



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Preparação e caracterização de resina epóxi transparente dopada com nanoestruturas semicondutoras de CdS

João Borges da Silveira

Ilha Solteira – SP
2009



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Preparação e caracterização de resina epóxi
transparente dopada com nanoestruturas
semicondutoras de CdS**

João Borges da Silveira

Orientador: Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP
Julho/2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Técnico Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço de Biblioteca e Documentação da UNESP-Ilha Solteira

Silveira, João Borges da.

S587p Preparação e caracterização de resina epóxi transparente dopada com nanoestruturas semicondutoras de CdS / João Borges da Silveira. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009 115 f. : il., fots. color.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009

Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso

Bibliografia: p. 111-115

(Ótica). 1. Resinas epóxi. 2. Sulfetos de cádmio. 3. Índice de refração. 4. Reflexão

5. Ângulo de Brewster. 6. Birrefringência. 7. Semicondutores – Dopagem.



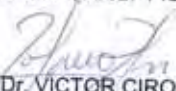
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

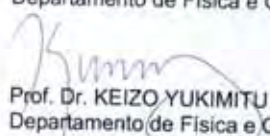
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINA EPÓXI TRANSPARENTE DOPADA COM NANOESTRUTURAS SEMICONDUTORAS DE CdS

AUTOR: JOÃO BORGES DA SILVEIRA
ORIENTADOR: Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. RAUL FERNANDO CUEVAS ROJAS
Faculdades Integradas do Pontal / Universidade Federal de Uberlândia

Data da realização: 23 de julho de 2009.

Aos meus pais, Almiro (*In memoriam*) e Milena, aos meus irmãos, Gilmar, Maria das Dores, Almiro, Guiomar, aos meus sobrinhos Nádia, Gilmar Júnior, Talita, Marco Túlio, Larissa e João Eduardo, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo dispensados principalmente nos momentos de maiores dificuldades.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, pela dádiva da vida e tudo que nela me concedeste.

Em especial ao professor Victor Ciro Solano Reynoso, pela atenção, amizade, companheirismo, compreensão e principalmente pela dedicação na condição de orientador, não medindo esforços para a conclusão deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, especialmente aos professores Cláudio Luiz Carvalho, João Carlos Silos Moraes, Keizo Yukimitu, Walter Katsumi Sakamoto, Jean Richard Dasnoy Marinho, Gustavo Rocha de Castro, Marcelo Ornaghi Orlandi, Luiz Francisco Malmonge, José Antônio Malmonge, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Marco Antônio Utrera Martines, Edinilton Moraes Cavalcante, Eudes Borges Araújo, Haroldo Naoyuki Nagashima e Hermes Adolfo de Aquino, que de uma forma ou de outra colaboraram não só com a realização deste trabalho, mas também com o melhoramento de meu nível cultural.

Às secretárias do Departamento de Física e Química Rosimary Galana Gerlin, Tarcília de Souza Amaral, Solange Nascimento e Elza Coletti dos Santos pela gentileza e carinho com que sempre fui tratado.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda de Oliveira Akasaki, pela atenção, prestatividade e gentileza dispensada a mim.

Aos servidores bibliotecários Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva, Terezinha Alves de Souza e especialmente a João Josué Barbosa, pelos atendimentos sempre atenciosos.

Aos técnicos laboratoriais Gilberto Antônio de Brito, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior, por toda prestatividade, paciência, atenção, esforço e colaboração no desenvolvimento das atividades colaboradoras com o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química Acelino, Adriano, Ângelo, Bacus, Bruno, Daniel, Daniela, Poliani, Fernando, Giovana, Guilherme Botega, Guilherme Ferreira, Juliana, Lucas Saliba, Niléia, Renata, Suelino, Aline, Augusto, Cícero, Elton, Gilberto, Vabson e especialmente à Eliza, por toda colaboração.

Aos amigos do laboratório, Anderson Félix, Júlio, Paulo, Vanessa, Lalo, em especial à Fabrícia, Francine, Anderson Maurity, Alex Sanches, Rudi, Reginaldo Naves e Fábio, por toda experiência compartilhada.

Aos companheiros de república Vinícius(Vermei), Reginaldo(Lêra), Ricardo(Pão), Patrick(Skeeter), Michael(Pirica), especialmente ao Roberto Fugino(Beto), Rafael Costa, Salmo Sidel, Élio Idalgo, Tiago e Ricardo(Borboleta).

Ao colega de trabalho Flávio Makoto da UNESP de Presidente Prudente, pela cooperação científica e atenção dispensada nas discussões dos resultados de birrefringência opticamente induzida.

A todos os professores da graduação, com destaque ao Rogério Rodrigues de Souza, Paulo Batista Ramos, Fernando Cachucho da Silva, Ricardo Hildebrando Teodoro da Silva, Ângelo Rober Piluci e Rosimeire Bressan, pelos longos meses juntos.

Às amizades que conquistei ao longo de minha vida e àquelas feitas durante o período de Graduação na Unifev, com destaque aos grandes amigos Eustáquio Borges, Pedro Júnior, Jéferson Silva, Rodrigo Souza e Leidiani Tobias.

Aos meus familiares, avôs e avós, tios e tias, primos e primas, aos meus padrinhos, João Silveira e Cleusa, Antônio Tártaro e Lúcia, ao meu compadre Wender e à minha comadre Janete, à minha princesinha Taciane, à minha comadre Maria Eli, e um especial agradecimento às minhas cunhadas Maria Ivanir e Marlene, obrigado por me apoiarem, me incentivarem me suportarem e principalmente por confiarem no meu potencial.

E finalmente a todos aqueles de uma forma ou de outra, direta ou indiretamente, colaboram não somente com a realização deste sonho, mas também por todos os passos que me trouxeram até este momento.

Resumo

O presente trabalho visou a produção e o estudo das propriedades físicas de amostras de resina epóxi transparente dopadas com diferentes concentrações de nanocristais de sulfeto de cádmio (CdS). As técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram utilizadas para estudar as propriedades estruturais. Espectroscopias de refletância e de transmitância foram utilizadas para obter a dispersão do índice de refração e do coeficiente de extinção na região do UV-Vis para amostras dopadas com diferentes concentrações de CdS. A técnica do ângulo de Brewster foi também utilizada para determinar o índice de refração das diferentes amostras. Os valores dos índices de refração obtidos através das medidas de refletância e de transmitância na região do UV-Vis e da técnica do ângulo de Brewster foram comparados e os resultados mostraram que a técnica do ângulo de Brewster além de apresentar valores que conferem com a literatura apresentou valores com alta precisão. Foram realizadas medidas de birrefringência opticamente. Foram obtidos resultados da birrefringência fotoinduzida por um fóton para diferentes concentrações de CdS por amostra e para diferentes intensidades da luz de excitação. Os resultados foram quantificados utilizando alguns dos principais modelos teóricos, onde foi observado que a resina epóxi pura apresenta birrefringência fotoinduzida e a adição do CdS contribui para o aumento da birrefringência.

Palavras-chave: Resina epóxi, sulfeto de cádmio (CdS), índice de refração, ângulo de Brewster e birrefringência.

Abstract

The present work sought production and study of the physical properties of samples of transparent epoxy resin doped with different concentrations of structures of cadmium sulfide (CdS) nanocrystals. X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy e differential scanning calorimetry techniques were used to study their structural properties. Reflectance and transmittance spectroscopy were used to obtain of the refraction index and of the extinction coefficients dispersion in the UV-Vis region for doped samples with different concentrations of CdS. The Brewster angle technique also was used to determine the refraction index of the different samples. The refraction index values obtained using the reflectance and transmittance measurement in the UV-Vis region and Brewster angle technique were compared and the results showed that the Brewster angle technique besides presents values that check with the literature, presented values with high precision. Measurements of optically induced birefringence were accomplished. Were obtained results of the photo induced birefringence by a photon for different concentrations of CdS for sample and for different intensities of the excitement light. The results were quantified using some of the principal theoretical models, where was observed that the pure epoxy resin presents photo induced birefringence and the addition of the CdS contributes to the increase of the birefringence.

Keywords: Epoxy resin, cadmium sulfide (CdS), refraction index, Brewster angle and birefringence.

Lista de figuras

<i>Figura 1 – Utilização da resina epóxi (a) em aplicações odontológicas (b) em aplicações de revestimento (c) no restauro e reposicionamento do templo de Abu Simbel</i>	17
<i>Figura 2 – Resina epóxi à base de bisfenol-A</i>	18
<i>Figura 3 – Resina epóxi à base de Bisfenol-F e ou Novolac</i>	18
<i>Figura 4 – Resina epóxi bromada</i>	18
<i>Figura 5 – Resina epóxi flexível</i>	19
<i>Figura 6 – Representação de modelo esquemático de formação de orbitais moleculares ligantes e não ligantes entre dois átomos</i>	20
<i>Figura 7 - Representação de modelo esquemático de formação de bandas de valência e condução pelo rearranjo dos orbitais num sistema poliatômico</i>	21
<i>Figura 8 - Representação de modelo esquemático de formação do éxciton, criando um buraco (h^+) na banda de valência pela excitação do elétron (e^-) migrado para a banda de condução</i>	23
<i>Figura 9 - Cristal de greenockita em rocha</i>	32
<i>Figura 10 – Estrutura cristalina do CdS natural em três dimensões (a) Hawleyite (b)Greenockite</i>	32
<i>Figura 11 – Sistema representando um octaedro truncado</i>	34
<i>Figura 12 - A rede recíproca do tipo blenda de zinco (Z) e wurtzita (W)</i>	35
<i>Figura 13 – Tipos de sistemas poliméricos, onde as linhas representam as cadeias poliméricas e as elipses representam os dopantes</i>	37
<i>Figura 14 – Componente do “Vidro líquido Gato Preto”</i>	39
<i>Figura 15 – Reação de formação do sulfeto de cádmio (CdS)</i>	40
<i>Figura 16 – Amostras de resina epóxi dopadas com CdS com diferentes concentrações</i>	42
<i>Figura 17 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC</i>	44
<i>Figura 18 - Curva de DSC com identificação da temperatura de transição vítrea T_g, da temperatura do início da cristalização T_x, da temperatura do pico de cristalização T_p e a temperatura de fusão T_f</i>	45
<i>Figura 19 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg)</i>	46
<i>Figura 20 – Espectro eletromagnético</i>	47
<i>Figura 21 – Modos vibracionais de stretching e de bending</i>	49
<i>Figura 22 – Arranjo experimental para medida de espectroscopia na região do infravermelho</i>	50
<i>Figura 23 - (a) Espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento Raman Stokes e (c) espalhamento Raman anti-Stokes - (E) energia incidente, (E_0) energia no estado fundamental, (E_1) energia no estado vibracional 1, (E') energia espalhada, (E_n) enésimo nível de energia</i>	51
<i>Figura 24 – Arranjo experimental de um espectrômetro Raman</i>	52
<i>Figura 25 – Espectro eletromagnético</i>	53
<i>Figura 26 – Comportamento do raio de luz incidente demonstrando o ângulo de Brewster</i> ..	54
<i>Figura 27 – Esquema ilustrativo do sistema utilizado para medidas do índice de refração utilizando o método de Brewster</i>	56
<i>Figura 28 - Cristal de Calcita, sobre o “Ópera Relíquia”, de Huygens, onde é discutido o fenômeno de birrefringência. Observe a imagem duplicada TUS que é formada³⁸</i>	57
<i>Figura 29 – Representação do arranjo experimental de birrefringência opticamente induzida</i>	59
<i>Figura 30 – Resultado típico de um experimento de birrefringência opticamente induzida</i> ... 60	
<i>Figura 31 – Polímero dopado com estrutura nanocristalina, (a) antes e (b) depois da orientação causada pela radiação</i>	61

Figura 32 – Sistema utilizado para determinação do índice de refração pelo método de Brewster	67
Figura 33 – Raio mostrando como a luz é refletida e transmitida é refletida nas interfaces dianteiras e traseiras de uma lâmina que possui índice refrativo complexo, $(n-ik)$, em uma atmosfera de laboratório que possui índice de refração n_{ar} . Os coeficientes de transmitância e reflectância interno e externo são diferenciados ⁴⁸	68
Figura 34 - Espectro de reflectância e transmitância	69
Figura 35 – Comportamento da absorbância para a variação do fator de atenuação η	70
Figura 36 - Curva de DSC da amostra Am1	72
Figura 37 - Curva de DSC da amostra Am6	73
Figura 38 – Difratogramas de raios-X das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	74
Figura 39– Difratograma de raios-X de CdS na forma de pó	75
Figura 40 - Espectros de transmitância no IR das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	76
Figura 41 - Espectros de transmitância no IR dos componentes C1 e C2	77
Figura 42 - Espectros de reflectância no IR das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	79
Figura 43 - Espectros de Raman das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	80
Figura 44 – Fotografias das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 obtidas a temperatura ambiente através de microscópio óptico acoplado ao equipamento de Raman .	81
Figura 45 – Espectros de transmitância na região do UV-Vis das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	82
Figura 46 - Espectros de reflectância na região do UV-Vis das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	83
Figura 47 – Absorbância na região do UV-Vis das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	83
Figura 48 – Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método de Brewster	85
Figura 49 – Gráfico do comportamento do índice de refração das amostras em função da concentração de CdS em miligramas por amostra	87
Figura 50 – Dispersão do índice de refração (n) das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 em função do comprimento de onda	88
Figura 51 – Comportamento do coeficiente de extinção (k) e do índice de refração (n) em função do comprimento de onda para as amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	89
Figura 52 - Comportamento do índice de refração (n) das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 em função do comprimento de onda	90
Figura 53 - Comportamento do índice de refração das amostras em função da concentração de CdS em miligramas por amostra para diferentes comprimentos de onda	91
Figura 54 – Comportamento do coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6	92
Figura 55 – Comparação do comportamento do índice de refração obtidos pelos métodos de Khashan e Brewster, em função da concentração de CdS em miligramas por amostra, para comprimento de onda 650 nm	93
Figura 56 - Sinal da birrefringência para diferentes amostras com potência do feixe de excitação de 8 mW	94
Figura 57 - Sinal de formação da birrefringência ajustado pelo modelo (a) com uma exponencial; (b) com duas exponenciais	95
Figura 58 - Sinal de relaxação da birrefringência ajustado pelo modelo (a) com uma exponencial; (b) com duas exponenciais	96

<i>Figura 59 – Gráfico dos tempos de formação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra, obtida pelo ajuste utilizando o modelo com uma exponencial (Debye).</i>	97
<i>Figura 60 - Gráfico dos tempos de relaxação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra, obtida pelo ajuste utilizando o modelo com uma exponencial (Debye).</i>	98
<i>Figura 61 - Gráfico dos tempos de formação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra obtida pelo ajuste utilizando o modelo com duas exponenciais (Modelo Bi-exponencial).....</i>	98
<i>Figura 62 - Gráfico dos tempos de relaxação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra obtida pelo ajuste utilizando o modelo com duas exponenciais (Modelo Bi-exponencial).....</i>	99
<i>Figura 63 – (a) Modelo de Debye, (b) Modelo bi-exponencial.....</i>	100
<i>Figura 64 – (a) Intensidade do sinal detectado para a amostra Am6 para diferentes potências do feixe do LASER de excitação, (b) Comportamento da birrefringência em função da potência do LASER para a amostra Am6.....</i>	100

Lista de tabelas

<i>Tabela 1 – Valores de band gap para alguns semicondutores do tipo II-VI</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 2 - Classificação do Confinamento Quântico</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 3 – Procedência dos componentes utilizados na preparação de sulfeto de cádmio....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4 – Tabela da concentração de CdS por amostra.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 5 – Tabela de espessura das amostras</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 6 – Absorções do componente C1 da resina epóxi</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 7 – Absorções do componente C2 da resina epóxi</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 8 – Tabela dos parâmetros obtidos através do ajuste das curvas, ângulo de Brewster e índice de refração obtido.</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 9 – Resumo dos valores para os índices de refração das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 em função do comprimento de onda</i>	<i>90</i>

Sumário

Capítulo I	14
1.1. Introdução	14
1.2. Revisão Bibliográfica	15
1.2.1. Matriz polimérica	15
1.2.2. Resina epóxi transparente	16
1.2.3. Semicondutores	19
1.2.4. O semicondutor CdS	31
1.2.5. Sistema resina epóxi transparente e CdS	36
1.3. Justificativa do trabalho	37
Capítulo II	38
2.1. Preparação das amostras.....	38
2.1.1. Resina epóxi.....	38
2.1.2. Síntese do sulfeto de cádmio (CdS).....	39
2.1.3. Sistema resina epóxi-CdS.....	41
2.2. Técnicas de caracterização	42
2.2.1. DSC.....	43
2.2.2. Difração de raios-X (DRX).....	45
2.2.3. Espectroscopia na região do infra-vermelho	46
2.2.4. Espectroscopia Raman	50
2.2.5. Espectroscopia UV-Vis.....	52
2.2.6. Índice de refração pelo método de Brewster	53
2.3. Birrefringência	56
2.3.1. Introdução	56
2.3.2. Birrefringência fotoinduzida.....	58
2.3.3. Birrefringência fotoinduzida em polímeros	61
2.3.4. Modelos teóricos de fotorientação.....	62
2.4. Equipamentos utilizados e métodos	64
2.4.1. DSC.....	64
2.4.2. Difração de raios-X (DRX).....	65
2.4.3. Espectroscopia na região do IR	65
2.4.4. Espectroscopia Raman	65
2.4.5. Espectroscopia UV-Vis.....	66
2.4.6. Índice de refração pelo método de Brewster	66
2.4.7. Determinação das propriedades ópticas através das espectroscopias de transmitância e reflectância.....	67
2.4.8. Birrefringência fotoinduzida.....	71
Capítulo III	72
3.1 Medidas Térmicas.....	72
3.1.1. DSC.....	72
3.2. Espectroscopias.....	73

3.2.1. Difração de raios-X (DRX).....	73
3.2.2. Espectroscopia na região do IR	75
3.2.3. Espectroscopia Raman	80
3.2.4. Espectroscopia UV-Vis.....	81
3.2.5. Determinação do índice de refração pelo método de Brewster.....	84
3.2.6. Determinação da dispersão do índice de refração através da espectroscopia de transmitância e reflectância.....	87
3.2.7. Birrefringência fotoinduzida.....	94
Capítulo IV	102
4.1. Comentários gerais.....	102
4.2. Conclusão	102
4.2.1. Medidas térmicas	102
4.2.2. Medidas de DRX.....	103
4.2.3. Espectroscopia no IR	103
4.2.4. Espectroscopia Raman	103
4.2.5. Espectroscopia UV-Vis.....	103
4.2.6. Determinação dos índices de refração.....	104
4.2.7. Birrefringência fotoinduzida.....	104
4.3. Sugestões para trabalhos futuros.....	104
Apêndice	106
Referências Bibliográficas.....	111

Capítulo I

1.1. Introdução

Atualmente, sistemas poliméricos têm merecido um grande destaque devido ao potencial de suas aplicabilidades. Sistemas à base de polímeros vítreos são muito úteis para aplicações em sistemas de transmissão de sinais ópticos. Embora apresentem um maior grau de atenuação do sinal transmitido, eles oferecem algumas vantagens se comparados aos sistemas a base de vidros tais como, flexibilidade, tenacidade, fácil manuseio e grandes benefícios técnico-econômicos por serem de baixo custo¹.

Dopando um polímero com uma estrutura cristalina é possível obter um efeito significativo em algumas propriedades físicas como: propriedades ópticas, térmicas e elétricas. Os polímeros opticamente transparentes são adequados como meio hospedeiro devido à facilidade de incorporar estruturas cristalinas como requerido para aplicações. Esses materiais quando dopados, além de apresentarem efeitos eletro-ópticos, alguns efeitos de superfície (matriz hospedeira-cristal), outras propriedades pode ser relacionadas aos efeitos de confinamento quântico quando dopados com nanoestruturas cristalinas.

O desenvolvimento de diversas combinações baseadas em polímeros que exibem várias funcionalidades ópticas tais como, alto/baixo índice de refração, propriedades de absorção/emissão, propriedades ópticas não-lineares, entre outras, tem atraído grande interesse graças ao potencial de aplicações optoeletrônicas^{2, 3}.

O comportamento do material durante a interação com a radiação eletromagnética pode ajudar a realizar sua caracterização estrutural e de propriedades físicas. Diversas maneiras de se estudar a interação do material com a radiação eletromagnética tem sido utilizadas, dentre elas, a interação do material com radiação eletromagnética na região dos raios-X, através da qual é possível determinar se existem e quais são as possíveis fases cristalinas do material. O comportamento frente à radiação eletromagnética nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, pode verificar as ligações moleculares do material e as interações com os elétrons respectivamente. No caso do presente material com uma

especial atenção ao estudo da birrefringência através da interação com a luz polarizada, pode-se determinar se o material poderá ser usado como dispositivo de chaveamento óptico ou de armazenamento óptico.

O sulfeto de cádmio (CdS) é de uma importância particular, pois é um material óptico excelente para aplicações eletrônicas. No caso da matriz hospedeira, resina epóxi transparente destaca-se por ser um polímero vítreo com alta transparência na região visível, de fácil incorporação do dopante, além de apresentar-se como boa matriz polimérica na birrefringência fotoinduzida.

1.2. Revisão Bibliográfica

Antes do início do trabalho fez-se necessário uma revisão bibliográfica com a finalidade de agregar de informações relativas a estes materiais.

Durante essa pesquisa bibliográfica foi possível entender que atualmente o desenvolvimento e a síntese de partículas em escalas cada vez menores como dopantes em matrizes vítreas inorgânicas ou matrizes poliméricas de alta transparência têm sido o foco de intensas pesquisas com ênfase nas propriedades dependentes do tamanho. Nessas pesquisas incluem o desenvolvimento de novos materiais dopados (especificamente, com estruturas cristalinas semicondutoras) para uma diversidade de aplicações: optoeletrônicas, dispositivos fotoluminescentes, células solares, dispositivos de chaveamento e armazenamento óptico, em telecomunicações, em sensores, entre outros. Isto se deve ao fato de que estes materiais exibem propriedades ópticas e eletrônicas não encontradas em moléculas isoladas ou em sólidos com tamanhos macroscópicos^{4,5}.

1.2.1. Matriz polimérica

A palavra polímero é originária do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Desta forma um polímero é uma macromolécula composta de dezenas de milhares de unidades de repetição conhecidas por meros, formadas através de ligações covalentes. A matéria prima do polímero é o monômero, ou seja, uma (mono) unidade. Os polímeros são divididos em: plásticos, borrachas e fibras, dependendo do tipo de ligações covalentes, estrutura química e número médio de

meros por cadeia⁶. O primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas se deu na antiguidade, com os egípcios e os romanos.

Para a síntese do sistema polímero-semicondutor, foi necessária a busca por um polímero que apresentasse alta transparência na região visível, fácil manuseio, boa incorporação de partículas semicondutoras e baixo custo, satisfazendo assim os interesses da pesquisa. Dentre as diversas matrizes poliméricas existentes a que despertou maior interesse devido às propriedades já conhecidas foi a resina epóxi transparente.

1.2.2. Resina epóxi transparente

História da resina epóxi

A primeira síntese da resina epóxi ocorreu em 1936 e é atribuída ao Dr. Pierre Castan, pesquisador suíço que produziu uma resina dotada de baixo ponto de amolecimento com a finalidade de utilização em dentaduras, próteses dentárias e outros produtos odontológicos (Figura 1-a). Paralelamente às investigações do Dr. Pierre Castan, em 1939, o Dr. S. O. Greenlee, pesquisador americano, estudou a síntese da resina para utilização em revestimentos. O Dr. Pierre Castan e o Dr. S.O. Greenlee receberam juntamente os créditos pela síntese primária da resina epóxi, no entanto, outros pesquisadores como: McIntosh e Wolford (1920), Eisleb (1926) e Blumer (1930) realizaram trabalhos de suma importância que contribuíram para a síntese da resina.

Em 1954, o *California State Highway Department* utilizou a resina epóxi na construção civil para colar sinais de trânsito. Desde então o emprego das resinas epóxi com esta finalidade (colar) tem aumentado devido ao seu alto grau de aderência.

Atualmente as resinas epóxi abrangem uma vasta gama de propriedades, desde líquidos de baixa viscosidade sem solvente até sólidas de alto ponto de fusão, sendo utilizados na construção civil como revestimentos de pisos industriais, em revestimento interno de recipientes de cervejas e refrigerantes e na indústria eletrônica em placas de circuito impresso, “*mainboard*” de computadores, encapsulamentos de componentes, “*flash drives*”, entre outros.



Figura 1 – Utilização da resina epóxi (a) em aplicações odontológicas (b) em aplicações de revestimento (c) no restauro e reposicionamento do templo de Abu Simbel

Definição do polímero

As resinas epóxi são resinas sintéticas, cujo nome de origem grega, significa: [epi] – fora de; e [oxí] – oxigênio. Esta denominação coincide exatamente com a forma do grupo químico epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi. A resina epóxi comercial é basicamente obtida através da reação do bisfenol e da epícloridrina^{6,7}, de três formas:

1. através de dehidrohalogenação da cloridrina obtida pela reação da epícloridrina com adequado di ou polihidroxi ou qualquer outra molécula contendo hidrogênios ativos;
2. através da reação de olefinas com compostos contendo oxigênio, tais como peróxidos e perácidos;
3. através de hidrohalogenação de cloridrinadas obtidas por outros mecanismos diferentes dos dois anteriores.

Atualmente, os quatros principais tipos de resinas epóxi encontradas comercialmente são:

1. *as resinas epóxi à base de Bisfenol-A* (Figura 2): este tipo de resina geralmente é mais utilizado por apresentar maior versatilidade e menor custo, é originada da reação de Epícloridrina e Bisfenol-A, podendo ser encontrado no estado líquido, semi-sólido ou sólido dependendo do peso molecular e é geralmente utilizada na odontologia;

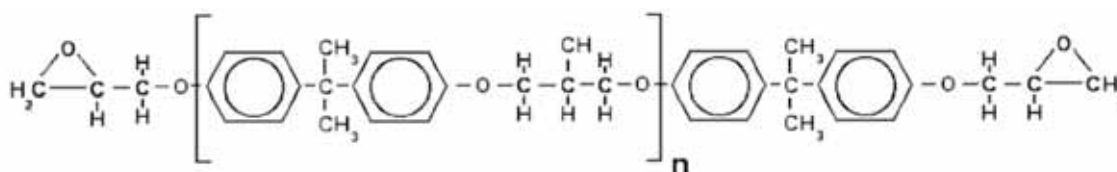


Figura 2 – Resina epóxi à base de bisfenol-A

2. as resinas epóxi à base de Bisfenol-F e/ou Novolac (Figura 3): neste tipo de resina a substituição do Bisfenol-A pelo Bisfenol-F proporciona o aumento do *cross-link* (ligação cruzada) o que faz melhorar as propriedades mecânicas, químicas e térmicas e é geralmente utilizada na indústria de mármore e granito.

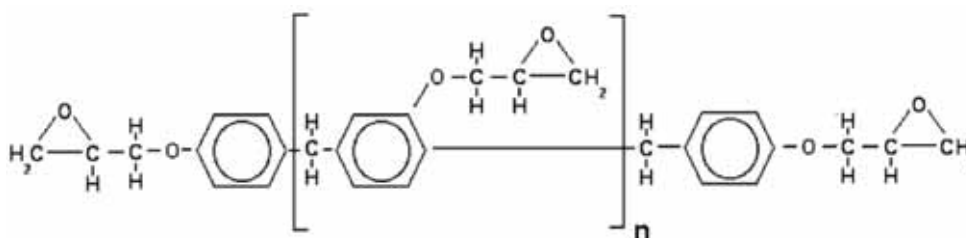


Figura 3 – Resina epóxi à base de Bisfenol-F e ou Novolac

3. as resinas epóxi Bromadas (Figura 4): este tipo de resina é a base de Epicloridrina, Bisfenol-A com a adição de quatro moléculas adicionais de bromo (Tetrabromobisfenol-A), este produto é altamente inflamável e tóxico;

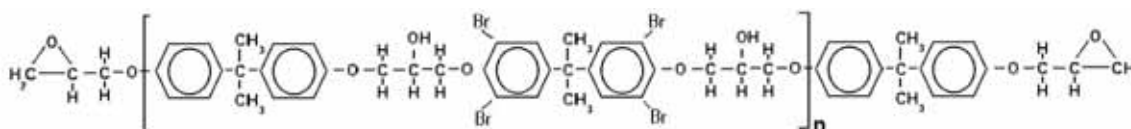


Figura 4 – Resina epóxi bromada

4. as resinas epóxi flexíveis (Figura 5): este tipo é caracterizado por possui longas cadeias lineares, onde poliglicóis pouco ramificados substituem os bisfenóis, formando resinas de baixa reatividade que geralmente são utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas melhorando a resistência ao impacto com acréscimo da flexibilidade e sendo utilizada em grande escala como material para composição de moldes devido à baixa concentração, resistência térmica, química e mecânica.

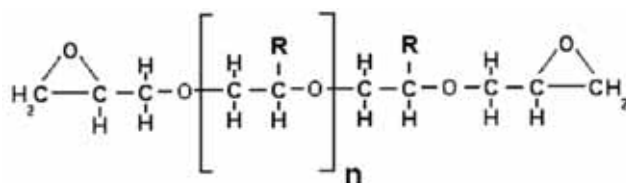


Figura 5 – Resina epóxi flexível

As representações mostradas na Figura 2 à Figura 5 são das moléculas das resinas epóxi antes de serem catalisadas, podendo ser encontradas nos estados líquidos, semi-sólidos ou até sólido dependendo do valor de n , sendo que a viscosidade aumenta conforme vai aumentando o valor de n . Se $n \leq 1$, a resina encontra-se no estado líquido e se $n > 1$ a resina encontra-se no estado semi-sólido para sólido.

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado reação de cura pela ação de endurecedores (agentes de cura). A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como a altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final⁷. As resinas epóxi transformam-se em um sólido termorrígido tendo como ponto de partida o estado líquido, logo a viscosidade é um parâmetro de particular importância em resinas líquidas, pois sendo função da temperatura, determina os parâmetros de processo.

As resinas epóxi têm merecido uma especial atenção em relação às outras resinas termorrígidas, por apresentar excelentes características como matrizes hospedeiras, podendo criar uma demanda por novas aplicações na área da optoeletrônica.

1.2.3. Semicondutores

Propriedades de semicondutores

Os materiais encontrados na natureza possuem propriedades físicas e químicas que são geralmente descritas pela configuração eletrônica e pela dinâmica das moléculas que os compõem. Logo, para entender profundamente as propriedades e conseqüentemente as possíveis aplicabilidades dos materiais já existentes, bem como de novos materiais, é necessário o entendimento de como se dá a formação de suas moléculas e das interações intermoleculares dos mesmos.

As moléculas são formadas por no mínimo uma estrutura de ligação entre seus átomos, essa estrutura denominada de orbital molecular, é o resultado da combinação de dois orbitais atômicos que estejam relacionados a elétrons de spins opostos (Figura 6). Essa combinação ocorre de maneira que as energias individuais de cada elétron envolvido sofram uma redistribuição, resultando numa estrutura correspondente à mistura entre os orbitais atômicos destes elétrons. A partir daí uma nova função de onda é formada, como resultado da combinação entre as funções de onda dos elétrons participantes que deve levar em consideração dois fatores que contribuem para energia final deste novo orbital: a força de atração entre os elétrons de um átomo e o núcleo do outro átomo e a força de repulsão entre os elétrons. Este orbital formado é o compartilhamento entre os elétrons envolvidos e sua estrutura será responsável pelas novas propriedades físicas e químicas da molécula. Toda molécula é formada por no mínimo dois orbitais moleculares, sendo um orbital de menor energia, denominado de orbital ligante e um orbital de maior energia, denominado de orbital antiligante. Quando ocorre uma ligação química, os elétrons que são compartilhados se encontram geralmente no orbital ligante, pois esta região apresenta uma configuração mais estável de uma molécula. Os elétrons somente se posicionarão na região antiligante se receberem estímulo externo, passando assim a um estado de excitação^{8, 9}.

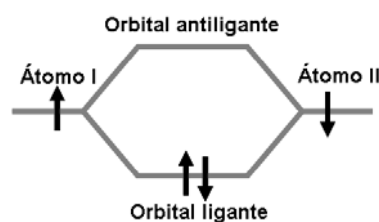


Figura 6 – Representação de modelo esquemático de formação de orbitais moleculares ligantes e não ligantes entre dois átomos

O empacotamento de inúmeras moléculas idênticas e de forma ordenada e com estabilidade devido às forças de coesão entre as moléculas, o material formado é denominado material cristalino⁸. O empacotamento dessas moléculas resulta numa perturbação mútua entre os orbitais de uma molécula com os orbitais das moléculas vizinhas. Essa perturbação resulta numa nova mistura desses orbitais, que são forçados a se rearranjarem energeticamente, resultando na distribuição da energia total em toda extensão do material cristalino, surgindo uma estrutura

eletrônica. Essa estrutura formada é denominada de banda. A banda formada pelos orbitais ligantes de menor energia é denominada de banda de valência (BV) e a banda formada pelos orbitais antiligantes de maior energia é denominada de banda de condução (BC).

Os elétrons localizados na banda de valência (BV) possuem pouca mobilidade devido à atração exercida pelos núcleos ao seu redor, no entanto quando esses elétrons são elevados até a banda de condução (BC) os mesmos se encontram num estado de maior mobilidade na rede cristalina, inclusive podendo mover-se de forma orientada num fluxo ordenado. Num material cristalino, que não apresente defeitos na sua rede cristalina, as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC) são separadas energeticamente por uma região onde nenhum elétron pode transitar, a banda proibida do material, conhecida como *band gap* (E_g). Esta região pode ser entendida como o valor da mínima energia que um elétron deve receber para que seja elevado da banda de valência para a banda de condução^{8,9}. Este é um dos parâmetros que são utilizados para descrever a natureza da maioria dos materiais semicondutores existentes. A Figura 7 demonstra o comportamento de formação de bandas.

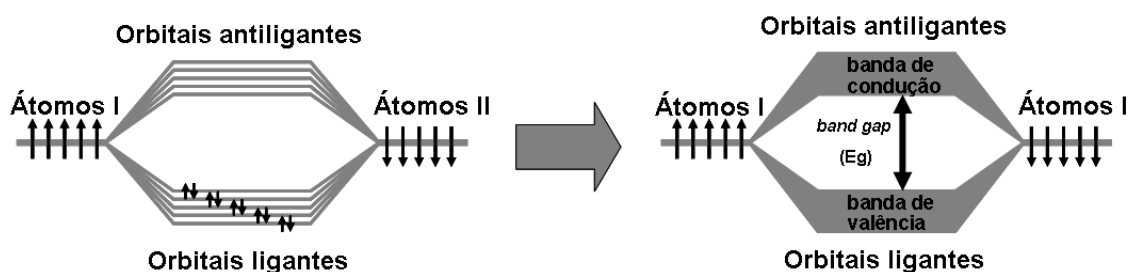


Figura 7 - Representação de modelo esquemático de formação de bandas de valência e condução pelo rearranjo dos orbitais num sistema poliatômico

Materiais que apresentam um maior grau de dificuldade para elevar elétrons da banda de valência para a banda de condução, cujos valores de E_g são acima de cerca 4,0 eV, esses materiais são conhecidos como os dielétricos (isolantes). Materiais que são formados somente por átomos de metais de transição apresentam valores de E_g nulos ou muito próximos a isso, nesses materiais existe um número considerável de elétrons residindo na banda de condução, devido ao fato de que a *band gap* é inexistente ou praticamente nula. Esses materiais são conhecidos como condutores. Intermediando esses dois casos existe uma classe de materiais, cujos

valores de E_g encontram-se entre 0 e 4,0 eV aproximadamente, ou seja, no limite dos materiais isolantes e dos materiais condutores. Esses materiais recebem a denominação de semicondutores e se destacam principalmente pelas diversas aplicabilidades em diversas áreas, devido principalmente às suas propriedades elétricas e ópticas. Uma classe de materiais semicondutores que tem despertado bastante interesse são os semicondutores do tipo II-VI. Esses materiais recebem este nome porque são formados pela combinação entre átomos de metais de transição da família II B, como o zinco (Zn) e o cádmio (Cd), e átomos calcogênios da família VI A, como o oxigênio (O), enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Na Tabela 1 são demonstrados alguns materiais semicondutores do tipo II-VI com os seus respectivos valores de *band gap* (eV).

Tabela 1 – Valores de *band gap* para alguns semicondutores do tipo II-VI¹⁰

<i>Semicondutor</i>	<i>Band gap (eV)</i>
ZnSe	2.82
ZnO	3.40
ZnS	3,68
CdTe	1.60
CdSe	1.84
CdS	2.40

Nos semicondutores cristalinos, a estrutura de bandas é determinada pela simetria da rede cristalina. Para cada tipo de simetria, pode-se correlacionar uma representação mínima da estrutura cristalina, que se repete periodicamente em toda rede do cristal. Esta representação mínima é conhecida como zona de *Brillouin*, existindo diferentes zonas para diferentes simetrias. Dentro de uma zona de *Brillouin*, existe associado um conjunto de vetores k , através do qual se translada de uma zona para outra idêntica na rede cristalina, passando-se por diferentes pontos com simetrias diferentes na rede. Supondo-se que agora que um elétron translade pela rede cristalina através de um destes vetores, este irá sofrer perturbações de diferentes valores energéticos, sendo estas perturbações também periódicas. As combinações de todas as perturbações que um dado elétron possa sofrer, para um dado conjunto de vetores k resultam nas estruturas de bandas de

cada tipo de semicondutor que seja representado por uma zona de *Brillouin*. Dependendo das estruturas das bandas geradas, o valor do *band gap* de um semicondutor será referente ao intervalo entre o valor máximo de energia da banda de condução. Se estes valores estiverem correlacionados a um mesmo vetor k de deslocamento, diz-se que o semicondutor é do tipo *gap* direto e, caso contrário, se estes valores correspondem a vetores k diferentes, dizemos que o semicondutor é do tipo *gap* indireto. No caso, os semicondutores do tipo II-VI são todos do tipo *gap* direto.

Tal como os metais, os semicondutores interagem com a radiação eletromagnética¹⁰. Essa interação ocorre quando um fóton da radiação possui energia superior à energia do *band gap* (E_g). Essa energia é absorvida pelo elétron na banda de valência do semicondutor, o qual passa a um estado excitado, migrando para a banda de condução do semicondutor. Essa migração do elétron gera uma vacância (buraco) na banda de valência, cuja carga é igual à carga do elétron, porém de sinal oposto (h^+). O conjunto formado pelo elétron e pelo buraco é chamado de *éxciton*, que possui sua existência vinculada a forças coulombianas fracas, formando um estado ligado (Figura 8).

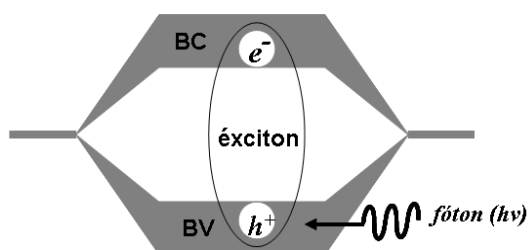


Figura 8 - Representação de modelo esquemático de formação do éxciton, criando um buraco (h^+) na banda de valência pela excitação do elétron (e^-) migrado para a banda de condução

O éxciton comporta-se como uma espécie independente e apresenta um conjunto de níveis de energias distintos do semicondutor que podem ser descritos como uma interação tipo átomo de hidrogênio (H), possuindo o primeiro nível excitado um pouco abaixo – $<0,1$ eV – da banda de condução. Tal como o átomo de hidrogênio, o éxciton ligado possui um raio associado denominado raio de Bohr do éxciton¹⁰, dado pela equação (1):

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (1)$$

Onde ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N.m}^2$), ϵ_∞ é a constante dielétrica do meio onde se encontra o semicondutor, \hbar é uma constante ($6,63 \times 10^{-34}/2\pi \text{ J.s}$), m_0 é a massa do elétron ($9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$), e é a carga elétrica elementar ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), m_e^* é a massa efetiva do elétron na banda de condução e m_b^* é a massa efetiva do buraco na banda de valência.

O tempo de vida do éxciton é muito curto, da ordem de nanossegundos. O processo através do qual o elétron volta ao seu estado energético inicial é chamado de recombinação excitônica. A energia que o elétron absorve quando é excitado é perdida através de duas maneiras: através da emissão de fótons com energia menor que a energia do fóton inicial e/ou através de dissipação de energia através da geração de vibrações na rede cristalina (fônons)¹⁰. Em semicondutores macroscópicos o segundo processo ocorre com maior frequência devido a defeitos intrínsecos ocorrido durante a formação da rede.

Efeitos de Confinamento quântico

Materiais cristalinos com dimensões macroscópicas são denominados “*bulk*” e suas propriedades, tanto físicas como químicas são determinadas principalmente pelos átomos componentes do seu núcleo. Geralmente em um material macroscópico qualquer variação ocorrida nas suas dimensões não cria interferências nas suas propriedades. No entanto, quando a quantidade de átomos que compõem o cristal é reduzida a alguns poucos milhares, os átomos da superfície passam a fazer parte significativamente do material, bem como participando efetivamente na alteração de suas propriedades físicas^{8,9}.

Essa redução no número de átomos, conforme discutido anteriormente reduz a sobreposição de seus orbitais moleculares, de forma que o rearranjo energético seja menor, resultando numa configuração de bandas de valência e de condução mais semelhantes a orbitais moleculares¹¹. Nessas condições, o cristal obtido possui

propriedades intermediárias entre os íons que o constitui e um material com dimensões macroscópicas (*bulk*). Quando isto ocorre, tem-se um fenômeno denominado de Confinamento Quântico^{9,11}.

Caso as dimensões de um cristal semiconductor sejam reduzidas de tal maneira que os seus valores se aproximem ou até mesmo se tornem menores que as dimensões do raio de Bohr do seu éxciton, os elétrons de valência passam a estarem confinados na superfície do cristal quando excitados por um fóton. Este comportamento se deve ao fato de que o material não se comporta mais com uma rede cristalina, onde os elétrons podem migrar em qualquer direção sofrendo perturbações mínimas dos núcleos dos átomos⁹.

Nesse caso, os elétrons se comportam como se percebessem as bordas do cristal, tornando-se mais atraídos pelos núcleos próximos. Como consequência as energias vinculadas às funções de onda que descrevem o deslocamento de cada elétron se aproximam dos valores atômicos, mais altos do que as energias envolvidas no cristal.

Modelos do efeito de Confinamento Quântico.

Em dependência do tipo de semiconductor e da estrutura podem ser modelados os efeitos de confinamento quântico. Para fácil compreensão qualitativa deste confinamento pode-se utilizar o modelo de partícula na caixa. De acordo com este o modelo o elétron fica confinado dentro de uma caixa virtual, de forma que suas funções de onda ficam restritas ao interior da caixa, não permitindo deslocamentos que excedam as extremidades da caixa. Se as dimensões da caixa forem menores, maiores serão as separações entre os níveis de energia associados a cada uma das funções de onda.

Comparando-se a um cristal semiconductor e definindo as bandas de valência e de condução por funções de onda quaisquer, quando as dimensões do cristal se reduzem a poucos nanômetros, ocorre um distanciamento energético entre as bandas, que se reflete no aumento do valor energético de seu E_g . Além disso, ocorre uma discretização das bandas de valência e de condução. Isto pode ser interpretado como as bandas sendo determinadas pela diminuição dos intervalos energéticos, onde podem surgir novas bandas durante o processo de quantização.

Os primeiros estudos acerca da existência do confinamento quântico dos níveis de energia das nanoestruturas semiconductoras em vidros foram realizados por

Ekimov et. al^{12,13} que mostraram a possibilidade de se confinar os semicondutores CdS e CuS. Os efeitos de confinamento foram explicados utilizando uma teoria simples de aproximação de massa efetiva, considerando uma partícula em um potencial esférico infinito. No modelo proposto, admite-se que os parâmetros que caracterizam o material semiconductor permanecem os mesmos, a massa efetiva, parâmetro de rede do semiconductor, energia da banda proibida usualmente denominada de “gap” do semiconductor.

O Modelo de Massa Efetiva (Modelo de confinamento Quântico)

A seguir será dada uma explicação abordando mais os aspectos qualitativos do modelo de massa efetiva, com o propósito de entendimento do fenômeno de confinamento quântico.

Em geral os efeitos de confinamento provocam a transformação dos níveis contínuos de energias que existem nas bandas, tanto de valência como de condução num sólido em estados discretos de energia. As funções de onda dos elétrons nos Pontos Quânticos podem ser escritas como o produto de uma função de Bloch periódica com o espaçamento atômico da rede e uma função envelope que descreve o comportamento não periódico nas três direções de confinamento. Esta é:

$$\Psi = F_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) u_n K(r, \theta, \varphi) \quad (2)$$

O modelo de massa efetiva parte da hamiltoniana de uma partícula em uma estrutura cristalina, na forma:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_{per}(r) \quad (3)$$

onde os efeitos da rede e a interação com os outros elétrons estão contidas no potencial médio periódico $V_{per}(r)$. Considerando uma simetria translacional e fazendo uso das funções de Bloch periódicas com as variáveis do vetor de onda \mathbf{k} quantizadas pelas dimensões do material semiconductor na primeira zona de Brillouin, tem-se que $(-k = -\frac{\pi}{a} \text{ e } k = \frac{\pi}{a})$, onde \mathbf{a} é a constante da rede. A solução da Hamiltoniana leva a obter a estrutura de bandas do semiconductor “bulk” e perto dos extremos das mesmas as energias se reduzem para:

$$E_e(k) = E_e(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (4)$$

e

$$E_b(k) = E_b(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b^*} \quad (5)$$

que são para as bandas de condução (elétrons) e valência (buracos) com massas efetivas m_e e m_b , respectivamente.

Como passo seguinte é estudar o confinamento dos elétrons e buracos interagindo também entre eles, constrói-se desta vez os pacotes de onda superpondo as soluções das funções de Bloch usando a hamiltoniana efetiva:

$$H_{ef} = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_b^2}{2m_b} + V_c(r_e) + V_c(r_b) - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_b|} \quad (6)$$

Onde, os dois primeiros termos são as energias cinéticas do elétron e do buraco, os dois seguintes, os potenciais de confinamento e o último termo representa a interação coulombiana entre o elétron e o buraco blindada pela constante dielétrica do semiconductor. No material “bulk” esta interação blindada dá origem à formação de um éxciton, que nos semicondutores III-IV e II-VI, dado o alto valor da constante dielétrica, tem uma autofunção que se estende por várias células unitárias, sendo esta chamada de éxciton de Wannier.

Para resolver esta hamiltoniana é preciso assumir certas condições de contorno tendo como um delimitador o raio de Bohr do éxciton. As expressões dos raios de Bohr dos elétrons (r_e), buracos (r_b) e do par elétron-buraco (r_{exc} , éxciton) são as seguintes:

$$r_e = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_e^*}; \quad r_b = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_b^*}; \quad r_{ex} = r_e + r_b = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu}, \quad (7)$$

com massa reduzida: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*}$

e como nos semicondutores usuais temos que $m_e \gg m_b$ sendo que $a_e \gg a_b$, teremos então as seguintes situações:

1. Regime de confinamento forte $R \ll r_{exc}$
2. Regime de confinamento fraco $R \gg r_{exc}$
3. Regime de confinamento intermediário $R \approx r_{exc}$

A classificação do efeito de confinamento de acordo com o tamanho relativo das nanoestruturas com a raio de Bohr do elétron e a do buraco foi inicialmente feito por Efros e Efros¹² e é mostrado na Tabela 2. A classificação é importante, pois indica que o tipo de interação óptica que é a dominante.

Na Tabela 2: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*}$; $M = m_e^* + m_b^*$.

Tabela 2 - Classificação do Confinamento Quântico

Confinamento	Tamanho	Deslocamento de Energia	Exemplo
Forte	$r < r_e < r_h$	$\hbar^2/2r^2\mu$	<i>PbS</i> $r_e = r_h = 9nm$
Intermediário	$r_e < r < r_h$	$\hbar^2/2r^2m_e^*$	<i>CdSe</i> $r_e = 3 nm$ $r_h = 0,5 nm$
Fraco	$r > r_e, r_h$	$\hbar^2/2r^2M$	<i>CuCl</i> $r_e, r_h = 0,5 nm$

Regime de Confinamento Forte

Neste regime o raio do nanocristal é $R \ll a_e, a_b$, assim é possível desprezar na hamiltoniana o termo de interação coulombiana com relação à energia cinética do elétron e buraco. Deste modo, as duas partículas, elétron e buraco, ficam não correlacionados, ou seja, as equações diferenciais tornam-se desacopladas e resolvíveis. As soluções correspondentes são obtidas em funções de Bessel esféricas.

Considerando como nível de referência o máximo da banda de valência, os níveis de energia são definidos como:

$$E_{nl}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} \quad (8)$$

$$E_{nl}^b = E_g - \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b} \quad (9)$$

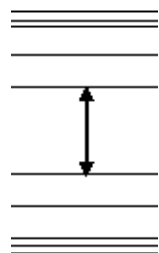
para o elétron e o buraco, respectivamente, sendo $l(l = 0,1,2,..)$ o número quântico

orbital usual e $n(n = 1,2,3,..)$ o número quântico principal, e com: $k_{nl} = \frac{x_{nl}}{R}$ sendo

x_{nl} o n -ésimo zero da função de Bessel esférica de ordem l . Os valores menores para x_{nl} são:

- . Estados $ns : l = 0$ $x_{n0} = n\pi$ ($x_{10} = 3,14; x_{20} = 6,28$)
- . Estados $1p : l = n = 1$ $x_{11} = 4,49$
- . Estados $1d : l = 2, n = 1$ $x_{21} = 5,76$
- . Estados $1f : l = 3, n = 1$ $x_{31} = 6,99$

Desta forma, as transições ópticas correspondentes à energia de confinamento do modelo para os elétrons e buracos são:

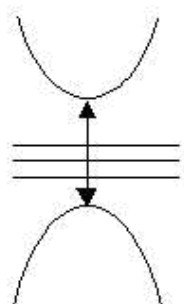


$$\Delta E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (10)$$

Regime de Confinamento Fraco

Neste regime, onde o raio do nanocristal é muito grande comparado com o raio do Bohr do semiconductor, a interação coulombiana é predominante. Neste caso,

o que está confinado é o par elétron-buraco denominado éxciton e este está submetido a um movimento como se fosse um corpo rígido, onde o movimento do éxciton é como uma partícula rígida com massa total M e na posição R do centro de massa e não correlaciona com o movimento relativo do elétron e buraco, dando lugar aos níveis de energia:

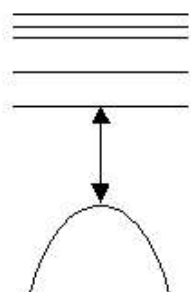


$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \cdot x_{nl}^2}{2MR^2} - E_{ex} \quad (11)$$

Onde, E_{ex} é a energia de ligação do éxciton no material semiconductor ou “*bulk*”.

Regime de Confinamento Intermediário

Efros e Efros¹² e Brus¹⁴ estudaram este caso considerando que o elétron é mais leve que o buraco tendo energia cinética maior, e conseqüentemente é mais deslocalizado, portanto, sua função de onda tem amplitude maior que a do buraco, até a superfície do nanocristal. Então o potencial do elétron agindo sobre o buraco pode ser visto como uma média sobre o movimento do elétron. Brus avaliou a energia de interação coulombiana utilizando as funções de onda para o caso de confinamento forte como uma primeira aproximação, aplicando o campo coulombiano como uma perturbação. Neste caso obteve para a energia da primeira transição o valor:



$$\Delta E_{10} = E_g + \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2\mu \cdot R^2} - \frac{1,8 \cdot e^2}{\epsilon \cdot R} \quad (12)$$

O primeiro termo da equação (12) refere-se ao valor da energia do *band gap* quando o material está na forma de *bulk*, cujos valores para alguns semicondutores são demonstrados na Tabela 1; o segundo termo, à aproximação do confinamento

ao modelo de partícula na caixa, através do qual é obtido um valor de *band gap*, inversamente proporcional a R^2 ; e o terceiro termo, às interações coulombianas no material, cuja dependência é inversamente proporcional a R . É importante ressaltar que os resultados obtidos através desta equação são aplicáveis somente quando o semicondutor estiver sujeito a efeitos de confinamento na qual o raio do semicondutor é da ordem do raio de Borh do mesmo.

Resumindo qualitativamente as diferentes situações

No confinamento forte, o elétron e buraco estão confinados, onde seus níveis de energia são discretos; por outro lado, no confinamento intermediário só o elétron apresenta confinamento quântico, pois apresenta maior mobilidade por ser mais leve que o buraco e, finalmente no confinamento fraco nenhum dos dois é confinado, mas o par elétron-buraco denominado éxciton está confinado.

A grande maioria das propriedades dos materiais semicondutores, com destaque para as propriedades ópticas, modifica-se drasticamente em função do confinamento quântico. Ocorrendo o aumento do confinamento quântico, os elétrons excitados com alta energia decaem por recombinação dos éxcitons emitindo fótons que podem ter energias em todo espectro visível, podendo também atingir a região do infravermelho. No *bulk*, no entanto, o processo de relaxação se dá pela geração de fônons no cristal.

No caso de materiais amorfos como vidros ou polímeros, eles apresentam confinamento nas três direções, pois os nanocristais são volumétricos e estão imersos na matriz hospedeira. Estes são denominados, na literatura, de Pontos Quânticos ou “Quantum Dots” ou abreviadamente QD.

1.2.4. O semicondutor CdS

Os primeiros trabalhos publicados sobre preparação e estudo das propriedades de cristais semicondutores (*quantum dots*) do tipo II-VI, se deram em 1982, por Henglein e colaboradores. Nesse trabalho, foram descritos a síntese e a caracterização óptica de nanocristais de sulfeto de cádmio (CdS) e sulfeto de cádmio e zinco (CdS-ZnS). Desde então vários trabalhos foram publicados descrevendo inúmeras metodologias para síntese, inclusive para obtenção de semicondutores de combinações III-V, II-IV, II-VI e I-VI, com destaque aos

sistemas: óxido de titânio (TiO_2), telureto de cádmio (CdTe), sulfeto de chumbo (PbS), sulfeto de zinco (ZnS), sulfeto de cádmio (CdS), seleneto de cádmio (CdSe), e a associação desses dois últimos^{15,16}. Porém outros sistemas, numa escala menor, foram estudados, dentre esses: iodeto de prata (AgI), óxido de zinco (ZnO), brometo de prata (AgBr), seleneto de chumbo (PbSe), iodeto de mercúrio (HgI_2), telureto de zinco (ZnTe), seleneto de índio (In_2Se_3), sulfeto de índio (In_2S_3), fosfeto de cádmio (Cd_3P_2), brometo de cobre (CuBr), cloreto de cobre (CuCl) e com destaque nas pesquisas atuais, a tentativa de sintetização de arseneto de gálio (GaAs)^{17,18}.

Um material que tem merecido destaque na última década em relação às demais estruturas cristalinas é o sulfeto de cádmio (CdS). O CdS é um semicondutor sólido, binário do tipo II-VI, que apresenta coloração amarelada. Este material é comumente encontrado na natureza na forma de dois minerais diferentes, a *greenockita* e *hawleyita*. A Figura 9 mostra a fotografia de um cristal de *greenockita* em rocha.



Figura 9 - Cristal de greenockita em rocha

O destaque atribuído ao Sulfeto de cádmio é devido à sua estrutura cristalina, de cristalografia hexagonal (Figura 10).

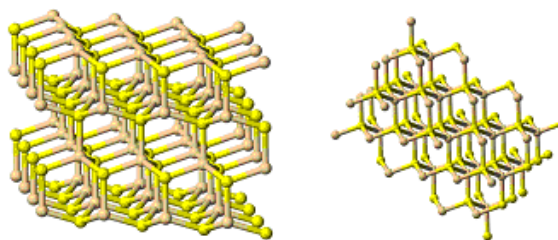


Figura 10 – Estrutura cristalina do CdS natural em três dimensões (a) Hawleyite (b) Greenockite

O CdS tem sido intensamente estudado na forma de filmes finos produzidos através das técnicas de evaporação térmica, sputtering, spray pyrolysis e deposição por banho químico (CDB), no entanto outros métodos tem sido utilizados para estudo e preparação de amostras contendo CdS. Um método alternativo para estudo das propriedades ópticas é a combinação do CdS com uma estrutura polimérica, nas quais as amostras podem ser preparadas na forma de filmes finos ou na forma de lâminas. Recentemente, J. He et al¹⁹ propuseram um método de combinação entre o CdS e a matriz polimérica através de troca iônica. No entanto o método comumente utilizado, e que tem apresentado resultados satisfatórios, é a mistura física da estrutura semicondutora cristalina (líquida ou na forma de pó, ambas sintetizada por CBD) com a matriz polimérica. Na forma nanocristalina apresenta efeitos de confinamento quântico. Conseqüentemente, as perspectivas científicas, envolvendo a preparação e a caracterização desses materiais na forma de nanopartículas, são muito importantes para diferentes áreas de pesquisa sobre materiais, tais como biofísica, física médica, física espacial, optoeletrônica, entre outras²⁰.

Estruturas cristalinas do CdS

Para o CdS bulk pode-se ter dois tipos de estruturas: uma cúbica do tipo blenda de zinco com parâmetro de rede $a_0 = 5.83 \text{ \AA}$ e a outra estrutura do tipo hexagonal com parâmetros de rede $a = 4.13 \text{ \AA}$ e $c = 6.75 \text{ \AA}$.

A estrutura blenda de zinco corresponde à estrutura do diamante com dois átomos diferentes formando a base. Cada átomo de um tipo tem quatro primeiros vizinhos do tipo oposto. Essa estrutura é a mais comum para os compostos binários com ligações covalentes. Esta rede tem a simetria de translação de uma rede cúbica de face-centrada.

A estrutura wurtzita nomeada em homenagem ao francês C.A. Wurtz denota a fase hexagonal do CdS. Essa estrutura consiste em duas redes hcp interpenetrantes, uma contendo o cátion e a outra o ânion. Como os átomos na wurtzita são coordenados tetraedricamente, essa estrutura é referida como similar à blenda de zinco.

Estrutura de Bandas de energia do CdS.

Geralmente muitos semicondutores cristalinos podem ter estrutura de bandas do tipo cúbica hcp. De forma geral a estrutura de bandas destes pode ser modelada

com o vetor de onda k dos elétrons num cristal. Este vetor está limitado ao espaço chamado zona de Brillouin da rede recíproca. A zona de Brillouin da rede recíproca pode ser tomada como um octaedro truncado conforme a Figura 11 ilustra uma zona de Brillouin para uma rede cúbica tipo fcc , a qual, muitos semicondutores possuem. A notação dos pontos de simetria importantes em certos valores de k é mostrada. Muitos semicondutores têm a borda das suas bandas em alguns desses pontos de simetria. Os pontos de simetria importantes na zona de Brillouin para muitos semicondutores são:

$$\text{Ponto } \Gamma: k_x = 0 = k_y = k_z$$

$$\text{Ponto X: } k_x = 2\pi/a; k_y = k_z = 0$$

$$\text{Ponto L: } k_x = k_y = k_z = \pi/a$$

$a =$ constante de rede (forma cúbica)

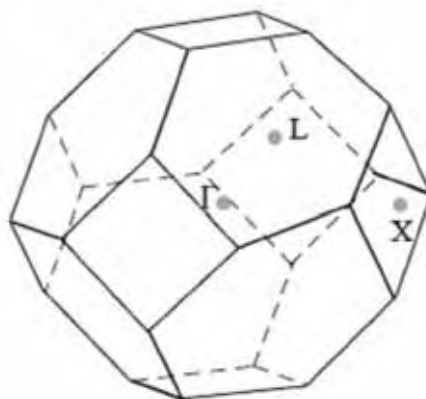


Figura 11 – Sistema representando um octaedro truncado

O sulfeto de cádmio é um semicondutor de gap direto com sua menor energia de separação ao centro no ponto (Γ) da zona de Brillouin no caso de ser cúbico. É possível observar em camadas epitaxiais modificações para a estrutura cúbica.

No entanto, o semicondutor CdS geralmente cristaliza na forma hexagonal. Para o CdS hexagonal pode-se ter duas direções preferenciais com índices ' \perp ' e ' \parallel ' em referência às orientações perpendiculares e paralelas ao eixo, c respectivamente. A sua rede recíproca é observada na Figura 12²¹.

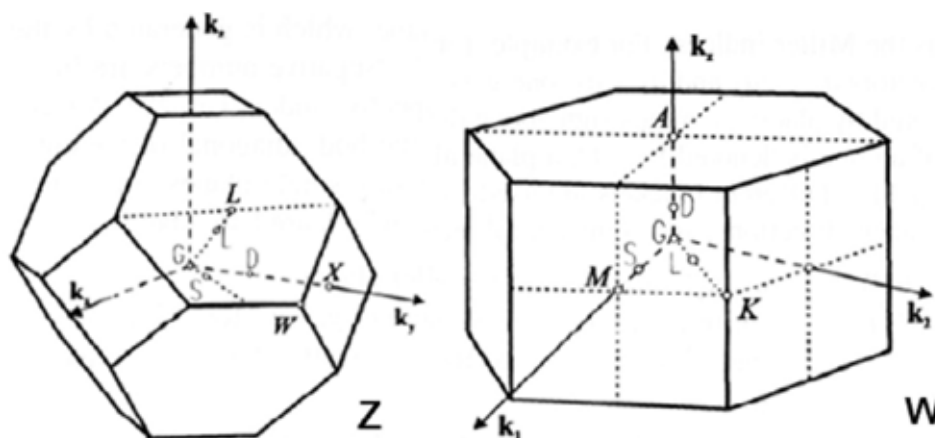


Figura 12 - A rede recíproca do tipo blenda de zinco (Z) e wurtzita (W)

Aproximação da wurtzita para blenda de zinco na estrutura de bandas de energia.

Geralmente muitos compostos II-VI cristalizam na estrutura hexagonal da wurtzita. As distâncias atômicas nestes podem ser muito próximas a de uma rede cúbica do tipo blenda do zinco, motivo pelo qual a estrutura Wurtzita pode ser considerada próxima de uma rede cúbica da blenda de zinco levemente deformada ao longo da diagonal do corpo. A wurtzita também pode ser gerada considerando duas redes sobrepostas do tipo *hcp* da blenda do zinco na qual os primeiros vizinhos são os mesmos. Desta forma, teoricamente pode ser mostrada que existe uma forte semelhança entre a estrutura de banda da blenda de zinco e da wurtzita²². Segundo Birman²³ a única diferença essencial no potencial que o elétron está submetido entre uma rede wurtzita ideal e a blenda de zinco é a pequena diferença do campo cristalino Δ_c criado pelos sítios além dos primeiros vizinhos. Birman²³ sugeriu que a estrutura de banda do cristal da wurtzita em um ponto k do espaço ao longo do eixo da hexagonal pode ser deduzida por teoria perturbativa usando as autofunções da blenda de zinco ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Espera-se, portanto, que os estados eletrônicos nos dois casos sejam bem similares em $k = 0$ ao longo das duas direções correspondentes. A Figura 12 mostra o octaedro truncado de face centrada dos cristais cúbicos e o prisma hexagonal da wurtzita. A célula da wurtzita contém o dobro do número de átomos que a célula da blenda de zinco e, portanto, a zona de Brillouin tem metade do volume que a da blenda de zinco.

Num trabalho recente de HEDA N. L. ET AL²⁴ no qual a estrutura de Bandas do CdS foi modelada utilizando os dados experimentais obtidos de medidas de perfil Compton (Compton spectrometer) de estruturas do tipo blenda de zinco do CdS e CdTe, foram realizados os cálculos da estrutura de bandas eletrônicas e cálculos para estimar a estrutura wurzita do CdS utilizando vários esquemas ab-initio de combinações lineares de orbitais atômicos.

Outro método pode ser utilizado tal como o método k.p²⁵. O método k-p é um método semi-empírico para calcular a estrutura de banda utilizando valores energéticos obtidos experimentalmente. Uma vantagem desse modelo é a possibilidade de se obter uma expressão analítica para a função de onda em pontos próximos de $k = 0$, e a partir daí obter a dependência da energia de confinamento quântico com o tamanho das nanoestruturas semicondutoras.

1.2.5. Sistema resina epóxi transparente e CdS

Polímeros dopados com semicondutores são exemplos de materiais que apresentam confinamento quântico tridimensional. Estes materiais se apresentam altamente promissores para serem usados como dispositivos fotônicos de chaveamento óptico, por combinarem um alto grau de não linearidade óptica a curtos tempos de resposta.

Quando uma amostra de matriz polimérica é dopada com estrutura nanocristalina, a matriz polimérica é combinada de diversas formas com o dopante. Uma delas é a mistura física do dopante com a matriz polimérica, sistema *guest-host*²⁶, onde o dopante fica solto nos interstícios da cadeia polimérica, não estando ligado quimicamente à matriz polimérica. Existem outros sistemas onde o dopante pode ser ligado covalentemente à matriz polimérica, dos quais podemos destacar: o sistema *side-main* no qual o dopante é ligado lateralmente à cadeia polimérica²⁷; sistema *main-chain* no qual o dopante é ligado ao longo da cadeia polimérica²⁸, e uma outra hipótese é o entre cruzamento das cadeias formando os sistemas *side-chain crosslinked* e *main-chain crosslinked*. A Figura 13 ilustra os tipos de sistema acima citados, onde as linhas representam as cadeias poliméricas e as elipses vermelhas representam os dopantes.

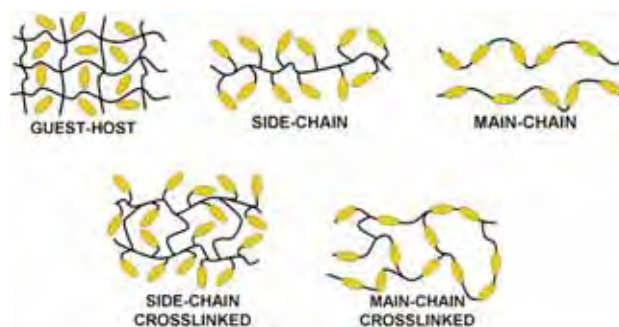


Figura 13 – Tipos de sistemas poliméricos, onde as linhas representam as cadeias poliméricas e as elipses representam os dopantes

1.3. Justificativa do trabalho

A pesquisa realizada neste trabalho de dissertação foi direcionada no sentido de elaborar um estudo das propriedades ópticas da matriz polimérica à base de resina epóxi adquirida comercialmente e posteriormente dopada com estruturas cristalinas de sulfeto de cádmio (CdS). Os principais objetivos desta pesquisas foram estabelecidos como sendo:

- i) Verificar o comportamento estrutural e óptico da resina epóxi transparente para diferentes concentrações de dopante em diferentes regiões do espectro.
- ii) Determinar o comportamento do índice de refração e do coeficiente de extinção do material para diferentes concentrações de CdS;
- iii) Estudar a birrefringência fotoinduzida do material;

Capítulo II

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização das amostras poliméricas de resina epóxi dopadas com estruturas nanocristalinas de sulfeto de cádmio (CdS), bem como as técnicas experimentais e procedimentos utilizados para avaliar suas as propriedades ópticas.

2.1. Preparação das amostras

O processo de obtenção das amostras se inicia com a preparação das estruturas cristalinas semicondutoras. Esta parte do processo é de suma importância, pois se as estruturas cristalinas semicondutoras apresentarem tamanhos de ordem nanométricas, efeitos de confinamento quântico poderão ser observados. Uma característica desejável neste processo é que todas as estruturas cristalinas semicondutoras possuam o mesmo tamanho, pois assim seria possível reduzir a não homogeneidade das propriedades, introduzida pela distribuição de tamanho. Um fato que caracteriza essa não uniformidade de tamanhos dos nanocristais é que o espectro de absorção da amostra apresenta picos de absorção mais alargados.

A segunda parte do processo é a adição da quantidade desejada da estrutura cristalina semicondutora à matriz polimérica antes do processo de polimerização. Nessa parte do processo é necessário atentar-se para a mistura das estruturas cristalinas semicondutores com a matriz polimérica para se ter uma amostra com alto grau de homogeneidade na distribuição das mesmas.

2.1.1. Resina epóxi

A resina epóxi utilizada é de origem comercial, utilizada comumente como material de revestimento encontrada sob nome de “Vidro Líquido Gato Preto” produzida e comercializada pela empresa Tec-Screen Indústria de Produtos Técnicos para Serigrafia Ltda. Este produto foi adquirido na forma bi-componente conforme mostrado na Figura 14, onde encontra-se especificado em cada vasilhame

como “Componente 1” e “Componente 2” os quais serão denominados neste trabalho como C1 e C2 e equivalem, respectivamente, à resina e ao catalisador, onde a mistura de ambos fornece a resina epóxi com características vítreas.



Figura 14 – Componente do “Vidro líquido Gato Preto”²⁹

2.1.2. Síntese do sulfeto de cádmio (CdS)

Para a síntese das estruturas cristalinas de sulfeto de cádmio (CdS), a fonte de cádmio foi obtida a partir do acetato de cádmio $[Cd(CH_3COO)_2]$ agindo como fornecedor de íons Cd^{+2} ao dissociar-se em água, a tiouréia $[SC(NH_2)_2]$ também dissociada em água fornece íons S^{+2} , a trietanolamina $[N(CH_2CH_2OH)_3]$ funciona como agente complexante de íons Cd^{+2} e S^{-2} que permite a liberação dos mesmos durante a reação; para o controle do pH foi utilizado o hidróxido de amônia $[NH_4OH]$. Um processo relativamente simples e de baixo custo no aspecto material foi. A Tabela 3 apresenta a procedência dos reagentes utilizados na produção do CdS.

Tabela 3 – Procedência dos componentes utilizados na preparação de sulfeto de cádmio

Produto	Fórmula Molecular	Procedência	Estado físico	Grau de Pureza [%]
Acetato de Cádmio	$[Cd(CH_3COO)_2]$	Labsynth	Sólido	99,0
Hidróxido de amônia	$[NH_4OH]$	Nuclear	Líquido	28-30
Tiouréia	$[SC(NH_2)_2]$	Vetec	Sólido	99,0
Trietanolamina	$[N(CH_2CH_2OH)_3]$	Dinâmica	Líquido	98,0

Para produção do CdS, foram medidas separadamente as quantidades de cada reagente:

- 26,5 g de acetato de cádmio
- 3,5 g de hidróxido de amônio
- 7,5 g de tiouréia
- 15,0 g de trietanolamina

A cada porção dos reagentes acima descritos foi, separadamente, adicionada água deionizada até que se completasse um volume de 100 ml. As soluções foram agitadas separadamente homogeneização e/ou dissolução do reagente em água deionizada. De cada solução obtida foram separadas as seguintes quantidades:

- 5,0 ml da solução de acetato de cádmio+água deionizada
- 20,0 ml da solução hidróxido de amônio+água deionizada
- 5,0 ml da solução de tiouréia+água deionizada
- 2,5 ml da solução de trietanolamina+água deionizada

As soluções foram então misturadas e posteriormente foi completado um volume equivalente a 100 ml com água deionizada para que se processe a reação. A Figura 15 mostra o instante da reação, onde é possível observar o aparecimento da coloração amarelada, característica do CdS.



Figura 15 – Reação de formação do sulfeto de cádmio (CdS)

Processada a reação, a solução foi mantida em descanso por 24 horas para decantar a solução sólida de CdS. Posteriormente foi retirado do excesso de água. A solução remanescente foi aquecida a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 200 °C e mantida nesta temperatura por 1 hora para eliminação de resíduos e obtenção do CdS em forma de pó.

2.1.3. Sistema resina epóxi-CdS

Para preparação de cada uma das diferentes amostras estudadas neste trabalho foi separada o volume de 1,5 ml do *Componente 2* (por apresentar viscosidade mais baixa) da resina epóxi descrita no item 2.2.1. deste trabalho. Em seguida foram adicionadas para cada amostra as concentrações de CdS descritas na Tabela 4. A solução foi submetida à agitação até aparente homogeneização da mistura. Posteriormente foi adicionado à solução, o volume de 4,5 ml do *componente 1* e submetida à agitação até aparente homogeneização.

Tabela 4 – Tabela da concentração de CdS por amostra

Nome da amostra	Concentração de CdS por amostra
Am1	Isenta de CdS
Am2	1,0 mg de CdS
Am3	2,5 mg de CdS
Am4	5,0 mg de CdS
Am5	7,5 mg de CdS
Am6	10,0 mg de CdS

Cada uma das soluções foi depositada em moldes plásticos com aproximadamente 2,5 cm de diâmetro, onde foram mantidas por 72 horas para término do processo de polimerização.

Terminado o processo de polimerização as amostras obtidas foram cortadas na forma lâminas com espessuras pouco superiores a 1 mm. Em seguida as faces das amostras foram polidas com lixas de diferentes tamanhos de grãos, terminando com o polimento óptico, realizado com pano contendo óxido de cério, cujos tamanhos de grãos são de 3, 2 e 1 μm .

Após o processo de polimento, foram realizadas medidas das espessuras das amostras, utilizando o equipamento da Mitutoyo Lietematic Modelo VL-50A, com resolução de 10^{-5} mm. O valor obtido para as espessuras das amostras é resultado da média entre os valores obtidos em vários pontos da amostra. Os valores médios das espessuras das amostras são listados na Tabela 5:

Tabela 5 – Tabela de espessura das amostras

Nome da amostra	Espessura	Nome da amostra	Espessura
Am1	$\pm 0,66029$ mm	Am4	$\pm 0,69973$ mm
Am2	$\pm 0,70002$ mm	Am5	$\pm 0,69293$ mm
Am3	$\pm 0,73610$ mm	Am6	$\pm 0,70933$ mm

A Figura 16 mostra a foto das amostras após o processo de polimento. É possível observar o aumento na intensidade da coloração amarelada para as amostras com maior concentração do dopante.

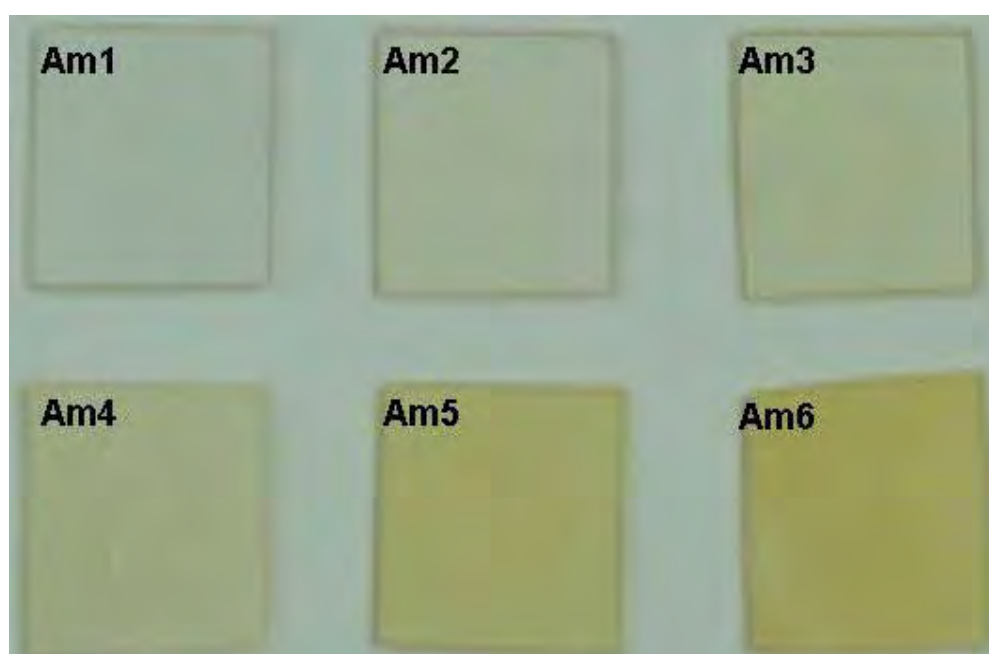


Figura 16 – Amostras de resina epóxi dopadas com CdS com diferentes concentrações

2.2. Técnicas de caracterização

As técnicas de medida térmica através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman e difração de raios-X (DRX) foram usadas para a caracterização estrutural, bem como da verificação do comportamento da resina epóxi frente à adição de estruturas cristalinas de CdS. A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (Uv-Vis), que

estuda o comportamento da interação eletrônica da matéria com a radiação com a matéria, foi utilizada para determinação da dispersão do índice de refração e do coeficiente de extinção. Além desta técnica, foi também utilizado o método do ângulo de Brewster para determinação do índice de refração do material. Medidas de birrefringência opticamente induzida, foram realizadas para amostras com diferentes concentrações de CdS e para diferentes potências de LASERs, esta técnicas por sua vez será enfatizada e discutida no capítulo seguinte.

2.2.1. DSC

As curvas de DSC (calorimetria diferencial de varredura) são bastante similares às curvas de DTA (análise térmica diferencial), no entanto, elas representam a quantidade real de energia elétrica fornecida ao sistema em não apenas a variação de temperatura, dessa maneira as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. Quando é realizada a medida, a amostra é aquecida a uma velocidade constante e a temperatura é monitorada por meio de um sensor de platina, paralelamente a temperatura é comparada à temperatura da referência³⁰, que é submetida ao mesmo processo. A referência, geralmente é uma cápsula vazia, podendo também conter alumina em pó. As temperaturas da amostra e da referência se manterão iguais até ocorrer quaisquer processos físicos e/ou químicos na amostra. Se o processo ocorrido for do tipo exotérmico (liberação de calor) a temperatura da amostra (T_a) será num intervalo muito curto de tempo maior que a temperatura da referência (T_r), se o processo for endotérmico (absorve calor) (T_a) será temporariamente menor que (T_r)

A Figura 17 ilustra o diagrama dos compartimentos onde são colocadas a amostra (A) e a referência (R) com as fontes individuais de aquecimento, em que a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, que atuam como termômetros resistivos e aquecedores.

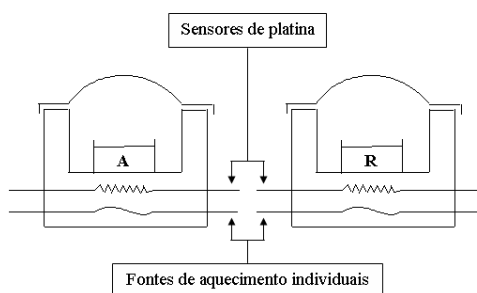


Figura 17 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC

O diferencial deste sistema é que ele não mede a diferença de temperatura entre (T_a) e (T_r) durante as transformações e sim fornece ou retira energia do sistema dependendo do processo envolvido de forma a manter as temperaturas (T_a) e (T_r) iguais. A DSC é também definida na literatura como a técnica em que a temperatura da amostra acompanha a temperatura da referência por meio de ganho ou perda de calor.

A técnica de DSC é utilizada com diversas finalidades. Dentre elas podem ser destacadas as medidas para determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) , temperatura de início da cristalização (T_x) , temperatura do pico de cristalização (T_p) , temperatura de fusão (T_f) , entre outras.

As informações referentes às medidas são obtidas em termos do fluxo de calor (mW) em função da temperatura $(^{\circ}C)$ ou tempo (min) . A Figura 18 ilustra uma curva de DSC característica para um sistema vítreo. A curva esboça três tipos distintos de transições: uma transição de segunda ordem (T_g) que corresponde a uma mudança na linha de base e duas transições de primeira ordem, um pico exotérmico causado pela cristalização (T_x) e um pico endotérmico devido à fusão do material (T_x) . Para a determinação de (T_g) extrapola-se um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva. A intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura de transição vítrea (T_g) . A temperatura de início da cristalização (T_x) é determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente à transição. A temperatura de fusão (T_f) também pode ser determinada de forma análoga à temperatura de início da cristalização, porém desta vez para um pico endotérmico.

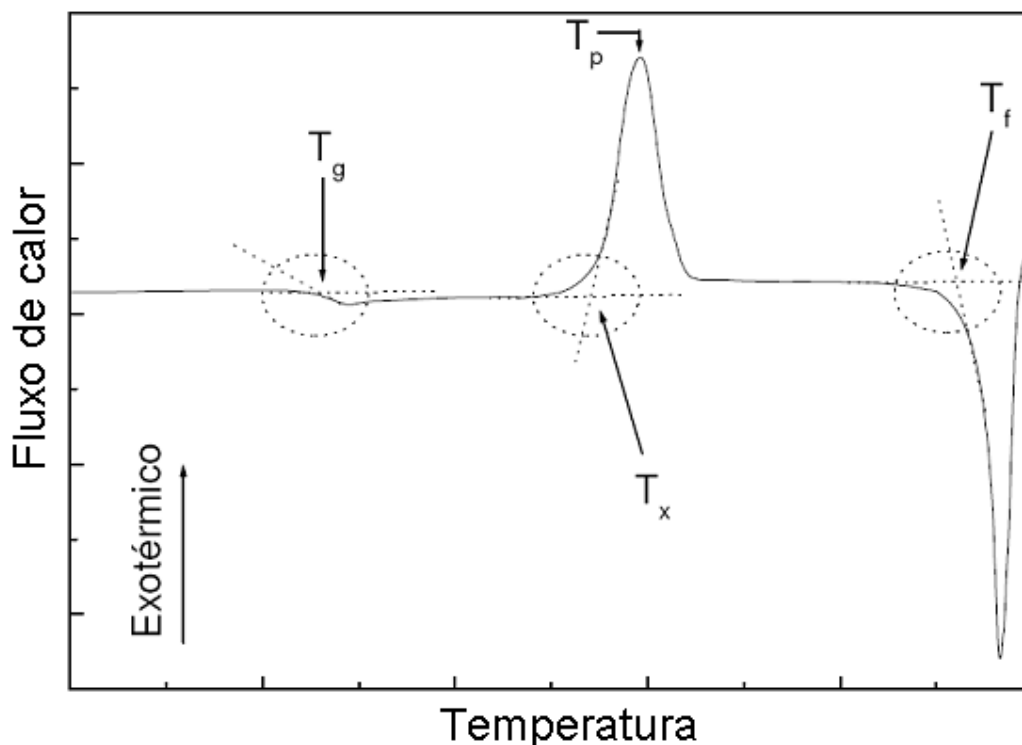


Figura 18 - Curva de DSC com identificação da temperatura de transição vítrea T_g , da temperatura do início da cristalização T_x , da temperatura do pico de cristalização T_p e a temperatura de fusão T_f

2.2.2. Difração de raios-X (DRX)

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen, descobre uma radiação de natureza desconhecida, motivo pelo qual passou a chamá-los de raios-X. Historicamente, desde a sua descoberta, os raios-X, vêm sendo largamente utilizados em inúmeras áreas com diversas aplicabilidades.

Uma das possibilidades, concebidas em 1912, pelo físico alemão Max Von Laue (1879-1960) foi a difração de raios-X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Posteriormente William Henry Bragg (1862-1942) e seu filho Willian Lawrence Bragg (1890-1971), desenvolveram através de seus experimentos, um método matemático mais simples que o utilizado por Laue para determinar a constante de rede do retículo cristalino de alguns cristais utilizando a difração de raios-X. A difração de raios-X (DRX) consiste num fenômeno de interação de raios-X incidentes e os elétrons dos átomos componentes do material em estudo. Os raios-X consistem numa radiação eletromagnética de

elevadas energias e curtos comprimento de onda da ordem de 1 Å (um Ângstrom) mesma ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos. A técnica de DRX é uma excelente técnica para extração de dados de materiais cristalinos, mas também pode ser muito útil no estudo de materiais amorfos³¹.

A técnica de DRX consiste na incidência de um feixe de raios-X sobre uma amostra e na detecção de parte desse feixe que foi espalhado em diversas direções pelos átomos que se encontram na trajetória do feixe. Em um material onde os átomos obedecem a certa periodicidade no espaço, característica das estruturas cristalinas, a difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, Equação (13). Dada uma família de índices de Miller $[h\ k\ l]$ de certo material, espaçados por uma distância denotada por d_{hkl} , admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal com um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg³², tem-se:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (13)$$

onde, n representa a ordem de reflexão, podendo ser um número inteiro (1, 2, 3,...) que seja consistente com o fato de que $\text{sen}\theta$ não pode exceder a unidade. Caso a lei de Bragg não seja satisfeita a interferência será de natureza destrutiva.

A Figura 19 representa a difração de raios-X em um cristal.

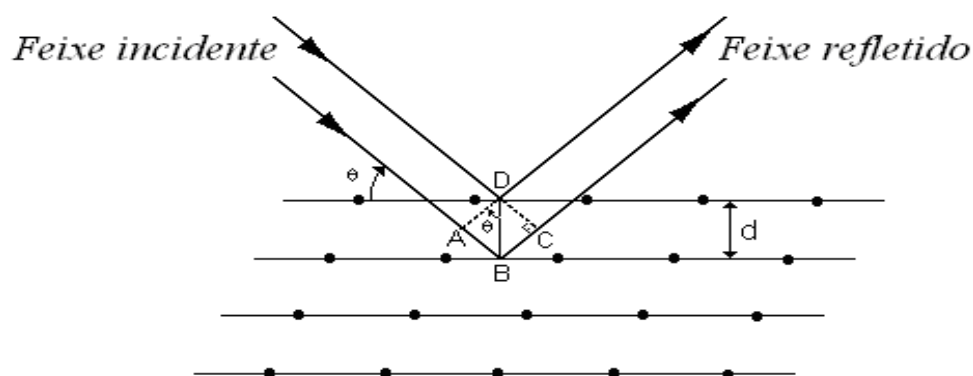


Figura 19 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg)

2.2.3. Espectroscopia na região do infra-vermelho

Maxwell descreve pela primeira vez o comportamento ondulatório da luz, onde admite que a luz se comportando como uma onda eletromagnética composta

por um campo elétrico (\vec{E}) e um campo magnético (\vec{B}) perpendiculares entre si e com vibração na mesma direção de propagação da luz. As investigações de absorção do espectro na região do infravermelho tiveram início aproximadamente em 1900, quando Colblentz obteve os primeiros espectros de absorção de um grande número de compostos orgânicos³³.

O espectro infravermelho, mostrado na Figura 20, destaca a região que corresponde à radiação na região do infravermelho. A radiação infravermelha definida entre o limite da faixa de microondas (4 cm^{-1}) e o começo da região visível (14000 cm^{-1}), é subdividida em três regiões: a primeira conhecida por infravermelho próximo, situada de 14000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} ; a segunda, conhecida por infravermelho médio, situada de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ; e a terceira, conhecida por infravermelho distante, situada de 400 cm^{-1} a 4 cm^{-1} .

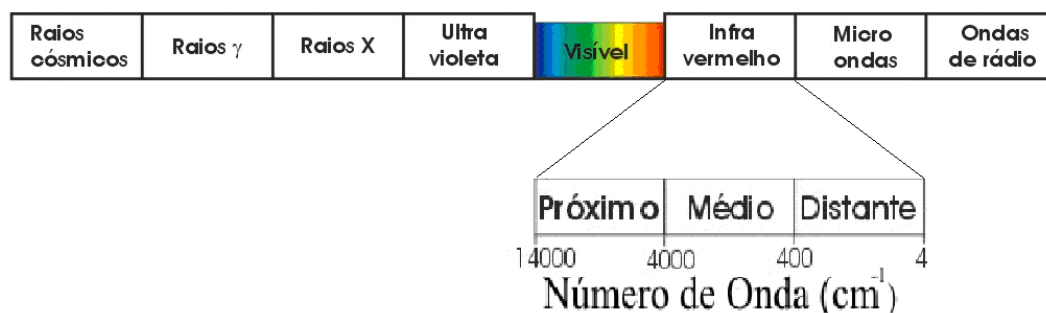


Figura 20 – Espectro eletromagnético

Uma vasta variedade de unidades de medidas para freqüências e comprimentos de ondas da radiação eletromagnética tem sido usada. No entanto, tem-se utilizado comumente, para a radiação na região do infravermelho, a notação de número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) substituindo o comprimento de onda (λ), por ser proporcional à freqüência. Esta unidade é oriunda da relação:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\text{energia}(J)}{hc} \times 10^{-2} [\text{cm}^{-1}] \quad (14)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, ν é a freqüência da radiação, C é a velocidade da luz no vácuo e h é a constante de Planck.

O espectro na região do infravermelho é baseado no acoplamento entre a freqüência de vibração da radiação e a freqüência vibracional da matéria, sendo obtido através da comparação entre a intensidade da radiação incidente e a refletida

e/ou transmitida, de forma a se obter a parcela absorvida pela amostra para uma dada energia. A radiação infravermelha pode ser absorvida pela amostra e transformada em energia vibracional da mesma, se a radiação possuir mesma frequência que algum tipo de vibração molecular da amostra. Para que ocorra absorção na região do infravermelho é necessário que um modo vibracional da molécula tenha uma variação no momento de dipolo ($\bar{\mu}$) (relação entre a magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de cargas) ou na distribuição de cargas associadas a ele.

No que diz respeito à energia cinética, os átomos componentes de uma molécula não se encontram em estado de repouso. Inúmeros movimentos contínuos oriundos de diversos tipos de rotações e vibrações ocorrem a cerca das ligações dessa molécula.

Os modos vibracionais dos átomos que compõem uma molécula são classificados em dois tipos³⁴:

- ✓ Deformações axiais ou estiramento (*stretching*) são oscilações ao longo do eixo de ligação, de maneira que a distância entre os núcleos aumenta ou diminui. Esse estiramento pode ocorrer em fase (*symmetrical stretching*) ou fora de fase (*antisymmetrical stretching*);
- ✓ Deformações angulares (*bending*) são oscilações angulares das ligações, de forma que há uma variação do ângulo entre os átomos. Esse movimento angular pode ser como o de uma tesoura (*scissoring*), como o de um balanço lateral (*rocking*), como o de um balanço para frente e para trás (*wagging*) e como o de um balanço com um átomo indo para frente e outro para trás (*twisting*).

A Figura 21 mostra os modos vibracionais tanto de *stretching* como de *bending* acima citados.

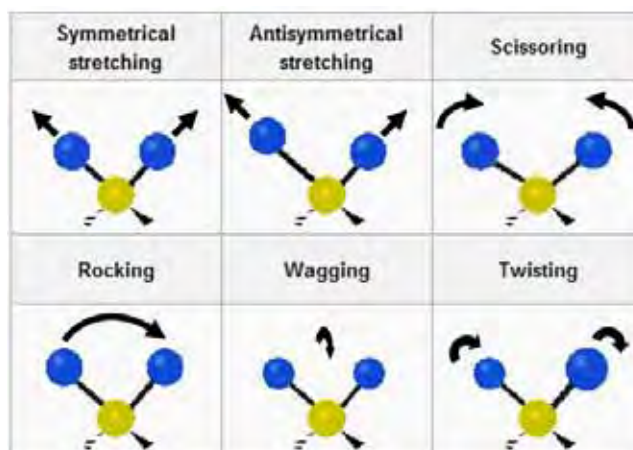


Figura 21 – Modos vibracionais de stretching e de bending

O equipamento para medidas de espectroscopia na região do infravermelho, esquematizado na Figura 22, é geralmente dividido em cinco partes principais^{33, 34}:

- ✓ Fonte de radiação no infravermelho → é o local onde a radiação na região do infravermelho é gerada. Essa radiação é produzida pelo aquecimento da fonte através da conversão da energia elétrica em energia térmica.
- ✓ Porta amostra → é o local onde a amostra é colocada. Nesse compartimento podem ser colocados acessórios para amostras nos estados sólido, líquido e gasoso.
- ✓ Arranjo óptico → é constituído basicamente por um conjunto de espelhos que são responsáveis pela separação e recombinação dos feixes produzidos pela fonte de radiação e por um interferômetro de Michelson que é responsável por separar a radiação infravermelha produzida pela fonte em diferentes comprimentos de onda.
- ✓ Detector → é o responsável pela captura do sinal após percorrer todo o caminho óptico. Esse equipamento transforma a energia radiante em um sinal elétrico em resposta à intensidade de cada comprimento de onda que chega nele.
- ✓ Sistema computacional → é o sistema que transforma o interferograma fornecido pelo detector em espectro de absorção ou transmissão, ou ainda reflexão, através do qual é possível observar o comportamento da intensidade do sinal em relação ao comprimento de onda.

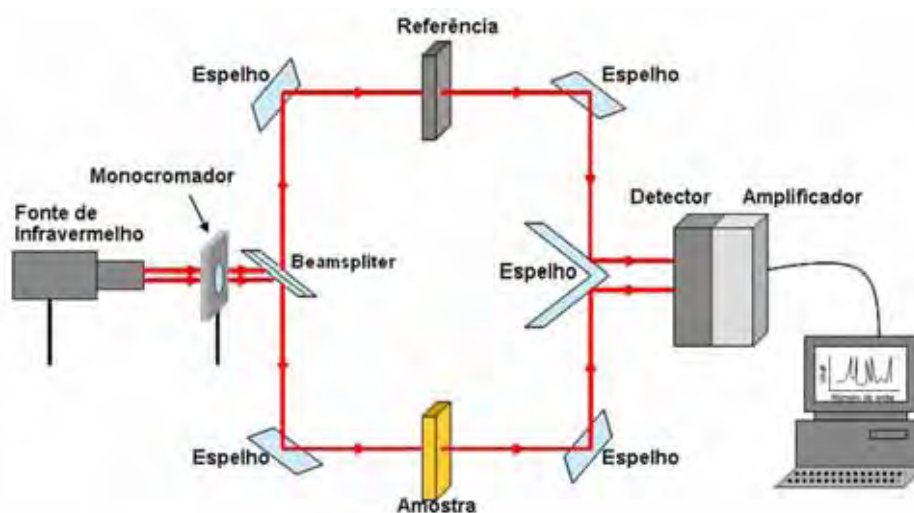


Figura 22 – Arranjo experimental para medição de espectroscopia na região do infravermelho

2.2.4. Espectroscopia Raman

O fenômeno de espalhamento Raman foi previsto em 1923 por A. Smekal, no entanto, observado e interpretado somente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman (Prêmio Nobel em 1930)³⁵. Porém somente na década de 60 com o surgimento dos LASERs é que este fenômeno passou a se destacar.

A maioria dos fenômenos ópticos resulta da simples incidência da luz na superfície de um material, onde parte da radiação é refletida, parte é transmitida e parte é absorvida, obedecendo às leis de reflexão e refração. No entanto alguns fenômenos são mais raros de serem detectados, devido aos seus baixos sinais. Esses fenômenos são conhecidos como espalhamento de luz, podendo ocorrer sem mudança de energia (elástico) ou com mudança de energia (inelástico). Quando um feixe de luz monocromática incide num determinado material ocorre uma interação entre os fótons dessa luz e as vibrações da rede, os fônons, dando origem a um espalhamento de luz. Quando a luz espalhada tem a mesma frequência (mesma energia E) que a luz incidente, conforme demonstrado na Figura 23(a), o fenômeno é do tipo elástico e denominado *Espalhamento Rayleigh*.

O efeito Raman ou espalhamento Raman ocorre quando a molécula de certo material é atingida por um fóton de energia E , essa molécula absorve esse fóton de energia E e emite um fóton de energia E' . Esse fóton emitido pode possuir energia $E > E'$ ou energia $E < E'$ ³⁶.

Quando ocorre o caso em que $E > E'$, o efeito é denominado de Espalhamento Raman Stokes. Nesse caso um fóton de energia E é incidido no material atingindo uma molécula no estado fundamental cuja energia vibracional é E_0 . A energia E desse fóton pode levar a molécula a um estado de excitação com energia E_n . Na maioria dos casos essa molécula volta ao seu estado fundamental (Espalhamento *Rayleigh*), no entanto, quando isso não ocorre, ela passa a um estado vibracional com energia E_1 . Desta forma a molécula re-emitirá um fóton em direção aleatória, cuja energia terá diminuída à $E - E_1$, conforme esquema da Figura 23(b). Ocorrendo isso, a molécula absorveu parte da energia E que o fóton possuía.

Caso ocorra a situação em que $E < E'$ o efeito é denominado de Espalhamento Raman Anti-Stokes. Nesse caso a molécula se encontra num estado excitado, vibrando com energia E_1 . Ao incidir um fóton de energia E sobre essa molécula, a molécula será levada a um estado de excitação com energia E_n . Ao decair ao seu estado fundamental (E_0), a molécula re-emite um fóton em qualquer direção, cuja energia terá sido aumentada à $E + E_1$ conforme esquema da Figura 23(c). Ocorrendo isso, o fóton absorveu parte da energia E_f que a molécula possuía.

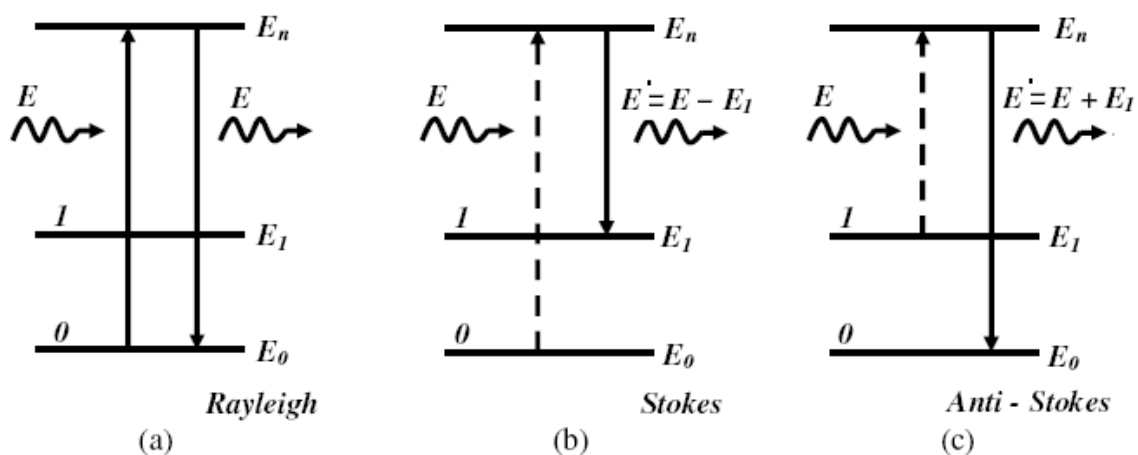


Figura 23 - (a) Espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento Raman Stokes e (c) espalhamento Raman anti-Stokes - (E) energia incidente, (E_0) energia no estado fundamental, (E_1) energia no estado vibracional 1, (E') energia espalhada, (E_n) n ésimo nível de energia

Moléculas excitadas vibrando com energia E_1 antes de receberem radiação, geralmente receberam energia do meio externo através da troca de calor, podendo

reproduzir o Espalhamento Anti-Stokes. À temperatura ambiente o número de moléculas no estado excitado, geralmente é muito baixo, logo, nessa temperatura ocorrerão mais efeitos do tipo Stokes que do tipo Anti-Stokes.

O espalhamento Raman envolve a indução do momento de dipolo elétrico, mudando a polarizabilidade, seguida por reemissão da radiação enquanto a ligação volta ao seu estado normal.

A Figura 24 mostra o arranjo experimental de um espectrômetro. Através do esquema a luz de um LASER de Ar⁺, geralmente o mais utilizado por produzir linhas de emissão em todo o espectro visível com alta potência, é polarizada e incidida na amostra. Lentes e um polarizador são posicionados de forma que somente a parcela da luz espalhada atinge o detector. Como a luz espalhada é muito fraca e possui frequência diferente da luz emitida é necessário um espectrômetro de alta resolução.

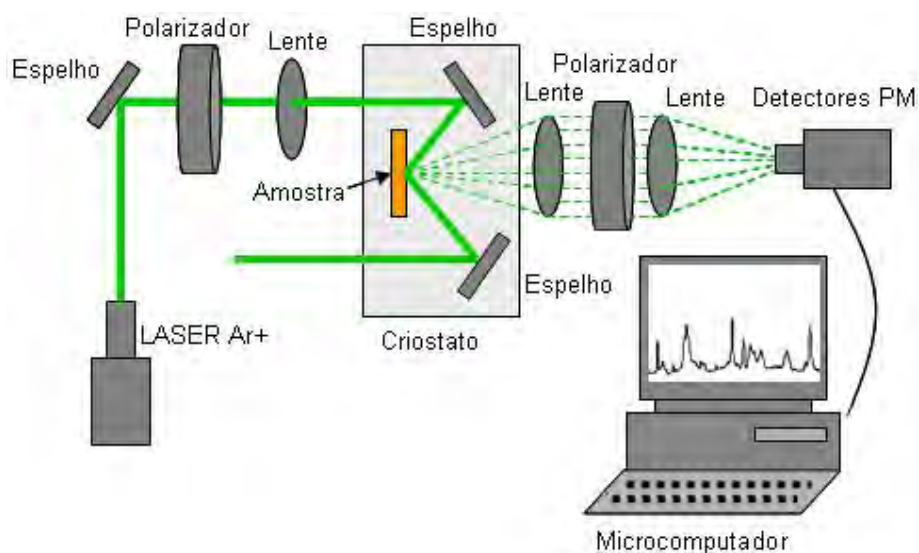


Figura 24 – Arranjo experimental de um espectrômetro Raman

2.2.5. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis-NIR) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização óptica dos materiais. Através dela é possível analisar a transmissão, absorção e reflexão do material em função do comprimento de onda da luz. As transições eletrônicas estão geralmente situadas na região do ultravioleta ao visível e infravermelho próximo. Geralmente a transição que ocorre mais frequentemente é a do orbital molecular ocupado mais alto (*HOMO–Highest*

occupied molecular orbital) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (*LUMO*—*lowest unoccupied molecular orbital*). Desta forma, as medidas utilizando esta técnica permitem avaliar o que ocorre quando a luz interage com os elétrons dos átomos. O aparelho usado para tais medidas é, geralmente, denominado de espectrofotômetro. Na Figura 25 está representada a região ultravioleta e de forma destacada a região visível do espectro eletromagnético.

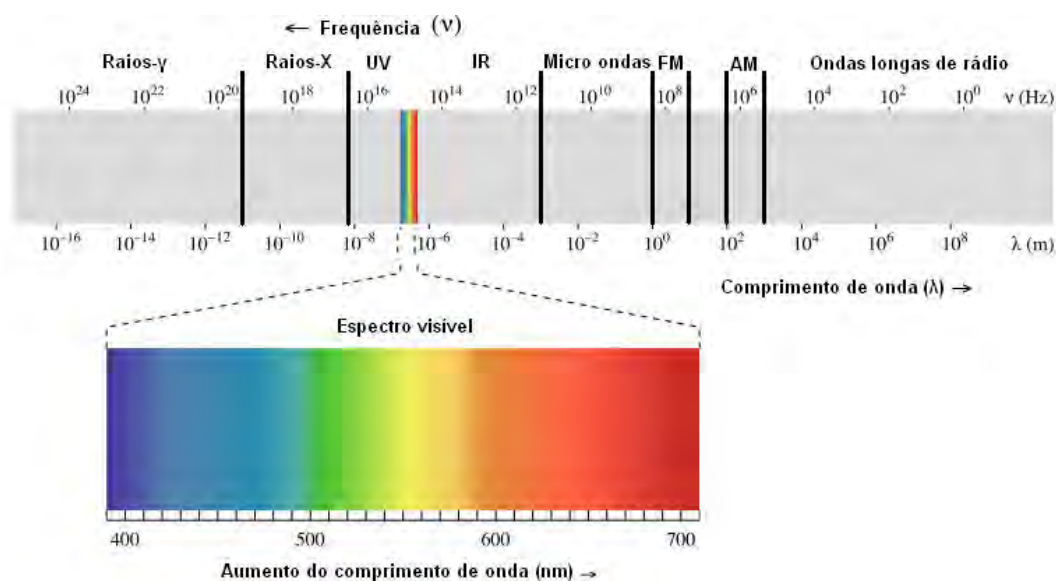


Figura 25 – Espectro eletromagnético

2.2.6. Índice de refração pelo método de Brewster

O conhecimento do índice de refração (n), ou de outra propriedade óptica é de extrema importância no estudo das propriedades ópticas de alguns materiais. Como consequência da dependência do índice de refração com o tipo de estrutura cristalina ou molecular, anisotropia, propriedades eletrônicas, entre outras, os seus valores estarão diretamente relacionados a outros parâmetros físicos e químicos característicos do material.

Um método bastante utilizado para determinação do índice de refração é o método do ângulo de Brewster, este fenômeno pode ser explicado pelas características de emissão de um dipolo oscilante. Quando a luz incide na superfície de um dielétrico com seu vetor campo elétrico oscilando no plano formado pelo raio incidente e a normal a superfície, existe um ângulo de incidência tal que a luz é

completamente transmitida para o material dielétrico. Este único ângulo de incidência, que anula o feixe refletido, é conhecido como ângulo de Brewster.

Para entendimento do método de Brewster, considere uma onda plana polarizada linearmente de maneira que o campo elétrico (\vec{E}) seja perpendicular ao plano de incidência da amostra, a onda será refratada na interface da amostra com certo ângulo de transmissão (θ_T). O campo elétrico da onda impulsiona os elétrons ligados, neste caso, normalmente ao plano de incidência, e estes elétrons por sua vez re-irradiam. Parte da energia será re-emitada aparecendo sob forma de onda refletida. Sob estas circunstâncias, para uma onda incidente não polarizada conformada por dois estados (P) incoerentes se refletirá somente a componente polarizada paralela ao plano de incidência, enquanto a componente perpendicular é totalmente absorvida. Nessa condição, o ângulo de ocorrência desta situação é conhecido como ângulo de polarização ou simplesmente Ângulo de Brewster. Um feixe de luz não polarizado ao incidir num ângulo menor do que o ângulo de Brewster sobre uma superfície é parcialmente refletido e parcialmente refratado apresentando polarização.

Considerando um feixe de luz linearmente polarizado incidindo perpendicularmente ao plano de incidência da amostras, a intensidade do feixe de luz refletido diminuirá com o aumento do ângulo de incidência. O ângulo de incidência particular no qual ocorre a mínima intensidade da luz polarizada é conhecido por ângulo de Brewster (θ_B). Este ângulo de máxima refração depende dos índices de refração dos meios envolvidos na reflexão e na refração (Figura 26).

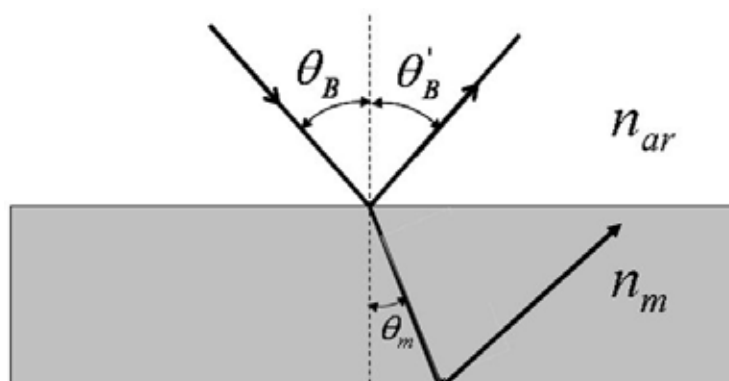


Figura 26 – Comportamento do raio de luz incidente demonstrando o ângulo de Brewster

A relação entre o ângulo de transmissão e o ângulo de Brewster é dada por:

$$\theta_B + \theta_M = 90^\circ \quad (15)$$

Ou

$$\theta_M = 90^\circ - \theta_B \quad (16)$$

Da relação entre os índices de refração segundo a Lei de Snell:

$$\frac{n_{ar}}{n_m} = \frac{\text{sen}\theta_M}{\text{sen}\theta_B} \quad (17)$$

sendo (n_{ar}) o índice de refração do ar e (n_m) o índice de refração do meio. Relacionando o ângulo de transmissão e do ângulo de Brewster pela Lei de Snell, tem-se:

$$\frac{n_{ar}}{n_m} = \frac{\cos\theta_B}{\text{sen}\theta_B} \quad (18)$$

Chegando a conhecida Lei de Brewster demonstrada por:

$$\theta_B = \text{arctg}\left(\frac{n_m}{n_{ar}}\right) \quad (19)$$

Considerando o índice de refração do ar (n_{ar}) igual a 1 e rearranjando a equação (19), chega-se à relação entre o índice de refração do meio e o ângulo de Brewster, dada por:

$$\tan\theta_B = n_m \quad (20)$$

O arranjo experimental mostrado na Figura 27 representa um sistema utilizado para determinação do índice de refração pelo método de Brewster. Através desse sistema, um monocromador possibilita a escolha do comprimento de onda da radiação incidente. Lentes e um polarizador são posicionados de forma que o feixe de luz que sai do monocromador seja polarizado antes de atingir a amostra. A amostra posicionada em um goniômetro gira de um ângulo (θ) enquanto o feixe de

luz (quando existir) atinge um detector que gira de (2θ) . O sinal detectado é armazenado em função do ângulo de rotação da amostra em um computador.

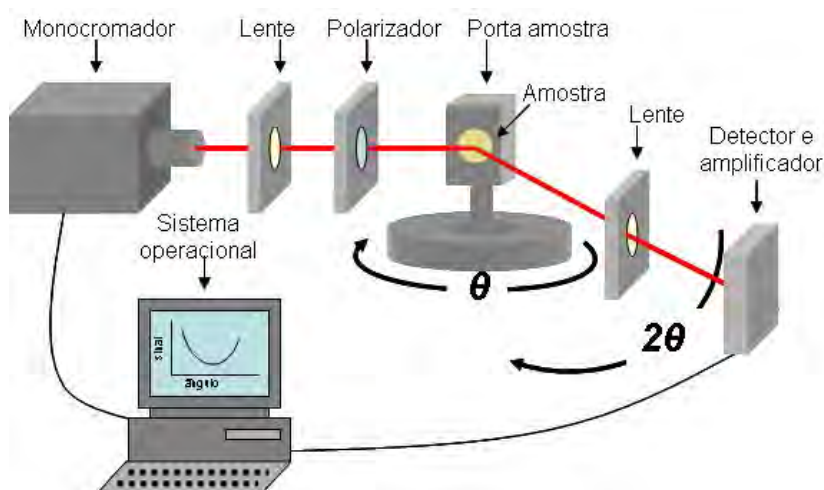


Figura 27 – Esquema ilustrativo do sistema utilizado para medidas do índice de refração utilizando o método de Brewster

2.3. Birrefringência

2.3.1. Introdução

Em 1669, Erasmus Bartholinus (1625-1698), após receber um cristal transparente de carbonato de cálcio trazido por alguns comerciantes da Islândia (razão pela qual esse cristal passou³³ a ser conhecido como espato-da-Islândia), descobre um estranho fenômeno luminoso. Durante algum tempo, Bartholinus realizou uma série de experiências ópticas com esse tipo de cristal. Nas primeiras experiências ele percebeu que o cristal duplicava objetos quando estes eram vistos através dele, fenômeno que o médico denominou de dupla refração. No prosseguimento de suas pesquisas, observou que, se o cristal sofresse uma rotação, uma das imagens permanecia fixa, enquanto a outra se deslocava acompanhando o giro do cristal. Concluiu, então, que havia dois tipos de refração, uma responsável pela imagem fixa, à que denominou de refração ordinária (que obedece à lei de Snell-Descartes), e uma outra responsável pela imagem móvel, à que chamou de refração extraordinária. Embora sem explicar essas observações,

ele as descreveu em uma pequena memória intitulada “*Experimentis Crystalli Islandici Disdiacastici*”, publicada em 1669³⁷.

Isaac Newton, em “Óptica” descreve: “Se um pedaço de pedra cristalina [calcita] for colocado sobre um livro, cada letra do livro vista através dele, aparecerá em dobro, devido à dupla refração. E se qualquer feixe de luz incidir perpendicularmente, ou em qualquer ângulo oblíquo, sobre qualquer superfície desse cristal, ele se dividirá em dois feixes em consequência da mesma dupla refração, feixes esses que são da mesma cor do feixe de luz incidente ou muito aproximadamente iguais um ao outro em suas quantidades de luz³⁸.”

A birrefringência pode ser definida como a propriedade que certos materiais possuem de originar dois raios refratados dispostos perpendicularmente entre si e com índices de refração distintos a partir de um único raio incidente. A propriedade de birrefringência é observada em todos os materiais que apresentam baixa simetria. Estes materiais são caracterizados pelo fato de que, para algumas propriedades físicas, as diferentes direções não se equivalem. Esta característica é denominada de anisotropia. Um raio de luz polarizado ao atravessar um material anisotrópico orientado adequadamente, sofre o fenômeno da dupla refração, com o aparecimento de dois raios refratados, raio ordinário e raio extraordinário, cujas velocidades são inversamente proporcionais aos índices de refração associados àquela seção do material. A birrefringência é obtida através da diferença numérica entre os valores dos índices de refração, quanto maior a diferença, maior a birrefringência apresentada pelo material³⁹.

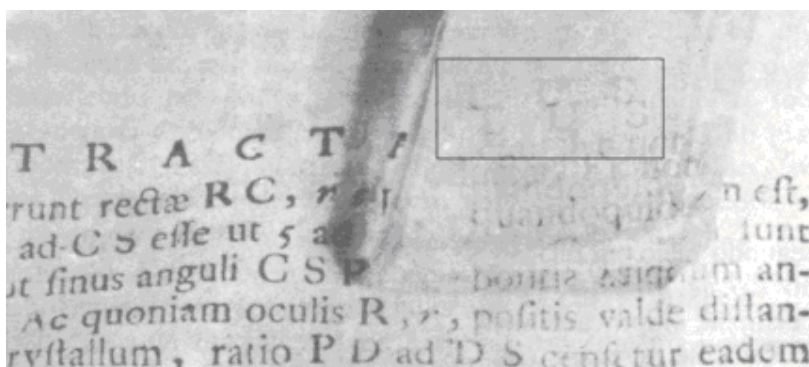


Figura 28 - Cristal de Calcita, sobre o “Ópera Reliquia”, de Huygens, onde é discutido o fenômeno de birrefringência. Observe a imagem duplicada TUS que é formada³⁸

Alguns cristais como a calcita, o quartzo e a turmalina possuem um único eixo óptico e são designados por cristais uniaxiais. Outros materiais, tais como a mica e a selenite, possuem dois eixos ópticos, pelo que são denominados cristais biaxiais. Esta característica do material pode ser usada no processo de chaveamento óptico e/ou armazenamento óptico de dados.

A birrefringência é intrínseca para os materiais, como os citados anteriormente, mas ela, além disso, pode ser induzida em alguns casos como descrito abaixo:

1) *por estresse mecânico* → quando um material é sujeito á forças mecânicas, como por exemplo, estiramento, ele pode ter suas cadeias moleculares arranjadas preferencialmente em uma direção, criando assim uma anisotropia no mesmo.

2) *polarização com um campo elétrico externo:*

i) *polarização eletro-térmica com campo elétrico dc* → quando um material é aquecido aumentando a mobilidade de suas cadeias moleculares e, logo em seguida, submetido a um campo elétrico que orientará seus dipolos na direção do campo elétrico e, posteriormente resfriado, mantendo a orientação induzida dos dipolos.

li) *polarização modulada:* os efeitos podem ser transientes dependentes do tempo:

- com campo elétrico alternado: $V(\omega) = V_0 \text{sen}(\omega t)$;
- com luz monocromática com certo comprimento de onda “ λ ” (birrefringência fotoinduzida), este processo de indução será plicado neste trabalho;
- com a combinação dos dois casos anteriores.

2.3.2. Birrefringência fotoinduzida

Para que ocorra este processo, o material a ser trabalhado, deve ser iluminado com luz linearmente polarizada e comprimento de onda que se encontre na região de ressonância das moléculas do mesmo, pois somente assim haverá absorção pelas mesmas. Os materiais ao serem iluminados, os dipolos das moléculas que o compõem tendem a se orientar perpendicularmente ao campo elétrico da luz, fazendo com que através deste processo, o material tenha seu índice

de refração alterado. Em outras palavras, este processo de orientação molecular cria uma anisotropia na região iluminada do material.

A medida de birrefringência fotoinduzida é realizada segundo o arranjo experimental demonstrado na Figura 29.

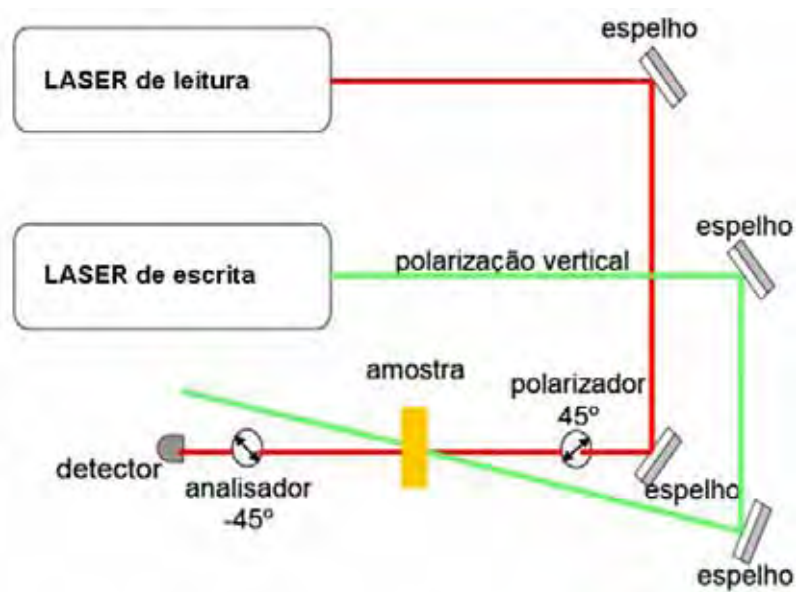


Figura 29 – Representação do arranjo experimental de birrefringência opticamente induzida

Neste sistema, um LASER de baixa potência, de comprimento de onda fora da ressonância da molécula é usado como LASER de leitura. O feixe, então polarizado, incide perpendicularmente na amostra isotrópica, atravessando-a e atingindo o analisador que se encontra a um ângulo de $\pi/2$ em relação ao polarizador. O analisador, conseqüentemente, inibirá qualquer sinal de ser detectado pelo fotodiodo.

O LASER de escrita linearmente polarizado, de comprimento de onda na região de ressonância da molécula, ajustado a um ângulo de 45° em referência à orientação da polarização do feixe de leitura é o responsável por induzir a orientação das moléculas. Na montagem, o LASER de leitura e o LASER de escrita são colocados de forma que ambos atravessem a amostra em direção quase paralela. Como conseqüência do LASER de escrita, a região iluminada da amostra sofre a orientação das moléculas causando anisotropia. Portanto, a amostra torna-se birrefringente e, neste caso, o feixe de leitura ao passar pela amostra sofre uma

diferença de fase entre as componentes do campo elétrico, tornando-se elipticamente polarizado. Assim, parte do feixe de leitura consegue atravessar o analisador, atingindo o fotodiodo. A birrefringência fotoinduzida pode ser determinada pela medida da transmissão do LASER de leitura, $T = I/I_0$, conforme:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \text{sen}^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (21)$$

onde λ é o comprimento de onda do LASER de leitura, d é a espessura do filme, I_0 é a intensidade da luz incidente e I é a intensidade da luz após o analisador.

Uma medida experimental do comportamento típico da birrefringência fotoinduzida destes materiais é observada na Figura 30. Nota-se que, enquanto o LASER de escrita está desligado, não é possível observar nenhum sinal de transmissão do LASER de prova, fato que comprova a orientação aleatória das estruturas dopantes.

A partir do momento em que o LASER de escrita é ligado (ponto A), há um aumento abrupto no sinal de transmissão de LASER de leitura, comprovando a existência da birrefringência fotoinduzida. Alguns instantes após, dependendo do material, este valor tende a uma saturação devido à competição entre os efeitos de orientação e desorientação das moléculas.

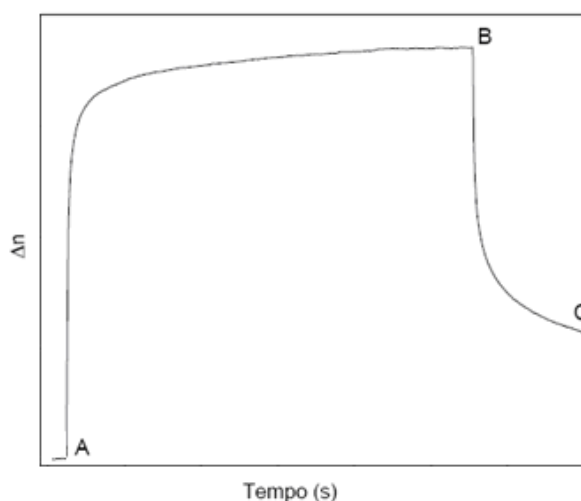


Figura 30 – Resultado típico de um experimento de birrefringência opticamente induzida

Ao desligar o LASER de escrita (ponto B), o sinal de transmissão decaiu abruptamente, atingindo o valor de saturação (ponto C). No resultado apresentado na Figura 30, tanto para formação como para a relaxação, as moléculas apresentaram bastante mobilidade.

2.3.3. Birrefringência fotoinduzida em polímeros

O diagrama apresentado na Figura 31, mostra uma esquematização de um polímero dopado com estruturas cristalinas. É possível notar que antes da amostra ser iluminada, os dipolos das moléculas do dopante se encontram orientadas aleatoriamente, sem qualquer alinhamento. Após a iluminação, as moléculas da região irradiada, foram orientadas, criando uma anisotropia nessa região.

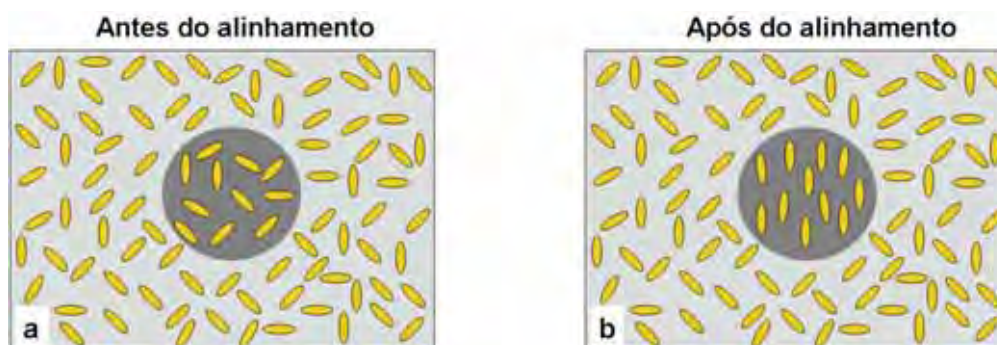


Figura 31 – Polímero dopado com estrutura nanocristalina, (a) antes e (b) depois da orientação causada pela radiação

Uma característica importante que pode ser observada através da Figura 31, diz respeito à mobilidade do dopante, que é totalmente dependente do sistema ao qual está ligado à cadeia polimérica. No sistema *guest-host* o dopante, por não estar ligado quimicamente à matriz polimérica, tem grande mobilidade, conseqüentemente, induz a birrefringência em menor tempo que em outro sistema, sendo da ordem de frações de segundos para atingir o valor de saturação. Graças a essa mobilidade, a birrefringência não apresenta muita estabilidade, inibindo este sistema de ser utilizado em dispositivo de armazenamento óptico, mas podendo ser utilizado em dispositivo de chaveamento óptico. Nos outros sistemas, em que há ligação química com a cadeia polimérica, o dopante tem menos mobilidade, conseqüentemente o tempo característico para formação de birrefringência é maior, sendo assim, há uma maior estabilidade do sistema, viabilizando sua utilização em dispositivos de armazenamento óptico⁴⁰.

2.3.4. Modelos teóricos de fotorientação

Diversos modelos teóricos foram propostos tentando explicar e interpretar os mecanismos de formação e de relaxação da birrefringência opticamente induzida. A grande maioria dos modelos apresenta funções exponenciais e explicam razoavelmente os processos envolvidos na birrefringência, mas nenhum é suficientemente capaz de tratar de todos os mecanismos que ocorrem nestes processos. A seguir serão descritos ainda, alguns dos modelos utilizados na literatura para interpretar os resultados obtidos pela birrefringência fotoinduzida^{39,41}.

2.3.4.1. Modelo de Debye

Baseando-se na rotação de um dipolo elétrico de formato esférico em meio viscoso, Debye deduziu um modelo que descreve a evolução temporal da formação e da relaxação da birrefringência com apenas uma exponencial. Na formação da birrefringência a função é escrita como:

$$A = A_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) \quad (22)$$

e na queda da birrefringência a função é escrita como:

$$A = A_0 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (23)$$

onde, A é o sinal da intensidade da birrefringência, A_0 é o sinal da birrefringência máxima, τ_1 e τ_2 são os tempos característicos do efeito de formação e de tempo relaxação da birrefringência. Este modelo se ajusta muito bem nos primeiros segundos da etapa, quando ainda não há interações das cadeias poliméricas, entre os dipolos e entre ambos. A partir do surgimento de tais interações faz-se necessário acrescentar mais um termo exponencial^{41,42}.

2.3.4.2. Modelo de Kohlrausch Williams Watts

O modelo Kohlrausch Williams Watts (KWW)⁴³, conhecido também como modelo de exponencial estendida, além de difícil interpretação física, não prevê qual

é a distribuição de tempos que está sendo ajustada. Embora seja uma função simples e com poucos parâmetros, ajusta muito bem alguns resultados reportados na literatura. A função utilizada nos ajustes é dada pela Equação (24) :

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (24)$$

sendo, A é o sinal da birrefringência, A_0 o sinal da birrefringência máxima, τ é tempo da medida e β é um parâmetro ajustável^{41,44}.

2.3.4.3. Modelo bi-exponencial

Bastante utilizada, a função bi-exponencial, ajusta a evolução temporal da formação e da relaxação da birrefringência. Neste caso, o processo de armazenamento óptico possui basicamente apenas duas dinâmicas distintas, sendo uma lenta e a outra rápida^{45,46}.

Nos processos de formação e relaxação da birrefringência, o processo rápido está associado à orientação dos dipolos do dopante facilitada pelo volume livre existente entre as cadeias poliméricas. O processo lento é associado ao ciclo de orientação com movimento das cadeias³⁹. As equações abaixo representam as funções utilizadas no ajuste das curvas de formação e relaxação da birrefringência (evolução temporal).

$$A_F(t) = A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \quad (25)$$

e

$$A_R(t) = A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4 e^{-\frac{t}{\tau_4}} + R \quad (26)$$

onde $A_F(t)$ e $A_R(t)$ são, respectivamente, a evolução temporal da formação e relaxação da birrefringência; A_1 e A_2 são as amplitudes do sinal na formação da birrefringência e, A_3 e A_4 são as amplitudes do sinal na relaxação da birrefringência; τ_1 e τ_2 são as constantes de tempo para a formação; τ_3 e τ_4 são as

constantes de tempo para a relaxação da birrefringência, R é o valor do sinal residual e t é o tempo da medida.

2.3.4.4. Modelo para birrefringência em função da temperatura

Existem alguns modelos que descrevem a relaxação estrutural de um polímero em função da temperatura. No geral, tais modelos são baseados em consideração fenomenológicas de entropia, volume livre, etc. Os modelos mais comuns são o de *Arrhenius*, para estudos abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero⁴¹, o de *Williams-Landel-Ferry* (WLF), para temperatura acima da temperatura da transição vítrea (T_g) do polímero e o de *Adam-Gibbs* (AG), que é uma equação geral⁴⁷, através do qual podem ser obtidos os demais modelos selecionando as regiões de temperaturas apropriadas. Esses modelos descrevem as constantes de tempo de relaxação ou suas taxas de relaxação em função da temperatura. Os modelos WLF e AG não são propriamente usados para descrever a relaxação da birrefringência fotoinduzida acima da (T_g), uma vez que não se observa birrefringência fotoinduzida nestas temperaturas, mas podem ser aplicadas em outros sistemas. Abaixo da temperatura de transição vítrea, (T_g), a relaxação de moléculas em um polímero segue um processo termicamente ativado através de uma barreira de potencial, onde as constantes de tempo diminuem com a temperatura, descritas pela equação de *Arrhenius*:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (27)$$

onde, (τ) é o tempo de queda da birrefringência, (τ_0) é o tempo característico mínimo de queda observado em altas temperaturas, (E) é a energia de ativação do processo, (k) é a constante de Boltzmann e (T) é a temperatura em Kelvin.

2.4. Equipamentos utilizados e métodos

2.4.1. DSC

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada neste trabalho para o estudo das propriedades térmicas do material. As medidas foram

realizadas em um equipamento *TA Instruments DSC 2920* (precisão de $\pm 0,1$ °C) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para tal, foram separadas porções de aproximadamente 20 mg de amostra, fechadas hermeticamente em uma panela (recipiente) de alumínio. Os estudos usando a técnica de DSC foram centrados apenas em duas amostras, Am1 por estar isenta de CdS e Am6 por possuir a maior concentração de CdS, pois o objetivo era apenas identificar se o CdS interferia na temperatura de transição vítrea e/ou se haveria cristalização da matriz polimérica.

2.4.2. Difração de raios-X (DRX)

A estrutura das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 estudadas foi analisada através da técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ em um equipamento da *Rigaku Ultima IV*. O intervalo de angulação utilizado nas medidas variou entre $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 70^\circ$.

2.4.3. Espectroscopia na região do IR

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi uma das técnicas utilizadas para estudar a estrutura das amostras. Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro *Nicolet Nexus 670 FTIR* à temperatura ambiente nos modos de transmissão e reflexão, com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

2.4.4. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman utilizada neste trabalho foi uma cooperação com a equipe do Laboratório de Raman em especial ao Prof. Msc. Flávio Makoto Shimizu, do Departamento de Química, Física e Biologia, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Campus de Presidente Prudente, sob a coordenação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

2.4.5. Espectroscopia UV-Vis

Para realização das medidas foi utilizado um equipamento de espectrofotometria da marca VARIAN modelo CARY 50, através qual foram obtidos espectros nos modos de transmitância e refletância numa região espectral de 200 nm a 1100 nm. As medidas de reflectância foram realizadas com a utilização de um aparato elaborado no próprio laboratório, de forma que o feixe de luz produzido pelo espectrômetro era incidido e refletido pela amostra numa incidência quase normal, cujo ângulo entre o raio incidente e o raio refletido é igual a 8° .

2.4.6. Índice de refração pelo método de Brewster

Para realização das medidas do índice de refração pelo método de Brewster, foi automatizado no próprio laboratório, um sistema semelhante ao apresentado na Figura 27. O sistema é constituído basicamente por um monocromador espectrógrafo P150 da Action Research com fendas micrométricas para uma melhor seleção dos comprimentos de onda na saída da luz, com precisão de 0,1 nm. Este monocromador é acoplado a uma fonte de luz estabilizada e produzida por uma lâmpada alógena de 250 W. O arranjo permite a realização da medida para comprimentos de onda que variam entre 200 e 110 nm. O feixe de luz originado no monocromador passa por um sistema óptico composto por uma lente, utilizada para convergir o feixe de luz num determinado ponto na amostra; um polarizador alinhado paralelamente à superfície da amostra para produzir a polarização no ângulo de Brewster; um porta-amostra e outra lente utilizada para focalizar o feixe de luz no fotodetector. Este equipamento é parte de um difratômetro de raios-X antigo modelo HZG 4/B VEB da Freiburger Präzisionsmechanick G.D.R. O controle do goniômetro é realizado por um PC, via uma placa de aquisição PCI 6024E e software Labview 6.i da NI; o sinal refletido é detectado pelo fotodetector TSL 120 que permite a obtenção do comportamento da intensidade da luz polarizada em função do ângulo de rotação da amostra. O goniômetro possui dois suportes, sendo um central que gira em θ e outro denominado braço que gira em 2θ e é comandado por um motor de passos de 5 fases. A Figura 32 mostra o sistema utilizado.



Figura 32 – Sistema utilizado para determinação do índice de refração pelo método de Brewster

2.4.7. Determinação das propriedades ópticas através das espectroscopias de transmitância e reflectância.

Para determinação do índice de refração e coeficiente de extinção de materiais sólidos foi proposto por *Khashan e El-Naggar*⁴⁸, um novo método utilizando as espectroscopias de transmitância e reflectância. As informações são obtidas através de medidas experimentais que fornecem a transmitância e a reflectância em função do comprimento de onda da luz incidente [$T_{(\lambda)}$ e $R_{(\lambda)}$]. A Figura 33 mostra o comportamento da luz quando incidida perpendicularmente em uma amostra homogênea de faces planas e paralelas. Este esquema é usado para demonstrar a transmitância [T] e a reflectância [R], em termos da reflexão interna [R_s] e da reflexão externa [R'_s], da transmissão interna [T_s] e da transmissão externa [T'_s] nas interfaces da amostra.

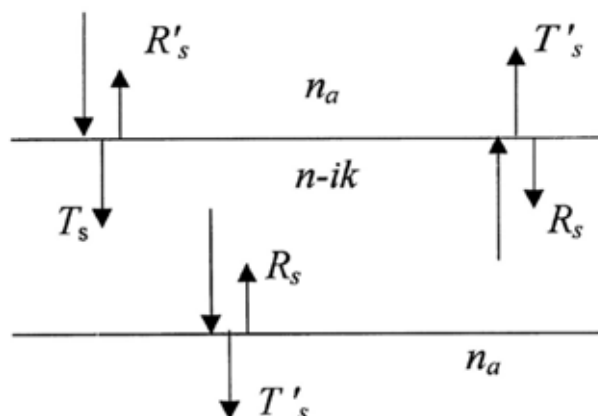


Figura 33 – Raio mostrando como a luz é refletida e transmitida é refletida nas interfaces dianteiras e traseiras de uma lâmina que possui índice refrativo complexo, $(n-ik)$, em uma atmosfera de laboratório que possui índice de refração n_a . Os coeficientes de transmitância e reflectância interno e externo são diferenciados⁴⁸

Para determinação das intensidades de transmitância [T] e de reflectância [R] devem ser consideradas todas as contribuições de $[R_s]$, $[R'_s]$, $[T_s]$ e $[T'_s]$ e se obtém as seguintes relações:

$$R = R'_s + \frac{R_s \eta^2 T_s T'_s}{1 - \eta^2 R_s^2} \quad (28)$$

e

$$T = \eta \frac{T_s T'_s}{1 - \eta^2 R_s^2} \quad (29)$$

O fator de atenuação, η , nas expressões tem uma relação com o coeficiente de absorção α para um material com índice de refração complexo ($N = n - ik$), onde n é a parte real e ik é a parte imaginária do índice de refração, sendo k o coeficiente de extinção. A Figura 34 mostra o comportamento dos espectros obtidos através das medidas de transmitância e reflectância.

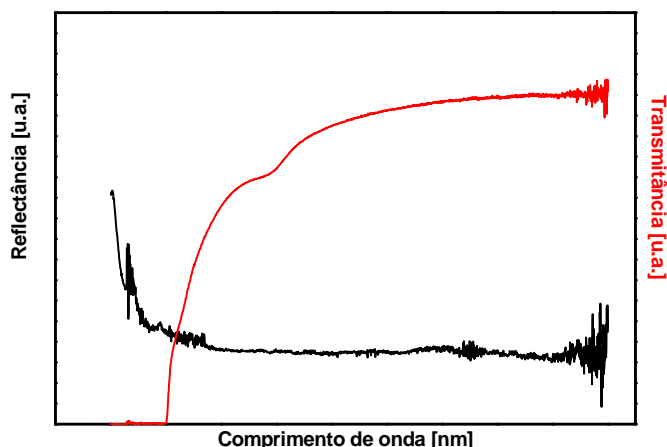


Figura 34 - Espectro de reflectância e transmitância

De acordo com *Lambert's* a relação entre o fator de atenuação e a absorção é definida como:

$$\eta = \exp(-\alpha d) \quad (30)$$

Na qual, d é a espessura da amostra e o coeficiente de absorção (α) se relaciona com o comprimento de onda da luz incidente através da equação:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (31)$$

No entanto, a reflectância e a transmitância, dadas pelas equações (28) e (29), respectivamente, não podem ser determinadas, pois dependem da reflectância [R_s] na interface e do fator de atenuação (η). Estes parâmetros dependem do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) que podem ser relacionados com a reflectância e a transmitância através das equações de *Fresnel*, de acordo com:

$$R_s = R'_s = \frac{(n - n_a)^2 + k^2}{(n + n_a)^2 + k^2} \quad (32)$$

$$T_s = T'_s = \frac{4n_a \sqrt{n^2 + k^2}}{(n + n_a)^2 + k^2} \quad (33)$$

Onde n_a é o índice de refração do meio (ar). Combinando as Equações (28) e (29) com as Equações (32) e (33), são encontrados:

$$R_s = \frac{R}{1 + \eta T} \quad (34)$$

$$T_s = \sqrt{\frac{(1 - \eta^2 R_s^2) T}{\eta}} \quad (35)$$

Pela lei de conservação da energia e levando em consideração o fator de atenuação:

$$R_s + T_s + A_t = 1 \quad (36)$$

onde a absorbância A_t , é entendida como um desvio da soma da transmitância e refletância da unidade e pode ser relacionada com o fator de atenuação por η :

$$A_t = 1 - \eta \quad (37)$$

A Figura 35 mostra o comportamento da absorbância obtida variando-se fator de atenuação por η , onde é possível observar que o aumentando as variações, a absorbância A_t se torna praticamente estacionária.

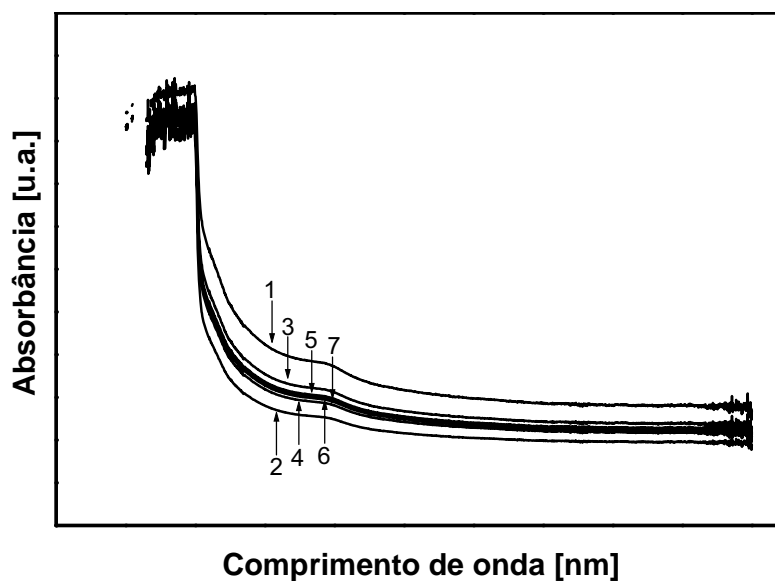


Figura 35 – Comportamento da absorbância para a variação do fator de atenuação η

Uma vez definida a absorvência, se torna possível a determinação do fator de atenuação, conseqüentemente do coeficiente de absorção e de extinção. O índice de refração pode ser obtido por meio das equações de Fresnel, como segue:

$$n = n_{ar} \left[\frac{1 + R_s}{1 - R_s} + \sqrt{\frac{4R_s}{(1 - R_s)^2} - \frac{k^2}{n_{ar}^2}} \right] \quad (38)$$

2.4.8. Birrefringência fotoinduzida

A técnica de birrefringência induzida utilizada neste trabalho foi realizada com a cooperação do Prof. Msc. Flávio Makoto Shimizu, do Departamento de Química, Física e Biologia, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Campus de Presidente Prudente, sob a orientação do Prof. Dr. José Alberto Giacometti.

As medidas de birrefringência fotoinduzida foram realizadas de acordo com o esquema experimental ilustrado na Figura 29. Para tal, foi utilizado um LASER de íon de Ar⁺, modelo INOVA 70C da Coherent (potência máxima de 50 mW para comprimento de onda de 457 nm) cujo feixe de luz sai linearmente polarizado. Este LASER é o responsável pela indução na orientação das estruturas nanocristalinas, pois se encontra na faixa de absorção das mesmas. Como LASER de escrita, foi utilizado um LASER de baixa potência de He-Ne da Coherent (potência máxima de 10 mW para comprimento de onda de 632,8 nm) O feixe da luz de excitação (LASER de escrita), cujo feixe de luz atravessa os polarizadores cruzados. O arranjo experimental foi montado de forma que os feixes de luz de excitação e o de leitura atravessassem a amostra numa direção quase paralela para se ter melhor aproveitamento do sistema.

Capítulo III

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e as discussões referentes às propriedades estruturais e ópticas das amostras estudadas neste trabalho.

3.1 Medidas Térmicas

3.1.1. DSC

A curva de DSC obtida para a amostra Am1 é mostrada na Figura 36. De acordo com o discutido na seção 2.2.1. foi feito extrapolação do segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva. A intersecção dos dois segmentos de reta interpola fornecendo a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 59,28 °C, demonstrado em destaque na Figura 36.

De acordo com a literatura, materiais preparados com menores concentrações de agentes endurecedores e que não receberam tratamentos térmicos apresentam menores valores de (T_g). Nas amostras deste trabalho não foram adicionados agentes de cura, condição em que é esperado um baixo valor de (T_g) e, além disso, não foram submetidas a nenhum tratamento térmico.

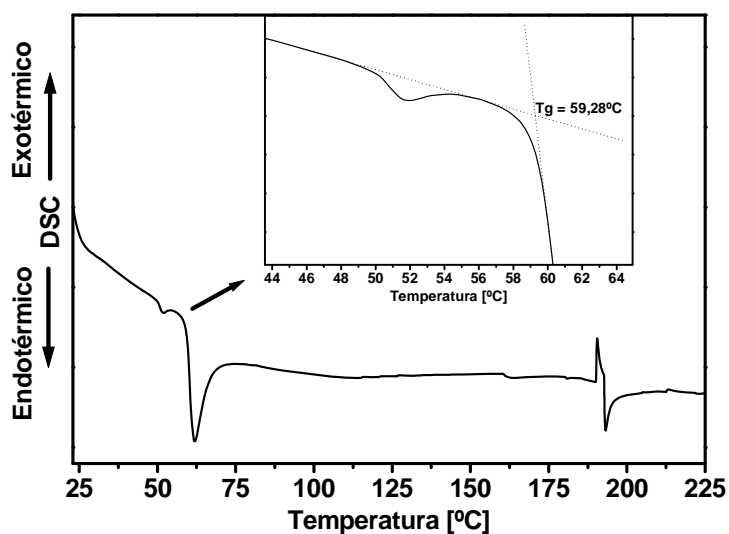


Figura 36 - Curva de DSC da amostra Am1

A Figura 37 ilustra a curva de DSC obtida para a amostra Am6, onde foi destacado também, os meios para determinação da (T_g), cujo valor obtido foi de 58,55 °C.

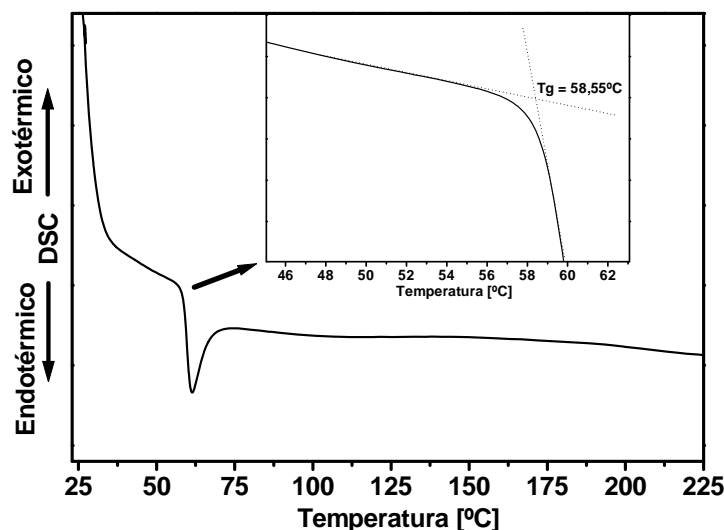


Figura 37 - Curva de DSC da amostra Am6

Valores da (T_g) são reportados na literatura em aproximadamente 73 °C⁴⁹, para amostras submetidas a tratamentos térmicos e contendo agentes endurecedores, é reportado ainda que amostras tratadas termicamente a maiores temperaturas e com maiores concentrações de agentes endurecedores apresentam maiores valores de (T_g), no entanto é importante ressaltar que as amostras deste trabalho não foram submetidas a nenhum tratamento térmico, bem como não foram adicionado quaisquer concentrações de agentes endurecedores, motivo pelo qual é atribuído o baixo de valor de (T_g) das amostras deste trabalho.

3.2. Espectroscopias

3.2.1. Difração de raios-X (DRX)

Um estudo com a finalidade de determinar as possíveis fases cristalinas das nanoestruturas de CdS contidas na matriz polimérica foi realizado pela técnica de difratometria de raios-X. O objetivo foi a verificação das possíveis fases cristalinas presentes nas amostras Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6, uma vez que a amostra Am1 está isenta de CdS e para tal espera-se apenas a apresentação da fase amorfa.

Para este estudo as amostras foram submetidas às medidas na forma de lâminas devidamente polidas.

A Figura 38 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6.

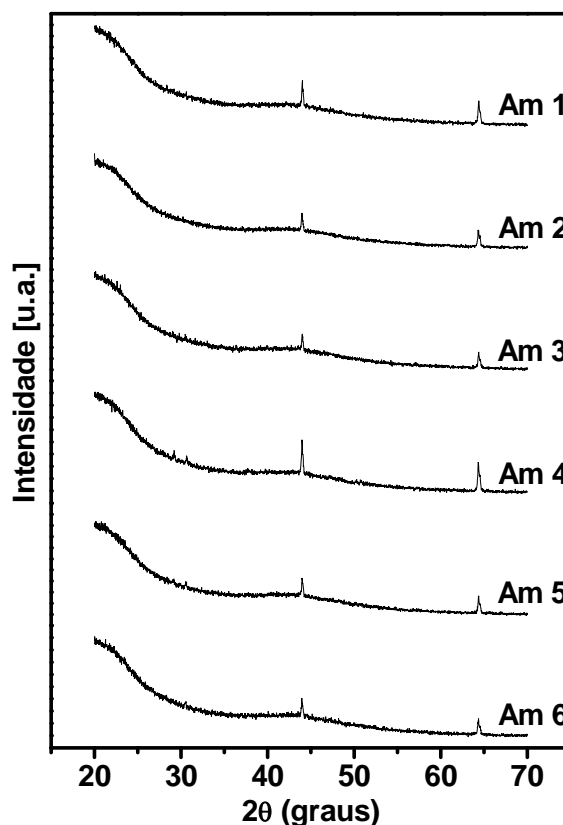


Figura 38 – Difratogramas de raios-X das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

É possível observar através da difratometria que todos os espectros apresentam duas bandas largas nas regiões $2\theta < 30^\circ$ e $38^\circ < 2\theta < 48^\circ$ evidenciando o estado amorfo da matriz polimérica. Além dessas bandas, é possível observar também, a presença de dois picos de baixa intensidade para todas as amostras, sendo o primeiro em $2\theta \approx 44^\circ$ e o outro em $2\theta \approx 64^\circ$, esses picos não foram atribuídos à estrutura cristalina do CdS, pois na difratometria da amostra Am1 (isenta de CdS) aparecem também os mesmo picos. Uma vez que a resina epóxi é totalmente amorfa e há formação de fases cristalinas na amostra isenta de CdS, essas fases podem ser atribuídas ao catalisador, uma vez que suas propriedades não foram totalmente identificadas.

Resultados reportados na literatura, por FEITOSA, A. V. ET AL⁵⁰ e NARAYANAN, K. L. ET AL⁵¹ relatam a existência tanto da fase hexagonal como da

fase cúbica da estrutura cristalina de CdS. No entanto estudos recentes mostraram também que nanoestruturas cristalinas preparadas em sistemas poliméricos podem não apresentar as suas fases cristalinas em medidas de difração de raios-X. Estes resultados sugerem que a ausência dos picos referentes à estrutura cristalina de CdS se devem à baixa concentração das mesmas na matriz polimérica.

No entanto, para verificação quanto à estrutura cristalina, uma porção do sulfeto de cádmio na forma de pó foi submetida a medidas de difração de raios-X. A Figura 39 ilustra os resultados obtidos pela difratometria. É possível observar a formação de picos indicando a cristalinidade do material. Os picos de difração foram identificados nas posições de 2θ [graus] em 25,08°, 26.60°, 28.30°, 36.86°, 43.94°, 48,06°, 52.12° correspondendo respectivamente aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (201) cristalinos do sulfeto de cádmio. De acordo com PHURUANGRAT A. ET AL⁵², a estrutura cristalina do material obtido corresponde à estrutura do tipo hexagonal.

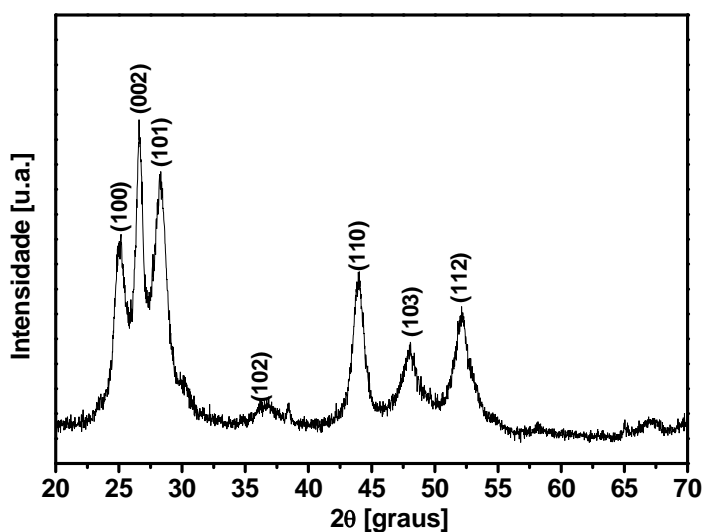


Figura 39– Difratograma de raios-X de CdS na forma de pó

3.2.2. Espectroscopia na região do IR

A técnica de FTIR foi utilizada como uma ferramenta complementar para o estudo das propriedades estruturais do sistema resina epóxi + CdS. O estudo por FTIR foi centrado na identificação das bandas de absorção na região espectral do infravermelho utilizando como referência os espectros reportados na literatura e

buscando a visualização de possíveis alterações de comportamento das bandas frente à adição e ao aumento da quantidade de CdS na resina epóxi.

De acordo com PIRES G. ET AL⁵³ e PESSANHA M.C.R. ET AL⁵⁴ que o grupo epóxi é caracterizado por possuir três bandas de absorção nas regiões de cerca 1250 cm⁻¹, de 950-860 cm⁻¹ e de 865-785 cm⁻¹ na região do infravermelho. A primeira banda situada na região próximo à 1250 cm⁻¹, está relacionada à deformação axial simétrica, na qual todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase, uma segunda banda aparece em torno de 916 cm⁻¹, que é atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração da ligação C-O e a terceira banda aparece na região em torno de 830 cm⁻¹ e está associada à deformação simétrica no plano da ligação C-O-C.

Diante dessas informações foram realizadas medidas de FTIR no modo de transmitância das amostras na forma de lâminas, as quais foram submetidas ao polimento de suas superfícies de forma a mantê-las paralelas e os valores de suas espessuras constam na Tabela 5. Os resultados são apresentados na Figura 40. O espectro obtido mostra duas regiões onde ocorreu a total absorção da radiação, a primeira situada na região com valores menores que 1670 cm⁻¹ e a segunda situada entre 2717 cm⁻¹ e 3654 cm⁻¹, regiões estas onde se encontram as principais bandas de absorção da resina epóxi, conforme discutido anteriormente. Esta total absorção é atribuída às espessuras das amostras que saturam o detector do equipamento de FTIR.

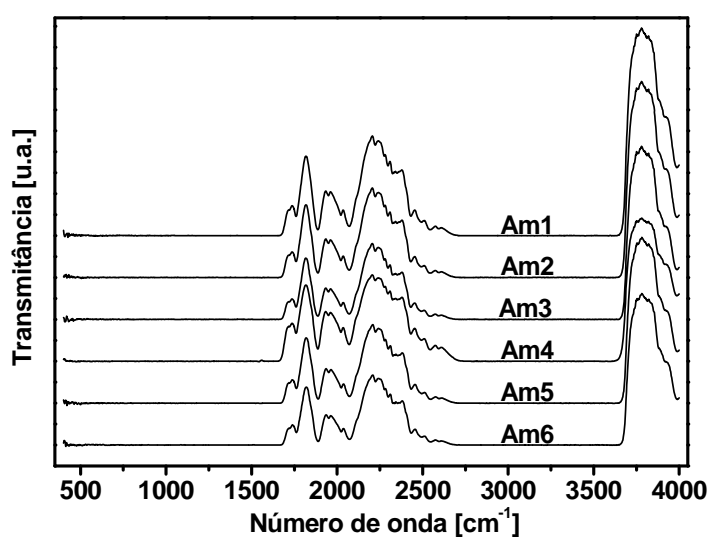


Figura 40 - Espectros de transmitância no IR das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

Uma vez que não foi possível a observação dos picos de absorção das amostras na forma de lâminas, o comportamento dos componentes C1 e C2 da resina epóxi frente à radiação infravermelha foi investigado. Os componentes, no estado líquido, foram depositados em pastilhas de KBr (Brometo de potássio) para realização das medidas de FTIR e o resultado obtido é ilustrado na Figura 41.

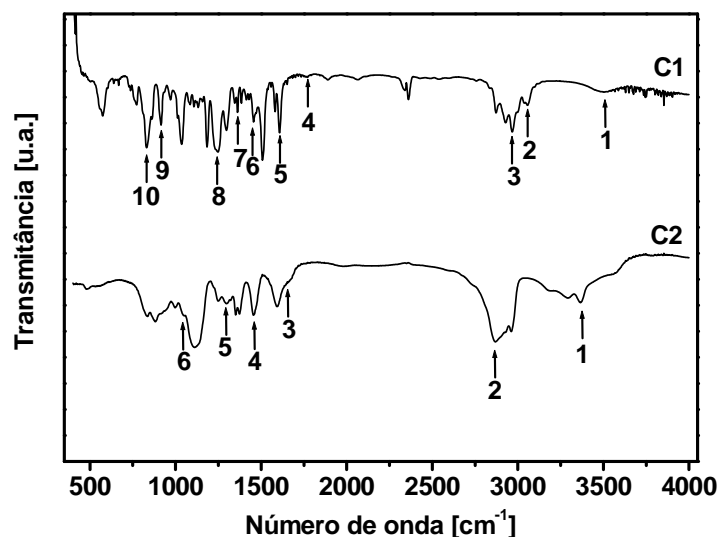


Figura 41 - Espectros de transmitância no IR dos componentes C1 e C2

A análise dos espectros permitiu uma determinação preliminar da estrutura e dos grupamentos químicos presentes nas amostras. O espectro do componente C1 apresentou pontos de absorção bem distintos facilitando de certa forma a identificação da estrutura química, os quais foram numerados e atribuídos de acordo com a descrição na Tabela 6.

De acordo com Pires et al.⁵³, a resina epóxi é caracterizada pelas bandas 1250 cm^{-1} , 916 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , regiões identificadas no espectro do componente C1 com os número 8, 9 e 10.

Uma vez que não foi possível verificar através das medidas de transmitância se o CdS influenciou as bandas de FTIR da resina epóxi, as mesmas foram submetidas à medidas no modo de reflectância. O comportamento dos espectros de reflectância no FTIR mostrado na Figura 42 também não apresenta quaisquer variações em relação à adição do CdS.

O componente C2 (Figura 41) também foi submetido a medidas de FTIR, para tentativa de identificação do mesmo. Na Tabela 7 são enumerados alguns picos identificados na espectroscopia.

Tabela 6 – Absorções do componente C1 da resina epóxi

Número	Número de onda [cm⁻¹]	Tipo de vibração
1	3508	deformação axial OH
2	3058	deformação axial C-H de aromáticos
3	2966	alifáticos CH ₂ e CH ₃ simétricos e assimétricos
4	1772	banda de combinação de aromáticos
5	1608	ligações C=C
6	1453	deformação angular no plano CH ₂ sobreposta à deformação axial no plano de C=C
7	1345	deformação angular no plano de CH ₃
8	1250	deformação axial simétrica do anel epóxi em que todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase
9	916	deformação axial assimétrica do anel na qual a ligação C-C aumenta e há uma contração das ligações C-O
10	830	deformação simétrica no plano da ligação C-O-C

Tabela 7 – Absorções do componente C2 da resina epóxi

Número	Número de onda [cm⁻¹]	Tipo de vibração
1	3346 – 3382	deformação axial OH
2	2848 – 2910	deformação axial alifático CH ₂
3	1648	de deformação angular simétrica no plano de N-H
4	1461	deformação angular no plano de CH ₂
5	1288	deformações axiais de alifáticos C-O
6	1038	deformação axial de C-N

O diferencial observado na componente C2 é a presença da deformação angular simétrica no plano de N-H (banda 3: 1648 cm^{-1}) e a deformação axial de C-N (banda 6: 10387 cm^{-1}). A partir destes resultados preliminares, foi possível considerar que o componente C2 é composto basicamente de ligações C-H alifáticas, por grupamentos amina (N-H), havendo provável presença de hidroxila (O-H), uma vez que a banda característica da mobilidade deste grupamento está sobreposto à deformação axial de N-H.

Como não foi possível verificar através das medidas de transmitância se o CdS influenciou as bandas de FTIR da resina epóxi, as mesmas foram submetidas à medidas no modo de reflectância. O comportamento dos espectros de reflectância no FTIR mostrado na Figura 42 não apresenta quaisquer variações em relação à adição do CdS.

O CdS cuja modo vibracional, de acordo com Fan e Guo⁵⁵, é observado em 303 cm^{-1} , não teve qualquer tipo de influência em relação ao comportamento das bandas de FTIR, o que pode estar em concordância com o tipo de combinação *guest-host*, entre a resina epóxi e o CdS discutido na seção 1.3.2.

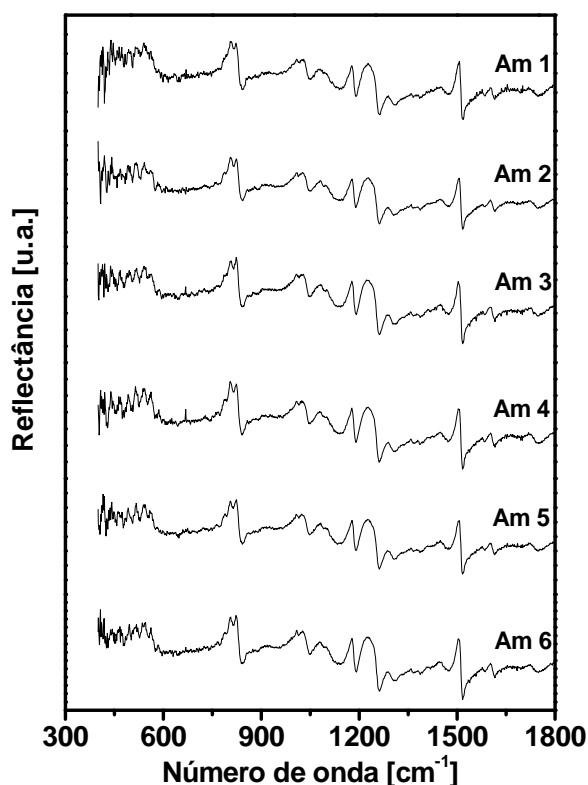


Figura 42 - Espectros de reflectância no IR das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

3.2.3. Espectroscopia Raman

A Figura 43 ilustra os espectros Raman obtidos. É possível observar através dos mesmos a formação de bandas associadas ao bisfenol-A do epóxi. As bandas situadas na região 917 cm^{-1} , foram atribuídas à deformação axial assimétrica do anel na qual a ligação C-C aumenta e há uma contração das ligações C-O, as bandas ocorridas em 835 , 1108 e 1193 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações laterais das ligações C-H. As bandas características do alongamento C-O-C do epóxi ocorreram em 1264 cm^{-1} e uma banda características das vibrações laterais C-H aparecem em 1442 cm^{-1} . Um forte estiramento dos anéis aromáticos C=C (phenyl) ocorre a 1600 cm^{-1} . Uma vibração de estiramento CH_2 ocorre a 2932 cm^{-1} , e um estiramento do anel aromático C-H ocorre a 3074 cm^{-1} . As bandas situadas nas regiões 2873 e 1297 foram atribuídas ao catalisador e associadas às deformações axiais alifáticos CH_2 e axiais de alifáticos C-O, respectivamente.

No entanto não foi possível a identificação dos picos situados nos pontos 393 , 640 , 670 , 737 , 933 e 1231 cm^{-1} .

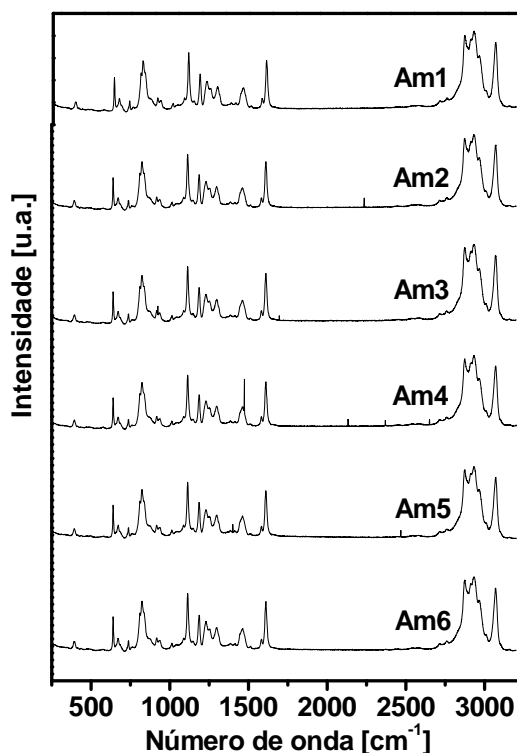


Figura 43 - Espectros de Raman das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

A Figura 44 ilustra as fotografias das superfícies das amostras obtidas a temperatura ambiente através de microscópio óptico acoplado ao equipamento de espectroscopia Raman. Uma importante observação em relação às fotografias diz respeito à uniformidade na distribuição do CdS na superfície das amostras, característica fundamental para melhor determinação de alguns parâmetros ópticos.

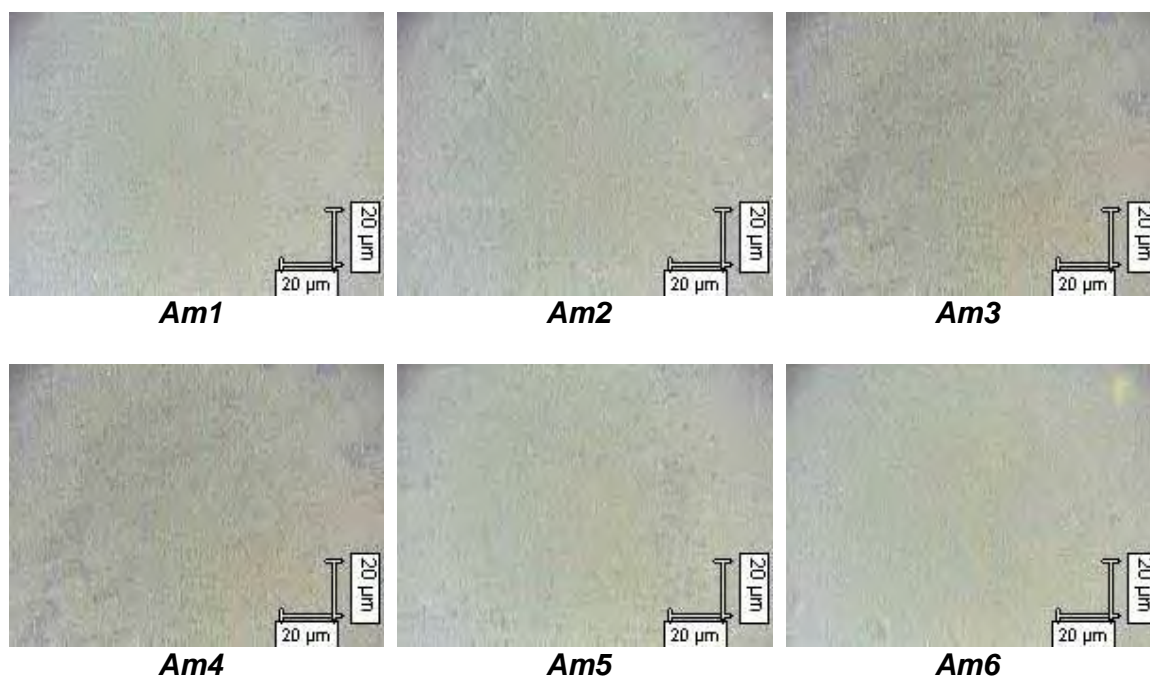


Figura 44 – Fotografias das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 obtidas a temperatura ambiente através de microscópio óptico acoplado ao equipamento de Raman

3.2.4. Espectroscopia UV-Vis

A Figura 45 mostra os espectros de transmitância óptica na região do UV-Vis entre 200 e 1000 nm, de todas as amostras de resina epóxi dopadas com estruturas cristalinas de CdS. A matriz polimérica à base de resina epóxi é altamente transparente na região visível do espectro. A Figura 45 mostra que o espectro referente à Am1 (isenta de CdS) apresenta alta transmissão nos comprimentos de onda maiores que 400 nm e o corte de absorção em valores próximos a 300 nm, característica de polímeros. Todas as amostras mostram uma borda de absorção a partir de 400 nm aumentando conforme é aumentada a concentração de CdS nas amostras.

A partir da amostra Am2, ao ser inserido o CdS, é observada uma redução na transmitância, que é proporcional ao aumento da concentração do CdS. Além disso,

na região próxima a 485 nm há uma banda de absorção pouco evidente na amostra Am2, no entanto com o aumento da concentração de CdS, nas amostras Am3, Am4, Am5 e Am6, há um aumento significativo nessa banda tornando-a mais evidente. Essa banda de absorção é atribuída às estruturas cristalinas de CdS, que apresentam variados tamanhos de cristais, justificando a largura no pico de absorção.

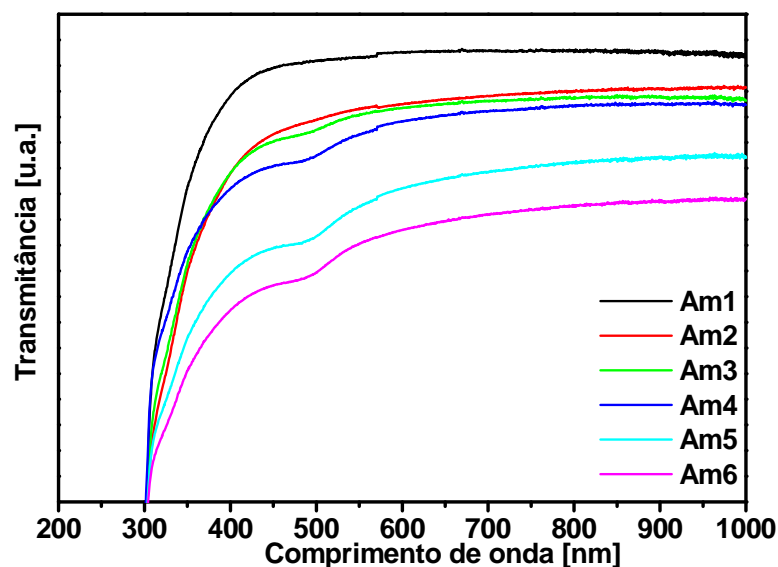


Figura 45 – Espectros de transmitância na região do UV-Vis das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

A Figura 46 mostra os espectros de reflectância de todas as amostras na região do UV-Vis. As medidas foram realizadas utilizando um arranjo experimental onde o ângulo do feixe de luz incidente em relação à normal foi muito pequeno, sendo assim, foi considerada uma incidência normal. Os espectros não apresentaram grandes variações em termos de regiões de absorção, no entanto apresentaram menor reflectância para as amostras com maior quantidade de CdS. A finalidade maior na obtenção destas medidas foi a determinação do índice de refração e do coeficiente de absorção das amostras conforme discussão apresentada no Item 2.5.7. deste trabalho.

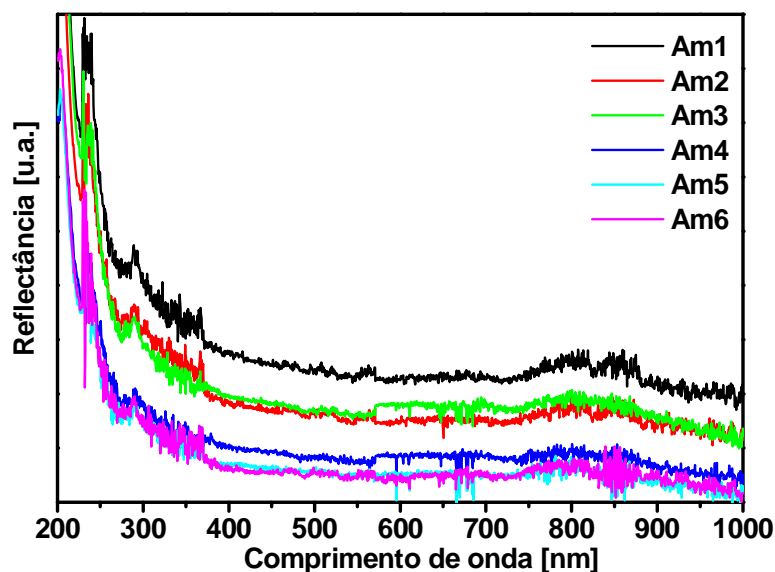


Figura 46 - Espectros de reflectância na região do UV-Vis das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

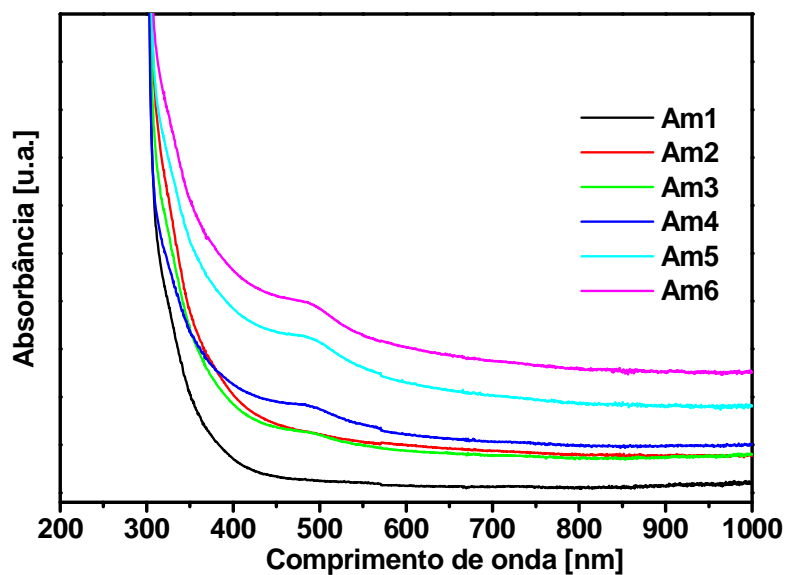


Figura 47 - Absorbância na região do UV-Vis das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

O comportamento da absorbância de todas as amostras demonstrado na Figura 47 foi obtido de acordo com a discussão realizada no item 2.5.7., segundo o modelo de Kashan. As curvas foram obtidas após realização de 07 ajustes utilizando o fator de atenuação (η). Observou-se que após a realização desta quantidade de ajuste a curva se tornou praticamente estacionária, ou seja, não se faria necessária

a realização de um número maior de ajuste, pois a variação seria mínima tendendo a um valor igual a zero.

O deslocamento da borda de absorção evidencia a presença de estruturas cristalinas de CdS no material. A presença da banda de absorção na região próxima a 485 nm evidencia que as estruturas cristalinas de CdS dispersas no material apresentam uma pequena distribuição de tamanhos.

3.2.5. Determinação do índice de refração pelo método de Brewster

A técnica de determinação do índice de refração pelo método de Brewster foi uma técnica adicional utilizada neste trabalho para verificar o comportamento do índice de refração em relação à concentração em miligramas de CdS na matriz polimérica. O estudo utilizando esta técnica foi escolhido aleatoriamente o comprimento de onda de 650 nm.

A Figura 48 ilustra o comportamento da intensidade da luz em função do comprimento de onda para todas as amostras. É possível observar através da curva um ponto de mínima intensidade, onde a tangente do ângulo correspondente a esse ponto de mínimo nos fornece o índice de refração da amostra, conforme discutido no item 2.5.6 deste trabalho.

Para a obtenção do ponto mínimo as curvas foram ajustadas utilizando uma função polinomial de 3ª ordem ($y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$), por ter sido a que melhor se ajustou aos resultados experimentais. O ajuste da curva fornece os parâmetros (A), (B), (C) e (D). Aplicando-se a primeira derivada da função e igualando o resultado à zero, é possível a determinação do ponto mínimo relacionado com o valor do ângulo de Brewster (θ_B) e posteriormente o índice de refração da amostra.

A Tabela 8 ilustra os resultados dos parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas experimentais para todas as amostras. É possível observar um pequeno aumento a partir da amostra Am1, nos valores dos ângulos de Brewster e do índice de refração obtidos.

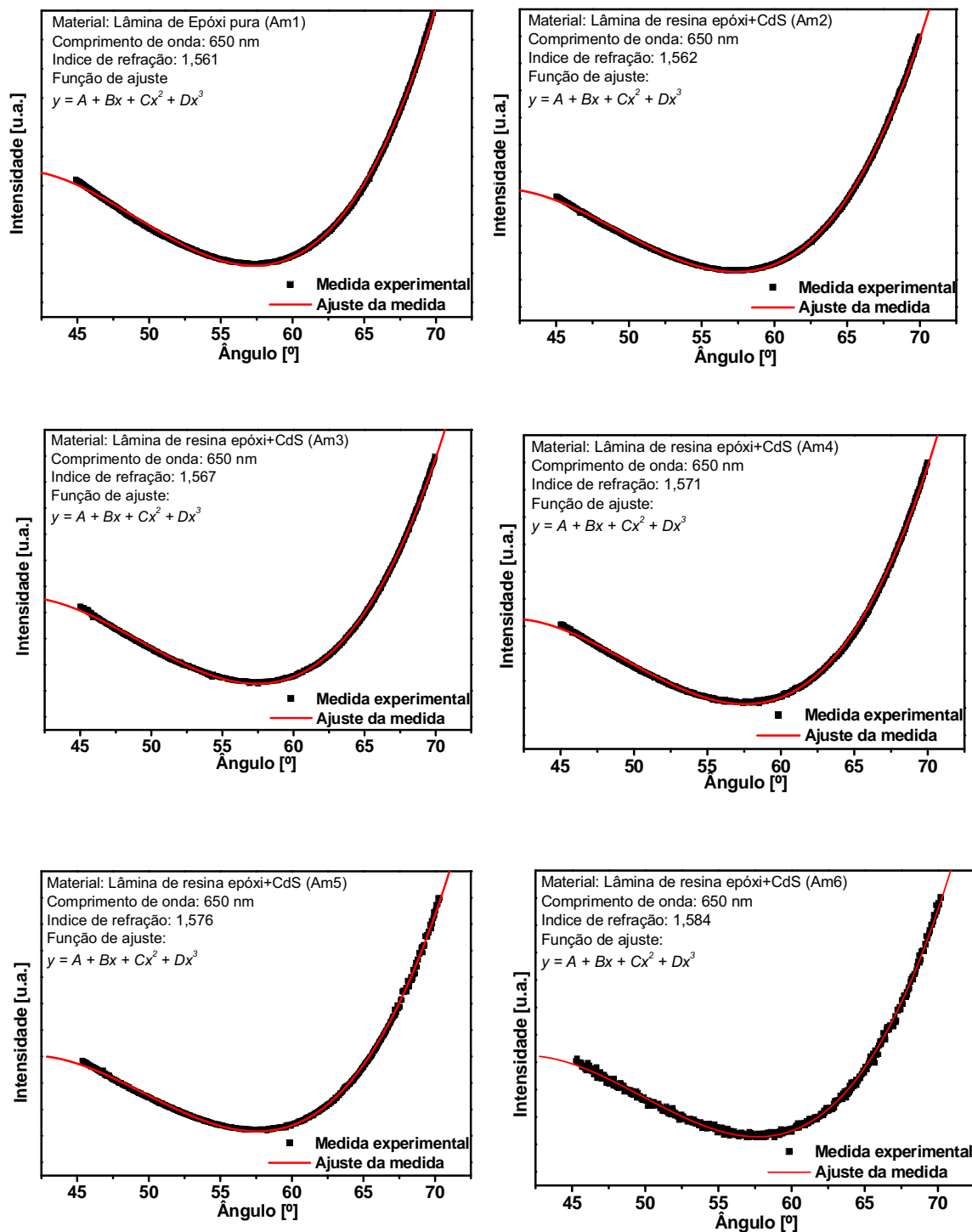


Figura 48 – Curvas características para determinação dos índices de refração pelo método de Brewster

Tabela 8 – Tabela dos parâmetros obtidos através do ajuste das curvas, ângulo de Brewster e índice de refração obtido.

Amostras	Parâmetro				Ângulo de Brewster	Índice de refração
	A	B	C	D		
Am1	-15,76495	1,04031	-0,02179	1,47868E-4	57,347 ± 0,001	1,561 ± 0,001
Am2	-15,82576	1,03777	-0,02164	1,46366E-4	57,369 ± 0,001	1,562 ± 0,001
Am3	-15,47629	1,02332	-0,02145	1,45553E-4	57,462 ± 0,001	1,567 ± 0,001
Am4	-17,11018	1,11078	-0,02300	1,54659E-4	57,527 ± 0,001	1,571 ± 0,001
Am5	-16,43206	1,06210	-0,02192	1,46991E-4	57,606 ± 0,001	1,576 ± 0,001
Am6	-17,00038	1,09734	-0,02261	1,51349E-4	57,728 ± 0,001	1,584 ± 0,001

A Figura 49 ilustra o comportamento do índice de refração obtido pelo ajuste das curvas em função da concentração em miligramas de CdS por amostra. Como é possível observar há uma dependência praticamente linear do índice de refração em relação à concentração de CdS. Os resultados experimentais foram ajustados pela função linear $(n = 1,560 + 2,24 \cdot 10^{-3} X)$, onde o primeiro termo refere-se ao índice de refração da matriz polimérica. Este valor obtido está próximo ao índice de refração da matriz polimérica reportado na literatura para o comprimento de onda de 632,8 nm o qual é igual a 1,55. O segundo termo refere-se à contribuição da adição da estrutura cristalina de CdS inserida na matriz polimérica. De acordo com a literatura⁵⁶, o índice de refração do CdS é 2,4, com isso é esperado um aumento no índice de refração da amostra à medida que se aumentasse a concentração de CdS na matriz polimérica. No entanto, deve ser considerado que essa função somente será válida para amostras com concentrações relativamente baixas (da ordem de poucos miligramas).

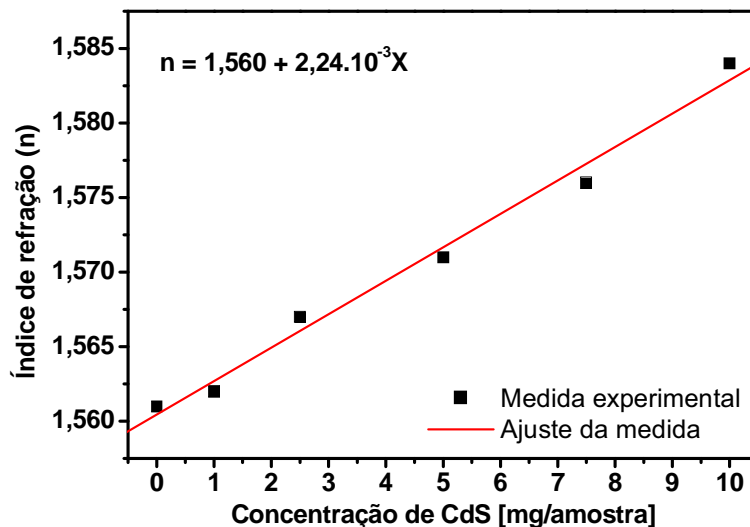


Figura 49 – Gráfico do comportamento do índice de refração das amostras em função da concentração de CdS em miligramas por amostra

3.2.6. Determinação da dispersão do índice de refração através da espectroscopia de transmitância e reflectância

A discussão em relação ao método proposto por Kashan apresentada no item 2.5.7. deste trabalho permitiu a determinação da dispersão do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) de todas as amostras combinando os resultados obtidos através das medidas de reflectância (Figura 45) e de transmitância (Figura 46) na região espectral do UV-Vis.

A dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda é mostrada através da Figura 50, onde para a amostra Am1 (isenta de CdS) o índice de refração na região próximo ao comprimento de onda de 632,8 nm é de aproximadamente 1.50. Este valor está um pouco abaixo de 1.55, que é o valor encontrado na literatura. Observa-se ainda um aumento no índice de refração para menores comprimentos de onda.

Em relação à concentração de estruturas cristalinas de CdS, verificou-se que o aumento da concentração do dopante gerou um aumento do índice de refração, como se esperava, uma vez que a estrutura cristalina tem índice de refração aproximadamente igual a 2.4⁵⁶.

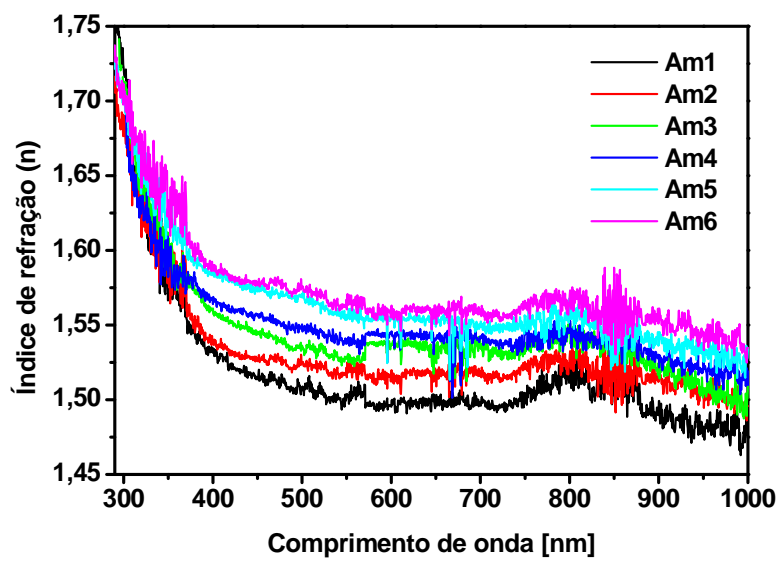


Figura 50 – Dispersão do índice de refração(n) das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 em função do comprimento de onda

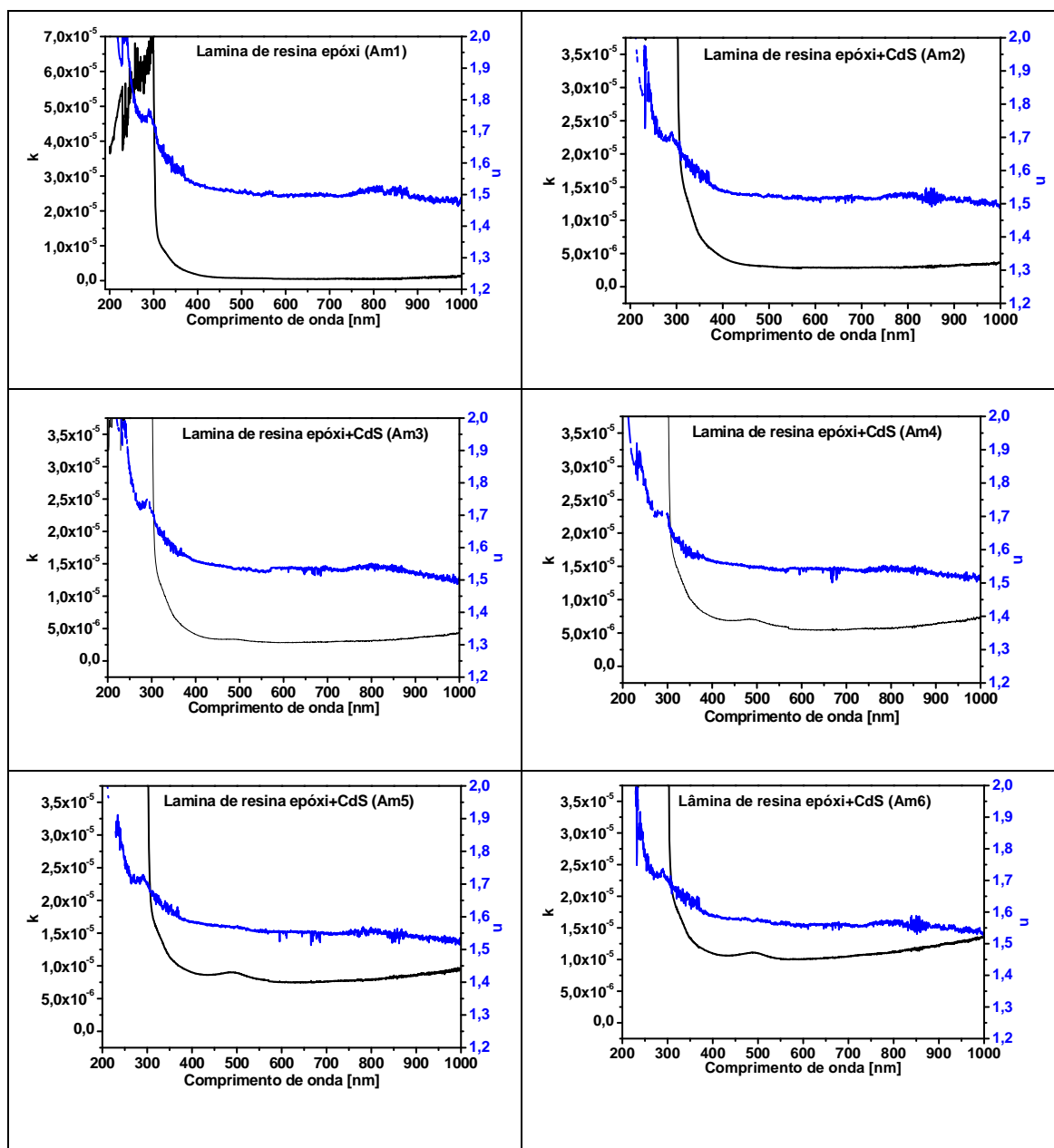


Figura 51 – Comportamento do coeficiente de extinção (k) e do índice de refração (n) em função do comprimento de onda para as amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

À medida que se aumenta a concentração de dopante é esperado um aumento no índice de refração do sistema. Os valores dos índices de refração obtidos através deste método são listados na Tabela 9 para os comprimentos de onda de 400 a 700 nm com variação de 50 em 50 nm.

Tabela 9 – Resumo dos valores para os índices de refração das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 em função do comprimento de onda

	Comprimento de onda [nm]						
	400	450	500	550	600	650	700
Am1	1,532±0,005	1,516±0,005	1,506±0,005	1,501±0,005	1,499±0,005	1,498±0,005	1,497±0,005
Am2	1,541±0,005	1,528±0,005	1,521±0,005	1,518±0,005	1,517±0,005	1,517±0,005	1,517±0,005
Am3	1,561±0,005	1,543±0,005	1,535±0,005	1,532±0,005	1,533±0,005	1,533±0,005	1,533±0,005
Am4	1,567±0,005	1,554±0,005	1,547±0,005	1,542±0,005	1,541±0,005	1,540±0,005	1,539±0,005
Am5	1,585±0,005	1,574±0,005	1,566±0,005	1,559±0,005	1,554±0,005	1,550±0,005	1,549±0,005
Am6	1,589±0,005	1,579±0,005	1,571±0,005	1,565±0,005	1,561±0,005	1,558±0,005	1,558±0,005

Na Figura 52 são graficados os valores dos índices de refração constantes na Tabela 9 em função do comprimento de onda.

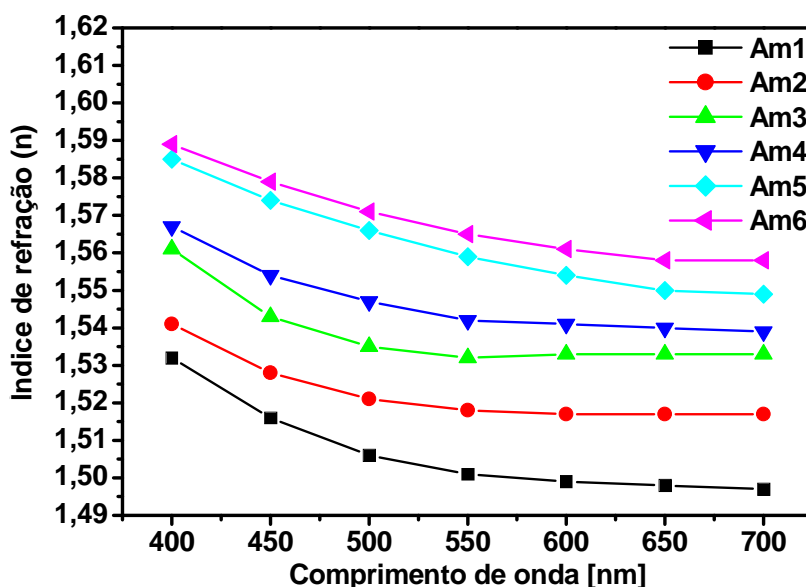


Figura 52 - Comportamento do índice de refração(n) das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 em função do comprimento de onda

Conforme discutido anteriormente, para menores comprimentos de onda são esperados maiores valores de índice de refração. A Figura 53 mostra os valores para os índices de refração em função da concentração de CdS em mg/amostra. Note-se que maiores valores de índice de refração vão em direção aos menores comprimentos de onda e às maiores concentrações de CdS.

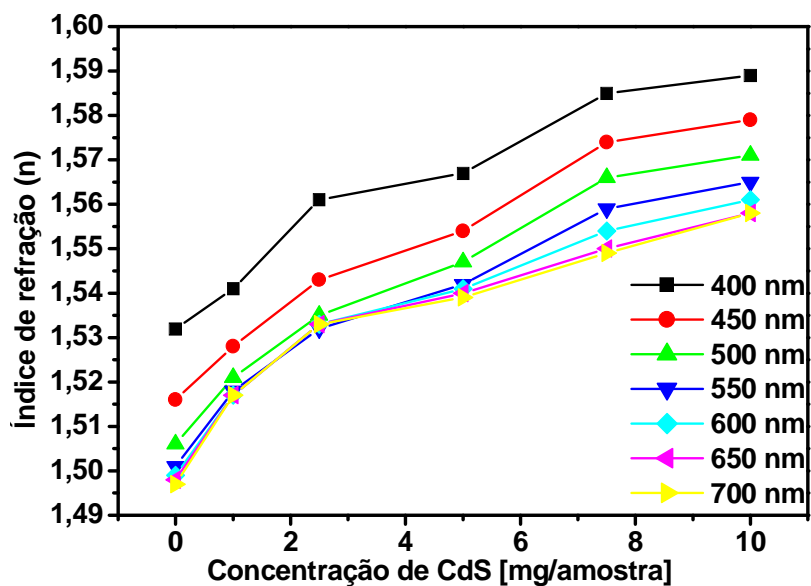


Figura 53 - Comportamento do índice de refração das amostras em função da concentração de CdS em miligramas por amostra para diferentes comprimentos de onda

O coeficiente de extinção (k) está relacionado com o coeficiente de absorção (α) através da equação $\alpha = 4\pi k / \lambda$, cuja discussão foi apresentada na seção 2.5.7.

A Figura 54 mostra o comportamento do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda. Como era esperado, as amostras com maior concentração de CdS apresentam maior coeficiente de extinção, isto é devido ao fato de que as amostras com maior concentração de CdS, são mais absorventes (menos transparentes) na região do UV-Vis. É também observado uma banda de na região próxima a 485 nm, este aumento no coeficiente de extinção é atribuído à absorção pelo CdS.

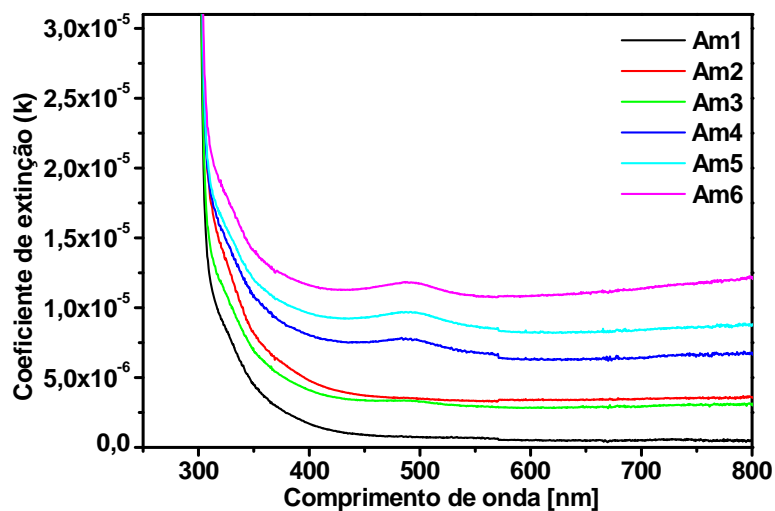


Figura 54 – Comportamento do coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda das amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6

Com a finalidade de comparação, foram graficados os valores dos índices de refração (n) obtidos através dos métodos propostos por *Khashan* e por *Brewster* em função da concentração de CdS por amostra, para o comprimento de onda de 650 nm. A Figura 55 mostra os resultados obtidos. É possível observar que para ambas as curvas o índice de refração (n) aumenta com o aumento da concentração de CdS, no entanto, os resultados obtidos pelos dois métodos apresentam uma discrepância entre si da ordem de aproximadamente 0,05, sendo maiores os resultados obtidos pelo método de Brewster. Essa discrepância pode ser atribuída à baixa qualidade demonstrada pelas medidas de reflectância no Uv-Vis, pois apresentaram muito ruído em todas as medidas realizadas.

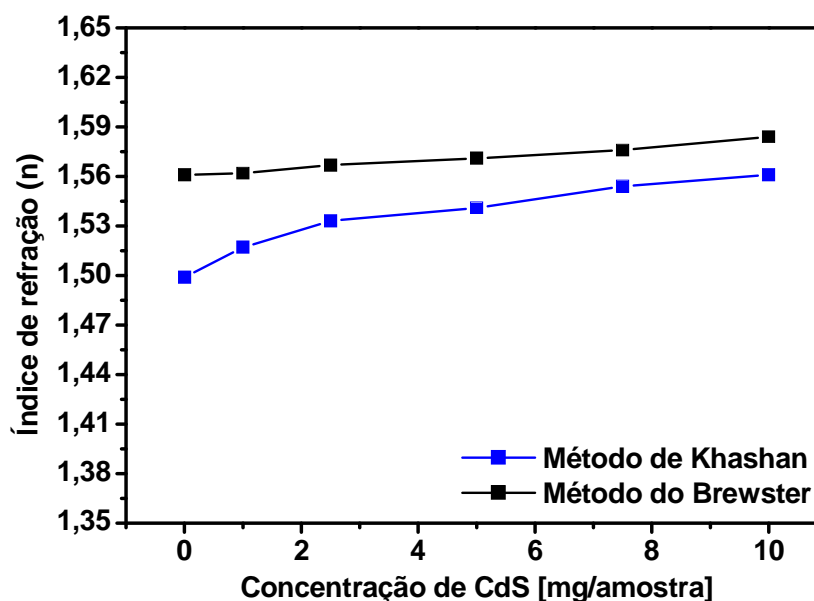


Figura 55 – Comparação do comportamento do índice de refração obtidos pelos métodos de Khashan e Brewster, em função da concentração de CdS em miligramas por amostra, para comprimento de onda 650 nm

Determinação do tamanho dos nanocristais de CdS

Nos espectros na região do UV-Vis para todas as amostras dopadas com CdS são observadas bandas de absorção centradas em 485 nm. A largura e a intensidade dos picos mudam conforme aumenta a quantidade de CdS, isto sugere que na matriz polimérica foi incorporado uma distribuição de tamanhos dos nanocristais semicondutores de CdS. Assumindo que o semicondutor CdS “bulk” possui valor do *band gap* ($E_g=2,4$ eV) que corresponde a aproximadamente 517 nm e a posição do pico ser abaixo desse valor, sugere que os nanocristais semicondutores de CdS sofrem efeito de confinamento quântico na matriz polimérica a base de resina epóxi. Utilizando o modelo de confinamento quântico de massa efetiva é possível estimar o valor do raio médio dos nanocristais dispersos na matriz polimérica. De acordo com a equação (12):

$$\Delta E = E_g + \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2\mu \cdot R^2} - \frac{1,8 \cdot e^2}{\epsilon \cdot R}$$

E utilizando os parâmetros do CdS $E_g = 2,4$ eV ; $m_e^* = 0,2m_0$; $m_b^* = 0,2m_0$ e $\epsilon = 8,9$, a avaliação para a banda de absorção do CdS próxima a 485 nm fornece um valor médio do raio dos nanocristais de CdS de aproximadamente 3,86 nm. Este resultado é próximo do raio de Bohr do CdS (3nm), justificando a utilização deste

modelo. É necessário assinalar que um cálculo correto com maior precisão pode ser feito utilizando o modelo empírico k.p aproximando a rede hexagonal do CdS à uma rede cúbica²¹.

3.2.7. Birrefringência fotoinduzida

3.2.7.1. Resultados iniciais

Esta parte do trabalho foi organizada de maneira a demonstrar a birrefringência fotoinduzida apresentada pelas amostras de resina epóxi puras e dopadas com estruturas nanocristalinas de CdS. O estudo foi realizado variando-se a concentração de CdS em diferentes amostras e a intensidade do feixe de luz de excitação. As curvas experimentais obtidas foram ajustadas através dos modelos com uma exponencial (Modelo de Debye)⁴² e com duas exponenciais (Modelo bi-exponencial)⁴⁵.

A Figura 56 ilustra as curvas de formação e de relaxação da birrefringência fotoinduzida para as amostras Am1, Am2, Am3, Am4, Am5 e Am6 em função do tempo. Quando o LASER de excitação (com potência fixada em 8 mW) é ligado, a birrefringência tende a aumentar até atingir um valor de saturação e desligando o LASER de excitação a birrefringência tende a atingir um valor mínimo.

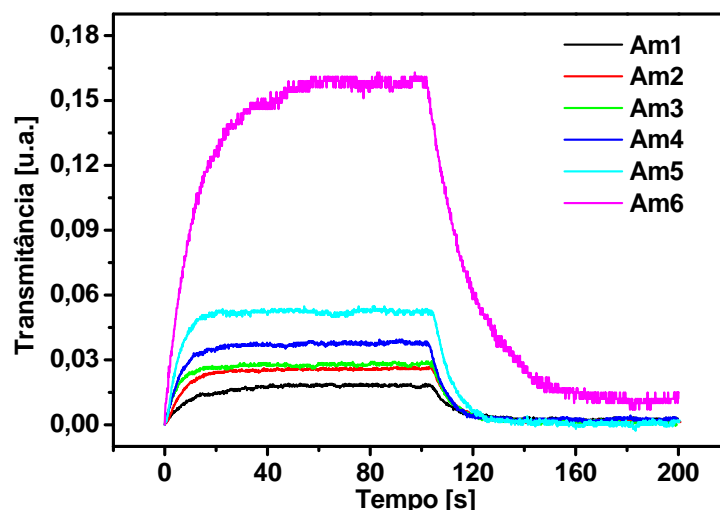


Figura 56 - Sinal da birrefringência para diferentes amostras com potência do feixe de excitação de 8 mW

A amostra Am1 (resina epóxi pura) já apresenta sinal de birrefringência com potência de 8 mW/cm² indicando que a estrutura do polímero (ou parte dela) sofre

orientação, criando um momento dipolar pela potencia do laser de excitação. Possivelmente com maior potencia do laser podemos ter uma maior intensidade do sinal de birrefringência. Este resultado é importante, pois leva a ter uma matriz polimérica transparente que já apresenta este efeito. O fato de se observar maior sinal de birrefringência conforme aumenta a quantidade do semiconductor CdS incorporado na resina epóxi indica que, as estruturas semiconductoras modificam o ambiente estrutural da resina epóxi produzindo mais centros de momentos dipolares. Quando o sistema formado é do tipo *guest-host*, a maior quantidade do CdS passa a ocupar e, possivelmente, distorcer os interstícios das cadeias poliméricas. Neste caso, é produzido um ambiente de interação entres estas e a superfície do semiconductor, elevando o momento dipolar quando na interação a um maior nível. À amostra Am6 corresponde um a sinal maior comparado às outras amostras, onde além do sinal de birrefringência ser maior após a excitação pode-se observar que o sinal de birrefringência não decai totalmente, permanecendo um sinal residual. Isto indica que o campo de excitação do Laser produziu estruturas orientadas que são permanentes, ou seja, ocorre o efeito de foto-orientação.

A Figura 57, mostra respectivamente, as curvas de formação da birrefringência fotoinduzida ajustadas através dos modelos com uma exponencial e com duas exponenciais. A Figura 58 mostra respectivamente, as curvas de relaxação da birrefringência fotoinduzida ajustadas através dos modelos com uma exponencial e com duas exponenciais. Através das figuras é possível observar que ambos os modelos ajustaram muito bem as curvas.

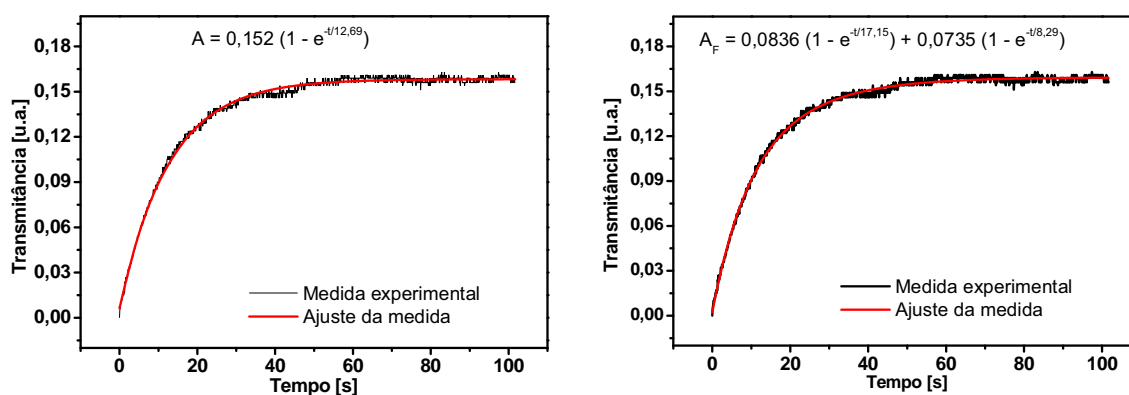


Figura 57 - Sinal de formação da birrefringência ajustado pelo modelo (a) com uma exponencial; (b) com duas exponenciais

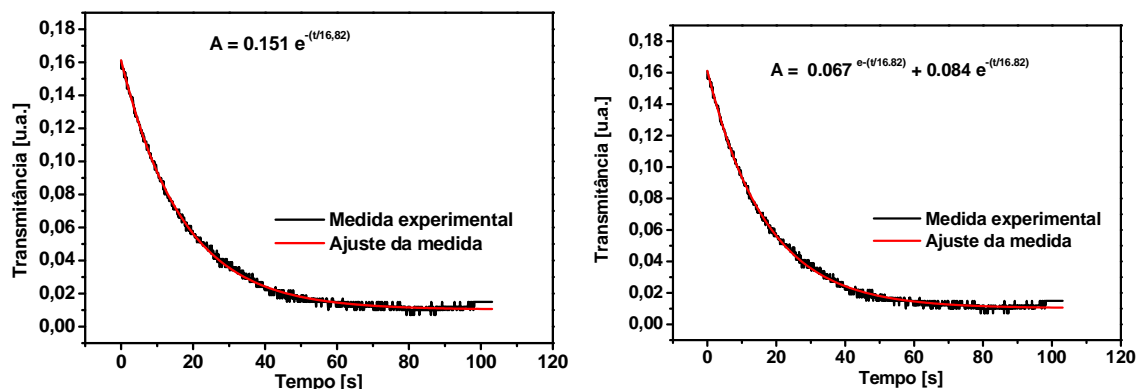


Figura 58 - Sinal de relaxação da birrefringência ajustado pelo modelo (a) com uma exponencial; (b) com duas exponenciais

No processo de formação da birrefringência fotoinduzida haveria dois mecanismos, o primeiro já assinalado devido às moléculas da matriz polimérica e o segundo devido à interação superficial do semiconductor com a matriz polimérica.

Os tempos de formação da birrefringência fotoinduzida obtidos pelos ajustes utilizando o modelo com uma exponencial (Modelo de Debye) são mostrados na Figura 59. Os tempos de relaxação obtidos pelos ajustes utilizando o modelo com uma exponencial (Modelo Debye) são mostrados na Figura 60. Os tempos de formação da birrefringência fotoinduzida obtidos pelos ajustes utilizando o modelo com duas exponenciais (Modelo Bi-exponencial) são mostrados na Figura 61. Os tempos de formação da birrefringência fotoinduzida obtidos pelos ajustes utilizando o modelo com duas exponenciais (Modelo Bi-exponencial) são mostrados na Figura 62. Para interpretar estes resultados é necessário levar em consideração que a matriz polimérica à base de resina epóxi já apresenta a birrefringência fotoinduzida e o aumento da concentração de CdS aumenta a intensidade da mesma. Isto sugere duas hipóteses:

1. na primeira supõem-se que as estruturas cristalinas semicondutoras de CdS não apresentam birrefringência fotoinduzida, isto levaria a interpretar que o aumento do sinal da birrefringência se deve ao aumento da polarizabilidade das moléculas da cadeia polimérica pela adição das estruturas de CdS, portanto neste caso existiria apenas um único de tempo de formação e de relaxação, sugerindo que o modelo que melhor

interpretaria os resultados seria o modelo com uma exponencial (modelo de Debye);

- na segunda considera-se que além das moléculas da matriz polimérica, os estados superficiais das estruturas cristalinas semicondutores de CdS interagem com as moléculas da cadeia polimérica na forma *guest-host*. Quando da passagem do LASER de excitação estes podem formar momentos dipolares produzindo a birrefringência. Neste teríamos dois mecanismos, o primeiro já assinalado devido às moléculas da matriz polimérica e o segundo da interação superficial do semiconductor com a matriz polimérica. Estes mecanismos sugerem que o modelo para melhor interpretação destes resultados seria o modelo com duas exponenciais (modelo bi-exponencial), fornecendo dois tempos, de rápida e lenta formação e/ou relaxação.

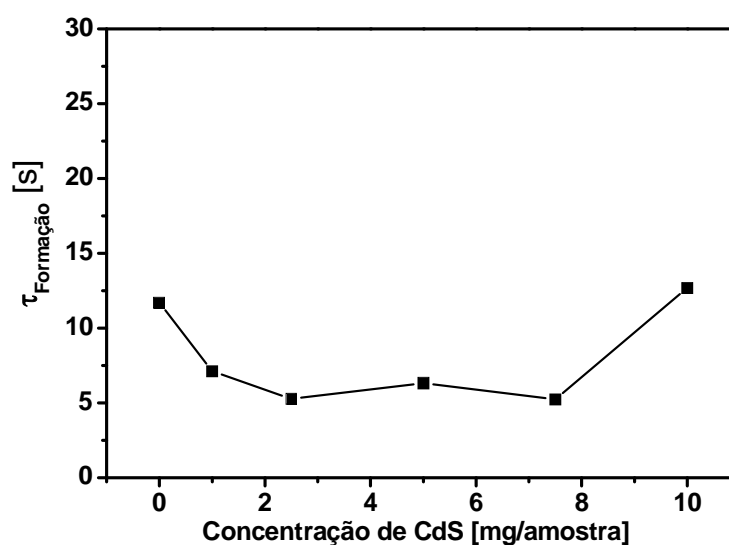


Figura 59 – Gráfico dos tempos de formação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra, obtida pelo ajuste utilizando o modelo com uma exponencial (Debye)

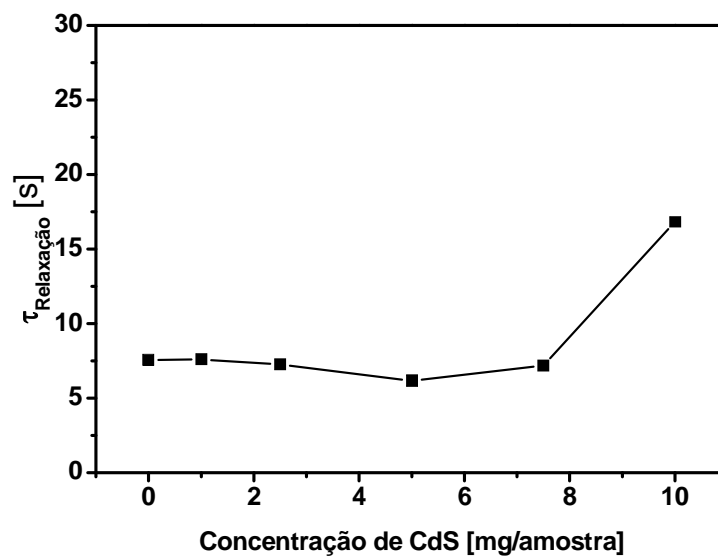


Figura 60 - Gráfico dos tempos de relaxação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra, obtida pelo ajuste utilizando o modelo com uma exponencial (Debye)

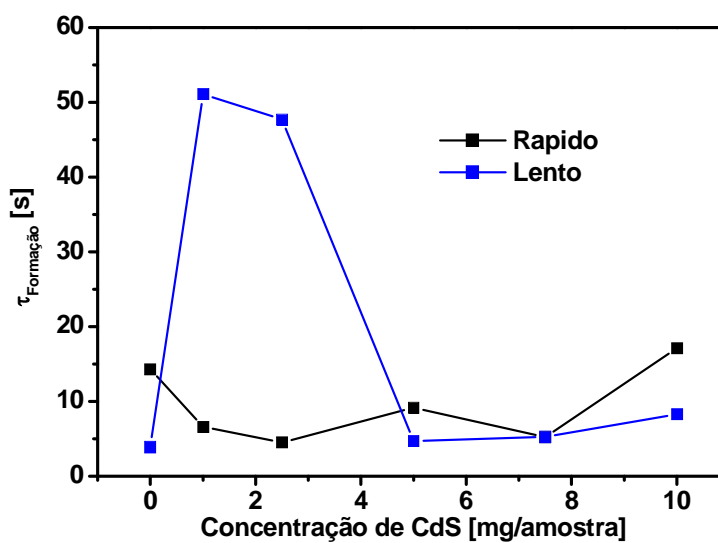


Figura 61 - Gráfico dos tempos de formação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra obtida pelo ajuste utilizando o modelo com duas exponenciais (Modelo Bi-exponencial)

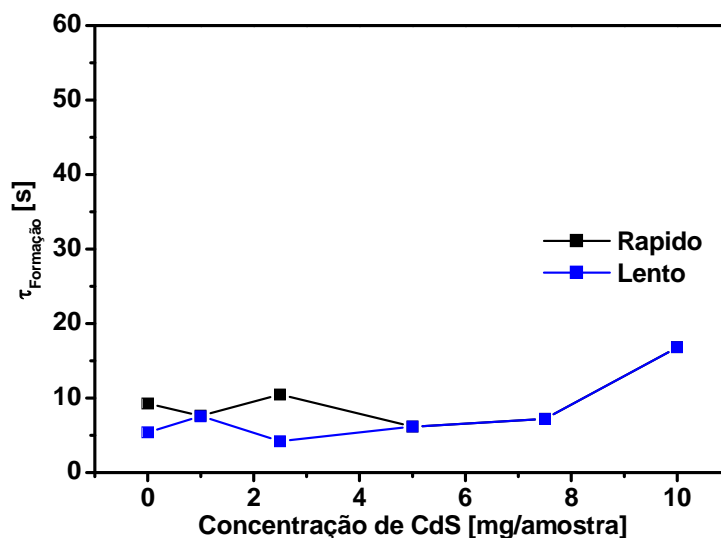


Figura 62 - Gráfico dos tempos de relaxação da birrefringência em função da concentração de CdS por amostra obtida pelo ajuste utilizando o modelo com duas exponenciais (Modelo Bi-exponencial)

3.2.7.2. Resultados da birrefringência dependentes da concentração de CdS

A Figura 63 mostra a curva dos valores da birrefringência em função da concentração de CdS. Para obtenção dos valores, os valores normalizados das intensidades de formação e de relaxação da birrefringência são ajustados pelos modelos de Debye e bi-exponencial separadamente. A intensidade I máxima é obtida através do ponto de saturação e logo, a birrefringência fotoinduzida máxima (Δn_m) é calculada através da equação (21):

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \text{sen}^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}}$$

Os valores da birrefringência fotoinduzida máxima (Δn_m) obtida através dos ajustes utilizando o modelo de Debye e o modelo bi-exponencial em função da concentração de estruturas cristalinas semicondutoras de CdS na matriz polimérica são mostrados na Figura 63-a e Figura 63-b, respectivamente. Os valores obtidos foram ajustados em ambos os casos, utilizando uma função exponencial na forma: $\left(\Delta n = A + B.e^{\frac{x}{C}} \right)$, onde o primeiro termo refere-se à birrefringência fotoinduzida máxima (Δn_m) da matriz e o segundo termo refere-se à contribuição das estruturas

crystalinas semicondutoras de CdS. Foi possível observar que os parâmetros obtidos pelos ajustes dos valores da birrefringência fotoinduzida máxima utilizando a função exponencial são $A = 4,28 \times 10^{-5}$, $B = 1,32 \times 10^{-6}$ e $C = 2,52$, tanto para o modelo de Debye quanto para o modelo bi-exponencial, ou seja, os pontos praticamente se sobrepõem.

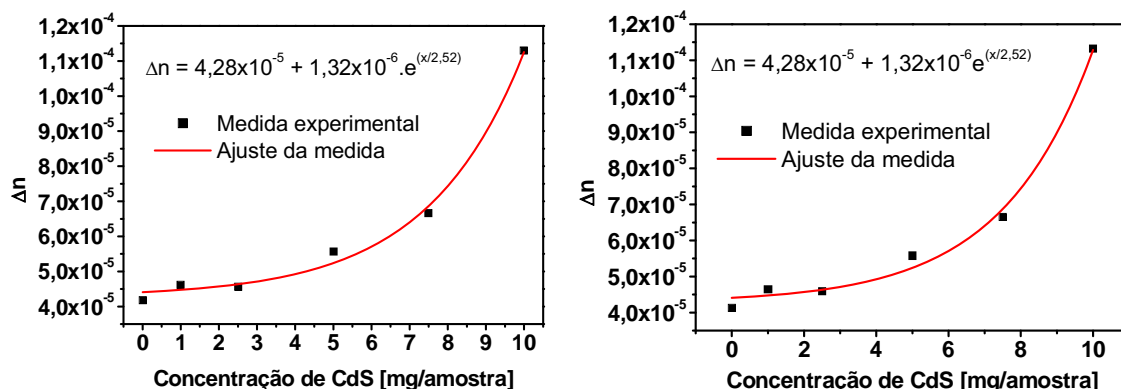


Figura 63 – (a) Modelo de Debye, (b) Modelo bi-exponencial

3.2.7.3. Resultados dependentes da intensidade

Para verificar se existe alguma dependência da birrefringência fotoinduzida com a intensidade do feixe do LASER de excitação, medidas da birrefringência em função do tempo para intensidades entre 2 e 21 mW/cm² foram realizadas para a amostra Am6.

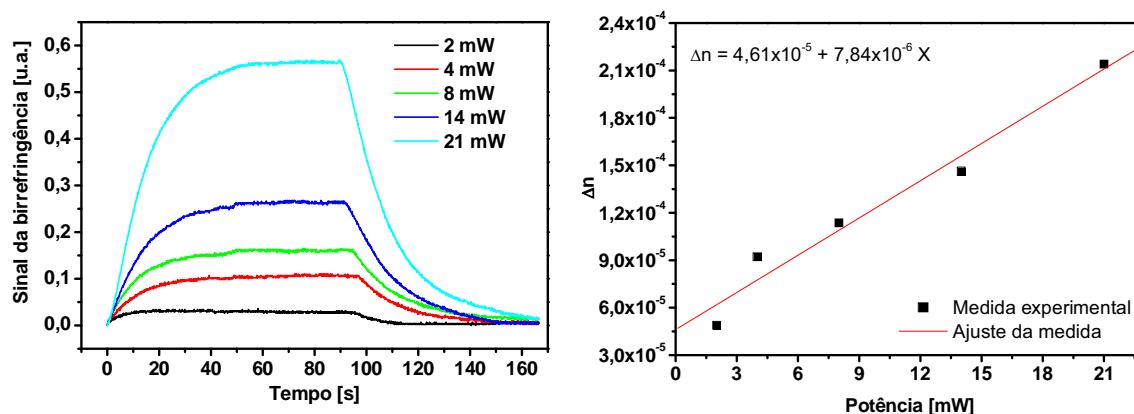


Figura 64 – (a) Intensidade do sinal detectado para a amostra Am6 para diferentes potências do feixe do LASER de excitação, (b) Comportamento da birrefringência em função da potência do LASER para a amostra Am6

A Figura 64-a ilustra os sinais normalizados das curvas de birrefringência. É possível observar uma proporcionalidade entre a intensidade do feixe de luz de excitação e o sinal de resposta da birrefringência da amostra. Este resultado é importante, pois, pode estabelecer na relaxação um maior valor de polarização residual, sugerindo possível aplicabilidade em dispositivos de armazenamento óptico. A Figura 64-b ilustra o comportamento da birrefringência fotoinduzida em função da potência do LASER para a amostra Am6.

Capítulo IV

Neste capítulo são apresentadas as discussões finais acerca do trabalho realizados. São feitos comentários gerais sobre os processos de obtenção e realização de medidas das amostras, conclusões sobre os resultados obtidos e ao final propostas para trabalhos futuros.

4.1. Comentários gerais

Sintetizamos o sistema matriz polimérica à base de resina epóxi transparente dopado com estruturas cristalinas semicondutoras de CdS. Na morfologia das amostras na forma de lâminas, foi possível observar alto grau de transparência na resina pura e aparentemente alto grau de uniformidade na distribuição do das estruturas cristalinas de CdS na matriz polimérica. O sistema produzido apresentou baixo custo e facilidade de produção e manuseio. Baseando nas medidas de térmicas e nas espectroscopias Raman e na região do infra-vermelho as estruturas cristalinas semicondutoras de CdS não influenciaram nas propriedades da matriz polimérica o que não ocorreu nas espectroscopias da região do UV-VIS e medidas de birrefringência fotoinduzida.

4.2. Conclusão

4.2.1. Medidas térmicas

O sistema epóxi apresentou baixa temperatura de transição vítrea (T_g) em aproximadamente 58 °C apresentando relaxação estrutural e não sofrendo alteração significativa nesse valor com a introdução dos nanocristais de CdS. Esse baixo valor de T_g pode ser devido à ausência de tratamento térmico e/ou de agentes endurecedores.

4.2.2. Medidas de DRX

Os nanocristais de CdS foram avaliados como tendo estrutura hexagonal do tipo wurtzita, comprovada pela difração de raios-X do material na forma de pó. A matriz polimérica apresentou dois picos de cristalização, estes picos foram interpretados como sendo referentes a algum componente do catalisador, visto que a matriz polimérica possui estrutura amorfa. A matriz polimérica dopada com estruturas cristalinas semicondutoras de CdS não apresentou as fases cristalinas do dopante, o que foi atribuído à baixa concentração do mesmo.

4.2.3. Espectroscopia no IR

As medidas de espectroscopia no infravermelho obtidas das amostras (resina e catalisador) antes do processo de polimerização comprovaram que o material utilizado trata-se do polímero resina epóxi à base de Bisfenol-A. Ressaltando que a introdução do CdS na matriz polimérica não interferiu nas bandas de absorção da mesma, sugerindo um sistema do tipo *guest-host*.

4.2.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman não apresentaram picos esperados em relação ao CdS pois os mesmos encontram-se fora da região medida. Alguns picos apresentados nas medidas conferem com aqueles reportados na literatura para a resina epóxi à base de Bisfenol-A. Semelhante às medidas de FTIR, em todas as amostras não se observou mudanças nas bandas de absorção dos modos vibracionais Raman.

4.2.5. Espectroscopia UV-Vis

Foi observado pela espectroscopia UV-Vis que a faixa de transmissão da matriz polimérica começa em aproximadamente 400 nm, a qual é útil para dopar com semicondutores de banda proibida acima desse valor. As medidas mostraram a formação de bandas de absorção devido ao CdS em aproximadamente 485 nm. Utilizando o modelo de confinamento quântico foi estimado, por meio das espectroscopias de transmitância na região do UV-Vis, um valor médio das

estruturas cristalinas semicondutoras de CdS de aproximadamente 3,86 nm, sugerindo que as mesmas são nanoestruturas .

4.2.6. Determinação dos índices de refração

Os índices de refração foram avaliados utilizando dois métodos. O primeiro foi através dos espectros de transmitância e reflectância na região do UV-VIS, através do qual foi possível verificar a dispersão dos índices de refração em toda a região do UV-Vis. Os valores obtidos por este método encontraram-se dentro da faixa esperada para o polímero epóxi e aumentou conforme houve aumento da concentração de CdS. O segundo avaliou o índice de refração pelo método de Brewster no comprimento de onda de 650 nm, que permitiu comparar nesse comprimento de onda, com os valores obtidos pelo primeiro método. Foi observada uma discrepância entre os dois métodos de aproximadamente 0,05, estando o método de Brewster mais próximo dos valores reportados na literatura. Estes resultados indicam os métodos correlacionam e são válidos para determinação da dispersão.

4.2.7. Birrefringência fotoinduzida

As medidas de birrefringência fotoinduzida indicam que a matriz polimérica a base de resina epóxi apresenta este efeito. Com a incorporação de maior quantidade de estruturas cristalinas semicondutoras de CdS o sinal da birrefringência aumenta. Os resultados podem ser interpretados no sentido de que temos dois mecanismos de resposta birrefringente, um devido às moléculas da matriz polimérica e outro pela interação da superfície da estrutura cristalina semicondutoras de CdS e da matriz polimérica. Os tempos de relaxação podem ser assinalados melhor com o modelo bi-exponencial.

4.3. Sugestões para trabalhos futuros

- 1) Síntese com controle de tamanho de partículas de CdS e outros semicondutores;
- 2) Produção de resina epóxi com alto grau de pureza;

- 3) Estudo das propriedades do sistema resina epóxi+CdS com controle de agentes endurecedores;
- 4) Realização e estudos de medidas de birrefringência em função da temperatura e com absorção de dois fótons;
- 5) Realização e estudos de medidas de efeito eletro-óptico;
- 6) Realização e estudos de efeitos de fotoluminescência.

Apêndice

A. Relação entre a birrefringência e a intensidade do feixe luminoso

Para interpretar a birrefringência em função da intensidade do feixe luminoso, será considerado apenas o campo elétrico da radiação luminosa que atravessa a amostra birrefringente e o analisador. O meio é considerado birrefringente quando apresenta dois eixos ópticos cujos índices de refração distintos são perpendiculares entre si. A relação entre os eixos ópticos da amostra e o campo elétrico da radiação luminosa é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y \quad 1$$

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t - k_x L)} \hat{i} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t - k_y L)} \hat{j} \quad 2$$

(k) pode ser escrito como:

$$k_{x,y} = \frac{2\pi n_{x,y}}{\lambda} + i \frac{\alpha_{x,y}}{2} \quad 3$$

Logo:

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x\right)} \hat{i} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_y\right)} \hat{j} \quad 4$$

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\omega t} \cdot e^{-i\frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \hat{i} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\omega t} \cdot e^{-i\frac{2\pi L}{\lambda} n_y} \hat{j} \quad 5$$

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\omega t} \left[e^{-i\frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \hat{i} + e^{-i\frac{2\pi L}{\lambda} n_y} \hat{j} \right] \quad 6$$

Sendo que a diferença de fase entre as duas ondas pode ser dada por:

$$\delta = (k_x - k_y)L \quad 7$$

Logo:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_x - n_y) L = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L \quad 8$$

Fazendo,

$$n_y = n_x - \frac{\lambda \delta}{2\pi L} \quad 9$$

E substituindo em

$$e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} n_y} \quad 10$$

Logo,

$$e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} \left(n_x - \frac{\lambda \delta}{2\pi L} \right)} = e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} n_x + i \delta} = e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \cdot e^{i \delta} \quad 11$$

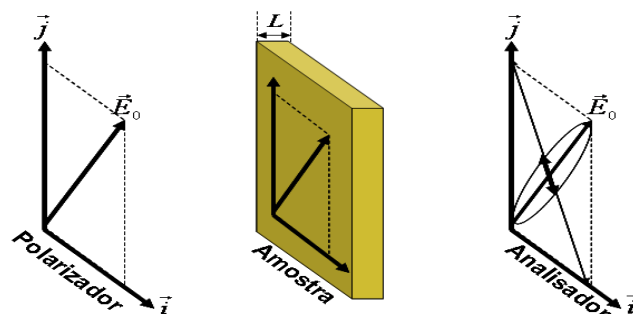
Voltando na equação (5)

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\omega t} \left[e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \hat{i} + e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} n_y} \hat{j} \right] \quad 5$$

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\omega t} \left[e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \hat{i} + e^{-i \frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \cdot e^{i \delta} \hat{j} \right] \quad 12$$

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i \left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x \right)} \left[\hat{i} + e^{i \delta} \hat{j} \right] \quad 13$$

Saindo do analisador, temos:



$$\vec{E} \cdot \vec{a} = E_t \quad 14$$

Onde \vec{a} é o versor representado pela polarização de forma elíptica do campo elétrico saindo do analisador, assim:

$$\vec{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\hat{i} + \hat{j}) \quad 15$$

Logo,

$$\vec{E} \vec{a} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x\right)} [\hat{i} + e^{i\delta} \hat{j}] \frac{1}{\sqrt{2}} (-\hat{i} + \hat{j}) = \vec{E}_t \quad 16$$

$$\vec{E}_t = -\frac{E_0}{2} e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x\right)} + \frac{E_0}{2} e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x\right)} \cdot e^{i\delta} \quad 17$$

$$\vec{E}_t = \frac{E_0}{2} \left[-e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x\right)} + e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x + \delta\right)} \right] \quad 18$$

Tomando o módulo quadrado temos a intensidade do campo elétrico.

$$|\vec{E}_t \vec{E}_t^*| = \frac{E_0}{2} \left[-e^{-i\frac{2\pi L}{\lambda} n_x} + e^{-i\frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \cdot e^{i\delta} \right] \cdot \frac{E_0}{2} \left[-e^{+i\frac{2\pi L}{\lambda} n_x} + e^{+i\frac{2\pi L}{\lambda} n_x} \cdot e^{-i\delta} \right] \quad 19$$

$$|\vec{E}_t \vec{E}_t^*| = \frac{E_0^2}{4} \left[+e^0 - e^0 \cdot e^{i\delta} - e^0 \cdot e^{i\delta} + e^0 \cdot e^0 \right] \quad 20$$

$$|\vec{E}_t \vec{E}_t^*| = \frac{E_0^2}{4} \left[2 - (e^{i\delta} + e^{-i\delta}) \right] \quad 21$$

Reescrevendo, temos:

$$|\vec{E}_t \vec{E}_t^*| = \frac{E_0^2}{2} \left[\frac{2}{2} - \frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right] \quad 22$$

$$|\vec{E}_t \vec{E}_t^*| = \frac{E_0^2}{2} \left[1 - \frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right] \quad 23$$

Como:

$$\cos \delta = \frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \quad 24$$

Então teremos:

$$|\vec{E}_t \vec{E}_t^*| = \frac{E_0^2}{2} [1 - \cos \delta] \quad 25$$

Usando a relação trigonométrica

$$\sin^2 x = \frac{(1 - \cos 2x)}{2} \quad 26$$

E substituindo δ na equação (25) chegamos a equação de transmissão

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 26$$

$$|\vec{E}_t|^2 = \frac{E_0^2}{2} [1 - \cos \delta] = E_0^2 \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda} \right) \quad 27$$

$$\left| \frac{\vec{E}_t}{E_0} \right|^2 = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda} \right) = \frac{I}{I_0} \quad 28$$

Para pequenos valores de δ podemos fazer a aproximação $\sin x = x$ na equação (28), podendo chegar a equação da birrefringência.

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi L} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad 29$$

Referências Bibliográficas

- ¹ BARTOLI, J.R. et al. Filmes Ópticos poliméricos Fluorados com Índice de Refração Gradual. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 148-155, 1999.
- ² BHAJANTRI, R.F. et al. Microstructural studies on BaCl₂ doped poly(vinyl alcohol). **Polymer**, n. 47, p.3591-3598, 2006.
- ³ DEMIR, M. M. et al. Optical properties of composites of PMMA and surface-modified. **Macromolecules**, Easton, n. 40, p.1089-1100, 2007.
- ⁴ MONTE A. F. G. et al. Synthesis and characterisation of CdS nanoparticles in mesoporous copolymer template. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, vol. 36, p. 427-429, 2006.
- ⁵ ARTEMYEV M. V., SPERLING V., WOGGON U. Electroluminescence in thin solid films of closely packed CdS nanocrystals. **Journal Applied Physics**, New York, v. 81, p. 6975-6977, 1997.
- ⁶ CANEVAROLO JUNIOR S.V. **Ciência dos Polímeros**. 2ª Ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- ⁷ McDERMOTT, J. **The structure of the advanced composites industry**. Advance composites Bluebook, 1990
- ⁸ MORRINSON, M.A.; ESTLE, T.L.; LANE, N.F. **Quantum states of atoms, molecules and solids**, Nova Jersey, Prentice-Hall, 1976
- ⁹ SCHMID, G. **Nanoparticles from theory to application**. Weinheim. Wiley-CHV Verlag GmbH & Co. KGaA. 2004.
- ¹⁰ GAPONENKO, S.V. **Optical properties of semiconductor nanocrystals**. Cambridge. Cambridge University Press. 1998.
- ¹¹ ALIVISATOS, A.P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **Journal Physics Chem**. n. 100. p. 13226-13239, 1996.
- ¹² EFROS, A.I.L.; EFROS, A.I.L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Soviet Physics Semiconductor**, New York, v. 16, p. 772, 1982.
- ¹³ EKIMOV, A.I.; EFROS, A.I. L.; ONUSHCHENKO, A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. **Solid State Communications**, New York, v. 56, n.11, p. 921-924, 1985.
- ¹⁴ BRUS, L.E. Eletron-eletron and eletron-hole interactions in small semiconductor crystallites. The size dependence of the lowest excited electronic state. **Journal Chemistry Physics**, v. 80, p. 772-775, 1982.

- ¹⁵ HINES, M.A. GUYOT-SIONNEST, P. Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 102, p. 3655-3657, 1998
- ¹⁶ HOYER, P.; WELLER, H. Size-dependent redox potentials of quantized zinc oxide measured with an optically transparent thin layer electrode. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 221, p. 379, 1994
- ¹⁷ SPANHEL, L.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. **Journal of the American Chemical Society**. Easton, v. 109, p. 6632-6635, 1987
- ¹⁸ WELLER, H. Colloidal semiconductors Q-particles – chemistry in the transition region between solid-state and molecules. **Angewandte Chemie-International Edition in English**. v. 32, p. 41, 1993
- ¹⁹ HE J. et al. Ultrafast and large third-order nonlinear optical properties of CdS nanocrystals in polymeric film. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, n. 109, p. 4373-4376, 2005
- ²⁰ JINESH K.B. et al. How quantum confinement comes in chemically deposited CdS?—A detailed XPS investigation. **Physica**, Amsterdam, v. 19, p. 303–308, 2003.
- ²¹ Neves, A. A. R. **Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI**. 2002. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Departamento de Eletrônica Quântica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- ²² PARK Y.S.; CHAN F.L. Photoconductivity spectral response and lattice parameters of hexagonal ZnSe. **Journal Applied Physicis**. New York, v. 36, p. 800, 1965.
- ²³ BIRMAN J.L. Simplified LCAO method for zincblende, wurtzite, and mixed crystal structures, **Physical Review**, New York, v. 115, p. 1493-1505, 1959.
- ²⁴ HEDA, N. L.; MATHUR, S.; AHUJA, B. L.; SHARMA, B. K. Compton profiles and band structure calculations of CdS and CdTe, **Physica Status Solid**, Berlin, v. 244, n. 3, p. 1070–1081, 2007.
- ²⁵ KANE, E.O., **Semiconductor & Semimetals**, New York, v. 1, cap. 3. 1991
- ²⁶ NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers, **Chemical Reviews**, Washington, v. 102, p.4139-4175, 2001.
- ²⁷ RANON, P. M. et al. Efficient poling and thermal crosslinking of randomly bonded main-chain polymers for stable second-order nonlinearities. **Applied Physics Letters**, New York, v. 62, p. 2605-2607, 1993.

- ²⁸ TODOROV, T.; NIKOLOVA, L.; TOMOVA, N. Polarization Holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. **Applied Optics**, New York, v. 23, p. 4309-4312, 1984.
- ²⁹ Gato Preto. Produtos. Disponível em: <http://www.gatopreto.com.br/site/pt/prod_auxiliares_vidroliquido_caracteristicas.asp>. Acesso em: 14 de Julho de 2009.
- ³⁰ LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: Ed. E-papers, 2001, p.247-253. (Série Instituto de Macromoléculas).
- ³¹ VAN VLACK, LAWRENCE H. Ordenação atômica nos sólidos. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 1988. p.115-119.
- ³² CALLISTER JUNIOR, Willian C. **Ciência e engenharia de materiais: a estrutura de sólidos cristalinos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Cap. 3, p. 20-44.
- ³³ SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Ed. UNESP, 1996.
- ³⁴ STUART, B. **Modern infrared spectroscopy**. 2.ed. Chichester: J. Wiley, 1996.
- ³⁵ EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**, Rio de Janeiro: Elsevier, 1979, p. 548-553.
- ³⁶ HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. Dover: New York, 1989, p.1-550.
- ³⁷ SUREDA, R. J. **Historia de la Mineralogia**. San Miguel de Tucumán: Ed. Universidad Nacional de Salta – CONICET, 2008.
- ³⁸ UNIVERSIDADE ESTUDAL DE CAMPINAS – UNICAMP. **A dupla refração**. Disponível em: <<http://ghc:ifi.unicamp.br>>. Acesso em: 24 out. 2008.
- ³⁹ CARDOSO, M. R. **Estudo da Birrefringência Fotoinduzida por um e por dois fótons em compostos azoaromáticos da família Salen**. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- ⁴⁰ HO, Mei-sing et al. Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 73, p.1773-1778, 1995.
- ⁴¹ DALL'AGNOL, F. F. **Estudo da Influência do Volume Livre Sobre os Mecanismos de Foto-Isomerização em Azo-Polímeros**. 2003. 103 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- ⁴² DEBYE, P.; RUBIN, R.J. A phenomenological model for the excluded volume problem. **Physical Review**, New York, v. 87, p.214, 1952.
- ⁴³ WILLIAMS, G.; WATTS, D.C. Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function. **Transactions of the Faraday Society**, London, v. 66, p. 80-85, 1970.
- ⁴⁴ MILOVANOV, A.V.; RASMUSSEN, J.J.; RYPDAL, K. Stretched-exponential decay functions from a self-consistent model of dielectric relaxation. **Physics Letters**, Amsterdam, v. 372, p. 2148-2154, 2008.
- ⁴⁵ NATANSOHN, A. et al. Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(Acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]. **Macromolecules**, Easton, v. 25, p. 2268-2273, 1992.
- ⁴⁶ SONG, O.k.; WANG, C. H.; PAULEY, M. A. Dynamic processes of optically induced birefringence of azo compounds in amorphous polymers below T_g. **Macromolecules**, Easton, v. 30, p. 6913-6919, 1997.
- ⁴⁷ ADAM, G.; GIBBS, J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 43, p. 139-146, 1965.
- ⁴⁸ KHASHAN, M.A.; EL-NAGGAR, A.M. A new method of finding the optical constants of a solid from the reflectance and transmittance spectrograms of its slab. **Optics Communications**, Amsterdam, v. 174, p. 445-453, 2000.
- ⁴⁹ SOUZA, M. J. **Desenvolvimento de um compósito polímero-metal à base de resina epóxi para aplicações em moldes rápidos**. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- ⁵⁰ FEITOSA, A. V. et al. A new route for preparing CdS thin films by chemical bath deposition using EDTA as ligand. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 34, n. 2B, p. 656-658, 2004.
- ⁵¹ NARAYANAN, K. L. et al. Structural transformation of dip coated CdS thin films during annealing. **Journal of Material Science**, Norwel, v. 32, p. 4837-4840, 1997.
- ⁵² PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Effects of ethylenediamine to water ratios on cadmium sulfide nanorods and nanoparticles produced by a solvothermal method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 63, p. 1538-1541, 2009
- ⁵³ PIRES G. ET AL. Caracterização físico-química e mecânica do sistema éster de Silsexquioxano/Resina Epóxi Dgeba/Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 317-330, 2005.
- ⁵⁴ PESSANHA M. C. R. et al. Caracterização de tubo e adesivo utilizados em tubulações de plástico reforçado com fibras de vidro aplicados em plataformas marítimas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 70-75, 2008.

⁵⁵ FAN, L.; GUO, G. Controlled synthesis of pyramid-aggregated sphere-like cadmium sulfide in the presence of a polymer. **Crystal Growth & Design**, Washington, v. 9, n. 4, p. 1677-1682, 2009.

⁵⁶ DUSHKINA, N.M. ET AL. Reflection properties of oriented thin CdS films formed by laser ablation. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 360, p. 222-228, 2000.