônica, enquanto o \vec{E} é o campo macroscópico médio. Com esses dados podemos encontrar o seu valor usando um campo médio local \vec{E}_{loc} sobre muitas células unitárias. A equação do movimento para \vec{u} fica:

$$(-\omega^2 - i\omega\gamma)\vec{u} = -\omega_r^2\vec{u} + \beta\vec{E}_{loc} \quad (2.22)$$

O termo γ refere-se ao amortecimento. Na expressão (2.22) o ω_r é a frequência transversal ótica (TO) dos fônons (o polariton surge nessa frequência) e ω_L é a frequência longitudinal ótica (LO) que não se acopla com a luz no interior do cristal [2,3]. A relação entre \vec{E} e o \vec{E}_{log} é linear e podemos escrever:

$$(\omega^2 + i\omega\gamma)\vec{u} = \omega_r^2\vec{u} - \kappa\vec{E} \quad (2.23)$$

Trabalhando com as equações (2.21) e (2.23) em relação à \vec{P} , teremos:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\frac{\alpha\kappa\vec{E}}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} + \chi\vec{E} \right] \quad (2.24)$$

Agora juntando, a equação (2.24) com a equação (2.20) para o deslocamento elétrico, vamos ter:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E} \quad (2.25)$$

A forma de $\varepsilon(\omega)$ para cristais iônicos é:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) \quad (2.26)$$

onde

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \chi_e \quad (2.27)$$

e

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = \frac{\alpha\kappa}{1 + \chi} \quad (2.28)$$

Após fazermos as devidas substituições ficamos com o valor da função dielétrica para frequência nula que é:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad (2.29)$$

No limite $\gamma \rightarrow 0$, o zero de $\varepsilon(\omega)$ define a frequência longitudinal - ótica ω_L dos fônons definiu a frequência transversal ótica ω_T pelo limite $\omega \rightarrow \infty$. A Figura 2.10 mostra o comportamento de $\varepsilon(\omega)$ em função da frequência reduzida (ω/ω_T) para $\varepsilon(0) = 4$ e $\varepsilon_{\infty} = 1$.

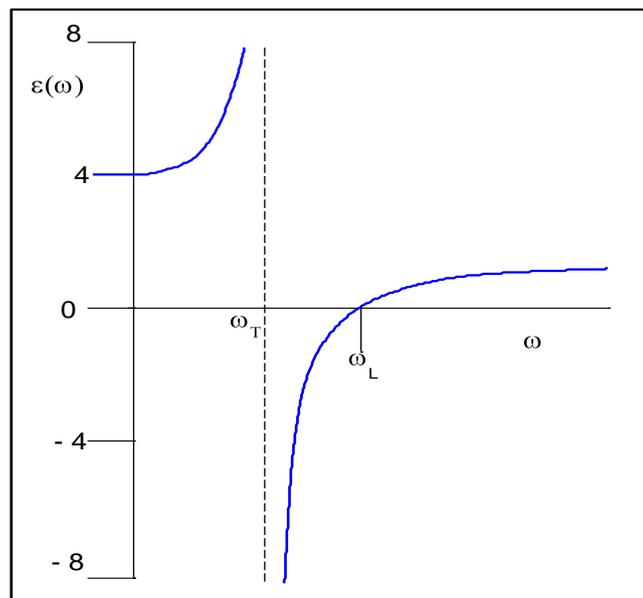


Figura 2.10: Gráfico de $\varepsilon(\omega)$ para o cristal iônico com $\Gamma=0$ (sem amortecimento).

A relação de dispersão é apresentada sob forma gráfica na Figura 2.10, onde se pode observar o intervalo de frequências proibido para a propagação de radiação. A equação (2.26) pode ser escrita como a expressão (2.30):

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_T^2 \rho}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.30)$$

Onde ρ é a intensidade do oscilador, então:

$$\rho = \varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty} \quad (2.31)$$

Logo, quando temos mais de um oscilador podemos substituir a expressão (2.30) pela equação (2.32).

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\omega_{Ti}^2 \rho_i}{\omega_{Ti}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} \quad (2.32)$$

Salientando que nos casos de anisotropia em que os vetores \mathbf{D} e \mathbf{E} não têm a mesma direção, o $\varepsilon(\omega)$ é descrito por um tensor no lugar de uma escalar [4]. O tensor dielétrico de um material uniaxial tem a seguinte forma:

$$\vec{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel}(\omega) \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Ambos $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ e $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ tem a forma da equação (2.32), mas os parâmetros são diferentes nas duas direções.

Capítulo 3

Teoria de Meio Efetivo

3.1 - Introdução

Em compósitos consistindo em mais que um tipo de substância, não é conveniente considerar a interação de radiação com cada partícula individualmente. Quando o tamanho das partículas for bem menor que o comprimento de onda pode tratar a mistura com apenas um meio único, com função dielétrica descrita por uma teoria de meio efetivo. Existem várias teorias deste tipo, supostamente precisas em condições distintas. No entanto, as duas teorias mais utilizadas são a teoria de Maxwell-Garnett e de Bruggeman, que podem ser aplicadas na maioria das situações. A teoria do meio efetivo de Maxwell-Garnett descreve as propriedades óticas de matérias compostos, quando se tem uma baixa quantidade de partículas esféricas distribuídas uniformemente numa matriz dielétrica e não considerando a interação entre as partículas. A teoria de Maxwell-Garnett também leva em conta outras formas de partículas sem serem esféricas. A teoria de Bruggeman é mais adequada para concentrações maiores e considera cada tipo de partícula na mesma maneira. Cada partícula sente um campo efetivo médio ao seu redor [10-12].

Neste capítulo abordamos estas duas teorias, com o intuito de aplicá-las aos resultados experimentais.

3.2 - Campo de despolarização de uma partícula no vácuo

Antes de falarmos das teorias de Maxwell-Garnett e de Bruggeman, consideramos os campos dentro de uma partícula na presença de um campo externo. Começamos com uma análise de uma partícula no vácuo [10]. O campo externo \mathbf{E}_2 induz uma polarização \mathbf{P} na partícula, provocando cargas superficiais na mesma. Essas cargas induzem um campo de despolarização \mathbf{E}_d (ver Figura 3.1).

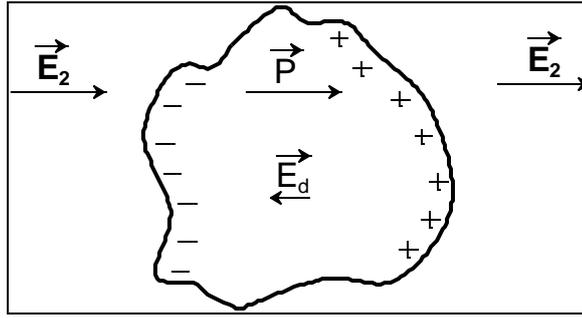


Figura 3.1: Partícula na presença de um campo elétrico \mathbf{E}_2 .

O campo total dentro da partícula é dado por:

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_2 + \vec{E}_d \quad (3.1)$$

Para partícula elipsoidal com eixos principais x , y e z , \mathbf{E}_d e \mathbf{P} são uniformes dentro dela. Podemos definir fatores de despolarização N_x , N_y e N_z relacionando o campo de despolarização com a polarização.

$$E_{dx} = -\frac{N_x P_x}{\epsilon_0} \quad (3.2)$$

$$E_{dy} = -\frac{N_y P_y}{\epsilon_0} \quad (3.3)$$

$$E_{dz} = -\frac{N_z P_z}{\epsilon_0} \quad (3.4)$$

Assim os componentes do campo \mathbf{E}_1 dentro da partícula são:

$$E_{1x} = E_{2x} - \frac{N_x P_x}{\epsilon_0} \quad (3.5)$$

$$E_{1y} = E_{2y} - \frac{N_y P_y}{\epsilon_0} \quad (3.6)$$

$$E_{1z} = E_{2z} - \frac{N_z P_z}{\epsilon_0} \quad (3.7)$$

Os valores dos fatores de polarização dependem das razões entre as dimensões da partícula ao longo dos eixos principais, mas no caso de partículas elipsoidais, sempre tem:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (3.8)$$

3.3 - Fator de despolarização numa partícula esférica no vácuo

Consideremos um campo elétrico induzido \mathbf{E}_d que é calculado devido à decomposição de uma esfera, que é polarizada pelo vetor \mathbf{P} . Calculamos \mathbf{E}_d no centro da esfera.

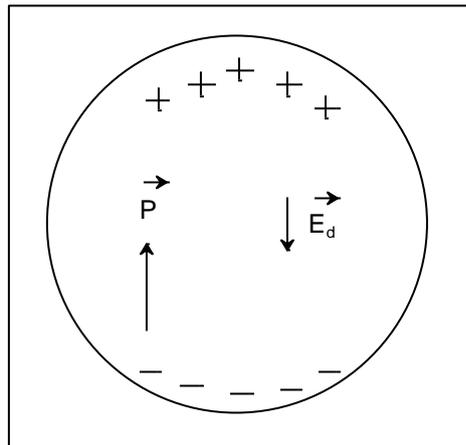


Figura 3.2: Partícula esférica.

Calculando \mathbf{E}_d , explicitamente teremos:

$$\mathbf{E}_d = -\mathbf{P}/3\epsilon_0 \quad (3.9)$$

para qualquer direção dos campos. Este resultado dá:

$$N_x = N_y = N_z = 1/3 \quad (3.10)$$

em conformidade com equação (3.9). O campo \mathbf{E}_1 dentro da partícula é descrito pela expressão:

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_2 - \mathbf{P}/3\epsilon_0 \quad (3.11)$$

$$= \mathbf{E}_2 - 1/3 (\epsilon - 1) \mathbf{E}_1 \quad (3.12)$$

Assim temos:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{3}{2 + \epsilon} \mathbf{E}_2 \quad (3.13)$$

3.4 - Partículas esféricas dentro do meio dielétrico

A equação (3.13) serve para descrever o campo dentro de uma partícula esférica no vácuo. Agora consideramos as mudanças necessárias para descrever o campo dentro uma partícula em um meio dielétrico com constante dielétrica ϵ_2 .

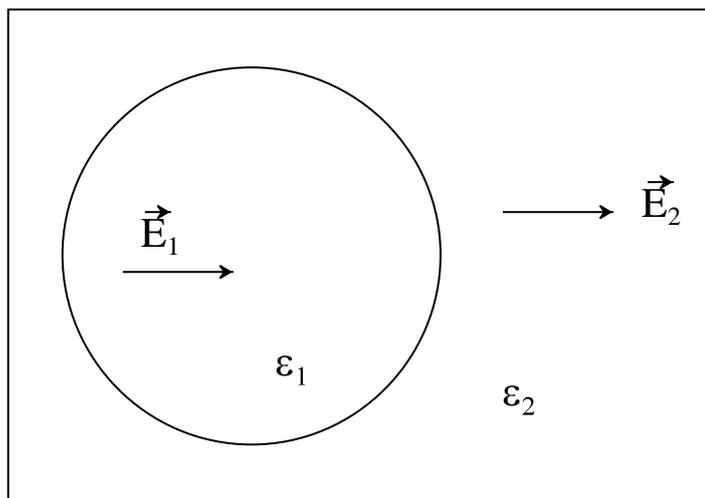


Figura 3.3: Partícula esférica inserida no meio dielétrico.

O campo interno \mathbf{E}_1 depende das condições de contorno que podemos resolver em componentes tangencial (\parallel) e normal (\perp) à superfície:

$$E_{\parallel,1} = E_{\parallel,2} \quad (3.14)$$

$$\epsilon_1 E_{\perp,1} = \epsilon_2 E_{\perp,2} \quad (3.15)$$

Estas duas equações mostram que o campo \mathbf{E}_1 não depende explicitamente nos valores de ϵ_1 e ϵ_2 , mas somente da razão ϵ_1/ϵ_2 entre estas duas grandezas. Assim, podemos fazer a substituição $\epsilon \rightarrow \epsilon_1/\epsilon_2$ na expressão (3.14). Esta expressão agora se torna:

$$E_1 = \frac{3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} E_2 \quad (3.16)$$

Esta relação entre os dois campos pode ser usada em ambas as teorias de Maxwell-Garnett e de Bruggeman na análise de partículas esféricas em meios misturados.

3.5 – Modelo de Maxwell-Garnett

O modelo do meio efetivo de Maxwell-Garnett é usado para descrever as propriedades óticas de compósitos, consistindo em uma pouca concentração de partículas esféricas distribuídas em uma matriz dielétrica. Esta teoria despreza interações entre as partículas [13]. Consideremos partículas esféricas pequenas, com concentração baixa p , largadas aleatoriamente numa matriz dielétrica como mostra a Figura 3.4. Supondo um campo elétrico uniforme E_2 na matriz dielétrica, o campo E_1 dentro das esferas é dado por equação (3.16).

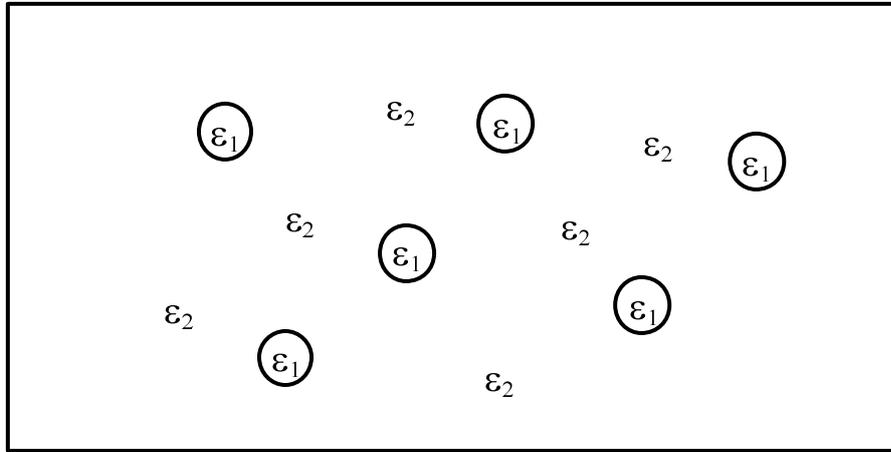


Figura 3.4: Sistema de partículas esféricas ϵ_1 no meio com constante dielétrica ϵ_2 .

A constante dielétrica efetiva ϵ_e pode ser representada pela razão entre o campo de deslocamento médio $\langle D \rangle$ e o campo elétrico médio $\langle E \rangle$ dentro do composto. Logo teremos:

$$\epsilon_e = \frac{\langle D \rangle}{\epsilon_0 \langle E \rangle} = \frac{p \epsilon_0 \epsilon_1 \langle E_1 \rangle + (1-p) \epsilon_0 \epsilon_2 \langle E_2 \rangle}{\epsilon_0 [p \langle E_1 \rangle + (1-p) \langle E_2 \rangle]} \quad (3.17)$$

Substituindo por E_1 da equação 3.16, obtemos a expressão para a teoria de Maxwell-Garnett:

$$\epsilon_e = \frac{\epsilon_1(1+2p) + 2\epsilon_2(1-p)}{\epsilon_1(1-p) + \epsilon_2(2+p)} \epsilon_2 \quad (3.18)$$

ou

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_2}{\epsilon_e + 2\epsilon_2} = p \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (3.19)$$

Este modelo se aplica a uma baixa concentração de partículas tipo 1 dentro de uma matriz do tipo 2. A expressão (3.18) não é simétrica entre os dois componentes. Para concentrações maiores um modelo simétrico é mais adequado. Neste caso, tipicamente aplicamos o modelo de Bruggeman, descrita na próxima seção.

3.6 – Modelo de Bruggeman

O modelo de Bruggeman faz uma nova abordagem dos cálculos de um composto de dois componentes semelhante, abordagem essa que recebe o nome de teoria do meio efetivo ou modelo de Bruggeman, fazendo uma abordagem física rápida e direta [12].

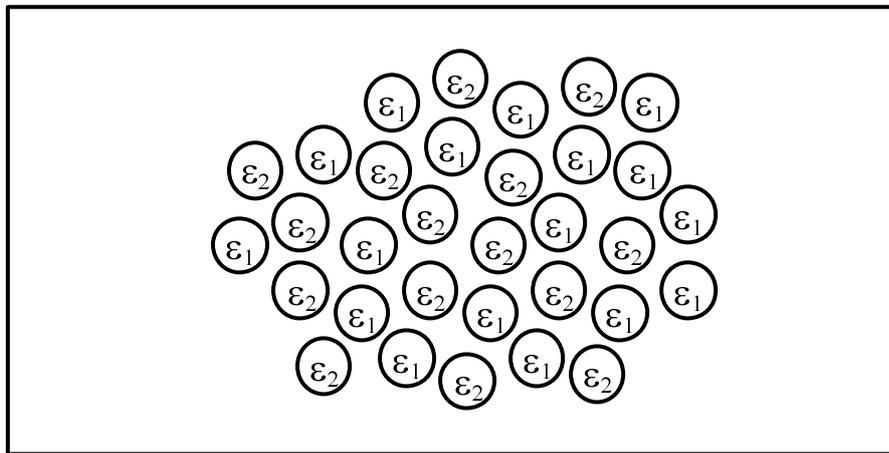


Figura 3.5: Esquema simétrico da microestrutura do modelo de Bruggeman com dois componentes misturados.

O modelo de Bruggeman considera cada partícula como sendo inserido dentro de um meio uniforme, com campo efetivo E_0 que inclui o efeito das outras partículas. Assim os campos dentro dos dois tipos de partículas são:

$$E_1 = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} E_0 \quad (3.20)$$

$$E_2 = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_{12} + 2\varepsilon_e} E_0 \quad (3.21)$$

Entretanto, o campo efetivo E_0 é simplesmente o campo médio dentro do composto. Assim, se a proporção de componente 1 for p e do componente 2 for $(1-p)$ temos:

$$pE_1 + (1-p)E_2 = E_0 \quad (3.22)$$

substituindo E_1 e E_2 na equação a cima, ficaremos:

$$p \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} + (1-p) \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} = 1 \quad (3.23)$$

reorganizando:

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} + (1-p) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_e}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_e} = 0 \quad (3.24)$$

Equação (3.24) representa uma resposta simétrica entre os dois tipos de partículas. Para mais que dois tipos é somente necessário estender a soma na esquerda da equação para todos os tipos. Observamos que as partículas esféricas estão ocupando todo o espaço nesta teoria.

3.7 - Ressonâncias na função dielétrica

Analisamos agora a condição de ressonância em meios efetivos. Consideramos o caso de partículas de função dielétrica ε_1 diluídas em um meio dielétrico de função dielétrica ε_2 obedecendo as condições necessárias para utilizar o modelo de Maxwell-Garnett. Assim, podemos aplicar equação (3.19) [14]. Nas frequências das ressonâncias, ε_e se torna infinita (ignorando amortecimento). Então teríamos:

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} = 1 \quad (3.25)$$

ou então

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 \frac{(2+p)}{1-p} = 0 \quad (3.26)$$

no limite de p tendendo a zero temos:

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_2 \quad (3.27)$$

A ressonância deste tipo de condição recebe o nome de modo de Fröhlich que é também considerado como um tipo de modo de superfície. Para melhor compreensão veja a Figura 3.6, que mostra claramente a frequência ω_F do modo de Fröhlich na região dos fônons óticos das partículas dentro de um meio com a função dielétrica constante e positiva.

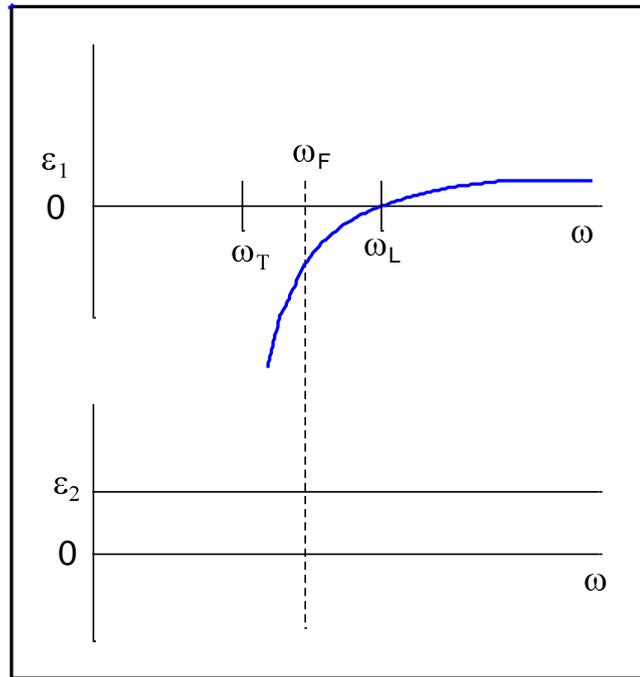


Figura 3.6: Modo de Fröhlich localizado entre ω_T e ω_L .

Analisando a Figura 3.6 podemos ver que no intervalo entre ω_T e ω_L temos uma ressonância do tipo de Fröhlich.

No caso de nanopartículas com dimensões de poucas constantes de rede, efeitos microscópicos como confinamentos de fônons também podem afetar a resposta dielétrica [15,16].

Capítulo 4

Espectroscopia de Infravermelho Distante por Transformada de Fourier

Este capítulo conterà uma abordagem rápida da técnica de espectroscopia de infravermelho distante, que é a principal técnica usada em nosso estudo da interação desta radiação com os fônons [9].

4.1 – Radiação do infravermelho

A radiação do infravermelho foi descoberta por William Herschell, um astrônomo inglês de origem alemã, que no ano de 1800, realizou um experimento cujo propósito era estabelecer a separação da energia radiante das várias regiões do espectro solar a partir da medida da temperatura. Herschell colocou um termômetro de mercúrio no espectro obtido por um prisma de cristal com a finalidade de medir o calor emitido por cada cor. Ele descobriu que o calor era mais forte ao longo da parte vermelha do espectro, observando que ali não havia luz [1], conseqüentemente começaram os estudos da radiações invisíveis. A radiação do infravermelho é assunto muito abordado em livros como Ashcroft e Mermin [1], Kittel [2, 3], Born e Huang [4].

A região do infravermelho costuma ser considerada como a zona compreendida entre os comprimentos de onda 780 nm e 1000 nm, e o infravermelho se subdivide em três regiões, que são denominadas de NIR (infravermelho próximo), MIR (infravermelho médio ou fundamental) e FAR (infravermelho distante), onde tem início a região de microondas. Uma definição destas três divisões é mostrada na Figura 4.1. Entretanto, existem várias definições destas três regiões na literatura. Particularmente, a fronteira entre as regiões de infravermelho médio e infravermelho distante tem sido definida em vários comprimentos de onda entre 4 μm (2500cm^{-1}) e 50 μm (200cm^{-1}). A espectroscopia dos fônons óticos em dielétricos tipicamente envolvidos em frequências com faixa entre 100 cm^{-1} até 1000 cm^{-1} , com comprimentos de onda da radiação correspondentes entre 100 μm e 10 μm e é normalmente considerado como espectroscopia de infravermelho distante [32].

10^{-12} m		10^{-10} m			10^{-2} m			10^3 m		
Rais cósmicos	Raios Y	Raios X	UV	Visível	Infravermelho	Micro	UHF	Ondas de rádio		
								Curta	Média	Longa
Infravermelho próximo		Infravermelho médio			Infravermelho distante					
0,7 μ m		5 μ m			25 μ m			1000 μ m		

Figura 4.1: Ilustração do infravermelho e suas subdivisões.

4.2 – Espectrômetro de infravermelho distante

O espectrômetro é um instrumento de caracterização ótica e fornece informações sobre tipos de excitações na região de infravermelho distante, como espectros de fônons, plásmos e mágnons, que são analisados pela absorção ou reflexão da amostra como função de frequência de radiação eletromagnética.

Enfatizamos que existem dois tipos básicos de espectrômetro - os dispersivos e os de transformada de Fourier (interferômetro). O dispersivo extrai informações das amostras através de dispersão de ondas eletromagnéticas e já o de transformada de Fourier obtém informações das amostras a partir da análise de picos de interferências que é o resultante da superposição de ondas eletromagnéticas. Esta técnica está se generalizando cada vez mais, inclusive nas outras regiões do infravermelho [17]. E este tipo de espectrômetro é o que usamos neste trabalho.

4.2.1 – Princípio do interferômetro de Michelson

O espectrômetro de transformada de Fourier é baseado no interferômetro de Michelson que é responsável por provocar interferência entre os raios proveniente da fonte [9]. O interferômetro é constituído por divisor de raios, espelho móvel e espelho fixo.

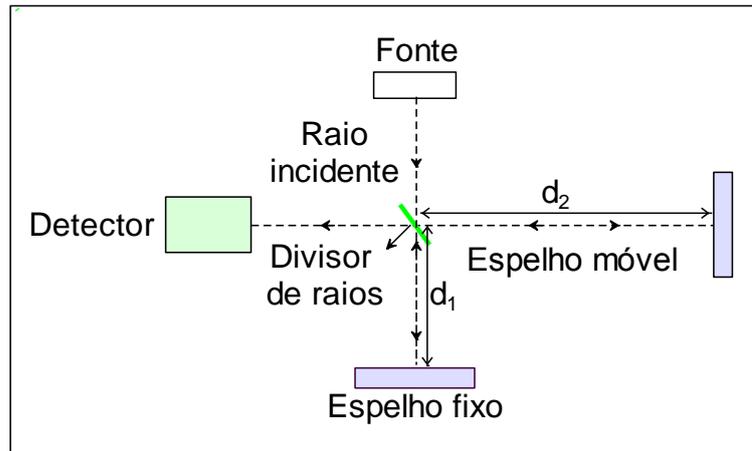


Figura 4.2: Esquema de funcionamento do interferômetro de Michelson.

O funcionamento do interferômetro de Michelson está ilustrado na Figura 4.2, onde vemos o caminho percorrido pela radiação. Inicialmente a fonte libera sua radiação que segue para o divisor de raios que tem a função de separar o raio em dois feixes perpendiculares, seguindo seus percursos para o espelho móvel e fixo. Os feixes ao tocarem nos espelhos refletem e voltam ao divisor de raios juntando-se novamente e seguindo o caminho para o detector.

A distância entre o espelho móvel e o divisor de raios pode ser ajustada com precisão, pois é esta separação que determina a diferença entre as distâncias que os feixes vão percorrer durante seu percurso até chegar novamente ao divisor de raios. Os feixes ao se reencontrarem geram uma interferência que depende da diferença dos caminhos dos raios e dos comprimentos de onda emitidos pela fonte.

Supondo que a fonte de radiação monocromática incidente o número de onda $\nu = \frac{1}{\lambda}$ e a intensidade que o detector capítura é:

$$I(x) = 2I_0(1 + \cos 2\pi\nu x) \quad (4.1)$$

Onde o termo I_0 representa a intensidade do raio incidente e $x = 2(d_1 - d_2)$ representa as distâncias dos espelhos fixo e móvel ao divisor de raio. Esta variação no caso da radiação de um laser é mostrada na Figura 4.3, que é o resultado de medidas do espectrômetro da UERN.

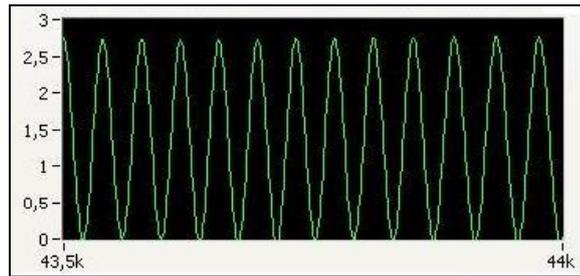


Figura 4.3: Padrão de interferência de uma fonte monocromática.

4.3.3 - Espectroscopia de transformada de Fourier do espectro

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é bastante usada, quando temos os espectros de um sinal, que é a interferência e sobre ela aplicamos a transformada de Fourier, podemos encontrar uma função a partir da outra, sempre aos pares. Supondo que a fonte policromática de intensidade na faixa de frequência entre ν e $\nu + d\nu$ igual a $G(\nu)d\nu$, onde $G(\nu)$ é o espectro. Neste caso a equação (4.1) se torna:

$$I(x) = 2 \int_0^{\infty} G(\nu) d\nu + 2 \int_0^{\infty} G(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (4.2)$$

A expressão (4.2) tem dois termos, o primeiro termo é constante, é ele que fornece todos os componentes do comprimento de onda não interferido. O segundo termo é o interferograma. Então adquiramos a expressão do interferograma:

$$I(x) = 2 \int_0^{\infty} G(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (4.3)$$

O termo $I(x)$ representa a transformada de Fourier do espectro $G(\nu)$, que é a transformada de Fourier inversa de $I(x)$. No interferograma aplica-se a transformada de Fourier, que por sua vez encontra o espectro.

$$G(\nu) = 2 \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (4.4)$$

Aplicamos a transformada de Fourier complexa quando ocorre a diferença de

refletividade ou outras assimetrias no espectrômetro, então para esse tipo de situação a expressão que melhor se enquadra é:

$$I(x) = 2 \int_0^{\infty} G(\nu) \exp(-i2\pi\nu x) d\nu, \quad G(\nu) = 2 \int_0^{\infty} I(x) \exp(i2\pi\nu x) dx \quad (4.5)$$

Um bom exemplo de interferência é observado na Figura 4.4 que é a medida do espectrômetro da UERN. Esta interferência é detectada pelo detector de infravermelho que recebe o nome de interferograma é ele que contém as informações sobre o espectro de radiação emitido pela fonte de infravermelho.

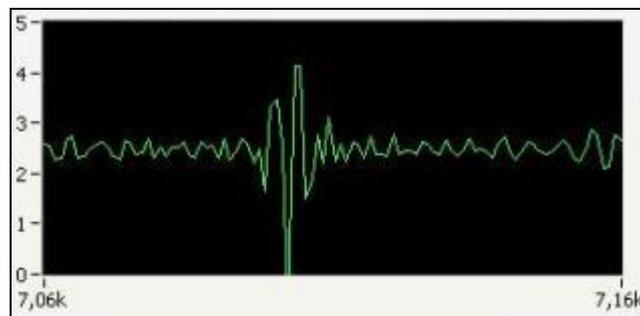


Figura 4.4: Padrão de interferência de uma fonte policromática.

Um detalhe importante para se usa a transformada de Fourier é que na teoria do caminho percorrido pelo espelho móvel deve ser infinito, mas quando se fala experimentalmente, ela se comporta com limites de intervalos $x_{min} < x < x_{max}$.

4.4 – Espectrômetro montado na UERN

Como exemplo de um espectrômetro de transformada de Fourier, tem o instrumento de infravermelho distante que foi montado na UERN [18,19]. Este instrumento pode ser usado em diversos tipos de medidas, tais como fônons, magnôs e plásmons. Para melhor compreensão do funcionamento do espectrômetro, ver a Figura 4.5 que descreve o espectrômetro visto de cima, com seus principais componentes e a trajetória percorrida pelas ondas eletromagnéticas durante seu funcionamento. No exemplo mostramos a configuração usada nas medidas de refletividade.

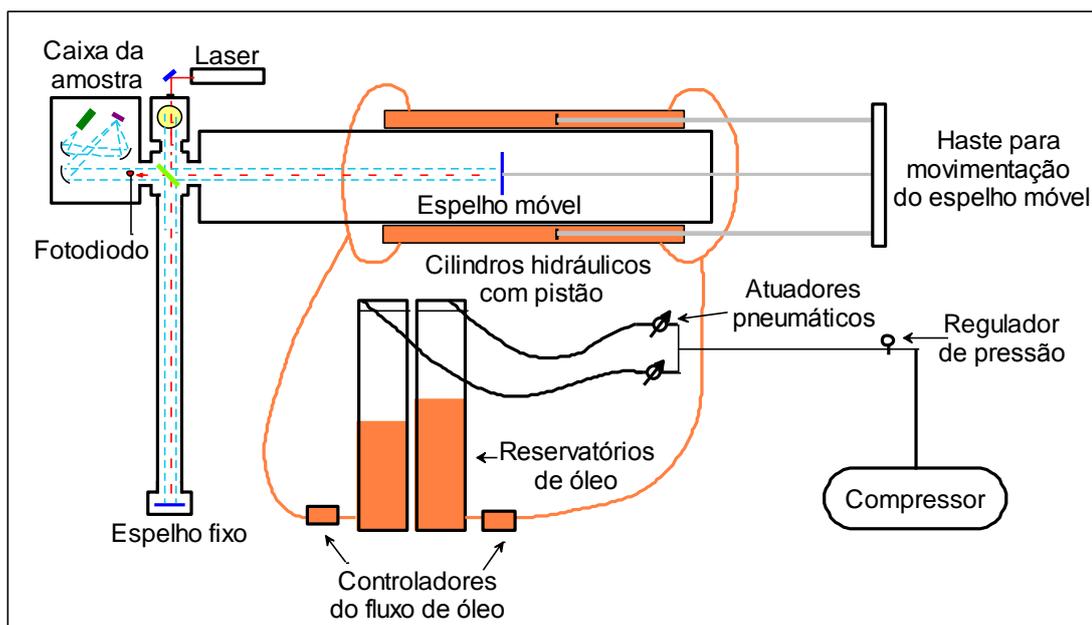


Figura 4.5: O espectrômetro visto de cima com seus principais componentes.

As linhas direcionadas estão mostrando a trajetória das ondas eletromagnéticas durante o funcionamento do instrumento [19]. As linhas vermelhas são feixes de laser e as azuis são raios infravermelhos. Ambas saem de suas respectivas fontes, seguindo para os espelhos que os direcionarão para o divisor de raios. No divisor de raios cada raio é dividido em dois feixes que seguem para o espelho fixo e para o espelho móvel. Ao tocarem nos espelhos os feixes refletem e novamente vão para o divisor de raios atravessando-o e passando para a caixa de amostra. Os feixes de laser ao passar pelo divisor de raios são capturados pelo fotodiodo e os raios infravermelhos seguem do divisor de raios para os espelhos côncavos que se encontram dentro da caixa da amostra. Então os raios do infravermelho seguem refletindo até chegarem à amostra que por sua vez reflete novamente para mais dois outros espelhos antes de chegar ao detector de Golay que mostra o padrão de interferência.

O espelho móvel é controlado por um sistema hidráulico. O sistema hidráulico é ativado por um compressor de ar comprimido, duas válvulas comandadas pela programação do computador do espectrômetro, que controlam a conexão entre o ar comprimido e o óleo hidráulico contido em dois reservatórios. Este óleo contido nesses reservatórios que passam por mangueiras com válvulas até chegar aos cilindros hidráulicos com pistões para controlar a velocidade da haste do espelho móvel.

Um laser de He-Ne é usado para gerar franjas para determinar a posição do espelho móvel no espectrômetro. O componente que pode melhorar a precisão dos resultados das análises deste espectrômetro é o sistema de vácuo, pois este é responsável pela eliminação de umidade, já que o vapor de água tem absorção, e assim podendo causar alterações nos padrões de interferência obtidos. Esse sistema de vácuo contém bomba de vácuo, algumas tubulações e medidores de vácuo. As tubulações interligam a bomba ao espectrômetro na parte de baixo da caixa do divisor de raios.

O espectrômetro está ligado a uma interface que é a ponte de ligação do espectrômetro ao computador. Para ligar a interface ao espectrômetro contamos com a ajuda de uma placa contendo quatro conectores - uma entrada analógica (do detector de infravermelho), duas entradas digitais (do detector do laser e da opto chave) e uma saída digital (para válvulas do sistema hidráulico). O programa usado pelo computador no controle do espectrômetro foi o LabVIEW 8.6, pois foi o que melhor se adequou a interface.

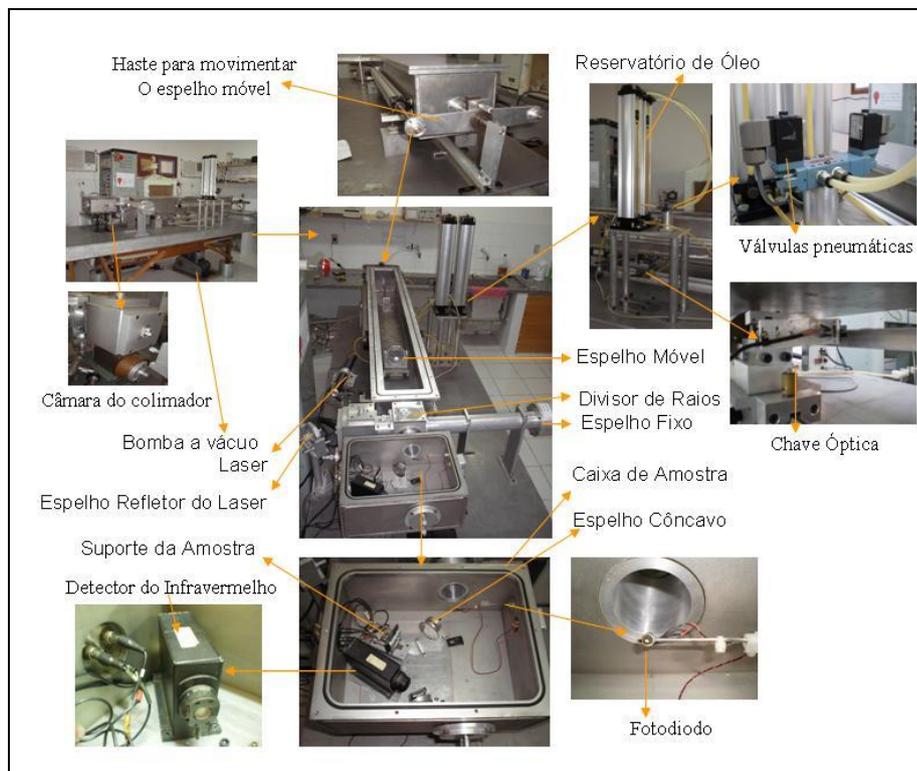


Figura 4.6: O espectrômetro completo com todos os seus sistemas de funcionamento.

O espectrômetro contém duas fontes que são: lâmpada de mercúrio e o laser. A

radiação proveniente da lâmpada de mercúrio pode ser usada para obter o espectro de transmissão ou reflexão da amostra e o laser de He/Ne é usado para gerar franjas que determinam a posição do espelho móvel. A Figura 4.4 mostra a interferência detectada pelo fotodiodo devido ao sinal do laser. A contagem destas franjas vai ser utilizada para determinar a posição do espelho móvel. O detector captura a radiação da lâmpada de mercúrio e fornece o padrão da interferência causada pela fonte.

O espectrômetro está esquematizado para fazer medidas de reflexão e absorção de amostras. E para se obter uma boa medida é necessário fazer todo um processo de alinhamento neste instrumento, principalmente na caixa da amostra, onde estão localizados os espelhos côncavos. Destacando que devido o espectrômetro da UERN está com o detector quebrado, as medidas deste trabalho foram feitas com o espectrômetro de infravermelho do laboratório de espalhamento de luz do Departamento de Física da UFC.

Capítulo 5

Procedimento Experimental

5.1 - Introdução

Neste capítulo iremos descrever a técnica utilizada no processo de preparação, caracterização estrutural e as medidas espectroscópicas feitas nas amostras. Estudamos dois tipos de amostras, filme epitaxial de NiO crescido sobre substrato de silício, e nanopartículas de NiO e ZnO. O filme epitaxial crescido usando o procedimento de epitaxia por feixe molecular (MBE) foi emprestado por T. J. Parker da Universidade de Essex e R. E. Camley da Universidade do Estado do Colorado. As nanopartículas foram preparadas no Laboratório de Análise Magnética e Óptica (LAMOp) da UERN utilizando o seguinte procedimento: RCI (reação por coordenação iônica). A caracterização estrutural foi feita no LAMOp e as medidas espectroscópicas foram feitas nos laboratórios do Departamento de Física da UFC.

5.2 - Preparações das amostras de nanopartículas

Foram preparadas amostras utilizando o procedimento experimental RCI, porém o objetivo central da preparação das amostras era obter os óxidos de níquel e óxidos de zinco, fato obtido com sucesso.

Os óxidos podem ser definidos como sendo um composto químico binário composto por átomos de oxigênio com outros elementos, onde o oxigênio é o elemento mais eletronegativo. Os óxidos constituem um grande grupo na química, pois a maioria dos elementos químicos formam óxidos e eles estão bem presentes em nossas vidas.

Os óxidos mais presente no dia a dia são: ferrugem (óxido de ferro III), gás carbônico (óxido de carbono IV ou dióxido de carbono), cal (óxido de cálcio). Mas neste trabalho focaremos os óxidos de níquel e os óxidos de zinco.

5.2.1 - Preparação da solução de quitosana

Inicialmente preparamos uma solução de quitosana [20]. A quitosana é facilmente encontrada na natureza, fator que faz com que ela possua baixo custo comercial. A quitosana é produzida industrialmente pela desacetilação da quitina que é proveniente da casca de crustáceos como camarão, caranguejo, lagosta, entre outros.

A quitosana é obtida pelo processo de hidrólise básica, onde a quitina é desacetilada, ganhando assim a cadeia estrutural mostrada na Figura 5.1.

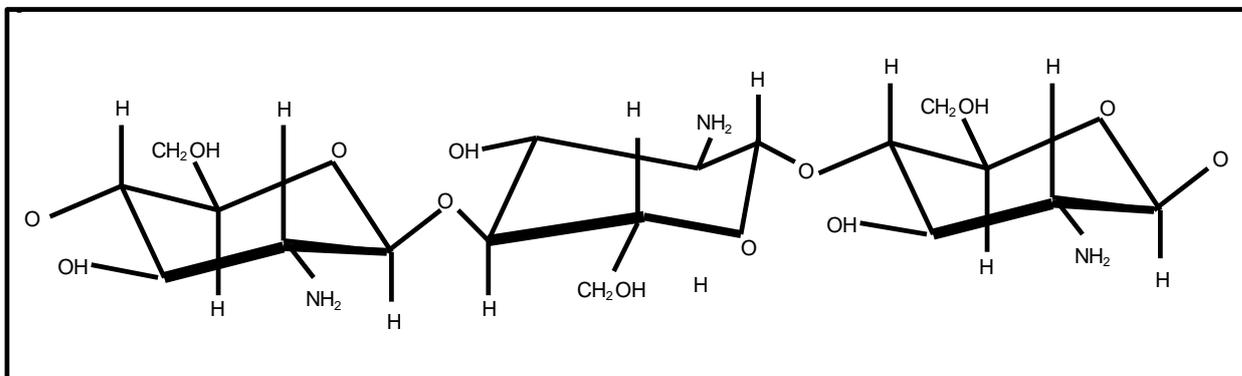


Figura 5.1: Cadeia estrutural da quitosana.

A solução de quitosana foi preparada numa solução aquosa de ácido cítrico a 5% acrescentando-se 2% de quitosana, sendo agitada por 24hs. Após esse período a solução foi filtrada para retirada de resíduos indesejados.

5.2.2 - Método RCI

A reação por coordenação iônica (RCI) é um método que consiste na utilização de uma solução polimérica. Em nosso caso, utilizamos a solução de quitosana [21].

No caso da preparação de NiO, inicialmente na fase de teste do procedimento experimental do RCI, adicionamos aproximadamente 3 gramas de nitrato de níquel em 50 mL de solução de quitosana e agitamos por 20 minutos até obtermos uma solução bem homogeneia. Após 20 minutos adicionamos aproximadamente 7 mL de glutardialdeido. Em

seguida, colocamos a solução para descansar em temperatura ambiente por 24 horas. Durante este período ela ficou gelificando.

Após 24 horas de descanso, pegamos o béquer com a solução gelificada (ver Figura 5.2) e retiramos a água e as substâncias residuais, oriundas do glutardialdeído e dos nitratos. Em seguida, com uma espátula golpeamos o gel até ficar em pedaços bem pequenos. Depois colocamos o gel em pedaços para queimar a uma temperatura de aproximadamente de 100°C por um tempo aproximado de 8 horas. Durante o tempo de queima ocorrem a iniciação do processo de oxidação da substância e a eliminação dos resíduos.

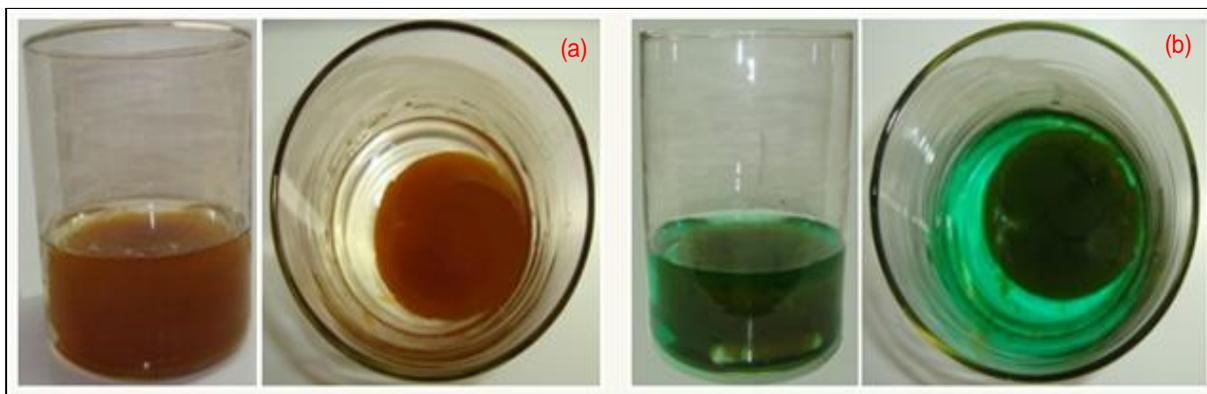


Figura 5.2: Imagens das soluções gelificadas obtidas durante a preparação das nanopartículas de (a) ZnO e (b) NiO.

Após o processo descrito anteriormente, as amostras se encontram prontas para serem analisadas. O procedimento experimental é esboçado na Figura 5.3. O mesmo procedimento foi feito na preparação das amostras de óxido de zinco - a única coisa alterada foi que no lugar do nitrato de níquel colocamos o nitrato de zinco. As quantidades foram aproximadamente as mesmas que usamos para preparar o nitrato de níquel.

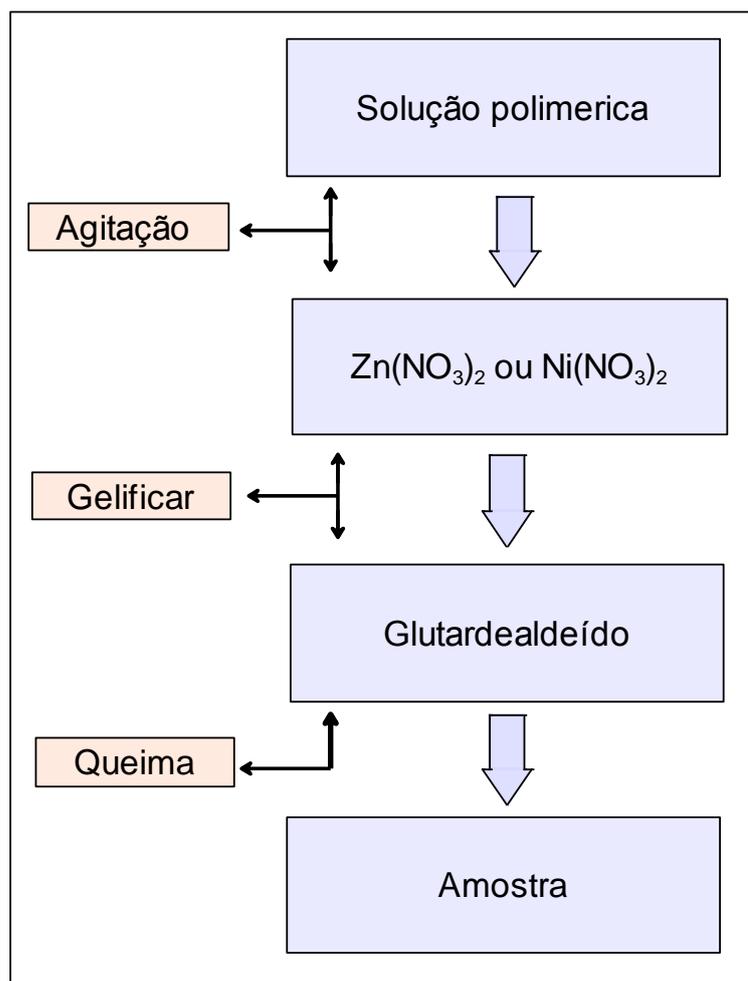


Figura 5.3: Esboço de como funciona o processo experimental do RCI.

Utilizamos o forno tubular para eliminarmos qualquer tipo de impureza que estivesse na amostra. Para isso, pegamos o pó das amostras e colocamos no forno tubular (Figura 5.4) à uma temperatura de aproximadamente 600° C para o NiO. A amostra ficou no forno por aproximadamente 4 horas recebendo um fluxo de gás de oxigênio.

O forno funciona da seguinte maneira: ligamos o forno e indicamos o fluxo de gás que é transportado por todo o tubo. Programamos no painel de controle do forno a temperatura que deve ser feita essa queima e deixando bem claro a temperatura inicial, o tempo de duração da queima e a temperatura final.



Figura 5.4: Forno tubular e o sistema de gases do laboratório.

5.3 - Caracterização estrutural das amostras de nanopartículas

A caracterização estrutural das amostras das nanopartículas foi feita usando a técnica de difração de raios X de pó (DRX) e os resultados refinados usando o método Rietveld.

5.3.1 - Difração de raios X

O procedimento de análise de difração de raios X de pó é um método eficiente para determinar a estrutura cristalina de uma amostra e é muito utilizada nas pesquisas científicas.

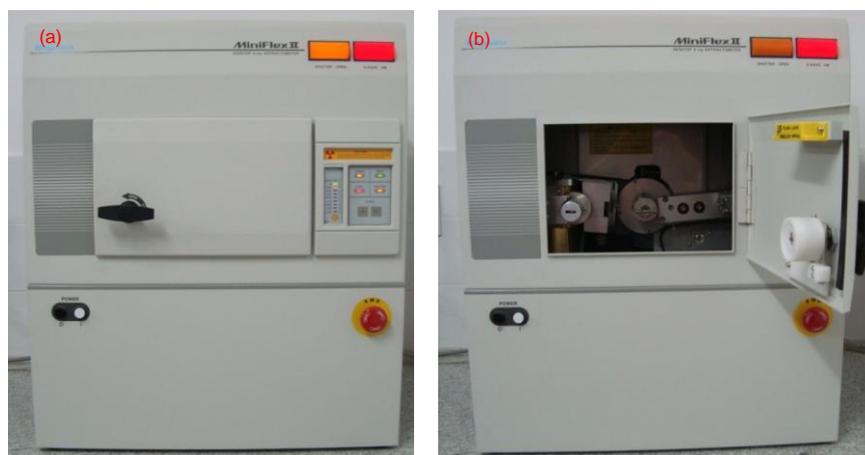


Figura 5.5: Difratorômetro (a) fechado e (b) aberto.

O difratômetro de raios X de pó analisa amostras em forma de pó ou policristais. Quando os raios X atingem a amostra os mesmos podem ser espalhados de maneira que não haverá perda de energia por parte dos elétrons do átomo. O percurso dos raios começa quando a fonte libera essa radiação na direção da amostra e quando essa radiação chega à amostra ocorre que parte dela é absorvida e a outra é refletida. A maneira de compreender esse fenômeno é usando a Lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

onde d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl), θ é o ângulo de difração de Bragg, $n = 1, 2, 3, \dots$, e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada.

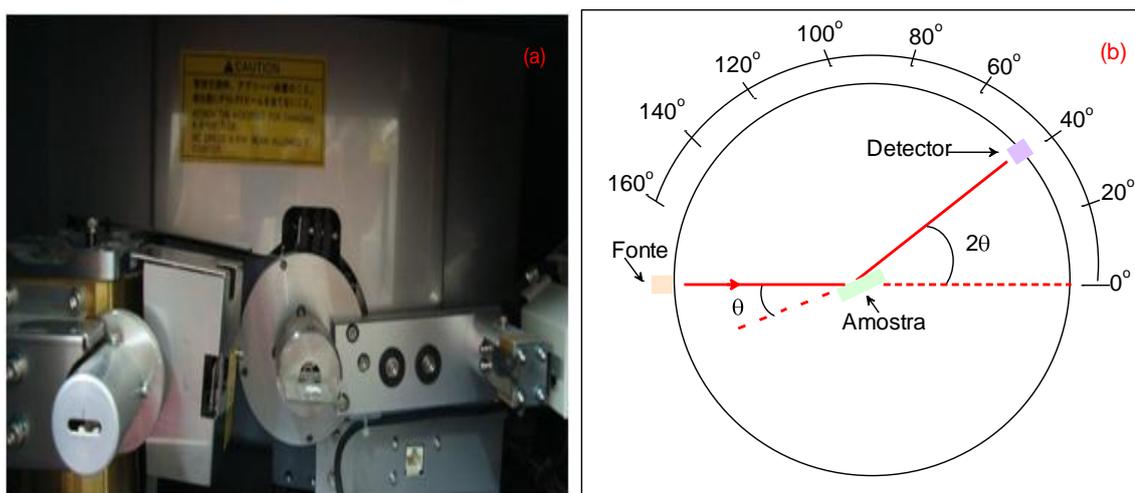


Figura 5.6: (a) Parte interna do difratômetro de raios X de pó e (b) esquema funcional do difratômetro de raios X de pó.

As medidas de difração de raios X de pó foram realizadas em um difratômetro de modelo Rigaku Miniflex II, usado a fonte de radiação de CuK α (1,5418 Å). A varredura completa levou aproximadamente 1 hora e 10 minutos com o passo de 0.02 e com ângulos entre 15° e 85°.

5.3.2- Refinamento Rietveld

Os resultados das medidas de DRX de pó foram refinados utilizando o método Rietveld, por se tratar de um método que envolve o refinamento que é feito através do método de mínimos quadrados, onde o difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental.

O software utilizado para o refinamento foi o MAUD (Material Analysis Using Diffraction) que tem distribuição gratuita na internet, programa criado por Luca Lutterotti, no software acrescentamos os arquivos experimentais a serem ajustados seguidos da carta cristalográfica apropriada para cada amostra.

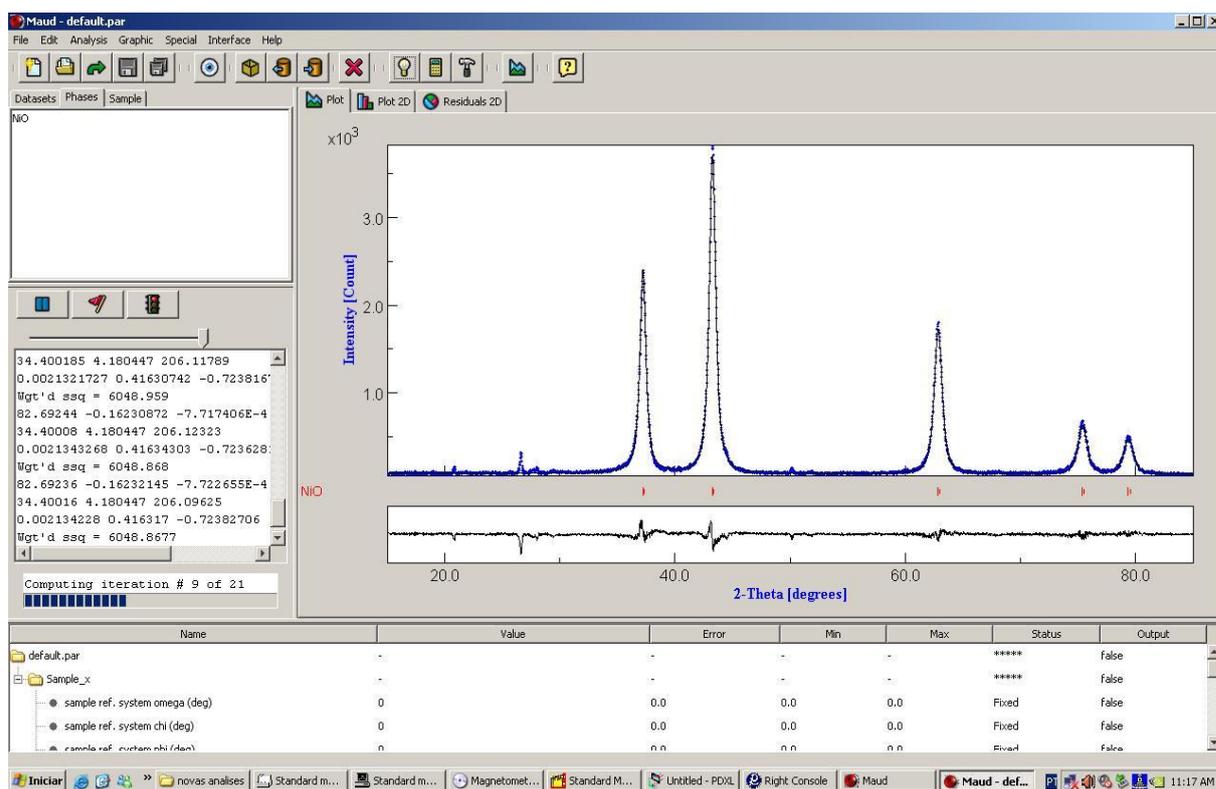


Figura 5.7: Refinamento foi feito no MAUD, onde é feito uma comparação entre o difratograma experimental e a melhor ajustagem obtida pelo refinamento Rietfeld.

Com o refinamento no MAUD obtemos características estruturais das amostras, como tamanho de partículas, densidade, parâmetro de rede, entre outros.

5.4 - Espectroscopia de infravermelho distante

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica usada no estudo de excitações por absorção ou reflexão da amostra como função de frequência de radiação eletromagnética. As medidas foram realizadas no laboratório de espalhamento de luz do departamento de Física da UFC usando um espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) Vertex 70/ Bruker (Figura 5.8).

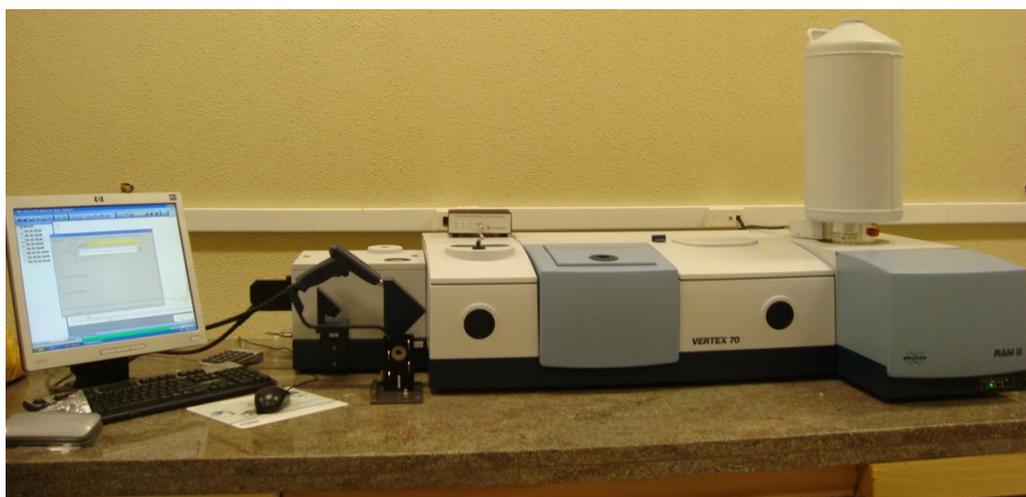


Figura 5.8: Espectrômetro FTIR Vertex 70/ Bruker.

Com este instrumento medimos os espectros de refletância e de transmitância das amostras. As medidas foram feitas usando uma abertura de 3 mm, com uma resolução de 4cm^{-1} e 128s scans. A duração de cada análise foi de aproximadamente 30 minutos. No início da análise foi necessário fazer uma purga do espectrômetro para tentar diminuir as absorções devido à umidade. O detector usado foi DTGS, com a fonte global.

5.4.1 Reflectância especular

O esquema de funcionamento do aparato usado para medidas de reflectância especular é ilustrado na Figura 5.9. No desenho temos a posição do porta amostra em relação aos espelhos e o caminho óptico percorrido pelos raios. Nesta configuração o ângulo de incidência foi de 11° .

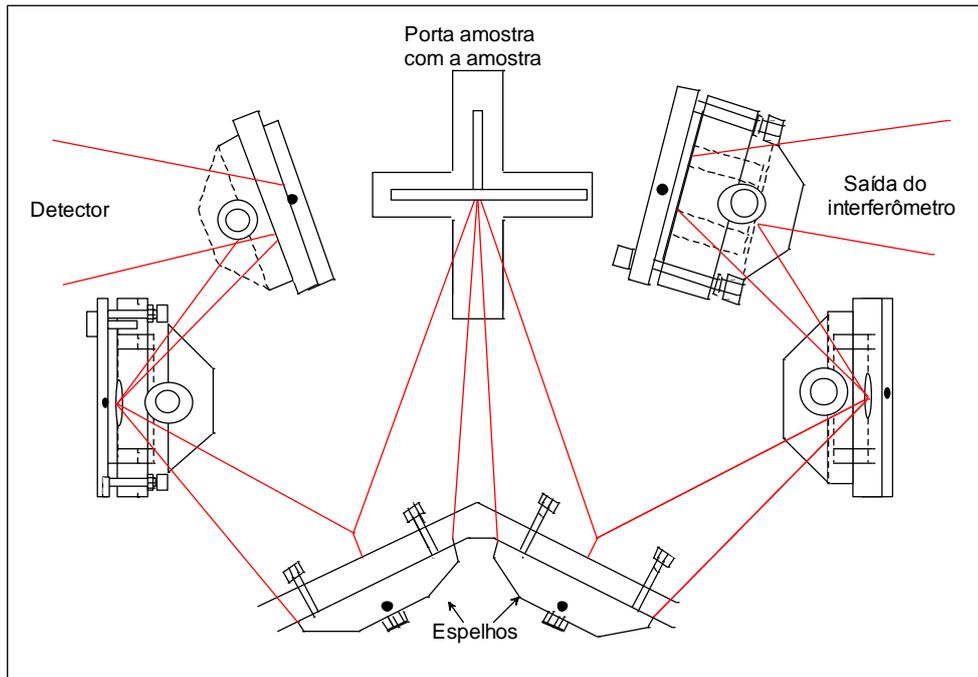


Figura 5.9: Ilustração do sistema de análise de reflectância especular.

As medidas foram feitas com as amostras presas sobre um suporte com imãs flexíveis segurando as mesmas, ficando assim firmes e prontas para serem analisadas, como ilustrado na Figura 5.10.

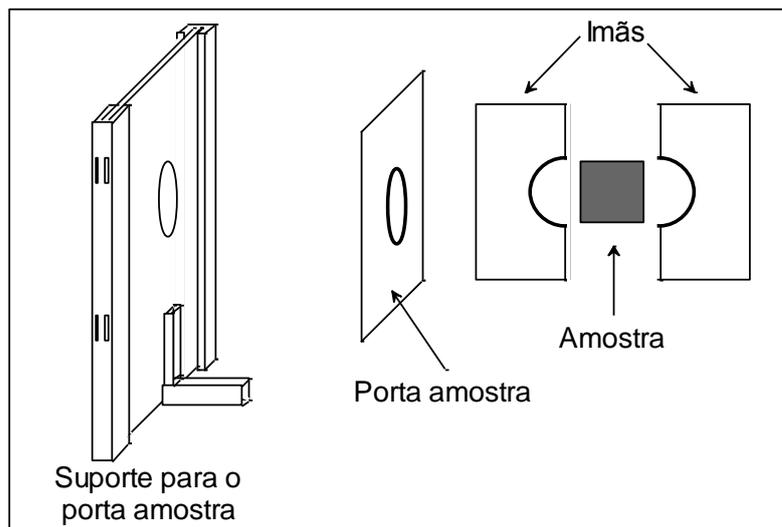


Figura 5.10: Aparelhamento utilizado na medida de reflectância especular.

5.4.2 – Refletância difusa (DRIFF)

Para a análise de refletância difusa usamos o aparato Easi Diff (Figura 5.11) que mostra claramente o acessório e o caminho óptico feito pelos raios.

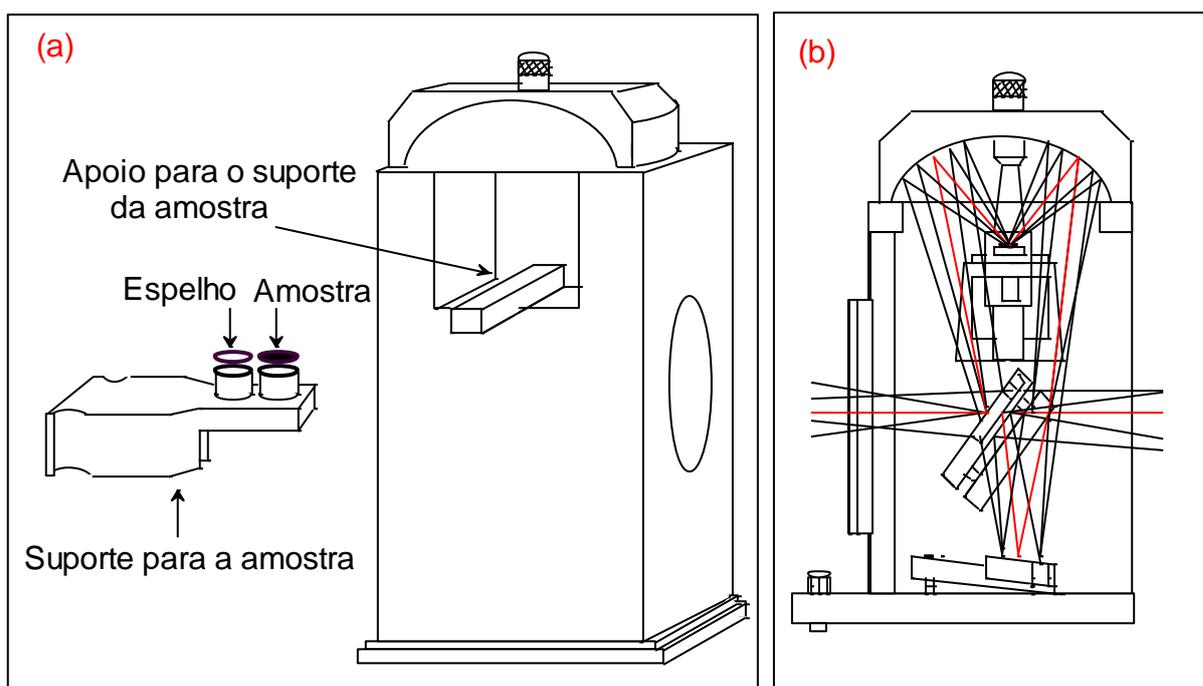


Figura 5.11: (a) Acessório utilizado na medida de refletância difusa e (b) caminho óptico percorrido pelos raios.

Nestas experiências existe uma faixa de ângulos de incidência com um valor médio em torno de 50° . Também não existe um plano de incidência único.

5.4.3 – Transmitância

Nos experimentos de transmissão foi usado um suporte para o porta amostra com estrutura de ferro, o qual tinha um furo de aproximadamente 5 cm centralizado na parte superior, parte esta onde colocamos a amostra na forma de uma suspensão em nujol para observamos a transmitância da mesma. Na preparação da suspensão da amostra primeiramente colocamos o pó da amostra em nujol e homogeneizamos usando um pistilo. Em seguida, colocamos a suspensão sobre um filme de polietileno. Feito isso colocamos o porta

amostra no suporte, como mostra a Figura 5.12. Para fazer as medidas, o aparato foi colocado no caminho da radiação do interferômetro.

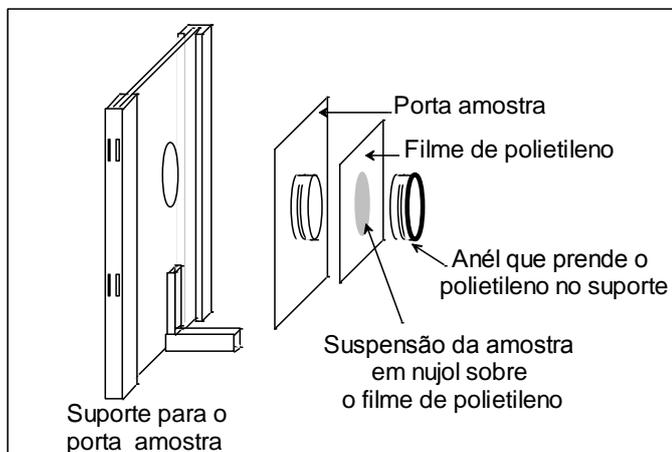


Figura 5.12: Aparato utilizado nas medidas de transmissão.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 – Introdução

Neste capítulo serão abordados todos os resultados das investigações dos fônons obtidos em filme de NiO crescido sobre substrato de silício e nanopartículas de NiO e ZnO.

NiO é um composto que tem a estrutura cúbica de face centrada semelhante à do cloreto de sódio, possuindo uma característica antiferromagnética a temperatura ambiente. ZnO, em contraste, é um material que possui a estrutura cristalina wurtzita hexagonal. No primeiro caso a função dielétrica é representada como escalar, mas no segundo caso necessita ser representada como tensor, como descrito no final do capítulo 2, expresso pela equação (2.33).

6.2 – Espectroscopia dos fônons do filme de NiO sobre substrato de silício

Investigamos um filme que foi crescido com espessura de 1 micro de NiO sobre o substrato de silício (Si) usando crescimento epitaxial. Foram feitas medidas de refletividade especular, como descrito no capítulo 5. O espectro obtido na faixa de frequência de 300 cm^{-1} a 700 cm^{-1} , está demonstrado na Figura 6.1.

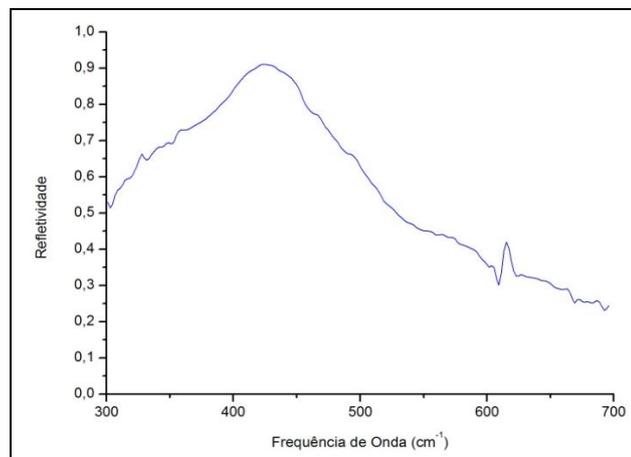


Figura 6.1: Espectro de refletividade de filme de NiO depositado sobre substrato de silício.

O ângulo de incidência em nossa experiência foi de 11° . Este ângulo pode ser considerado pequeno, porém foi modelado como sendo incidência normal na simulação do espectro. Nesta simulação, usamos a matriz de transferência, como descrito na Figura 6.2.

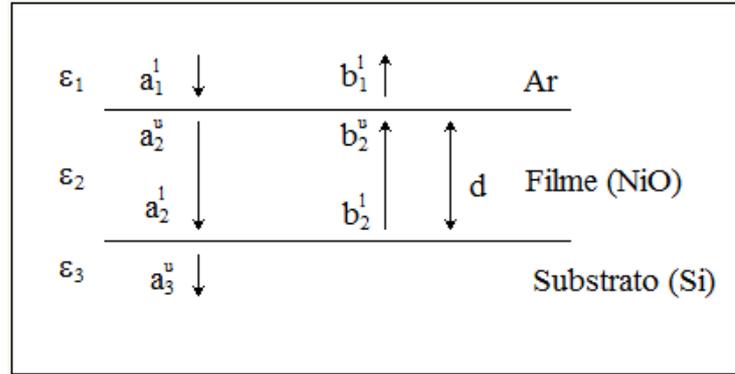


Figura 6.2: Representação das camadas e dos campos magnéticos nas interfaces.

A Figura 6.2 mostra os raios nas três camadas do sistema, onde a_n^l , a_n^u , b_n^l , b_n^u representam os campos magnéticos nas interfaces. O vetor de onda em cada camada tem módulo:

$$k_n = \frac{\omega}{c} \varepsilon_n^{1/2} \quad (6.1)$$

Este valor varia em cada camada. Das condições de contorno nas interfaces (continuidade de H e E que são campos tangenciais), temos:

$$a_n^l + b_n^l = a_{n+1}^u + b_{n+1}^u \quad (6.2)$$

e

$$\frac{1}{\varepsilon_n^{1/2}} (a_n^l - b_n^l) = \frac{1}{\varepsilon_{n+1}^{1/2}} (a_{n+1}^u + b_{n+1}^u) \quad (6.3)$$

Resolvendo as expressões (6.2) e (6.3), relacionamos os campos através de uma matriz de transferência:

$$\begin{pmatrix} a_n^l \\ b_n^l \end{pmatrix} = M_{n+1,n} \begin{pmatrix} a_{n+1}^u \\ b_{n+1}^u \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Onde

$$M_{n+1,n} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_n^{1/2}}{\varepsilon_{n+1}^{1/2}} \right) & \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_n^{1/2}}{\varepsilon_{n+1}^{1/2}} \right) \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_n^{1/2}}{\varepsilon_{n+1}^{1/2}} \right) & \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_n^{1/2}}{\varepsilon_{n+1}^{1/2}} \right) \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

A propagação dos raios pela camada 2 pode ser representada da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} a_2^u \\ b_2^u \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} a_2^l \\ b_2^l \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Onde

$$F = \begin{pmatrix} \exp(-ik_2 d) & 0 \\ 0 & \exp(ik_2 d) \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

No substrato, $b_3^u = 0$. A relação entre os campos da primeira e última camada é dada por:

$$\begin{pmatrix} a_1^l \\ b_1^l \end{pmatrix} = M_{2,1} F M_{3,2} \begin{pmatrix} a_3^u \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_3^u \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

O coeficiente de reflexão é:

$$r = \frac{b_{1l}}{a_{1l}} = \frac{r_{21} a_3^u}{r_{11} a_3^u} = \frac{r_{21}}{r_{11}} \quad (6.9)$$

Nas medidas experimentais obtemos a refletividade:

$$R = r r^* = |r|^2 \quad (6.10)$$

Na modelagem, em nosso caso, com o filme de óxido de níquel sobre substrato de silício, salientamos que na primeira camada (ar) ϵ_1 é igual a 1 e na terceira camada (silício) ϵ_3 é igual a 11.6 sobre o espectro inteiro. Consideramos óxido de níquel como meio isotrópico com função dielétrica na forma de equação (2.32):

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^2 \frac{\omega_{Ti}^2 \rho_i}{\omega_{Ti}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} \quad (6.11)$$

Os parâmetros foram retirados de Giellisse *et al* [21]. Os parâmetros são: frequências de ressonância $\omega_{T1} = 405 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{T2} = 560 \text{ cm}^{-1}$ e parâmetros de amortecimento $\gamma_1 = 18,2 \text{ cm}^{-1}$ e $\gamma_2 = 28 \text{ cm}^{-1}$. Usamos intensidades para o oscilador ρ_1 igual a 6,04 e o oscilador ρ_2 igual a 0,01. Os cálculos foram feitos com ϵ_∞ igual a 5,7.

A partir destes parâmetros obtemos a função dielétrica mostrada na Figura 6.3.

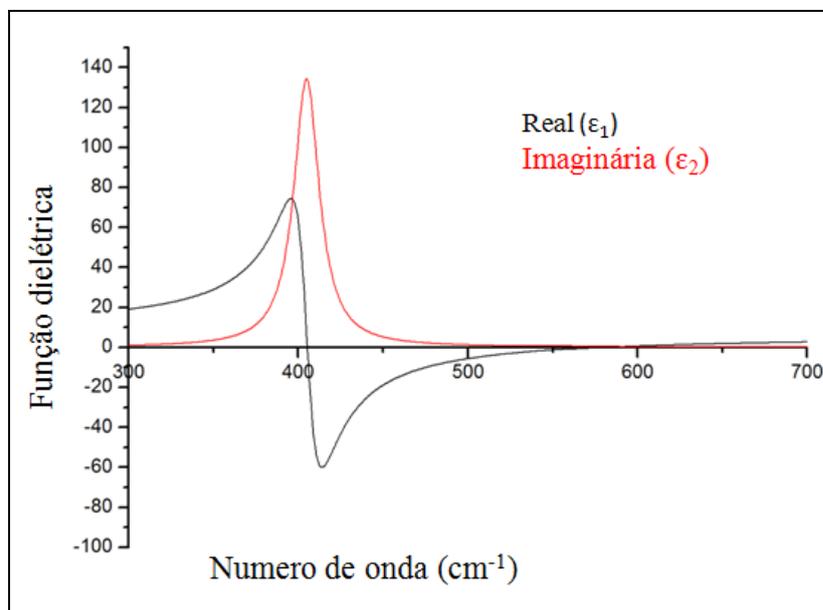


Figura 6.3: Características das partes real (ϵ_1) e a imaginária (ϵ_2) da função dielétrica.

Analisando o gráfico da Figura 6.4 vemos duas curvas que representa a parte real e a imaginária. Notamos que próximo a 405 cm^{-1} se manifesta como pólo na parte real e pico na parte imaginária. A ressonância próxima a 560 cm^{-1} não é visível por causa da baixa intensidade em relação ao amortecimento.

Mostramos a comparação entre os resultados experimentais e teóricos na Figura 6.4, onde vemos as concordâncias entre estes resultados. Entretanto, temos uma pequena diferença na região um pouco abaixo da frequência de ressonância (405 cm^{-1}). Esta diferença pode ter sido devido a rugosidade ou tensão na interface ou desvios do modelo de osciladores harmônicos. Este tipo de diferença foi observado em filmes em outros sistemas [9].

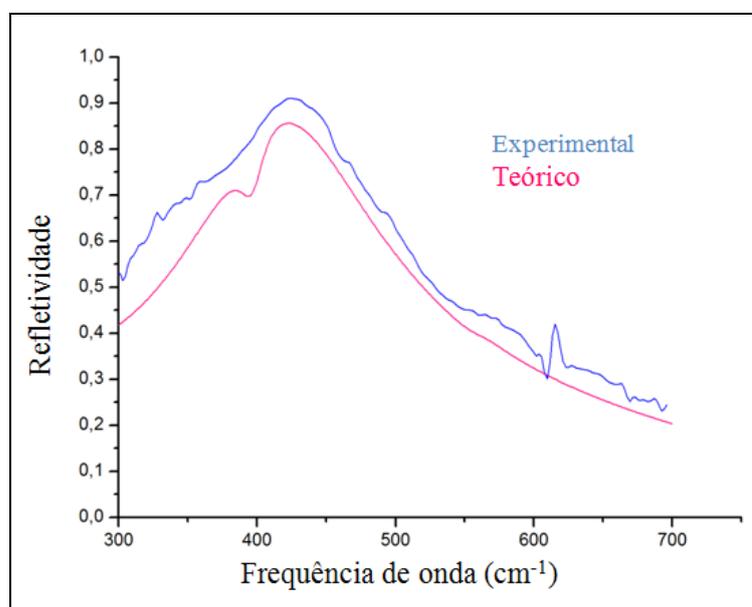


Figura 6.4: Comparação entre os espectros de refletividade teórico (linha vermelha) e experimental (linha azul) do filme de NiO sobre substrato de silício.

Para termos uma idéia de comparação física, resolvemos comparar a refletividade do filme com a refletividade de um cristal puro de NiO em volume, como demonstrado na Figura 6.5.

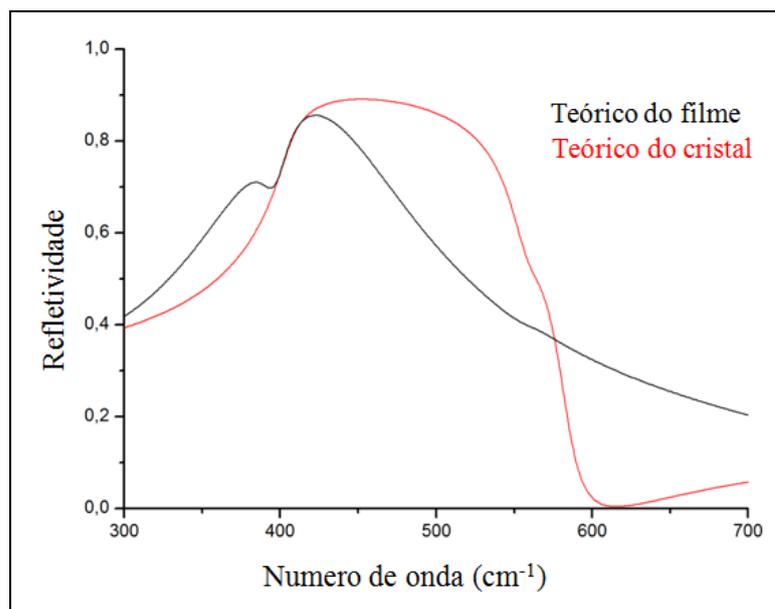


Figura 6.5: Comparação dos espectros de refletividades teóricos de um filme de NiO sobre silício e de um cristal puro de NiO em volume.

No caso do NiO em volume vemos que há uma alta refletividade entre as frequências dos fônons transversais (405 cm^{-1}) e longitudinais (584 cm^{-1}), caindo até zero onde $\epsilon_{\text{NiO}} = \epsilon_{\text{ar}} = 1$ (614 cm^{-1}). A alta refletividade é devido a parte imaginária do vetor de onda no NiO ser dominante (ver equação 6.1). Assim, não existe propagação significativa dentro do material e com isso a radiação se reflete. O mínimo em $\epsilon_{\text{NiO}} = \epsilon_{\text{ar}}$ é devido a transmissão total da radiação, pois não existem diferenças entre os parâmetros óticos do ar e do material.

No caso do filme de NiO sobre o silício notamos que entre as frequências dos fônons transversais e longitudinais a refletividade é menor que a refletividade do NiO em volume, mas nas proximidades das frequências dos fônons transversais o comportamento das refletividades são praticamente iguais. Sobre esta região, o campo dentro do filme cai a partir da superfície devido a parte imaginária do vetor de onda. Próximo a frequência do fônons transversal o decaimento é rápido devido ao alto valor da parte imaginária do vetor de onda e o campo cai para zero antes de chegar à superfície do substrato. Portanto, o substrato não interfere na refletividade. Levando em conta que nas frequências mais altas desta região a parte imaginária do vetor de onda é menor, o campo não cai para zero permitindo que alguma transmissão passe para o substrato, a presença desta transmissão diminui a intensidade da radiação refletida.

Observamos que, no caso do filme, não tem mínimo onde $\epsilon_{\text{NiO}} = 1$, como foi o caso na refletividade de NiO em volume. Isto acontece porque mesmo que tenha transmissão total na interfase ar/NiO, existe reflexão na interface NiO/Si.

A Figura 6.5 mostra o aspecto do fônon transversal que é devido a interferência entre a radiação refletida das duas interfaces. Como foi mencionado acima, este aspecto é mais fraco nas medidas experimentais. Isto pode ser devido a, por exemplo, rugosidade na interface NiO/Si.

6.3 - Espectroscopia dos fônons em nanopartículas

A espectroscopia de infravermelho distante foi usada em nosso estudo para estudar a interação desta radiação com os fônons em nanopartículas. As mediadas feitas no espectrômetro foram de transmissão para as amostras diluídas em nujol e de reflexão pra as pastilhas compactadas.

6.3.1 - Preparação e caracterização estrutural das amostras

Nesta subseção mostraremos as diversas etapas do desenvolvimento das amostras dos dois tipos de nanopartículas, desde o início ao final de cada análise estrutural das mesmas. O procedimento foi realizado em três etapas: a primeira etapa foi à produção da quitosana, a segunda etapa consistiu na produção das amostras de óxidos de níquel e óxido de zinco e a terceira e última etapa foi à caracterização estrutural das amostras por difração de raios X de pó.

6.3.1.1 - Amostras de nanopartículas de NiO

As amostras de NiO foram preparadas usando o método RCI descrito no capítulo 5. Foram feitas seis amostras. Entretanto, as amostras que tiveram um tempo de queima menor que 8h apresentaram um alto grau de impureza. Como o intuito de retirar estas impurezas, fizemos a calcinação posterior numa destas amostras a 500 °C, com uma duração de aproximadamente 4 horas. Entretanto, a amostra ainda continuou com uma quantidade significativa de impureza. Porém, das seis baterias foram escolhidas as três que adquiriram a

melhor qualidade. A quantidade de cada reagente usado nestas amostras está exposta na Tabela 6.1 para cada amostra.

Tabela 6.1: Quantidade dos reagentes usados em cada 100 mL de quitosana e seus respectivos tempos de queima na preparação das amostras de NiO.

Identificação	Nitrato de Níquel	Glutardialdeido	Tempo de Queima
N1	6 g	14ml	8h
N2	6 g	10ml	12h
N3	5,6g	12ml	24h

Mostramos os resultados de difração de raios X de pó na Figura 6.6. No difratograma dos compósitos NiO, observa-se que além do NiO também tem a presença de Ni em duas de nossas três amostras. A amostra N3, que foi queimada por mais tempo, não exibe a presença de Ni.

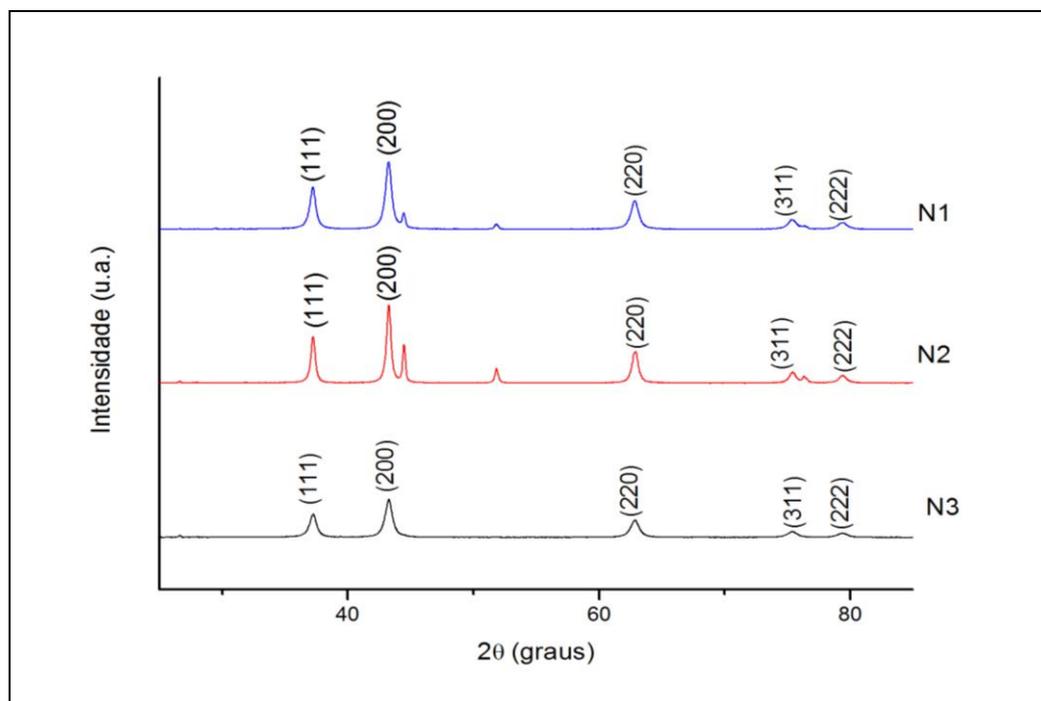


Figura 6.6: Difratogramas de raios X de pó das amostras de óxidos de níquel. Os planos marcados são de óxido de níquel.

A partir dos difratogramas foram feitos refinamentos Rietveld, com auxílio do programa MAUD. Os padrões das fases foram anexados a partir das cartas cristalográficas obtidas do ICCD (International Crystallographic Data Center). Os resultados de nossos refinamentos estão demonstrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Dados do refinamento Rietfeld das amostras de NiO.

Identificação	Composição (%)		Tamanho das nanopartículas (nm)		Densidade (g/cm ³)	
	NiO	Ni	NiO	Ni	NiO	Ni
N1	88,1	11,9	22,9	não refinável	6.78	8.88
N2	95,9	4,1	37,0	10,2	6.80	8.90
N3	100	0	20,6	-	6.79	-

6.3.1.2 - Amostras de nanopartículas de ZnO

As amostras de óxidos de zinco foram preparadas usando o mesmo procedimento para a preparação do óxido de níquel, detalhado no capítulo 5. Como no caso da preparação das nanopartículas de NiO, foram feitas 6 amostras, mas as amostras com um tempo menor que 8h apresentaram uma quantidade significativa de impurezas. Foram escolhidas as três amostras de melhor qualidade, preparadas de acordo dos parâmetros na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Quantidade dos reagentes usados em cada 100 mL de quitosana e seus respectivos tempos de queima na preparação das amostras de ZnO.

Identificação	Nitrato de Zinco	Glutardialdeido	Tempo de Queima
Z1	6 g	14ml	8h
Z2	6 g	14ml	12h
Z3	6g	12ml	20h

Após a preparação das amostras, foi feita a caracterização por difratometria de raio X de pó. Os resultados do DRX de pó revelaram que o óxido de zinco foi obtido, como mostra a Figura 6.7, sem a presença de impurezas.

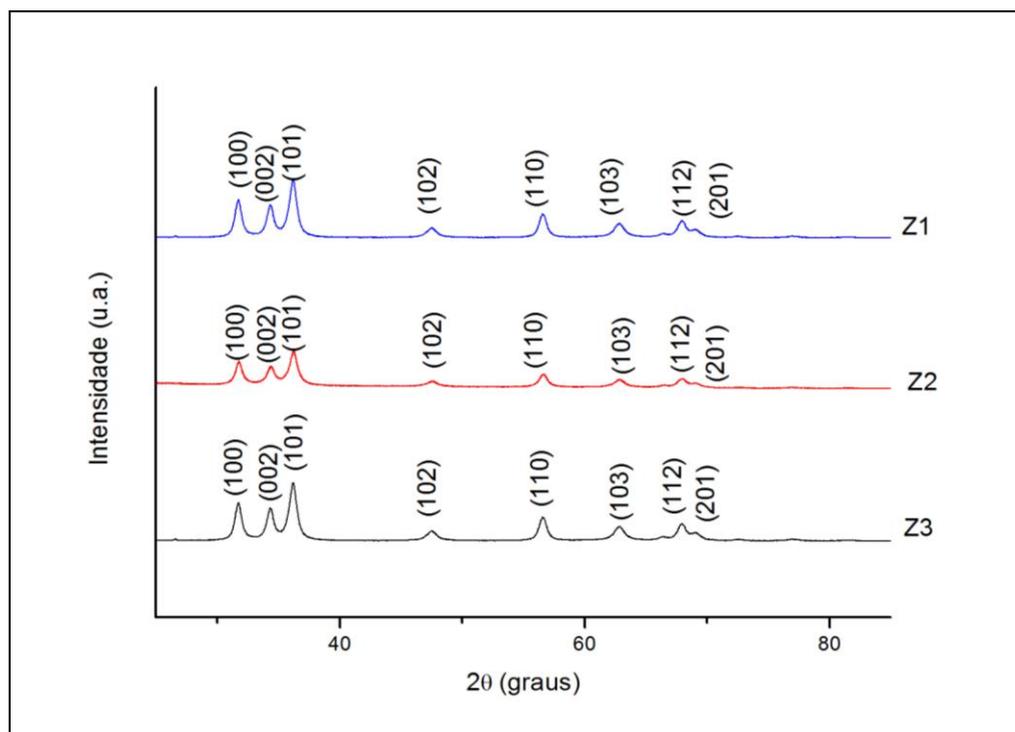


Figura 6.7: Difratogramas de raios X de pó das amostras de óxidos de zinco.

Os difratogramas foram analisados usando refinamento Rietfeld, usando o software MAUD, que nos deu os resultados expostos na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Dados do refinamento Rietfeld das amostras de ZnO.

Identificação	Tamanho das nanopartículas (nm)	Densidade (g/cm ³)
Z1	18,2	5.68
Z2	14,9	5.66
Z3	18,1	5.66

6.4- Espectroscopia de transmissão no infravermelho

As amostras foram colocadas para análise na forma de pó dispersada em nujol. Duas gotas de nujol foram depositados sobre uma pequena quantidade do pó dos óxidos (NiO e ZnO). Após o processo de homogeneização do pó com o nujol, esta mistura foi colocada no filme de polietileno que estava preparado em um porta amostra e levado para ser feito o estudo de transmissão.

6.4.1- Análise da espectroscopia de transmissão de nanopartículas de óxido de níquel

O estudo da espectroscopia de transmissão no infravermelho foi feito com o pó das nanopartículas de NiO, como descrito no capítulo 5 pelo processo de RCI. A Figura 6.8 mostra os espectros de transmissão das amostras N1 e N3. Os espectros obtidos nas amostras são semelhantes aos de nanopartículas de NiO em polietileno obtidos por Biju *et al* [22].

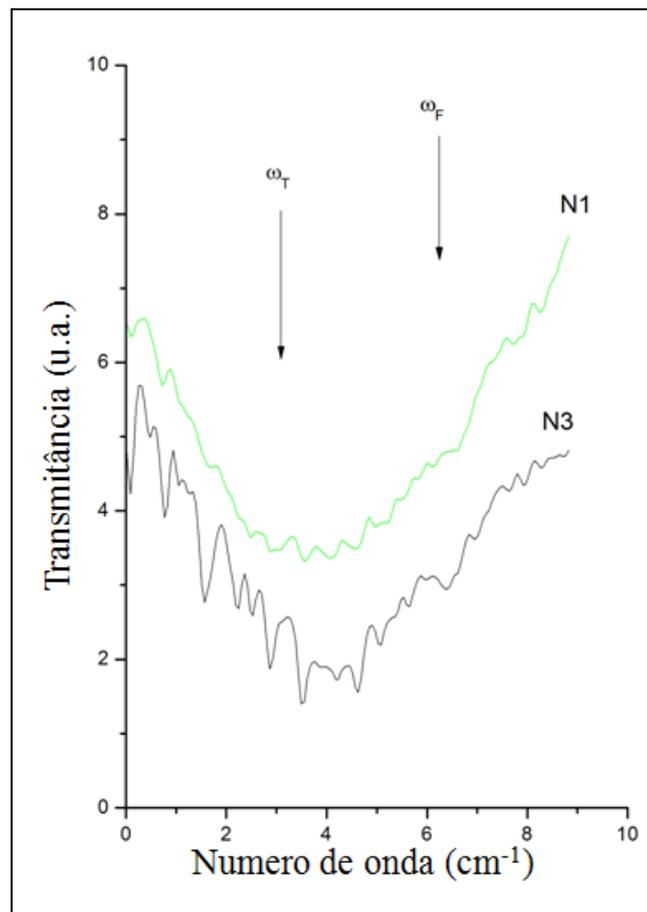


Figura 6.8: Gráficos das duas amostras de NiO.

Pela análise dos espectros, notamos que, após concentração baixa, podemos aplicar o modelo de Maxwell-Garnett (descrito no capítulo 3). Assumimos partículas esféricas com função dielétrica igual a que tem no NiO em volume. As ressonâncias devem acontecer na frequência de Fröhlich dada pela equação (3.25):

$$\epsilon_{\text{NiO}} = -2\epsilon_{\text{Nujol}} \quad (6.12)$$

Onde o valor da constante dielétrica do nujol é $\epsilon_{\text{Nujol}} = 2,152$. Ignorando o amortecimento, essas condições estão satisfeitas na frequência $\omega_F = 512 \text{ cm}^{-1}$. Esperamos uma absorção nesta frequência, o qual a mesma está marcada na Figura 6.8. Uma absorção fraca é observada nesta frequência, mas uma absorção maior e larga fica entre os ω_F e ω_T , a frequência do fônon transversal predominante. Este tipo de comportamento foi observado NiO [22] além de outros sistemas como CdS [23].

Para que possamos explicar este comportamento temos vários efeitos que parecem importantes. Primeiramente, se assumimos as partículas como esféricas, facilita a compreensão e a manipulação matemática. Entretanto para outras formas, por exemplo com simetria cúbica, a frequência de Fröhlich é menor [22]. Mesmo assim, amostras semelhantes a nossas mostram uma forma aproximadamente esféricas [24], e nossa suposição parece ser razoável. Um segundo efeito pode ser devido à estrutura microscópica das nanopartículas, que pode influenciar o espectro dos fônons em pequenas nanopartículas [15]. No entanto, em nosso caso, as nanopartículas tiveram tamanho por volta de 20 nm, isto é aproximadamente 10^2 parâmetros de rede, portanto este efeito deve ser pequeno. Acreditamos que o efeito mais importante para provocar a absorção abaixo da frequência de Fröhlich é a aglomeração das partículas dentro do nujol provocando absorções mais perto do ω_T , como descrito no artigo de Vasilevskiy [23].

6.4.2- Análise da espectroscopia de transmissão de nanopartículas de óxido de zinco

Os espectros de transmissão das amostras de ZnO foram feitos com o mesmo procedimento descrito anteriormente. A Figura 6.9 mostra os espectros deste estudo nas amostras Z1, Z2 e Z3.

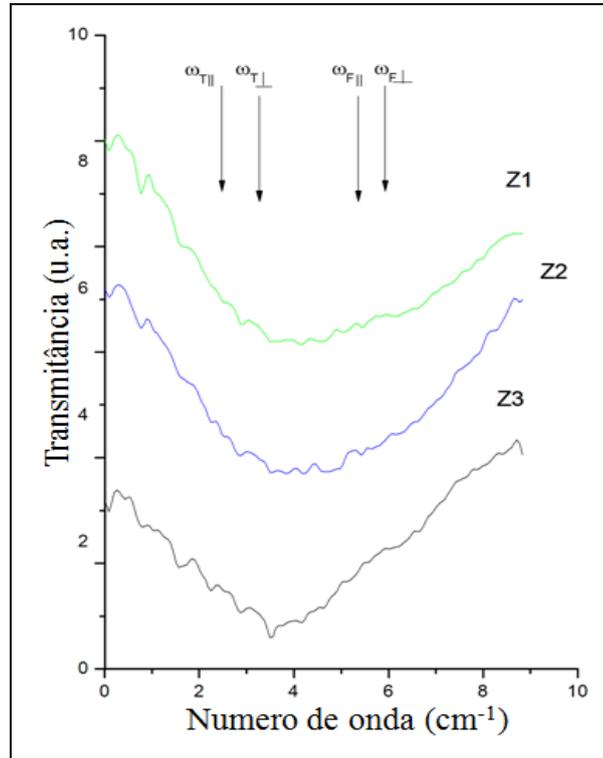


Figura 6.9: Espectro de transmissão das três amostras de ZnO.

Pela análise dos espectros devemos levar em conta que a simetria das amostras é uniaxial, portanto o tensor dielétrico tem a forma da equação (2.33). Usamos os parâmetros obtidos de Lee *et al* [25], como mostra a Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Parâmetros dos fônons ZnO obtidos de Lee *et al* [25] .

	ϵ_{∞}	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$
\perp	3.70	411	589.8	10.5	12.0
\parallel	3.78	384	571.8	10.0	15.8

Neste caso uso-se o seguinte formalismo:

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\infty\perp} \left(\frac{\omega_{L\perp}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{L\perp}}{\omega_{T\perp}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{T\perp}} \right) \quad (6.13)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\infty\parallel} \left(\frac{\omega_{L\parallel}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{L\parallel}}{\omega_{T\parallel}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{T\parallel}} \right) \quad (6.14)$$

No caso de partículas esféricas com tensor dielétrico uniaxial, a equação de Maxwell-Garnett (3.19) pode ser reescrita na seguinte forma [26,27].

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_2}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_2} = p \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_2} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_2} \right) \right] \quad (6.15)$$

Procurando pólos em ε_e no limite de baixa concentração onde p tende a zero, encontramos duas frequência de Fröhlich satisfazendo essas equações.

$$\omega_{F\perp} : \quad \varepsilon_{ZnO\perp} = -2\varepsilon_{Nujol} \quad (6.16)$$

$$\omega_{F\parallel} : \quad \varepsilon_{ZnO\parallel} = -2\varepsilon_{Nujol} \quad (6.17)$$

Os valores destas frequências de Fröhlich são $\omega_{F\parallel} = 482 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{F\perp} = 501 \text{ cm}^{-1}$. Estas frequências estão marcadas na Figura 6.9. Analisando os espectros observamos que existem mínimos fracos ao seu redor, mas não podemos resolvê-los em duas frequências distintas. Como no caso dos espectros de transmissão em NiO discutidos anteriormente, a maior absorção ocorre entre as frequências de Fröhlich e as frequências dos fônons transversais. Da mesma forma acreditamos que isso ocorre devido à aglomeração das partículas.

6.5 - Análise de refletividade

Na preparação das amostras para as medidas de refletividade, os pós foram prensados em prensa hidráulica uniaxial, com uma prensagem de 8 toneladas por 5 minutos para a retirada parcial do ar. Após o tempo de prensagem obtivemos as pastilhas (ver Figura 6.10).

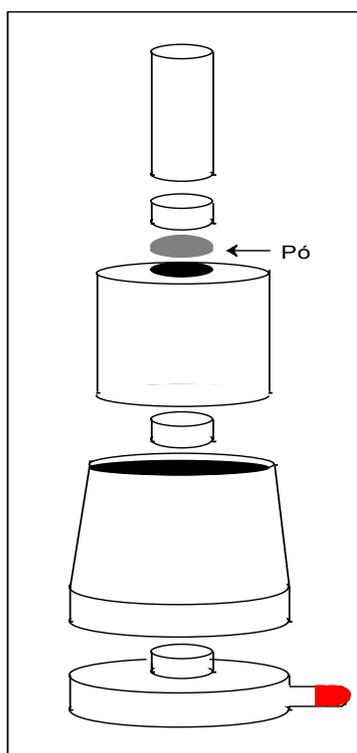


Figura 6.10: Esboço do porta amostra para a preparação das pastilhas.

As pastilhas obtidas apresentaram o formato de discos com aproximadamente 1,35cm de diâmetro e espessura variando de amostra para amostra. Em seguida foi feito o estudo de refletividade das pastilhas. As primeiras medidas foram realizadas em reflexão especular, mais devido à rugosidade da superfícias das pastilhas os resultados obtidos não foram bons, pois uma análise útil dos espectros obtidos não foi possível. Por causa disso, fizemos nossas medidas de refletividade usando o acessório DRIFT.

6.5.1 - Análise da espectroscopia de refletividade de nanopartículas de óxido de níquel

Foram feitas várias medidas de todas as amostras usando o DRIFT. Entretanto, a qualidade do espectro da amostra N3 não foi suficiente para executar as análises adequadamente. Os espectros das outras duas amostras estão mostrados na Figura 6.11.

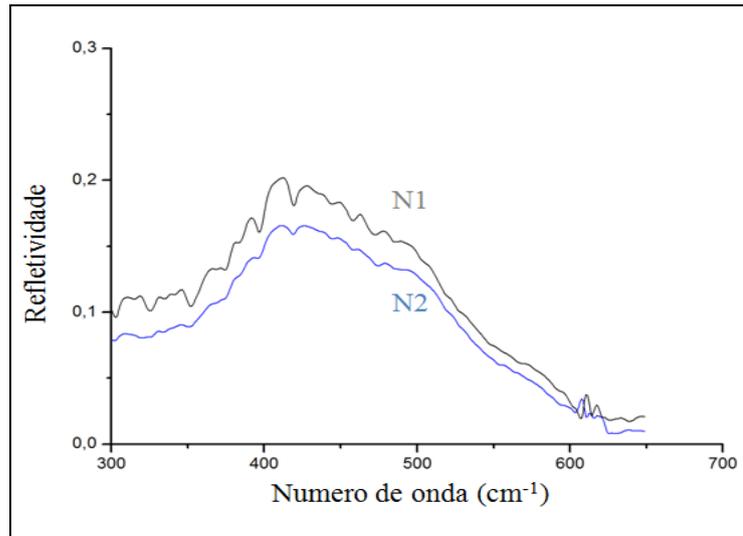


Figura 6.11: Espectro de refletividade das amostras de N1 e N2.

Na análise consideramos que cada partícula contém óxido de níquel, níquel e ar. Para achar as proporções de cada componente medimos as densidades a partir das dimensões e o peso de cada pastilha e comparamos com os resultados da Tabela 6.2. Assim, os resultados são mostrados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Dados das pastilhas de óxidos de níquel.

Amostra	Peso em grama	Espessura em cm	Diâmetro em cm	Densidade (g/cm)	Composição (%)		
					NiO	Ni	Ar
N1	0,42	0,14	1,35	2,19	28	4	68
N2	0,80	0,17	1,35	3,29	46	2	52

Na Tabela 6.6 estão todos os dados das amostras N1 e N2. E para calcular esses efeitos usamos como exemplo de análise de nossos espectros de refletividade da amostra N1. Visto na tabela 6.6 que as proporções não são pequenas e para esses tipos de pastilhas o modelo de meio efetivo mais adequado é o teorema de Bruggeman. Uma vez que temos a presença de três componentes, logo a equação (3.24) se torna:

$$p_{\text{NiO}} \frac{\varepsilon_{\text{NiO}} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\text{NiO}} + 2\varepsilon_e} + p_{\text{Ni}} \frac{\varepsilon_{\text{Ni}} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\text{Ni}} + 2\varepsilon_e} + p_{\text{ar}} \frac{\varepsilon_{\text{ar}} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\text{ar}} + 2\varepsilon_e} = 0 \quad (6.18)$$

Onde p_{NiO} , p_{Ni} e p_{ar} representam as proporções de NiO, Ni e ar, respectivamente. O valor de ϵ_{NiO} é dado pela equação (6.11), usando os parâmetros de Gielisse *et al* [21] e ϵ_{ar} igual a 1. O valor de ϵ_{Ni} foi retirado de Ordal *et al* [28], usando um modelo de Drude:

$$\epsilon_{\text{Ni}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (6.19)$$

Onde ω_p é a frequência de plasma e o Γ representa o amortecimento. Usando os dados de Ordal *et al* [28], estes valores são 60.200 cm^{-1} e 352 cm^{-1} , respectivamente.

A equação (6.11) é complexa e usamos o método Downhill para encontrar as raízes mais adequadas [29]. A função dielétrica efetiva ϵ_e assim obtida usando a proporção de NiO encontrada na pastilha da amostra N1 é demonstrada na Figura 6.12.

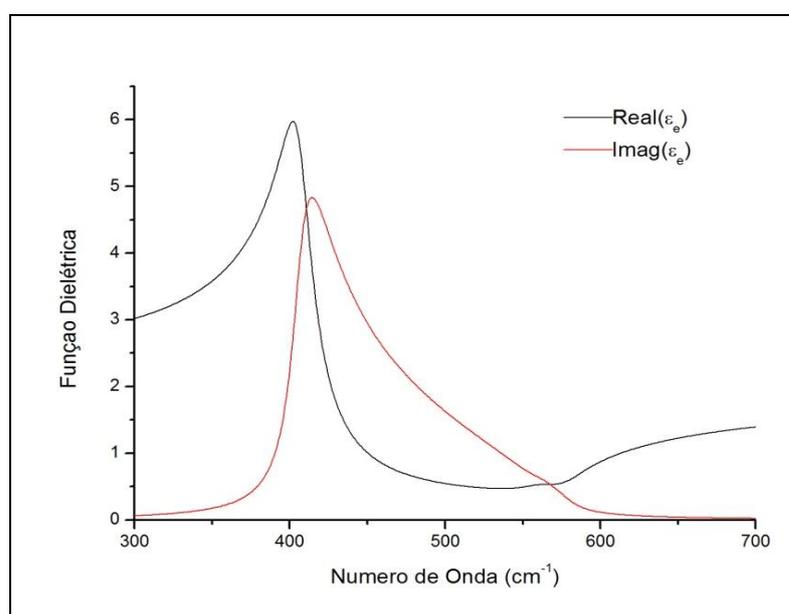


Figura 6.12: Função dielétrica da pastilha da amostra N1 de NiO calculada usando parâmetros da literatura.

Pela análise dos espectros de refletividade lembramos que o uso do método de DRIFT implica uma faixa dos ângulos de incidência, como também a radiação incidente não foi polarizada. Então comparamos na Figura 6.13 a refletividade experimental com as várias

simulações em vários ângulos de incidência de reflexões como em reflexão em p. O espectro experimental deve tomar algum tipo de valor médio entre os vários valores simulados. Observamos que a escala de refletividade usada para representar os resultados experimentais não é igual à usada nas simulações. Este comportamento pode ser devido à rugosidade na superfície da amostra.

Analisando a Figura 6.13 observamos que mesmo que a estrutura do espectro experimental se pareça com os espectros teóricos existe uma diferença significativa entre eles na região de 580 cm^{-1} .

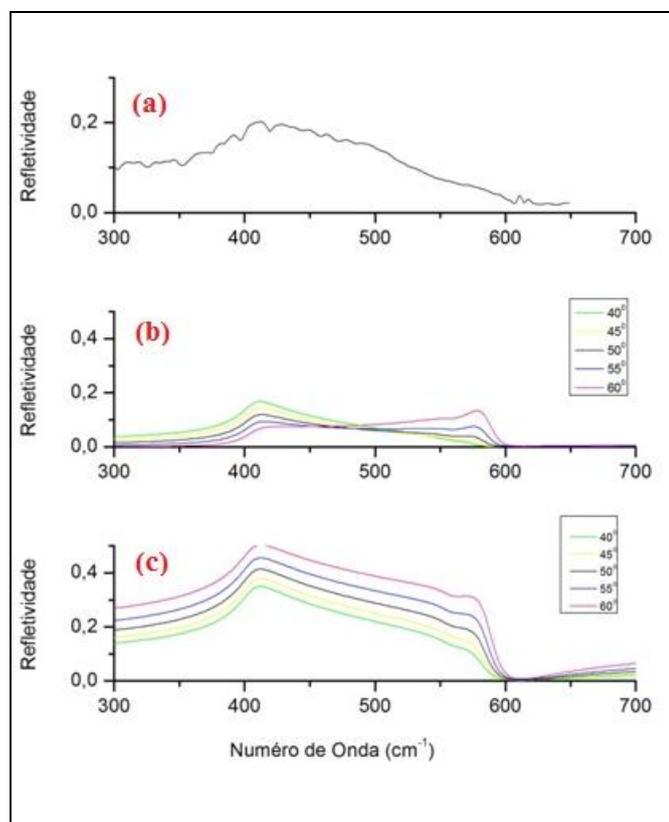


Figura 6.13: Comparação da refletividade experimental com a teoria usando todos os parâmetros obtidos da literatura para a amostra N1. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s.

Na tentativa de melhorar a concordância entre os resultados teóricos e experimentais, lembramos que o amortecimento dos fônons e dos elétrons (plasmons) em nanopartículas são maiores do que nas amostras em volume usadas para obtenção dos mesmos parâmetros como

publicado na literatura [30]. Primeiro olhamos o efeito de aumentar amortecimento dos elétrons em NiO substituindo o seu valor de 352 cm^{-1} para 10.000 cm^{-1} . Os resultados para ângulos de 50° são demonstrados na Figura 6.14. O efeito de aumentar o amortecimento é pequeno. Entretanto, a refletividade na região de 580 cm^{-1} é um pouco maior e assim a concordância com a experiência é pior.

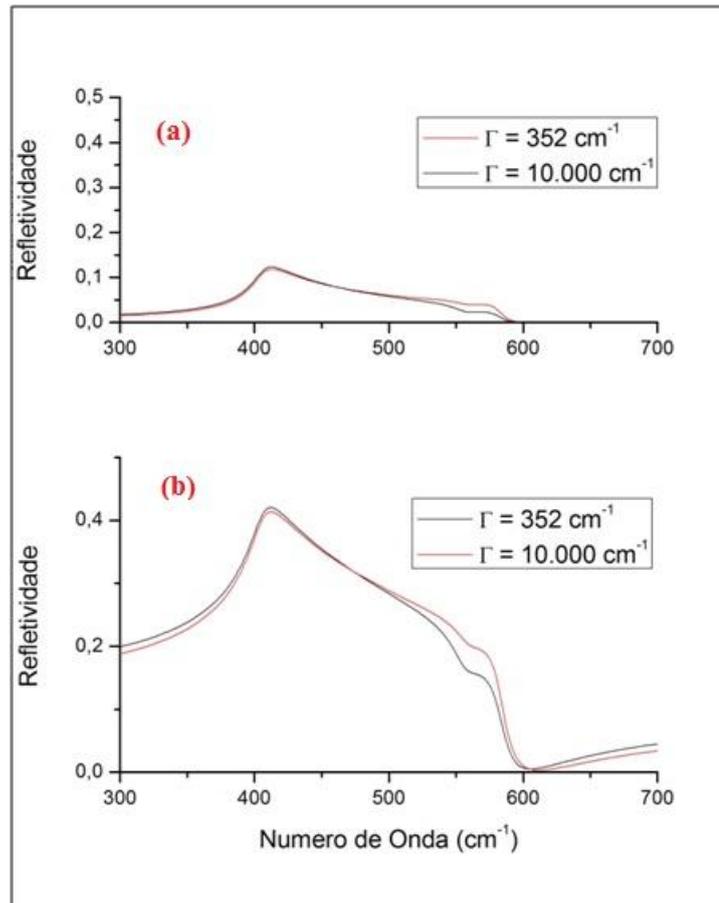


Figura 6.14: Efeito de aumentar o amortecimento dos plasmons sobre a refletividade com ângulo de incidência de 50° em (a) polarização p e (b) polarização s da amostra N1.

Para vermos efeito de aumento de amortecimento dos fônons substituímos os valores da literatura por $\gamma_1 = \gamma_2 = 50 \text{ cm}^{-1}$, que é um valor típico da literatura para nanopartículas [31]. Comparamos o espectro experimental com o espectro teórico, onde o $\Gamma = 10.000 \text{ cm}^{-1}$ e por $\gamma_1 = \gamma_2 = 50 \text{ cm}^{-1}$ na Figura 6.14. A função dielétrica efetiva usada na modelagem está mostrada na Figura 6.15.

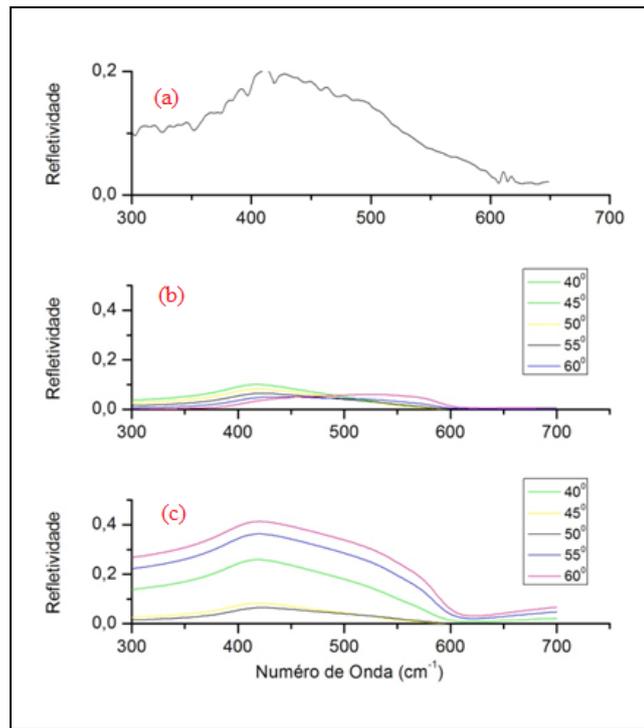


Figura 6.15: Comparação da refletividade experimental com a teórica para a amostra N1 usando $\Gamma = 10.000 \text{ cm}^{-1}$ e $\gamma_1 = \gamma_2 = 50 \text{ cm}^{-1}$. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s.

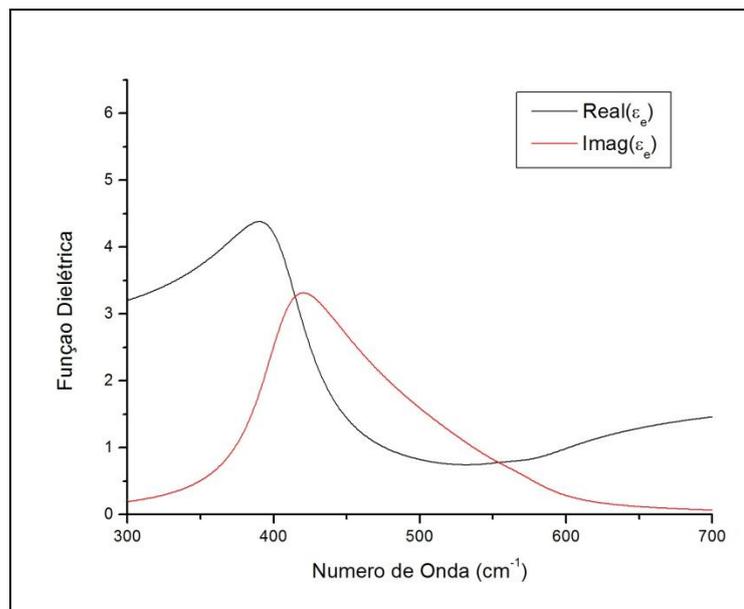


Figura 6.16: Função dielétrica a pastilha da amostra N1 de NiO, calculada usando os parâmetros da Figura 6.15.

Observou-se que há boa concordância entre os resultados experimentais e teóricos mostrando que a teoria de Bruggeman funciona bem na interpretação dos espectros. Uma diferença notável entre o espectro experimental e o teórico é o pico de refletividade em torno de 500 cm^{-1} , que é observado no experimental, mas ausente no teórico. Este pode ser por causa de alguns desvios da simetria esférica, lembrando que a teoria assume que ambas as nanopartículas e os espaços são esféricos.

Na Figura 6.17 têm-se a comparação entre a refletividade experiencial e teórica da amostra N2 usando os mesmos parâmetros de amortecimento da Figura 6.15 para a amostra N1, neste caso ainda tem um pico na área próxima a 500 cm^{-1} . Entretanto, em geral, a concordância é boa.

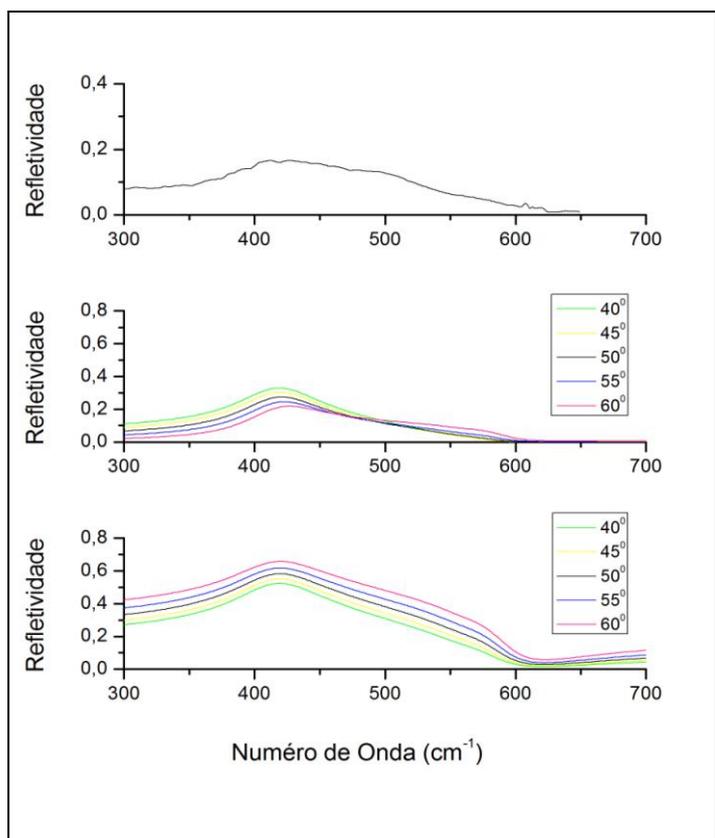


Figura 6.17: Comparação da refletividade experimental com a teórica para a amostra N2 usando todos os parâmetros obtidos da literatura. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s.

6.5.2 - Análise da espectroscopia de refletividade de nanopartículas de óxido de zinco.

Todas as amostras de ZnO foram medidas usando o acessório de DRIFT. Porém, apenas a amostra Z2 teve a qualidade necessária para nosso estudo. A proporção de ZnO foi calculada da mesma forma que foi descrito para as amostras de NiO. Os resultados destes cálculos está mostrado na Tabela 6.7.

Tabela 6.7: Dados da pastilha de Z2.

Peso em grama	Espessura em cm	Diâmetro em cm	Densidade	Proporção de ZnO na pastilha
0,35	0,10	1,35	2,42	0,43

Os espectros estão mostrados na Figura 6.18.

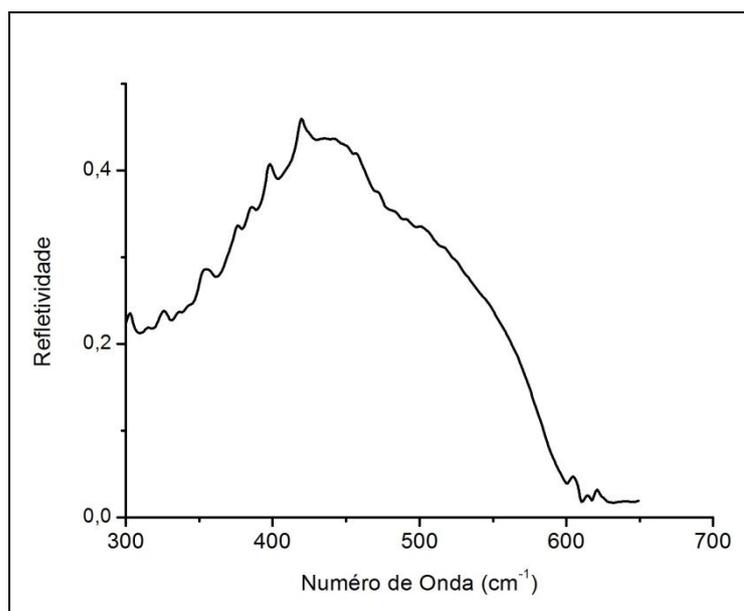


Figura 6.18: Espectro de refletividade da amostra Z2.

Observamos que Hlaing Oo et al [30] também fez medidas de refletividade de pastilhas de óxidos de zinco mostrando um comportamento semelhante. Na modelagem esses autores consideraram óxido de zinco como meio isotrópico. Entretanto, este material tem simetria uniaxial, como discutido acima. As modificações no modelo de Bruggeman para

partículas com tensor dielétrico anisotrópico são discutidas por Sushko [27]. A equação (3.24) se torna:

$$p \left(\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_e} + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_e} \right) + (1-p) \frac{\varepsilon_{\text{ar}} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\text{ar}} + 2\varepsilon_e} = 0 \quad (6.20)$$

Observamos que um tipo de modelagem semelhante foi aplicada nas análises de refletividade de pastilhas de TiO₂ por Grujic-Brojcin [31]. A função dielétrica efetiva usando os parametros de Lee *et al* [25] está demonstrada na Figura 6.19. A comparação dos espectros experimentais com a teoria calculada usando esta função está demonstrada na Figura 6.20.

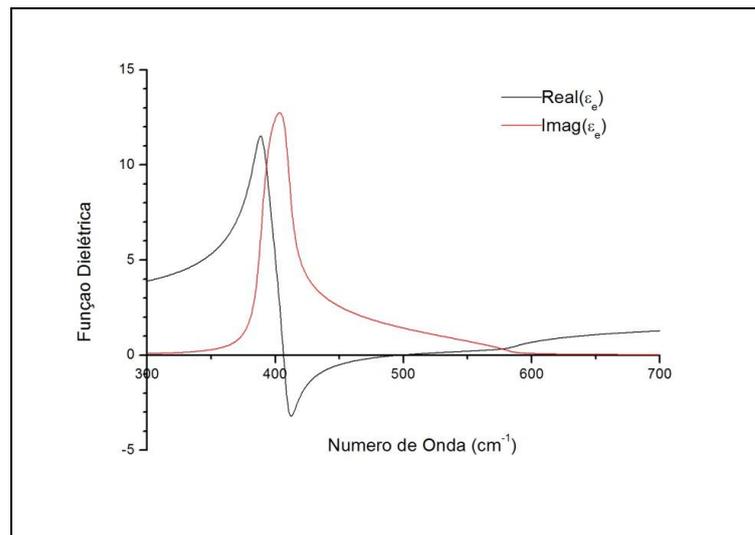


Figura 6.19: Função dielétrica da pastilha da amostra Z2 de ZnO calculada usando parâmetros de Lee *et al* [25].

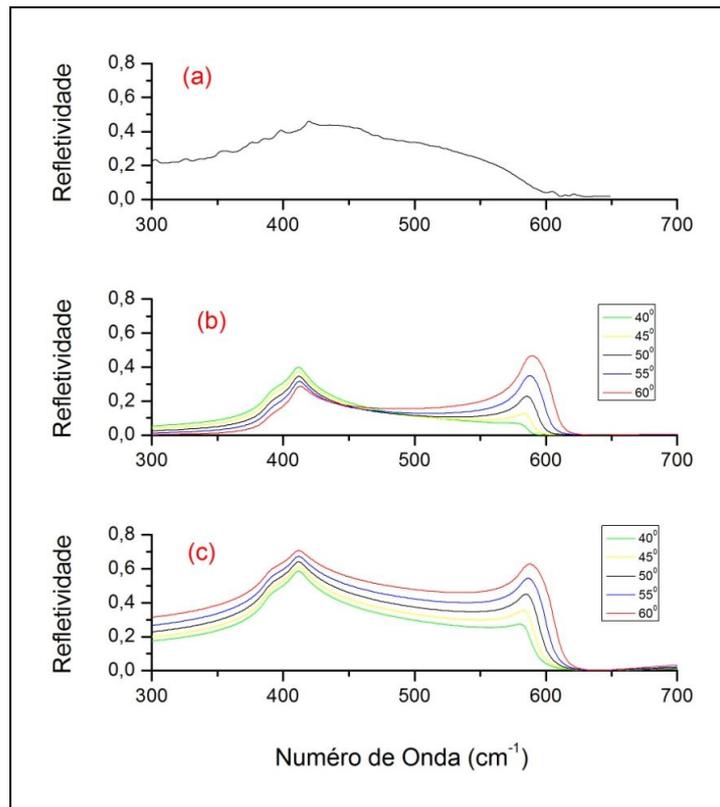


Figura 6.20: Comparação da refletividade experimental com a teoria usando todos os parâmetros obtidos de Lee *et al* [25] para a amostra Z2. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s.

Como no caso de modelagem do espectro de óxido de níquel também repetimos os cálculos com parâmetros de amortecimento maiores ($\gamma_{TO\perp} = \gamma_{LO\perp} = \gamma_{TO\parallel} = \gamma_{LO\parallel} = 50\text{cm}^{-1}$). A função dielétrica resultante está demonstrada na Figura 6.21 e a comparação entre experimento e teoria na Figura 6.22.

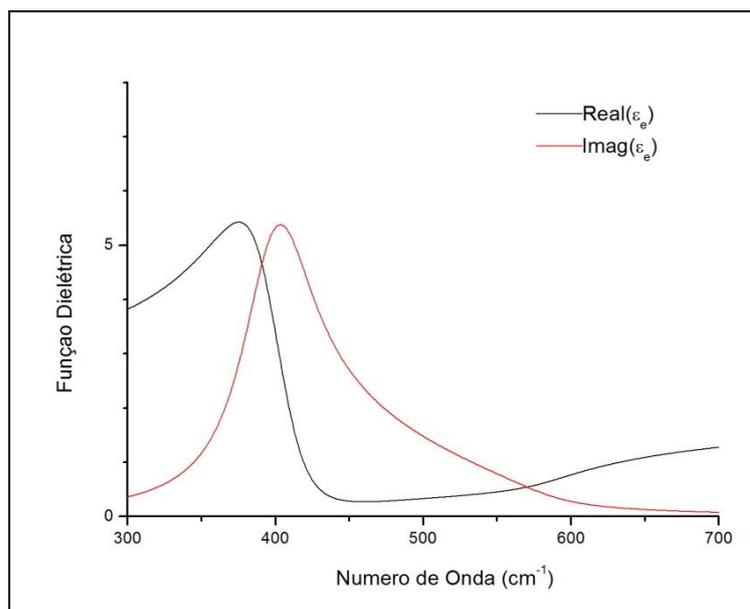


Figura 6.21: Função dielétrica da pastilha da amostra Z2 de ZnO calculada usando parâmetros de amortecimento $\gamma_{TO\perp} = \gamma_{LO\perp} = \gamma_{TO\parallel} = \gamma_{LO\parallel} = 50 \text{ cm}^{-1}$.

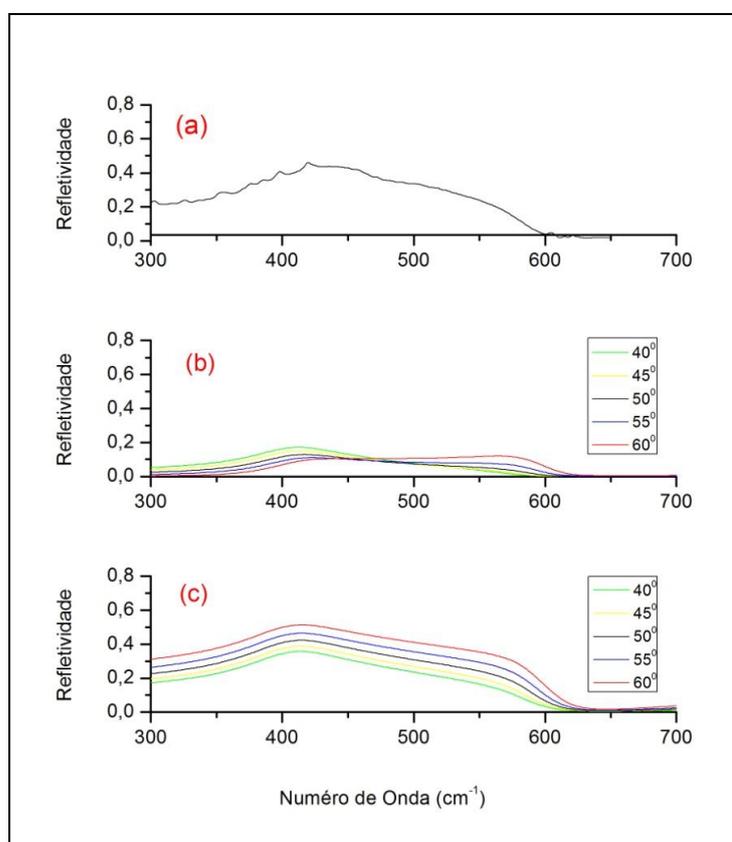


Figura 6.22: Comparação da refletividade experimental com a teoria para a amostra Z2

usando todos os parâmetros de amortecimento $\gamma_{TO\perp} = \gamma_{LO\perp} = \gamma_{TO\parallel} = \gamma_{LO\parallel} = 50 \text{ cm}^{-1}$. (a) resultado experimental, (b) teoria para polarização em p e (c) teoria para polarização em s.

Podemos ver que a Figura 6.22 com os parâmetros de amortecimento modificados têm uma boa concordância entre a teoria e a experiência, confirmando que este método de modelagem fornece bons resultados.

Conclusões e Perspectivas

Foram feitas três tipos de medidas espectroscópicas em amostras de óxidos de níquel e de zinco. Foi investigada a espectroscopia dos fônons no filme de óxido de níquel sobre o substrato de silício e nas amostras de nanopartículas a transmissão das nanopartículas imersas em nujol e a reflexão de pastilhas compactadas foram analisadas.

As medidas de reflexão do filme foram analisadas usando a técnica de matriz de transferência a qual teve uma boa concordância do resultado experimental com o teórico. Conseguimos interpretar em termos de absorção e transmissão através do filme.

As medidas de transmissão nas nanopartículas foram interpretadas com base das teorias de Maxwell-Garnett e Fröhlich. No caso de nanopartículas de óxidos de zinco usamos uma forma das teorias que leva em conta a simetria uniaxial do cristal, resultando em dois modos de Fröhlich. Nos dois casos observamos uma forte absorção abaixo das frequências dos modos de Fröhlich que acreditamos que é devido a aglomeração das partículas.

Nas medidas de reflexão tiveram como base a teoria de Bruggeman. No caso das amostras de óxidos de níquel incluímos a presença do níquel encontrado nos difratogramas de raios X de pó nesta modelagem. Também foi necessário usar parâmetros de amortecimento consideravelmente maiores que os encontrados na literatura para amostras em volume. No caso da amostra de óxido de zinco conseguimos modelar usando uma versão do modelo de Bruggeman modificada para incluir os efeitos de anisotropia. Com esta modelagem nosso trabalho ficou melhor que a modelagem do trabalho de Hlaing Oo *et al* [30]. Observamos que a qualidade da superfície de nossa pastilha não era tão boa para fazer reflexão especular.

Futuramente queremos preparar amostras de óxidos de níquel sem a presença do níquel por um tempo de queima maior e preparar pastilhas com uma menor rugosidade para que possamos fazer estudo de refletividade com reflexão especular. Observamos que os tamanhos das partículas ficavam em torno de 20 nanômetros. Para observar efeitos microscópicos será necessário preparar nanopartículas com tamanho menor.

Referências Bibliográficas

- [1] Ashcroft, N. W. e Mermin, N. D., Solid State Physics, 1975.
- [2] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed. New York: Wiley, 1996.
- [3] Kittel, Quantum Theory of Solids, 2 nd. Ed. New York, Wiley, 1987.
- [4] Born, M., Huang, K. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford, Ed. Oxford University Press, 1954.
- [5] JUNIOR, P. D. S. Confinamento de Fônons Ópticos em Estruturas Piezoelétricas Periódicas e Quasiperiódicas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
- [6] Pines, D., Elementary Excitations In Solids (University of Illinois, 1964)
- [7] Donova, B. e Angress, J.F., Lattice Vibrations. London, University of London, 1971.
- [8] Ghathari, A.K. e Kothari, L.S., An Introduction to Lattice Dynamics, Delhi, University of Delhi 1972.
- [9] Dumelow T, Hamilton A A, Parker T J, Smith S. R. P., Far Interred Spectroscopy of Phonons and Plasmons in Semiconductor, Superlattice, Surface Science Reports, 17, p. 633, 1993.
- [10] Huang, J.P., Enhanced nonlinear optical responses of materials: composite effects, Physics Reports 431, p. 82-172, 2006.
- [11] Scheller, M.; Jansen, C.; Koch, M., Applications of Effective Medium Theories in the Terahertz Regime, em Recent Optical and Photonic Technologies, ed. Ki Yong Kim, Intech, Vukovar, 2010.
- [12] Shalaev, V. M., Electromagnetic properties of small-particle composites, Physics Reports 272, p.61-137. 1996.
- [13] Maxwell-Garnett, J.C., Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions.II,, Phil.Trans.R.Soc.Lond., A, v. 203, p 237-239, 1904.
- [14] Irmer, G e Monecke, J. Light Scattering of Semiconducting Nanoparticles, em Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers. V.4, p. 561-586, 2004.
- [15] Martin, T. P., Lattice Dynamics of Ionic Microcrystals, Physical Review B, v. 7, p 3906, 1973.
- [16] Ruppin, R.; Englman, R, Optical phonons of small crystals, Rep. Prog. Phys., 33, 149-

- 196, 1970.
- [17] D. E. Brown, T. Dumelow, M. R. F. Jensen and T.J. Parker, *Infrared Physics & Technology* 40, 219 (1999).
- [18] GURGEL, A. K. ; RODRIGUES, E. C. S. ; Thomas Dumelow . Montagem de Laboratório de Espectroscopia Infravermelho Distante na UERN. In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife. Resumos da SBF, 2008.
- [19] Rízia Rodrigues da Silva ; GURGEL, A. K. ; Thomas Dumelow . Construction of a High Resolution Far-Infrared Spectrometer for the Study of Phonons, Plasmons and Magnons. In: XXXII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada, 2009, Águas de Lindóia. Resumos da SBF, 2009.
- [20] J. M. Soares, J. H. de Araújo, F. A. O. Cabral, M. F. Ginani, “Processo para produção de hexaferritas nanocristalinas” depósito de patente ao INPI, PI0401224-0 (2004).
- [21] Gillese, P. J., Mashall, R., Mitra, S. S., Mykolajewvycz, R. Smakula, A. Infrared properties of NiO and CoO and their mixed crystals. *Journal of Applied Physics*, 36, p. 2446,1965.
- [22] Biju,V., Abdul Khadar, Fourier transform infrared spectroscopy study of nanostructured nickel oxide. *Spectrochimica Acta A59*, 121-134, 2003.
- [23] Vasilevskiy, M.I., Dipolar Vibrational modes in spherical semiconductor quatum dots. *Physical Review B* 66, 195326, 2002.
- [24] Kumbhakar, P., Singh, D., Tiwary, C. S. e Mitra, A. K.. Chemical Synthesis And Visible Photoluminescence Emission From Monodispersed ZnO Nanoparticles. *Chalcogenide Letters* Vol.5, p.387-394, 2008.
- [25] Lee, S. C., Saw, S. S., Saw, K. G., Hassan, Z., Abu Hassan, H. Surface phonon polariton characteristics of bulk wurtzite ZnO crystal. *Physica B* 406, 115-118, 2011.
- [26] Levy, O, Stroud, D. Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: application to conducting polymers. *Physical Reviw*, v.56, p. 8035-8046, 1997.
- [27] Ya Sushko, M. Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42,p.155410, 2009.
- [28] Ordal, M. A., Bell, R. J., Alexander, R.W., Long L. L., Querry, M. R. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al,Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo Ni, Pd, Pt, Ag, Tl ,V. W. *Applied Optics* 24, 4493,1985.
- [29] Bach, H. On the downhill method. *Communications of the ACM*. v. 12, p. 675 – 684, 1969.

- [30] Hlaing Oo, W. M. and McCluskey, M. D., Infrared and Raman spectroscopy of ZnO nanoparticles annealed in hydrogen. *Appl. Phys.* 102, p. 043529, 2007.
- [31] Grujic-Brojein, M., Scepanovic, M. J., Doheevic-Mitrovic, Z. D., Hinic, I., Matovic, B., Stanistic, G. and Ppopovic, Z.V. Infrared study of laser synthesized anatase TiO₂ nanopowders. *Appl. Phys.* 38, p.1415-1420, 2005.
- [32] Araujo, A. Maynad. Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo. Aracaju, p. 89, 2007.