



i

INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Tese de Doutorado



1150053395

IQ  
T/UNICAMP T69e 1

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO:  
OBTENÇÃO E INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE  
REFLEXÃO ESPECULAR E CONSTANTES DIELÉTRICAS**

**CANDIDATO: BENEDITO CLÁUDIO TRASFERETTI**

**ORIENTADOR: CELSO ULYSSES DAVANZO**

Local: Mini-Auditório do Instituto de Química  
Data: 18 de outubro de 2002  
Horário: 14:00 h

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	ICA
Nº CHAMADA	TUNICAMP
	T69e
V	EX
TOMBO BCI	53395
PROC.	124108
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/04/03
Nº CPD	

CM00181090-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

BibID: 290673

T69e

Trasferetti, Benedito Cláudio

Espectroscopia no infravermelho: obtenção e interpretação de espectros de reflexão especular e constantes dielétricas / Benedito Cláudio Trasferetti. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Celso Ulysses Davanzo.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Efeito de Berreman. 2. Filmes finos.
3. Constantes ópticas. I. Davanzo, Celso Ulysses.
- II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico esta tese à memória de meu pai,  
à minha mãe,  
aos meus irmãos  
e à Rita.

## AGRADECIMENTOS

Esta tese somente se fez possível graças ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo 98/11743-2) e a algumas colaborações que mantivemos com pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas e também de fora dela. Agradecemos a colaboração de todos eles. Em ordem cronológica:

- Prof. Carlos Suzuki e Delson Torikai do Laboratório de Quartzos da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, que, gentilmente, nos cederam a amostra de sílica vítrea estudada no capítulo 5.

- Profa. Bete Zaniquelli da FFCL de Ribeirão Preto - USP e seu aluno Rodrigo Ferreira Silva, que aceitaram participar do nosso projeto de pesquisa e nos forneceram vários filmes de Langmuir-Blodgett, que nos serviram como base para a implementação da técnica de reflexão-absorção aqui no IQ.

- Nilson da Cruz (inicialmente como membro do Laboratório de Processos de Plasma (LPP) do IFGW/Unicamp e atualmente como pesquisador da Unesp de Guaratinguetá), cuja obstinação em obter espectros do "intratável" sistema de filmes de  $TiO_2$  depositados em metal fez com que nos atentássemos ao problema. Agradeço também a sua esposa e também pesquisadora Elidiane Rangel, sempre muito presente na nossa colaboração.

- Prof. Mário Bica de Moraes do LPP do IFGW/Unicamp, que nos apresentou à técnica de deposição de vapor químico, nos possibilitou o estudo de várias amostras produzidas no seu laboratório e foi um grande incentivador deste trabalho.

- Rita Zoppi, com quem trabalhamos em investigações sobre filmes de  $TiO_2$  depositados pelo processo sol-gel. Agradeço a generosidade e amizade com as quais ela sempre me tratou.

- Prof. Yoshitaka Gushikem e seus alunos José Eduardo Gonçalves e Maria-Suzana Francisco pela oportunidade de trabalharmos juntos em investigações sobre amostras de Sílica/Titânia obtidas pelo processo sol-gel.

- Prof. Dave Allara da Universidade Estadual da Pensilvânia - E. U. A., que me orientou durante um estágio sobre monocamadas automontadas de tióis em ouro e alquilsiloxanos em vidros em seu laboratório.

---

Agradeço ao orientador deste trabalho, Prof. Celso Davanzo, por todos esses anos de amizade, generosidade, incentivo e bom-humor.

A Profa. Susana Torresi, minha orientadora de iniciação científica, que, em 1993, com uma paciência de Jó, me mostrou que o “mouse” não era um monstro e que poderia até vir a me ajudar. A Susana realizou a façanha de me ensinar a fazer gráficos no Origin! Foi através do meu contato com ela e com o Prof. Roberto Torresi que comecei a considerar a possibilidade de seguir a carreira científica. A eles o meu muito obrigado!

Agradeço à Profa. Lucila Cescato do Laboratório de Óptica do IFGW e ao seu aluno Donga de Souza pelas medidas de índice de refração no visível pelo método de Abèles.

A internet nos possibilitou contatar vários pesquisadores mundo afora, que, de uma maneira ou de outra, contribuíram com o nosso trabalho. O Prof. Donald McKean da Universidade de Edimburgo na Escócia contribuiu sempre muito prontamente com as atribuições de bandas relacionadas a ligações contendo silício. Foi a partir de algumas das minhas muitas dúvidas que ele resolveu fazer um estudo teórico sobre a molécula de hexametildissiloxano, a ser publicado em breve. O Prof. Evangelos Kamitsos da Fundação Helênica de Pesquisa em Atenas nos enviou uma correspondência bastante encorajadora após sua leitura da referência [34]. O Prof. John Bertie da Universidade de Alberta no Canadá esclareceu algumas dúvidas sobre a obtenção de constantes ópticas, além de nos fornecer seu banco de dados de constantes ópticas de líquidos. O Prof. William B. White da Universidade Estadual da Pensilvânia gentilmente nos forneceu seus espectros das constantes ópticas do  $\alpha$ -quartzo. Os Profs. Ian S. Butler da Universidade McGill e Mihai Scarlete da Universidade Bishop no Canadá nos forneceram informações importantes sobre a caracterização de carbossilanos. O Dr. Marcel Py da Escola Politécnica Federal de Lausane na Suíça nos enviou sua tese de doutoramento sobre espectroscopia vibracional (incluindo os parâmetros de Lorentz) de monocristais de  $\text{MoO}_3$ . O Prof. Gion Calzaferri da Universidade de Berna na Suíça nos incentivou (ou melhor, desafiou) a estudar todos os seus trabalhos sobre caracterização vibracional de silsesquioxanos, cujas separatas nos enviou pelo correio. Os Profs. James Skinner da Universidade de Wisconsin e Charles Wight da Universidade de Utah nos responderam prontamente sobre nossas dúvidas quanto ao alargamento não-homogêneo de bandas de absorção no infravermelho. Enviamos uma correspondência ao Prof. D. W. Berreman, hoje um senhor aposentado em

Nova Jersey, pedindo sua opinião sobre nossos artigos que exploravam o fenômeno que hoje leva o seu nome. Ele nos respondeu com palavras que muito nos incentivaram.

Obrigado aos professores e funcionários do IQ, que contribuíram com esse trabalho: Profa. Lolly Pastore, Profa. Bel Felisberti, Profa. Adriana Rossi, Profa. Valéria Yoshida, Prof. Edvaldo Sabadini, Prof. Pedro Vazquez, Profa. Inés Joeques, Prof. Fred Fujiwara, Márcia Antonelli, Cláudia Martelli, Raquel Miller, André Camargo e Bel Aquino.

Agradeço aos meus colegas de grupo: Iara Messerschmidt, Marco Ferrão, José Ricardo Rossetto e Melissa Lucato. Para sempre ficarão em nossa memória as macarronadas feitas pelo nosso chefe, a estória do Téio e da vaca de Júlio de Castilhos, a nossa passagem pela Ponta da Almada, o súper toca-cds do Ferrão, que, apesar de trabalhar em modo aleatório, só tocava Rita Lee, e a estória do fatídico jogo do XV de Piracicaba que fez nosso orientador desistir da sua brilhante carreira de locutor de rádio, etc, etc.

Agradeço aos meus amigos e colegas, sempre muito presentes na minha vida: Adriana Fregonesi, Carlos Zanoni, Ana Cláudia Paiva, Rita Macedo, Mika Shishido, Débora Nakai, Ricardo Biloti, Sílvia Lucas, Milene Martins, Rita Pompei, Neife Zalloum, Kesley Godinho, Melissa Alkshibirs, Nádia Segre, Sahori Yamaki, Fabiana Ribeiro, Cristina Lopes (a Macê), Maria Eugênia Porto, Marilene Alves, Toshio Fujiwara, Chris Pessoa, Lauro Camargo, Denison Maia, Edilson Borges (o Rãs), Silvana Algueiros, Beth Magalhães, Padre Xico, Hárley Lima, Cecília Moraes, Paulo César de Queiroz e Sérgio Fiorini. Um agradecimento especial à Kesley e à Débora, que foram as responsáveis pela conversão do arquivo Word contendo a referência [27] num arquivo LATEX.

O meu muito obrigado a todos os meus familiares, que, anos a fio, me apoiaram, me incentivaram e me agüentaram: Benedicta, Aurélio, Maria, Fernando, José Antonio, Inácio, Vera, Teresinha, Luís Otávio, Rita, Angélica, Marcos, Ana Paula, Fernanda, Stella, Carolina, Camila, Pedro Ivo, Ana Cláudia, Marcelo, Lígia, Paulo, Júlio, Eduardo e Isabel, que vai chegar dentro em breve. No que concerne especificamente essa tese, devo um agradecimento especial ao meu cunhado Marcos, sempre muito prestativo. Os créditos da Figura 1.4.1 são dele. Agradeço também aos Rossi Figueredo, os familiares da Rita.

Finalmente, agradeço à Rita, por todos esses anos de amor, carinho e compreensão...

## RESUMO

O presente trabalho explora o desdobramento dos modos ópticos vibracionais de rede ocorrido de acordo com a natureza de sua propagação, transversal (modos TO) ou longitudinal (modos LO). Este desdobramento é muito pronunciado em sólidos que apresentam alto caráter polar e podem ser acessados através das funções dielétricas dos materiais. O fato de os experimentos convencionais de espectroscopia no infravermelho serem realizados à incidência normal não permite a detecção de modos LO devido ao caráter transversal da radiação eletromagnética. Contudo, eles são detectáveis quando se trabalha com incidência oblíqua (Efeito de Berreman), que constitui um parâmetro experimental muito importante quando se trabalha no modo reflexão especular. Desta maneira, a interpretação desses espectros está necessariamente atrelada ao conhecimento dos desdobramentos LO-TO. A presente investigação envolveu a construção de dois tipos de ferramentas computacionais em ambiente MatLab: (a) a determinação de funções dielétricas no infravermelho a partir de medidas de reflexão ou de transmissão e (b) a simulação de espectros de reflexão através da Teoria da Óptica para dois tipos de configurações de amostra (sólidos maciços e filmes finos suportados em metais). Estas ferramentas foram amplamente utilizadas em estudos de caso, onde a influência dos modos LO nos espectros de reflexão obtidos era importante, como materiais contendo ligações polares como Si-O e Ti-O.

O estudo da dependência do espectro de reflexão especular de amostra maciça e monolítica de  $v\text{-SiO}_2$  com o ângulo de incidência e as duas polarizações da radiação mostrou que o Efeito de Berreman também ocorre para materiais maciços e também permitiu a demonstração experimental de que o desdobramento do estiramento assimétrico de grupos Si-O-Si tem caráter exclusivamente transversal, o que está de acordo com simulações de dinâmica molecular.

Embora previstos na literatura através de cálculos teóricos, o presente trabalho descreve, pela primeira vez, a detecção experimental de modos LO de óxidos de titânio. Como eles ocorrem em frequências mais altas que os modos TO (aproximadamente 800

$\text{cm}^{-1}$ ), possibilitam o estudo do  $\text{TiO}_2$  no infravermelho médio. Mostrou-se também como os modos LO podem ser utilizados na caracterização de fases de filmes finos desse óxido e que filmes suportados em óxido de índio e estanho (ITO) podem ser investigados através desse enfoque.

Finalmente, foram estudados filmes de polímeros de silício, para os quais mostrou-se que o desdobramento LO-TO é importante não somente para o estiramento assimétrico de grupos Si-O-Si, mas também, em menor escala, para os osciladores Si-C. Nestes casos, além da observação destes desdobramentos, uma minuciosa interpretação dos espectros no infravermelho permitiu a caracterização estrutural dos materiais.



## ABSTRACT

The present work explores the vibrational optical lattice modes splitting according to the nature of their propagation, transverse (TO modes) or longitudinal (LO modes). This splitting is more pronounced for solids bearing a highly polar character and can be assessed through dielectric functions of the materials. The fact that conventional infrared spectroscopic experiments are carried out at normal incidence does not allow the detection of LO modes due to the transverse character of electromagnetic radiation. However, they are detectable when off-normal incidence is used (Berreman Effect), which constitutes a very important experimental parameter when the specular reflection mode is used. Thus, the interpretation of these spectra is necessarily attached to the knowledge of LO-TO splittings. The present investigation included the construction of two types of computational tools in a MatLab environment: (a) the determination of dielectric functions in the infrared from reflection or transmission measurements and (b) the simulation of reflection spectra by means of the Theory of Optics for two kinds of sample configuration (bulky solids and thin films supported on metals). Such tools were widely used in case studies, where the influence of LO modes in the reflection spectra acquired was important, such as in the study of materials bearing polar bonds such as Si-O and Ti-O.

The study of the dependency of the specular reflection spectrum of a monolithic and bulky  $\nu$ -SiO<sub>2</sub> sample on the incidence angle and the two radiation polarizations showed that Berreman Effect also occurs for bulky materials and also allowed the experimental demonstration that the asymmetrical stretching of Si-O-Si groups has a exclusively transverse character, which is in accordance to recent molecular dynamics simulations.

In spite of having been predicted through theoretical calculations, the present work reports, for the first time, the experimental detection of LO modes of titanium oxides. Since they occur in frequencies that are higher as compared to those observed for TO modes (approximately 800 cm<sup>-1</sup>), they make it possible to investigate TiO<sub>2</sub> structures in the mid infrared region. It was also shown that LO modes can be used in the phase characterization of thin films of these oxides and that films supported on tin indium oxide (TIO) can also be investigated through this approach.

Finally, several silicon-based networks were investigated with the aim of mapping the LO-TO splitting for Si-O-Si and Si-C-related bands in different solid environments. In these cases, the material structure was investigated through a thorough interpretation of vibrational spectra, which was presented only briefly here.

**BENEDITO CLÁUDIO TRASFERETTI**

Rua Arara-175 CEP-13.330-000 Indaiatuba-SP  
 ■ (19) 3875-2395 ✉ bclaudio@iqm.unicamp.br

**CURRICULUM VITAE**

- Experiência Profissional** 1995-1996 CAEMI Mineração e Metalurgia S/A Rio de Janeiro-RJ  
**Trainee Corporativo**
- Atuação nas áreas de Controle de Qualidade, Desenvolvimento Tecnológico do Processo, Produção e Compras. Atuação nas seguintes unidades produtivas: Jari Celulose S/A, Caulim da Amazônia S/A e Mineração Santa Lucrecia (Monte Dourado-PA e São Paulo-SP).
- Formação Acadêmica** 1996 (início) Universidade de Campinas Campinas, SP  
**Pós-Graduação Strictu Sensu em Química (doutorado em andamento)**
- Orientação do Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo
  - Atuação nas áreas de Química de Materiais e Espectroscopia no Infravermelho.
  - Projeto de mestrado financiado pela CAPES.
  - Defesa da Dissertação de Mestrado em 1998 (Título: Obtenção de Constantes Ópticas no Infravermelho a partir de Medidas de Reflectância Especular via Análise de Kramers-Krönig).
  - Projeto de doutorado financiado pela FAPESP (Título: Obtenção e Interpretação de Espectros no Infravermelho por Reflexão Especular)
- 1990-1994 Universidade de Campinas Campinas, SP  
**Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas**
- Iniciação Científica na área de polímeros condutores (IFGW/Unicamp) financiada pelo SAE/Unicamp sob orientação das Profas. Dras. Suzana I. C. de Torresi e Annette Gorenstein.
  - Iniciação Científica na área de hemiceluloses (IQ/Unicamp) financiada pelo CNPq sob orientação do Prof. Dr. Renato Afílio Jorge.
- Estágio Docente** 2002- 1º Semestre IQ/ Universidade Estadual de Campinas  
 Disciplina/Turma: QF-732 – Físico-Química Experimental II
- Estágios no exterior** 2000-2001 Universidade Estadual da Pensilvânia University Park, PA – E.U.A.  
**Estágio de 6 meses na área de monocamadas moleculares auto-montadas** no grupo de pesquisa do Prof. Dr. David L. Allara do Departamento de Ciências de Materiais.
- 1989 Nadakobe Consumers´Society Kobe-Japão  
**Estágio curricular do curso técnico de Química com duração de 1 ano** nas áreas de Controle de Qualidade de Produtos Têxteis e Alimentícios.
- Idiomas** Inglês (fluente)
- Curso completo da Cultura Inglesa. Certificados de Proficiência ("First Certificate in English", "Certificate of Advanced English" e "Certificate of Proficiency in English") expedidos pela Universidade de Cambridge – Inglaterra.
  - Vivência de 6 meses nos Estados Unidos.

**Japonês (nível intermediário)**

- Curso intensivo de 1 ano na "Seido Institute of Languages" (Ashiya-Japão).
- Certificado de Proficiência ("Nihon-go Noryoku Shiken 2-kyu") expedido pela "The Japan Foundation".

**Publicações**

- R. A. Zoppi, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, Sol-Gel Titanium Dioxide Thin Films On Platinum Substrates Preparation And Characterization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, aceito para publicação
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, R. A. Zoppi, Infrared reflection-absorption characterization of TiO<sub>2</sub> thin films on ITO: Detection of LO modes, *Electrochemistry Communications*; 4 (2002), 301
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, R. A. Zoppi, N. C. da Cruz, M. A. B. de Moraes; Berreman effect applied to phase characterization of thin films supported on metallic substrates: the case of TiO<sub>2</sub>; *Physical Review B*; 64 (2001); 125404
- N. C. da Cruz, E. C. Rangel, M. H. Tabacknics, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo; The effect of ion bombardment on the properties of TiO<sub>x</sub> films deposited by a modified ion-assisted PECVD technique; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*; 721 (2001); 175
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo; Introdução às técnicas de reflexão especular e de reflexão-absorção no infravermelho: (2) reflexão-absorção; *Química Nova* 24 (2001); 99
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo; Introdução às técnicas de reflexão especular e de reflexão-absorção no infravermelho: (1) reflexão especular; *Química Nova* 24 (2001); 94
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, N. C. da Cruz, M. A. B. de Moraes; Observation of the Berreman effect in infrared reflection-absorption spectra of amorphous titanium oxide thin films deposited on aluminum; *Applied Spectroscopy* 54 (2000); 687
- N. C. da Cruz, E. C. Rangel, J. J. Wang, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. de Moraes; Properties of titanium oxide films obtained by PECVD; *Surface & Coatings Technology* (2000); 123
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo; s- and p-polarized specular reflectance of vitreous silica at oblique incidences: detection of LO modes; *Applied Spectroscopy* 54 (2000); 502
- S. I. C. de Torresi, A. N. Bassetto, B. C. Trasferetti; Effect of thickness, chemical nature of dopants and an alkyl substituent on absorption bands of polyaniline; *Journal of Solid State Electrochemistry* 2 (1998); 24

**Participações  
Em Congressos  
Nacionais**

- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. de Moraes; Filmes finos obtidos a partir de plasmas de hexametildissiloxano (HMDSO): caracterização por espectroscopia vibracional; 25<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-44; Poços de Caldas-MG; 2002
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, D. L. Allara; Inserção de p-nitrotiofenol em monocamadas automontadas de alcanotiolatos em ouro; 24<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-45; Poços de Caldas-MG; 2001
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. de Moraes; Siloxanos polimerizados a plasma: caracterização por espectroscopia no infravermelho; 24<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-44; Poços de Caldas-MG; 2001

- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, R. F. da Silva, M. E. D. Zaniquelli; Espectroscopia de reflexão-absorção aplicada à caracterização de filmes de Langmuir-Blodgett; 23<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-56; Poços de Caldas-MG; 2000
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, R. A. Zoppi; O efeito de Berreman na caracterização de fases de filmes de TiO<sub>2</sub> depositados sobre platina via processo sol-gel; 23<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-54; Poços de Caldas-MG; 2000
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo; O uso de luz polarizada e incidência oblíqua na espectroscopia de reflectância especular no infravermelho; 22<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-07; Poços de Caldas-MG; 1999
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, N. C. da Cruz, M. A. B. de Moraes; Espectroscopia de reflexão-absorção aplicada à caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub>; 22<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-06; Poços de Caldas-MG; 1999 – *trabalho selecionado para apresentação oral em sessão coordenada*
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo; Obtenção das constantes ópticas da sílica vítrea a partir de medidas de reflectância especular no infravermelho via análise de Kramers-Krönig; 21<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-27; Poços de Caldas-MG; 1998
- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo; Construção e avaliação numérica de dois programas da análise de Kramers-Krönig da reflectividade complexa em ambiente MatLab<sup>®</sup>; 21<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel FQ-07; Poços de Caldas-MG; 1998
- A. V. Rossi, C. U. Davanzo, M. Tubino, A. C. Paiva, B. C. Trasferetti, R. M. C. C. Friedlander, S. Guerra, A. M. Tucci; Quantitative determination of sodium lauryl ether sulfate (SLES) and lauryl polyglycoside (LPG) in shampoo using ATR spectroscopy; 18<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel QA-135; Caxambu-MG; 1995
- S. I. C. de Torresi, B. C. Trasferetti; Spectroelectrochemistry of polyaniline. Effect of thickness and dopant nature; 18<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Painel EQ-31; Caxambu-MG; 1995

**Participações  
em Congressos  
Internacionais**

- B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. de Moraes, Siloxanos polimerizados a plasma: funções dielétricas no infravermelho; IX International Macromolecular Colloquium e 6<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros; Gramado-RS; 2001
- M. W. Garrett, B. C. Trasferetti, M. Saltzgueber, C. Rickard, and D. L. Allara; Development of Quantitative Infrared Reflection Spectroscopy of Thin Organic Coatings on Multi-Component Glass Surfaces; National Science Foundation (NSF) Industry-University Center for Glass Research Semiannual Research Meeting; Alfred, NY - E. U. A.; 2000
- N. C. da Cruz, E. C. Rangel, M. H. Tabacknics, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. de Moraes; The effect of ion bombardment on the properties of TiO<sub>x</sub> films deposited by a modified ion-assisted PECVD technique; 12<sup>th</sup>. International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2000); Canela – RS; 2000
- B. C. Trasferetti, S. I. C. de Torresi; Efeito da espessura no intercâmbio iônico na polianilina. Um estudo óptico; XI Congresso Iberoamericano de Electroquímica; trabalho II-7; Águas de Lindóia -SP; 1994

“Porque de feitos tais, por mais que diga  
mais me há-de ficar ainda por dizer”

Luís de Camões  
Os Lusíadas  
Canto Terceiro

## Índice

Capítulo 1: Introdução Geral e Aspectos Teóricos.....	1
1.1 – A espectroscopia de absorção no infravermelho e o estado sólido	3
1.2 – As constantes ópticas e o fenômeno de reflexão da radiação eletromagnética.....	8
1.3 – Determinação das constantes ópticas a partir de medidas experimentais: a análise de Kramers-Krönig.....	11
1.4 – O fenômeno da reflexão-absorção e o Efeito de Berreman .....	13
Capítulo 2: Objetivos .....	19
Capítulo 3: Ferramentas Computacionais .....	21
Capítulo 4: Parte Experimental .....	27
Capítulo 5: Reflectância especular da sílica vítrea .....	29
5.1- Introdução .....	29
5.2- Parte Experimental .....	30
5.3- Resultados e Discussão .....	31
5.4- Conclusões .....	37
Capítulo 6: Reflexão-absorção de filmes de TiO <sub>2</sub> em substratos metálicos.....	39
6.1- Introdução .....	39
6.2- Parte Experimental .....	41
6.3- Resultados e Discussão .....	43
6.4- Conclusões .....	51
Capítulo 7: Funções Dielétricas de redes de siloxanos e de carbossilanos.....	53
7.1- Introdução .....	53
7.2- Parte Experimental .....	54
7.3- Resultados e Discussão.....	56
7.4- Conclusões .....	71
Capítulo 8: Conclusões Gerais .....	73
Apêndice 1 .....	75
Apêndice 2 .....	77
Referências .....	83

## Capítulo 1

### Introdução e Aspectos Teóricos:

Na Inglaterra do início do século XIX, o alemão William Herschel descobriu a região de radiação infravermelha do espectro solar [1]. Usando um prisma para provocar a dispersão dos raios solares e um termômetro para medir a temperatura de cada região espectral, ele descobriu que a temperatura aumentava no sentido do violeta para o vermelho. Para sua surpresa, a temperatura aumentava ainda mais quando o termômetro era posicionado numa região abaixo do vermelho, ou seja, numa região onde, a olhos nus, não se observava cor alguma. Com esse experimento simples, Herschel se deu conta de que existiam outras “cores” além daquelas que ele podia ver. As decorrências desta descoberta para o passatempo de Herschel, a Astronomia (ele era, na verdade, um músico profissional), são muitas e vêm sendo exploradas extensivamente até os dias de hoje. Herschel provavelmente não suspeitava, porém, que sua descoberta teria importantes implicações na Química. Os primeiros espectros de absorção no infravermelho de moléculas orgânicas foram medidos através de técnicas fotográficas em 1881 por Abney e Festing [2], que preconizaram a idéia de que a absorção de determinadas frequências podia ser atribuída a grupos químicos específicos. A espectroscopia na região do infravermelho propriamente dita foi desenvolvida aproximadamente 20 anos mais tarde por Coblentz e seus colaboradores [3] e, após poucas décadas, afirmou-se como uma poderosa ferramenta de caracterização química da matéria. A difusão de espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier, ocorrida a partir da década de 1970, acentuou ainda mais essa tendência.



Atualmente, existem várias maneiras de se obter um espectro no infravermelho. No caso de amostras sólidas, a técnica mais correntemente utilizada é a da transmissão através de "pastilhas de KBr". O material de interesse é macerado e diluído em KBr, geralmente na proporção mássica de 1:100. O KBr é utilizado por ser transparente na região do infravermelho médio e pela facilidade com que é macerado e prensado na forma de uma pastilha. Apesar da ampla difusão, esta técnica inviabiliza o estudo de vários tipos de amostras, como aquelas que não se encontram na forma de pós ou de amostras que não são facilmente pulverizáveis. Além disso, "pastilhas de KBr" de sólidos altamente polares e/ou anisotrópicos geram espectros nos quais as bandas observadas devem-se não somente à estrutura do sólido [4]-[6], mas também a efeitos ópticos de natureza variada, relacionados, principalmente, à morfologia dos cristalitos (ou agregados de sólidos amorfos) e às constantes ópticas e propriedades anisotrópicas do material [4]-[6]. A ampla utilização da técnica da "pastilha de KBr" entre os químicos deve-se ao fato de que muitas vezes o material a ser investigado é orgânico e, conseqüentemente, fracamente polar. Neste caso, o uso da "pastilha de KBr" é recomendável pois a relação entre o espectro e as propriedades estruturais do composto é mais direta.

Frente às limitações da técnica da "pastilha de KBr", os pesquisadores passaram a dar mais atenção às possibilidades proporcionadas pelas técnicas que fazem uso do modo reflexão, seja ela interna, como no caso da reflectância total atenuada [7],[8], ou externa, nos casos da difusa [9],[10], da especular [11]-[14] ou do tipo reflexão-absorção [15]-[17]. As últimas são de grande interesse na análise não destrutiva, pela possibilidade de obtenção de espectros *in situ* e de amostras intratáveis do ponto de vista das técnicas de transmissão, como materiais vítreos ou cerâmicos e filmes ultrafinos depositados em substratos metálicos.

No nosso estudo, nos restringimos às técnicas de reflectância externa especular e do tipo reflexão-absorção. Na verdade, o primeiro termo engloba o segundo, ou seja, a reflexão-absorção pode ser considerada um caso especial de reflectância especular, onde a amostra é constituída por um filme fino depositado num substrato metálico. Neste caso, a radiação atravessa o filme e é fortemente refletida pelo metal subjacente, trazendo ao detector o "espectro de transmissão" do filme suportado. Na frase anterior, o termo espectro de transmissão foi escrito entre aspas devido a alguns fenômenos que podem ser observados quando se usa esse tipo de arranjo experimental e que podem diferenciá-lo de

um espectro convencionalmente obtido através do modo **transmissão**. O principal destes fenômenos é o Efeito de Berreman [16] que trata da detecção de modos ópticos longitudinais (LO) (ver seção 1.1), que não são observados em espectros de transmissão obtidos a incidência normal devido ao caráter transversal da radiação eletromagnética. Quando bem entendidos, tais fenômenos podem ser utilizados vantajosamente pelo espectroscopista em alguns casos.

Este capítulo encontra-se organizado da seguinte maneira: (i) a seção 1.1 trata de algumas particularidades da espectroscopia de absorção no infravermelho de amostras no estado sólido, (ii) a seção 1.2 descreve as constantes ópticas e suas relações com o fenômeno de reflexão da radiação eletromagnética na região do infravermelho, (iii) a seção 1.3 apresenta a transformada de Kramers-Krönig como método de obtenção de constantes ópticas na região do infravermelho a partir de medidas experimentais e (iv) a seção 1.4 discute o fenômeno da reflexão-absorção em filmes finos suportados em substratos metálicos. Ilustraremos as discussões utilizando o sal fluoreto de lítio cristalino como exemplo (ver Apêndice 1).

### **1.1- A espectroscopia de absorção no infravermelho e o estado sólido:**

As espectroscopias, de modo geral, estudam a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, sendo um de seus principais objetivos a determinação de níveis energéticos de átomos e moléculas [18]. Diretamente obtém-se as transições (diferenças) entre estes níveis e, a partir destas medidas, determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos, sejam eles eletrônicos, vibracionais ou rotacionais [18]. As transições vibracionais ocorrem normalmente com energia compatível à região do infravermelho, sendo que a absorção de uma determinada frequência nesta faixa espectral por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico com frequência idêntica à da radiação incidente. Como o momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear, notou-se, logo no advento da espectroscopia no infravermelho, que a absorção de determinadas frequências podia ser atribuída a grupos químicos específicos. No início, as atribuições de frequências eram feitas de maneira meramente empírica, mas com o desenvolvimento de métodos de cálculos de coordenadas normais, elas passaram a ter base matemática em decorrência da aplicação das propriedades de

simetria e da teoria de grupo. Tal base matemática proporcionou o desenvolvimento de uma teoria para o estudo de moléculas isoladas. O estado sólido, contudo, necessita de outro enfoque, o que, muitas vezes, é ignorado pelo químico, que insiste em interpretar espectros de amostras de sólidos polares usando a teoria aplicável a moléculas isoladas [19].

Num sólido cristalino, deve-se considerar os movimentos oscilatórios na rede, sendo que as vibrações de cada átomo influenciam os movimentos dos átomos vizinhos [18]-[23]. Devido ao arranjo periódico, os movimentos dos modos vibracionais correspondem a ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações de rede, ou seja, as vibrações dos átomos, com uma determinada frequência, dão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre o oscilador e seu vizinho [19]. Um fóton de radiação incidente pode criar ou destruir um fônon, que é o *quantum* de energia que separa os níveis de energia vibracional na rede do sólido. Por vibração de rede entende-se tanto os modos internos (característicos de um grupamento molecular) quanto os externos (movimentos tipo translação ou de rotação de íons ou de grupamentos moleculares) [18].

As vibrações de rede costumam ser descritas em termos do vetor de onda  $K$ , cujo módulo é  $2\pi/\lambda$ , sendo a sua direção a da propagação do movimento ondulatório da rede cristalina. Existem dois tipos de modos de vibração de rede: os acústicos e os ópticos [20],[23]. Nos primeiros, ocorrem vibrações coletivas de baixa frequência dos átomos (e seus centros de massa) de forma idêntica como, por exemplo, numa corda vibrante. Nos modos ópticos, os átomos vibram em direções opostas mantendo fixos os centros de massa: quando as espécies oscilantes possuem cargas opostas, estes modos podem ser excitados pelo campo elétrico de uma onda luminosa (daí o nome "modo óptico"). Sabendo-se que o comprimento de onda no infravermelho é da ordem de  $10^5 \text{ \AA}$  e a dimensão típica de uma cela unitária é da ordem de 10 a  $100 \text{ \AA}$ , pode-se dizer que a radiação somente excitará com vibrações de rede (modos ópticos) de longo comprimento de onda, ou seja, com vibrações para as quais o módulo de  $K$  tende a zero [18].

Ambos os tipos de modos vibracionais podem ser classificados em transversais e longitudinais. Nos modos transversais ("Transverse Optical -TO" ou "Transverse Acoustic - TA"), o movimento dos átomos é perpendicular à direção da periodicidade da onda elástica (aquela do vetor  $K$ ), enquanto que nos longitudinais ("Longitudinal Optical

-LO" ou "Longitudinal Accoustic - LA" ), o movimento é paralelo ao vetor de onda [20],[23]. No presente trabalho, restringiremos a discussão aos modos ópticos somente, que são ilustrados na figura 1.1.1. De acordo com a classificação acima, pode-se deduzir que para um único tipo de vibração de rede, poderão existir dois tipos de transição de acordo com a maneira pela qual essa vibração propaga-se no cristal. A diferença em frequência entre essas duas transições pode ser entendida da seguinte maneira [20],[21],[23]. Num cristal com dois átomos por cela unitária, pode-se imaginar uma onda elástica com uma frequência natural hipotética ( $\nu_0$ ) que pode ser descrita por um oscilador com uma força de restauração que é característica do cristal. Tal frequência seria igual para ambos os modos LO e TO. Contudo, a forte polarização causada pela movimentação iônica resulta num campo elétrico que se estende aos íons que se localizam em regiões distantes desta polarização (interação Coulômbica de longa distância). O campo elétrico auxilia a força de restauração no caso do modo LO, aumentando, desta maneira, a frequência deste modo ( $\nu_{LO}$ ) em relação a  $\nu_0$ . Por outro lado, o campo elétrico opõe-se à força restauradora para o modo TO, diminuindo a frequência  $\nu_{TO}$  em relação a  $\nu_0$  (veja a figura 1.1.1). Ressalta-se que um experimento de transmissão à incidência normal no infravermelho (o vetor elétrico é paralelo ao vetor  $\mathbf{K}$ ) somente detecta os modos TO devido ao carácter transversal da radiação eletromagnética.

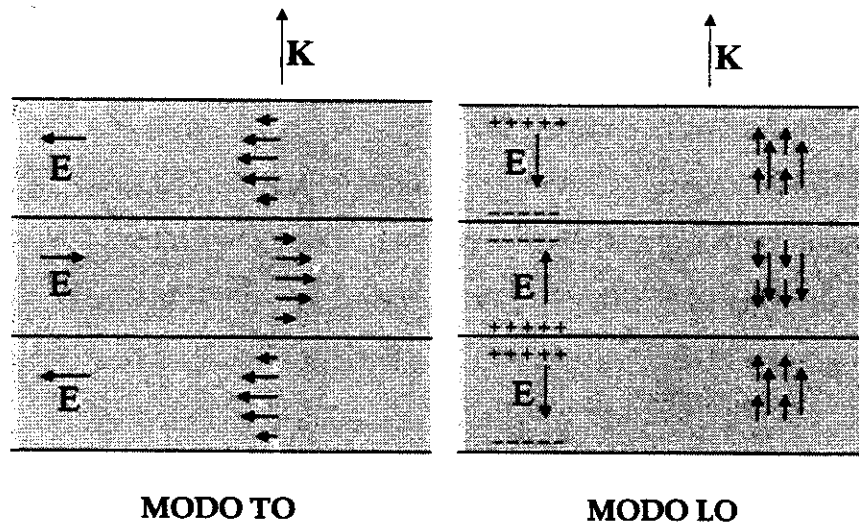


Figura 1.1.1: Deslocamentos relativos dos íons positivos e negativos num instante no tempo para um modo óptico. Para os modos TO, o deslocamento das partículas é perpendicular ao vetor de onda  $\mathbf{K}$  enquanto que para o modo LO, os deslocamentos são paralelos a  $\mathbf{K}$ . (adaptado da referência [23]). Os movimentos dos íons estão exagerados para uma melhor visualizar a propagação das ondas.

Conforme apresentado, os modelos acima pressupõem que os sólidos sejam cristalinos. Entretanto, o desdobramento LO-TO também ocorre em sólidos amorfos [24]-[38], para os quais o vetor de onda  $K$  não é um parâmetro bem estabelecido. Vários estudos, tanto teóricos quanto experimentais, vêm sendo executados para explicar esse fenômeno [24]-[38]. Apesar de ainda não haver um modelo consensual na literatura, considerações teóricas mostraram que as interações coulômbicas a longa distância podem gerar um campo elétrico efetivo e uniforme que age como uma força ordenadora que transcende os efeitos da amorficidade, produzindo modos LO e TO bem definidos [25].

As propriedades ópticas de um determinado material são ditadas por um parâmetro conhecido como constante dielétrica, que é derivado das equações de Maxwell [20],[21],[23]. A constante dielétrica está relacionada com a habilidade de separação de cargas de sinais opostos, criando dipolos ou polarizações. Diferentes mecanismos de separação de cargas contribuem com a constante dielétrica. Tais contribuições podem ser de natureza eletrônica, iônica ou conformacional [23]. A contribuição eletrônica é decorrente da polarização criada através da distorção das nuvens eletrônicas em torno dos núcleos atômicos que constituem um material. A contribuição iônica resulta da polarização causada pelos movimentos dos núcleos atômicos em relação uns aos outros, enquanto que a contribuição conformacional se dá quando os osciladores com momento de dipolo diferente de zero orientam-se de acordo com o campo elétrico aplicado. Este último tipo de contribuição é importante para líquidos polares, como a água, mas é muito pequena para sólidos. Quando a frequência da radiação aplicada excede a frequência característica do movimento que gera a polarização, a constante dielétrica reduz-se uma vez que tais movimentos não podem acompanhar o campo dependente do tempo. Uma vez que a escala de tempo dos movimentos nucleares correspondem a frequências vibracionais típicas, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência na região do infravermelho. Tal diminuição corresponde à contribuição iônica da constante dielétrica. Na região do visível e ultravioleta, somente os elétrons podem responder aos campos elétricos, portanto, nesta região a constante dielétrica constitui-se somente da contribuição eletrônica.

A partir do Modelo Clássico do Oscilador Harmônico Amortecido, Lorentz deduziu a relação de dispersão da constante dielétrica  $\tilde{\epsilon}$ , que leva o seu nome [21]:

$$\tilde{\epsilon}(\nu) = \epsilon_{\infty} - \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\nu_{TO}^2}{\nu^2 + i\gamma\nu - \nu_{TO}^2} \quad \text{Eq. 1.1.1}$$

onde  $\nu_{TO}$  corresponde à frequência de transição de energia vibracional relacionada a um fônon transversal,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica estática, ou seja, o valor da constante dielétrica medido num campo estático,  $\epsilon_{\infty}$ , a constante dielétrica de alta frequência (valor da constante dielétrica deduzido a partir da refração de ondas eletromagnéticas com frequências mais altas que  $\nu_{TO}$ ,  $\gamma$  é o coeficiente de amortecimento do oscilador harmônico. Tal coeficiente é responsável pelo fato da constante dielétrica ser uma grandeza complexa na região de ressonância e pelo fenômeno da absorção da radiação eletromagnética. A figura 1.1.2 ilustra a relação de dispersão de Lorentz utilizando os parâmetros de um cristal de LiF [39](ver Apêndice 1). Note-se o formato de derivada da parte real (linha preta) e o formato de gaussiana da parte imaginária (linha vermelha) da constante dielétrica. O modo TO ocorre na frequência  $\nu_{TO}$  de modo que a parte imaginária de  $\tilde{\epsilon}$  tenha um valor máximo. Assim, a parte imaginária da constante dielétrica também recebe o nome de Função TO ( $F_{TO}$ ) e seus máximos correspondem às frequências TO. O modo LO, por sua vez, ocorre quando a parte real da constante dielétrica é muito próxima a zero. Tal ocorrência corresponde a um máximo na parte imaginária do inverso da constante dielétrica complexa multiplicada por  $-1$  [ $-\text{Im}(1/\tilde{\epsilon})$ ]. Em analogia à  $F_{TO}$ , essa função recebe o nome de Função LO ( $F_{LO}$ ). A explicação para essas definições pode ser visualizada mais facilmente se desconsiderarmos o coeficiente de amortecimento na relação de dispersão de Lorentz. Neste caso, os valores absolutos da constante dielétrica (não existiria a parte imaginária) seriam infinito e zero para  $\nu_{TO}$  e  $\nu_{LO}$ , respectivamente. Isso se deve ao fato de que as ondas transversais não são acompanhadas por um campo elétrico, enquanto que as longitudinais não são acompanhadas por deslocamento elétrico. Voltando a levar em conta o coeficiente de amortecimento, quando  $\nu = \nu_{TO}$ , a constante dielétrica corresponde a um máximo e quando  $\nu = \nu_{LO}$ , a um valor muito próximo a zero [16].

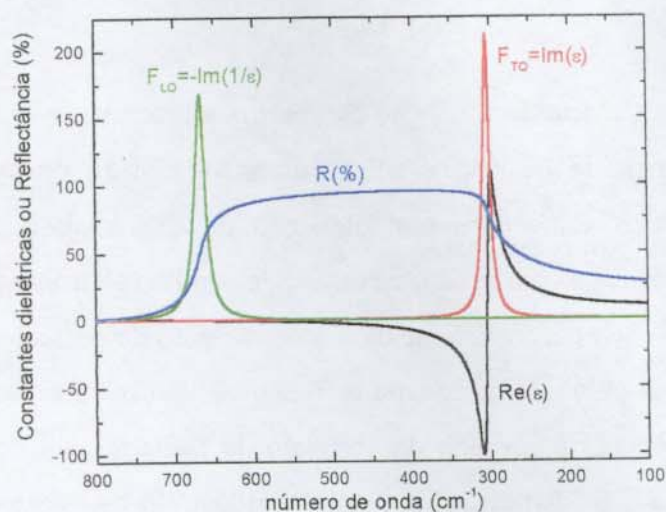


Figura 1.1.2: Funções LO e TO, constante dielétrica real  $\text{Re}(\tilde{\epsilon})$  e reflexão especular à incidência normal de um monocristal de LiF. Todos esses espectros foram calculados a partir dos parâmetros de Lorentz determinados por Humlicek na referência [39].

Uma decorrência da relação de dispersão da constante dielétrica em conjunto com a relação entre refletância e constante dielétrica complexa de um meio material de espessura semi-infinita (ver seção 1.2) é a observação de uma banda de reflexão *quasi* total na região do infravermelho para sólidos iônicos. Este fenômeno foi descrito pela primeira vez há mais de um século por Rubens e Nichols e hoje é conhecido pelo nome de banda *Reststrahlen*, que, em alemão, significa raio residual. Sabe-se que essa banda ocorre em frequências intermediárias àquelas dos modos TO e LO, ou seja, aproximadamente entre o pólo e o zero da parte real da constante dielétrica.

A figura 1.1.2 também ilustra a banda *Reststrahlen* à incidência normal e a  $F_{LO}$  para o monocristal de LiF.

## 1.2- As constantes ópticas e o fenômeno de reflexão da radiação eletromagnética:

O fenômeno de reflexão da radiação eletromagnética na região do infravermelho pode ser estudado de um ponto de vista macroscópico através de leis e modelos elaborados dentro do âmbito da teoria da Óptica, como a Lei de Snell e as equações de Fresnel [13] [14] [17] [40] [41].

O índice de refração complexo  $\tilde{n}=n+ik$ , onde  $n$  é o índice de refração e  $k$  é o índice de absorção, é o parâmetro intrínseco do material que dita suas propriedades ópticas. Juntos,  $n$  e  $k$  são chamados de constantes ópticas. O índice de refração (parte real) descreve somente a mudança de fase da luz causada por sua passagem do vácuo a um meio material e o índice de absorção (parte imaginária) descreve somente a atenuação da onda, i. e. a sua extinção. É importante ressaltar que  $\tilde{n}$  é uma função do número de onda, o que confere um certa impropriedade à utilização do termo “constante”.

O índice de refração complexo  $\tilde{n}$  relaciona-se com a constante dielétrica complexa ( $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) através da fórmula de Maxwell [40]:

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}\mu} \quad (1.2.1)$$

sendo  $\mu$  a permeabilidade magnética do material. Para o caso de substâncias não magnéticas  $\mu=1$ , fazendo com que a fórmula de Maxwell se reduza a  $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$ . Assim, têm-se as seguintes expressões para  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  [40]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1.2.2)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (1.2.3)$$

O índice de absorção  $k$  ( $\text{Im}(\tilde{n})=k$ ) relaciona-se à absortividade na base 10,  $\alpha$ , pela expressão:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{2,303\lambda_0} \quad (1.2.4),$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no vácuo. Convém ressaltar que a absortividade está relacionada com a Absorbância ( $-\log(\text{Transmitância})$ ) pela expressão  $A=\alpha l$ , onde  $l$  é a espessura da amostra.

As constantes ópticas determinam a amplitude, a polarização e a fase da luz refletida e transmitida na interface de dois materiais diferentes através das equações de Fresnel. Teoricamente, essas equações requerem, para sua dedução, que a interface seja plana e que  $n$  e  $k$  variem abruptamente através da normal da interface [40]. Tal interface ideal, onde as condições de fronteira possam ser exatamente aplicadas às equações eletromagnéticas de Maxwell, é uma abstração que pode ser aproximada, mas nunca alcançada em experimentos. Tal consideração, entretanto, será feita no presente trabalho.



Na figura 1.2.1 são apresentados os parâmetros envolvidos nas equações de Fresnel. Estas são escritas em função dos índices de refração dos dois meios ( $n_1$  e  $n_2$ ) e dos ângulos de incidência ( $\theta_i$ ) e de refração ( $\theta_r$ ) [13]. Existem quatro relações de Fresnel para uma única interface: uma para cada polarização para ambas as ondas refletida e transmitida. Há várias notações usadas para denotar a polarização da luz. De acordo com a notação elipsométrica de Muller, os subscritos p e s referem-se às polarizações paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente (figura 1.2.1).

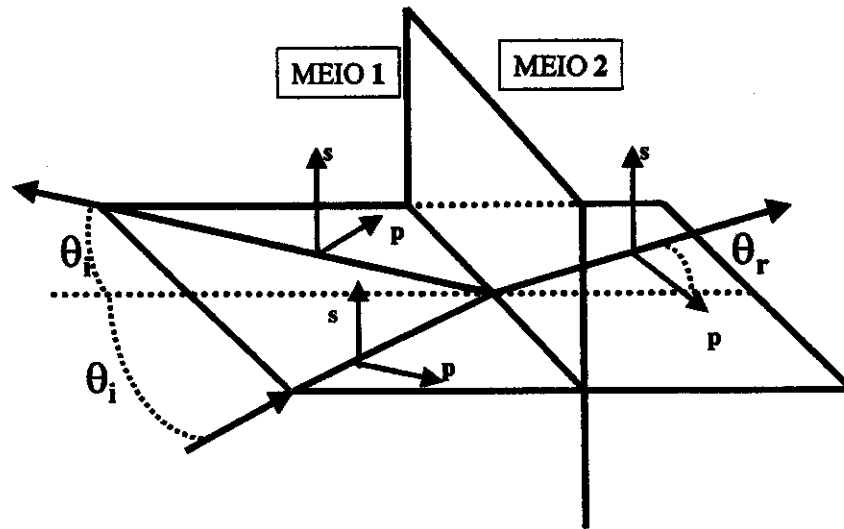


Figura 1.2.1: Os efeitos da descontinuidade do meio de propagação na radiação eletromagnética. s e p representam os estados de polarização da radiação e  $\theta_i$  e  $\theta_r$  representam os ângulos de incidência e de refração, respectivamente.

A reflectividade complexa  $\tilde{r}$  é definida como sendo a razão entre a amplitude do campo elétrico refletido e a do incidente para cada número de onda. Já a reflectância R é a razão entre os fluxos de energia nos feixes refletido e incidente e é a grandeza que se pode obter experimentalmente em função do número de onda. Essas duas grandezas guardam entre si a seguinte relação [40]:

$$R = \tilde{r}\tilde{r}^* \quad (1.2.5)$$

onde o sobrescrito  $\sim$  representa uma grandeza complexa e  $\tilde{r}^*$  representa o complexo conjugado da reflectividade complexa.

As equações de Fresnel para as reflectividades são as seguintes [40]:

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos\theta_i - \tilde{n}_1 \cos\theta_r}{\tilde{n}_2 \cos\theta_i + \tilde{n}_1 \cos\theta_r} \quad (1.2.6)$$

$$\tilde{r}_s = -\frac{\tilde{n}_1 \cos\theta_i - \tilde{n}_2 \cos\theta_r}{\tilde{n}_1 \cos\theta_i + \tilde{n}_2 \cos\theta_r} \quad (1.2.7)$$

onde os subscritos 1 e 2 se referem aos meios de incidência e de refração respectivamente.

A radiação eletromagnética sofre mudança de fase quando reflete numa interface; a reflectividade complexa em função dessa mudança de fase é dada por [42]:

$$\tilde{r} = \sqrt{R} \exp(i\delta) \quad (1.2.8)$$

onde  $\delta$  é o ângulo de fase.

À **incidência normal**, a reflectância  $R$ , que nessa condição é independente da polarização, é dada pela seguinte equação, considerando-se que o meio de incidência seja o ar, cujo índice de refração pode ser considerado igual a 1 [42]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1.2.9)$$

Tal equação é independente da polarização da luz. Usando-se as equações 1.2.6 ou 1.2.7 e 1.2.8, pode-se deduzir equações separadas para os índices de refração e de absorção, num dado comprimento de onda  $\lambda$  e à incidência normal ( $\theta_i=0^\circ$ ):

$$n = \frac{1-R}{1-2\sqrt{R} \cos \delta + R} \quad (1.2.10)$$

$$k = \frac{2\sqrt{R} \sin \delta}{1-2\sqrt{R} \cos \delta + R} \quad (1.2.11)$$

Estas equações são válidas para reflexão de superfícies planas em amostras de espessura semi-infinita. Uma amostra de espessura semi-infinita é aquela que permite a análise da reflectância especular apenas da sua primeira superfície, sem a interferência de reflexão ocorrendo na sub-superfície (em geral, alguns milímetros).

### 1.3- Determinação das constantes ópticas a partir de medidas experimentais: a análise de Kramers-Krönig:

Através da observação das equações 1.2.10 e 1.2.11, pode-se ver com clareza que a obtenção das constantes ópticas  $n$  e  $k$ , através de medidas de reflectância ( $R$ ), só é possível

com a recuperação do ângulo de fase  $\delta$  - a parte imaginária do logaritmo da reflectividade complexa. A recuperação do ângulo de fase pode ser concretizada via uma expressão matemática chamada de relação de dispersão, que é uma fórmula integral relacionando um processo dispersivo a um processo de absorção, freqüentemente chamada na literatura de relação de Kramers-Krönig. Tal nomenclatura deve-se aos trabalhos pioneiros de H. A. Kramers e R. de L. Krönig, que obtiveram relações de dispersão para a constante dielétrica e para o índice de refração, cuja aplicação original era na dispersão de raios-X e baseia-se no princípio da Causalidade.

Sob a ação de um estímulo externo, um sistema responde com seu modo característico. A relação entre a resposta e o estímulo é dada por uma função de resposta. Na condição de causalidade (a função de resposta não pode começar antes da função de estímulo), o teorema de Cauchy é aplicado à função de resposta,  $G(\omega)$ , gerando a transformada de Hilbert, a partir da qual podem-se derivar as equações [41]:

$$\text{Re}[G(\omega)] = \text{Re}[G(\infty)] + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Im}[G(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.3.1)$$

$$\text{Im}[G(\omega)] = \frac{-2\omega}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}[G(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.3.2)$$

onde Re e Im indicam as partes real e imaginária, respectivamente,  $\omega$  é uma freqüência angular e p representa o valor principal de Cauchy, ou seja, a integral é calculada excluindo-se o ponto de divergência.

Essas equações indicam que as partes real e imaginária de uma função de resposta não são independentes quando a função é causal. Foi provado que a polarizabilidade, a função dielétrica complexa, o índice de refração complexo, a reflectividade complexa, etc são todos causais [41]. Como resultado, quando um de seus componentes (a parte real ou imaginária) é conhecido, o outro pode ser calculado. É importante notar que na análise de Kramers-Krönig (KKA) a partir da parte imaginária ( $\text{Im}[G(\omega)]$ ) para a parte real ( $\text{Re}[G(\omega)]$ ) é necessário o conhecimento de  $\text{Re}[G(\infty)]$  (por exemplo,  $n_{\infty}$  para o índice de refração complexo).

Existem duas modalidades da análise de Kramers-Krönig que são de particular interesse para a região do infravermelho:

(i) A análise de Kramers-Krönig da Reflectância: este tipo de KKA é obtida aplicando-se a equação 1.3.2 à equação 1.2.8 na sua forma logarítmica (equação 1.3.3) [42]:

$$\ln \tilde{r} = \ln \sqrt{R} + i\delta \quad (1.3.3)$$

$$\delta(\nu') = -\frac{\nu'}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\nu)}{\nu^2 - \nu'^2} d\nu \quad (1.3.4)$$

De posse do valor do ângulo de fase, pode-se calcular as constantes ópticas através das equações 1.2.10 e 1.2.11. É importante ressaltar que este tipo de KKA pode ser aplicado somente a sólidos de espessura semi-infinita, isto é, uma amostra suficientemente espessa para que se observe somente a reflexão da primeira interface ar/amostra.

(ii) A análise de Kramers-Krönig da Transmitância [45]: de maneira análoga, a KKA pode ser aplicada ao espectro de absorção de um filme auto-sustentado ou de um filme suportado em substrato transparente ao IV da maneira descrita a seguir. Tendo-se em mãos a espessura do filme, o espectro de transmissão é convertido em espectro de  $k$  através da relação

$$k = \frac{A}{4\pi\tilde{\nu}d} \quad (1.3.5),$$

onde  $A$  é a absorbância,  $\tilde{\nu}$  é o número de onda e  $d$  é a espessura do filme. A partir do espectro de  $k$ , pode-se obter o espectro de  $n$ , de acordo com a seguinte equação, deduzida através da aplicação da equação 1.3.1 ao índice de refração complexo:

$$n(\nu') = n_{\infty} + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\nu k(\nu')}{(\nu^2 - \nu'^2)} d\nu \quad (1.3.6)$$

onde  $n_{\infty}$  pode ser tomado como o valor do índice de refração na região do visível.

Existem várias maneiras de se executar a KKA matematicamente. A maneira mais corrente é a chamada KKA subtrativa, discutida posteriormente. As sub-rotinas da transformada de Kramers-Krönig subtrativa utilizadas no cálculo das constantes ópticas dos materiais apresentados nesse trabalho foram desenvolvidos em nosso laboratório em ambiente MatLab® com base nos trabalhos bem sucedidos de vários pesquisadores.

#### 1.4 - O fenômeno da reflexão-absorção e o Efeito de Berreman

A aplicação da espectroscopia no infravermelho ao estudo de superfícies metálicas fez com que uma nova técnica de obtenção de espectros fosse desenvolvida: a da reflexão-absorção. Trata-se da obtenção de espectros de reflexão especular de filmes finos ou

monocamadas moleculares adsorvidas em superfícies metálicas utilizando como referência ("background") o espectro do metal na ausência do adsorbato (ou filme) [15]. Apesar desta técnica já haver sido utilizada anteriormente [16],[46], um trabalho publicado por R. G. Greenler em 1966 [15] é tido como a grande impulsão para o seu desenvolvimento. Tendo como base a teoria da Óptica, Greenler fez uma investigação cuidadosa a respeito (i) das influências das constantes ópticas do adsorbato e do metal, (ii) o efeito da espessura do adsorbato, (iii) do efeito do ângulo de incidência e (iv) do efeito da polarização da luz nos espectros obtidos através desta nova técnica. A partir de seu trabalho, iniciou-se uma grande difusão da técnica, que hoje em dia é considerada obrigatória em laboratórios que investigam fenômenos da superfície metálica, filmes finos e monocamadas orgânicas (filmes de Langmuir-Blodgett ou monocamadas automontadas) [47],[48].

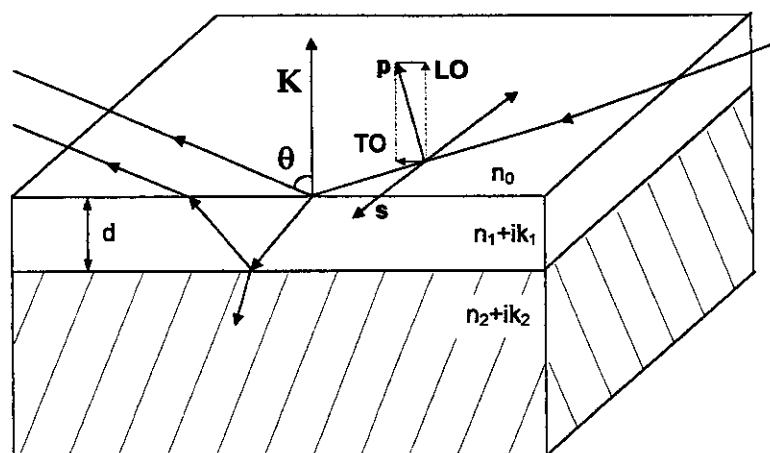


Figura 1.4.1: Parâmetros envolvidos na medida de reflexão externa de um sistema constituído por um filme sobre um substrato de espessura semi-infinita. A onda incidente é descrita por um número de onda no vácuo, pelo ângulo de incidência  $\theta$ , que é definido em relação à normal à superfície e pelo estado de polarização da luz. A polarização  $s$  tem o vetor elétrico transversal ao plano de incidência enquanto que a polarização  $p$  o tem no próprio plano de incidência. Os parâmetros que descrevem o material são as suas constantes ópticas  $n$  e  $k$  (ver texto) e a espessura do filme. A amplitude de reflexão para o sistema de um filme suportado pode ser descrita em função dos coeficientes de reflexão de Fresnel para cada uma das fases desse sistema de três camadas.

Para apresentar atividade num experimento deste tipo, o modo vibracional deve ter um componente do seu momento de dipolo alinhado perpendicularmente à superfície

metálica [15]. A regra de seleção que dá conta dos efeitos de orientação dos dipolos foi explicada por Pearce e Sheppard [51] usando um modelo de imagem do dipolo: quando um dipolo oscilante é perpendicular à superfície, ele induz um dipolo-imagem na nuvem eletrônica da superfície metálica, o que confere um incremento ao dipolo oscilante. Por outro lado, quando o dipolo oscilante é paralelo à superfície, ele é cancelado por sua imagem na superfície metálica por estarem fora de fase. Além da orientação do dipolo oscilante, as particularidades de cada estado de polarização da radiação incidente também influem no espectro obtido por reflexão-absorção [15]. Quando a luz é refletida da superfície de um metal, o vetor elétrico da radiação incidente sofre uma mudança de fase que depende do ângulo de incidência e do estado de polarização. A mudança de fase para luz s-polarizada não é uma função fortemente dependente do ângulo de incidência, permanecendo próxima de  $180^\circ$  para todos eles. Por outro lado, para luz p-polarizada, a mudança de fase é fortemente dependente do ângulo de incidência e varia de aproximadamente  $180^\circ$  (à incidência normal) à  $0^\circ$  (à incidência rasante). As conseqüências desse efeito na amplitude dos vetores elétricos na superfície metálica são melhor ilustradas na figura 1.2. Devido ao fato da mudança de fase na reflexão do componente perpendicular (polarização s) ser de aproximadamente  $180^\circ$  para todos os ângulos de incidência, os vetores elétricos incidente e refletido somam praticamente zero na superfície. Para polarização p, a soma vetorial entre os vetores elétricos incidente e refletido resulta num campo elétrico na superfície. Uma vez que a intensidade é o quadrado da amplitude do campo elétrico, a ângulos rasantes, há uma grande intensificação do campo elétrico na superfície. A partir dessa descrição e do fato de que a intensidade de absorção é dependente da magnitude do campo elétrico nas proximidades do dipolo oscilante, fica claro que somente o componente paralelo (luz p) da radiação incidente pode ser apreciavelmente absorvido por um filme adsorvido. Outra decorrência desses fatos é que absorções máximas ocorrerão a ângulos de incidência próximos ao rasante. Desta maneira, o uso de luz p-polarizada e ângulos de incidência rasantes possibilitam a obtenção de espectros de filmes extremamente finos e faz da reflexão-absorção uma técnica bastante interessante para o estudo de superfícies. Essas "regras de seleção", entretanto, deixam de existir conforme a espessura do filme aumenta e, conseqüentemente, a influência do substrato metálico diminui.

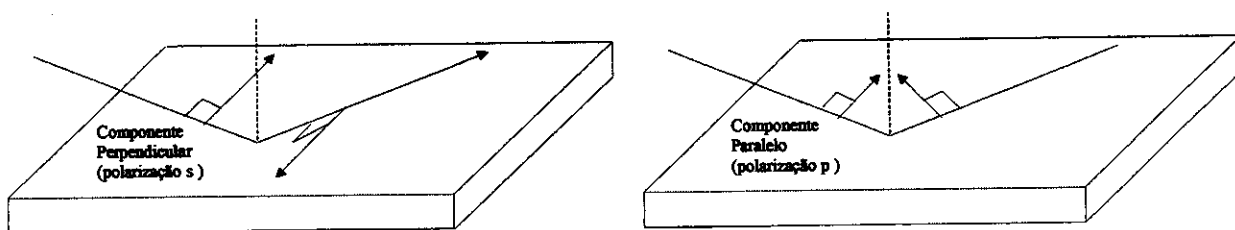


Figura 1.4.2: "Regras de seleção" para uma superfície metálica.

No caso de um experimento de reflexão-absorção onde o filme em questão é um material contendo ligações altamente polares, se a luz é p-polarizada e o ângulo de incidência é oblíquo, além dos modos TO, os modos LO também podem ser detectados (ver fig. 1.4.1) [16]. Na verdade, se o filme for ultrafino, somente o modo LO é detectado, o que não deixa de ser uma decorrência das regras de seleção da superfície metálica. Para entender esse processo basta fazer uma analogia entre um modo LO e um oscilador tendo um componente do seu momento de dipolo alinhado perpendicularmente à superfície metálica. Esse processo foi tanto descrito quanto testado experimentalmente por D. W. Berreman, de acordo com trabalho publicado em 1963 [16], e, por isso, é conhecido como Efeito de Berreman. Era a primeira vez que um modo LO era detectado experimentalmente através de espectroscopia no infravermelho. Berreman trabalhou tanto com experimentos de transmissão quanto de reflexão-absorção, ambos com incidência oblíqua e polarização p. Como nos exemplos apresentados nesta Introdução, o material investigado era o LiF.

Uma maneira de se entender os espectros obtidos por essas técnicas alternativas se dá através da aplicação da Teoria da Óptica [41] à espectroscopia no IV. Através das conhecidas equações de Fresnel, é possível simular espectros de acordo com os parâmetros da técnica utilizada. Contudo, a viabilização dessas simulações está atrelada ao conhecimento das constantes ópticas, ou seja, do índice de refração complexo dos materiais em estudo e, no caso da reflexão-absorção, dos substratos utilizados.

A figura 1.4.1 resume um experimento de reflexão-absorção. A amostra pode ser considerada como um meio estratificado com duas camadas (o filme e o metal) e o meio de incidência é o ar. As propriedades ópticas de meios estratificados podem ser descritas através do Método da matriz de Abèles [52],[53]. Aplicado-se esse método à um sistema

como o apresentado na figura 1.4.1, tem-se que a amplitude da reflexão geral  $\tilde{r}_{012}$  pode ser escrita como uma função de coeficientes de reflexão de Fresnel através da seguinte equação [54]:

$$\tilde{r}_{012} = \frac{\tilde{r}_{01} + \tilde{r}_{12} e^{2i\delta\zeta_1}}{1 + \tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} e^{2i\delta\zeta_1}} \quad (\text{Eq. 1.4.1})$$

onde  $\delta=2\pi\tilde{\nu}d$  é a espessura "reduzida" do filme . O fator de fase  $e^{2i\delta\zeta}$  se refere à defasagem e a atenuação do feixe após atravessar o filme. Os coeficientes de reflexão de Fresnel para cada interface  $\tilde{r}_{01}$  e  $\tilde{r}_{12}$  são definidos como:

$$\tilde{r}_{01} = \frac{\zeta_0 - \zeta_1}{\zeta_0 + \zeta_1} \quad (\text{Eq. 1.4.2})$$

$$e \quad \tilde{r}_{12} = \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{\zeta_1 + \zeta_2} \quad (\text{Eq. 1.4.3}).$$

Embora sem significado físico, o parâmetro  $\zeta$  é definido por conveniência , à luz da lei de refração de Snell, como:

$$\zeta_j = \tilde{n}_j \cos\theta_j = \sqrt{\tilde{n}_j^2 - n_1 \sin^2 \theta_0} \quad (\text{Eq. 1.4.4}), \text{ para polarização s}$$

$$\zeta_j = \frac{\tilde{n}_j \cos\theta_j}{\tilde{n}_j^2} = \frac{\sqrt{\tilde{n}_j^2 - n_1 \sin^2 \theta_0}}{\tilde{n}_j^2} \quad (\text{Eq. 1.4.5}), \text{ para polarização p}$$

onde  $\theta_j$  é o ângulo de incidência para a fase 0 e o ângulo de refração para as fases 1 e 2 e  $j$  é o índice das fases. A reflectância  $R$  do sistema é dada por  $|\tilde{r}_{012}|^2$ .

Para exemplificar o Efeito de Berreman, simulamos os espectros apresentados na figura 1.4.3 através da equação 1.4.1. A figura (a) mostra a simulação de um espectro de uma amostra de 25 nm de LiF obtido através do modo transmissão com incidência normal da radiação enquanto que a figura (b) mostra a simulação de um espectro de reflexão-absorção de uma amostra constituída por um filme de 25 nm de LiF depositado em alumínio usando luz p-polarizada e incidência de 70°. Em (a) somente o modo TO é detectado enquanto que em (b) somente o modo LO é detectado. Tais observações são decorrentes da transversalidade da radiação eletromagnética, que, à incidência normal, só pode interagir com os fônons TO. Contudo, à incidência oblíqua, o componente p da radiação eletromagnética tem um componente que pode interagir com os fônons LO, o que caracteriza o Efeito de Berreman.



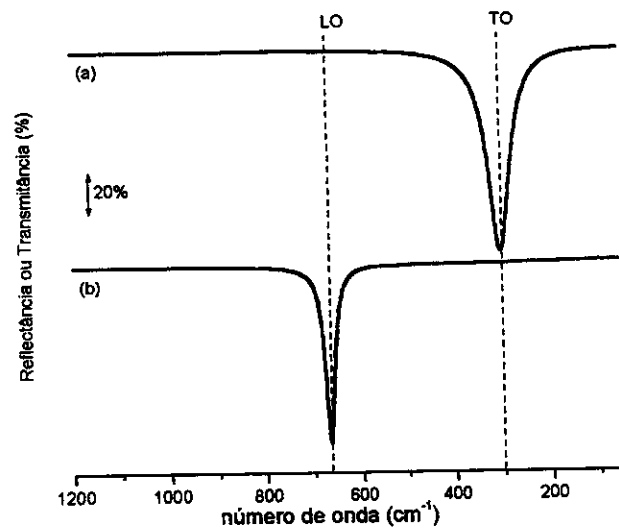


Figura 1.4.3: O Efeito de Berreman. (a) simulação de um espectro de uma amostra de 25 nm de LiF obtido através do modo transmissão com incidência normal da radiação e (b) mostra a simulação de um espectro de reflexão-absorção de uma amostra constituída por um filme de 25 nm de LiF depositado em alumínio usando luz p-polarizada e incidência de 70°. Ambos os espectros foram calculados a partir dos parâmetros de Lorentz determinados por Humlicek na referência [39].

## Capítulo 2

### OBJETIVOS

Neste trabalho, objetiva-se explorar as potencialidades da espectroscopia no infravermelho para investigar aspectos estruturais de materiais sólidos através da análise não somente dos modos ópticos transversais (TO), mas também dos longitudinais (LO). Estes últimos não podem ser detectados através dos convencionais experimentos de transmissão à incidência normal devido ao caráter transversal da radiação eletromagnética. Na presente investigação, eles foram acessados de duas maneiras: (i) diretamente através de experimentos de reflexão-absorção à incidência oblíqua (neste caso, o componente de polarização p da radiação eletromagnética passa a ter um componente longitudinal capaz de excitar os modos LO, sendo esse fenômeno conhecido como Efeito de Berreman) e (ii) indiretamente através da função dielétrica dos materiais, que foi obtida a partir de constantes ópticas determinadas pela análise de Kramers-Krönig de medidas de reflexão especular ou de transmissão. Estas duas abordagens estão conectadas entre si uma vez que para se interpretar os espectros de reflexão especular e de reflexão-absorção são necessárias simulações espectrais a partir das constantes ópticas de padrões. Para realizar esses cálculos, foram construídas ferramentas computacionais para a transformada de Kramers-Krönig e simulações espectrais baseadas na Teoria da Óptica. O presente estudo focalizou sólidos contendo ligações de alta polaridade, como a Si-O e a Ti-O, que são as que dão margem a observação de desdobramentos LO-TO apreciáveis. Dois tipos de configuração de amostras foram investigadas: sólidos maciços e filmes finos suportados.

No capítulo 5, objetivou-se estudar a influência do ângulo de incidência e da polarização da radiação na reflexão especular da sílica vítrea com o intuito de se verificar a ocorrência do Efeito de Berreman em sólidos maciços. Um segundo objetivo deste trabalho foi o de verificar, por este método alternativo, se o desdobramento do estiramento assimétrico da ligação Si-O em grupos Si-O-Si era um artefato óptico ou se de fato ocorria.

No capítulo 6, o alvo passou a ser filmes finos de  $\text{TiO}_2$  suportados em substratos metálicos. O objetivo era o de explorar o Efeito de Berreman na caracterização de fases destes materiais. Investigou-se também a possibilidade de se aplicar a técnica a filmes depositados em óxidos de índio e estanho (ITO), um óxido condutor muito utilizado em investigações eletroquímicas.

Finalmente, nos capítulos 7, foram analisadas as funções dielétricas de filmes finos de polímeros de silício depositados a plasma. O propósito desta análise era o de investigar o desdobramento LO-TO para modos relacionados às ligações Si-O e Si-C em diferentes ambientes químicos e suas implicações nos espectros de reflexão-absorção. Para isto, foi necessária uma extensiva caracterização estrutural dos filmes através de comparações com dados disponíveis na literatura.

## Capítulo 3

### FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS

Várias ferramentas em ambiente MatLab® foram construídas e utilizadas na análise dos espectros obtidos experimentalmente, tanto pela técnica de reflectância especular quanto de reflexão-absorção. As ferramentas são divididas em dois grupos principais e os textos correspondentes estão apresentados no apêndice 2.

#### **3.1 - Ferramentas utilizadas para a obtenção de constantes ópticas e funções dielétricas:**

O objetivo desse grupo de ferramentas é determinar a partir de medidas experimentais, as constantes ópticas, ou seja, o índice de refração complexo, das amostras. Tais constantes ópticas podem ser utilizadas para simular espectros experimentais de reflexão ou para gerar funções dielétricas através da fórmula de Maxwell (seção 1.2).

##### **3.1.1 - KK: Análise de Kramers-Krönig da reflectividade complexa [12]-[14], [41], [42], [55], [56]**

Este tipo de análise pressupõe que o dado de entrada seja um espectro de reflectância especular de uma amostra de espessura semi-infinita obtido com incidência de radiação em um ângulo o mais próximo possível ao normal. Nesse caso, a radiação não é polarizada.

Conforme discutido no item 1.2, a reflectividade pode ser representada pela equação 1.2.8. Após a obtenção da forma logarítmica dessa equação, obtém-se a relação de

K-K para a reflectividade complexa, aplicando-se a transformada de Hilbert (equação 1.3.2) da parte real ( $\ln\sqrt{R}$ ) à parte imaginária  $\delta$ , obtendo-se a equação 1.3.4. A presente ferramenta baseia-se na forma subtrativa da relação de K-K [57]:

$$\delta(\tilde{\nu}') = -\frac{\tilde{\nu}'}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\tilde{\nu}) - \ln R(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu} \quad (2.1.1.1)$$

Uma vez que  $R(\nu)$  é medido entre um limite inferior  $\nu_L$  e um limite superior  $\nu_H$ , a expressão do ângulo de fase pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\delta(\tilde{\nu}') = \delta_L(\tilde{\nu}') + \delta_M(\tilde{\nu}') + \delta_S(\tilde{\nu}') \quad (2.1.1.2)$$

onde:

$$\delta_M(\tilde{\nu}') = -\frac{\tilde{\nu}'}{\pi} \int_{\nu_L}^{\nu_H} \frac{\ln R(\tilde{\nu}) - \ln R(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu} \quad (2.1.1.3)$$

$$\delta_L(\tilde{\nu}') = -\frac{\tilde{\nu}'}{\pi} \int_0^{\nu_L} \frac{\ln R(\tilde{\nu}) - \ln R(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu} \quad (2.1.1.4)$$

$$\delta_H(\tilde{\nu}') = -\frac{\tilde{\nu}'}{\pi} \int_{\nu_H}^{\infty} \frac{\ln R(\tilde{\nu}) - \ln R(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu} \quad (2.1.1.5)$$

Para se obter os valores de  $\delta_L$  e  $\delta_H$  quando uma extrapolação mais sofisticada não é necessária, a consideração que se faz é que  $R$  é constante e igual a  $R_L$  quando  $\nu < \nu_L$ , e que  $R$  é constante e igual a  $R_H$  quando  $\nu > \nu_H$ , obtendo-se as seguintes equações:

$$\delta_L(\tilde{\nu}') = -\frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{R(\tilde{\nu}_L)}{R(\tilde{\nu}')}\right) \left( \ln|\tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}'| - \ln|\tilde{\nu}_L + \tilde{\nu}'| \right) \quad (2.1.1.9)$$

$$\delta_H(\tilde{\nu}') = -\frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{R(\tilde{\nu}_H)}{R(\tilde{\nu}')}\right) \left( \ln|\tilde{\nu}_H + \tilde{\nu}'| - \ln|\tilde{\nu}_H - \tilde{\nu}'| \right) \quad (2.1.1.10)$$

Neste ponto, a reflectividade complexa está completamente expressa. Uma vez que somente a reflexão externa com ângulo de incidência próximo ao normal é considerada neste trabalho, o índice de refração complexo da amostra é obtido através das equações 1.2.10 e 1.2.11.

### 3.1.2 - K-Ks: Análise de Kramers-Krönig da reflectividade complexa para radiação s-polarizada

Esta ferramenta executa a análise de Kramers-Krönig (KKA) a partir de medidas de reflectância especular obtidas com luz s-polarizada de acordo com o trabalho de Hopfe e seus colaboradores [56]. A espessura da amostra deve ser semi-infinita, ou seja, só há detecção da reflexão da primeira interface ar/amostra. Primeiramente, a obtenção do ângulo de mudança de fase é executada através da KKA tradicional, similar à discutida na seção anterior. Esse valor é então corrigido através da adição de um fator de correção que depende [56]: (i) das constantes dielétricas estática e de alta frequência da amostra, (ii) das constantes dielétricas estática e de alta frequência do meio de incidência, (iii) da polarização da luz, (iv) do ângulo de incidência

Hopfe e seus colaboradores [56] apresentaram uma tabela que resume os diferentes casos e a devida correção. A dedução desses fatores de correção está bem descrita no trabalho de Yamamoto e seus colaboradores [58].

A construção de um programa genérico seria algo relativamente complicado devido ao grande número de casos possíveis. No nosso caso, como aplicamos essa subrotina somente à sílica vítrea, embutimos no mesmo o fator de correção referente à interface ar/sílica vítrea, cujas constantes dielétricas estática e de alta frequência são 3,78 e 2,13, respectivamente [56]. Uma coincidência importante que facilitou a construção do programa é que, nesse caso, o fator de correção do ângulo de fase é independente do ângulo de incidência. Assim, os dados de entrada do programa são: (i) o espectro de reflectância com luz s-polarizada e (ii) o ângulo de incidência.

Após a KKA tradicional, obtem-se o ângulo de fase não corrigido ( $\delta_s^{KK}$ ). O ângulo de fase corrigido é obtido através da equação abaixo:

$$\delta_s = \delta_s^{KK} + \delta_s^{corr} \quad (2.1.2.1)$$

onde  $\delta_s^{corr}$  é o valor da correção de acordo com a tabela de Hopfe e colaboradores [56]. De posse do ângulo de fase corrigido e dos valores de reflectância obtidos experimentalmente com luz polarizada ( $R_s$ ), determina-se a reflectividade complexa:

$$\tilde{r}_s = \sqrt{R_s} e^{i\delta_s} \quad (2.1.2.2)$$

A partir desse parâmetro, obtem-se o índice de refração complexo através da equação abaixo [56]:

$$\tilde{n}^2 = \sin^2 \theta + \cos^2 \theta \left( \frac{1 - \tilde{r}_s}{1 + \tilde{r}_s} \right)^2 \quad (2.1.2.3)$$

onde  $r_s$  é a reflectividade complexa de Fresnel, que é dependente do ângulo de mudança de fase. O resultado de saída do programa é uma matriz de três colunas que contém: (i) os números de onda, (ii) os respectivos valores do índice de refração, (iii) os respectivos valores do índice de absorção.

### 3.1.3 - KKAbs: Análise de Kramers-Krönig do índice de absorção (esse programa fornece o espectro do índice de refração a partir do espectro do índice de absorção)

O dado de entrada para esta ferramenta é espectro do índice de absorção da amostra, que é obtido a partir de um espectro de transmitância convencional de um filme da amostra depositado em placa de KBr, por exemplo, através da equação 1.3.5. A análise de Kramers-Krönig do índice de absorção ( $k$ ) gera o índice de refração ( $n$ ), através da equação 1.3.6 [45]. Não foram utilizadas rotinas para corrigir os espectros devido à faixa espectral finita. Isso se deve ao fato de que a linha base de um espectro de absorção deve ser muito próxima a zero.

## 3.2 - Ferramentas utilizadas para a simulação de espectros:

### 3.2.1 - IRRASAI: Simulação de espectros de reflexão-absorção de filmes finos depositados em alumínio

Esta ferramenta simula espectros de reflexão-absorção de filmes depositados em substratos de alumínio. As equações envolvidas nesse programa são as equações de Fresnel para um sistema trifásico, resumidas na equação 1.4.1 [54]. Os dados de entrada do programa são: (i) ângulo de incidência, (ii) polarização da luz, (iii) espessura do filme e (iv) constantes ópticas do filme.

As últimas podem ser obtidas através de dados da literatura ou através de medidas de reflectância especular via ferramentas do item 3.2.1. O resultado do programa é uma

matriz com duas colunas que contém: (i) os números de onda e (ii) os respectivos valores de reflectância para o sistema.

As constantes ópticas do alumínio foram inseridas no programa através de uma regressão exponencial dos dados tabelados obtidos na referência [59]. A regressão foi necessária para que se compatibilizassem os números de onda tabelados e os números de onda correspondentes às constantes ópticas do filme.

### **3.2.2 - IRRASPt: Simulação de espectros de reflexão-absorção de filmes finos depositados em platina**

Esta ferramenta é análoga à IRRASAL, porém o substrato considerado é a platina . As constantes ópticas da platina foram inseridas no programa de maneira semelhante à do alumínio a partir de dados da referência [60].

### **3.2.3 - Rsp: Simulação de espectros de reflectância especular de amostras com espessura semi-infinita**

Os dados de entrada desta ferramenta são as supostas constantes ópticas do material constituinte da amostra (que são obtidas através da literatura ou dos programas do grupo 2.1), o ângulo de incidência e a polarização da luz. As equações matemáticas utilizadas são as equações de Fresnel considerando a reflectividade complexa (equações de 1.2.5 a 1.2.7) [40].



## Capítulo 4

### Parte experimental

Cada um dos capítulos subseqüentes trará um item referente à parte experimental, porém, existem informações gerais sobre a obtenção dos espectros no infravermelho que serão tratadas aqui. Todos os espectros apresentados nesta tese foram obtidos num espectrômetro interferométrico com transformada de Fourier de marca Bomem série MB-101 equipado com janelas de KBr. O detector utilizado foi o detector pirôelétrico de DTGS (sulfato de triglicina deuterado), cujo mecanismo de detecção baseia-se na mudança na polarização elétrica induzida por este material em função da temperatura.

Os experimentos de reflexão foram realizados com o auxílio de um acessório para reflectância especular externa de fabricação da Specac com ângulo de incidência variável de 10 a 80°. Os espectros de referência utilizados foram espectros dos substratos limpos e necessariamente os mesmos parâmetros utilizados na obtenção dos espectros das amostras. Isso vale para os espectros de reflexão e os de transmissão. No caso da amostra de sílica vítrea, utilizou-se o espectro de um espelho de alumínio como referência.

A polarização da radiação eletromagnética foi obtida através da inserção de um polarizador no caminho óptico do feixe. O acessório de reflexão já possui um porta-polarizador acoplado. O polarizador de radiação na região do infravermelho médio utilizado é de fabricação Graseby/Specac e constitui-se de faixas de alumínio de 120 nm de largura depositadas em KRS-5 (mistura eutética de brometo e iodeto de tálio).

Utilizou-se sempre uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , que gera espectros com pontos em intervalos de 1,929  $\text{cm}^{-1}$ . A faixa espectral foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . O número de varreduras variou de experimento a experimento e será especificado em cada um dos capítulos subseqüentes. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

## Capítulo 5

### Reflectância especular da Sílica Vítreo [34]

#### 5.1- Introdução

Além dos casos citados no capítulo 1, um outro caso em que existe uma certa dificuldade de se trabalhar com a técnica da pastilha de KBr é o dos materiais vítreos e cerâmicos. A dificuldade se relaciona tanto com sua maceração, que são bastante duros, quanto ao fato de absorverem intensamente no IV. Assim, a técnica da reflectância especular é mais apropriada e freqüentemente aplicada. Como a dispersão de  $n$  tem papel importante numa medida de reflexão, o espectro obtido é bastante diferente daquele obtido por transmissão, que, por sua vez, é ditado por  $k$ . Contudo, a aplicação da KKA ao espectro de reflectância de um vidro pode gerar o espectro de  $k$ , permitindo analogias com a técnica de transmissão tradicional. Além disso, podemos ter acesso às funções dielétricas do material e, com isso, analisar os modos LO e TO.

A espectroscopia no IV tem sido amplamente utilizada no estudo da estrutura de materiais vítreos como  $v\text{-SiO}_2$ ,  $v\text{-GeO}_2$  e  $v\text{-BeF}_2$ . Mais recentemente, além desses vidros típicos, outros tipos de materiais vítreos vêm sendo estudados por espectroscopia no IV, tais quais boratos [61], fluoretos [62], fosfatos [63] e óxidos de metais pesados [64]. Entretanto, a estrutura de vidros simples, como a  $v\text{-SiO}_2$ , que, apesar da sua não-cristalinidade, não é completamente desordenada, ainda não é consenso entre os pesquisadores. O seu entendimento, porém, tem sido um dos desafios das últimas décadas devido ao fato deste material ser um componente chave da tecnologia moderna e de ser um arquétipo de sistemas amorfos.

No presente trabalho, estudamos os espectros de reflectância da  $v\text{-SiO}_2$  em função de ângulo de incidência  $\theta$  e da polarização da luz e sua interpretação através dos desdobramentos LO-TO dos modos vibracionais [34]. O significado físico deste fenômeno é bem estabelecido para os materiais cristalinos, mas ainda é controverso para os amorfos. Mesmo assim, a ocorrência do desdobramento LO-TO em materiais desordenados, como os vidros parcialmente iônicos, já foi observada experimentalmente e teoricamente confirmada. Galeener *et al.* [65] foram os primeiros a observar tais desdobramentos em vidros tetraédricos e salientaram que eles são devidos a interações coulômbicas de longa distância. Introduzindo esta idéia ao método da equação de movimento ("equation-of-motion method"), Thorpe *et al.* [66] mostraram a existência de um desdobramento LO-TO numa rede de  $v\text{-SiO}_2$  contendo 1536 átomos. Usando equações dinâmicas para os modos vibracionais de um material vítreo do tipo  $\text{AX}_2$ , Payne *et al.* [25] mostraram que interações de Coulomb a longa distância podem gerar um campo elétrico efetivo que atua como uma força ordenadora que ultrapassa os efeitos da desordem do material vítreo produzindo modos LO e TO bem definidos.

Almeida *et al.* [28], [29] sugeriram que os argumentos de Berreman relacionados a filmes finos poderiam ser estendidos para o caso de amostras maciças, uma vez que puderam detectar modos LO da  $v\text{-SiO}_2$  através das técnicas de reflectância difusa e especular. No nosso trabalho, explorando as particularidades de cada estado de polarização da luz, pudemos elucidar alguns aspectos da espectroscopia no infravermelho da  $v\text{-SiO}_2$ .

## 5.2- Parte experimental

A  $v\text{-SiO}_2$  estudada era uma amostra comercial obtida a partir de quartzo de alta pureza por fusão numa chama de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  (Método de Verneuil). A concentração típica de grupos hidroxila é 150 ppm. Consistia de um cilindro polido com um diâmetro de 1,7 cm e espessura de 1,2 cm. Tal espessura era suficiente para que a amostra pudesse ser considerada semi-infinita. Espectros de reflectância especular foram obtidos nos seguintes ângulos de incidência: 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70° para ambas polarizações da radiação. Cada espectro foi o resultado da co-adição de 128 varreduras. Um espectro foi obtido a 10° sem a polarização da luz.

### 5.3- Resultados e Discussão:

Uma rápida inspeção nos espectros de reflexão da  $v\text{-SiO}_2$  (ver Figura 5.3.1) é suficiente para que se note as mudanças sofridas pelos espectros quando se variam a polarização da radiação e  $\theta$ . Com o objetivo de entender esses efeitos, as constantes ópticas do material foram determinadas através da KKA da reflectância especular. Procedimentos comuns [41], [42] usam espectros obtidos a incidência quase normal como dados de entrada do programa de KKA. Contudo, de acordo com alguns pesquisadores [56], [58], a qualidade da determinação das constantes ópticas pode ser melhorada se o dado de entrada é um espectro de reflectância obtido a  $\theta$ 's oblíquos e com luz polarizada. Tal procedimento requer somente um termo de correção nas integrais da KKA que depende da polarização, de  $\theta$ , das constantes dielétricas estática ( $\epsilon_0$ ) e de alta frequência ( $\epsilon_\infty$ ) do material. Tais termos de correção foram derivados considerando-se o caminho de integração para o qual as singularidades no eixo imaginário do plano complexo sejam evitadas. Hopfe *et al.* [56] publicaram uma tabela resumindo tais termos de correção. No caso específico da  $v\text{-SiO}_2$ , o termo de correção é independente do ângulo de incidência para espectros obtidos com polarização s. Por outro lado, o mesmo não acontece com aqueles obtidos com luz p, o que torna o processo mais complicado.

Neste trabalho, determinamos as constantes ópticas da  $v\text{-SiO}_2$  através de dois procedimentos distintos: (i) através da KKA da reflectância especular a  $10^\circ$  sem polarização da luz (a maneira convencional - ferramenta 3.1.1) e (ii) através da KKA da reflectância especular a  $20^\circ$  com luz s-polarizada (ferramenta 3.1.2). O procedimento (ii) foi escolhido tendo-se em vista que o erro aumenta com  $\theta$  no caso da luz s [56]. A diferença entre as constantes ópticas obtidas pelos dois métodos foi desprezível.

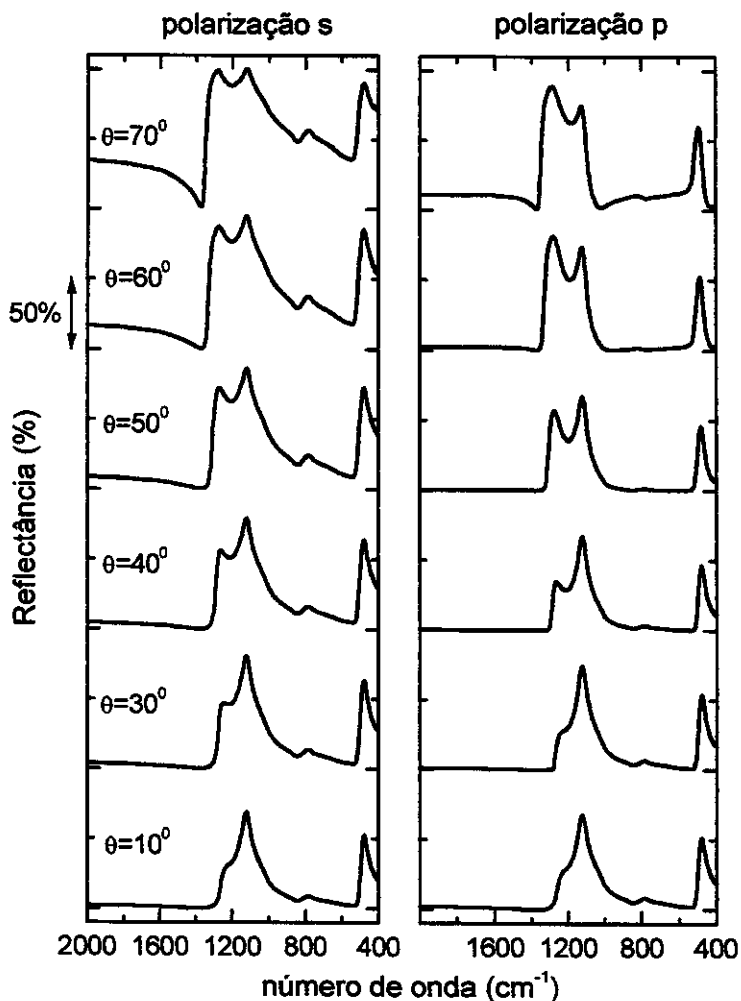


Figura 5.3.1: Espectros de reflectância especular da  $v\text{-SiO}_2$  obtidos com luz polarizada.

As constantes ópticas mostradas na figura 5.3.2.a foram usadas para calcular as  $F_{LO}$  e  $F_{TO}$ , apresentadas na figura 5.3.2.b. Cada uma das três bandas na função TO pode ser caracterizada em termos de um modo vibracional dos átomos de oxigênio (O) com relação aos pares de átomos de silício (Si) com os quais eles se ligam [27] (ver tabela 5.3.1): (i) a banda TO observada a  $451\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao “rocking” (R) do O através do eixo entre os dois Si, (ii) a banda TO centralizada a  $800\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico (SS) do O através de uma de uma linha bissectando o eixo formado pelos dois Si, (iii) a banda TO a  $1072\text{cm}^{-1}$  se deve ao estiramento antissimétrico (AS) no qual o O se move através de uma linha paralela ao eixo entre os dois Si.

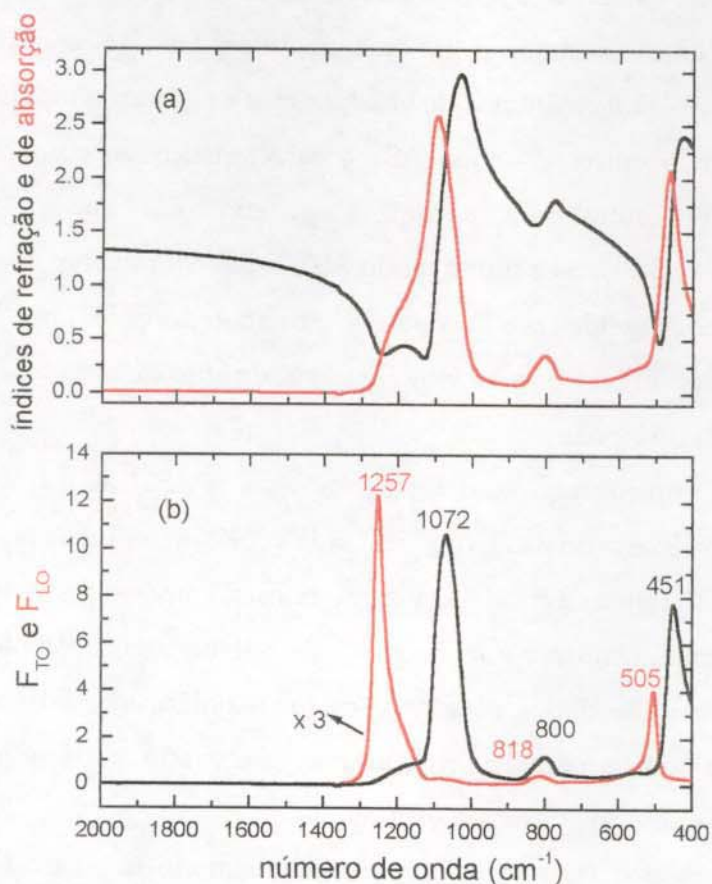
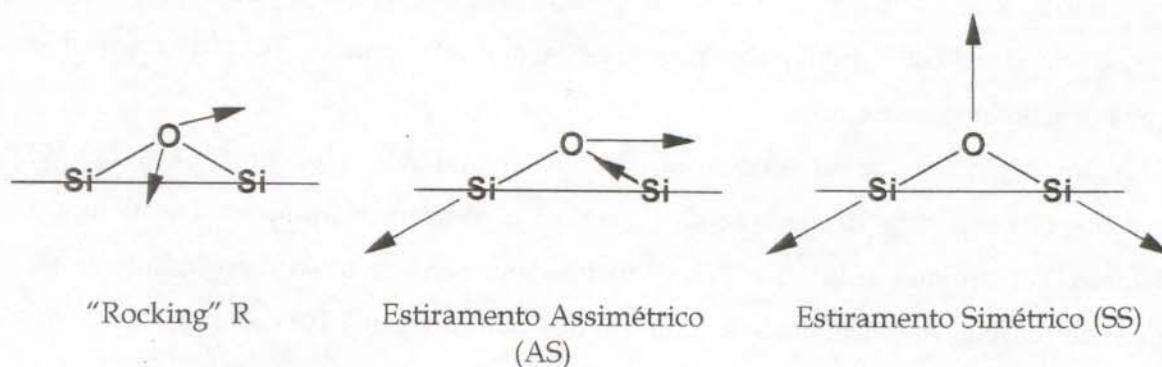


Figura 5.3.2: (a) Constantes ópticas da  $v\text{-SiO}_2$  determinadas por KKA de uma espectro de reflexão obtido com  $\theta=20^\circ$  e luz s-polarizada. (b)  $F_{\text{TO}}$  e  $F_{\text{LO}}$  calculadas a partir das constantes ópticas mostradas em (a)

Tabela 5.3.1: Modos vibracionais da sílica vítrea



Contudo, pode-se notar facilmente que há um ombro no sentido de números de onda mais altos nessa última banda TO. Tal ocorrência sugeriu a vários pesquisadores que

o movimento AS dá margem, na verdade, a dois modos vibracionais: (i) um modo AS1 no qual os átomos de O adjacentes executam o movimento AS em fase um com relação ao outro, e (ii) um modo AS2 no qual os átomos de O adjacentes executam o movimento AS  $180^\circ$  fora de fase um com o outro. O modo AS1 é característico do comportamento vibracional da banda TO centralizada a  $1072\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o ombro a aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$  relaciona-se com o modo AS2. O desdobramento do modo AS é corroborado pelos resultados obtidos por Pasquarello e colaboradores [32] no seu estudo teórico sobre as propriedades vibracionais da  $v\text{-SiO}_2$  através da aproximação de densidade local na teoria de densidade funcional.

Há, contudo, uma controvérsia com relação ao modo AS2. Já foi até mesmo argumentado que o ombro observado na  $F_{\text{TO}}$  determinada via KKA era uma consequência de se tratar os dados de reflectância a incidência quase normal como se fossem obtidos a incidência exatamente normal. Uma vez que, no presente trabalho, as constantes ópticas foram determinadas a partir de dados obtidos com luz s-polarizada, adicionando-se termos de correção apropriados e o ombro continuou ser observado, pode-se inferir que não se trata de um artefato causado por essa inexatidão.

Cada um destes 4 modos TO emparelha-se com um modo LO. Devido ao forte caráter iônico da  $v\text{-SiO}_2$ , os modos LO e TO caem em frequências diferentes, conforme observado na figura 5.3.2b. Novamente, não há consenso sobre o par LO-TO relacionado ao modo AS2. Introduzindo acoplamento entre modos no modelo clássico do oscilador no estudo da  $v\text{-SiO}_2$ , Kirk [27] argumentou que quando ambas posições de um par LO-TO são intermediárias a um outro par LO-TO, as posições desse par se invertem. Em outras palavras, o modo LO ocorre em frequência mais baixa que a do modo TO, o que se destoa do que normalmente acontece.

Com o objetivo de se analisar o comportamento dos desdobramentos LO-TO observados nos espectros de reflexão da figura 5.3.1, os gráficos apresentados na figura 5.3.3 foram construídos. Cada um deles mostra o número de onda correspondente ao máximo de reflectância relacionado a cada um dos quatro modos TO descritos acima em função do ângulo de incidência. Tanto os dados experimentais quanto os simulados a partir das constantes ópticas da  $v\text{-SiO}_2$  são apresentados.

Os deslocamentos nos máximos de reflectância apresentados nas figuras 5.3.3a, 5.3.3b e 5.3.3c podem ser explicados estendendo-se os argumentos de Berreman [16] para

os casos de transmissão e reflexão-absorção em filmes finos para o caso da reflexão a partir de uma superfície de  $v\text{-SiO}_2$ , conforme sugerido por Almeida [29]. Uma vez que a luz s-polarizada só pode detectar modos TO, nenhuma mudança nos máximos de reflexão era esperada com o aumento do ângulo de incidência, o que foi observado tanto nos espectros experimentais quanto nos simulados (ver adiante). Por outro lado, além dos modos TO, a luz p-polarizada é sensível a modos LO. Como, para estes três modos vibracionais, os modos LO localizam-se a números de onda mais altos que os respectivos modos TO, um deslocamento hipsocrômico nos máximos de reflectância foi observado com o aumento do ângulo de incidência. Verificou-se a mesma tendência nos espectros simulados. Tal observação sugere que a extensão dos argumentos de Berreman para este caso (reflexão especular a partir de um meio de espessura semi-infinita) pode realmente ser feita. Tal extensão apóia-se no fato de que a radiação interage com uma fina fração da superfície de uma espécie maciça, com uma espessura determinada pela profundidade de penetração da radiação infravermelha na faixa de frequência de cada modo vibracional, que é grosseiramente equivalente ao recíproco da absortividade.

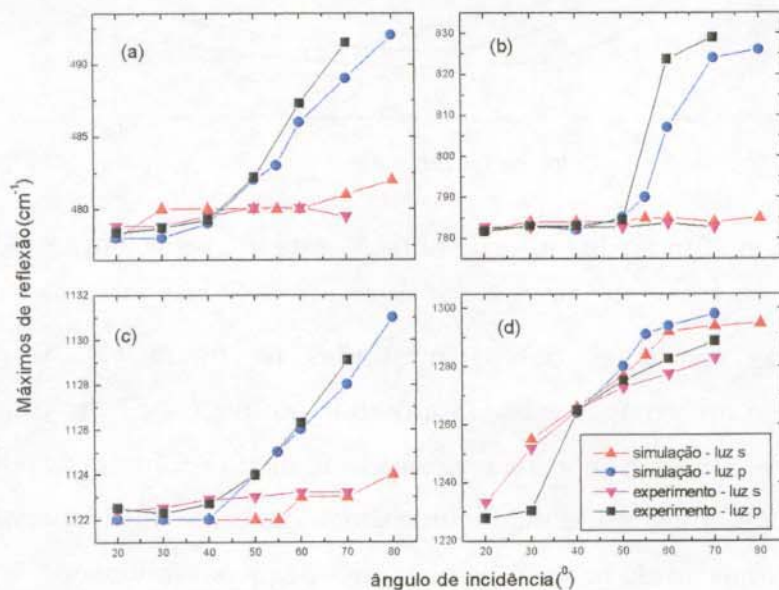


Figura 5.3.3: Máximos de reflectância em função do ângulo de incidência. (a) Rocking, (b) estiramento simétrico, (c) estiramento antissimétrico (AS1) e (d) estiramento antissimétrico (AS2)



Tal comportamento, contudo, não foi observado para o ombro observado a  $\sim 1250$   $\text{cm}^{-1}$  (fig 5.3.3.d), que é intrigantemente intensificado com o ângulo de incidência para ambas polarizações. Ao estudar espectros de reflectância obtidos sem polarização da radiação, Almeida [29] atribuiu tal intensificação ao modo LO relacionado ao modo AS1. Contudo, embora essa frequência seja muito próxima àquela do modo LO relacionado ao modo AS1, tal ocorrência não pode ser atribuída a esse modo porque modos LO não podem ser detectados por luz s-polarizada. Por outro lado, o movimento AS2 é fracamente ativo no infravermelho, o que está aparentemente em desacordo com a forte intensificação observada.

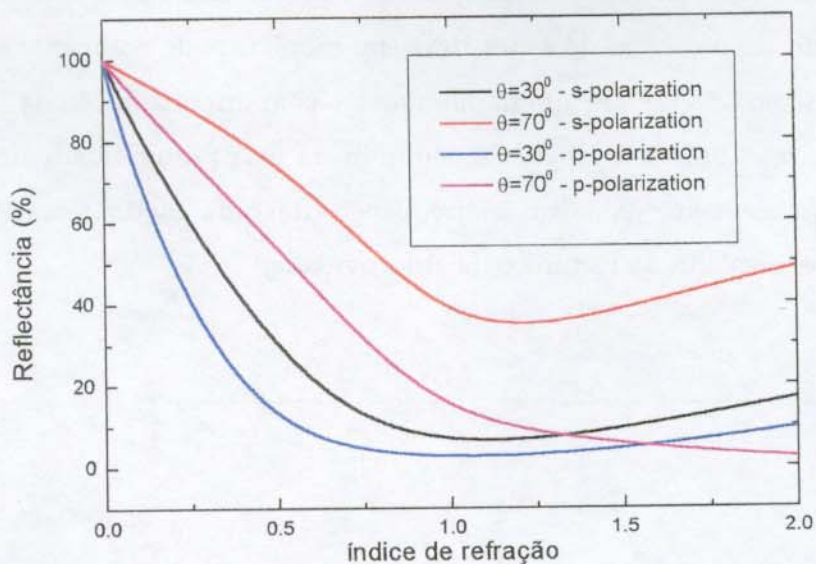


Figura 5.3.4: Reflectância em função do índice de refração para um meio com  $k=0,432$ .

Observando-se as constantes ópticas mostradas na figura 5.3.2.a, pode-se facilmente verificar que o ombro após a banda atribuída ao modo AS1 faz com que o índice de refração tenha a dispersão anômala relacionada ao modo AS2 antes de retornar a linha base. Tal proximidade entre os dois modos antissimétricos causa uma depressão com valores abaixo de 1 no espectro de  $n$ . Para ilustrar como pequenos valores de  $n$  podem afetar um espectro de reflectância especular, calculamos a reflexão a partir de um meio com  $k=0,432$ , variando  $n$  de 0 a 2 para vários ângulos de incidência e ambas polarizações. Este valor é aquele que foi determinado para  $k$  a  $1243$   $\text{cm}^{-1}$  e corresponde a  $n=0,346$ . Observando os resultados de tal cálculo (fig. 5.3.4), vemos que, embora o modo AS2 é

fracamente ativo no IV, a região com valores abaixo de um no espectro de  $n$  leva à sua intensificação com o aumento do ângulo de incidência. Assim, o grande aumento da intensidade no ombro observado não pode ser atribuído a um modo LO porque, além de ser observado em espectros obtidos com ambas polarizações, provou-se que ela acontece devido aos valores extremamente baixos de  $n$ .

#### 5.4- Conclusões:

O presente estudo contribui com as seguintes informações sobre a espectroscopia no IV da  $v\text{-SiO}_2$ :

(a) O ombro a alta frequência observado no espectro de  $k$  calculado via KKA não é um artefato decorrente de se tratar dados obtidos com incidência de  $10^\circ$  como se fossem obtidos exatamente com incidência normal. Isto foi claramente mostrado porque, além da KKA convencional,  $k$  também foi determinado através da KKA de espectros obtidos a  $20^\circ$  com luz  $s$ -polarizada adicionando-se um termo de correção previamente reportado nas integrais da KKA, e o ombro foi observado para ambos os procedimentos.

(b) Os argumentos originais de Berreman para a transmissão e reflexão-absorção de filmes finos através de filmes finos cristalinos podem, de fato, ser estendidos à reflectância especular a partir da superfície de  $v\text{-SiO}_2$ . Tal inferência apóia-se nos deslocamentos ao azul observados nos espectros obtidos com luz  $p$ -polarizada, enquanto que nos obtidos com luz  $s$ -polarizada não foram observados nenhum deslocamento. As mesmas observações foram feitas com relação aos espectros simulados.

(c) A intensificação do ombro observado após o modo AS1 com o aumento do ângulo de incidência foi relacionada à região com valores abaixo de um no espectro de  $n$  a  $v\text{-SiO}_2$ . Tal região é causada pela proximidade entre o modo intenso AS1 e o modo AS2, que é fracamente ativo no IV.

## Capítulo 6

### Reflexão-absorção de filmes de $\text{TiO}_2$ em substratos metálicos [37], [38], [67]

#### 6.1- Introdução:

Utilizamos a técnica de reflexão-absorção para estudar filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados em substratos metálicos (alumínio evaporado termicamente em lâminas de microscópio e placas de platina) através de duas técnicas distintas: a Deposição de Vapores Químicos Estimulada por Plasma (“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” - PECVD) e o processo sol-gel via “spin-coating”\*. Mostramos que o Efeito de Berreman [16], observado nesses casos, é sensível à fase sólida do  $\text{TiO}_2$ , ou seja, se ele está na sua forma amorfa, na forma de anatase ou de rutilo.

Dentre as técnicas usadas para caracterização de fases, a técnica de difração de raios-X é a mais difundida. Contudo, a informação que ela pode proporcionar sobre materiais amorfos é restrita e, no caso de filmes muito finos, obter difratogramas de boa qualidade pode consumir bastante tempo. Há ainda a possibilidade de que picos relacionados ao substrato inviabilizem a análise. Para o caso específico de revestimentos de  $\text{TiO}_2$ , a espectroscopia Raman é muito útil na caracterização de fases cristalinas, conforme mostra uma série de artigos publicados por Exarhos *et al.* [68]-[71]. Trata-se de uma técnica muito eficaz em identificar até mesmo traços de anatase numa matriz de

---

\* Sobre os princípios básicos dessas técnicas de síntese de materiais, ver a referência [72] para a técnica de PECVD e referência [73] para o processo sol-gel.

rutilo devido à grande intensidade de uma banda a  $143\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída a anatase. Contudo, se o filme for muito fino, a técnica deixa de ser eficaz devido ao espalhamento causado pelo substrato (sílica vítrea, e.g.). Este problema pode ser resolvido somente através de um procedimento experimental muito laborioso. Nosso objetivo é mostrar que devido ao Efeito de Berreman, espectros de reflexão-absorção de boa qualidade podem ser obtidos tanto para filmes de  $\text{TiO}_2$  amorfos quanto para filmes muito finos. Os espectros foram analisados através de simulação espectral via Teoria da Óptica. As constantes ópticas para as várias fases do  $\text{TiO}_2$  foram obtidas através da KKT da reflexão especular de pastilhas de padrões de anatase, rutilo e  $\text{TiO}_2$  amorfo. Acreditamos que este procedimento possa ser aplicado para outros sólidos que apresentam polimorfismo. Contudo, é mandatório que o material tenha um caráter polar para que o desdobramento LO-TO seja observado. Assim, compostos covalentes, como a maioria dos compostos orgânicos, não podem ser investigados através deste enfoque.

Os filmes depositados por PECVD têm uma rugosidade muito baixa o que faz com que a comparação entre os resultados experimentais e as simulações sejam bastante diretas. Por outro lado, os depositados via processo sol-gel são rugosos, conforme atestam micrografias FESEM [38]. Outro aspecto relevante é que enquanto os filmes obtidos por PECVD foram depositados em filmes de alumínio evaporado, os filmes obtidos via processo sol-gel foram depositados em platina. Mostraremos que apesar dessa rugosidade, espectros de boa qualidade puderam ser obtidos na região de baixo número de onda e inferências sobre as fases dos filmes puderam ser feitas mesmo sem um valor exato para a espessura dos filmes.

Assim como outros óxidos semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  tem sido investigado devido a suas propriedades fotoeletroquímicas [74], [75] e eletrocromáticas [76], [77], cujas aplicações vão desde a fotocatalise a janelas espertas. Muitas dessas investigações são executadas em corpos de prova constituídas do filme fino suportado em vidro revestido por óxido de índio e estanho (ITO). Este óxido é utilizado por ser condutor elétrico e por sua alta transmissividade na região do visível, o que permite investigações espectroeletroquímicas. Na região do infravermelho, porém, o ITO exibe considerável reflectância que, apesar de ser inferior a de metais típicos como o alumínio e a platina, é alta o suficiente para que seja cogitado como substrato refletor em experimentos de reflexão-absorção. Uma condição para que isso de fato ocorra é que a camada de ITO seja suficientemente espessa de modo

a não permitir a detecção de reflexão a partir da superfície do vidro subjacente. Obviamente, a possibilidade de se caracterizar filmes finos por espectroscopia no infravermelho utilizando o mesmo corpo de provas utilizado em medidas eletroquímicas seria muito interessante do ponto de vista prático. Normalmente, a caracterização por infravermelho é feita através de pastilha de KBr contendo material raspado do sistema filme/substrato. Tal procedimento, além de ser destrutivo, facilita a contaminação da amostra pelo material constituinte do substrato e não pode ser aplicado no caso de filmes ultrafinos. Assim, investigou-se a possibilidade de se usar filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados em ITO como corpos de prova de experimentos de reflexão-absorção.

Nosso estudo se restringiu à região do IV médio porque medidas de reflexão-absorção no infravermelho longínquo são de difícil execução quando se usam fontes de radiação convencionais devido a sua característica baixa emissão. Observamos bandas muito intensas na região entre 800 e 900  $\text{cm}^{-1}$  para as três diferentes fases de  $\text{TiO}_2$  estudadas. Embora essas bandas sejam esperadas de acordo com cálculos apresentados em trabalhos pioneiros feitos nos anos 1960 [78]-[80], esta é a primeira vez que são diretamente observadas num experimento até onde sabemos.

### 3.2- Parte Experimental:

*Filmes depositados por PECVD* [81], [82] - A deposição dos filmes foi executada no laboratório de Processos de Plasma do Instituto de Física "Gleb Wataghin" no contexto do projeto de doutoramento de Nilson Cristino da Cruz. Filmes de  $\text{TiO}_2$  foram obtidos por PECVD a partir de misturas de isopropóxido de titânio (IV)  $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$  (TTIP), com He e Ar usando-se um aparato experimental previamente descrito [81]. Brevemente, ele consistia de uma câmara de aço inoxidável equipada com dois eletrodos planos paralelos conectados a um gerador de radiofrequência de 13.56 MHz. O porta-substrato foi posicionado fora da região entre os eletrodos e a uma distância de 3 cm da borda dos eletrodos. Durante a deposição, uma voltagem (bias) podia ser aplicada ao substrato, conectando o porta-substrato a uma fonte de tensão dc. O substrato também podia ser aquecido por um resistor elétrico ligado ao porta-substrato, cuja temperatura podia ser medida por um termopar. Fluxômetros de massa de boa precisão foram usados para admitir He e Ar (pureza maior que 99,99%, White Martins) na câmara, enquanto que o

TTIP (99% de pureza, Aldrich) era admitido a partir de uma cela de evaporação aquecida. A pressão foi medida com um manômetro de capacitância. Todas as deposições foram executadas com fluxos de He e Ar de 3,0 e 5,0 sccm, respectivamente, e uma pressão parcial de TTIP de 0,3 Pa.

Vários filmes foram depositados usando-se diferentes parâmetros de deposição. As espessuras foram medidas usando-se um profilômetro (Veeco, Dektak3). Para ilustrar a técnica apresentada aqui, dois filmes foram usados: amostras P1 e P2. Ambos foram depositados com um bias de +200V. P1 foi depositado sem aquecer o substrato durante a deposição enquanto que P2 foi depositado com o substrato aquecido a 300°C. O substrato utilizado era de alumínio evaporado em lâminas de microscópio. A espessura da amostra P1 era 0,45  $\mu\text{m}$  e a da amostra P2 era 0,25  $\mu\text{m}$ .

*Filmes depositados pelo processo sol-gel [83]:* A deposição dos filmes foi executada no laboratório da Profa. Dra. Rita Zoppi no ICBQ da PUCCAMP. O sol foi preparado misturando-se 30ml de isopropanol (Ecibra P.A.) com 1,2ml de tetraisopropóxido de titânio (Aldrich). Adicionou-se 100 $\mu\text{l}$  de HCl concentrado (Ecibra P.A.) e manteve-se a mistura sob agitação por 1h em frasco aberto, em banho-maria a 50°C. Com o sol mantido a 50°C, foram depositados 500 $\mu\text{l}$  do sol sobre uma placa de platina usando-se a técnica de "spin coating". Logo após o depósito as placas foram secas a diferentes temperaturas por 1h: 100°C, 400, 600 e 800°C. As amostras foram denominadas A100, A400, A600 e A800 de acordo com as temperaturas de tratamento térmico a que foram submetidas. Algumas amostras foram depositadas em vidros revestidos por ITO (Conductin 013 A - Balzers & Leybold). Este substrato restringiu o tratamento térmico a 400°C. Assim, duas amostras foram investigadas: uma aquecida a 100°C (ITO100) e outra a 400°C (ITO400), ambas por 1h.

*Espectroscopia no IV:* Os ângulos de incidência utilizados foi de 70° com relação à normal para ambos estados de polarização da luz.

*Determinação das constantes ópticas dos padrões de TiO<sub>2</sub>:* Obtivemos espectros de reflectância especular à incidência quasi-normal de pastilhas de padrões de anatase (Aldrich), de rutilo

(Tilbrás) e de  $\text{TiO}_2$  amorfo (obtido através da hidrólise de tetraisopropóxido de titânio IV), todos em pó. Os parâmetros de obtenção espectral foram iguais aos descritos acima, exceto  $\theta$  que foi mantido a  $10^\circ$ . A pureza dos padrões foi testada através de difratogramas de raio-X. O índice de refração complexo desses materiais foi determinado através da KKT desses espectros de reflectância. O programa utilizado foi desenvolvido em ambiente MatLab® no nosso laboratório (ferramenta 3.1.1).

### 6.3- Resultados e Discussão:

#### Funções LO e TO

As funções dielétricas complexas de duas das diferentes formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , anatase e rutilo, estão disponíveis na literatura somente para o caso de monocristais [84], [85]. Quanto ao  $\text{TiO}_2$  amorfo, não há informações sobre sua função dielétrica. Uma vez que ambas as formas cristalinas são uniaxiais, existem dois  $\tilde{\epsilon}$  diferentes para cada uma: um calculado a partir do espectro de reflectância medido com o vetor elétrico da radiação incidente paralelo ao eixo cristalográfico  $c$  ( $E \parallel c$ ) e um o outro com o vetor elétrico perpendicular ao eixo  $c$  ( $E \perp c$ ). Contudo, uma vez que muito provavelmente os filmes depositados sejam policristalinos, ou seja, constituídos por pequenas regiões cristalinas com orientação aleatória, não podemos comparar suas funções dielétricas com às dos monocristais. Um possível solução para o problema talvez seja, a primeira vista, calcular  $\tilde{\epsilon}$  para um meio efetivo ( $\tilde{\epsilon}_{\text{ef}}$ ) representado pelas diferentes orientações dos cristalitos. Tal cálculo pode ser feito através de Teorias de Meio Efetivo (TMEs) [86]-[91] a partir das funções dielétricas anisotrópicas do material.

Calculamos  $\tilde{\epsilon}_{\text{ef}}$  a partir de três TMEs típicas: as derivadas por Bruggeman [89], Maxwell-Garnett [90] e Hunderi [91]. Contudo, os resultados além de serem discordantes entre si, quando usados nas simulações dos espectros de reflexão-absorção, não os reproduzem os espectros experimentais quantitativamente. Qualitativamente, porém, A TME de Bruggeman gerou funções que reproduziram tanto os espectros de reflexão-absorção experimentais quanto as Funções LO e TO obtidas a partir dos pós (ver adiante).

Determinamos, então,  $F_{LO}$  e  $F_{TO}$  através da KKT da reflexão da superfície de pós prensados de padrões de  $TiO_2$  amorfo, rutilo e anatase, que são apresentados na figura 6.3.1.

Embora o significado físico dos modos LO e TO seja claro para os cristais, o significado de tais desdobramentos a nível atômico não é totalmente claro no caso de materiais amorfos, onde o vetor de onda  $K$  não é um parâmetro bem definido. (ver seção 3.1). Contudo, usando a teoria da resposta linear, Lehmann [92] mostrou que a periodicidade espacial não é necessária para a existência de modos LO e TO de superfície, fazendo com que a sua observação também seja possível em materiais amorfos. Nossos resultados para o  $TiO_2$  amorfo corroboram a possibilidade de existência de desdobramentos LO-TO para compostos polares amorfos. Ambas as bandas das funções  $F_{LO}$  e  $F_{TO}$  são muito largas, o que é esperado quando trata-se de um material amorfo. A  $F_{LO}$  tem um máximo a  $823\text{ cm}^{-1}$  com um ombro a  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  e uma cauda assimétrica na região de baixo número de onda. A  $F_{TO}$  provavelmente tem um máximo fora da região investigada, mas apresenta uma cauda a números de onda maiores.

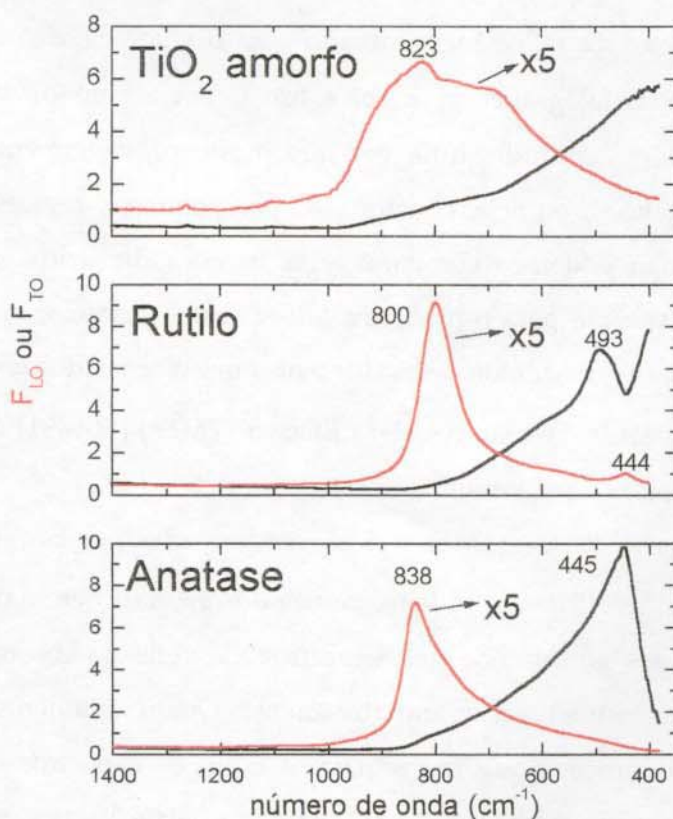


Figura 6.3.1: Funções LO e TO calculadas determinadas por KKT de espectros de reflectância de pastilhas de padrões de  $TiO_2$



900  $\text{cm}^{-1}$ , cuja intensidade aumenta com  $\theta$ . Tal banda não foi observada nos espectros obtidos com luz s-polarizada. A fig. 6.3.3 mostra espectros experimentais para as amostras P1 e P2 que foram obtidos com  $\theta=70^\circ$ . Essa figura também apresenta simulações que foram executadas usando as constantes ópticas do  $\text{TiO}_2$  amorfo e do anatase, e as espessuras dos filmes determinadas por perfilometria (0,45 e 0,25  $\mu\text{m}$ , respectivamente).

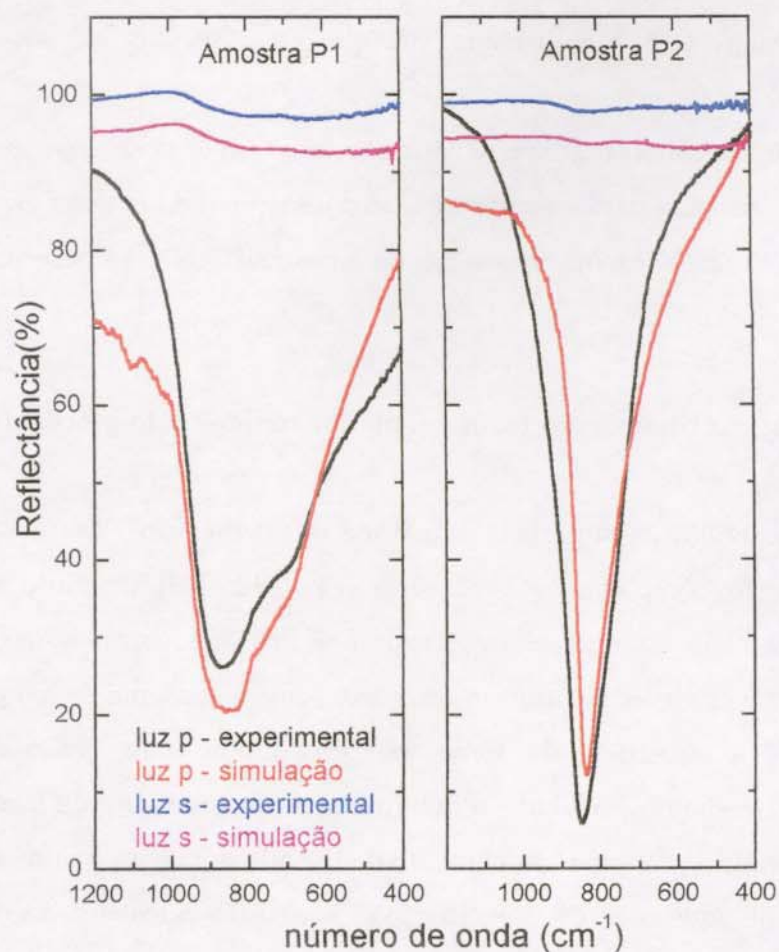


Figura 6.3.3: Espectros experimentais dos filmes depositados por PECVD e simulados usando  $\tilde{n}$  do  $\text{TiO}_2$  amorfo e do anatase ( $\theta=70^\circ$ )

Uma boa concordância foi verificada uma vez que os formatos das linhas são qualitativamente reproduzidos pelos espectros simulados. A banda observada para a amostra P2 é mais estreita que aquela observada para a amostra P1 e, além disso, o formato da banda no espectro do  $\text{TiO}_2$  amorfo é muito característica. Tal estreitamento é geralmente associado a processos de cristalização. O espectro da amostra P2 foi

comparado com simulações executadas a partir de ã tanto do anatase quanto do rutilo. Contudo, as constantes ópticas do anatase reproduziram melhor seu espectro experimental. O mínimo de Berreman foi observado a 841 e 848  $\text{cm}^{-1}$  para os espectros simulado e experimental, respectivamente. De acordo com nossas simulações, tal posição só é atingida para filmes de rutilo com uma espessura maior que 1  $\mu\text{m}$ . A ausência de uma banda a  $\sim 444 \text{cm}^{-1}$  também exclui a possibilidade de que o filme seja constituído por rutilo. Tanto quanto sabemos, esta é a primeira vez que estas bandas LO são detectadas experimentalmente.

É importante ressaltar que, pelos difratogramas de raio-X, não se observou nenhuma estrutura cristalina para a amostra P1, ao passo que um pequeno pico associado à fase anatase [96] ( $2\theta=25,3^\circ$ ) foi observado para a amostra P2. Não se observou nenhum pico relacionado ao rutilo.

#### **Espectros experimentais: filmes suportados em platina obtidos pelo processo sol-gel**

Micrografias FESEM da superfície da platina recoberta pelo  $\text{TiO}_2$  mostram que a superfície da platina foi completamente recoberta pelo óxido [38]. Contudo, mesmo em tratamentos térmicos a baixas temperaturas, a superfície do filme não era homogênea e um certo craqueamento foi observado. Conforme esperado, com o aumento da temperatura do tratamento térmico, a superfície do filme se torna ainda mais craqueada. Como consequência desta não-homogeneidade, a determinação da espessura de forma acurada não foi possível. Contudo, como o espalhamento da luz aumenta com o número de onda, na faixa espectral de interesse, os espectros não são distorcidos em decorrência do craqueamento do filme e, conseqüentemente, não impede a observação das bandas LO. A fig. 6.3.4 mostra que mesmo quando a espessura do filme não é determinada de forma acurada, podem ser feitas algumas conclusões a partir do espectro experimental.

A figura 6.3.4 mostra os espectros experimentais para os filmes sol-gel. Usaremos esse grupo de amostras para discutir o efeito da temperatura de tratamento térmico nos espectros e sua relação com o processo de cristalização. Por seu formato e posição ( $875 \text{cm}^{-1}$ ), o espectro da amostra S100 está claramente associado ao  $\text{TiO}_2$  amorfo, enquanto que os outros três espectros são associados a fases cristalinas, tendo mínimos de Berreman em 850 (amostra S400), 856 (amostra S600) e  $813 \text{cm}^{-1}$  (amostra S800). A diferença entre os

espectros S400 e S600 são: a largura da banda, que é mais estreita para a amostra S600, e a posição da banda. O estreitamento da banda pode ser atribuído ao fato de que o processo de cristalização pode estar mais avançado em temperaturas superiores a 600°C.

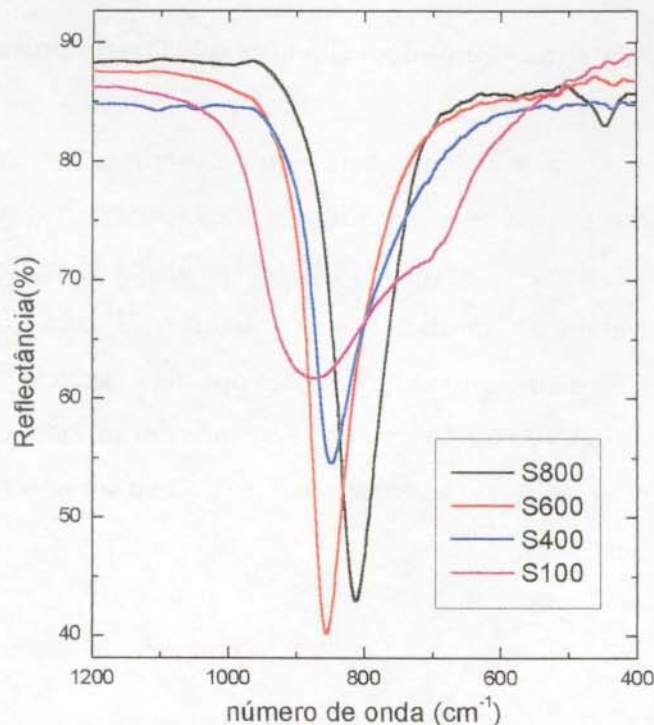


Figura 6.3.4: Espectros experimentais (polarização p e  $\theta=70^\circ$ ) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados em substratos de platina via processo sol-gel

De acordo com nossas simulações, as diferenças entre as amostras S600 e S800 podem ser atribuídas a uma mudança de fase de anatase para rutilo conforme a temperatura do tratamento térmico aumentou de 600 para 800°C. A banda observada a 447  $\text{cm}^{-1}$  somente para a amostra S800 corrobora nossa conclusão uma vez que ela relaciona-se com um modo LO que está presente somente na  $F_{\text{LO}}$  do rutilo (Fig. 6.3.2). Contudo, devido ao fato de que a banda mais proeminente no espectro da amostra S800 se estende de 700 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , a possibilidade de que uma pequena quantidade de anatase estar presente não pode ser descartada.

A difração de raios-X foi usada para checarmos nossos resultados. Contudo, mesmo os picos mais intensos relacionados ao anatase e ao rutilo, a  $2\theta=25,4^\circ$  e a  $2\theta=27,5^\circ$ , respectivamente, praticamente não são discerníveis no difratograma, enquanto que os picos associados ao substratos de platina são muito intensos (a  $2\theta=39,7^\circ$ , a  $2\theta=46,2^\circ$  e a

$2\theta=67,4^\circ$ ). Por outro lado, conforme mostrado na Fig. 6.3.4, uma banda com uma intensidade de aproximadamente 30% (com mínimo a  $850\text{ cm}^{-1}$ ) pode ser observada no espectro da amostra S400.

#### Espectros experimentais: filmes finos depositados em ITO pelo processo sol-gel [67]

Os espectros (figura 6.3.5) mostram que experimentos de reflexão-absorção puderam ser executados com sucesso para filmes finos suportados em ITO. Entretanto, é necessário ressaltar que como "backgrounds", foram utilizados substratos de ITO que receberam o mesmo tratamento térmico que as amostras. Tal procedimento é necessário porque sabe-se que o ITO é susceptível a alterações ópticas e elétricas quando submetido a tratamentos térmicos [97]. Desta forma, se essa precaução não é tomada, artefatos relacionados a mudanças físicas do substrato de ITO podem ser observados no espectro e levar a interpretações errôneas.

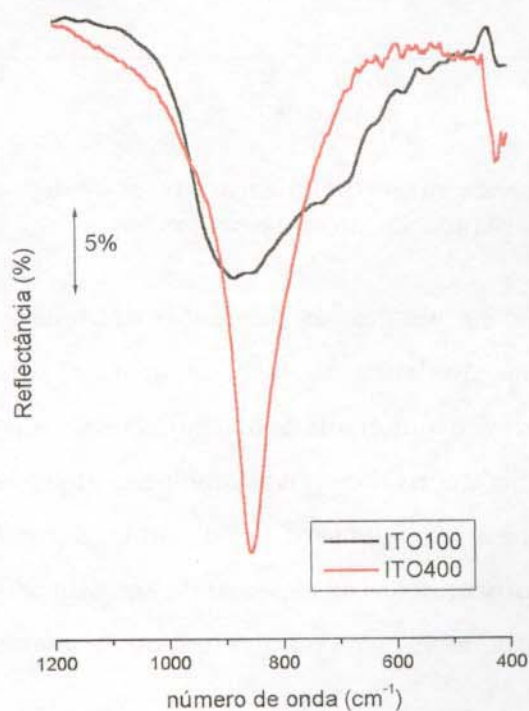


Figura 6.3.5: Espectros experimentais (polarização p e  $\theta=70^\circ$ ) dos filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados em substrato de ITO pelo processo sol-gel.

A amostra ITO100 apresentou uma banda larga a  $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ , com um ombro a baixas frequências semelhante ao observado para a amostra S100, que foi atribuída a  $\text{TiO}_2$  amorfo. Já o espectro da amostra ITO400 evidencia o estreitamento da banda, mostrando claramente a ocorrência de um processo de cristalização frente ao tratamento térmico. O máximo a  $860 \text{ cm}^{-1}$  sugere que a fase cristalina formada seja o anatase. Este processo de cristalização também ficou evidente em experimentos de voltametria cíclica apresentados na referência [67].

#### 6.4 - Conclusões

Explorando o Efeito de Berreman, mostramos como a reflexão-absorção no infravermelho pode ser usada para caracterizar fases de filmes  $\text{TiO}_2$ . Isso pode ser feito mesmo sem um conhecimento exato da espessura do material. É importante ressaltar que além das amostras cristalinas, esse tipo de espectroscopia também é útil na detecção de fases amorfas e na caracterização de filmes finos cujo difratograma de raio-X seja de difícil obtenção. Mostrou-se também que filmes finos suportados em ITO podem ser investigados através da técnica de reflexão-absorção. Também é bom lembrar que trata-se de uma técnica não-destrutiva, barata e direta.

## Capítulo 7

### Funções Dielétricas de redes de siloxanos e de carbossilanos

#### 7.1- Introdução:

Esta etapa do nosso trabalho objetiva investigar a ocorrência do desdobramento LO-TO para ligação polares constituintes de redes tridimensionais amorfas a base de silício. Para isso, filmes finos depositados a plasma de diversas características estruturais foram investigados para se estudar a influência da estrutura química no desdobramento. Num primeiro momento, fez-se uma caracterização estrutural das amostras através de uma minuciosa atribuição de bandas de absorção no infravermelho feita por comparação com dados disponíveis na literatura. Em seguida, os desdobramentos LO-TO foram analisados.

A polimerização a plasma é uma técnica empregada na síntese de vários tipos de polímeros (além de óxidos como o  $\text{TiO}_2$ , conforme apresentado anteriormente) de interesse tecnológico [72]. Ela baseia-se na fragmentação molecular de um gás (monômero) acarretada pela ação do plasma. Essa fragmentação origina espécies reativas que se depositam em superfícies expostas ao plasma. Variando-se os parâmetros de deposição (natureza do monômero, potência e frequência aplicadas a descarga, pressão, temperatura do substrato e formatos do reator e dos eletrodos), pode-se obter uma ampla gama de materiais com diferentes propriedades. Vários tipos de materiais depositados a plasma vêm sendo obtidos no Laboratório de Processos de Plasma do IFGW/Unicamp. Alguns exemplos podem ser encontrados nas referências [98]-[102].

Filmes poliméricos depositados através de plamas obtidos a partir de organossilanos e oxigênio e de organossiloxanos são de grande interesse em aplicações relacionadas à tecnologia de dispositivos elétricos, principalmente como revestimento dielétrico entre metais [103], e relacionadas à indústria de embalagens [104], como revestimentos que impedem a difusão de  $O_2$  do ar em materiais poliméricos. Tais filmes oferecem o prospecto de se aliar características de polissiloxanos convencionais com propriedades relacionadas a revestimentos depositados a plasma, como estrutura densa, amorfa, entrelaçada, alta uniformidade da espessura do filme e excelente adesão a diversos tipos de substratos. Filmes depositados a partir de organossilanos na ausência de  $O_2$  também são de grande interesse tecnológico pois podem dar origem a filmes pré-cerâmicos de polycarbossilanos (polímeros cujo esqueleto é formado por ligações Si-CH<sub>2</sub>-Si), que, por sua vez, dão origem a SiC quando pirolisados [105]. O SiC vem sendo crescentemente utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos avançados devido às suas propriedades semicondutoras [105].

Os filmes que serão discutidos nesta tese, foram sintetizados a partir de dois precursores monoméricos distintos: o tetrametilsilano (TMS) e o hexametildissiloxano (HMDSO). A diferença principal entre eles é que o segundo já contém um grupo Si-O-Si na sua estrutura, o que permite que esses grupos sejam incorporados no sólido sem a necessidade de se adicionar gás oxigênio no plasma. O uso desses dois monômeros e a sua diluição em gases como  $O_2$ ,  $N_2$  e gases nobres permitiu a síntese de quatro classes distintas de materiais, conforme será discutido a seguir.

## 7.2- Parte Experimental:

*Deposição dos filmes* - Os filmes foram depositados numa câmara de vácuo com dois eletrodos paralelos (o superior acoplado a um gerador de radiofrequência (40 MHz, 100 W) e o inferior aterrado) a partir de misturas do monômero [TMS (Alfa-Johnson Matthey GmbH) ou HMDSO (Aldrich)], cujo fluxo foi mantido constante (pressão de 0,025 mbar), e oxigênio ou nitrogênio diluídos em um gás nobre como argônio ou hélio através da técnica de deposição de vapores químicos estimulada por plasma (PECVD). Foram utilizados como substratos, discos de KBr para as análises de IV, pastilhas de silício para medidas do índice de refração no visível e de espessura, que foi feita utilizando-se um perfilômetro e

alumínio evaporado termicamente em lâminas de microscópio. Os parâmetros utilizados na deposição dos filmes estão resumidos nas tabelas 7.2.1 e 7.2.2:

**Tabela 7.2.1.** Parâmetros de deposição, espessuras, índices de refração no visível dos filmes depositados a partir de TMS.

Amostra	$f_{O_2}$ (sccm)	$f_{Ar}$ (sccm)	d(nm)	n
TMS1	18	0	460	1,46
TMS2	12	6	375	1,46
TMS3	6	12	247	1,48
TMS4	0	18	120	1,67

**Tabela 7.2.2.** Parâmetros de deposição, espessuras, índices de refração no visível dos filmes depositados a partir de HMDSO.

Amostra	$f_{O_2}$ (sccm)	$f_{He}$ (sccm)	$f_{N_2}$ (sccm)	d ( $\mu$ m)	n
He100	0	100	0	1,15	1,49
O50	50	50	0	1,50	1,48
O100	100	0	0	1,16	1,43
N50	0	50	50	0,60	1,53
N100	0	0	100	0,50	1,60

Obtenção e análise dos espectros - Os espectros foram obtidos no modo transmissão. Cada espectro resultou da co-adição de 64 varreduras. Como "background", utilizou-se um espectro de um disco de KBr obtido nas mesmas condições. Procedeu-se a análise de Kramers-Krönig dos espectros obtidos através de um programa desenvolvido em nosso laboratório em ambiente MatLab (Ferramenta 3.1.3). Posteriormente, foram calculadas as funções dielétricas LO e TO. É importante ressaltar que esse tipo de análise de Kramers-Krönig requer o índice de refração das amostras na região do visível ( $n_{\infty}$ ). Tal índice foi obtido através do Método de Abèles [106]. Obtivemos também espectros de reflexão-absorção dos filmes depositados sobre alumínio metálico com luz p-polarizada e incidência de 70°.



### 7.3- Resultados e Discussão:

#### Análise de Kramers-Krönig dos dados de transmissão:

A figura 7.3.1 mostra, passo a passo, os resultados do processo de determinação das constantes ópticas. Primeiramente, o espectro de transmissão é transformado em espectro do índice de absorção através da equação 1.3.5 (nesta transformação a espessura do filme faz-se necessária). Em seguida, aplica-se a KKA da absorção (Ferramenta 3.1.3) que faz com que o espectro do índice de refração (parte real) seja determinado (nesta etapa, o índice de refração do filme na região do visível faz-se necessária). A figura 7.3.1.d mostra uma maneira de se avaliar a qualidade das constantes ópticas determinadas: a sobreposição dos espectros de reflexão-absorção simulados a partir delas e experimental de um filme depositado no mesmo experimento. A simulação foi realizada através da ferramenta computacional 3.2.1. A concordância entre eles suporta a boa qualidade das constantes ópticas recuperadas. Resultados similares foram obtidos para as outras amostras.

É importante ressaltar que absolutamente nenhuma correção de linha base foi executada nos espectros de transmissão das amostras. Sua excelente qualidade pode ser atribuída ao alto grau de coerência exibido pelos materiais depositados.

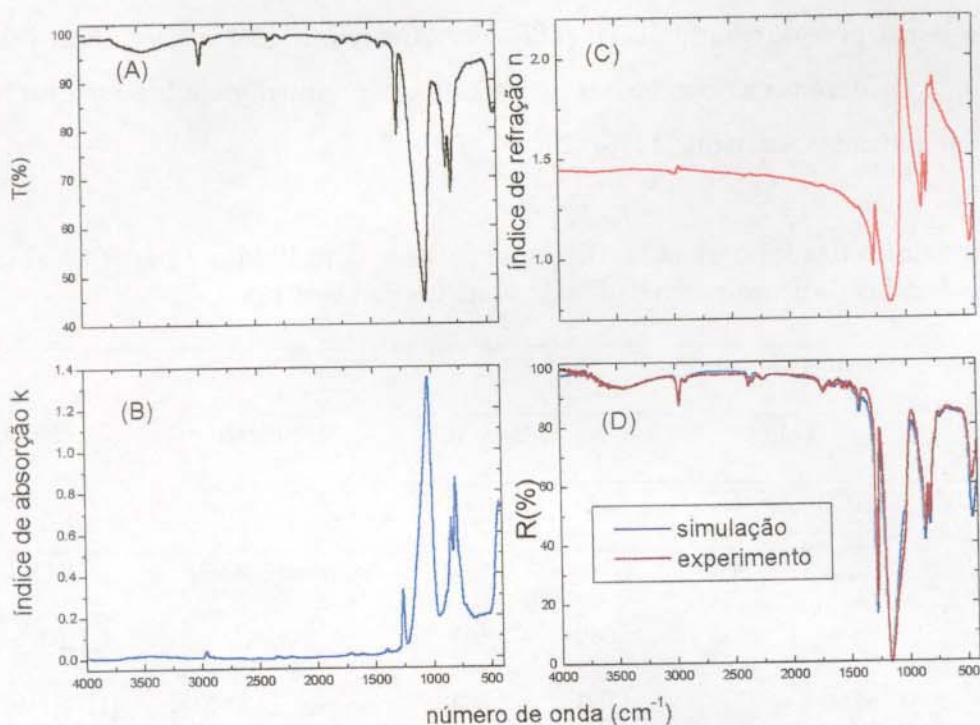


Figura 7.3.1: Sequência de obtenção das constantes ópticas para o filme A1: (A) espectro de transmissão do filme suportado em KBr, (B) espectro do índice de absorção obtido através da Eq. 1.3.5, (C) espectro do índice de refração obtido através da KKT do índice de absorção e do índice de refração no visível e (D) avaliação da qualidade das constantes ópticas recuperadas através da sobreposição dos espectros de reflexão-absorção simulado através da ferramenta 3.2.1 e experimental (luz p e incidência de  $70^\circ$ ) do filme A1 depositado sobre alumínio

### Considerações sobre as estruturas dos filmes investigados

As tabelas 7.3.1 e 7.3.2 apresentam as atribuições das bandas observadas para todos os filmes investigados. É importante ressaltar que as atribuições foram feitas com base na função TO, uma vez que toda a literatura disponível sobre esse tipo de material baseia-se em medidas de transmissão obtidas a incidência normal, que, conforme discutido anteriormente, pode detectar somente os modos TO. No entanto, nas tabelas também estão os modos LO que foram pareados de acordo com a proximidade com o modo TO. As atribuições das bandas observadas tanto foram feitas através de estudos teóricos feitos por McKean e colaboradores para moléculas modelo como o HMDSO  $[(\text{Me})_3\text{Si-O-Si}(\text{Me})_3]$  [107], o hexametildissilazano (HMDSN)  $[(\text{Me})_3\text{Si-NH-Si}(\text{Me})_3]$  [108], o

trimetilsilano [ $\text{HSi}(\text{Me})_3$ ] [109] e o dissililmetano [ $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ ] [110] ou por estudos experimentais feitos por Marchand [111], [112], por Anderson [113] e Lee Smith [114]. Também foram consideradas as conclusões de trabalhos experimentais sobre estruturas a base de silício sintetizadas a plasma [115]-[120].

Tabela 7.3.1: Máximos das funções LO e TO para os filmes depositados a partir de TMS e atribuições das bandas de acordo com dados disponíveis na literatura.

Frequência (cm <sup>-1</sup> )						Atribuição*	Referências
TMS1 e TMS2		TMS3		TMS4			
TO	LO	TO	LO	TO	LO		
-	444	-	448	-	-	$\rho_{\text{Si-O}}$ em Si-O-Si	[27][113]
-	-	-	-	685	689	$\nu_{\text{Si-C3}}$	[108]
~760 (sh.)	-	~760 (sh.)	-	768	804	$\rho_{\text{Me}}, \nu_{\text{SiC}}$ em Si-Me <sub>3</sub>	[113][119]
796	810	794	813	-	-	$\rho_{\text{Me}}, \nu_{\text{SiC}}$ em Si-Me <sub>2</sub>	[113][119]
841	853	839	856	827	851	$\rho_{\text{Me}}, \nu_{\text{SiC}}$ em Si-Me <sub>3</sub>	[113][119]
1021	1140	1018	1157	-	-	$\nu_{\text{AS,SiO}}$ em Si-O-Si	[113][119]
-	-	-	-	1030	1057	$\omega_{\text{CH}_2}$ em Si-CH <sub>2</sub> -Si	[105][110][119]
1263	1272	1259	1272	1248	1254	$\delta_{\text{S,Me}}$ em Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]
-	-	-	-	1354	1354	$\gamma_{\text{CH}_2}$ em Si-CH <sub>2</sub> -Si	[105][110][119]
1409	1410	1409	1411	1405	1407	$\delta_{\text{AS,Me}}$ em Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]
1621	1621	-	-	-	-	$\nu_{\text{C-O}}$	[122]
1723	1725	1725	1726	-	-	$\nu_{\text{C-O}}$	[122]
2235	2235	2231	2233	2110	2113	$\nu_{\text{Si-H}}$	[121]
2906	2906	2905	2906	2896	2898	$\nu_{\text{S,C-H}}$ em Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]
2965	2965	2962	2964	2953	2956	$\nu_{\text{AS,C-H}}$ em Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]

\* Os termos  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $\gamma$ , e  $\omega$  denotam modos de estiramento, de deformação, de oscilação, de tesoura e de balanço, respectivamente; os subscritos AS e S denotam vibrações assimétricas e simétricas.

Tabela 7.3.2: Máximos das funções LO e TO para os filmes depositados a partir de HMDSO e atribuições das bandas de acordo com dados disponíveis na literatura.

Frequência Máxima (cm <sup>-1</sup> )										Atribuição	Ref.
He100		O50		O100		N50		N100			
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO		
-	-	-	443	-	455	-	-	-	-	$\rho_{\text{Si-O}}$ em Si-O-Si	[27][113]
683	683	-	-	-	-	683	683	683	683	$\nu_{\text{Si-C}}$	[108]
-	-	-	-	780	-	-	-	-	-	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ em Si-Me <sub>1</sub>	[113][119]
754	-	-	-	-	-	754	-	754	-	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ em Si-Me <sub>3</sub>	[113][119]
793	803	800	809	800	809	790	803	790	806	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ em Si-Me <sub>2</sub>	[113][119]
838	848	844	851	844	848	835	848	838	848	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ in Si-Me <sub>3</sub>	[113][119]
908	908	-	-	904	908	908	908	908	908	$\nu_{\text{AS, SiO}}$ in Si-O-H	[113][119]
-	-	-	-	-	-	934	934	937	937	$\nu_{\text{AS, SiN}}$ in Si-N-Si	[108]
1024	1075	1024	1137	1034	1160	1027	1066	1027	1066	$\nu_{\text{AS, SiO}}$ in Si-O-Si	[113][119]
1252	1262	1268	1275	1272	1278	1252	1262	1252	1262	$\delta_{\text{S, Me}}$ in Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]
1354	1354	-	-	-	-	1355	1355	1355	1355	$\gamma_{\text{CH}_2}$ in Si-CH <sub>2</sub> -Si	[105][110] [119]
1410	1410	1411	1411	1411	1411	1410	1410	1410	1410	$\delta_{\text{AS, Me}}$ in Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]
		1619	1619	1626	1626					$\nu_{\text{C=O}}$	[122]
		1714	1714	1699	1699					$\nu_{\text{C=O}}$	[122]
2123	2123					2125	2125	2130	2130	$\nu_{\text{Si-H}}$	[121]
2900	2900	2911	2911	2911	2911	2901	2901	2903	2903	$\nu_{\text{S, C-H}}$ in Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]
2958	2958	2963	2963	2970	2970	2957	2957	2956	2956	$\nu_{\text{AS, C-H}}$ in Si-Me <sub>x</sub>	[113][119]

As funções dielétricas são apresentadas para as amostras nas figuras de 7.3.2 a 7.3.6. Para a região de baixa frequência ambas as funções LO e TO são mostradas. Para a região de alta frequência, somente a função TO é apresentada uma vez as duas funções praticamente se sobrepõem. As duas regiões foram separadas devido ao fato de que a intensidade das bandas de baixa frequência é muito superior às das de alta frequência.

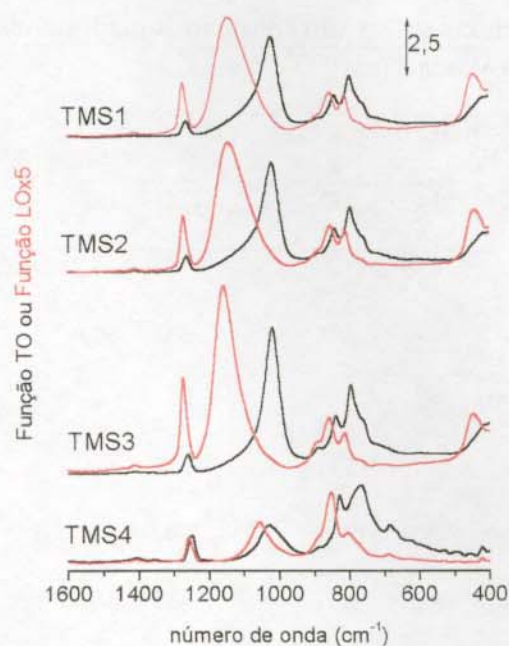


Figura 7.3.2 - Funções LO e TO para as amostras depositadas a partir de TMS (região de baixa frequência). Essas funções foram calculadas através da análise de Kramers-Krönig de espectros de absorção dos filmes depositados em discos de KBr.

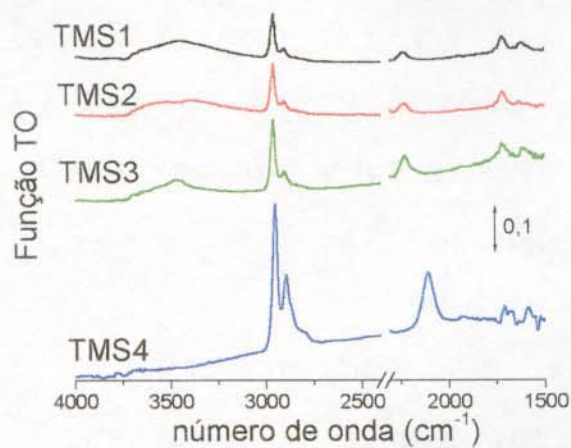


Figura 7.3.3 - Funções TO calculadas para as amostras depositadas a partir de TMS (região de alta frequência)

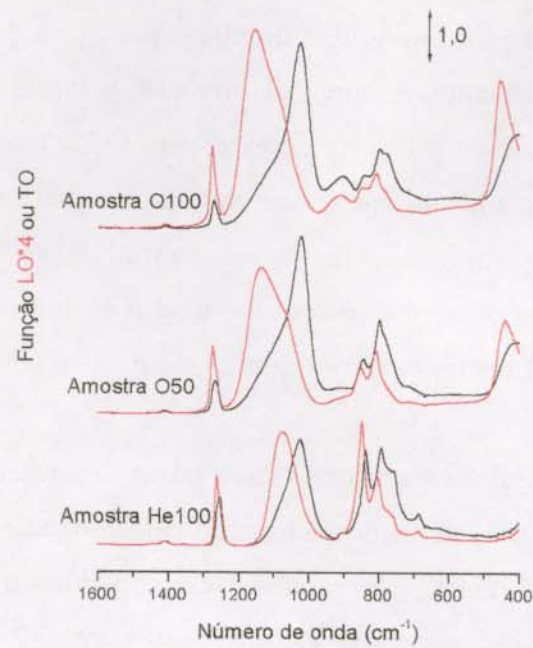


Figura 7.3.4 Funções LO e TO para as amostras depositadas a partir de HMDSO e misturas de Ar e O<sub>2</sub> (região de baixa frequência).

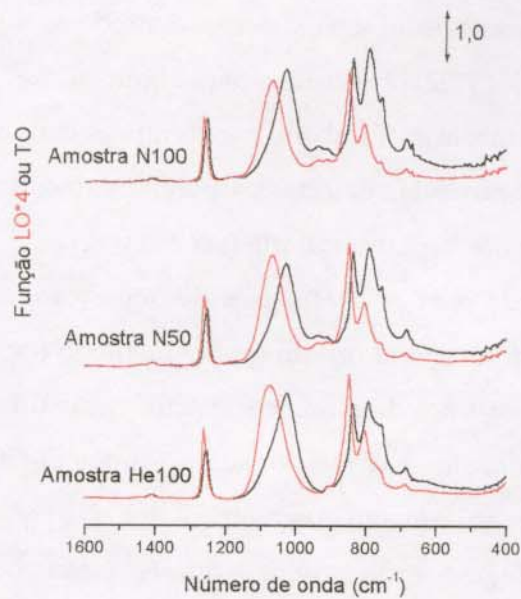


Figura 7.3.5: Funções LO e TO para as amostras depositadas a partir de HMDSO e misturas de Ar e N<sub>2</sub> (região de baixa frequência).

Como a descrição exaustiva das atribuições está fora do escopo desse trabalho, apresentaremos aqui apenas algumas rápidas considerações sobre a estrutura dos filmes investigados. Tais considerações serão baseadas nos tetraedros distorcidos tendo o silício

como átomo central (de agora em diante chamados simplesmente de tetraedros) mostrados na tabela 7.3.3. O átomo ou grupo químico que faz a conexão entre um tetraedro e outro é chamado de ponte. A nomenclatura desses tetraedros baseou-se no trabalho de Gleason e colaboradores [117]. As abreviações M, D, T e Q representam a funcionalidade dos tetraedros de siloxanos (e. g. M="monofuncional", isto é, há somente uma ponte de oxigênio no tetraedro, etc.). Os tipos de ramificações e/ou reticulações diferenciam-se pelas pontes que possuem: (i) o tipo I possui exclusivamente pontes de oxigênio, (ii) o tipo II tanto pontes de oxigênio quanto de grupos  $\text{CH}_2$  e (iii) o tipo III exclusivamente pontes de  $\text{CH}_2$ .

É importante ressaltar algumas exclusões feitas a partir de dados espectroscópicos. A espectroscopia Raman foi utilizada como técnica de caracterização complementar e forneceu uma informação importante: não se observaram bandas que pudessem ser atribuídas à ligação Si-Si (que seria esperada a aproximadamente  $425\text{ cm}^{-1}$ ) [118]. Uma outra importante informação geral é que não se observou a incorporação de grupos metila ligados a átomos de oxigênio (tal grupo gera uma banda característica a  $2850\text{ cm}^{-1}$  [120], que não foi observada). Assim, as estruturas apresentadas na tabela 7.3.3 podem ser usadas para representar os materiais estudados, desconsiderando-se a presença de traços de grupos Si-H [121], C=O e Si-OH [122] observados para alguns filmes através de bandas características (ver espectros e tabelas). Também não foram incluídos na tabela 5, os tetraedros cujas pontes são grupos NH, detectados para as amostras depositadas na presença de  $\text{N}_2$ , pois a sua incorporação é minoritária (ver adiante).

Observou-se que de acordo com os parâmetros de deposição, a ponte que liga os tetraedros pode ser um átomo de oxigênio ou um grupo metileno (ou ambas em alguns casos). Em casos em que ambos os tipos de ponte coexistem, existe uma certa dificuldade de atribuição porque a banda mais intensa relacionada a grupos Si- $\text{CH}_2$ -Si ocorre numa região muito próxima ao forte estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si (que será chamado de modo AS1, em analogia à sílica vítrea). A diferenciação pode ser feita através de uma banda muito característica dos grupos Si- $\text{CH}_2$ -Si que ocorre em  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  e é atribuída à deformação tipo tesoura [105], [110], [113], [119]. Trata-se de uma banda de baixa intensidade, mas cuja presença indica certamente a presença de quantidades apreciáveis de grupos Si- $\text{CH}_2$ -Si. Nas figuras 7.3.7 e 7.3.8, são apresentadas ampliações dessa região do espectro, evidenciando quais filmes possuem esse tipo de grupo.

Tabela 7.3.3: Tetraedros distorcidos com o átomo de silício como elemento central possivelmente presentes nos filmes investigados. Os grupos em **negrito** constituem as pontes que servem como elo entre os tetraedros. A rigor, as pontes deveriam ser sub-indexadas com o número  $\frac{1}{2}$ ; estes foram omitidos por simplificação.

Terminais	Lineares	Geradores de ramificação e/ou reticulação		
		Tipo I	Tipo II	Tipo III
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{Me} \\   \\ \text{Me} \end{array}$ <p><i>M</i></p>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array}$ <p><i>D</i></p>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$ <p><i>T</i></p>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p><i>DCH<sub>2</sub></i></p>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p><i>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></i></p>
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{CH}_2-\text{Si}-\text{Me} \\   \\ \text{Me} \end{array}$ <p><i>CH<sub>2</sub></i></p>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{Me} \end{array}$ <p><i>MCH<sub>2</sub></i></p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$ <p><i>Q</i></p>	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p><i>M(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></i></p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p><i>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></i></p>
	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{Me} \end{array}$ <p><i>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></i></p>		$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p><i>TCH<sub>2</sub></i></p>	
			$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p><i>D(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></i></p>	
			$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p><i>M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></i></p>	



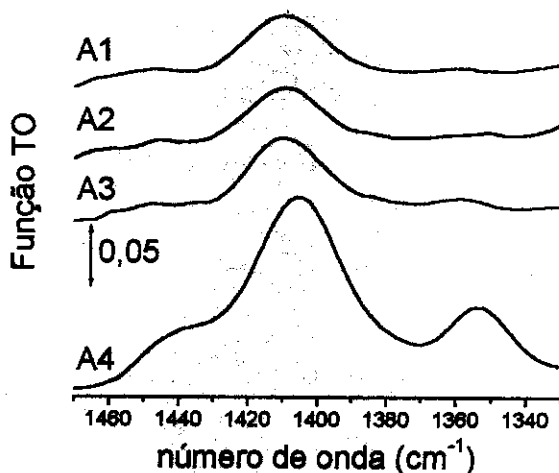


Figura 7.3.7 - Ampliação das  $F_{TO}$  na região do modo tesoura do  $CH_2$  em grupos  $Si-CH_2-Si$  para os filmes depositados a partir de TMS.

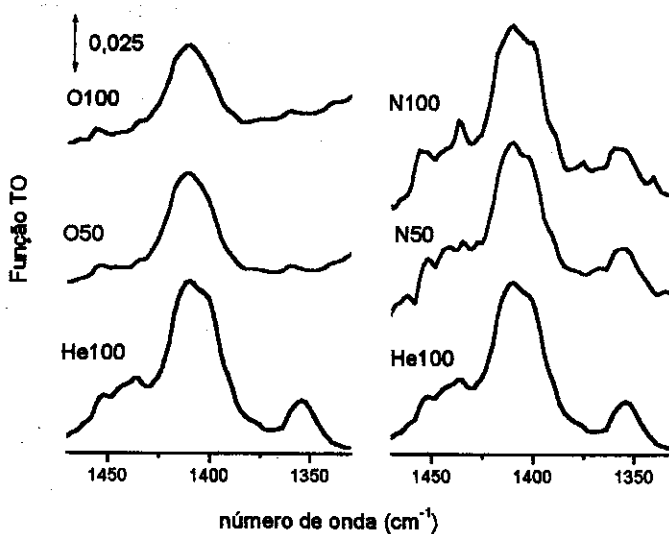


Figura 7.3.8 - Ampliação das  $F_{TO}$  na região do modo tesoura do  $CH_2$  em grupos  $Si-CH_2-Si$  para os filmes depositados a partir de HMDSO.

Notou-se que a formação de organocarbossilanos só se deu na ausência de gás oxigênio na descarga. No caso da deposição feita a partir de TMS e Ar, obteve-se um filme de organocarbossilano ao passo que a deposição feita a partir de HMDSO e He levou a uma estrutura onde coexistem pontes tipo  $CH_2$  e O (ver os grupos geradores de ramificação e/ou reticulação do tipo II mostrados na tabela 7.3.5). Isso só foi possível devido ao fato de que a molécula de HMDSO já contém um átomo de oxigênio entre dois

silícios, ou seja, numa configuração estável, que possivelmente não foi quebrada pelo plasma. Sabe-se que, mesmo em outros métodos de síntese, a obtenção de carbossilanos na presença de oxigênio é muito difícil [105].

Experimentos recentes de espectrometria de massa e espectroscopia no infravermelho realizados *in situ* [104] mostram que o oxigênio é responsável pela minimização da incorporação de carbono nos filmes depositados por PECVD. Há uma grande tendência de formação de espécies orgânicas oxigenadas voláteis que são eliminadas através do vácuo. Desta forma, somente os grupos metila que permanecem ligados a oligômeros mais pesados é que conseguem ser incorporados no sólido. Além disso, sabe-se que espécies reativas de oxigênio bombardeiam o filme durante o processo de deposição gerando defeitos e extraíndo ainda mais átomos de carbono [104], [118].

É interessante notar que para as amostras depositadas a partir de TMS o aumento da  $[O_2]$  no plasma diminuiu a quantidade de carbono incorporada (isso é facilmente visualizado através da razão as áreas das bandas relacionadas à deformação simétrica  $Si-(Me)_x$  e ao modo AS1), mas também aumentou a quantidade de defeitos, como ligações "dangling", interrupções de cadeia e porosidade, na estrutura do filme. Esta inferência foi feita com base em estudos sobre estruturas de sílica sol-gel com variados graus de defeitos [31]: observou-se que a razão de intensidades entre os modos AS1 e AS2 diminui com o aumento da concentração de defeitos. Como a largura a meia altura da banda AS1 aumenta com o aumento do fluxo de  $O_2$  e considerando-se que as caudas observadas a alta frequência para o modo TO e a baixa frequência para o modo LO estejam relacionadas a um modo AS2 [27] iminente, pode-se propor que os filmes TMS1 e TMS2 são mais defeituosos que o filme TMS3. No caso dos filmes depositados a partir de HMDSO, um grande excesso de oxigênio também promoveu um aumento na concentração de defeitos na rede Si-O-Si, evidenciados explicitamente por uma banda relacionada a grupos Si-OH. Tais observações podem estar relacionadas com o ataque que o excesso de espécies reativas de oxigênio promove contra o filme sólido em formação [104].

Outra observação importante que foi feita através da análise dos espectros é que existem bandas muito sensíveis à concentração de oxigênio incorporada, como, por exemplo, o estiramento Si-H - que passou de 2110 (filme TMS4) a 2235  $cm^{-1}$  (filme TMS1), a deformação simétrica dos grupos metila - que passou de 1248 (filme TMS4) a 1263  $cm^{-1}$  (filme TMS) e, em menor proporção, os estiramentos C-H. Dentre essas bandas, o

estiramento Si-H é reconhecidamente uma sonda da quantidade de oxigênio incorporado em estruturas a base de silício [121].

Ao contrário do que acontece com o oxigênio, a presença de gás nitrogênio no plasma de HMDSO não propicia a incorporação de grandes quantidades de nitrogênio no filme. Contudo, os espectros no infravermelho mostram claramente uma pequena banda a  $\sim 935\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento assimétrico de grupos Si-NH-Si [108]. Com exceção desta banda e algumas mudanças sutis, os espectros das amostras depositadas na presença de nitrogênio são muito parecidos com o da amostra depositada na presença somente de hélio.

Resumidamente, as características das amostras de acordo com as espécies presentes na descarga estão apresentadas na tabela 7.3.4.

Tabela 7.3.4 - Características das amostras de acordo com as espécies presentes na descarga

Monômeros e gases diluentes	Amostras	Tipos de rede tridimensional	Tetraedros distorcidos de silício possíveis
TMS, Ar	TMS4	Organocarbossilano	$(\text{CH}_2)_x$ com $1 < x < 4$
TMS, Ar, O <sub>2</sub>	TMS1-TMS3	Organossiloxano	M, D, T, Q
HMDSO, He	He100	Organossiloxano/ organocarbossilano	Todos os apresentados na tabela 5
HMDSO, He, O <sub>2</sub>	O50 e O100	Organossiloxano	M, D, T, Q
HMDSO, He, N <sub>2</sub>	N50 e N100	Organossiloxano/ organocarbossilano/ organossilazano	Todos os apresentados na tabela 5 com uma pequena quantidade de pontes NH

É importante ressaltar que todos os filmes depositados são altamente reticulados e de maneira aleatória sem a ocorrência de domínios contendo apenas um determinado tipo de tetraedro. A ocorrência de domínios bem definidos seria percebida através da observação de vários máximos para o modo AS1, por exemplo. Um desdobramento muito pronunciado do modo AS1 é observado para polimetilsiloxanos cíclicos e lineares quando o tamanho da cadeia é maior que duas unidades de siloxano e um anel contendo mais que oito unidades siloxano, o que não é o caso dessas amostras. Gleason e colaboradores observaram tais desdobramentos para filmes depositados a partir de

hexametilciclotrissiloxano através das técnicas de PECVD-pulsado e CVD estimulada por filamento quente [117], [118]. Tais filmes eram muito flexíveis e foram caracterizados como tendo um alto caráter polimérico. A alta coerência dos filmes aqui apresentados, observada através do baixíssimo espalhamento de radiação infravermelha na região de alta frequência, também aponta para uma estrutura altamente homogênea. Ressalta-se também que os filmes são insolúveis em solventes comuns como propanol e acetona, o que sugere que têm uma estrutura altamente reticulada.

### Desdobramentos LO-TO

Conforme descrito anteriormente, o desdobramento LO-TO é um fenômeno que foi observado tanto para sólidos cristalinos quanto amorfos. Na área de materiais amorfos, o desdobramento LO-TO do modo AS1 da sílica vítrea foi amplamente documentado [24]-[36]. Contudo, tanto quanto sabemos, essa é a primeira vez que desdobramentos LO-TO são observados para redes de silício.

Primeiramente, é importante notar que um desdobramento LO-TO apreciável não é observado para todas as bandas nos espectros. Na região de alta frequência, por exemplo, as funções LO e TO praticamente se sobrepõem. Isso significa que desdobramentos LO-TO não ocorrem para as bandas nessa região, que inclui os estiramentos das ligações Si-H e C-H. Essa sobreposição pode ser devida a uma pequena intensidade associada ao oscilador em questão ou ao fato de que os osciladores estejam diluídos no sólido de modo a não poderem sofrer interações coulômbicas de longa distância e devem ser tratados como modos locais e não vibrações de rede.

Através do estudo de espectros de reflexão-absorção de monocamadas automontadas de alcanotióis (e. g.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ ) em ouro usando-se ângulo de incidência rasante (e. g.  $86^\circ$ ) e luz p-polarizada (uma excelente situação para a detecção de modos LO), sabe-se que os estiramentos C-H não sofrem desdobramentos LO-TO apreciáveis [48], [123]. Isto é uma consequência de suas baixas intensidades. Tais vibrações são facilmente detectadas e têm um papel muito importante em investigações sobre monocamadas moleculares [47], [48] porque caem na região de alta frequência do espectro de infravermelho médio, o que lhes permite gerar bandas de absorção intensas (lembrar que a absorptividade é dependente do número de onda). Assim, mesmo em materiais onde há

uma alta densidade de osciladores C-H (como na monocamada citada acima), os desdobramentos LO-TO para estes modos não são apreciáveis.

Por outro lado, observamos desdobramentos apreciáveis para bandas observadas na região de 700-850  $\text{cm}^{-1}$ . Estudos teóricos mostram que muitas das bandas observadas nessa região devem-se a acoplamentos entre modos relacionados à deformação de grupos metila e estiramentos Si-C [108]. Como é esperado que os modos de grupos metila em estruturas a base de silício sejam muito menos intensos do que os observados em compostos orgânicos, atribui-se a alta intensidade dessas bandas à contribuição do estiramento Si-C devido à considerável polaridade dessa ligação. Para analisá-los, partiremos do princípio que os pares LO-TO são constituídos pelos vizinhos mais próximos nas funções LO-TO. Apesar dessa suposição ser geralmente válida, existe na literatura um exemplo no qual essa regra é quebrada: o modo AS2 da sílica vítrea [27]. Entretanto, esse exemplo é decorrência da alta intensidade do modo AS1.

A única banda relacionada a uma deformação do grupos metil que não deu margem a um apreciável desdobramento LO-TO foi a sua deformação assimétrica, que é muito fracamente ativa no infravermelho. Por outro lado, a deformação simétrica, deu margem a um desdobramento que variou de 9, para a amostra TMS1, a 16, para a amostra TMS4. No caso das amostras depositadas a partir de HMDSO, esse desdobramento foi de 10 para a amostras depositadas na ausência de oxigênio e ~6 para as amostras depositadas com oxigênio. Como regra, todos os desdobramentos LO-TO para as bandas relacionadas às deformações em metilas e estiramentos Si-C se intensificaram com a diminuição da  $[\text{O}_2]$  na descarga para as amostras depositadas a partir de TMS. Isso se deve a diminuição da incorporação de carbono com o aumento da  $[\text{O}_2]$  na descarga. O valor desses desdobramentos não ultrapassou 17  $\text{cm}^{-1}$  com exceção do observado para os modos relacionados a grupos Si-Me<sub>3</sub> na amostra TMS4, que atingiram os valores de 24 e 36  $\text{cm}^{-1}$ , o que, mais uma vez, é coerente com o aumento da incorporação de grupos metila com a diminuição da  $[\text{O}_2]$  na descarga.

Com relação ao desdobramento LO-TO do modo AS1, observou-se uma grande variabilidade no seu valor de acordo com a estrutura em questão. Nos filmes depositados tanto a partir de TMS quanto de HMDSO na presença de oxigênio, que foram caracterizados como redes tridimensionais de organosiloxanos, o desdobramento ultrapassou 110  $\text{cm}^{-1}$ , mostrando que nessas estruturas há uma forte interação entre os osciladores Si-O-Si, o que é uma decorrência do fato de que a densidade desses osciladores

nesses sólidos é muito grande. Para ter-se uma idéia, o desdobramento LO-TO do modo AS1 na  $v\text{-SiO}_2$ , um material no qual a concentração de osciladores Si-O-Si é das mais altas que existem, é da ordem de  $185\text{ cm}^{-1}$  [27], [34].

Para as amostras depositadas a partir de TMS, observou-se que o desdobramento LO-TO do modo AS1 aumentou de  $119$  a  $139\text{ cm}^{-1}$  com a diminuição da concentração de  $[\text{O}_2]$  na descarga. Isso se deve a uma relativa diminuição na concentração de defeitos decorrente da diminuição do excesso de  $\text{O}_2$  conforme discutido na seção anterior. No caso dos filmes depositados a partir de HMDSO e  $\text{O}_2$ , houve um aumento no desdobramento LO-TO com o aumento da  $[\text{O}_2]$ , porém o grande excesso de  $\text{O}_2$  parece promover somente um pequeno aumento na incorporação de oxigênio. Por outro lado, há um grande aumento na concentração de defeitos no filme, conforme evidenciado pelas bandas relacionadas a grupos OH.

No caso do filme depositado a partir de HMDSO na ausência de oxigênio ou de nitrogênio, observou-se um desdobramento LO-TO para o modo AS1 da ordem de  $51\text{ cm}^{-1}$ . Além do alto teor de grupos metila, o baixo valor desse desdobramento deve-se ao fato da rede ser construída não somente através de pontes de oxigênio, mas também de pontes de  $\text{CH}_2$ , o que provoca uma diluição de grupos Si-O-Si através do filme. Tal diluição acarreta numa diminuição das interações coulômbicas a longa distância atenuando o desdobramento LO-TO. Uma atenuação ainda mais acentuada é observada para os filmes depositados na presença de  $\text{N}_2$  ( $\Delta_{\text{LO-TO}}=39\text{ cm}^{-1}$ ). Isso se deve ao fato de que além de pontes  $\text{CH}_2$ , tem-se também a presença de pontes NH, dificultando ainda mais a interação a longa distância entre os grupos Si-O-Si.

No caso do modo "wagging" característico dos grupos Si- $\text{CH}_2$ -Si observado para a amostra TMS4, o valor observado de  $27\text{ cm}^{-1}$  é condizente com o fato do coeficiente de absorção para esse modo ser menor que o do modo AS1.

### Observação experimental direta dos modos LO - O Efeito de Berreman

O conhecimento das funções LO destes polímeros de silício tem importantes implicações na interpretação de espectros de reflexão-absorção obtidos a incidência oblíqua uma vez que serão detectados preferencialmente os modos LO. Conforme apresentado no capítulo anterior, esse fenômeno é conhecido na literatura como Efeito de Berreman [16]. Tal fenômeno não é importante para a maioria dos compostos orgânicos

porque devido à baixa polaridade de suas ligações, eles não sofrem acoplamento coulômbico. Contudo, conforme mostrado acima, o desdobramento LO-TO ocorre para várias vibrações características de ligações presentes em polímeros de silício.

Como exemplo, mostramos nos figuras 7.3.9 e 7.3.10, os espectros de reflexão-absorção das amostras TMS4 (um organocarbossilano) e TMS3 (um organossiloxano) obtidos com um ângulo de incidência de  $70^\circ$  e com radiação p-polarizada. Uma rápida inspeção nessa figura é suficiente para que se note que os máximos de absorção estão mais próximos aos máximos das funções LO do que das funções TO. Essa observação valida a função LO, que foram calculadas de maneira indireta a partir de experimentos de transmissão.

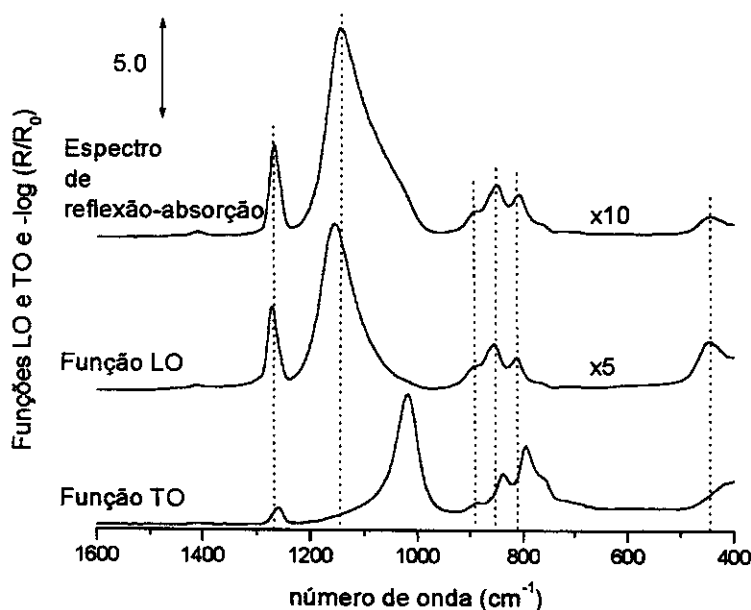


Figura 7.3.9: Espectro de reflexão-absorção obtido a incidência de  $70^\circ$  e com luz p-polarizada e Funções LO e TO para a amostra TMS3

Os fenômenos aqui descritos não podem ser desconsiderados quando se quer atribuir bandas de absorção no infravermelho obtidas através da técnica de reflexão-absorção com incidência oblíqua usando-se, como referências, dados obtidos por transmissão à incidência normal.

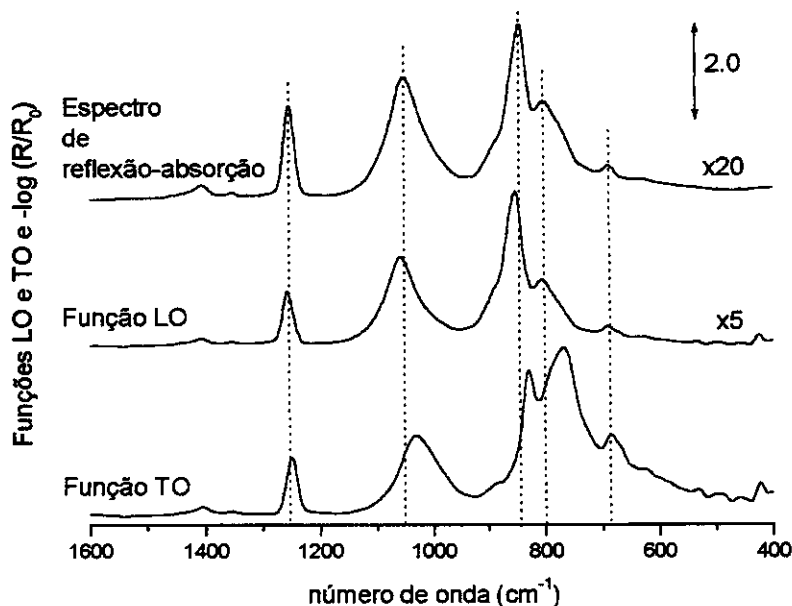


Figura 7.3.10: Espectro de reflexão-absorção obtido a incidência de  $70^\circ$  e com luz p-polarizada e Funções LO e TO para a amostra TMS4

### Conclusões

O presente trabalho apresentou, pela primeira vez na literatura, um estudo sobre a ocorrência de desdobramentos LO-TO para vibrações presentes em redes de siloxanos e/ou carbossilanos obtidas por PECVD. Para isso foram obtidas as funções dielétricas das amostras através da análise da Kramers-Krönig dos espectros de transmissão dos filmes suportados em janelas de KBr. Os grupos presentes nas redes obtidas foram determinados através de uma minuciosa atribuição das bandas através de comparações com a literatura disponível e descritos através de tetraedros destorcidos tendo o silício como átomo central. Através das funções LO e TO para as redes, pode-se mapear a ocorrência dos desdobramentos nas várias estruturas obtidas. Mostrou-se que a intensidade desses desdobramentos é proporcional à proximidade dos osciladores, sendo pouco intensa nas situações nas quais as redes eram formadas por pontes tanto de oxigênio quanto de grupos  $\text{CH}_2$ . Mostrou-se também a importância desse desdobramentos para a interpretação de espectros de reflexão-absorção de filmes suportados em metal.



## Capítulo 8

### Conclusões

O presente trabalho explorou o desdobramento dos modos ópticos vibracionais de rede de acordo com a natureza de sua propagação, transversal (modos TO) ou longitudinal (modos LO). Através de ferramentas computacionais tanto para a determinação de constantes ópticas quanto para a simulação de espectros de reflexão via Teoria da Óptica, várias investigações puderam ser executadas. De uma maneira geral, mostrou-se como interpretar espectros de reflexão especular e de reflexão-absorção tendo como base o conhecimento dos modos LO.

O estudo da dependência do espectro de reflexão especular de amostra maciça e monolítica de  $v\text{-SiO}_2$  com o ângulo de incidência e com as duas polarizações da radiação mostrou que o Efeito de Berreman também ocorre para materiais maciços e também permitiu a demonstração experimental de que o desdobramento do estiramento assimétrico de grupos Si-O-Si tem caráter exclusivamente transversal, o que está de acordo com simulações de dinâmica molecular.

Embora previstos na literatura através de cálculos teóricos, o presente trabalho descreve, pela primeira vez, a detecção experimental de modos LO de óxidos de titânio. Como eles ocorrem em frequências mais altas que os modos TO (aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$ ), possibilitam o estudo do  $\text{TiO}_2$  no infravermelho médio. Mostrou-se também como os modos LO podem ser utilizados na caracterização de fases de filmes finos desse óxido e

que filmes suportados em óxido de índio e estanho (ITO) podem ser investigados através desse enfoque.

Finalmente, foram estudados filmes de redes de siloxanos e carbossilanos, para os quais mostrou-se que o desdobramento LO-TO é importante não somente para o estiramento assimétrico de grupos Si-O-Si, mas também, em menor escala, para os osciladores Si-C. Para estes filmes, além da observação destes desdobramentos, uma minuciosa interpretação dos espectros no infravermelho permitiu a caracterização estrutural dos materiais.

## APÊNDICE 1

### Propriedades ópticas de um monocristal de LiF

O fluoreto de lítio é comumente apresentado em livros didáticos como protótipo dos haleto alcalinos. Suas propriedades ópticas foram utilizadas como exemplo na Introdução desta tese por três motivos: (i) estão bem documentadas na literatura, (ii) trata-se de um composto iônico simples e isotrópico e (iii) foi o material que Berreman utilizou para exemplificar a detecção dos modos LO [16].

Para a construção das figuras 1.1.2 e 1.4.3, que ilustram as funções dielétricas  $F_{TO}$ ,  $F_{LO}$  e  $Re(\tilde{\epsilon})$  e a banda reststrahlen bem como a ocorrência do Efeito de Berreman, digitalizou-se a função dielétrica do LiF a partir dos parâmetros de Lorentz determinados por Humlíček através de elipsometria espectroscópica na região do infravermelho. A descrição de todo o processo é feita na referência [39]. Humlíček utilizou em seus cálculos, uma relação de dispersão de Lorentz alternativa à equação 1.1.1:

$$\tilde{\epsilon}(\nu) = \epsilon_{\infty} \prod_n \frac{\nu_{LOn}^2 - \nu^2 + i\gamma_{LOn}\nu}{\nu_{TOn}^2 - \nu^2 + i\gamma_{TOn}\nu}$$

onde  $\nu_{LO}$  e  $\nu_{TO}$  são as frequências de ressonância relacionadas aos modos LO e TO, respectivamente, enquanto que os termos  $\gamma_{LO}$  e  $\gamma_{TO}$  são as constantes de amortecimento para os modos LO e TO, respectivamente. Os parâmetros de Lorentz para o LiF determinados por Humlíček são apresentados na tabela A1.

Tabela A1: Parâmetros de Lorentz para o LiF determinados por Humlíček

$\epsilon_{\infty}$	$\nu_{LO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\gamma_{LO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{TO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\gamma_{TO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1,93	666,8	16,3	304,2	10,6

## APÊNDICE 2

### Textos das ferramentas computacionais

#### Ferramenta 3.1.1 (KK)

```
%calcula n e k a partir de um espectro de R
%arquivo=matriz de duas colunas: números de onda e valores de R(%)
function [M] = kk(arquivo)

R=[arquivo(:,2)]/100;
L=[arquivo(:,1)];
[a,b]=size(R);
a=a-1;
dL=diff(L);
dlogR=diff(log(R));

for c=1:a
    clear F
    l = L(c) * ones(a+1,b);
    r = R(c) * ones(a+1,b);
    F(:,1) = (log(R)-log(r))./(L.^2-l.^2);
    F(c,1) = (1/(2*L(c)))*(dlogR(c)/dL(c));
    S(c)=(-1/(2*pi))*log(R(1)/R(c))*(log(abs(L(1)-L(c)))-log(L(c)+L(1)));
    H(c)=(1/(2*pi))*log(R(a)/R(c))*(log(L(a)-L(c))-log(L(a)+L(c)));
    ps(c)=[(-(L(c)/pi)*1.929*trapz(F(:,1)))+S(c)+H(c)];
    n(c)=(1-R(c))./(1+R(c)-2*sqrt(R(c)).*cos(ps(c)));
    k(c)=(2*sqrt(R(c)).*sin(ps(c)))./(1+R(c)-2*sqrt(R(c)).*cos(ps(c)));
end
ps=ps';
n=n';
k=k';
M=[L(1:a),R(1:a),ps,n,k];
plot(L(1:a,:),k);
XLABEL('wavenumber(cm-1)');
ylabel('Índice k');
title('Índice k x wavenumber')
```

#### Ferramenta 3.1.2 (KKs)

```
%calcula n e k a partir de um espectro de reflectância com luz s para a sílica vítrea
% arquivo=matriz de duas colunas: números de onda e valores de Rs(%)
% I=ângulo de incidência

function [kn] = kks(arquivo,I)
R=[arquivo(:,2)]/100;
```

```

L=[arquivo(:,1)];
[a,b]=size(R);
a=a-1;
dL=diff(L);
dlogR=diff(log(R));
I=I*pi/180;
for c=1:a
    clear F
    l = L(c) * ones(a+1,b);
    r = R(c) * ones(a+1,b);
    F(:,1) = (log(R)-log(r))./(L.^2-1.^2);
    F(c,1) = (1/(2*L(c)))*(dlogR(c)/dL(c));
    S(c)=(1/(2*pi))*log(R(1)/R(c))*(log(L(c)-L(1))-log(L(1)+L(c)));
    H(c)=(-1/(2*pi))*log(R(a)/R(c))*(log(L(a)-L(c))-log(L(a)+L(c)));
    phase(c)=-pi+(-(L(c)/pi)*1.929*trapz(F(:,1)))-S(c)-H(c);
    ref(c)=(sqrt(R(c)))*(exp(phase(c)*i));
    N2(c)=(sin(I))^2+(cos(I)^2).*((1-ref(c))./(1+ref(c))).^2;
    k(c)=imag(sqrt(N2(c)));
    n(c)=real(sqrt(N2(c)));
end
kn=[arquivo(1:a,1),n',k'];
plot(L(1:a,:),k);
xlabel('wavenumber(cm-1)');
ylabel('Índice de refração');
title('Índice de refração x wavenumber');

```

### Ferramenta 3.1.3 (KKAbs)

```

%calcula o índice de refração real a partir do índice de absorção
%arquivo= matriz de duas colunas: números de onda e valores de k
function [kn] = kkAbs(arquivo)
K=[arquivo(:,2)];
L=[arquivo(:,1)];
[a,b]=size(K);
a=a-1;
KL=K.*L
dKL=diff(KL)
dL=diff(L);

for c=1:a
    clear F
    l = L(c) * ones(a+1,b);
    kl = KL(c) * ones(a+1,b);
    k=K(c)*ones(a+1,b);
    F(:,1) = ((KL)-(k.*l))./(L.^2-1.^2);
    F(c,1) = (1/(2*L(c)))*(dKL(c)/dL(c));

```

```

n(c)=((2/pi)*1.929*trapz(F(:,1)));

end
kn=[arquivo(1:a,1),n'];
plot(L(1:a,:),n);
xlabel('wavenumber(cm-1)');
ylabel('Índice de refração');
title('Índice de refração x wavenumber');

```

### Ferramenta 3.2.1 (IRRASAI)

```

%calcula o espectro de reflectância de um filme sobre alumínio
% file é um arquivo com 3 colunas (1- número de onda em cm-1, 2- n e 3- k
% A é o ângulo de incidência em graus
%ep é o estado de polarização da luz (1-s e 2- p)
% d é a espessura em micra
function [R]=irras2(file,A,ep,d);
d=d/10000;
A=A*pi/180;
no=[file(:,1)];
n=[file(:,2)];
k=[file(:,3)];
N=n+i*k;
nal=63.19556*exp(-(no-312.5)/263.96523)+35.35819*exp(-(no-312.5)/1231.56721);
kal=25.6+50.74346*exp(-(no-312.5)/140.62925)+132.02289*exp(-(no-312.5)/953.55441);
Nal=nal+i*kal;
J=sqrt(N.^2-(sin(A)^2));
Jal=sqrt(Nal.^2-(sin(A)^2));
f=2*pi.*no.*d;
if ep==1;
nff=J;
nsub=Jal;
c=cos(A);
rs=(Jal-c)/(Jal+c);
Ral=rs.*conj(rs);
end
if ep==2;
nff=J./(N.^2);
nsub=Jal./(Nal.^2);
Eal=Nal.^2;
c=cos(A);
rp=((Eal*c)-Jal)/((Eal*c)+Jal);
Ral=rp.*(conj(rp));
end
r1=(cos(A)-nff)/(cos(A)+nff);
r2=(nff-nsub)/(nff+nsub);
r=(r1+r2.*(exp(2*i.*f.*J)))/(1+r1.*r2.*(exp(2*i.*f.*J)));

```

```
R=(r.*(conj(r)).)/Ral;
plot(no,R)
```

### Ferramenta 3.2.2 (IRRASPt)

```
%calcula o espectro de reflectância de um filme sobre alumínio
% file é um arquivo com 3 colunas (1- número de onda em cm-1, 2- n e 3- k
% A é o ângulo de incidência em graus
%ep é o estado de polarização da luz (1-s e 2- p)
% d é a espessura em micra
function [R]=irras2(file,A,ep,d);
d=d/10000;
A=A*pi/180;
no=[file(:,1)];
n=[file(:,2)];
k=[file(:,3)];
N=n+i*k;
nal=3.09371+10.07326*exp(-(no-806.5)./607.1817);
kal=7.06566+36.56035*exp(-(no-806.5)./1087.9858);
Nal=nal+i*kal;
J=sqrt(N.^2-(sin(A)^2));
Jal=sqrt(Nal.^2-(sin(A)^2));
f=2*pi.*no.*d;
if ep==1;
nff=J;
nsub=Jal;
c=cos(A);
rs=(Jal-c)./(Jal+c);
Ral=rs.*conj(rs);
end
if ep==2;
nff=J./(N.^2);
nsub=Jal./(Nal.^2);
Eal=Nal.^2;
c=cos(A);
rp=((Eal.*c)-Jal)./((Eal.*c)+Jal);
Ral=rp.*(conj(rp));
end
r1=(cos(A)-nff)./(cos(A)+nff);
r2=(nff-nsub)./(nff+nsub);
r=(r1+r2.*(exp(2*i.*f.*J)))./(1+r1.*r2.*(exp(2*i.*f.*J)));
R=(r.*(conj(r)).)/Ral;
plot(no,R)
```

### Ferramenta 3.2.3 (Rsp)

%calcula o espectro de reflectância de amostra em "bulk"  
 %arquivo é um arquivo com 3 colunas (1- número de onda em cm-1, 2- n e 3- k)  
 %I é o ângulo de incidência  
 % ep é o estado de polarização da luz, 1=s e 2=p

```
function [R]=rsp(arquivo,I,ep);
if ep==1
n=[arquivo(:,2)]+i*[arquivo(:,3)];
N=n.^2;
I=I*(pi/180);
s=sin(I);
c=cos(I);
A=sqrt(N-(s^2));
rs=(A-c)/(A+c);
R=rs.*conj(rs);
end
if ep==2
n=[arquivo(:,2)]+([arquivo(:,3)]*i);
I=I*(pi/180);
nn=n.^2;
s=sin(I);
c=cos(I);
A=sqrt(nn-(s^2));
rp=((nn.*c)-A)/((nn.*c)+A);
R=rp.*(conj(rp));
end
```



## Referências Bibliográficas

- [1] Herschel, W.: "Investigation of the Powers of the prismatic Colours to heat and illuminate Objects; with Remarks that prove the different Refrangibility of radiant Heat. To which is added an Inquiry into the Method of viewing the Sun advantageously with Telescopes of large Apertures and high magnifying Powers", *Philosophical Transactions* 1800, 90 , 255, apud. [http://www.undcp.org/odccp/bulletin/bulletin\\_1955-01-01\\_1\\_page005.html](http://www.undcp.org/odccp/bulletin/bulletin_1955-01-01_1_page005.html)
- [2] Abney, W. De W.; Festing, E. R.: "On the Influence of the Atomic Grouping in the Molecules of Organic Bodies on their Absorption in the Infra-Red Region of the Spectrum", *Philosophical Transactions* 1881, 172 , 887
- [3] W. W. Coblenz, *Investigations of Infrared Spectra*, Carnegie Institute, Publication No. 35, Washington, 1905, apud. [http://www.undcp.org/odccp/bulletin/bulletin\\_1955-01-01\\_1\\_page005.html](http://www.undcp.org/odccp/bulletin/bulletin_1955-01-01_1_page005.html)
- [4] M. Bliss, B. L. Walden, W. B. White, "Measurement of Infrared Spectra of Dense Ceramics by Specular Reflectance Spectroscopy", *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, 73, 1078
- [5] M. Ocaña, C. J. Serna, "Variations of the Infrared Powder Spectra of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> (Rutile) with Polarization", *Spectrochim. Acta* 1991, 47A, 765
- [6] C. Pecharromán, J. E. Iglesias, "Effective Dielectric Properties of Packed Mixtures of Insulator Particles", *Phys. Rev. B* 1994, 49, 7137
- [7] P. Grosse, V. Offermann, "Quantitative Infrared Spectroscopy of Thin Solid and Liquid Films under Attenuated Total Reflection Conditions", *Vib. Spectrosc.* 1995, 8, 121
- [8] V. Offermann, P. Grosse, M. Feuerbacher, G. Dittmar, "Experimental Aspects of Attenuated Total Reflectance Spectroscopy in the Infrared", *Vib. Spectrosc.* 1995, 8, 135
- [9] S. R. Culler, M. T. McKenzie, L. J. Fina, H. Ishida, J. L. Koenig, "Fourier-Transform Diffuse Reflectance infrared Study of Polymer-Films and Coatings: a Method for Studying Polymer Surfaces", *Appl. Spectrosc.* 1984, 38, 791
- [10] V. Hopfe, E. H. Korfe, P. Klobes, W. Grählert, "Optical Data of Rough-Surfaced Ceramics: Infrared Specular and Diffuse Reflectance versus Spectra Simulation", *Appl. Spectrosc.* 1993, 47, 423

- [11] M. Claybourn, P. Colomel, J. Chalmers, "Characterization of Carbon-Filled Polymers by Specular Reflectance", *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 279
- [12] A. H. Abdullah, W. F. Sherman, "Kramers-Krönig Type Analysis of Short Spectral Range Reflection Spectra", *Vib. Spectrosc.* 1997, 13, 133
- [13] B. C. Trasferetti; C. U. Davanzo, "Introdução às técnicas de Reflexão Especular e Reflexão-Absorção no Infravermelho: (1) Reflexão Especular" *Quím. Nova.* 2001, 24, 94
- [14] Wendlandt, W. W.; Hecht, H. G., *Reflectance Spectroscopy*, Interscience Publishers, New York, 1966
- [15] R. G. Greenler, "Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques", *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 310
- [16] D. W. Berreman, "Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films", *Phys. Rev.* 1963, 130, 2193
- [17] B. C. Trasferetti; C. U. Davanzo, "Introdução às técnicas de Reflexão Especular e Reflexão-Absorção no Infravermelho: (1) Reflexão-Absorção" *Quím. Nova.* 2001, 24, 99
- [18] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora Unesp, 1996, São Paulo
- [19] P. M. A. Sherwood, *Vibrational Spectroscopy of Solids*, Cambridge University Press, 1972, London
- [20] J. S. Blakemore, *Solid State Physics*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1995
- [21] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford, 1968
- [22] J. C. Decius, R. M. Hexter, *Molecular Vibrations in Crystals*, McGraw-Hill Inc., New York, 1977
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th. Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996
- [24] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, M. W. Stringfellow, "Comparison of the Neutron, Raman, and Infrared Vibrational Spectra of Vitreous SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and BeF<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B* 1979, 19, 4292
- [25] M. C. Payne, J. C. Inkson, "Longitudinal-Optic-Transverse-Optic Vibrational Mode Splittings in Tetrahedral Network Glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 1984, 68, 351

- [26] R. M. Almeida, "Vibrational Spectroscopy of Glasses", *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *106*, 347
- [27] C. T. Kirk, "Quantitative Analysis of the Effect of Disorder-Induced Mode Coupling on infrared Absorption in Silica", *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 1255
- [28] R. M. Almeida, T. A. Guiton, C.G. Pantano, "Detection of LO Mode in v-SiO<sub>2</sub> by Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy", *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *119*, 238
- [29] R. M. Almeida, "Detection of LO Modes in Glass by Infrared Reflection Spectroscopy at Oblique Incidence", *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 161
- [30] T. A. Guiton, C. G. Pantano, "Infrared Reflectance Spectroscopy of porous Silicas", *Coll. & Surf. A: Physicochem. & Eng. Aspects* **1993**, *74*, 33
- [31] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, G. Kordas, "Infrared-Reflectance Spectra of Heat-treated, Sol-Gel-Derived Silica", *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 12499
- [32] J. Sarnthein, A. Pasquarello, R. Car, "Origin of the High-Frequency Doublet in the Vibrational Spectrum of Vitreous Silica", *Science* **1997**, *275*, 1925
- [33] A. Pasquarello, R. Car, "Dynamical Charge Tensors and Infrared Spectrum of Amorphous SiO<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1766
- [34] B. C. Trasferetti, and C. U. Davanzo, "s- and p-Polarized Infrared Specular Reflectance of vitreous Silica at Oblique Incidences: Detection of LO Modes", *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 502
- [35] C. Z. Tan, J. Arndt, "Interaction of Longitudinal and Transverse Optic Modes in Silica Glass" *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5970
- [36] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, "Change of TO and LO Mode Frequency of Evaporated SiO<sub>2</sub> Films During Aging in Air", *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7303
- [37] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, N. C. da Cruz, M. A. Bica de Moraes, "Observation of the Berreman Effect in Infrared Reflection-Absorption Spectra of Amorphous titanium Oxide Thin Films Deposited on Aluminum", *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 687
- [38] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, R. A. Zoppi, N. C. da Cruz, M. A. B. de Moraes, "Berreman Effect Applied to Phase Characterization of Thin Films Supported on Metallic Substrates: the Case of TiO<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 125404
- [39] Humlíček, J., "Infrared Ellipsometry of LiF", *Thin Solid Films* **1998**, *313*, 687
- [40] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Sixth Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1980

- [41] K. Yamamoto, H. Ishida, "Optical Theory Applied to infrared Spectroscopy", *Vib. Spectrosc.* 1994, 8, 1
- [42] K. Yamamoto, A. Masui, "Complex Refractive Index Determination of Bulk Materials from Infrared Reflection Spectra", *Appl. Spectrosc.* 1995, 49, 639
- [43] H. A. Kramers, *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici*, 11-20 Settembre 1927, Como-Pavia, Roma (publicado por Nicola Zanichelli, Bolonha 2, 545 (1928), *apud.* ref [42])
- [44] R. L. de Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 1926, 12, 547, *apud.* ref. [42]
- [45] J. P. Hawranek, R. N. Jones, "Control of errors in IR spectrophotometry. 5. Assessment of Errors in Evaluation of Optical-Constants by Transmission Measurements on Thin Films", *Spectrochim. Acta* 1976, 32, 99
- [46] S. A. Francis, A. H. Ellison, "Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors", *J. Opt. Soc. Am.* 1959, 49, 131
- [47] D. L. Allara, "Infrared Spectroscopy in the Characterization of Organic Thin Films" em *Characterization of Organic Thin Films*, Edited by A. Ulman, Manning Publications Co., New York, 1995
- [48] A. N. Parikh, D. L. Allara, "Quantitative Determination of Molecular Structure in Multilayered thin Films of Biaxial and Lower Symmetry from Photon Spectroscopies. 1. Reflection Infrared Vibrational Spectroscopy", *J. Chem. Phys* 1992, 96, 927
- [49] W. G. Golden, "Characterization of Orientation and Lateral Order in Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", em *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, vol. 4, J. R. Ferraro, Ed., Academic Press, 1985, p 283-314
- [50] J. D. Swalen, J. F. Rabolt, "Fourier Transform Reflection-Absorption Spectroscopy", em *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, vol. 4, J. R. Ferraro, Ed., Academic Press, 1985, p 315-344
- [51] H. A. Pearce, N. Sheppard, "Possible Importance of a Metal-Surface Selection Rule in Interpretation of Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Particulate Metals - Infrared-Spectra from Ethylene Chemisorbed on Silica-Supported Metal-Catalysts", *Surf. Sci.* 1976, 59, 205
- [52] K. Yamamoto, H. Ishida, "Interpretation of Reflection and Transmission Spectra for Thin Films: Reflection", *Appl. Spectrosc.* 1994, 48, 775
- [53] T. Buffeteau, B. Desbat, "Thin-Film Optical Constants Determined from Infrared Reflectance and Transmittance Measurements", *Appl. Spectrosc.* 1989, 43, 1027

- [54] Y. -S. Ten, J. S. Wong, "Infrared Reflectance Properties of Surface Thin Films", *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7208
- [55] B. C. Trasferetti, "Obtenção de Constantes Ópticas no Infravermelho a Partir de Medidas de Reflectância Especular Via Análise de Kramers-Krönig", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, **1998**
- [56] V. Hopfe, P. Bussemer, E. Richter, P. Klobes, "p- and s-Polarized FTIR Reflectance Spectroscopy at Oblique Incidence by Kramers-Krönig Transformation", *J. Phys D: Appl. Phys.* **1992**, *25*, 288
- [57] G. Anderman, A. Caron, D. A. Dows, "Kramers-Krönig Dispersion Analysis of Infrared Reflectance Bands", *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, *55*, 1210
- [58] K. Yamamoto, A. Masui, H. Ishida, "Kramers-Krönig Analysis of Infrared Reflection Spectra with Perpendicular Polarization" *Appl. Opt.* **1994**, *33*, 6285
- [59] D. Y. Smith, E. Shiles, M. Inokuti em *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik, Ed., Academic Press, Inc., Orlando, **1985**, p 369
- [60] D. W. Lynch, W. R. Hunter em *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik, Ed., Academic Press, Inc., Orlando, **1985**, p 333
- [61] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, C. P. Varsanis, H. Jain, "Structure-Property Correlation in Glasses by Infrared Reflectance Spectroscopy", *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *222*, 59
- [62] R. M. Almeida, "Short and Intermediate Range Structures in Fluoride Glasses by Vibrational Spectroscopy", *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *140*, 92
- [63] S. Bruni, F. Cariati, and D. Narducci, "Infrared Specular Reflection Spectra of Copper-Zinc Phosphate Glasses", *Vib. Spectrosc.* **1994**, *7*, 169
- [64] A. A. Kharlamov, R. M. Almeida, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *202*, 233
- [65] F. L. Galeener and G. Lucovsky, *Phys Rev. Lett.* **1976**, *37*, 1474
- [66] S. W. de Leeuw and M. F. Thorpe, "Coulomb Splitting in Glasses", *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2879
- [67] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, R. A. Zoppi, Infrared reflection-absorption characterization of TiO<sub>2</sub> thin films on ITO: Detection of LO modes, *Electrochemistry Communications*; **4** (2002), 301
- [68] W. T. Paulewicz, G. J. Exarhos, W. E. Conaway, "Structural Characterization of TiO<sub>2</sub> Coatings by Raman Spectroscopy", *Appl. Opt.* **1983**, *22*, 1837

- [69] G. J. Exarhos, "Raman Determination of Molecular Structure and Physical Properties of Dielectric Coatings" *J. Vac. Sci. Technol. A* **1986**, *4*, 2962
- [70] D. M. Friedrich, G. J. Exarhos, "Raman Enhancement Methods for Molecular Structure Characterization of Optical Thin Films", *Thin Solid Films* **1987**, *154*, 257
- [71] G. J. Exarhos, N. J. Hess, "Spectroscopic Measurements of Stress Relaxation during Thermally Induced Crystallization of Amorphous Titania Films", *Thin Solid Films* **1992**, *220*, 254
- [72] N. Morosoff in Plasma Deposition, Treatment and etching of polymers, R. d'Agostino, Ed.. Academic Press, New York, 1990
- [73] L. L. Hench, J. K. West, "The Sol-Gel process", *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33
- [74] D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, "Photolysis of Chloroform and Other Organic-Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions", *Solar Energy Mater.* **1991**, *24*, 564
- [75] B. Kraeutler, A. J. Bard, "Photoelectrosynthesis of Ethane from Acetate Ionat a n-type TiO<sub>2</sub> Electrode - Photo-Kolbe Reaction", *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *9*, 7729
- [76] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition-Metal Oxides", *Prog. Solid St. Chem.* **1988**, *18*, 259
- [77] M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez, J. Livage, "Sol-Gel Synthesis of Electrochromic Films", *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *B3*, 203
- [78] W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleiman, and L. E. Howarth, "Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>", *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1710
- [79] D. M. Eagles, "Polar Modes of Lattice Vibration and Polaron Coupling Constants in Rutile (TiO<sub>2</sub>)", *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, *25*, 1243
- [80] S. P. S. Porto, P.A. Fleury, T. C. Damen, "Raman Spectra of TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, and MnF<sub>2</sub>", *Phys. Rev.* **1967**, *154*, 522
- [81] N. C. da Cruz, E. C. Rangel, J. Wang, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, S. G. C. Castro, M. A. B. de Moraes, "Properties of Titanium Oxide Films Obtained by PECVD", *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *126*, 123
- [82] N. C. da Cruz, "Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Finos de Óxido de Titânio Depositados por PECVD", Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, 1999
- [83] R. A. Zoppi, N. H. R. Mortean, "Dióxido de Titânio Sol-Gel: Propriedades e Comportamento Eletrocromico", *Quím. Nova* **2000**, *23*, 727

- [84] R. J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger, "Infrared Reflectivity and Lattice Fundamentals in Anatase TiO<sub>2</sub>", *Phys Rev. B* 1997, 55, 7014
- [85] F. Gervais, B. Piriou, "Temperature Dependence of Transverse- and Longitudinal-Optic Modes in TiO<sub>2</sub> (Rutile)" *Phys. Rev. B* 1974, 10, 1642
- [86] M. Fujii, M. Wada, S. Hayashi, K. Yamamoto, "Infrared-Absorption in SiO<sub>2</sub>-Ge Composite Films - Influences of Ge Microcrystals on the Longitudinal-Optical Phonons in SiO<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B* 1992, 46, 15930
- [87] J. Sturm, P. Grosse, W. Theiss, "Effective Dielectric Functions of Alkali-Halide Composites and Their Spectral Representation", *Z. Phys. B* 1991, 83, 361
- [88] M. F. MacMillan, R. P. Devaty, "Infrared Properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermet Films", *Phys. Rev. B* 1991, 43, 13838
- [89] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 1939, 24, 636, apud. ref. [86]
- [90] J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 1904, 203, 358, apud. ref. [86]
- [91] O. Hunderi, "Influence of Grain-Boundaries and lattice Defects on Optical Properties of Some Metals", *Phys. Rev. B* 1973, 6, 3419
- [92] A. Lehman, *Phys. Status Solidi B* 1988, 18, 636
- [93] M. A. Ovchinnikov, C. A. Wight, "Infrared Line Shapes of Clusters and Microcrystals: Vibrational modes Mixed by Dipole Interactions", *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 972
- [94] M. A. Ovchinnikov, C. A. Wight, "Dipole Mechanism of Line Broadening in Amorphous Solids", *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 67
- [95] M. A. Ovchinnikov, C. A. Wight, "Dipole Broadened Line Shape of Impurity Chromophores Isolated in a Transparent Matrix", *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 9563
- [96] J. Ragai, W. Lofti, "Effect of Preparative pH and Ageing Media on the Crystallographic Transformation of Amorphous TiO<sub>2</sub> to Anatase and Rutile", *Coll. And Surf.* 1991, 61, 97
- [97] W. -F. Wu, B. -S. Chiou, "Effect of Annealing on Electrical and Optical Properties of RF Magnetron Sputtered Indium Tin Oxide Films", *Appl. Surf. Sci.* 1993, 68, 497
- [98] S. F. Durrant, R. P. Mota, M. A. B. Moraes, "Relationships between the plasma environment and the composition and the optical properties of plasma polymerized thin films produced in RF discharges of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixtures", *J. Appl. Phys.* 1992, 71, 448

- [99] S. F. Durrant, E. C. Rangel, M. A. B. Moraes, "Optical Emission Study Of Reaction Mechanisms In The Deposition Of Nitrogen-Containing Amorphous Hydrogenated Carbon Films", *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1901
- [100] S. F. Durrant, S. G. Castro, J. I. Cisneros, N. C. Cruz, M. A. B Moraes, "Amorphous Oxygen-Containing Carbon Films Formed By PECVD", *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *14*, 118
- [101] J. J. Wang, S. F. Durrant, M. A. B. de Moraes, "Deposition Mechanisms and Properties of Oxygenated Carbon Nitride Films from rf Discharges of Acetylene, Nitrogen, Oxygen and Argon Mixtures" *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *262*, 216.
- [102] E. C. Rangel, N. C. da Cruz, M. A. B. de Moraes, L. C. Kretly, "Influence of nitrogen ion implantation on the properties of polymer films deposited in benzene glow discharges", *Nucl. Instrum. Meth.B* **1998**, *141*, 211
- [103] D. M. Wolfe, B. J. Hinds, F. Wang, G. Lucovsky, B. L. Ward, M. Xu, R. J. Nemanich, "Thermochemical Stability of Silicon-Oxygen-Carbon Alloy Thin Films: a Model System for Chemical and Structural Relaxation at SiC-SiO<sub>2</sub> Interfaces", *J Vac. Sci Technol. A* **1999**, *17*, 2170
- [104] D. Magni, C. Descheneaux, C. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, "Oxygen Diluted hexamethyldisiloxane Plasmas Investigated by Means of *In Situ* Infrared Absorption Spectroscopy and Mass Spectrometry", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34*, 87
- [105] M. Scarlete, S. Brienne, I. S. Butler, J. F. Harrod, "Infrared Spectroscopic Study of thin Films of Poly(methylsilane), its Oxidation, and its Transformation into Poly(carbosilane) on Silicon Single-Crystal Wafers", *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 977
- [106] D. R. de Souza, L. L. Soares, L. Cescato, M. A. R. Alves, E. S. Braga, "Measurement of optical Constants of Thin a-C:H Films", *Microelectronics Journal* **2000**, *31*, 251
- [107] D. C. McKean, *Comunicação Pessoal* - Tratam-se de alguns resultados provisórios de um estudo que o Prof. McKean está realizando sobre a molécula de HMDSO.
- [108] H. Fleischer, D. C. McKean, "Ab Initio Studies of Disilazanes Structures and Vibrational Properties of Hexachloro-, Hexamethyl-, and Tetrachlorodisilazane", *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 727
- [109] D. C. McKean, "Ab Initio and Density Functional Studies of the Structure, Vibrational Spectra and Force Field of Trimethylsilane", *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 1485
- [110] D. C. McKean, G. Davidson, L. A. Woodward, "Vibrational Spectra and Structure of (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and (SiD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>", *Spectrochim. Acta* **1970**, *26 A*, 1815



- [111] A. Marchand, J. Valade, M.-T. Forel, M.-L. Josien, R. Calas, "Étude par Spectroscopie Infrarouge et Raman de Quelques Éthers-Oxides, Organo-Siloxanes, Alcoxysilanes et Silanes", *J. Chim. Phys.* **1962**, *59*, 1142
- [112] A. Marchand, M.-T. Forel, F. Metras, J. Valade, "Étude par Spectroscopie Infrarouge de Composés Organosiliciés (II<sup>e</sup> Partie: Siloxanes, Silazanes, Amino- et Diaminosilanes)", *J. Chim. Phys.* **1964**, *61*, 343
- [113] D. R. Anderson, in *Analysis of silicones*, edited by A. L. Smith (John Wiley & Sons, New York, 1974)
- [114] A. Lee Smith, D. R. Anderson, "Vibrational Spectra of  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ , and Their Deuterated Analogs", *Appl. Spectrosc.* **1984**, *38*, 822
- [115] A. M. Wróbel, M. R. Wertheimer, J. Dib, H. P. Schreiber, "Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges", *J. Macromol. Sci. - Chem.* **1980**, *A14*, 321
- [116] A. M. Wróbel, M. Kryszewski, M. Gazicki, "Oligomeric Products in Plasma-Polymerized Organosilicones", *J. Macromol. Sci. - Chem.* **1983**, *A20*, 583
- [117] H. G. Pryce Lewis, D. J. Edell, K. K. Gleason, "Pulsed-PECVD Films from Hexamethylcyclsiloxane for Use as Insulating Biomaterials", *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3488
- [118] H. G. Pryce Lewis, T. B. Casserly, K. K. Gleason, "Hot-Filament Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Hexamethylcyclsiloxane and Octamethylcyclotetrasiloxane", *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, F212
- [119] C. Rau, W. Kulisch, "Mechanisms of Plasma polymerization of Various Silico-Organic Monomers", *Thin Solid Films* **1994**, *249*, 28
- [120] N. Inagaki, M. Koyama, "Comparisons of Glow-Discharge Polymerizations among Tetramethylsilane, Dimethyldimethoxysilane, and Tetraethoxysilane", *J. Appl. Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 1847
- [121] D. V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson, "Effects of the Nearest Neighbors and the Alloy Matrix on SiH Stretching Vibrations in the Amorphous  $\text{SiO}_2\text{:H}$  ( $0 < r < 2$ ) Alloy System", *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 1795
- [122] L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Chapman & Hall, London, 1975
- [123] D. L. Allara, Comunicação Pessoal