

Tese de
Carmen B.
e aprov
Comissã
Ballester
17/03/

Propriedades Ópticas de Materiais Compostos : Modelo de Maxwell-Garnett e Modelo de Lorentz

Carmen Beatriz Pedroso

Orientadora: Profa.Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências -
29 de Outubro de 1993

À minha mãe e

ao meu pai (in memoriam)

Agradecimentos

À Prof. Margarita Ballester Ferreira Santos pela orientação, convívio humano e amizade.

Ao Profs. Angel Fidel Vilche, Ennio Peres da Silva, Jorge Ivan Cisneros, Márcio José Menon, Mário A. Bica de Moraes e Rogério Pinto Mota pelas sugestões na fase final do trabalho.

Aos amigos: Adriana França, Antônio Carlos C. Franco da Silveira, Carlos Roberto Mendes de Oliveira, Edjar Martins Telles, Egberto Munin, Denise Fernandes de Mello, Fernando A. Camargo Torre, José Montanha Neto, Neidenei Gomes Ferreira, Antônio Renato P. Biral e Rubens de Andrade Júnior pela presença, apoio e incentivo no decorrer do trabalho.

Ao Giancarlo Queiroz Pellegrino, Marco Aurélio Boselli, Sandra Denise Prado e Sieghard Weinketz pela amizade e apoio computacional.

Ao pessoal da secretaria da pós-graduação : Armando Mariuzzo Júnior, Aparecida Menezes e Maria Ignez S. R. Mokarzel pela competência e carinho com que sempre me trataram.

Ao Charles E. S. Sistonen, Vasco Souto Queiroz e Walter Freitas de Souza pelos desenhos.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Resumo

Foi feito um estudo das propriedades ópticas de materiais compostos constituídos por uma matriz dielétrica hospedeira, de função dielétrica $\epsilon_h = 1.0; 2.99; 6.0$, na qual encontram-se dispersas partículas de metais tipo elétron livre (Ag ou Cu) através do modelo de Maxwell-Garnett. A função dielétrica dos materiais compostos apresenta uma região anômala quando as transições interbandas das partículas metálicas ocorrem após a frequência de ressonância ($\epsilon_{1j} \cong -2\epsilon_h$) onde ϵ_{1j} é a parte real da função dielétrica das partículas metálicas e ϵ_h é a função dielétrica da matriz dielétrica. Nestes casos o modelo de osciladores de Lorentz foi usado para analisar o comportamento óptico do material composto. Para cada material composto os parâmetros de Lorentz foram calculados e discutidos.

Abstract

The dielectric functions of composite materials consisting of free electron type metal particles (Ag or Cu) and a dielectric host material with $\epsilon_h = 1.0; 2.99; 6.0$ are calculated using the Maxwell-Garnett model. These functions present an anomalous region when the interband transitions of the metal particles are in the high frequency side of the resonance frequency ($\epsilon_{1j} \cong -2\epsilon_h$). In this case the optical behaviour of the composite material is analysed using the Lorentz oscillator model. For each composite material the Lorentz parameters are calculated and discussed.

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	iv
Conteúdo	v
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos	3
2.1 Teoria de Maxwell-Garnett	3
2.1.1 Campo de uma única partícula imersa num meio dielétrico infinito	4
2.1.2 Função Dielétrica de Maxwell-Garnett	8
2.2 Modelo de Lorentz	11
2.3 Modelo de Drude	16
3 Resultados	19
3.1 Influência do raio das partículas metálicas na função dielétrica do material composto	20
3.2 Função dielétrica, função perda de energia e refletância do material composto	24

3.3	Função dielétrica do material composto	
	- Contribuição dos elétrons livres -	39
4	Comentários e discussão	47
4.1	Região Anômala	47
4.2	Modelo de osciladores de Lorentz	50
4.3	Comparação com dados experimentais	59
5	Conclusões	61
	Apêndices	64
A	Função dielétrica das partículas metálicas	64
B	Dados usados no cálculo dos parâmetros do modelo de Lorentz	71
	Bibliografia	73

Capítulo 1

Introdução

O estudo das propriedades ópticas de materiais compostos consistindo da mistura de substâncias de funções dielétricas diferentes é de grande importância e interesse atual [1, 2, 3] devido a sua vasta aplicação em várias áreas da ciência e tecnologia. Podemos citar como exemplo, a utilização de tais materiais na conversão fototérmica da energia solar, isto é, como superfícies seletivas [4, 5, 6], no estudo de vidros dopados com metais [7], no campo da Física da Atmosfera [8, 9], dentre outros.

O comportamento eletromagnético dos materiais compostos dielétrico-metal é interessante pois possui características próprias, distintas do comportamento individual de cada componente. Alguns fatores importantes neste estudo são : o tipo de material que é considerado como matriz dielétrica e partícula metálica, a quantidade de partículas metálicas no meio dielétrico, sua distribuição e forma, se considera-se ou não a interação entre as partículas metálicas, além da formação de agregados metálicos [6, 10, 11].

A teoria de meio efetivo de Maxwell-Garnett [7, 12, 13, 14, 15] é usada para descrever as propriedades ópticas de materiais compostos, quando tem-se uma concentração baixa de partículas esféricas distribuídas uniformemente numa matriz dielétrica hospedeira e não considera-se a interação entre as partículas. Há extensões dessa teoria

que levam em conta outras formas de partículas além das esféricas [6, 10].

Uma outra teoria também utilizada na compreensão do comportamento eletromagnético de materiais compostos é a teoria de Bruggeman [16, 15]. Esta teoria considera uma mistura ao acaso dos componentes do material, sem se preocupar com suas quantidades relativas. Cada partícula percebe apenas um campo efetivo médio ao seu redor. A teoria de Bruggeman e a de Maxwell-Garnett preveem os mesmos resultados quando a quantidade de um componente é pequena.

Embora outras teorias que consideram as interações entre as partículas tenham sido desenvolvidas [11, 16, 17, 18, 19], a facilidade da aplicação da Teoria de Maxwell-Garnett faz com que seja amplamente usada nas mais diversas áreas.

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades ópticas de materiais compostos constituídos por uma matriz dielétrica hospedeira na qual estão dispersas partículas de metais tipo elétron-livre (Ag ou Cu) através da teoria de Maxwell-Garnett, na região de energia : $1.3 \text{ eV} \leq E \leq 5.5 \text{ eV}$. Verifica-se a influência da função dielétrica de cada um dos componentes e das transições interbandas metálicas. Quando a função dielétrica do material composto apresentar uma região anômala, a qual será descrita posteriormente, usa-se o modelo de osciladores de Lorentz para analisar o comportamento óptico do material composto.

O trabalho é apresentado nas seguintes etapas : no Capítulo 2 encontram-se os fundamentos teóricos sobre os modelos de Maxwell-Garnett, de osciladores de Lorentz e modelo de Drude para elétrons livres. No Capítulo 3 encontram-se as funções dielétricas, funções perda de energia e refletâncias calculadas a partir da teoria de Maxwell-Garnett e uma descrição geral dos resultados obtidos. No Capítulo 4 são feitos os comentários e discussão e no Capítulo 5 apresentamos as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo apresentamos os fundamentos teóricos usados na descrição das propriedades ópticas de materiais compostos do tipo isolante-metal, isto é, materiais constituídos por uma matriz dielétrica na qual estão dispersas partículas metálicas. Este tratamento é baseado em teorias clássicas. Na seção 2.1 apresentamos a teoria de Maxwell-Garnett, através da qual obteremos uma expressão para a função dielétrica do material composto quando as partículas metálicas estão em baixa concentração na matriz dielétrica. Na seção 2.2 apresentamos o modelo de osciladores de Lorentz, que será usado na interpretação e análise da função dielétrica obtida através da teoria de Maxwell-Garnett. Na seção 2.3 apresentamos o modelo de Drude usado para analisar a função dielétrica das partículas metálicas do tipo elétron-livre (Ag ou Cu) encontradas no material composto em estudo.

2.1 Teoria de Maxwell-Garnett

Inicialmente, trataremos do comportamento eletromagnético de uma partícula colocada num meio dielétrico devido à sua importância no estudo da função dielétrica de materiais compostos que podem ser descritos pela teoria de Maxwell-Garnett.

2.1.1 Campo de uma única partícula imersa num meio dielétrico infinito

Consideremos uma esfera dielétrica de raio a e função dielétrica ϵ_j colocada num meio infinito de função dielétrica ϵ_h no qual é aplicado um campo elétrico estático inicial uniforme \vec{E}_m na direção z (Figura 2.1):

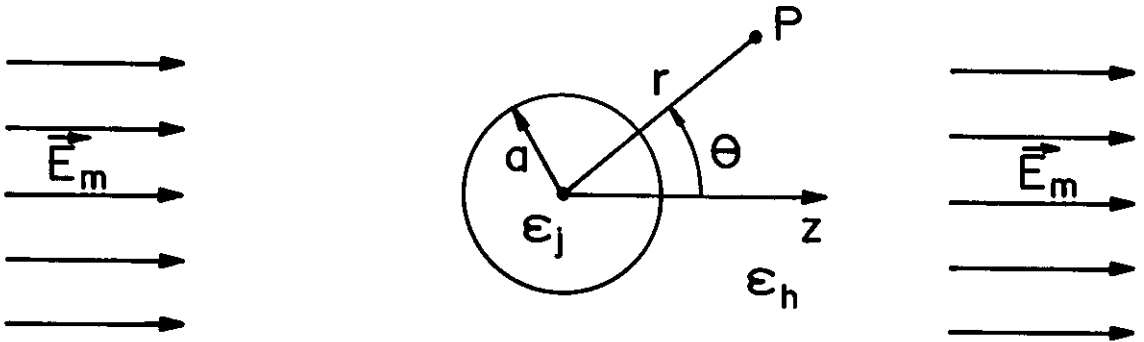


Figura 2.1: Partícula em um campo inicial uniforme \vec{E}_m

Os potenciais no interior e no exterior da esfera [20] são dados respectivamente por:

$$\Phi_{int} = -\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_j + \epsilon_j} E_m r \cos\theta \quad (2.1)$$

$$\Phi_{ext} = -E_m r \cos\theta + \frac{(\epsilon_j - \epsilon_h)}{2\epsilon_h + \epsilon_j} E_m \frac{a^3}{r^2} \cos\theta \quad (2.2)$$

mas,

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (2.3)$$

Em coordenadas esféricas :

$$\vec{\nabla}\Phi(\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\varphi}) = \hat{r} \frac{\partial\Phi}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial\theta} + \hat{\varphi} \frac{1}{r \text{sen}\theta} \frac{\partial\phi}{\partial\varphi} \quad (2.4)$$

Usando-se (2.1), (2.3) e (2.4), temos:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} E_m \cos\theta \hat{r} - \frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} E_m \text{sen}\theta \hat{\theta}$$

mas,

$$\begin{cases} \hat{r} = \cos\theta \hat{z} + \text{sen}\theta \hat{y} \\ \hat{\theta} = -\text{sen}\theta \hat{z} + \cos\theta \hat{y} \end{cases}$$

Substituindo-se \hat{r} e $\hat{\theta}$:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \vec{E}_m \quad (2.5)$$

Usando-se (2.2), (2.3) e (2.4) :

$$\vec{E}_{ext} = E_m \cos\theta \hat{r} - E_m \text{sen}\theta \hat{\theta} + \frac{2(\epsilon_j - \epsilon_h)}{2\epsilon_h + \epsilon_j} E_m \frac{a^3}{r^3} \cos\theta \hat{r} + \frac{(\epsilon_j - \epsilon_h)}{2\epsilon_h + \epsilon_j} E_m \frac{a^3}{r^3} \text{sen}\theta \hat{\theta}$$

Substituindo-se \hat{r} e $\hat{\theta}$ somente nos dois primeiros termos e considerando como momento de dipolo (em módulo) :

$$p = \frac{(\epsilon_j - \epsilon_h)}{2\epsilon_h + \epsilon_j} a^3 E_m \quad (2.6)$$

temos,

$$\vec{E}_{ext} = E_m \hat{z} + \frac{2p \cos\theta}{r^3} \hat{r} + \frac{p \text{sen}\theta}{r^3} \hat{\theta} \quad (2.7)$$

Conseqüentemente o campo no exterior da esfera é o campo \vec{E}_m mais o campo devido a um dipolo $\vec{p}(p \hat{z})$ na origem [20]. Se considerarmos $\frac{p}{r^3} \ll 1$, teremos a aproximação :

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_m \quad (2.8)$$

Como a polarização é o momento de dipolo por unidade de volume, o momento de dipolo em (2.6), dá origem à polarização no interior da esfera:

$$\vec{P} = \frac{3}{4\pi} \frac{(\epsilon_j - \epsilon_h)}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \vec{E}_m \quad (2.9)$$

A densidade de carga superficial na esfera originária dessa polarização ($\sigma_{pol} = \vec{P} \cdot \hat{r}$) é:

$$\sigma_{pol} = \frac{3}{4\pi} \frac{(\epsilon_j - \epsilon_h)}{2\epsilon_h + \epsilon_j} E_m \cos\theta \quad (2.10)$$

Quando ϵ_j e ϵ_h são reais e $\epsilon_j > \epsilon_h$, podemos esquematizar a polarização e a parte do campo elétrico no interior da partícula criado só pela σ_{pol} por:

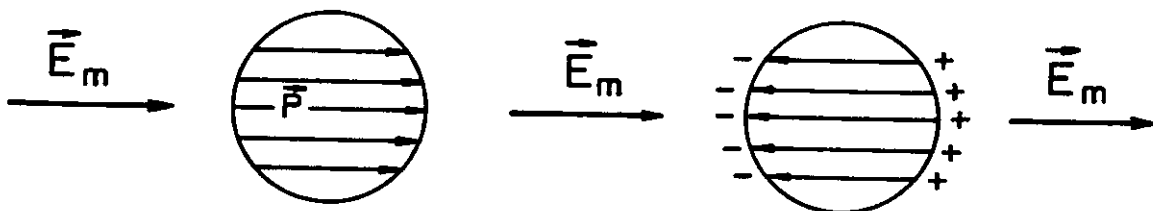


Figura 2.2: Partícula num campo uniforme \vec{E}_m mostrando à esquerda a polarização e à direita as cargas de polarização e seu campo elétrico, oposto ao inicial.

No caso em que o campo elétrico não for estático, mas sim uma onda eletromagnética plana num meio de função dielétrica ϵ tem a forma geral:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \text{onde} \quad k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon}$$

$$\text{Usando-se: } n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} = n_1 + in_2$$

$$\text{e } n_1 = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}}; \quad n_2 = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}$$

obteremos:

$$|\vec{E}| = |\vec{E}_0| e^{-\frac{\omega}{c} r n_2} = |\vec{E}_0| e^{-\frac{\omega}{c} r \sqrt{\frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}{2} - \epsilon_1}}$$

Assim, a intensidade do campo elétrico é proporcional a uma exponencial decrescente sempre que n_2 for diferente de zero, e o campo elétrico é amortecido ao penetrar no meio, havendo uma absorção da radiação eletromagnética. Em termos de função dielétrica ocorre absorção quando $\epsilon_2 \neq 0$ e quando $\epsilon_1 < 0$.

Portanto, numa situação mais geral na qual consideramos, por exemplo, a partícula como sendo metálica num meio dielétrico, as respectivas funções dielétricas teriam a forma $\epsilon_j = \epsilon_{1j} + \epsilon_{2j}$ e ϵ_h (número real positivo) e a presença da parte imaginária na função dielétrica da partícula metálica causa apenas uma diferença de fase entre os campos \vec{E}_{int} e \vec{E}_m e uma diminuição na intensidade do campo no interior da partícula. Assim, comparando-se ϵ_{1j} e ϵ_h podemos ter as seguintes situações :

1) No caso $\epsilon_{1j} > \epsilon_h$, podemos perceber através de (2.5) que o campo no interior da partícula metálica será *menor* e no mesmo sentido que \vec{E}_m . A densidade de carga em (2.10) provocou um campo interno diretamente oposto ao campo aplicado reduzindo portanto o campo elétrico total no interior da partícula.

2) Quando $\epsilon_{1j} < \epsilon_h$ novamente através de (2.5) podemos perceber que o campo elétrico no interior da partícula será *maior* que o campo \vec{E}_m . O sentido será o mesmo que \vec{E}_m para $\epsilon_{1j} > 0$ e para $\epsilon_{1j} < 2Eh$ e no sentido contrário a \vec{E}_m para $\epsilon_{1j} > -2\epsilon_h$.

3) Nota-se ainda que no caso especial em que $\epsilon_{1j} = -2\epsilon_h$ deverá existir uma ressonância. Este fato será discutido posteriormente com mais detalhes.

Desta forma verificamos a importância fundamental da polarização que ocorre na partícula. É graças a ela que podemos alterar as propriedades ópticas de uma partícula dispersa num meio dielétrico e obter funções dielétricas distintas tanto das do material de que é feito a partícula quanto das do meio dielétrico.

2.1.2 Função Dielétrica de Maxwell-Garnett

A teoria de Maxwell-Garnett [7, 12, 13, 14, 15] é uma teoria de meio efetivo amplamente usada para descrever as propriedades ópticas de materiais compostos do tipo isolante-metal, quando um componente predomina em concentração. Assume-se que as partículas metálicas são pequenas esferas imersas aleatoriamente na matriz dielétrica e distantes umas das outras. Devido a essas hipóteses torna-se possível a utilização da expressão (2.5) para relacionar os campos elétricos dentro das partículas metálicas e dentro da matriz dielétrica. A dedução da expressão (2.5) foi feita supondo-se um campo elétrico uniforme e estático no exterior da esfera. Entretanto aqui estamos interessados não em campos estáticos, mas sim em campos elétricos harmônicos (radiação eletromagnética). Neste caso, se a partícula não fosse pequena comparada com o comprimento de onda da radiação incidente, o campo elétrico no interior da partícula não seria homogêneo e não poderia ser dado por (2.5). Desta forma o fato de considerarmos na teoria de Maxwell-Garnett partículas pequenas comparadas com o comprimento de onda da radiação incidente é que garante que o campo no interior das mesmas seja homogêneo e a validade de (2.5). Também é importante enfatizar que o campo elétrico no exterior da esfera, isto é, na matriz dielétrica é a superposição do campo elétrico inicial uniforme \vec{E}_m com o campo elétrico devido a um dipolo puntual colocado no centro de cada partícula. Quando consideramos as partículas pequenas comparadas com o comprimento de onda da radiação incidente e além disso que as mesmas estejam distantes umas das outras, o campo elétrico na matriz dielétrica pode ser considerado só \vec{E}_m , desprezando-se o campo devido ao dipolo elétrico. Portanto, a teoria de Maxwell-Garnett não considera as interações entre as partículas e o campo elétrico médio de Maxwell-Garnett é uma média volumétrica dos campos elétricos nas partículas e na matriz dielétrica,

levando-se em conta a fração de volume, isto é, o fator de preenchimento f tanto das partículas como da matriz dielétrica.

Seja um material dielétrico(não absorvedor) de função dielétrica ϵ_h no qual estão dispersas partículas esféricas de raio a , de função dielétrica ϵ_j . Aplica-se um campo elétrico \vec{E}_m neste material (Figura 2.3).

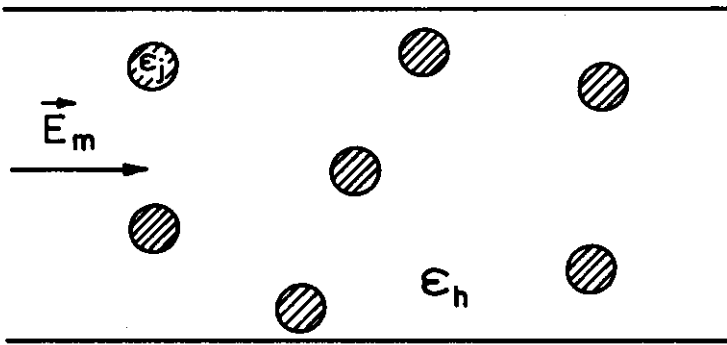


Figura 2.3: Partículas esféricas dispersas numa matriz dielétrica

O campo elétrico médio de Maxwell-Garnett(\vec{E}_{MG}) é uma média sobre o volume V do material composto, dos campos no interior e no exterior das partículas :

$$\vec{E}_{MG} = f \vec{E}_{int} + (1 - f) \vec{E}_{ext}$$

onde f é o fator de preenchimento das partículas, isto é, a fração do volume total ocupado pelas partículas. Tanto o campo elétrico \vec{E}_{int} quanto \vec{E}_{ext} são homogêneos dentro do meio, independente da região volumétrica considerada. Isto é uma consequência, conforme citado anteriormente das partículas serem pequenas em relação ao comprimento de onda da radiação incidente, de não ser considerada a interação entre as partículas e desprezar-se o campo de dipolo elétrico no meio dielétrico.

Usando-se (2.5) e (2.8), temos :

$$\vec{E}_{MG} = \left[\left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + (1 - f) \right] \vec{E}_m \quad (2.11)$$

mas, $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E}$ (Sistema Gaussiano)

portanto,

$$4\pi\vec{P} = (\epsilon - 1)\vec{E} \quad (2.12)$$

A polarização média de Maxwell-Garnett (\vec{P}_{MG}) é também uma média no volume V do material composto, das polarizações no interior e no exterior das partículas absorvedoras :

$$4\pi\vec{P}_{MG} = f(\epsilon_j - 1)\vec{E}_{int} + (1 - f)(\epsilon_h - 1)\vec{E}_{ext}$$

Usando-se (2.5), (2.8) e (2.12) :

$$(\epsilon_{MG} - 1)\vec{E}_{MG} = \left[(\epsilon_j - 1) \left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + (\epsilon_h - 1)(1 - f) \right] \vec{E}_m \quad (2.13)$$

Substituindo-se (2.11) em (2.13) :

$$(\epsilon_{MG} - 1) \left[\left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + (1 - f) \right] = (\epsilon_j - 1) \left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + (\epsilon_h - 1)(1 - f)$$

$$\epsilon_{MG} = \frac{(\epsilon_j - 1) \left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + (\epsilon_h - 1)(1 - f)}{\left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + (1 - f)} + 1$$

$$\epsilon_{MG} = \frac{\epsilon_j \left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + \epsilon_h(1 - f)}{\left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \right) f + (1 - f)}$$

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \frac{\epsilon_j 3f + (1 - f)(2\epsilon_h + \epsilon_j)}{3\epsilon_h f + (1 - f)(2\epsilon_h + \epsilon_j)}$$

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \frac{\epsilon_j (3f + 1 - f) + 2\epsilon_h (1 - f)}{\epsilon_j(1 - f) + \epsilon_h [2(1 - f) + 3f]}$$

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \frac{\epsilon_j(1 + 2f) + 2\epsilon_h(1 - f)}{\epsilon_j(1 - f) + \epsilon_h(2 + f)} \quad (2.14)$$

Considerando-se ϵ_h real e $\epsilon_j = \epsilon_{1j} + i\epsilon_{2j}$, as partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica de Maxwell-Garnett são :

$$\epsilon_1^{MG} = \epsilon_h \left\{ \frac{(\epsilon_{1j}^2 + \epsilon_{2j}^2)(1 - f)(1 + 2f) + \epsilon_h \epsilon_{1j}(4f^2 + f + 4) + 2\epsilon_h^2(1 - f)(f + 2)}{(\epsilon_{1j}^2 + \epsilon_{2j}^2)(1 - f)^2 + 2\epsilon_h \epsilon_{1j}(1 - f)(f + 2) + \epsilon_h^2(f + 2)^2} \right\} \quad (2.15)$$

$$\epsilon_2^{MG} = \frac{9 \epsilon_h^2 \epsilon_{2j} f}{(\epsilon_{1j}^2 + \epsilon_{2j}^2)(1 - f)^2 + 2\epsilon_h \epsilon_{1j}(1 - f)(f + 2) + \epsilon_h^2(f + 2)^2} \quad (2.16)$$

A radiação incidente não distinguirá separadamente nem as partículas , nem o meio dielétrico, mas sim de forma global, o novo conjunto formado pela mistura desses componentes e o comportamento eletromagnético do material composto se dá como se tivéssemos um único material de função dielétrica ϵ_{MG} . Por isso essa função dielétrica é chamada efetiva.

2.2 Modelo de Lorentz

O modelo de Lorentz [21] baseia-se na teoria clássica para explicar as propriedades ópticas dos materiais. Esta teoria considera que, sob a aplicação de um campo eletromagnético, os elétrons presentes na matéria possam ser tratados como um conjunto de osciladores harmônicos simples.

Consideremos um material que sob a aplicação de um campo eletromagnético se comporta como um conjunto de osciladores harmônicos, cada um deles com massa m ,

constante de mola k , carga elétrica e , sendo \vec{x} o deslocamento a partir do equilíbrio, teremos :

$$m \ddot{\vec{x}} + b \dot{\vec{x}} + k \vec{x} = e \vec{E} \quad (2.17)$$

onde b é a constante de amortecimento, $b \dot{\vec{x}}$ é a força de amortecimento e $e \vec{E}$ é a força devido ao campo eletromagnético, sendo desprezadas as forças magnéticas. Neste modelo o campo elétrico macroscópico \vec{E} de frequência ω é o campo local visto por cada oscilador.

A solução de (2.17) contém uma parte transiente e outra oscilatória. Já que a parte transiente desaparece com o tempo, temos que a parte oscilatória é dada por :

$$\vec{x} = \frac{(e/m) \vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.18)$$

onde $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ é a frequência própria de oscilação de cada oscilador e $\gamma = b/m$ é o fator de amortecimento.

O momento de dipolo induzido por cada um dos osciladores é $\vec{p} = e\vec{x}$, sendo a polarização, isto é o momento de dipolo por unidade de volume, $\vec{P} = \eta\vec{p}$, onde η é o número de osciladores por unidade de volume. No sistema Gaussiano, temos :

$$\vec{P} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \frac{1}{4\pi} \vec{E} \quad (2.19)$$

onde $\omega_p^2 = \frac{4\pi\eta e^2}{m}$ é a frequência de plasma do conjunto dos osciladores eletrônicos. Como $\vec{P} = \chi\vec{E}$, onde χ é a susceptibilidade elétrica, a função dielétrica para o conjunto de osciladores harmônicos simples é dada por :

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.20)$$

cujas partes real e imaginária são dadas por :

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.21)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.22)$$

Um esboço dessas funções é apresentada na Figura 2.4 :

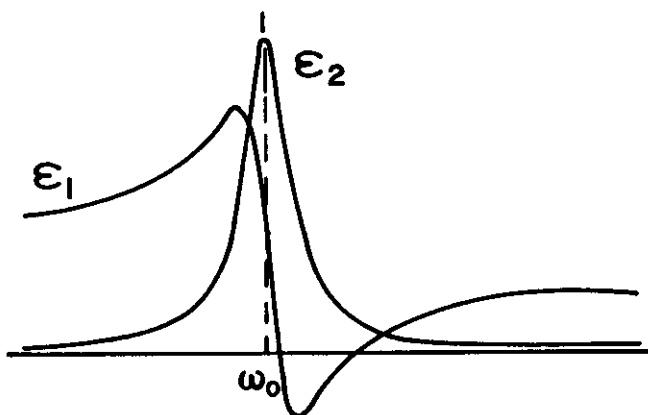


Figura 2.4 : Características gerais das partes real(ϵ_1) e imaginária(ϵ_2) da função dielétrica segundo o modelo de Lorentz

Ao observarmos a Figura 2.4 notamos que em torno da frequência ω_0 ocorre uma ressonância na parte imaginária da função dielétrica e uma queda abrupta na parte real da função dielétrica. Chamamos de região normal à região onde ϵ_1 aumenta com a frequência, e região anômala à região onde ϵ_1 diminui com a frequência.

O modelo de osciladores de Lorentz da forma escrita até aqui, é aplicado na descrição qualitativa das transições eletrônicas dos materiais. Entretanto este modelo também pode descrever fenômenos onde ocorrem vibrações da rede cristalina. As energias envolvidas nas vibrações de rede num cristal, ocorrem em frequências bem

menores que as envolvidas nas excitações eletrônicas e portanto em regiões bem separadas de energia para a maioria dos sólidos. Baseando-se nisto, uma modificação do modelo de osciladores harmônicos simples de Lorentz apropriada para vibrações da rede é :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.23)$$

onde ϵ_0 é o valor da função dielétrica em frequências baixas comparadas às frequências de excitação eletrônica. Como citado anteriormente, ω_p é a frequência de plasma, mas agora dos osciladores iônicos; ω_0 é a frequência de ressonância e γ é o fator de amortecimento.

As partes real e imaginária da função dielétrica dada em (2.23) são :

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.24)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.25)$$

ϵ_1 apresenta um máximo na frequência :

$$\omega_{1,máx}^2 = \omega_0^2 - \gamma\omega_0 \quad (2.26)$$

com o valor máximo dado por,

$$\epsilon_{1,máx} = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{2\gamma\omega_0 + \gamma^2} \quad (2.27)$$

e um valor de mínimo na frequência :

$$\omega_{1,min}^2 = \omega_0^2 + \gamma\omega_0 \quad (2.28)$$

com o valor mínimo dado por,

$$\epsilon_{1,min} = \epsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{2\gamma\omega_0 + \gamma^2} \quad (2.29)$$

ϵ_2 apresenta um máximo que, para $\gamma^2 \ll \omega_o^2$, ocorre na frequência :

$$\omega_{2,máx}^2 \simeq \omega_o^2 - \frac{\gamma^2}{4} \quad (2.30)$$

onde assume o valor :

$$\epsilon_{2,máx} \simeq \frac{\omega_p^2}{\omega_o \gamma} \quad (2.31)$$

Os parâmetros que caracterizam o material, e que denominamos parâmetros de Lorentz são ω_o , γ , ω_p e ϵ_o . A partir das expressões acima, estes parâmetros podem ser escritos na forma :

$$\omega_o^2 = \frac{\omega_{1,máx}^2 + \omega_{1,min}^2}{2} \quad (2.32)$$

$$\gamma = \frac{\omega_{1,min}^2 - \omega_{1,máx}^2}{2\omega_o} \quad (2.33)$$

$$\omega_p^2 = \epsilon_{2,máx} \gamma \omega_o \quad (2.34)$$

$$\epsilon_o = \frac{\epsilon_{1,min} + \epsilon_{1,máx}}{2} \quad (2.35)$$

A energia transferida da radiação eletromagnética ao material composto é perdida principalmente através do movimento dos elétrons livres presentes nas partículas metálicas. Essa perda de energia é expressa em termos da função : $L = -Im(\frac{1}{\epsilon})$ [22], a qual escrita em termos do modelo de Lorentz assume a forma :

$$L = \frac{\gamma \omega \omega_p^2 / \epsilon_o^2}{(\omega_o^2 - \omega^2 + \omega_p^2 / \epsilon_o)^2 + (\gamma \omega)^2} \quad (2.36)$$

Esta função , para $\gamma^2 \ll \omega_o^2$, é máxima na frequência :

$$L \omega_{máx}^2 \simeq \omega_o^2 + \frac{\omega_p^2}{\epsilon_o} \quad (2.37)$$

e pode ser dada nesse ponto pela expressão :

$$L_{máx} = \frac{\omega_p^2 / \epsilon_o^2}{\gamma (\omega_o^2 + \omega_p^2 / \epsilon_o)^{1/2}} \quad (2.38)$$

2.3 Modelo de Drude

Através do modelo de Lorentz podemos obter a função dielétrica para o caso especial de um metal que possua elétrons fracamente ligados aos átomos, de forma que possam ser considerados como elétrons livres, isto é, estaremos tratando do modelo de Drude, para elétrons livres.

A função dielétrica para um conjunto de elétrons é obtida do modelo de osciladores de Lorentz simplesmente cortando as molas, isto é, considerando-se $k = 0$. A partir da equação (2.23), considerando-se $\omega_0 = 0$, teremos :

$$\epsilon^D = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 - i \gamma \omega} \quad (2.39)$$

A relação entre o fator de amortecimento γ e o tempo médio de espalhamento τ entre as colisões é dada por $\gamma = \frac{1}{\tau}$ [21], desta forma (2.39) fica :

$$\epsilon^D = 1 + \frac{\omega_p^2 \tau i}{\omega (1 - i \omega \tau)} \quad (2.40)$$

As partes real e imaginária da função dielétrica da equação acima são :

$$\epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (2.41)$$

$$\epsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + (\omega \tau)^2)} \quad (2.42)$$

Para valores de ω , tais que $\omega \tau \ll 1$, as equações (2.41) e (2.42) tornam-se aproximadamente :

$$\epsilon_1^D(\omega) \simeq 1 - (\omega_p \tau)^2 \quad , \quad (\omega \tau \ll 1) \quad (2.43)$$

$$\epsilon_2^D(\omega) \simeq \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega} \quad , \quad (\omega \tau \ll 1) \quad (2.44)$$

Para metais tipo elétron livre, $\omega_p \tau \gg 1$, portanto a função dielétrica dada pela equação (2.43) assume valores sempre negativos.

No limite $\omega \tau \gg 1$, as equações (2.41) e (2.42) tornam-se aproximadamente :

$$\epsilon_1^D(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad , \quad (\omega \tau \gg 1) \quad (2.45)$$

$$\epsilon_2^D(\omega) \simeq 0 \quad , \quad (\omega \tau \gg 1) \quad (2.46)$$

Para $\omega < \omega_p$ a parte real da função dielétrica dada por (2.45) é menor que zero e a onda é atenuada. Para $\omega > \omega_p$, (2.45) é maior que zero e a onda é transmitida.

Assim o comportamento geral da função dielétrica de Drude será :

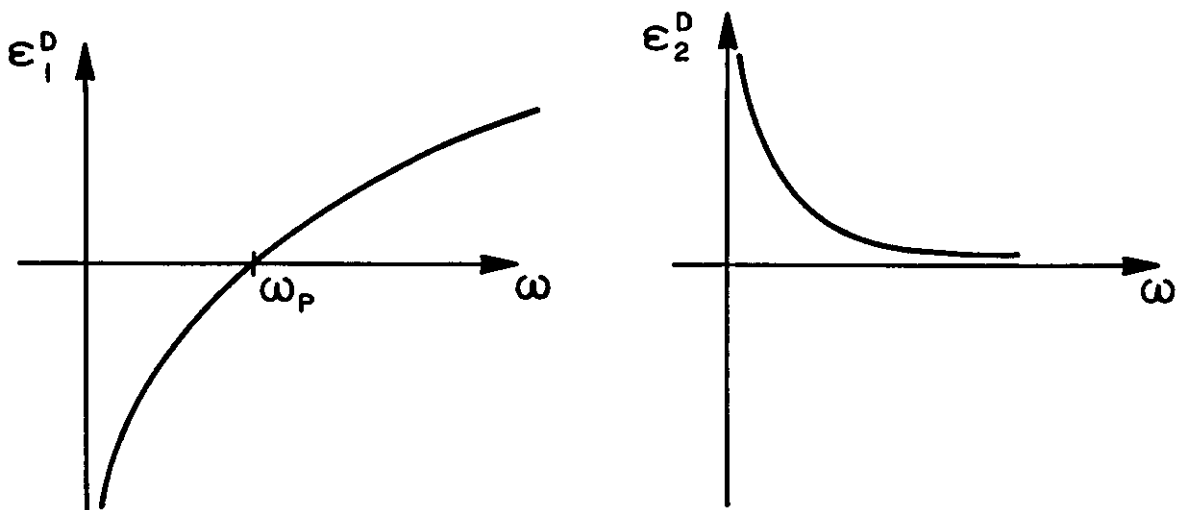


Figura 2.5 : Comportamento geral das partes real e imaginária da função dielétrica de Drude

A função dielétrica dos metais alcalinos é bem descrita pelo modelo de Drude. A prata e o cobre, metais que participam dos materiais compostos estudados neste trabalho, apresentam em sua função dielétrica uma influência das transições interbandas além das devido aos elétrons livres. Entretanto estes metais, chamados metais tipo elétron livre, possuem regiões de energia influenciadas principalmente pelos elétrons livres, e é possível separar-se os dois tipos de contribuição . Portanto a função dielétrica dos metais tipo elétron livre podem ser expressas na forma :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{t.i}(\omega)$$

onde $\epsilon^D(\omega)$ representa a contribuição dos elétrons livres e $\epsilon^{t.i}(\omega)$ representa a contribuição das transições interbandas.

No caso de partículas desses metais, haverá uma alteração em sua função dielétrica principalmente na parte $\epsilon^D(\omega)$ pois deve ser feita uma correção no tempo de relaxação (τ_p) das partículas quando comparadas com o metal volumétrico (τ_b), uma vez que o livre caminho médio pode ser no máximo igual ao raio (r) das partículas. Segundo Kreibig e Fragstein [23], temos:

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{v_f}{r} \quad (2.47)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi do metal.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados dos cálculos da função dielétrica de materiais compostos constituídos por uma matriz dielétrica e partículas de metais tipo elétron livre. A função dielétrica das partículas metálicas (Ag ou Cu) é obtida a partir de dados experimentais [24], da maneira descrita no Apêndice A, onde são feitas correções necessárias devido ao tamanho das partículas. Estes valores são usados na determinação das partes real (2.15) e imaginária (2.16) da função dielétrica do material composto. Como hospedeiro considerou-se materiais dielétricos de função dielétrica real e constante para energias da radiação eletromagnética entre $1.3 \text{ eV} \leq E \leq 5.5 \text{ eV}$. Utilizou-se os valores $\epsilon = 1; 2.99; 6$. Nessa faixa de valores encontram-se alguns dielétricos, tais como : ar ($\epsilon = 1$), quartzo fundido ($\epsilon = 2.2$) [25], óxido de alumínio ($\epsilon = 2.99$) [5, 6, 26], e “arsenic trisulfide glass” ($\epsilon = 6$) [27].

A partir dos valores da função dielétrica do material composto, calculou-se a função perda de energia L e a refletância R da interface plana ar-material composto, da seguinte forma :

$$L = -\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon_{MG}} \right) = \frac{\epsilon_2^{MG}}{(\epsilon_1^{MG})^2 + (\epsilon_2^{MG})^2} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{(n_1^{MG} - 1)^2 + (n_2^{MG})^2}{(n_1^{MG} + 1)^2 + (n_2^{MG})^2} \quad (3.2)$$

onde,

$$n_1^{MG} = \sqrt{\frac{\sqrt{(\epsilon_1^{MG})^2 + (\epsilon_2^{MG})^2} + \epsilon_1^{MG}}{2}} \quad (3.3)$$

$$n_2^{MG} = \sqrt{\frac{\sqrt{(\epsilon_1^{MG})^2 + (\epsilon_2^{MG})^2} - \epsilon_1^{MG}}{2}} \quad (3.4)$$

Numa etapa a parte foram refeitos os cálculos das funções dielétricas, funções perda de energia e refletância, considerando-se apenas a contribuição devido aos elétrons livres na função dielétrica das partículas metálicas de Ag e Cu. Isto foi feito retirando-se a parte devido às transições interbandas, e desta forma pudemos analisar como essas transições interbandas alteram as propriedades ópticas do material composto. Assim considerou-se como função dielétrica das partículas metálicas apenas a contribuição devido aos elétrons livres dada pelo modelo de Drude (equações (A.1) e (A.2)). Neste modelo, a função dielétrica do material é dada em termos do tempo de relaxação, que está relacionado ao livre caminho médio dos elétrons no material, e este por sua vez é limitado pela dimensão das partículas metálicas. O tempo de relaxação das partículas (τ_p) em função de seu raio e a frequência de plasma utilizados encontram-se no Apêndice A (Tabela A.1).

3.1 Influência do raio das partículas metálicas na função dielétrica do material composto

A influência do raio das partículas metálicas na função dielétrica do material composto pode ser verificada a partir das Figuras 3-1 e 3-2, nas quais apresentamos as partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária da função dielétrica do material composto segundo a teoria de Maxwell-Garnett para partículas de Ag (Figura 3-1) e Cu (Figura 3-2) de raio $R=50, 100, 150 \text{ \AA}$ dispersas em um meio de função dielétrica $\epsilon_h = 2.99$, no caso

onde o fator de preenchimento é $f = 0.20$.

A partir das Figuras 3-1 e 3-2 podemos verificar que a função dielétrica desses materiais compostos apresentam uma frequência de ressonância caracterizada por uma região em que há uma queda acentuada em ϵ_1^{MG} a partir de um ponto de máximo, passando por um ponto de mínimo e voltando a crescer; e em ϵ_2^{MG} por um máximo. A essa região chamaremos de região anômala. Ela é definida como a região onde ϵ_1^{MG} diminui com ω , sendo portanto a região entre o máximo e o mínimo de ϵ_1^{MG} . A diminuição do raio das partículas tanto de prata como de cobre causa uma queda na função dielétrica do material composto na região anômala, nas outras regiões este efeito é bem menos acentuado. Esta alteração está relacionada com o fato de considerarmos que a função dielétrica das partículas metálicas presentes na expressão de Maxwell-Garnett é modificada devido à diminuição de seu livre caminho médio (Apêndice A), que consideramos como sendo o raio das partículas, e não uma alteração prevista diretamente pela teoria de Maxwell-Garnett, já que esta não depende explicitamente de raio das partículas, desde que sejam pequenas comparadas com o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente. Observamos ainda um pequeno aumento da largura da região anômala com a diminuição do raio das partículas.

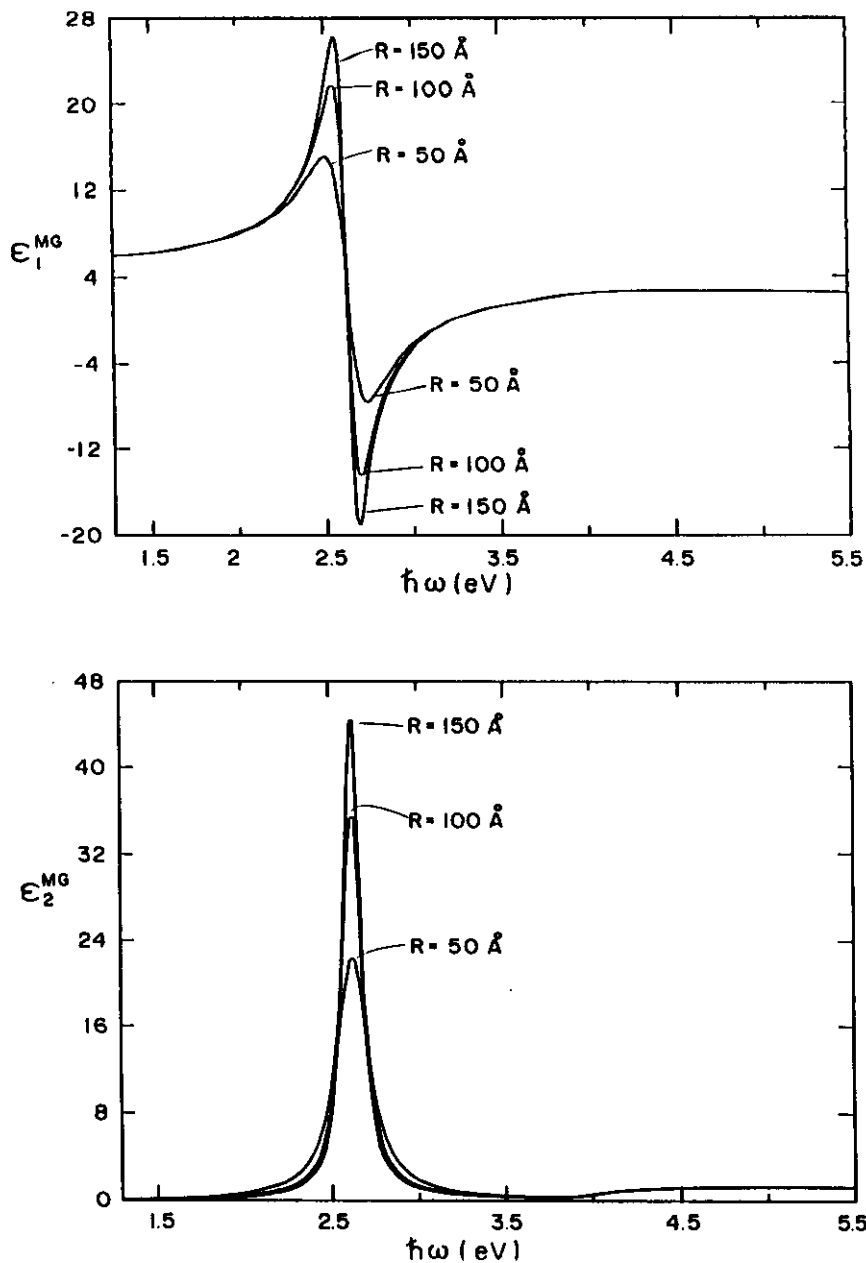


Figura 3-1 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Ag de raio $R=50, 100, 150 \text{ \AA}$ em $\epsilon_h = 2.99$ e $f=0.20$.

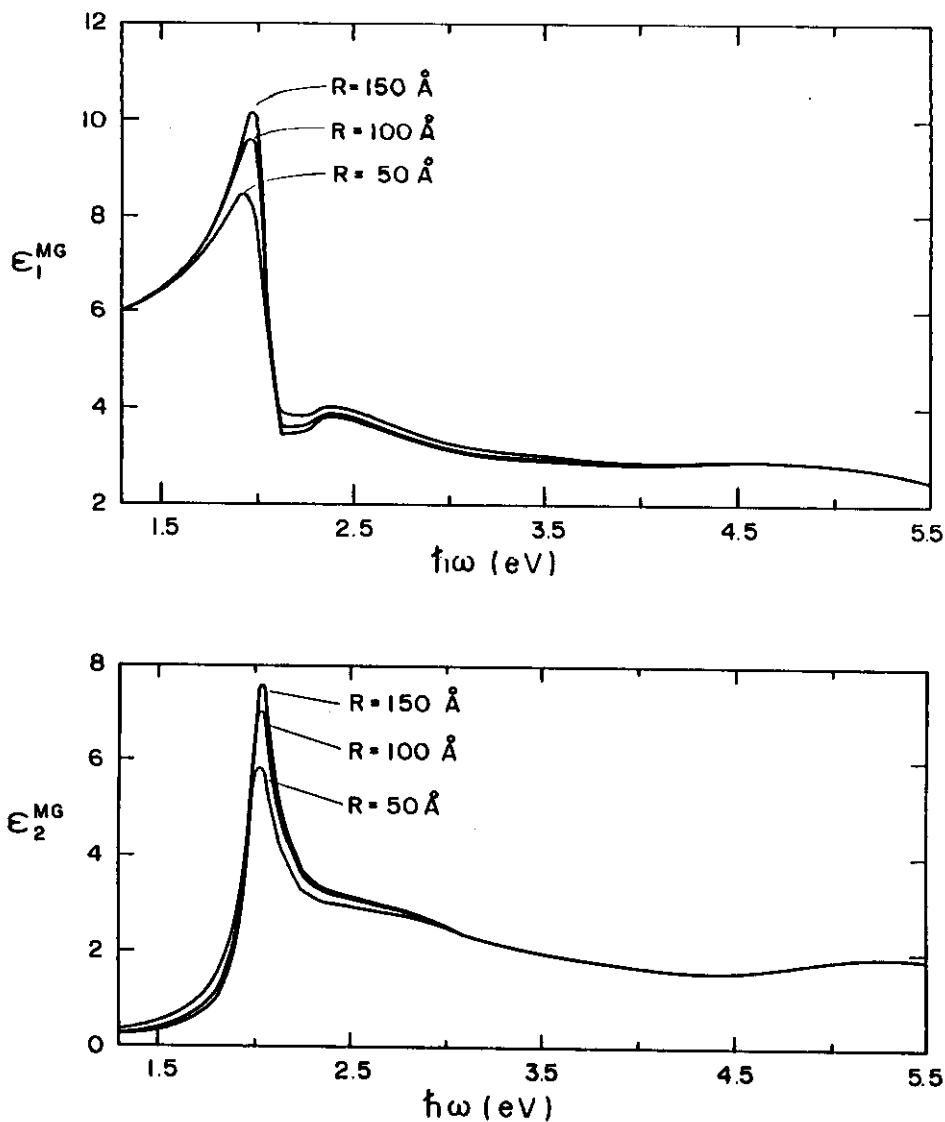


Figura 3-2 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Cu de raio $R=50, 100, 150 \text{ \AA}$ em $\epsilon_h = 2.99$ e $f=0.20$.

3.2 Função dielétrica, função perda de energia e refletância do material composto

A seguir apresentamos a função dielétrica, função perda de energia e a refletância do material composto para 3 valores do fator de preenchimento ($f = 0.03; 0.10; 0.20$). As partículas metálicas de raio $R = 50 \text{ \AA}$ estão dispersas em um meio de função dielétrica igual a $\epsilon_h = 1; 2.99; 6$. Nas Figuras 3-3 a 3-8, os dados são referentes à prata como partícula metálica. Nas Figuras 3-9 a 3-14, os dados são referentes ao cobre como partícula metálica.

Na Figura 3-3 apresentamos as partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto onde temos partículas de prata dispersas numa matriz dielétrica de função dielétrica $\epsilon_h = 1$. O aumento do fator de preenchimento causa um deslocamento para o vermelho da região anômala e um aumento nas intensidades de ϵ_1^{MG} e ϵ_2^{MG} . Comparando-se este caso com os das Figuras 3-5 e 3-7 onde apenas aumentamos a função dielétrica da matriz hospedeira para $\epsilon_h = 2.99$ e $\epsilon_h = 6$ respectivamente, verificamos que o aumento de ϵ_h causa um deslocamento para o vermelho da região anômala e um aumento na intensidade de ϵ_1^{MG} e ϵ_2^{MG} .

Na Figura 3-9 apresentamos as partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto onde temos partículas de cobre dispersas numa matriz dielétrica de função dielétrica $\epsilon_h = 1$. Neste caso, apesar de existirem picos na função dielétrica do material composto, estes são bem menos acentuados que nos casos onde a partícula é a prata ao invés do cobre, e não observa-se uma região anômala bem definida, não sendo possível nem associar-se um ponto de mínimo para (ϵ_1^{MG}) nessa região. Aumentando-se a função dielétrica do material hospedeiro para 2.99 (Figura 3-11) e mantendo-se o cobre como partícula metálica, voltamos a observar a região anômala embora ainda apresente um certo amortecimento no valor de mínimo de

ϵ_1^{MG} . Já quando consideramos $\epsilon_h = 6$ (Figura 3-13), temos uma região anômala bem definida com picos intensos e com um comportamento geral similar ao do material composto por partículas de prata dispersas numa matriz dielétrica.

Portanto uma alteração na função dielétrica do material hospedeiro pode ocasionar o aparecimento ou não de uma região anômala na função dielétrica do material composto.

Na Figura 3-4 apresentamos a função perda de energia e a refletância do material composto onde temos partículas de prata dispersas numa matriz dielétrica de $\epsilon_h = 1$. Notamos que tanto a função perda de energia quanto a refletância apresentam picos, os quais aumentam com o fator de preenchimento. O valor da frequência onde a função perda de energia máxima (${}^L\omega_{máx}$) é deslocado para o azul com o aumento do fator de preenchimento. A frequência de máximo da refletância (${}^R\omega_{máx}$) varia pouco com o aumento de f . Comparando-se este caso onde $\epsilon_h = 1$ com os das Figuras 3-6 e 3-8 onde apenas aumentamos a função dielétrica da matriz hospedeira para $\epsilon_h = 2.99$ e $\epsilon_h = 6$ respectivamente, verificamos que o aumento de ϵ_h causa um deslocamento para o vermelho das frequências dos máximos da função perda de energia e da refletância, uma pequena queda no valor de máximo da função perda de energia e um aumento do valor de máximo da refletância.

Na Figura 3-10 apresentamos a função perda de energia e a refletância do material composto para partículas de cobre dispersas numa matriz dielétrica de $\epsilon_h = 1$. Observamos que a função perda de energia e a refletância apresentam máximos pouco acentuados. Comparando-se este caso onde $\epsilon_h = 1$ com os das Figuras 3-12 e 3-14, verificamos que o aumento de ϵ_h faz com que haja uma maior definição nos picos da função perda de energia e um aumento na intensidade da refletância.

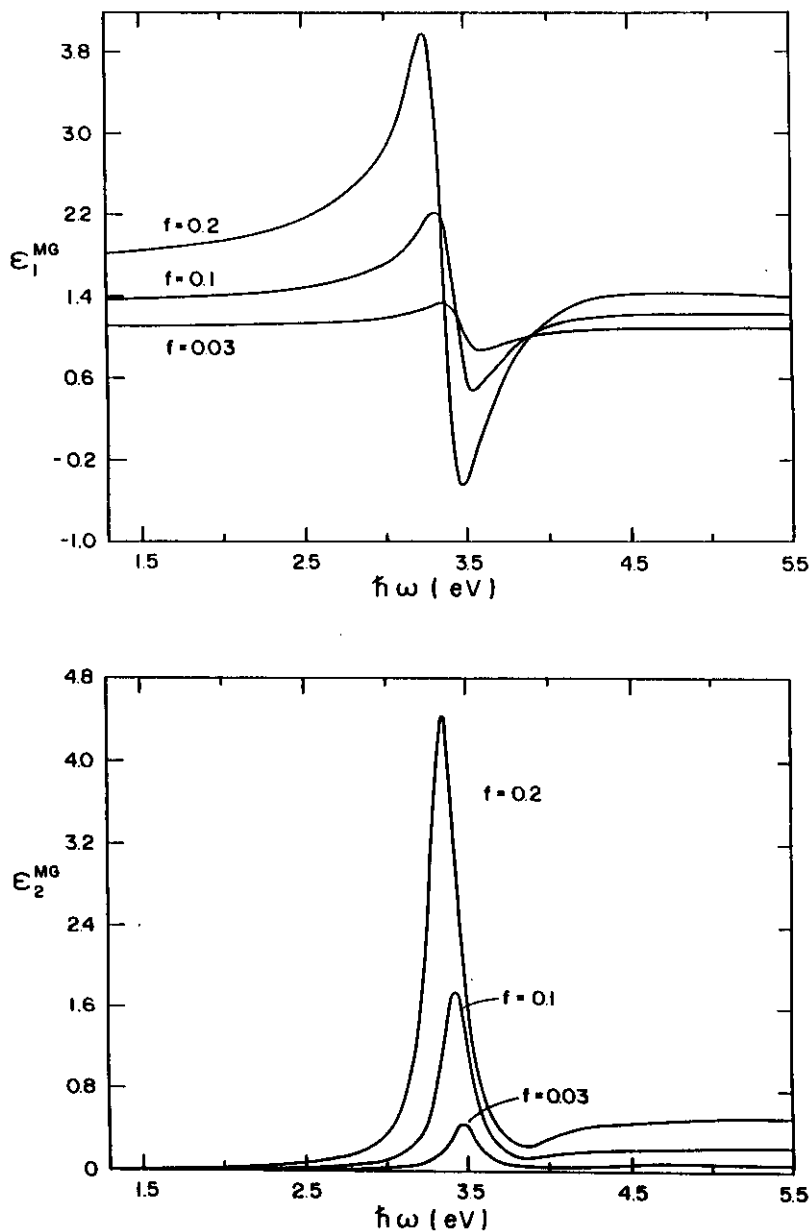


Figura 3-3 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Ag ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 1$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

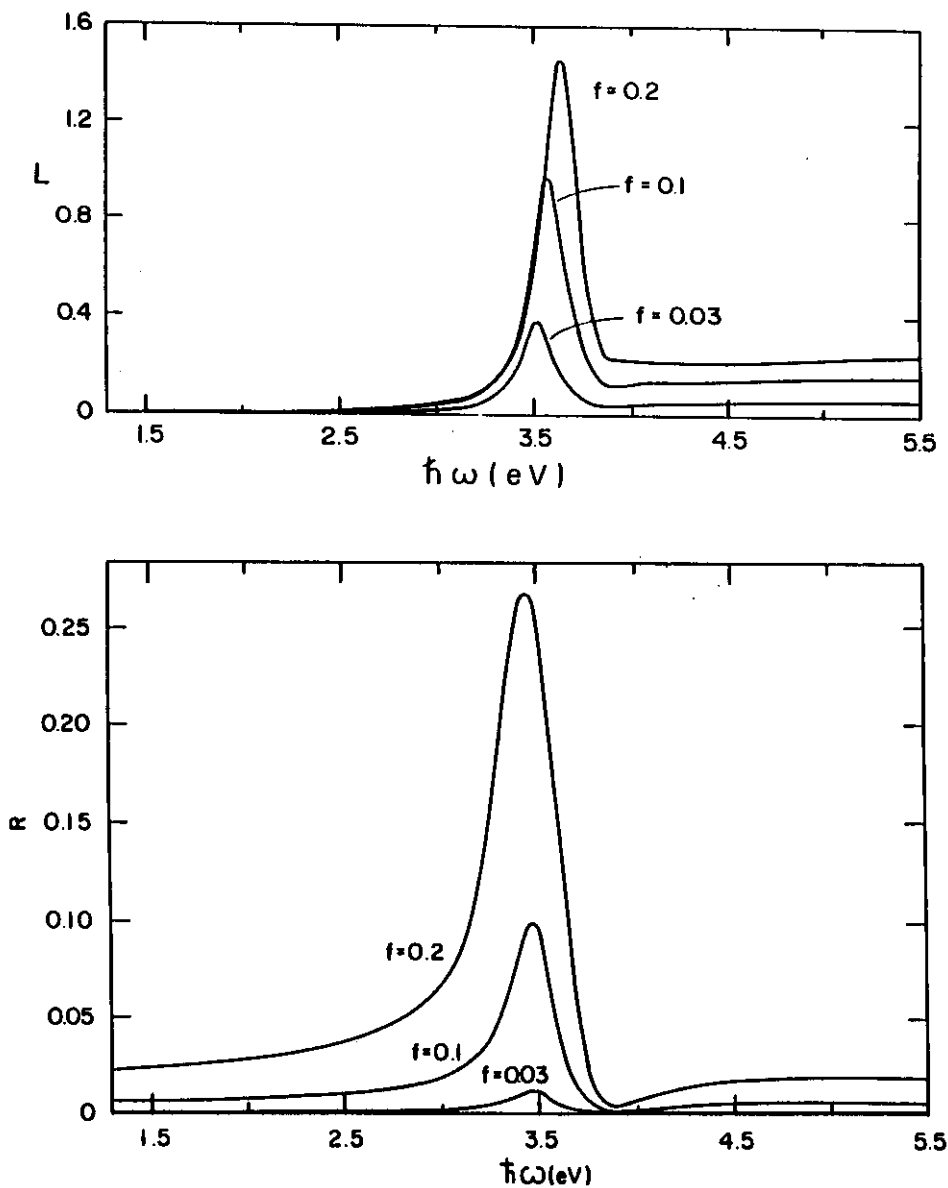


Figura 3-4 : Função perda de energia (L) e refletância (R) do material composto. Partículas de Ag ($R= 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 1$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f=0.03$; 0.10 ; 0.20).

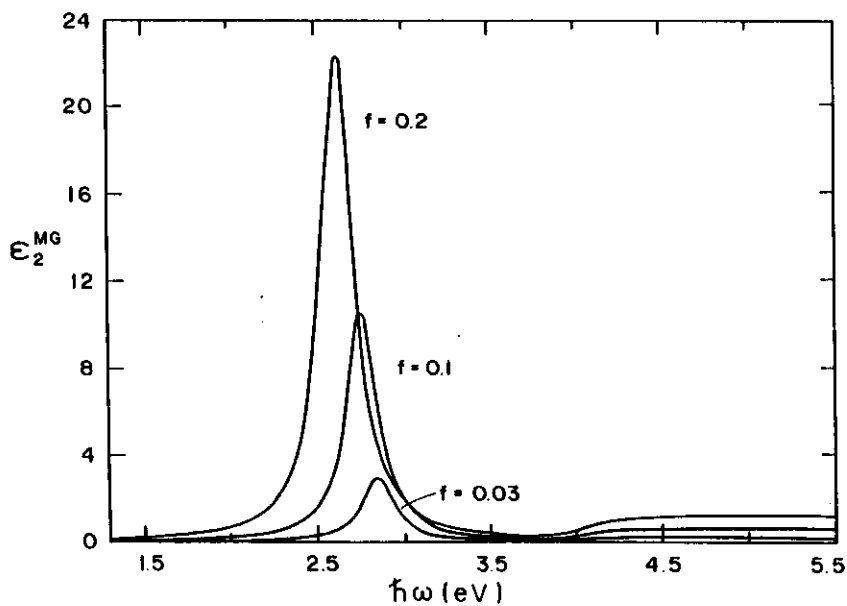
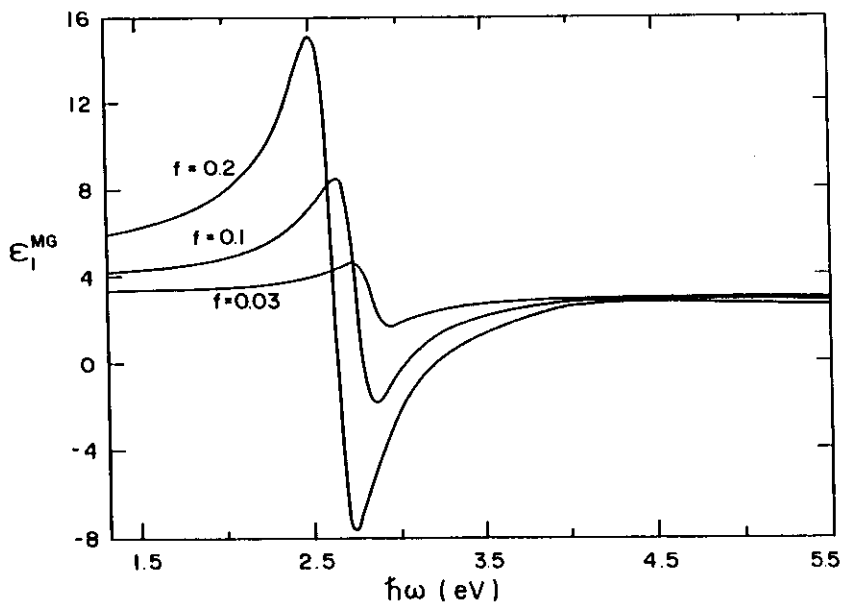


Figura 3-5 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Ag ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 2.99$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

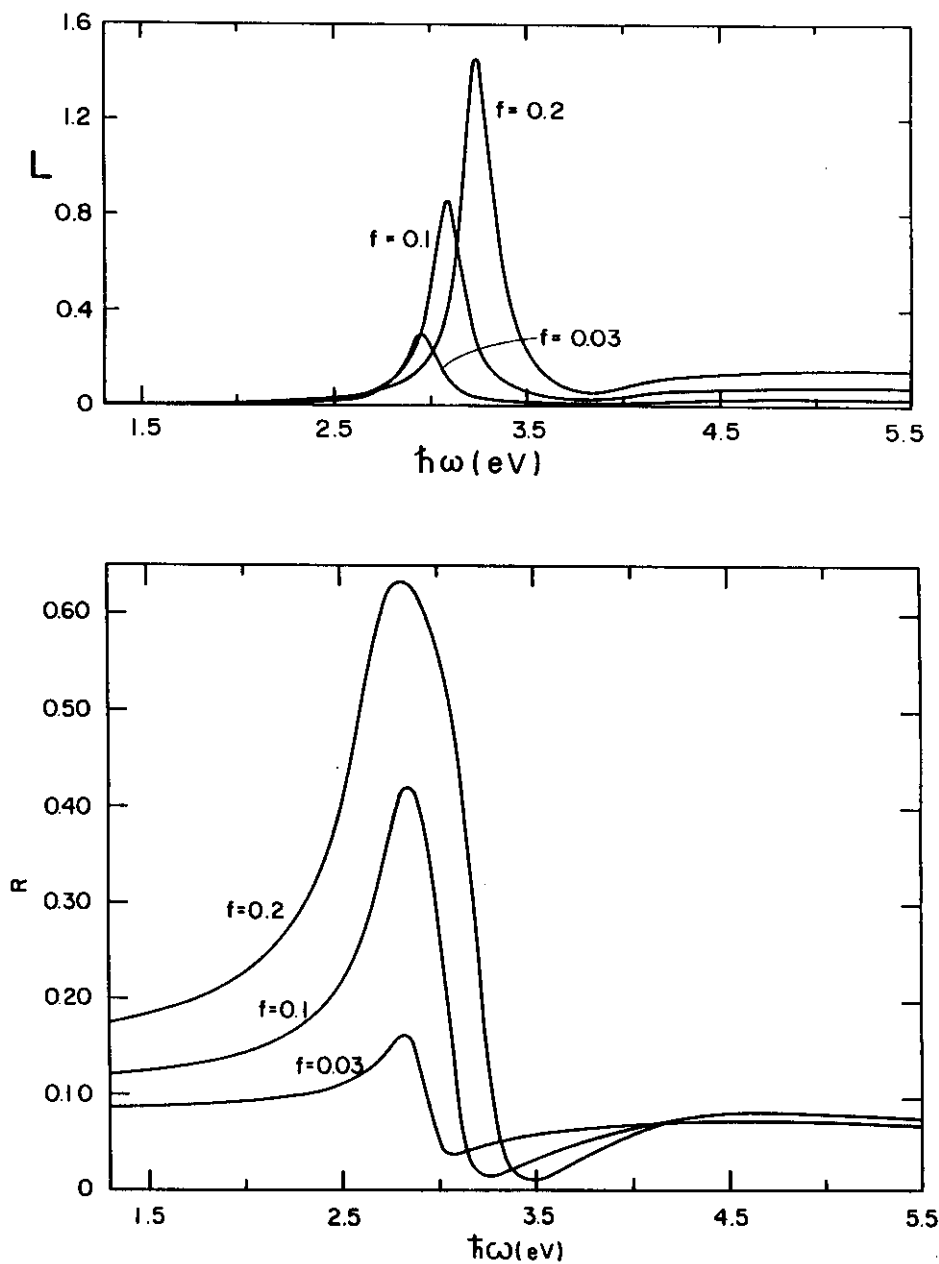


Figura 3-6 : Função perda de energia (L) e refletância (R) do material composto. Partículas de Ag ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 2.99$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

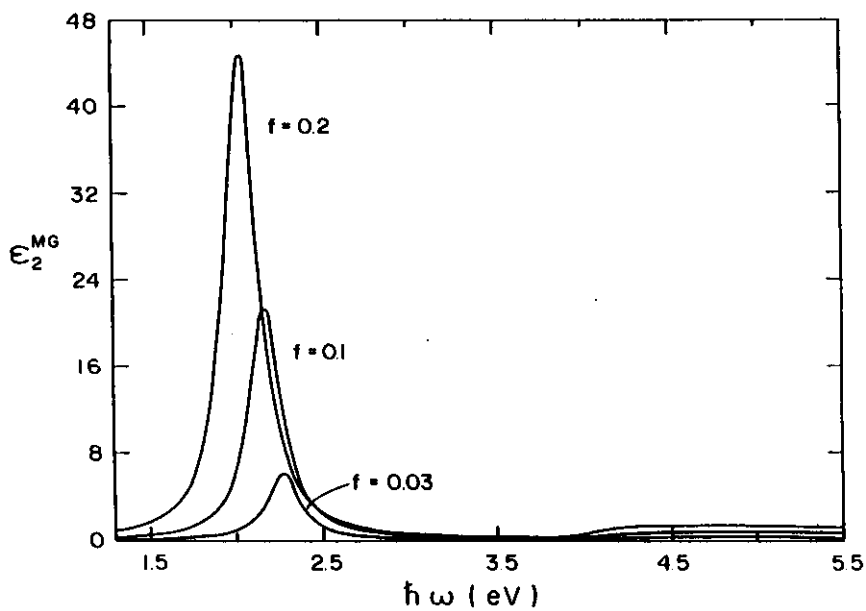
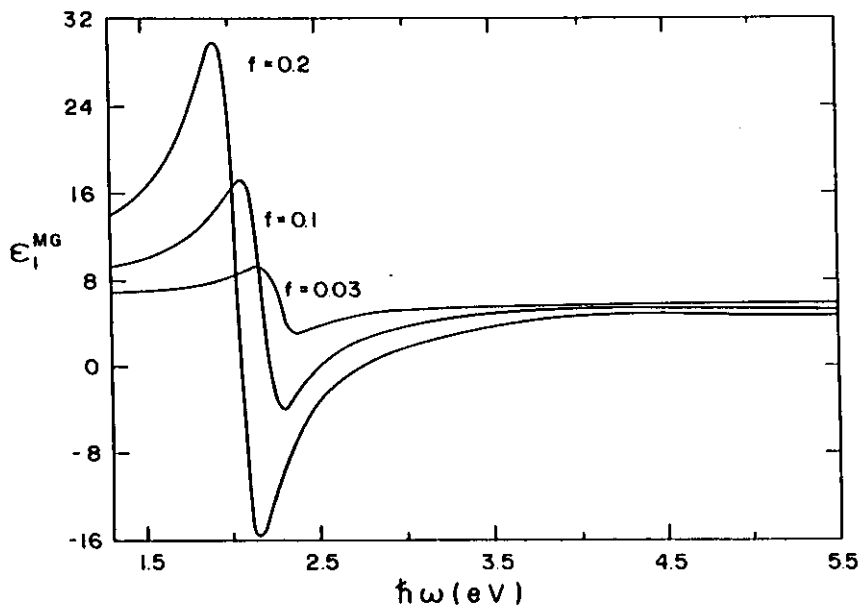


Figura 3-7 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Ag ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 6$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

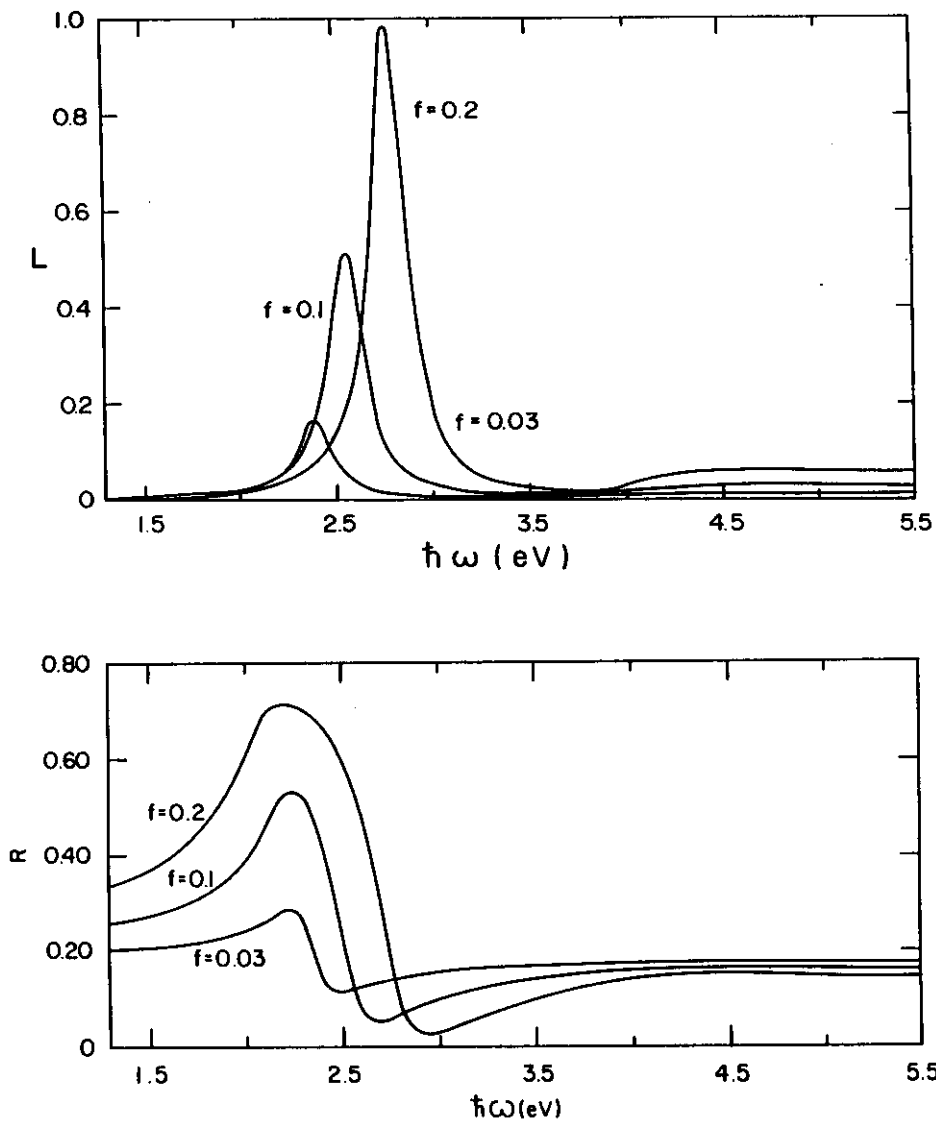


Figura 3-8 : Função perda de energia (L) e refletância (R) do material composto. Partículas de Ag ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 6$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f=0.03$; 0.10 ; 0.20).

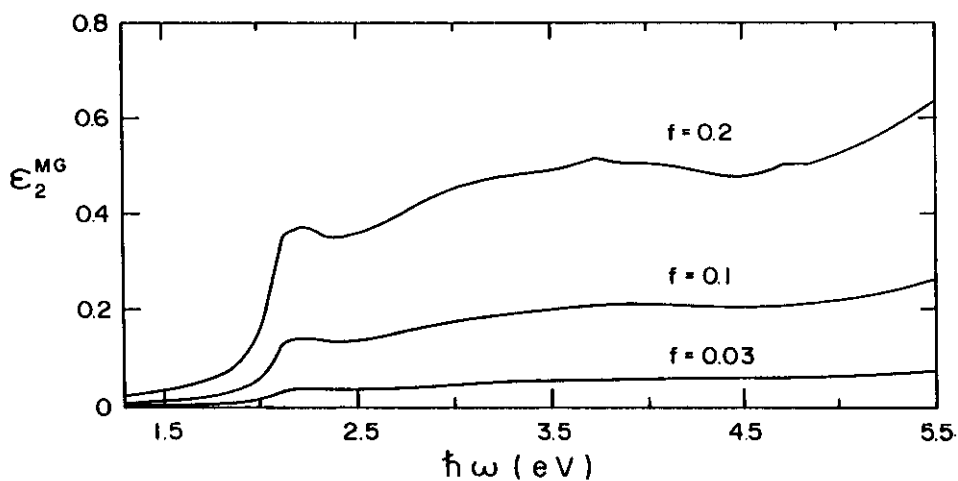
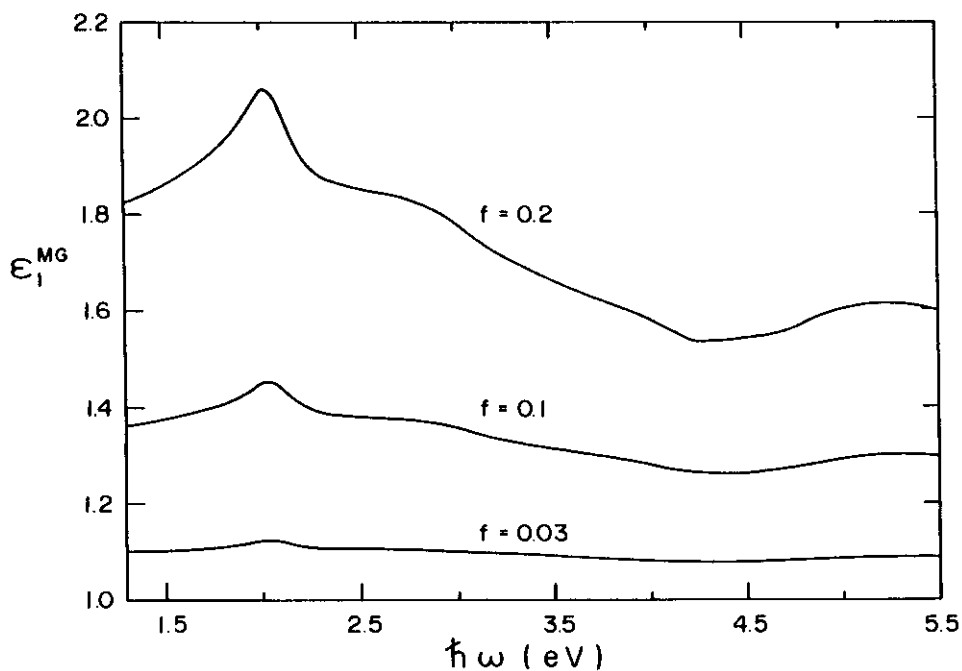


Figura 3-9 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Cu ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 1$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03$; 0.10 ; 0.20).

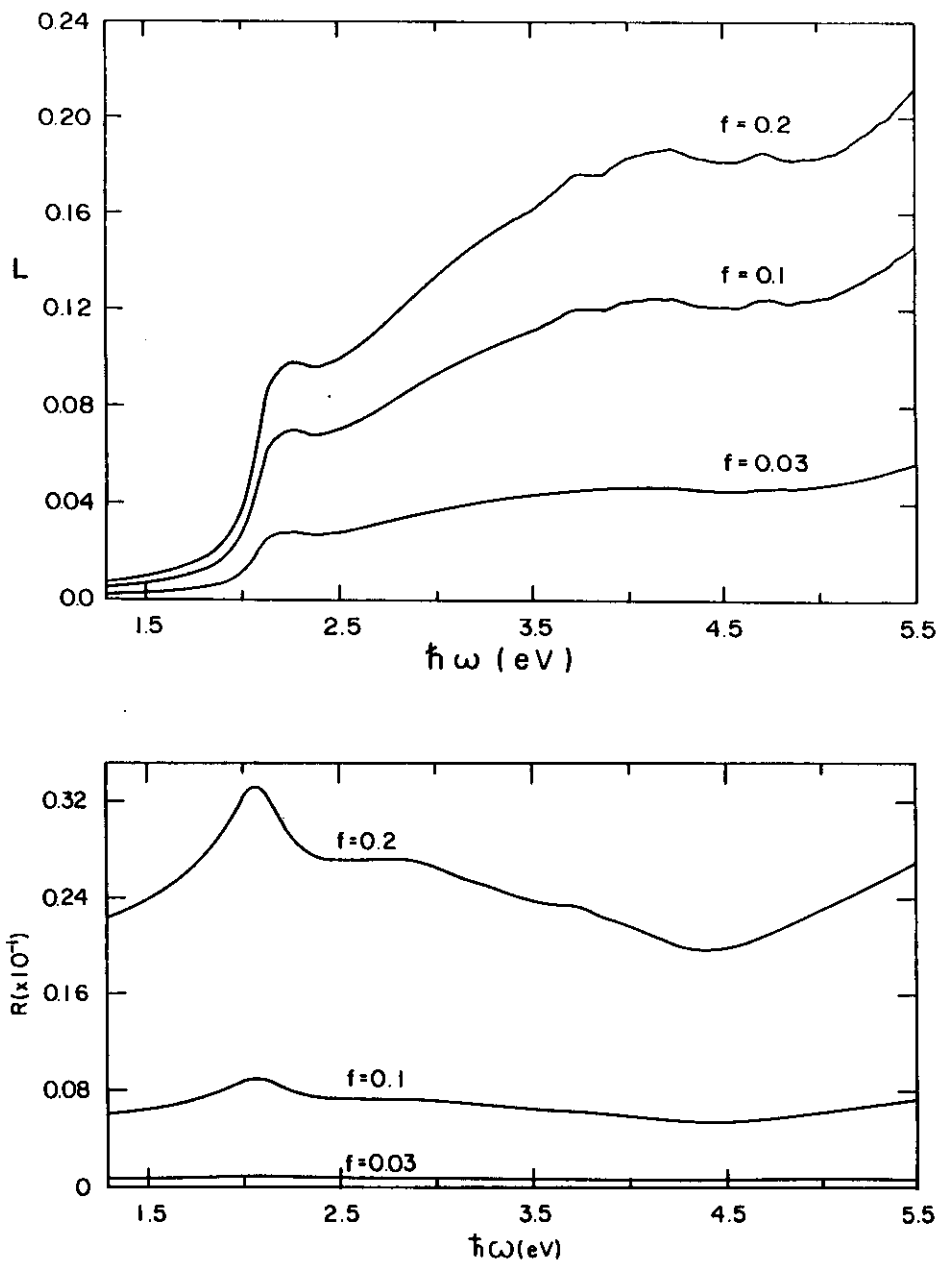


Figura 3-10 : Função perda de energia (L) e refletância (R) do material composto. Partículas de Cu ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 1$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

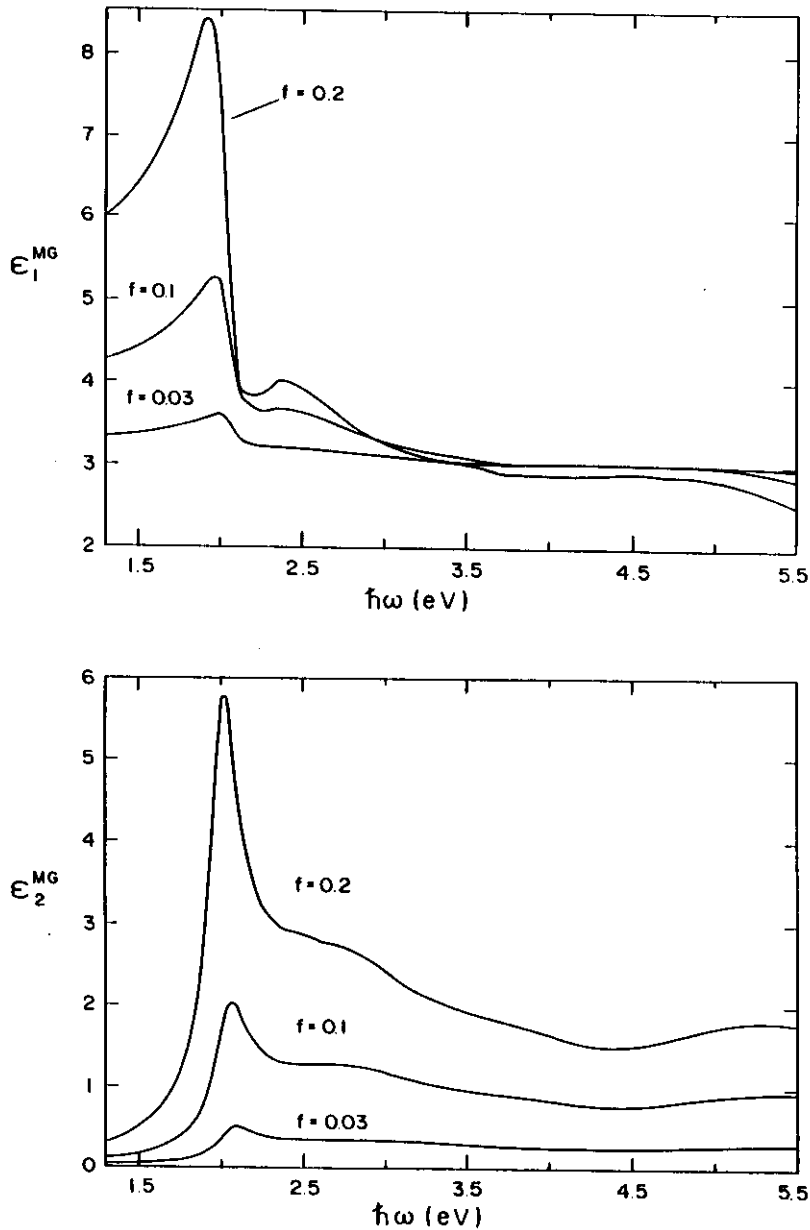


Figura 3-11 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Cu ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 2.99$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

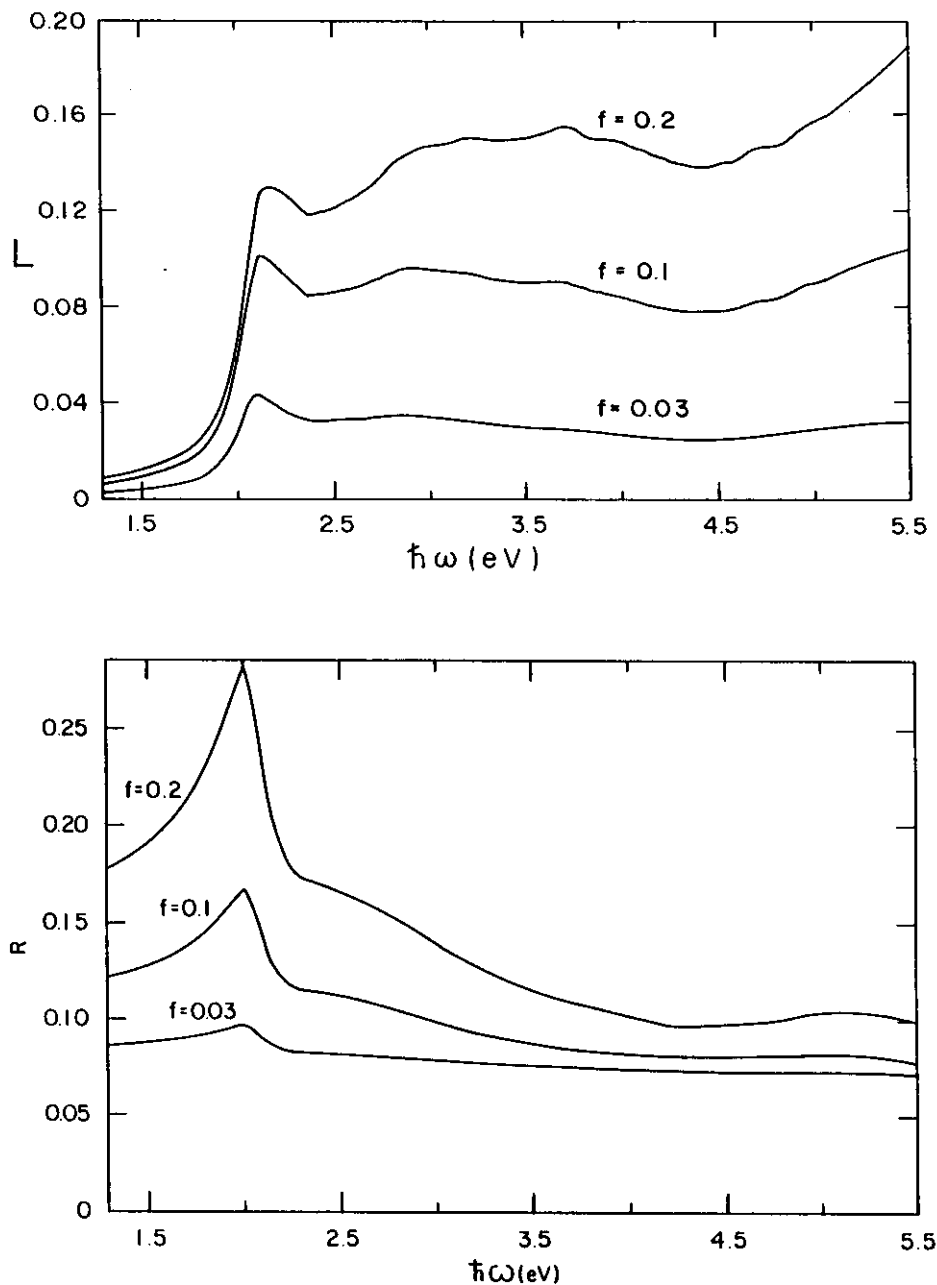


Figura 3-12 : Função perda de energia (L) e refletância (R) do material composto. Partículas de Cu ($R= 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 2.99$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f=0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

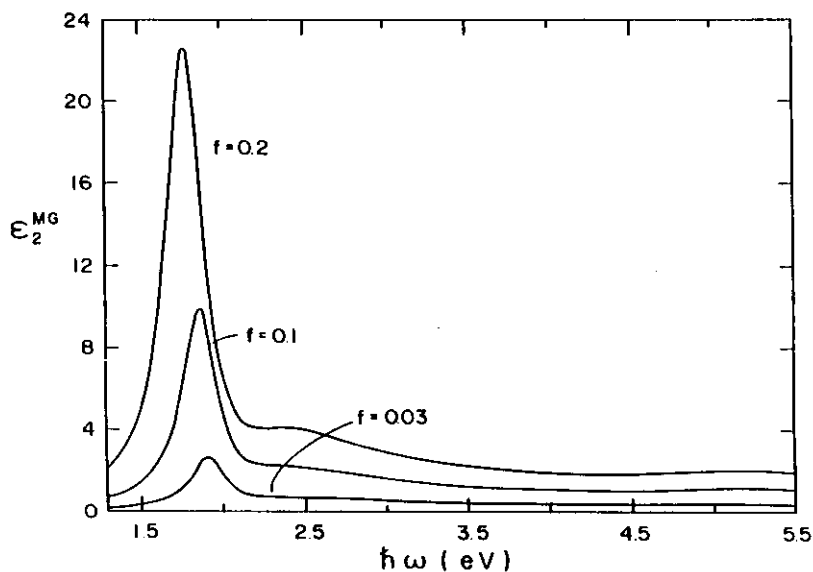
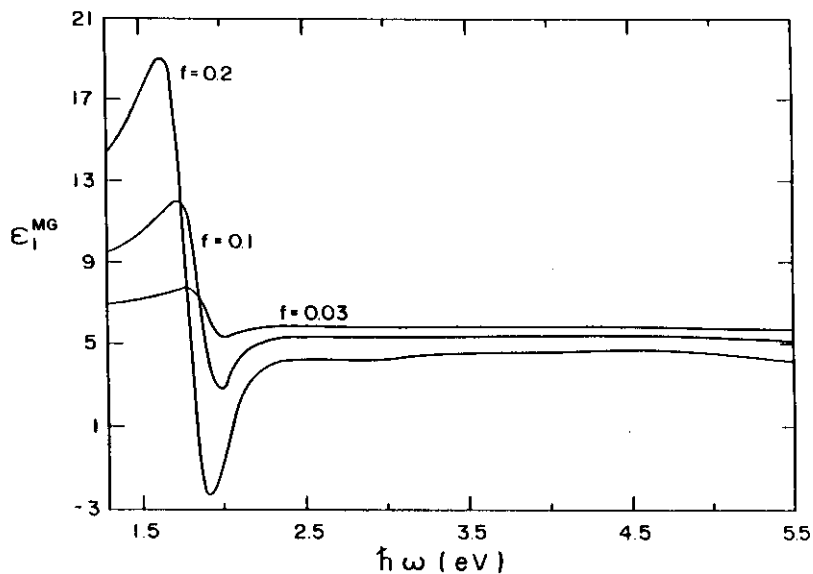


Figura 3-13 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Partículas de Cu ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 6$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

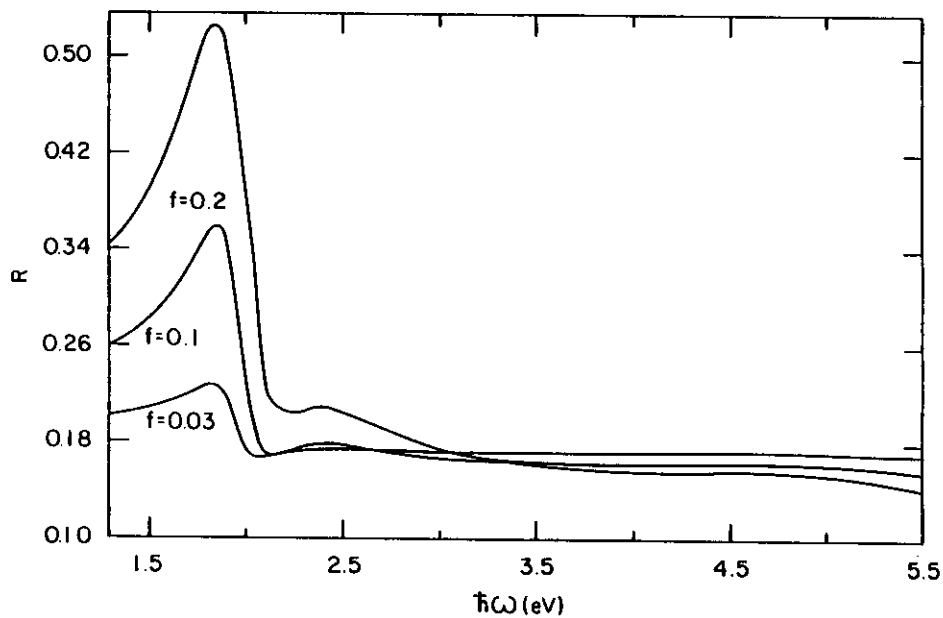
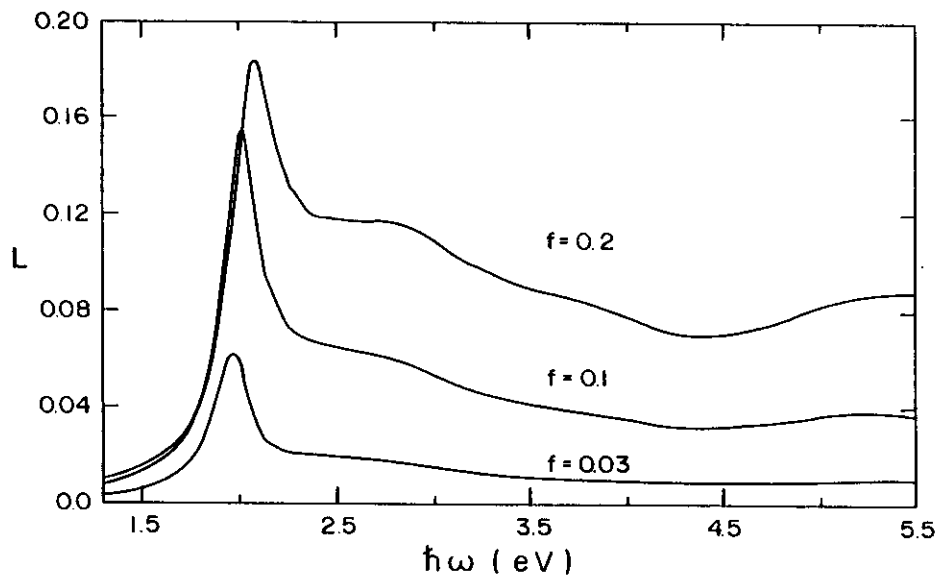


Figura 3-14: Função perda de energia (L) e refletância (R) do material composto. Partículas de Cu ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 6$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f=0.03$; 0.10 ; 0.20).

As principais características das propriedades ópticas dos materiais compostos apresentadas nesta seção e calculadas a partir da Teoria de Maxwell-Garnett podem ser sumarizadas da seguinte forma :

1) As funções dielétricas dos materiais compostos são diferentes tanto das do material hospedeiro quanto das partículas metálicas (Apêndice A).

2) Observa-se a existência de uma frequência de ressonância ω_0 , para a maioria dos materiais compostos, onde ϵ_2^{MG} é máxima, ϵ_1^{MG} tem um declínio acentuado a partir de um ponto de máximo, passando por um ponto de mínimo e voltando a crescer novamente. À essa região chamamos de *região anômala*.

3) A diminuição do raio das partículas metálicas causa um alargamento da região anômala e uma diminuição na intensidade dos picos de ϵ_1^{MG} e ϵ_2^{MG} ao redor da frequência de ressonância ω_0 (Figuras 3-1 e 3-2). A frequência nas quais ocorrem os picos praticamente não se altera.

4) A região anômala é observada para todos os materiais compostos contendo partículas de prata (Figuras 3-3; 3-5; 3-7) e nessa região a função ϵ_1^{MG} é simétrica em relação ao valor $\epsilon_h + \delta$, onde $\delta \rightarrow 0$ quando $f \rightarrow 0$. O mesmo comportamento é observado para materiais compostos contendo partículas de cobre quando $\epsilon_h = 6$ (Figura 3-13).

5) O aumento de ϵ_h causa um deslocamento para o vermelho da região anômala e um aumento na intensidade de ϵ_1^{MG} e ϵ_2^{MG} (Figuras 3-3; 3-5 e 3-7).

6) O aumento do fator de preenchimento causa um deslocamento para o vermelho da frequência de ressonância ω_0 , um aumento nas intensidades de ϵ_1^{MG} e ϵ_2^{MG} , e um alargamento da região de ressonância.

7) Para valores pequenos de ω e para um determinado material composto com um dado fator de preenchimento ϵ_1^{MG} tende para um valor constante, e este aumenta à medida que f aumenta e tende para ϵ_h à medida que $f \rightarrow 0$.

8) A função perda de energia apresenta um máximo local na frequência :

$$L\omega_{m\acute{a}x} = \omega_0 + \Delta\omega.$$

9) O máximo da função perda de energia $L\omega_{m\acute{a}x}$ é deslocado para o azul com o aumento da fator de preenchimento f .

10) Os valores $L\omega_{m\acute{a}x}$ são deslocados para o vermelho à medida que ϵ_h aumenta.

11) O aumento de ϵ_h acarreta um deslocamento do máximo da refletância para o vermelho.

12) A refletância aumenta com o aumento do fator de preenchimento f e de ϵ_h em toda a região estudada.

3.3 Função dielétrica do material composto

- Contribuição dos elétrons livres -

Nesta seção apresentamos a função dielétrica dos materiais compostos, onde a função dielétrica das partículas metálicas apresentam apenas a contribuição devido aos elétrons livres. Nas Figuras 3-15, 3-16, 3-17 os dados são dos elétrons livres da prata como partícula, nas Figuras 3-18, 3-19, 3-20 do cobre como partícula.

Na Figura 3-15 encontram-se as partes real e imaginária da função dielétrica do material composto onde a função dielétrica das partículas de prata apresenta apenas a contribuição devido aos elétrons livres, estão dispersas num meio hospedeiro de $\epsilon_h = 1$. Comparando-se este caso com o da Figura 3-3, onde a função dielétrica das partículas de prata apresenta suas duas contribuições , as devido aos elétrons livres e as referentes às transições interbandas, observamos que quando as partículas metálicas de prata apresentam apenas a contribuição devido aos elétrons livres e mantemos $\epsilon_h = 1$, a região anômala é deslocada para o azul e há um aumento no módulo da intensidade da função dielétrica do material composto. À medida que aumenta-

mos a função dielétrica do material hospedeiro para $\epsilon_h = 2.99$ (comparar Figuras 3-5 e 3-16) e $\epsilon_h = 6$ (comparar Figuras 3-7 e 3-17) tais alterações são minimizadas e as funções dielétricas vão tornando-se mais próximas.

Na Figura 3-18 encontram-se as partes real e imaginária da função dielétrica do material composto onde a função dielétrica das partículas de cobre estão dispersas num meio hospedeiro de $\epsilon_h = 1$. Comparando-se este caso com o da Figura 3-9, onde a função dielétrica das partículas de cobre possui suas duas contribuições, observamos que quando as partículas metálicas de cobre apresentam apenas a contribuição devido aos elétrons livres e mantemos $\epsilon_h = 1$, a região anômala descrita para outros casos volta a aparecer e os valores de pico nesta região são muito mais intensos que nos da Figura 3-9. Observamos também, como no caso de partículas de prata, que à medida que aumentamos a função dielétrica do material hospedeiro (comparar por exemplo Figuras 3-13 e 3-20) as diferenças entre as funções dielétricas do material composto são minimizadas.

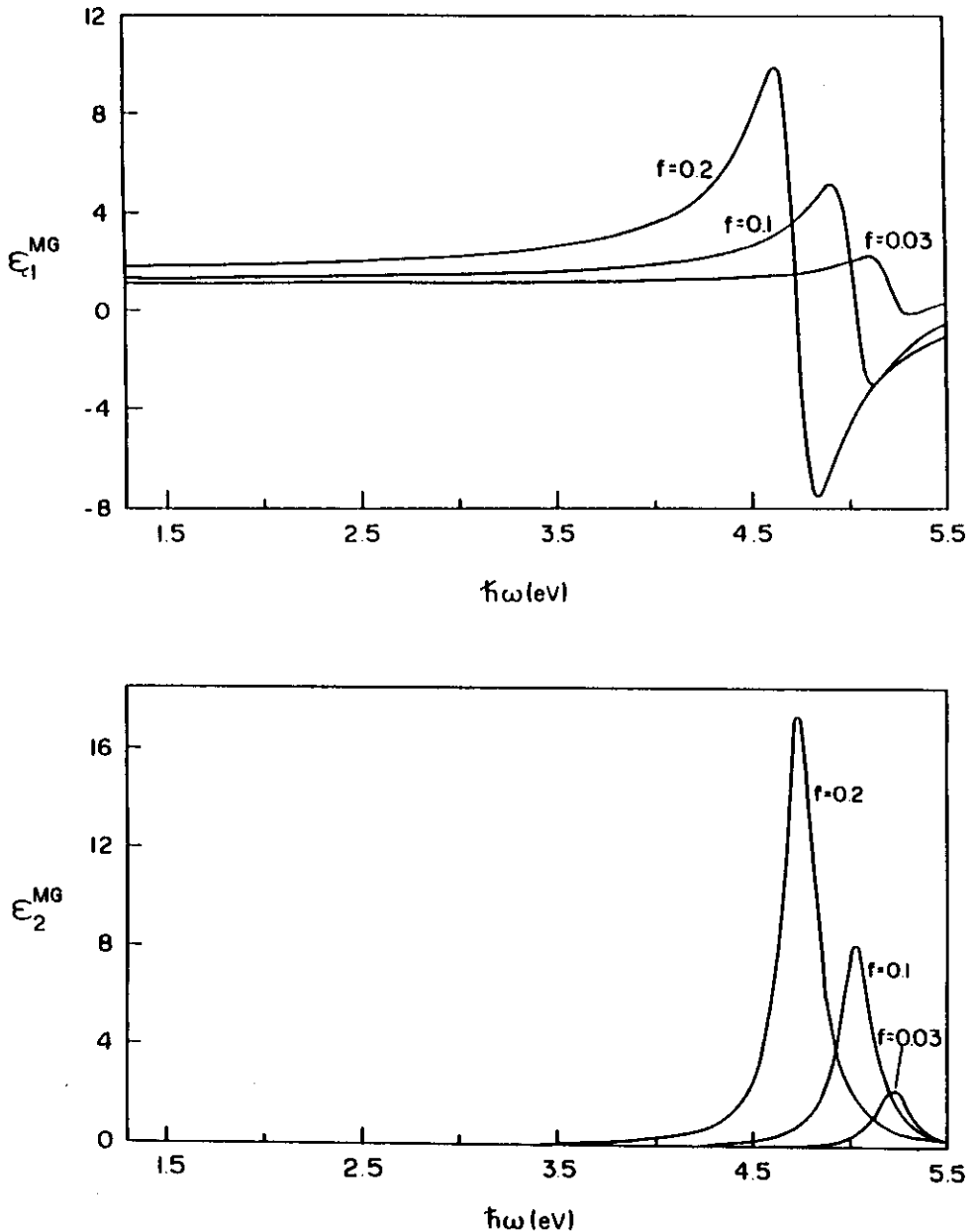


Figura 3-15 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Considera-se só a contribuição devido aos elétrons livres das partículas de Ag ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 1$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

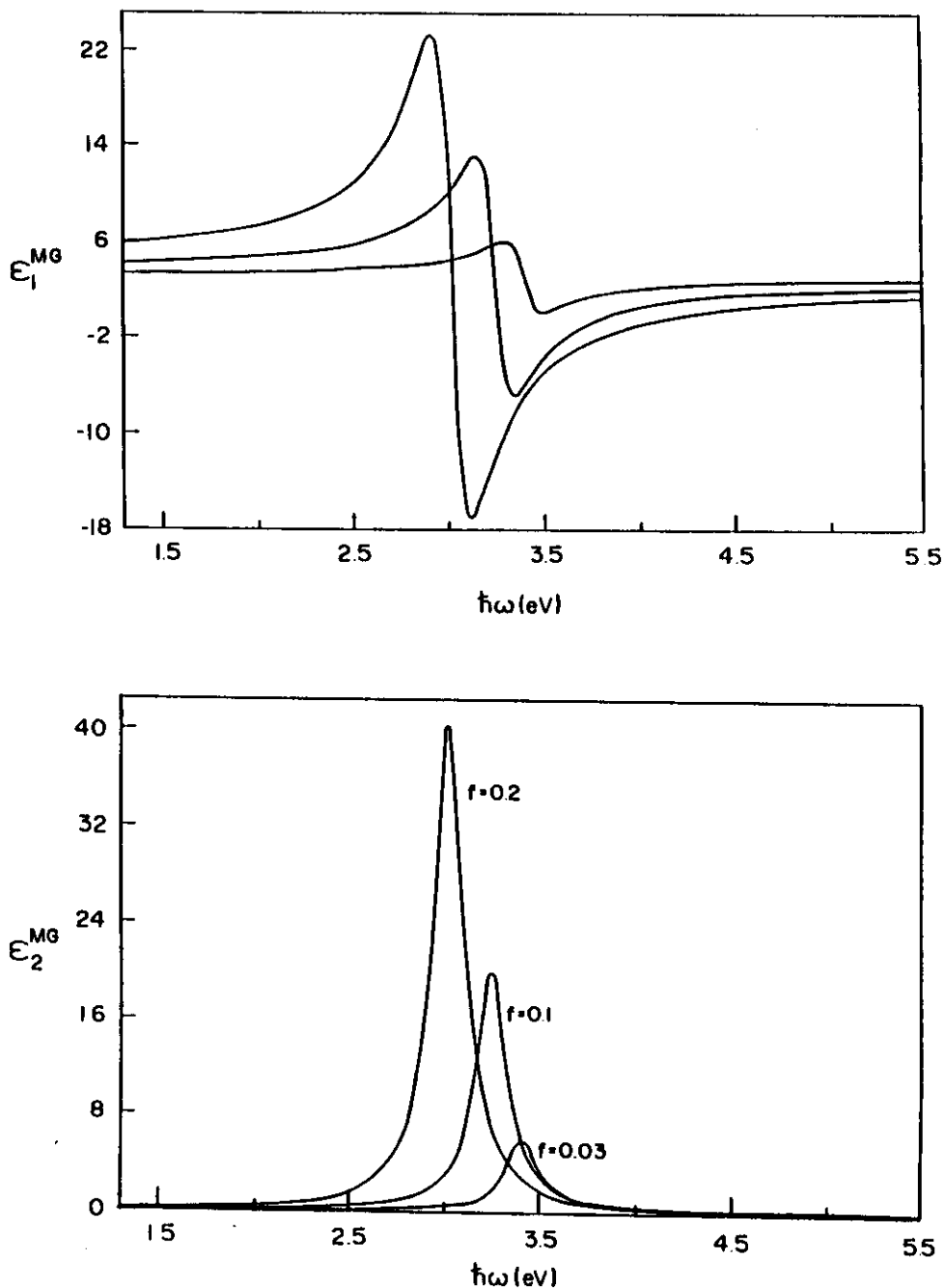


Figura 3-16 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Considera-se só a contribuição devido aos elétrons livres das partículas de Ag ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 2.99$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03$; 0.10 ; 0.20).

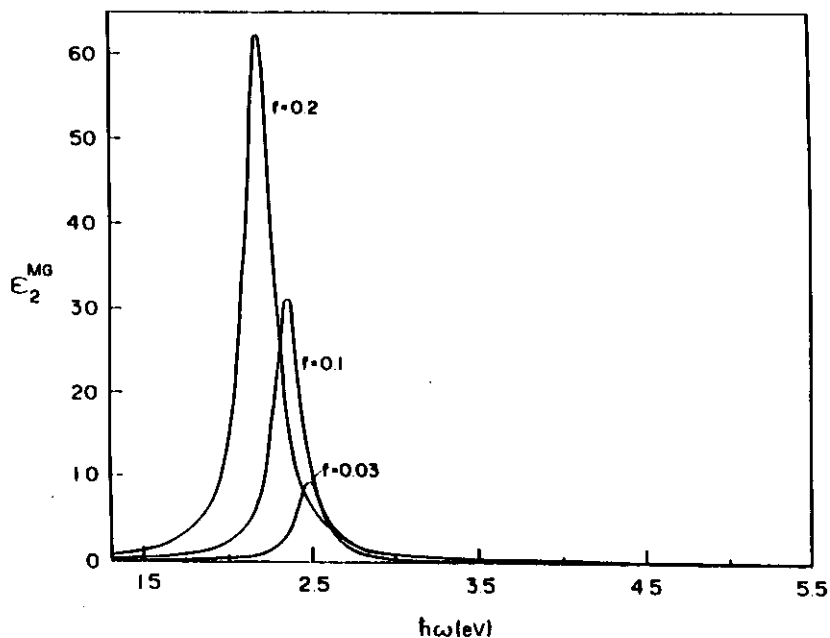
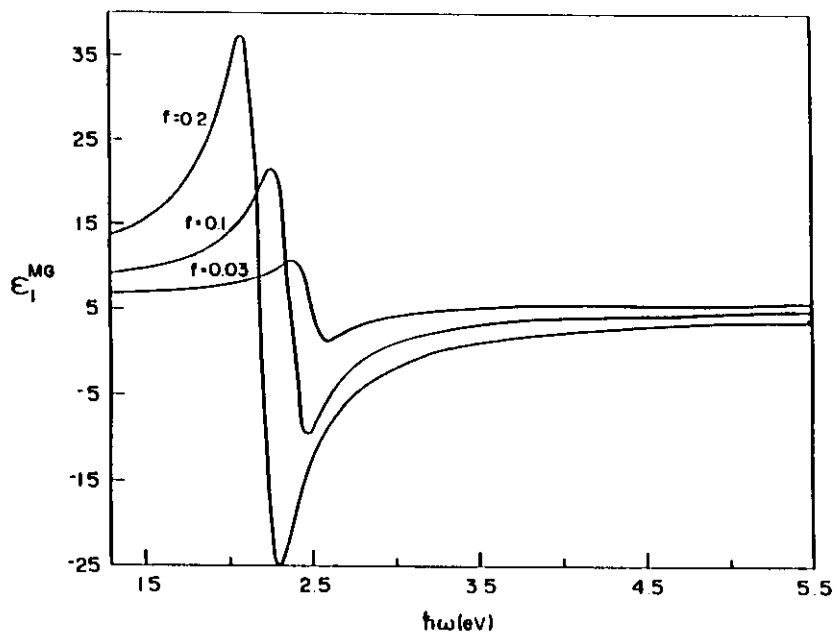


Figura 3-17 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Considera-se só a contribuição devido aos elétrons livres das partículas de Ag ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 6$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

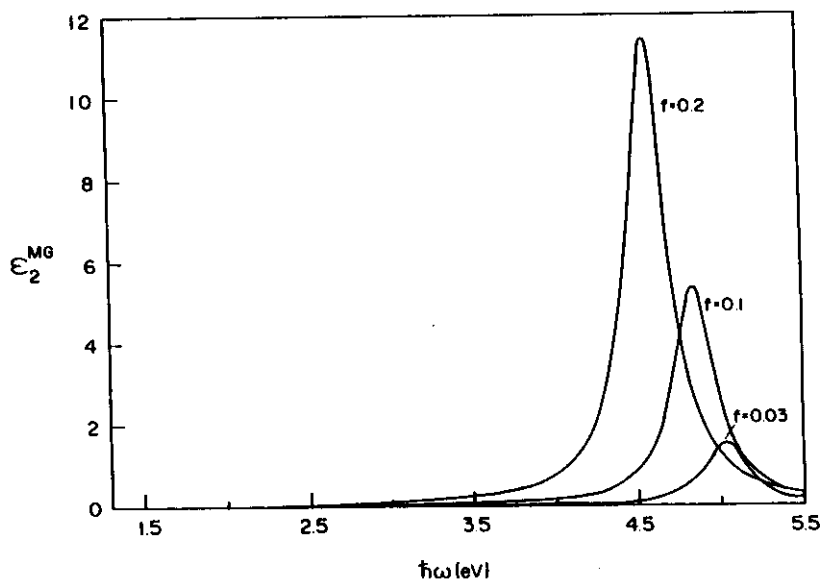
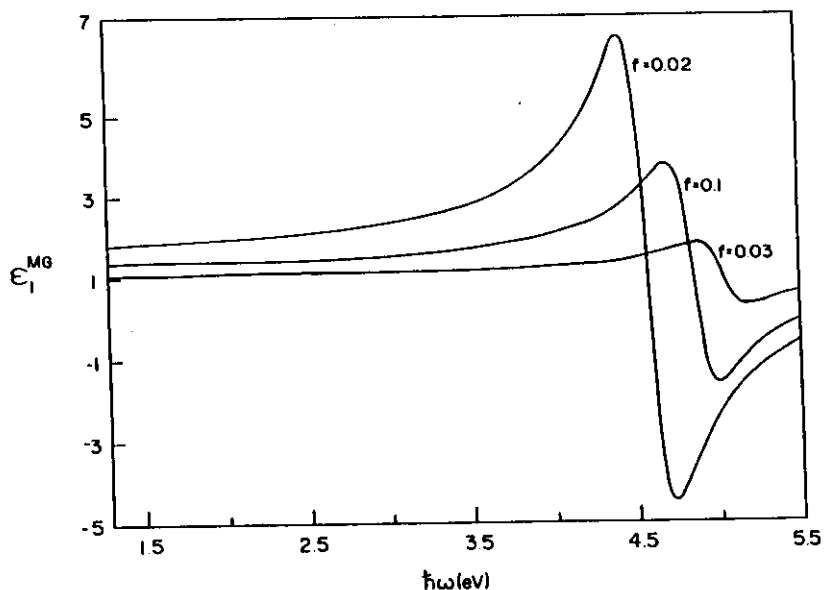


Figura 3-18: Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Considera-se só a contribuição devido aos elétrons livres das partículas de Cu ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 1$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03 ; 0.10 ; 0.20$).

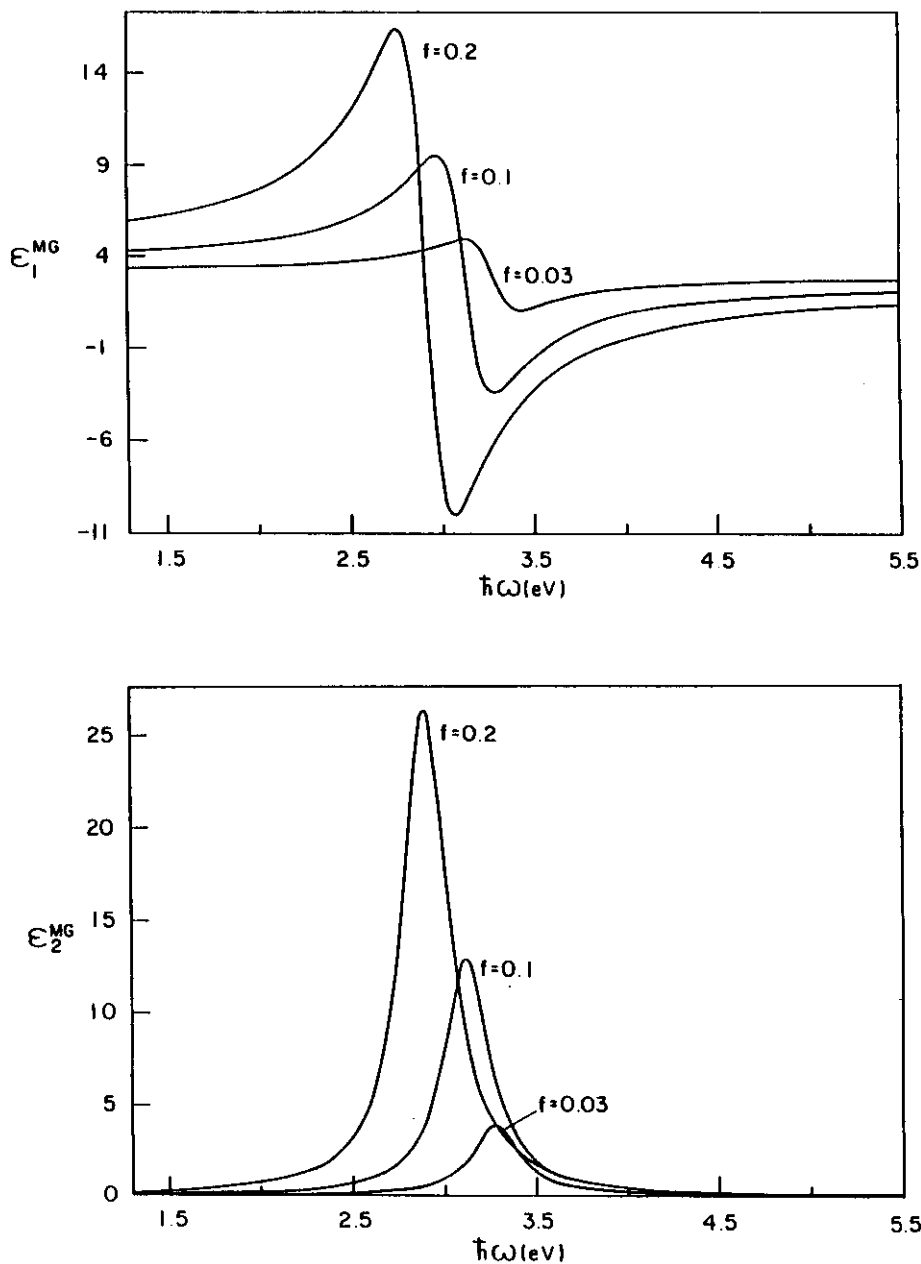


Figura 3-19 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Considera-se só a contribuição devido aos elétrons livres das partículas de Cu ($R=50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 2.99$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03$; 0.10 ; 0.20).

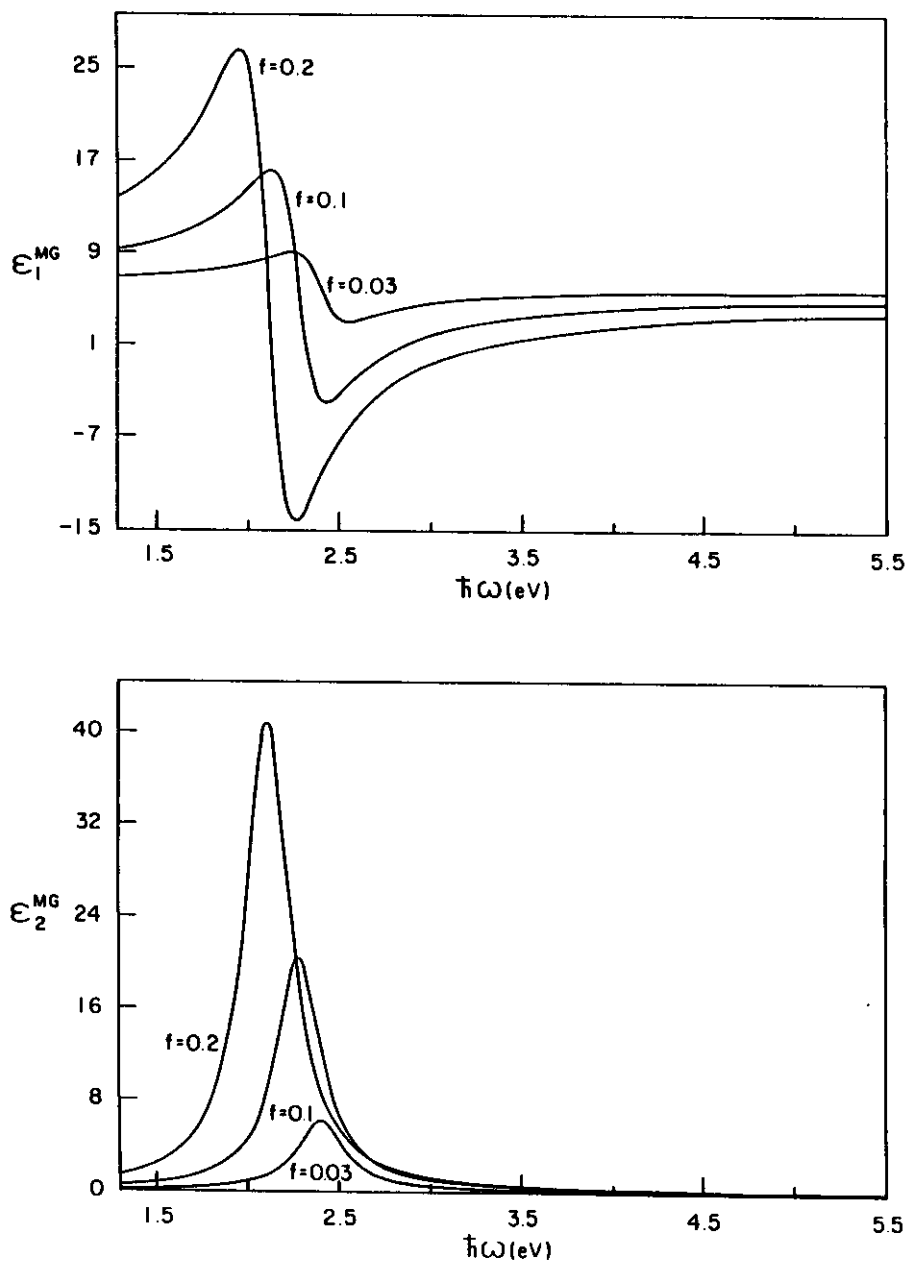


Figura 3-20 : Partes real (ϵ_1^{MG}) e imaginária (ϵ_2^{MG}) da função dielétrica do material composto. Considera-se só a contribuição devido aos elétrons livres das partículas de Cu ($R = 50 \text{ \AA}$) em $\epsilon_h = 6$ para 3 valores de fator de preenchimento ($f = 0.03$; 0.10 ; 0.20).

Capítulo 4

Comentários e discussão

4.1 Região Anômala

Nas funções dielétricas obtidas a partir da Teoria de Maxwell-Garnett apresentadas no capítulo anterior, com exceção do caso no qual temos partículas de cobre dispersas em um meio onde $\epsilon_h=1$ (Figura 3-9), observa-se a existência de uma frequência de ressonância ω_0 e de uma região anômala, onde ϵ_1^{MG} decresce com o aumento de ω , passando por um ponto de mínimo, a partir do qual volta a crescer novamente, e onde ϵ_2^{MG} apresenta um máximo. Podemos entender porque no caso de partículas de cobre dispersas em um meio onde $\epsilon_h=1$ não observamos essa região anômala na função dielétrica do material composto e porque nos demais materiais compostos ela esta presente, e em que região de frequências acontece baseando-se na equação (2.5), aqui reescrita :

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_j} \vec{E}_m$$

Esta equação, a qual foi deduzida para um única partícula colocada um meio de função dielétrica ϵ_h onde existia um campo elétrico inicial uniforme \vec{E}_m , nos dá a relação entre os campos elétricos no interior das partículas metálicas (\vec{E}_{int}) e o campo elétrico inicial uniforme (\vec{E}_m). \vec{E}_m é o campo existente no meio dielétrico,

pois a teoria de Maxwell-Garnett não considera os efeitos dipolares que poderiam alterar o campo elétrico inicial aplicado.

A equação (2.5) mostra que o campo elétrico no interior das partículas metálicas é infinito quando $\epsilon_j = -2\epsilon_h$. No presente caso ϵ_h é real mas as partículas metálicas apresentam em sua função dielétrica além de uma parte real (ϵ_{1j}), uma parte imaginária (ϵ_{2j}) que causa um amortecimento do campo elétrico em seu interior. Para aqueles metais que satisfazem a relação $\epsilon_j \cong -2\epsilon_h$ numa frequência onde ϵ_{2j} é pequeno, ainda existirá uma região anômala bem definida para a função dielétrica do material composto.

Na Tabela 4.1 apresentamos alguns valores de ϵ_h , ϵ_{1j} , ϵ_{2j} e respectivas frequências para partículas de Ag e Cu. Essa tabela indica que ϵ_{2j} é pequeno nas proximidades onde $\epsilon_j \cong -2\epsilon_h$ no caso de partículas de Ag ($\epsilon_h=1$; 2.99; 6). Para partículas de Cu esta afirmação vale somente quando $\epsilon_h=6$. Quando $\epsilon_h=1$ e 2.99, teremos um amortecimento acentuado do campo elétrico no interior das partículas de Cu e a definição da região anômala fica comprometida.

Partículas de Ag				Partículas de Cu		
ϵ_h	ϵ_{1j}	ϵ_{2j}	$\hbar\omega(eV)$	ϵ_{1j}	ϵ_{2j}	$\hbar\omega(eV)$
1	-2.00	0.64	3.49	-2.00	5.79	3.37
2.99	-6.01	0.84	2.88	-5.99	5.96	2.19
6	-12.03	1.64	2.30	-12.03	3.94	1.93

Tabela 4.1: Alguns valores de ϵ_{1j} , ϵ_{2j} e ω para partículas de Ag e Cu tais que $\epsilon_{1j} \cong -2\epsilon_h$

A existência da região anômala nos materiais compostos e sua simetria em torno do valor $\epsilon_h + \delta$, também estão relacionadas com as transições interbandas dos metais que constituem as partículas metálicas. A primeira transição interbandas para a prata

ocorre em 3.9 eV [28], um valor bem diferente e principalmente acima dos valores de frequências para os quais $\epsilon_{1j} \cong -2\epsilon_h$ encontrados na Tabela 4.1. Conseqüentemente para partículas de prata dispersas num material hospedeiro de função dielétrica na faixa $\epsilon_h = 1$ a $\epsilon_h = 6$, a simetria na região anômala é observada. Entretanto isto não acontece sempre quando tem-se partículas de cobre. As primeira e segunda transições interbandas do cobre ocorrem respectivamente em 2.1 eV e 4.2 eV [28]. Quando $\epsilon_h=1$ e $\epsilon_h=2.99$ a primeira transição interbandas do cobre ocorre abaixo dos valores previstos de frequência de ressonância implicando num amortecimento dos valores de máximo e principalmente de mínimo de ϵ_1^{MG} . Já quando $\epsilon=6$ a simetria na região anômala não é afetada pelas transições interbandas e observa-se uma função dielétrica do material composto com os mesmos aspectos daqueles dos materiais contendo partículas de Ag.

Podemos confirmar que realmente são as transições interbandas do cobre, abaixo das frequências onde ocorre a região anômala, as responsáveis pelo desaparecimento dessa região na função dielétrica do material composto através da comparação entre as Figuras 3-9 e 3-18 conforme foi feito no capítulo anterior. Na Figura 3-9 temos um material composto de partículas de Cu dispersas em $\epsilon_h=1$. Neste caso a função dielétrica das partículas de cobre apresentam suas duas contribuições, uma devido aos elétrons livres e outra parte devido às transições interbandas, e observa-se um amortecimento na região anômala, não podendo-se definir com precisão valores de máximo e mínimo nesta região. Já na Figura 3-18, onde o material composto apresenta em sua função dielétrica só a parte devido aos elétrons livres das partículas de cobre dispersas em $\epsilon_h=1$, a região anômala é novamente observada. Também como citado no capítulo anterior, observamos que à medida que aumentamos a função dielétrica do material hospedeiro (comparar por exemplo Figs. 3-7 e 3-17 ou Figs. 3-13 e 3-20) as diferenças entre as funções dielétricas do material para as quais as partículas

metálicas apresentam e não apresentam as contribuições devido às transições interbandas são minimizadas. Isto ocorre pois com o aumento de ϵ_h , a relação (2.5) é satisfeita para frequências menores (ϵ_{1j} tende para valores mais negativos à medida que $\omega \rightarrow 0$) e as frequências onde ocorrem as primeiras transições interbandas estão cada vez mais longe da frequência onde ocorre a região anômala.

Portanto a definição de uma região anômala no caso de partículas de prata ou cobre dispersas em um meio dielétrico está associada às transições interbandas metálicas nas proximidades dessa região. Se a região anômala prevista pela equação (2.5) ocorrer abaixo da primeira transição interbandas das partículas metálicas, esta será observada, caso contrário será amortecida ou não observada. Pode-se alterar a intensidade e a faixa de frequências onde ocorre uma região anômala, para um mesmo tipo de partícula metálica, apenas variando-se ϵ_h .

4.2 Modelo de osciladores de Lorentz

As funções dielétricas calculadas através da teoria de Maxwell-Garnett para os materiais compostos em que temos partículas de Ag em $\epsilon_h = 1; 2.99$ ou 6 e partículas de Cu em $\epsilon_h = 6$ apresentam regiões anômalas, pois as transições interbandas das partículas metálicas ocorrem após as frequências nas quais $\epsilon_{1j} \cong -2\epsilon_h$. Para estes casos desenvolvemos um tratamento baseado no modelo de osciladores de Lorentz para descrever e analisar o comportamento óptico de tais materiais compostos. Normalmente o modelo de Lorentz é usado para descrever as propriedades ópticas de materiais homogêneos, aqui estamos propondo sua aplicação a materiais compostos. Segundo este modelo, conforme descrito no Capítulo 2, as propriedades ópticas de um material são expressas pelos seguintes parâmetros de Lorentz: ω_0 (frequência de ressonância); ϵ_0 (valor da parte real da função dielétrica em frequências baixas compara-

das às frequências de excitação eletrônica); ω_p (frequência de plasma dos osciladores) e γ (fator de amortecimento). Na Tabela 4.2 apresentamos tais parâmetros para alguns dos materiais compostos analisados, calculados através das expressões (2.32) a (2.35). Os valores de frequência e função dielétrica necessários nestes cálculos foram obtidos através dos gráficos de ϵ_1^{MG} e ϵ_2^{MG} (Figuras 3-3; 3-5; 3-7; 3-13) e encontram-se no Apêndice B.

material composto	f	$\hbar\omega_o(eV)$	$\hbar\gamma(eV)$	$\hbar\omega_p(eV)$	ϵ_o
partículas	0.03	3.48	0.21	0.57	1.09
de Ag	0.10	3.43	0.22	1.15	1.34
em $\epsilon_h = 1$	0.20	3.36	0.22	1.81	1.76
partículas	0.03	2.86	0.22	1.37	3.13
de Ag	0.10	2.77	0.20	2.41	3.32
em $\epsilon_h = 2.99$	0.20	2.63	0.22	3.59	3.70
partículas	0.03	2.27	0.22	1.73	6.14
de Ag	0.10	2.19	0.23	3.27	6.57
em $\epsilon_h = 6$	0.20	2.04	0.22	4.48	7.07
partículas	0.03	1.89	0.22	1.04	6.49
de Cu	0.10	1.87	0.26	2.19	7.42
em $\epsilon_h = 6$	0.20	1.79	0.28	3.36	8.35

Tabela 4.2: Parâmetros do modelo de Lorentz para alguns dos materiais compostos, com 3 valores do fator de preenchimento (f).

A região anômala observada na função dielétrica de Maxwell-Garnett é uma consequência no modelo de Lorentz de tratarmos o material composto como um conjunto de osciladores, cada um deles com frequência de ressonância ω_o . Esta frequência de

ressonância corresponde à frequência onde $\epsilon_{1j} \cong -2\epsilon_h$ na teoria de Maxwell-Garnett. O deslocamento para o vermelho da região anômala, e conseqüentemente de ω_o que ocorre quando f aumenta (Figuras 3-3; 3-5; 3-7; 3-13 ou Tabela 4.2) pode ser entendido considerando-se os diferentes comportamentos de condutores e isolantes em frequências baixas. Em um metal, a frequência de ressonância mais baixa tende a zero, pois o metal possui um certo número de elétrons livres. Isto não acontece em um isolante, pois este não possui elétrons livres e conseqüentemente sua frequência de ressonância mais baixa não é zero. Assim, o deslocamento para o vermelho de ω_o é devido a um aumento do número de elétrons livres no material composto como um todo, quando o fator de preenchimento (f) aumenta. Além disso, para um dado fator de preenchimento, é possível explicar-se também o deslocamento para o vermelho observado em ω_o quando ϵ_h aumenta, como devido ao fato da parte real da função dielétrica das partículas metálicas ϵ_{1j} tender à valores mais negativos à medida que ω tende a zero (ver Apêndice A). Neste caso a relação $\epsilon_j \cong -2\epsilon_{1j}$ é satisfeita para valores de ω cada vez menores à medida que ϵ_h aumenta.

O fator de amortecimento γ , que corresponde à largura da meia altura da curva de ϵ_2^{MG} , é aproximadamente constante (Tabela 4.2), pois ambas as partículas metálicas são do tipo elétron livre e a variação de ϵ_h considerada não é significativa para alterar γ .

No modelo de Lorentz quando apenas as excitações eletrônicas são levadas em consideração, ϵ_o tem o valor igual a 1. Uma modificação desse modelo, leva a uma extensão válida no estudo das vibrações da rede dos materiais, já que essas vibrações ocorrem em regiões de energias abaixo das excitações eletrônicas, e nesta extensão ϵ_o assume valor diferente de 1 [21]. No caso presente os valores de ϵ_o são aproximadamente iguais a ϵ_h , para pequenos valores do fator de preenchimento, e assim podem assumir outros valores além de $\epsilon_o=1$. Além disso, um aumento em ϵ_o é acompanhado

por um pequeno deslocamento para o vermelho da região anômala e um aumento da função dielétrica nesta região (Tabela 4.2 e Figuras 3-3; 3-5; 3-7; 3-13). Estes fatos possibilitam uma nova e importante analogia entre as funções dielétricas dos materiais compostos e dos materiais homogêneos. Neste sentido, as partículas metálicas no material composto desempenham o mesmo papel dos osciladores iônicos numa rede, e é possível interpretar-se a frequência de plasma (ω_p), calculada através do modelo de Lorentz como a frequência de oscilação coletiva do conjunto de partículas dispersas num meio de função dielétrica ϵ_h . Essa frequência é proporcional ao número η de osciladores ($\omega_p^2 = 4\pi\eta e^2/m^*$) e conseqüentemente aumenta com o aumento de f (Tabela 4.2). O aumento da frequência de plasma ω_p causado por um aumento de ϵ_h (Tabela 4.2) pode ser tratado como uma conseqüência da diminuição da massa efetiva m^* das partículas metálicas, num efeito análogo ao que ocorre com partículas dispersas num meio mais viscoso que dificulta a oscilação coletiva dos osciladores.

A fim de testar a consistência do modelo de Lorentz para materiais compostos, os valores de $L\omega_{m\acute{a}x}$ e $L_{m\acute{a}x}$ calculados a partir das equações (2.37) e (2.38), usando-se os parâmetros de Lorentz (Tabela 4.2) são apresentados na Tabela 4.3 juntamente com os valores de $L\omega_{m\acute{a}x}$ e $L_{m\acute{a}x}$ obtidos das Figuras 3-4; 3-6; 3-8; 3-14.

Da Tabela 4.3 podemos verificar que os valores de $L\omega_{m\acute{a}x}$ e $L_{m\acute{a}x}$ obtidos através dos parâmetros do modelo de Lorentz concordam razoavelmente com os obtidos diretamente das Figuras 3-4; 3-6; 3-8; 3-14.

Os materiais compostos que possuem um valor de mínimo de ϵ_1^{MG} negativo (Tabela B.1), para os quais podemos aplicar o modelo de osciladores de Lorentz, apresentam refletância alta principalmente por causa de ϵ_1^{MG} ser negativo nessa região e não devido a um valor elevado de ϵ_2^{MG} . Como ilustração mostramos na Figura 4-1 a superposição dos gráficos de ϵ_1^{MG} e R (Figura 4-1a)) e ϵ_2^{MG} e R (Figura 4-1b)) para partículas de Ag em $\epsilon_h = 6$ e $f=0.2$.

material composto	A partir das Figuras 3-4; 3-6 3-8 e 3-14			A partir dos parâmetros de Lorentz	
	f	$\hbar L\omega_{m\acute{a}x}(eV)$	$L_{m\acute{a}x}$	$\hbar L\omega_{m\acute{a}x}(eV)$	$L_{m\acute{a}x}$
partículas de Ag em $\epsilon_h = 1$	0.03	3.52	0.37	3.49	0.37
	0.10	3.57	0.97	3.61	0.94
	0.20	3.65	1.46	3.65	1.33
partículas de Ag em $\epsilon_h = 2.99$	0.03	2.95	0.29	2.96	0.29
	0.10	3.09	0.85	3.07	0.86
	0.20	3.25	1.44	3.22	1.33
partículas de Ag em $\epsilon_h = 6$	0.03	2.38	0.16	2.37	0.15
	0.10	2.55	0.51	2.53	0.42
	0.20	2.77	0.99	2.65	0.60
partículas de Cu em $\epsilon_h = 6$	0.03	1.97	0.06	1.93	0.06
	0.10	2.01	0.16	2.04	0.16
	0.20	2.08	0.18	2.13	0.27

Tabela 4.3: Valores de $\hbar L\omega_{m\acute{a}x}$ e $L_{m\acute{a}x}$ obtidos a partir das Figuras 3-4; 3-6; 3-8; 3-14 e calculados usando os parâmetros de Lorentz (Tabela 4.2) para alguns dos materiais compostos, com 3 valores do fator de preenchimento (f)

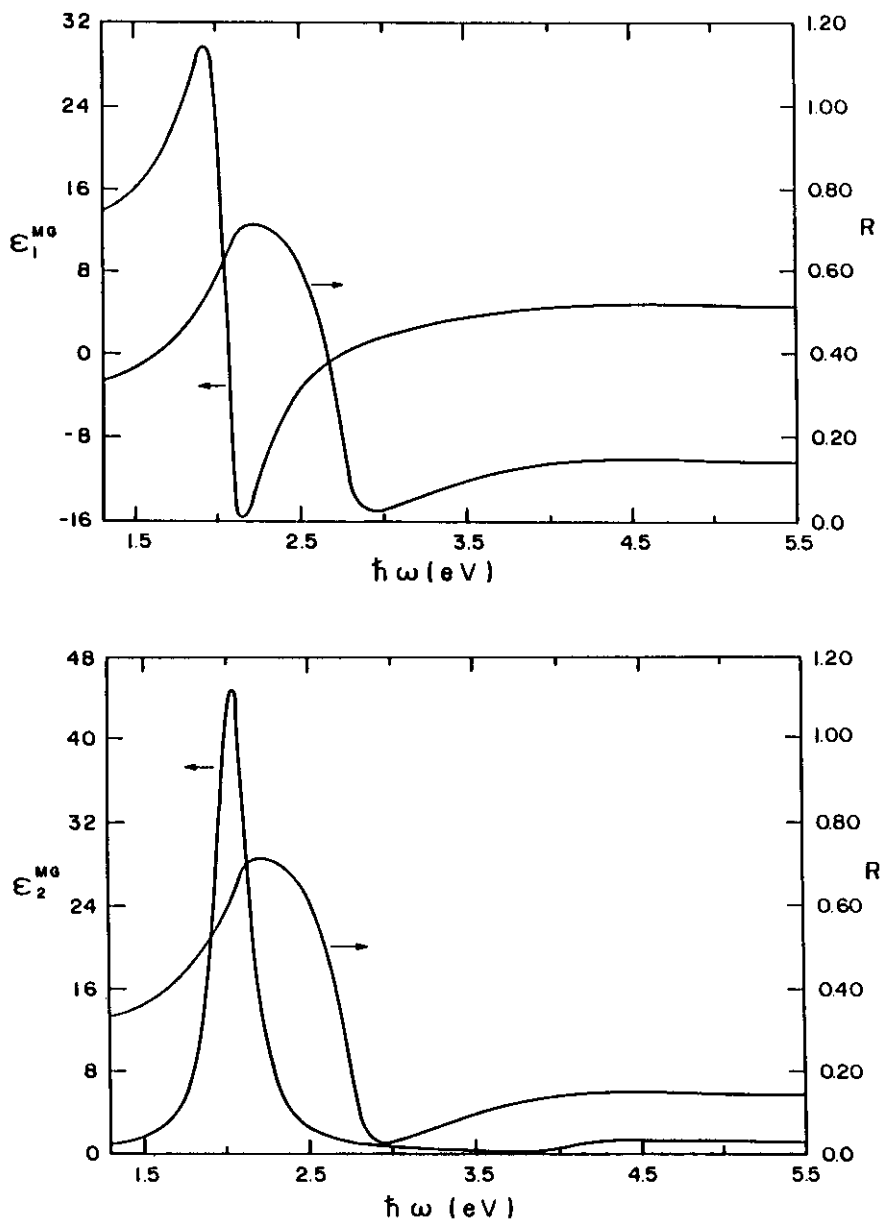


Figura 4-1 : Função dielétrica e refletância do material composto para partículas de Ag em $\epsilon_h = 6$ e $f = 0.2$. a) parte real da função dielétrica. b) parte imaginária de função dielétrica.

A refletância dos materiais compostos apresentada para os quais aplicamos o modelo de Lorentz (Figuras 3-4, 3-6, 3-8 e 3-14) é alta somente em torno da região anômala, sendo que seu valor de máximo ocorre antes da frequência $L\omega_{m\acute{a}x}$ (Tabela 4.4).

material composto	f	$\hbar L\omega_{m\acute{a}x}(eV)$	$\hbar R\omega_{m\acute{a}x}(eV)$	$R_{m\acute{a}x}$
partículas	0.03	3.49	3.48	0.01
de Ag	0.10	3.61	3.47	0.10
em $\epsilon_h = 1$	0.20	3.65	3.46	0.27
partículas	0.03	2.96	2.82	0.16
de Ag	0.10	3.07	2.84	0.42
em $\epsilon_h = 2.99$	0.20	3.22	2.81	0.63
partículas	0.03	2.37	2.24	0.28
de Ag	0.10	2.53	2.27	0.53
em $\epsilon_h = 6$	0.20	2.65	2.21	0.71
partículas	0.03	1.93	1.83	0.23
de Cu	0.10	2.04	1.86	0.36
em $\epsilon_h = 6$	0.20	2.13	1.85	0.53

Tabela 4.4: Valores de energia para os quais a função perda de energia e a refletância são máximos, e valores de máximo da refletância.

Para metais tipo elétron livre, o máximo da função perda de energia ocorre na frequência de plasma eletrônica. No modelo de Lorentz, a função perda de energia é máxima para $L\omega_{m\acute{a}x}^2 \cong \omega_o^2 + \omega_p^2/\epsilon_o$, a qual é igual a ω_p somente quando $\omega_p \gg \omega_o$ e $\epsilon_o = 1$ (metais tipo elétron livre) e nestes casos, como o fator de amortecimento é muito pequeno, a parte real de sua função dielétrica (ver eq. 2.21) é aproximadamente

zero em ${}^L\omega_{m\acute{a}x}$. Já para os materiais compostos em estudo, a função perda de energia é máxima em uma frequência diferente de ω_p e nesta frequência a parte real da função dielétrica do material composto não é zero pois o fator de amortecimento γ não é tão pequeno como para metais tipo elétron livre. Para tais metais, a frequência de plasma eletrônica marca uma mudança de comportamento do metal em relação à sua refletância, antes da frequência de plasma eletrônica a refletância do metal é elevada e após esta frequência é baixa. Para os materiais compostos aos quais aplicamos o modelo de Lorentz, tal mudança de comportamento ocorre em torno da frequência onde a função perda de energia é máxima. Portanto em analogia com os metais tipo elétron livre, interpretamos a frequência ${}^L\omega_{m\acute{a}x}$ como sendo a frequência de plasma do material composto (ω_p^c). Podemos verificar da expressão $(\omega_p^c)^2 = ({}^L\omega_{m\acute{a}x})^2 \cong \omega_o^2 + \omega_p^2/\epsilon_o$, que a frequência de plasma do material composto está relacionada com a microestrutura do material, sendo dependente tanto da frequência de plasma ω_p do conjunto das partículas num meio com função dielétrica ϵ_h , como da frequência própria de oscilação das partículas (ω_o).

Comparando-se a Tabela 4.2 e 4.4, observamos que em muitos casos, a contribuição de ω_o à frequência de plasma do material composto é mais importante que a de ω_p , pois nestes casos $\omega_o > \omega_p$.

Como exemplo apresentamos na Fig.4-2 a função perda de energia e a refletância de um material composto constituído de uma matriz dielétrica com $\epsilon_h = 1$ onde estão dispersas partículas de prata com $f=0.2$. Neste caso temos $\hbar{}^L\omega_{m\acute{a}x} = 3.65$ eV e $\hbar{}^R\omega_{m\acute{a}x} = 3.46$ eV, e portanto a frequência onde a refletância é máxima esta abaixo da frequência de máximo da função perda de energia. Nesta frequência, aqui interpretada como frequência de plasma do material composto está ocorrendo uma mudança de comportamento na refletância (de alta para baixa). Da Tabela 4.2 temos que a frequência de plasma do modelo de Lorentz neste caso é $\hbar\omega_p = 1.81$ eV a qual

é bem diferente de $\hbar\omega_p^c = 3.65\text{eV}$.

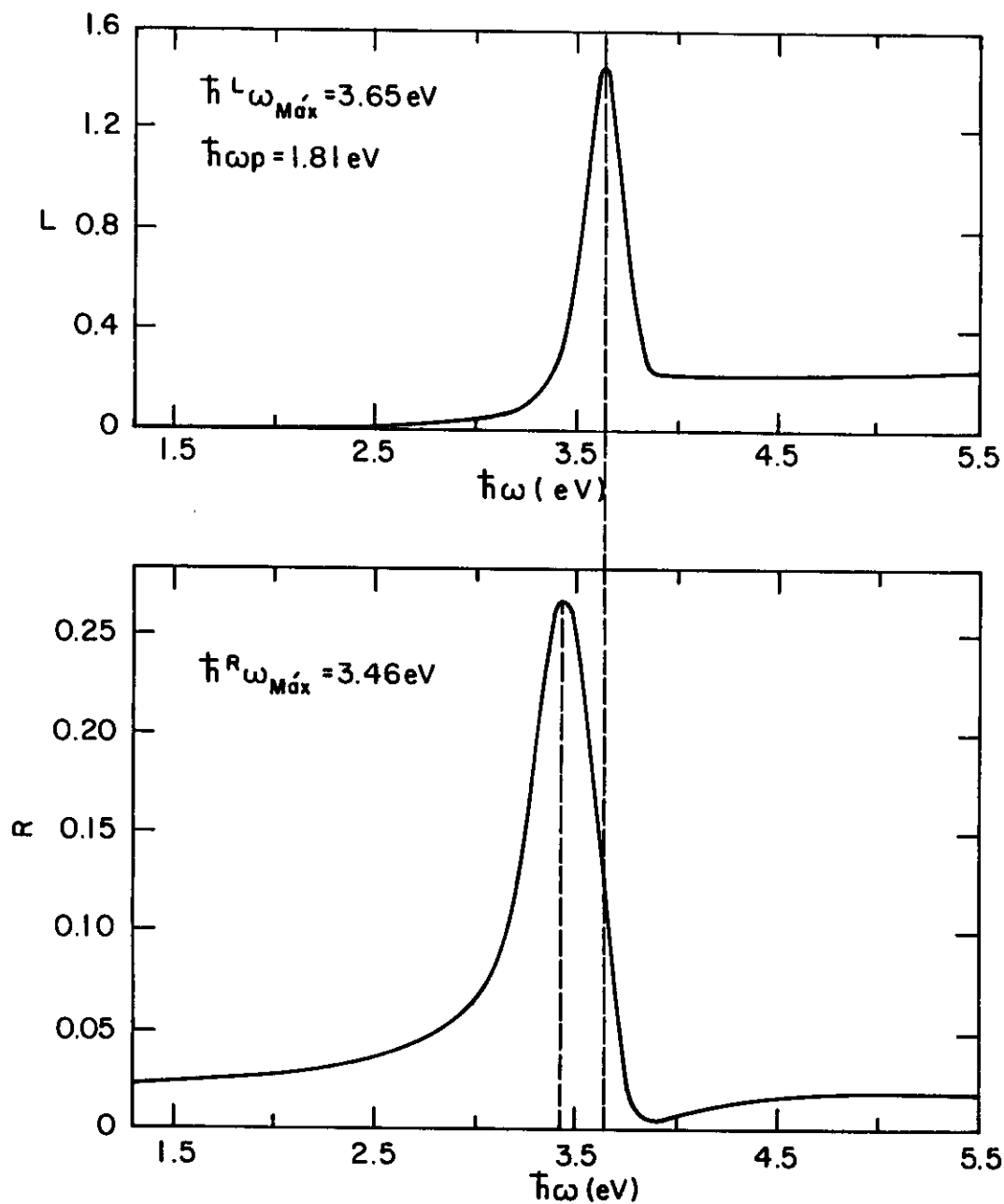


Figura 4-2 : Função perda de energia e refletância do material composto para partículas de Ag dispersas em $\epsilon_h = 1$ e $f=0.2$.

4.3 Comparação com dados experimentais

Nesta seção aplicamos o modelo de osciladores de Lorentz vinculado ao modelo de Maxwell-Garnett ao material composto $Ag-SiO_x$ para um fator de preenchimento $f=0.25$. Os dados experimentais da função dielétrica para este caso foram obtidos a partir das curvas apresentadas no trabalho de David Evans [29] e são os seguintes :

$$\epsilon_{1,máx} = 4.5 \implies \hbar\omega_{1,máx} = 2.35 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{1,min} = 0.2 \implies \hbar\omega_{1,min} = 3.25 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{2,máx} = 4.8 \implies \hbar\omega_{2,máx} = 2.83 \text{ eV}$$

$$\hbar\Delta\omega = 0.91 \text{ eV (largura da meia altura da curva de } \epsilon_2)$$

Neste caso a função dielétrica da matriz dielétrica é :

$$\epsilon_{SiO_x} = 2.25$$

A partir desses dados calculamos os parâmetros de Lorentz :

$$\hbar\omega_o = 2.84 \text{ eV}$$

$$\hbar\gamma = 0.89 \text{ eV}$$

$$\epsilon_o = 2.35$$

$$\hbar\omega_p = 3.47 \text{ eV}$$

A frequência onde é prevista a ressonância no modelo de Maxwell-Garnett ocorre quando a relação $\epsilon_{1j}(\omega_o) \cong -2\epsilon_h$ é satisfeita. Para $\epsilon_{SiO_x} = 2.25$, $\epsilon_{1j} = -4.5$. O valor obtido experimentalmente na referência [29] para a frequência $\hbar\omega_o = 2.84 \text{ eV}$ é $\epsilon_{1j} = -5.0$, indicando a consistência entre dados teóricos e experimentais. O valor de $\hbar\gamma$ obtido utilizando-se o modelo de Lorentz é : $\hbar\gamma = 0.89 \text{ eV}$ e o valor obtido diretamente da curva de ϵ_2 é $\hbar\Delta\omega = 0.91 \text{ eV}$, os quais são compatíveis. $\epsilon_o = 2.35$ esta coerente com $\epsilon_{SiO_x} = 2.25$, já que ϵ_o deve tender ao valor da função dielétrica do material hospedeiro quando f for pequeno. Em se considerando que $f=0.25$, o valor obtido para ϵ_o é razoável. A frequência de plasma do material composto

($(\omega_p^c)^2 = \omega_o^2 + \omega_p^2/\epsilon_o$) é $\hbar\omega_p^c = 3.63 \text{ eV}$. Já a frequência onde a refletância é máxima, obtida através das curvas de função dielétrica apresentadas na referência [29], é igual a $\hbar\omega_{R_{\text{máx}}} = 2.83 \text{ eV}$, a qual está ocorrendo abaixo da frequência ω_p^c , indicando portanto que ω_p^c calculado é a frequência que marca uma mudança de comportamento na refletância de um valor alto para um um valor baixo. Deve-se ressaltar que este é um caso onde $\hbar\omega_p = 3.47 \text{ eV}$ não é uma frequência muito diferente da frequência de plasma do material composto.

Através das considerações anteriores verificamos que o uso do modelo de Lorentz vinculado ao modelo de Maxwell-Garnett na descrição e análise das propriedades ópticas de materiais compostos é viável e nos permitiu descrever a mudança de comportamento da refletância a partir da frequência de plasma do material composto $Ag-SiO_x$ ($f=0.25$), podendo esta última ser prevista a partir do fator de preenchimento e das propriedades ópticas do material hospedeiro e das partículas metálicas.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo das propriedades ópticas de materiais compostos através da teoria de Maxwell-Garnett para o caso onde temos partículas metálicas de Ag ou Cu dispersas numa matriz hospedeira dielétrica. Foram feitas correções na função dielétrica da Ag e do Cu que consideram o tamanho dessas partículas metálicas. A maioria dos compostos analisados apresentam em sua função dielétrica uma região anômala ($\epsilon_{1j} \cong -2\epsilon_h$). Neste caso, o modelo de osciladores de Lorentz foi usado para descrever e entender as propriedades ópticas dos materiais compostos.

Dois fatores são importantes no que diz respeito à região anômala. O primeiro é a existência ou não de transições interbandas dos metais que constituem as partículas metálicas do material composto em frequências menores que a frequência de ressonância. Caso isto aconteça teremos um amortecimento na função dielétrica nessa região anômala e em alguns casos o seu desaparecimento. Tal fato foi confirmado separando-se na função dielétrica total das partículas metálicas a parte referente às transições interbandas eletrônicas da contribuição devido aos elétrons livres. Assim quando foram refeitos os cálculos da função dielétrica do material composto, nos quais as partículas metálicas só apresentam a contribuição devido aos elétrons li-

vres, observou-se uma região anômala onde quando as transições interbandas estão presentes, ela é menos intensa ou não é observada.

Um segundo fator de grande influência na região anômala é o valor da função dielétrica do material hospedeiro. Para partículas metálicas de prata dispersas num dielétrico, pode-se deslocar para o vermelho a faixa onde ocorre uma região anômala aumentando-se a função dielétrica do material hospedeiro. No caso de partículas metálicas de cobre dispersas no meio dielétrico, embora para certos valores de ϵ_h a função dielétrica do material composto não apresente uma região anômala bem definida, passam a apresentá-la mudando-se ϵ_h , como ocorre por exemplo quando $\epsilon_h = 6$ (Figura 3-13).

Portanto, concluímos que fixando-se o metal que constitui as partículas metálicas do material composto, a função dielétrica do material hospedeiro indica a região de frequências onde deve ocorrer uma região anômala. Se a partícula metálica não apresentar uma transição interbandas em frequências abaixo da região anômala, esta será observada, caso contrário será amortecida ou não observada.

O modelo de osciladores de Lorentz foi usado para analisar o comportamento óptico dos materiais compostos que apresentam uma região anômala em sua função dielétrica. Dentro deste contexto, e para obtenção da função dielétrica do material composto, as partículas metálicas que se encontram dispersas no meio dielétrico podem ser tratadas analogamente aos osciladores iônicos numa rede cristalina. Pudemos definir uma frequência própria de oscilação (ω_0) das partículas presentes no material composto, a qual pode ser deslocada mudando-se o valor da função dielétrica do material hospedeiro.

A frequência de plasma (ω_p) no modelo de Lorentz é a frequência de plasma do conjunto de partículas presentes no material hospedeiro. Porém, a frequência que marca uma mudança de comportamento em relação a refletância, de alta para

baixa, é a frequência onde a função perda de energia é máxima. Este fato nos levou a considerar tal valor como frequência de plasma do material composto, isto é, $((\omega_p^c)^2 =^L \omega_{máx}^2 \cong \omega_o^2 + \omega_p^2/\epsilon_o)$, o qual pode ser bem diferente de ω_p .

Portanto o paralelismo feito entre a teoria de Maxwell-Garnett e o modelo de Lorentz permitiu-nos tratar as partículas no meio composto como um conjunto de osciladores harmônicos num meio de função dielétrica ϵ_h e também atribuir-se uma frequência de plasma ao material composto. Tais fatos são importantes pois ampliam o entendimento teórico deste tipo de material, como também permitem fazer-se um estudo quantitativo prévio das propriedades ópticas destes materiais adequadas a uma determinada aplicação prática.

Apêndice A

Função dielétrica das partículas metálicas

A função dielétrica de metais tipo elétron livre pode ser expressa como uma soma da parte devido aos elétrons livres mais a contribuição devido às transições interbandas eletrônicas. As partes real (ϵ_1^D) e imaginária (ϵ_2^D) da função dielétrica dos elétrons livres segundo o modelo de Drude são dadas pelas equações (2.41) e (2.42). Reescrevendo-as temos:

$$\epsilon_1^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\epsilon_2^D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + (\omega \tau)^2)} \quad (\text{A.2})$$

onde ω_p é a frequência de plasma dos elétrons livres ($\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m_o$; n é a densidade de elétrons livres, m_o sua massa óptica efetiva) e τ é o tempo médio de espalhamento entre as colisões eletrônicas.

No caso de partículas o tempo de relaxação deve ser modificado a fim de incluir efeitos de espalhamento superficial. Esta conexão é assumida da seguinte forma [23]:

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{v_f}{r} \quad (\text{A.3})$$

onde τ_p e τ_b é τ para a partícula metálica e para o metal respectivamente. v_F é a velocidade de Fermi do metal e r é o raio das partículas metálicas.

Na tabela apresentada a seguir os valores de v_F foram obtidos da referência [30], τ_b e ω_p a partir da referência [24]. Para partículas de raio $r = 50, 100$ e 150 \AA , τ_p foi calculado usando-se a equação (A.3).

	Ag			Cu		
$v_F(\text{cm/s})$	1.39×10^8			1.57×10^8		
$\tau_b(\text{s})$	31×10^{-15}			6.9×10^{-15}		
$\hbar\omega_p(\text{eV})$	9.2			8.6		
$r(\text{ \AA})$	50	100	150	50	100	150
$\tau_p(\text{s})$	3.2×10^{-15}	5.8×10^{-15}	8×10^{-15}	2.2×10^{-15}	3.3×10^{-15}	4.0×10^{-15}

Tabela A.1: v_F , τ_b , $\hbar\omega_p$ para Ag e Cu. τ_p quando $r = 50, 100, 150 \text{ \AA}$ para partículas de Ag e Cu.

A partir das considerações acima, a função dielétrica das partículas metálicas ($\epsilon_p(\omega)$) é obtida a partir dos valores experimentais ($\epsilon_{exp}(\omega)$) [24] da seguinte maneira:

$$\epsilon_p(\omega) = \epsilon_{exp}(\omega) - \epsilon_b^D(\omega) + \epsilon_p^D(\omega) \quad (\text{A.4})$$

onde $\epsilon_b^D(\omega)$ e $\epsilon_p^D(\omega)$ são dados por (A.1) e (A.2) com τ igual a τ_b e τ_p respectivamente. Nas figuras A-1 e A-2 apresentamos a função dielétrica da prata e do cobre obtida a partir da referência [24]. Nas figuras A-3 e A-4 encontram-se a função dielétrica para partículas de cobre e $r = 50, 100, 150 \text{ \AA}$, obtidas utilizando-se a equação (A.4).

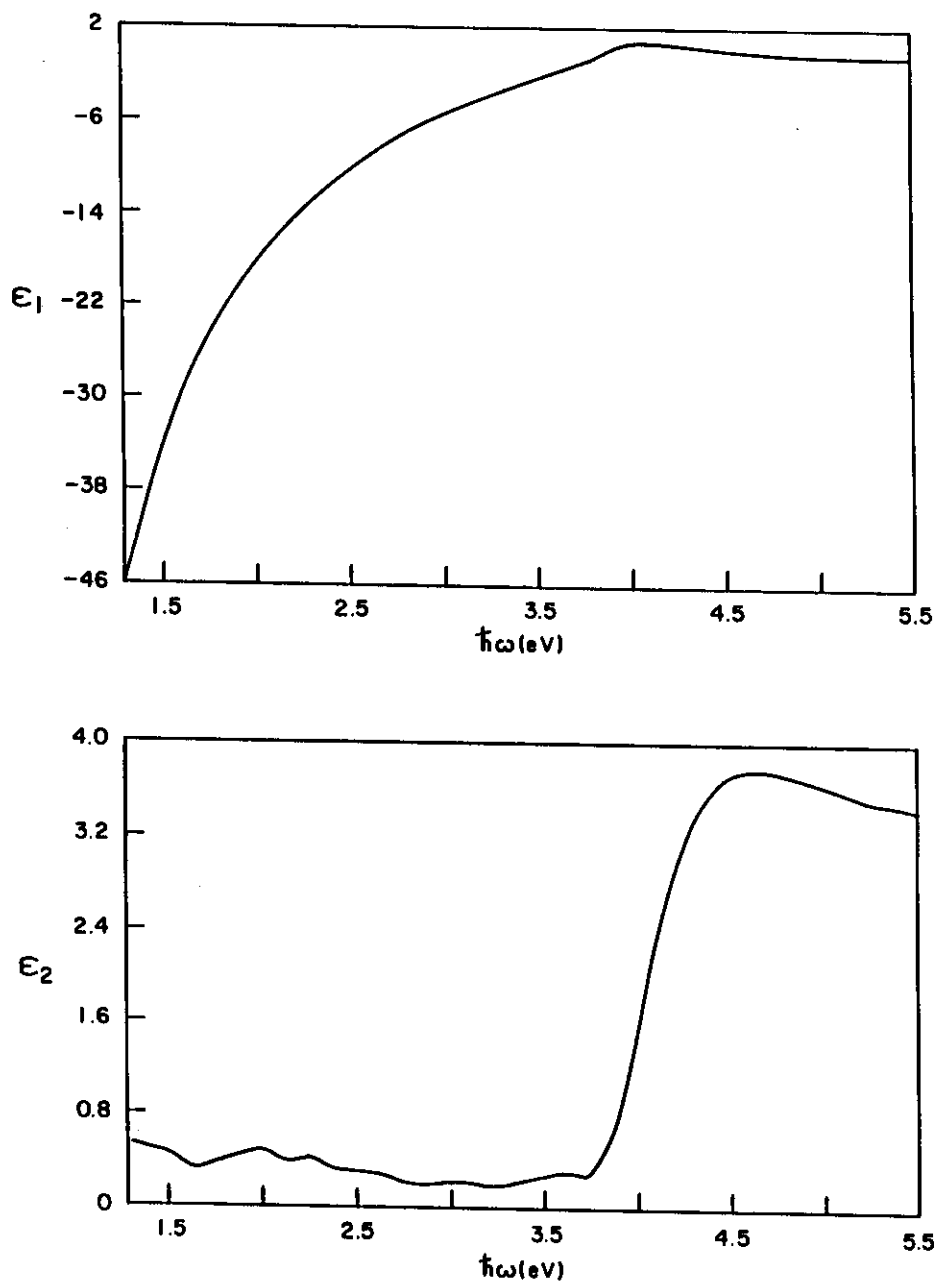


Figura A-1 : Função dielétrica da prata. a) parte real. b) parte imaginária

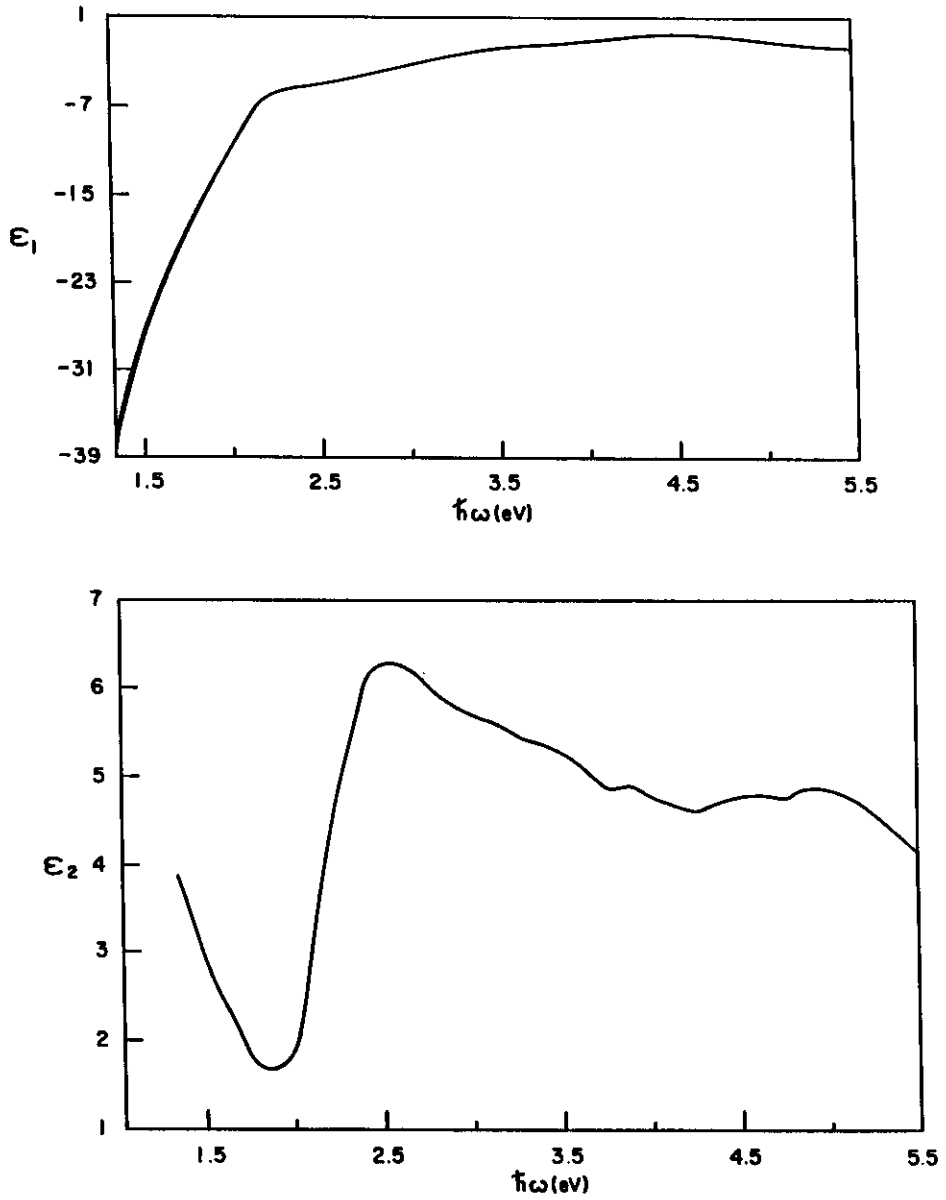


Figura A-2 : Função dielétrica do cobre. a) parte real. b) parte imaginária

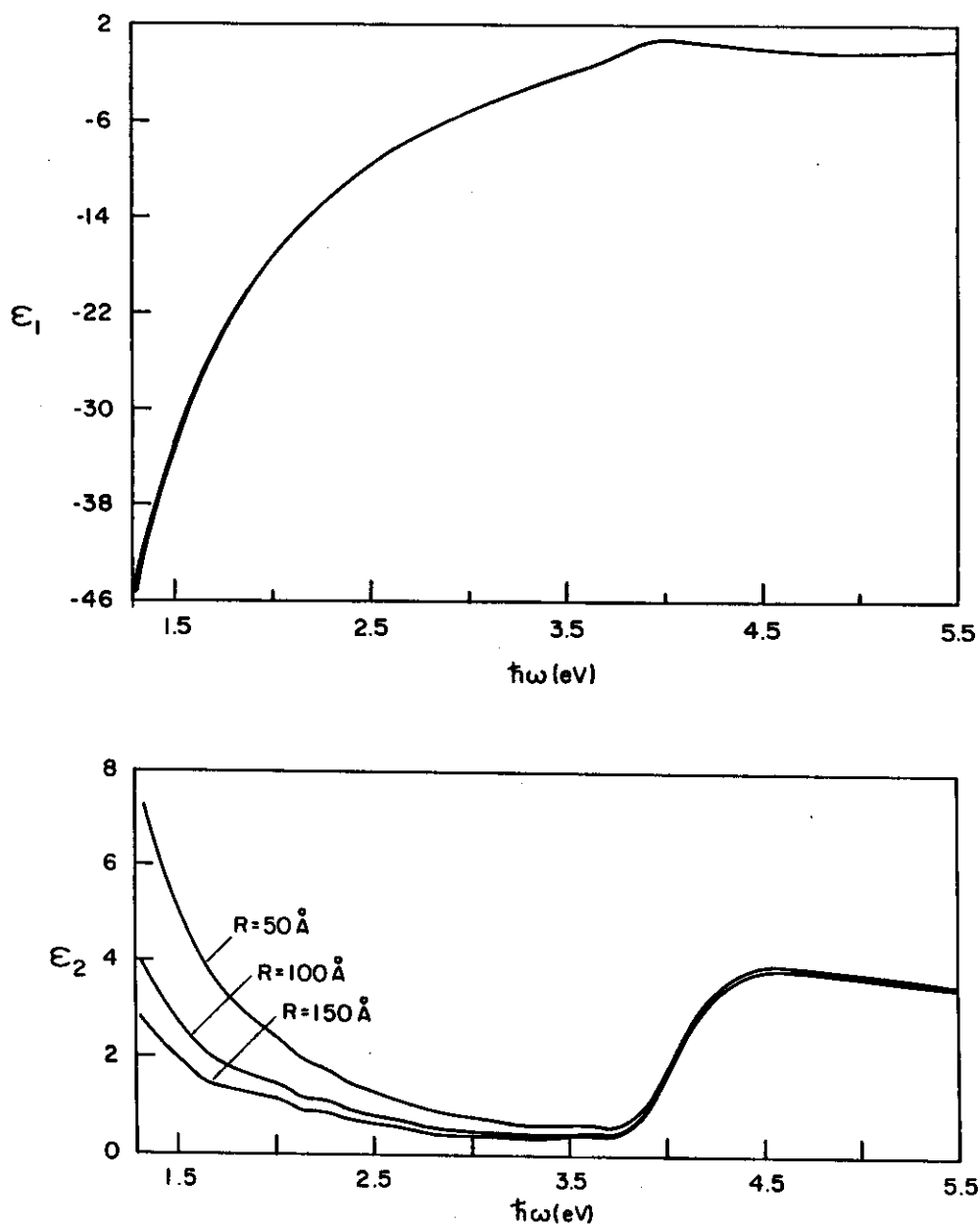


Figura A-3 : Função dielétrica das partículas de prata para $r = 50, 100, 150 \text{ \AA}$.
 a) parte real. b) parte imaginária

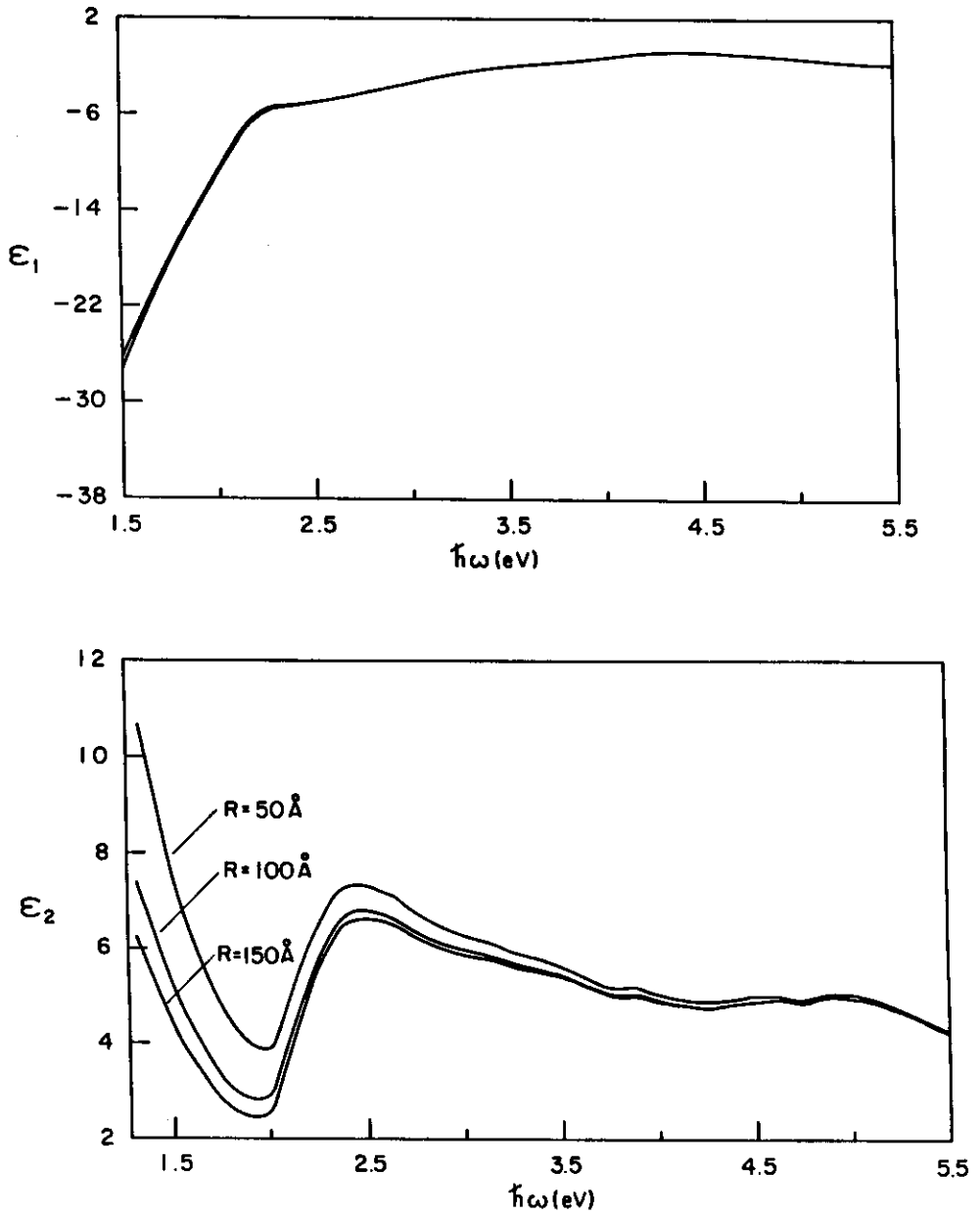


Figura A-4 : Função dielétrica das partículas de cobre para $r = 50, 100, 150 \text{ \AA}$.
 a) parte real. b) parte imaginária

As Figuras A-1 a A-4 mostram que a parte real da função dielétrica das partículas metálicas de Ag e Cu praticamente não se alteram frente aos mesmos valores da prata e cobre maciços. Entretanto alterações significativas acontecem para a parte imaginária das partículas metálicas de Ag e Cu, principalmente a medida que o espectro de energia diminuiu. Nessa região, com a diminuição do raio das partículas, ϵ_2 assume valores maiores que os respectivos valores maciços.

Apêndice B

Dados usados no cálculo dos parâmetros do modelo de Lorentz

Apresentamos na Tabela B.1 os valores de frequência e função dielétrica dos materiais compostos obtidos através da teoria de Maxwell-Garnett (Figuras 3-3; 3-5; 3-7; 3-13) para os quais fizemos um tratamento baseado no modelo de Lorentz.

material composto	f	$\hbar\omega_{1,m\acute{a}x}(eV)$	$\epsilon_{1,m\acute{a}x}$	$\hbar\omega_{1,min}(eV)$	$\epsilon_{1,min}$	$\hbar\omega_{2,m\acute{a}x}(eV)$	$\epsilon_{2,m\acute{a}x}$
partículas de Ag em $\epsilon_h = 1$	0.03 0.10 0.20	3.37 3.32 3.25	1.32 2.21 3.97	3.58 3.54 3.47	0.87 0.47 -0.45	3.48 3.43 3.36	0.45 1.74 4.44
partículas de Ag em $\epsilon_h = 2.99$	0.03 0.01 0.20	2.74 2.66 2.52	4.58 8.50 15.04	2.96 2.87 2.74	1.68 -1.87 -7.65	2.85 2.76 2.63	2.97 10.52 22.26
partículas de Ag em $\epsilon_h = 6$	0.03 0.10 0.20	2.16 2.07 1.93	9.24 17.15 29.82	2.38 2.30 2.15	3.05 -4.00 -15.67	2.28 2.18 2.05	6.02 21.27 44.81
partículas de Cu em $\epsilon_h = 6$	0.03 0.10 0.20	1.78 1.74 1.64	7.69 12.00 18.99	2.00 2.00 1.92	5.29 2.83 -2.29	1.91 1.87 1.79	2.61 9.84 22.51

Tabela B.1: Freqüências e funções dielétricas de alguns dos materiais compostos obtidos da teoria de Maxwell-Garnett (figuras 3-3; 3-5; 3-7; 3-13), com 3 valores do fator de preenchimento (f).

Bibliografia

- [1] A.Lakhtakla and C.S.Vikram. *Optical Engineering*, **32**(8),1996 (1993).
- [2] S.A.Kuchinskii et al. *Optical Spectrosc.(USSR)*, **70**,85 (1991).
- [3] E.J.Hardman I.Colbeck and R.M.Harrison. *J. Aerosol. Sci.*, **20**,765 (1989).
- [4] Marcia C. A. Fantini. *Tese de Mestrado*. IFGW-UNICAMP (1980).
- [5] H.G. Chraighead and R.A. Buhrman. *Appl. Phys. Lett.*, **31**(7), 423 (1977).
- [6] C.G. Granqvist A. Andersson, O. Hunderi. *J. Appl. Phys.*, **51**(1), 754 (1980).
- [7] Sung-Ik Lee et al. *Phys.Rev.B*, **37**(6), 2918 (1988).
- [8] P.Chýlek. *Phys. Rev.B*, **27**(8), 5098 (1983).
- [9] C.F. Bohren. *J. Atmos. Sci.*, **43**,468 (1986).
- [10] C.G.Granqvist and O.Hunderi. *Appl.Phys.Lett.*, **32**,798 (1978).
- [11] L.F. Fonseca L.Cruz and M. Gómez. *Phys. Rev. B*, **40**(11),7491 (1989).
- [12] J.C.Maxwell-Garnett. *Philos.Trans.R.Soc.London*, **203**,385 (1904).
- [13] L.Genzel and T.P.Martin. *Surface Science*, **34**, 33 (1973).
- [14] D.M.Wood and N.W.Ashcroft. *Philosophical Magazine*, **35**,269 (1977).

- [15] R.Landauer. *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, AIP Conf.Proc.number 40. edited by J.C. Garland and D.B.Tanner(AIP, New York),p.2 (1978).
- [16] Wood Lamb and Ashcroft. *Phys. Rev. B*, **21**(6),2248 (1980).
- [17] R. Fuchs. *Phys. Rev. B*, **35**(14),7700 (1987).
- [18] W.T. Doyle and I.S. Jacobs. *Phys. Rev. B*, **42**(15), 9319 (1990).
- [19] Z. Chen and P. Sheng. *Phys. Rev. B*, **39**(14), 9816 (1989).
- [20] J.D.Jackson. *Eletrodinâmica Clássica*. Guanabara Dois (1983).
- [21] C.F.Bohren and D.R.Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York (1983).
- [22] H. Frohlich and H. Pelzer. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A68**, 525 (1955).
- [23] Kreibig and C.V.Fragstein. *Z. Physik*, **224**, 307 (1969).
- [24] P. B. Johnson and R. W. Christy. *Phys. Rev. B*, **6**(12), 4370 (1972).
- [25] Cohen et al. *Phys. Rev. B*, **8**(8), 3686 (1973).
- [26] T. S. Eriksson et al. *Appl. Optics*, **20**(15), 2742 (1981).
- [27] D. E. Gray. *American Institute of Physics Handbook, Second Edition*. Mc Graw-Hill (1963).
- [28] H. Ehrenreich and H.R. Philipp. *Phys. Rev. B*, **128**(4),1622 (1962).
- [29] D. Evans. *Phys. Rev. B*, **32**(6),4169 (1985).

- [30] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston (1976).