

INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS DE REFLEXÃO ESPECULAR E DE REFLEXÃO-ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO: (2) REFLEXÃO-ABSORÇÃO

Benedito Cláudio Trasferetti e Celso Ulysses Davanzo

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP

Recebido em 13/10/99; aceito em 26/6/00

INTRODUCTION TO THE SPECULAR REFLECTION AND REFLECTION-ABSORPTION TECHNIQUES IN THE INFRARED: (1) REFLECTION-ABSORPTION: This paper is the second part of an article aimed to present theoretical basis as well as some applications of two infrared reflection techniques: specular reflection and reflection-absorption. It is emphasized how much spectral simulation can aid spectral analysis. The usefulness of reflection-absorption spectroscopy as a thin film characterization technique is stressed. Optical effects such as LO-TO splittings and their observation as Berreman effect are also addressed.

Keywords: infrared; thin films; Berreman effect.

INTRODUÇÃO

Na primeira parte desse artigo de divulgação¹ discutimos a reflexão especular no infravermelho e a transformada de Kramers-Krönig e a sua aplicação a sólidos de espessura semi-infinita, pastilhas de amostras pulverizadas e a líquidos. Contudo, muitas vezes, os sistemas de interesse do espectroscopista se constituem de meios com várias fases, geralmente na forma de meios estratificados com diversas camadas. Em geral, essas fases são absorventes e até mesmo metálicas.

Filmes finos sobre substratos são sistemas estratificados de grande relevância prática². Desde o advento da microeletrônica e de dispositivos ópticos avançados, o uso de filmes finos se difundiu consideravelmente. Dispositivos a base de filmes finos representam economia de material, baixo peso e pequenas dimensões, permitindo a fabricação de dispositivos com as mais variadas aplicações. Novos tipos de estruturas vêm sendo desenvolvidos continuamente. Como exemplos, podem ser citados filmes semicondutores heterocompostos e filmes orgânicos auto-montados e de Langmuir-Blodgett. As variações nas estruturas e nas propriedades são muito ricas, o que deixa claro que a habilidade de se delinear detalhes moleculares ou atômicos é um pré-requisito fundamental para o desenvolvimento da ciência e das aplicações desses filmes². Assim, as propriedades ópticas de filmes finos devem ser conhecidas com um certo grau de precisão.

Os avanços no entendimento da química de superfícies podem ser atribuídos ao desenvolvimento de muitos métodos analíticos que oferecem aos experimentalistas a possibilidade de monitorar a concentração, o ordenamento e o estado de oxidação de espécies adsorvidas em superfícies. Dentre essas técnicas, a espectroscopia de reflexão absorção no infravermelho (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy - IRRAS) é considerada uma das mais interessantes devido³⁻⁷: (i) ao alto número de informações que oferece, (ii) ao fato de ser não-destrutiva e (iii) à possibilidade de análises *in situ* em presença de gases ou líquidos. A IRRAS depende do estabelecimento de um campo eletromagnético no filme através da sua exposição à um feixe de radiação e interações de primeira ordem entre o campo elétrico e o meio, o que é governado pelas funções de resposta óptica (ou dielétrica) do material e da geometria da amostra. A IRRAS depende também das propriedades ópticas do substrato e quanto mais reflexiva for a sua superfície, melhor será o sinal obtido. Assim, substratos metálicos são os preferidos e geram, em certas circunstâncias,

espectros similares a espectros de transmissão, o que, em muitos casos, facilita a interpretação espectral.

Além de IRRAS, a técnica de reflexão-absorção no infravermelho recebe vários outras nomenclaturas na literatura, como, por exemplo: (i) GIR (“grazing incidence reflection”), (ii) PIERS (“polarized infrared external reflection spectroscopy”) e (iii) transflectância. No presente artigo, utilizamos a abreviação IRRAS pelo fato de que medidas de reflexão-absorção não precisam ser executadas necessariamente à incidência raze e nem usando-se luz polarizada. As abreviações GIR e PIERS seriam, portanto, restritivas. Com relação ao termo transflectância, obtido através da junção entre as palavras transmissão e reflectância, embora transmita bem a imagem de um experimento de reflexão-absorção, ele não é muito difundido na literatura.

ASPECTOS TEÓRICOS

Teoria eletromagnética clássica aplicada a um sistema trifásico

A teoria eletromagnética clássica pode ser utilizada para descrever os fenômenos de reflexão em meios estratificados^{4,5,7-10}. Os parâmetros envolvidos podem ser categorizados ou de constantes ópticas dos materiais ou de variáveis experimentais. As primeiras são as espessuras (*d*) das camadas e as propriedades ópticas do material que são representadas pela função dielétrica complexa $\tilde{\epsilon}$ e que podem ser expressas em termos do índice de refração complexo $\tilde{n} = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2$. As variáveis experimentais descrevem a onda incidente em termos do ângulo de incidência (θ), do comprimento de onda (λ), e do estado de polarização da luz.

A Figura 1 descreve a incidência de uma onda plana no sistema estudado e introduz os parâmetros envolvidos numa medida de reflexão externa para o sistema que consiste num filme depositado em um substrato de espessura semi-infinita. A onda incidente é descrita pelo número de onda no vácuo $\tilde{\nu}$, pelo ângulo de incidência θ , definido relativamente à normal da superfície e pelo estado de polarização da luz. A polarização *s* tem o vetor elétrico transversal ao plano de incidência enquanto que a polarização *p* o tem no próprio plano de incidência. Os parâmetros do material são os índices de refração complexos e a espessura do filme.

A amplitude da reflexão para um sistema constituído por uma camada sob um substrato pode ser escrita como uma função de coeficientes de reflexão de Fresnel para cada interface

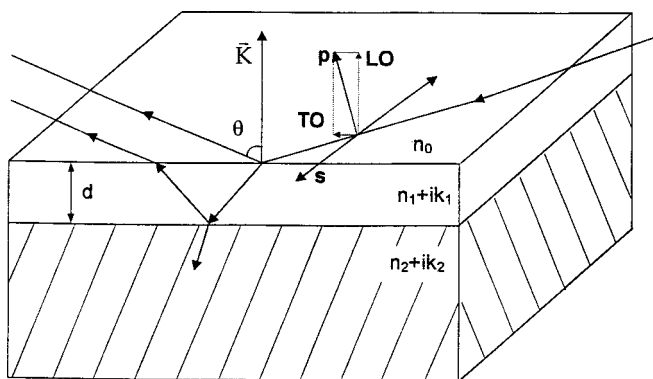


Figura 1. Parâmetros envolvidos numa medida de reflexão-absorção de um sistema consistindo de um filme sobre um substrato de espessura semi-infinita. Detalhes no texto.

aplicando-se o método da Matriz ao sistema estratificado trifásico^{1,10}. O método da Matriz foi desenvolvido por Abèles e tem sido empregado com sucesso na modelagem de propriedades ópticas de sistemas com multicamadas. O resultado de tal procedimento é a seguinte equação para a amplitude da reflexão de um sistema trifásico:

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

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

$$\tilde{r}_{01} = \frac{\zeta_0 - \zeta_1}{\zeta_0 + \zeta_1} \quad (2)$$

$$\tilde{r}_{12} = \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{\zeta_1 + \zeta_2} \quad (3)$$

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

$$\zeta_j = \tilde{n}_j \cos \theta_j = \sqrt{\tilde{n}_j^2 - n_1 \sin^2 \theta_0} \quad (4), \text{ para polarização s}$$

$$\zeta_j = \frac{\tilde{n}_j \cos \theta_j}{\tilde{n}_j^2} = \frac{\sqrt{\tilde{n}_j^2 - n_1 \sin^2 \theta_0}}{\tilde{n}_j^2} \quad (5), \text{ para polarização p}$$

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

Simulações espectrais podem ser feitas para diferentes ângulos de incidência, polarizações da luz e espessura do filme. A constantes ópticas de muitos materiais podem ser encontradas na literatura ou determinados experimentalmente via análise de Kramers-Krönig¹, por exemplo. Para o cálculo de espectros simulados, construímos sub-rotinas em ambiente MatLab®.

Desdobramentos LO-TO e o efeito de Berreman

Desde que Huang¹¹ descreveu matematicamente a interação entre campos eletromagnéticos e cristais iônicos, os desdobramentos de óptica longitudinal/óptica transversal (LO-TO) vêm sendo tópicos de investigações. Nas vibrações transversais, os

deslocamentos atômicos são perpendiculares à direção da periodicidade do vetor de onda K (veja Figura 1), enquanto que nas longitudinais, os deslocamentos são paralelos¹². Assim, para uma única transição vibracional existem dois tipos de vibrações, cujas frequências podem ser coincidentes ou não dependendo dos valores de suas constantes ópticas. O significado físico de tal fenômeno é bem entendido no caso de cristais, o que não acontece no caso de materiais não cristalinos.

A partir da constante dielétrica complexa, obtêm-se as funções de perda de energia para óptica longitudinal (LO) e para óptica transversal (TO)⁸. As funções de perda de energia LO e TO, cujos máximos correspondem aos modos vibracionais LO e TO, respectivamente, podem ser obtidas a partir da constante dielétrica complexa através das seguintes relações⁸:

$$\text{Função TO} = \text{Im}(\tilde{\epsilon}) \quad (6)$$

$$\text{Função LO} = \text{Im}(-1/\tilde{\epsilon}) \quad (7)$$

No espectro de reflexão absorção de filmes finos em substratos metálicos, observa-se um mínimo de reflexão intenso na posição do modo LO do material quando se usa polarização p e ângulos de incidência oblíquos (Figura 1). Tal fenômeno é conhecido na literatura como efeito de Berreman¹³ devido aos trabalhos pioneiros de D.W. Berreman¹⁴. Uma vez que os modos LO não são detectados pela espectroscopia de infravermelho tradicional (porque se trabalha com luz não polarizada e à incidência normal), esse efeito é bastante surpreendente à primeira vista.

Substratos metálicos

Devido à sua superfície altamente reflexiva na região do infravermelho, os metais são os substratos mais utilizados na IRRAS. Os espectros das constantes ópticas dos metais são bastante característicos por tenderem a valores infinitos conforme o número de onda tende a zero. Como exemplo, apresentamos na Figura 2, as constantes ópticas do alumínio na região do infravermelho¹⁵. Tal figura é ilustrativa do fato da reflectância de um metal ser tanto mais próxima a 100% quanto menor o número de onda.

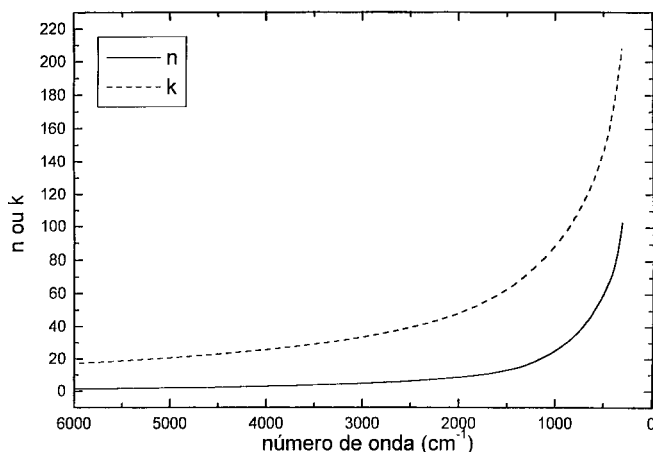


Figura 2. Constantes ópticas do alumínio¹⁵ na região do infravermelho.

Para que uma radiação eletromagnética de número de onda $\tilde{\nu}$ seja absorvida por uma molécula adsorvida numa superfície na interface ar/metal, três requisitos devem ser atendidos⁴:

- (1) a molécula deve ter um momento de dipolo diferente de 0 a $\tilde{\nu}$
- (2) a magnitude do campo elétrico da luz na superfície deve ser diferente de 0 nas proximidades da molécula
- (3) deve haver um componente diferente de 0 do momento

de dipolo da molécula na direção do vetor elétrico da radiação presente na superfície

Quando a luz é refletida da superfície de um metal, o vetor elétrico da radiação incidente sofre uma mudança de fase que depende do ângulo de incidência e do estado de polarização. A mudança de fase para luz s-polarizada não é uma função fortemente dependente do ângulo de incidência, permanecendo próxima de 180° para todos eles. Por outro lado, para luz p-polarizada, a mudança de fase é fortemente dependente do ângulo de incidência e varia de aproximadamente 0° (à incidência normal) à 180° (à incidência rasante)⁴.

As conseqüências desse efeito na amplitude dos vetores elétricos na superfície metálica são melhor ilustradas na Figura 3. Devido ao fato da mudança de fase na reflexão do componente perpendicular (polarização s) ser de aproximadamente 180° para todos os ângulos de incidência, os vetores elétricos incidente e refletido somam aproximadamente zero na superfície, resultando em somente um pequeno campo elétrico líquido na superfície metálica (Figura 3a). Para polarização p, a soma vetorial entre os vetores elétricos incidente e refletido resulta num campo elétrico na superfície (Figura 3b). Uma vez que a intensidade é o quadrado da amplitude do campo elétrico, a ângulos rasantes, há uma intensificação do campo elétrico nas proximidades da superfície com quatro vezes a intensidade incidente. A partir dessa descrição, fica claro que somente o componente paralelo da radiação incidente pode ser apreciavelmente absorvido por um filme adsorvido e que absorções máximas ocorrem a ângulos de incidência próximos ao rasante. Tais particularidades de cada estado de polarização frente a superfícies metálicas são conhecidas como "regras de seleção" da superfície metálica⁴. Essas "regras de seleção", entretanto, deixam de existir conforme a espessura do filme aumenta. A espessura limítrofe é dependente das constantes ópticas do filme.

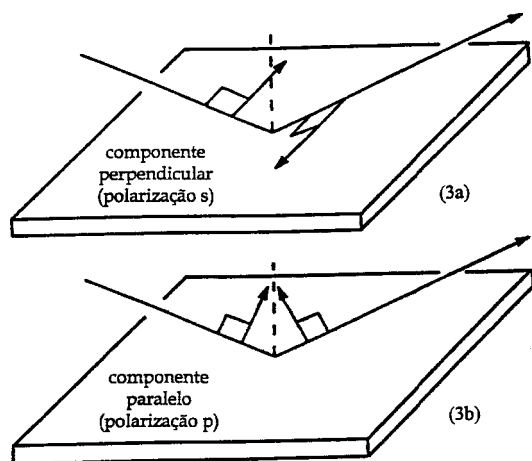


Figura 3. "Regras de seleção" para uma superfície metálica.

APLICAÇÕES

Substratos metálicos

As aplicações desse tipo de técnica espectroscópica podem ser divididas em dois grupos principais, a saber: (i) determinações estruturais e de ordenamento em filmes orgânicos automontados e de Langmuir-Blodgett¹⁶⁻²⁷ e (ii) determinações estruturais em filmes inorgânicos²⁸⁻³⁴, explorando-se o efeito de Berreman.

Antes de discutirmos essas aplicações difundidas na literatura, apresentaremos, como exemplo, duas aplicações simples da técnica: (a) filmes líquidos orgânicos e (b) polímeros orgânicos depositados em substrato metálico. Nessas aplicações, a

análise espectral pode ser feita como se se tratasse de um espectro de transmissão convencional uma vez que, com raras exceções, em materiais orgânicos, os máximos das funções LO e TO são muito próximos e conseqüentemente desdobramentos LO-TO não são observados.

Na Figura 4, apresentamos os espectros de reflectância de filmes de Nujol, um óleo mineral purificado constituído pela mistura de alcanos no intervalo de C_{20} a C_{30} , sobre a peça interna de um pastilhador para moldar as convencionais pastilhas de KBr. Essa peça constituía-se de um cilindro de aço inoxidável, sendo que uma de suas superfícies passou por um processo de retificação mecânica e a outra não. Utilizamos como substrato tanto a superfície rugosa quanto a retificada. Como "background" dos espectros foram utilizadas as superfícies do cilindro sem o filme de Nujol. Os filmes foram obtidos simplesmente gotejando-se Nujol sobre a superfície do cilindro. Os dois espectros apresentam as mesmas bandas que o espectro obtido via técnica de amostragem convencional e modo de transmissão, indicando a possibilidade de uma análise qualitativa segura, mesmo em superfícies não polidas, porém, neste caso, com perda da qualidade de sinal.

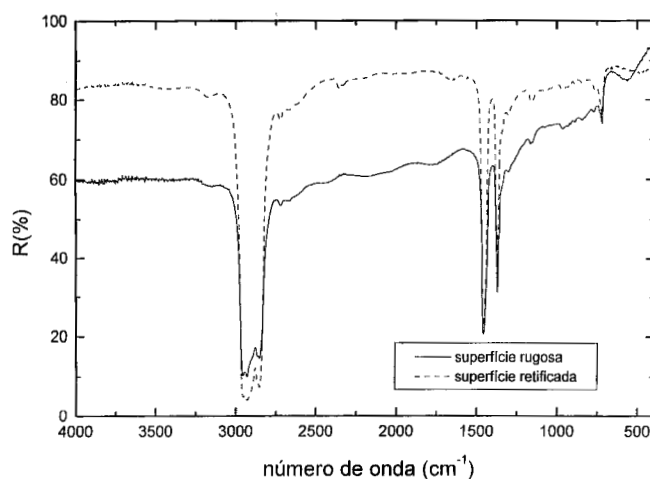


Figura 4. Espectro de reflexão-absorção de um sistema constituído de um filme de Nujol numa superfície de aço.

No caso de polímeros, a técnica convencional, que faz uso do modo de transmissão, apresenta o seguinte inconveniente: os filmes poliméricos devem ser depositados em placas de halogeneto alcalino, via dissolução do polímero num determinado solvente, que é posteriormente evaporado. Muitas vezes, solventes apropriados para a dissolução do polímero atacam a janela de halogeneto alcalino, comprometendo o polimento da superfície e piorando a qualidade do espectro obtido. Além disso, durante a evaporação do solvente, frequentemente ocorre a quebra da janela de halogeneto alcalino.

A IRRAS pode ser utilizada como método de obtenção espectral alternativo nesses casos. Na Figura 5, apresentamos o espectro IRRAS de um filme de PEBAX[®] depositado sobre alumínio. PEBAX[®] é um copolímero bloco formado por 50% de blocos de poli(óxido de etileno) e 50% de blocos de poliamida-6. O filme foi obtido através do gotejamento de uma solução 2%(m/m) de PEBAX[®] em n-butanol sobre a superfície de uma superfície de alumínio e posterior evaporação do solvente. Pode-se notar a excelente qualidade do espectro.

IRRAS foi sugerida pela primeira vez por Greenler³⁵ usando substratos metálicos. Entretanto, muito do progresso nessa área de pesquisa se deve aos trabalhos pioneiros de Allara^{3,15,16}. A partir do início da década de 80, após a difusão dos espectrômetros com transformada de Fourier, Allara e seus colaboradores começaram a gerar informações sobre orientação em filmes de 1 a 10 camadas⁴.

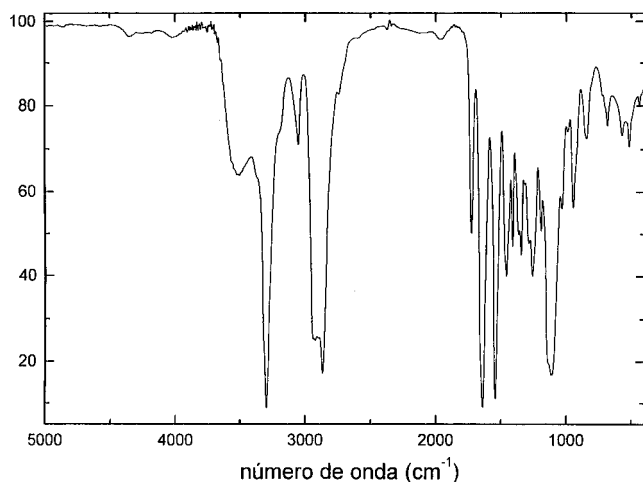


Figura 5. Espectro de reflexão-absorção de um sistema constituído de um filme de PEBAX[®] depositado sobre alumínio.

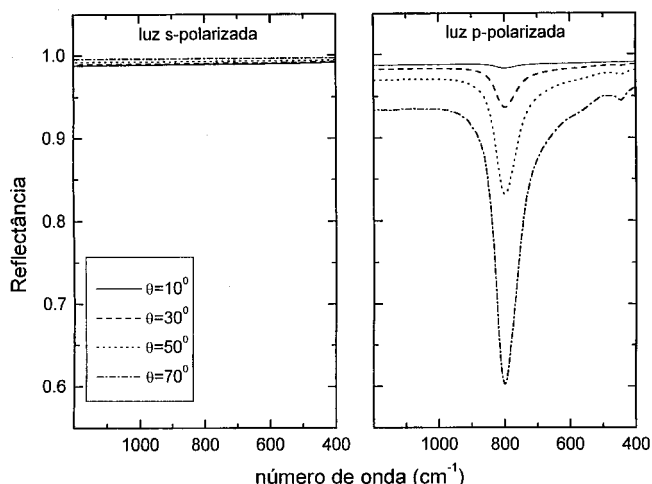


Figura 6. Efeito de Berreman observado através da simulação de espectros de reflexão-absorção simulados de um sistema constituído de um filme de 50 nm de TiO₂ (rutilo) sobre alumínio. As constantes ópticas do TiO₂ foram obtidas através da análise de Kramers-Krönig¹ de uma pastilha do óxido pulverizado puro e as do alumínio na referência 15.

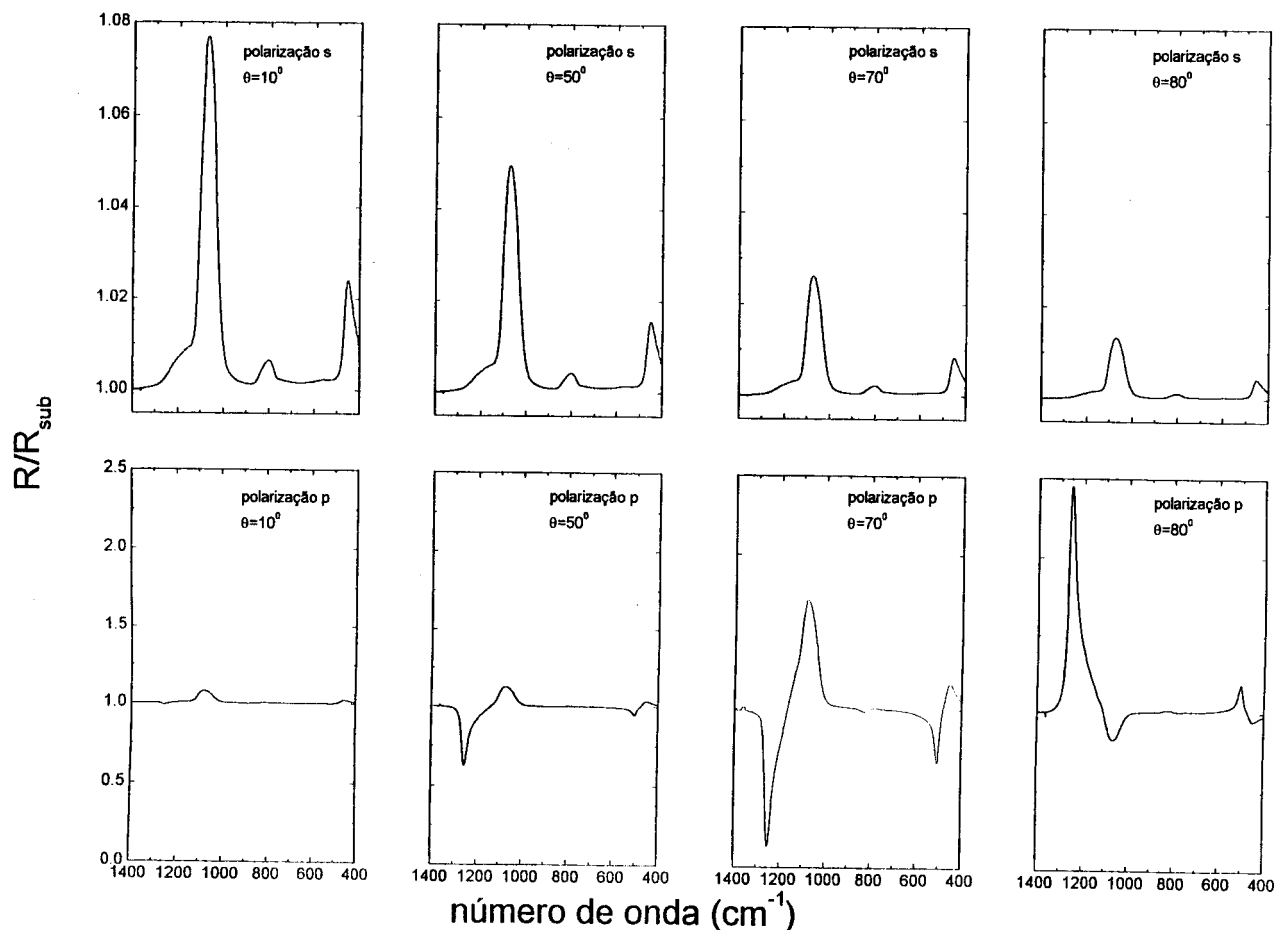


Figura 7. Espectros de reflexão-absorção simulados para um sistema constituído de um filme de 30 nm de v-SiO₂ sobre silício. As constantes ópticas da sílica vítrea foram obtidas através da KKA de dados de reflectância especular¹ e as do silício³⁶ foram consideradas como igual a 3,42+0i na faixa espectral estudada.

No caso do araquidato de cádmio (Cd[OOC(CH₂)₁₈CH₃]₂), Allara e Swallen determinaram que as cadeias alifáticas estavam orientadas a aproximadamente 5° em relação à normal da superfície¹⁶. Esse estudo indicou que o tamanho, a valência e a ligação do grupo polar poderia influenciar drasticamente a orientação das cadeias

orgânicas. Allara e Swallen também determinaram que a absorvância do estiramento simétrico relativo ao carboxilato variava linearmente quando de 1 a 10 camadas eram sequencialmente depositadas em prata, indicando que o campo eletromagnético ainda era linear a aproximadamente 30 nm da superfície refletora¹⁶.

Allara também foi pioneiro na simulação computacional de espectros de reflexão-absorção em função da orientação dos momentos de dipolo de transição na superfície³. Esse tipo de simulação tem produzido um entendimento detalhado da estrutura de filmes altamente ordenados em superfícies metálicas. Allara também foi co-responsável por investigações fundamentais sobre filmes auto-montados de tióis em superfícies de ouro utilizando IRRAS como uma das técnicas de caracterização¹⁸.

Com relação a caracterizações que exploram o efeito de Berreman, vários exemplos podem ser citados, sendo muitos deles relacionados ao entendimento de processos de corrosão²⁸⁻³². O interesse da aplicação de IRRAS nesses estudos é que ela produz espectros no infravermelho em situações de amostragem onde a técnica de transmissão seria inviável, como é o caso de filmes óxidos formados em superfícies metálicas. A investigação de processos de corrosão a altas temperaturas é de grande importância tecnológica uma vez que a resistência a corrosão é, em muitos casos, o fator determinante da durabilidade dos materiais empregados. Assim, a análise detalhada das camadas de óxidos (espessura e composição) é de grande relevância no entendimento desses processos.

Além dessas aplicações relacionadas a processos de corrosão, o efeito de Berreman pode ser explorado na caracterização de vários outros tipos de filmes inorgânicos. Em nosso laboratório, por exemplo, temos aplicado IRRAS no estudo de filmes de TiO₂ depositados em alumínio via a técnica de deposição de vapores químicos estimulada por plasma (PECVD)³³, bem como depositados em platina via processo sol-gel³⁴. Para exemplificar o efeito de Berreman, apresentamos na Figura 6, a simulação de espectros IRRAS de um filme de 50 nm de TiO₂ na sua forma cristalina de rutilo sobre alumínio. Enquanto nenhuma banda foi observada nos espectros com luz s-polarizada, observou-se nos espectros com luz p, a intensificação de uma banda a 800 cm⁻¹ com o aumento do ângulo de incidência. Esta banda é relacionada a um modo LO do TiO₂. A simulação é concordante com resultados experimentais.

Substratos dielétricos e semicondutores

Além de substratos metálicos, a IRRAS também vem se tornando importante na caracterização de filmes finos depositados em semicondutores e isolantes³⁶⁻⁴¹. A indústria dos semicondutores requer técnicas rápidas e não destrutivas para a análise de filmes finos depositados sobre pastilhas de silício durante a manufatura de circuitos integrados em controles rígidos do processo. Espectros tradicionais via transmissão são facilmente medidos, mas incluem bandas adicionais relacionadas às fracas absorções de impurezas do silício. Sua razão sinal/ruído também é reduzida devido ao espalhamento de luz na sub-superfície da pastilha que geralmente não é polida. Embora existam técnicas mais sofisticadas para o estudo de filmes depositados em substratos de silício, nenhuma é superior em simplicidade que a IRRAS na análise de filmes em pastilha de silício de padrão industrial. A IRRAS não requer nenhuma geometria especial de amostra e a sub-superfície rugosa da pastilha, na verdade, vem a calhar porque, promovendo espalhamento, ela reduz reflexões através da pastilha.

As propriedades reflexivas de filmes em dielétricos e semicondutores são bem diferentes daquelas em metais e não foram estudadas de maneira intensiva até o momento. Os espectros IRRAS de filmes em dielétricos variam drasticamente com a polarização e com o ângulo de incidência. Para exemplificar essa variação, simulamos espectros de um filme de v-SiO₂ sobre silício, apresentados na Figura 7, através de sub-rotinas criadas a partir das equações apresentadas anteriormente. É importante notar que nos espectros calculados para luz p-polarizada, há uma inversão nas bandas com relação à linha base quando o ângulo de incidência supera o ângulo de Brewster do silício. Atualmente, existe um grande esforço^{42,43}

da parte dos espectroscopistas no sentido de se interpretar espectros desse tipo.

CONCLUSÃO

A área de caracterização de filmes finos usando a técnica de reflexão-absorção no infravermelho ainda está em fase inicial. A técnica vem sendo aprimorada desde a década de 80, mas somente algumas poucas estruturas específicas foram estudadas em detalhe através da mesma. O potencial de aplicação da espectroscopia de reflexão-absorção é amplo e merece atenção da comunidade científica pois muitos problemas moleculares e de estado sólido podem ser investigados através da mesma.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES e à FAPESP (Processo: 98/11743-2) pelo apoio financeiro, ao Prof. Dr. Mário Bica de Moraes e seus doutorandos Nilson da Cruz e Elidiane Rangel do Laboratório de Processos de Plasma do IFGW/UNICAMP, pelo auxílio na deposição por evaporação térmica de filmes de alumínio, e à Dra. Rita Zoppi do ICBQ/PUCCAMP pela preparação da amostra de PEBAX[®].

REFERÊNCIAS

1. Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U.; *Quim. Nova*, **2001**, *24*, 99.
2. Swalen, J. D.; Allara, D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T. J.; Pease, R. F.; Rabolt, J. F.; Wynne, K. J.; Yu, H. *Langmuir* **1987**, *3*, 932
3. Parikh, A. N.; Allara, D.L.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 927
4. Golden, W. G. In *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, vol. 4; Ferraro, J. R., Ed.; Academic Press; 1985; p 315
5. Swalen, J. D.; Rabolt, J. F. In *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, vol.4; Ferraro, J. R., Ed.; Academic Press; 1985; p 283
6. Grosse, P.; *Mikrochim. Acta* **1991**, *II*, 309
7. Yamamoto, K.; Ishida, H.; *Vib. Spectrosc.* **1997**, *15*, 27
8. Yamamoto, K.; Ishida, H.; *Vib. Spectrosc.* **1994**, *8*, 1
9. Wendlandt, W. W.; Hecht, H. G.; *Reflectance Spectroscopy*, Interscience Publishers, New York, 1966, cap. 1
10. Born, M.; Wolf, E.; *Principles of Optics*, Sixth (Corrected) Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1980, p.
11. Huang, K.; *Proc. Roy. Soc. A* **1951**, *208*, 352
12. Durman, R.; Fauvre, P.; Jayasooriya, U. A. and F. A. Kettle, *J. Cryst. And Spectrosc. Research* **1987**, *17*, 431
13. Harbecke, B.; Heinz, B.; Grosse, P.; *Appl. Phys. A* **1985**, *38*, 263
14. Berreman, D. W.; *Phys. Rev.* **1963**, *132*, 2193
15. Smith, D. Y.; Shiles, E.; Inokuti, M. In *Handbook of Optical Constants of Solids*; Palik, E. D., Ed.; Academic Press, Inc.; Orlando, 1985; p 369
16. Allara, D. L.; Swalen, J. D.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2700
17. Allara, D. L.; Swalen, J. D.; *Langmuir* **1985**, *1*, 52
18. Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558
19. Touwslager, F. J.; Sondag, H. M.; *Langmuir* **1994**, *10*, 1028
20. Tao, Y. -T.; Lin, W. -L.; Hietpas, G. D.; Allara, D. L.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9732
21. Chollet, P. -A.; Messier, J.; Rosilio, C.; *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1042
22. Rabolt, J. F.; Burns, F. C.; Schlotter, N. E.; Swalen, J. D.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 946
23. Ishino, Y.; Ishida, H.; *Langmuir* **1988**, *4*, 1341
24. Chesters, M. A.; Cook, M. J.; Gallivan, S. L.; Simmons, J. M.; Slater, D. A.; *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 538.

25. Poynter, R. H.; Cook, M. J.; Chesters, M. A.; Slater, D. A.; McMurdo, J.; Welford, K.; *Thin Solid Films* **1994**, *243*, 346
26. Suga, K.; Rusling, J. F.; *Langmuir* **1993**, *9*, 3549
27. Sakata, Y.; Domen, K.; Onishi, T.; *Langmuir* **1994**, *10*, 2847
28. Lefez, B.; Souchet, R.; Kartouni, K.; Lenglet, M.; *Thin Solid Films* **1995**, *268*, 45
29. Guillamet, R.; Lenglet, M.; Adam, F.; *Sol. State. Comm.* **1992**, *81*, 633
30. Tayeb Anki, M. M.; Lefez, B.; *Appl. Opt.* **1996**, *35*, 1399
31. Scherübl, Th.; Thomas, L. K.; *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 844
32. Scherübl, Th.; Thomas, L. K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *349*, 216
33. Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U.; da Cruz, N. C.; de Moraes, M. A. B.; *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 687
34. Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U.; Zoppi, R. A.; Dados ainda não publicados
35. Greenler, R. G.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310
36. Wong, J. S.; Yen, Y. -S.; *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 598
37. Urai, Y.; Ohe, C.; Itoh, K.; *Langmuir* **1998**, *14*, 4559
38. Phillip, H. R.; *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 1053
39. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2461
40. Grosse, P.; Harbecke, B.; Heinz, B.; Meyer, R.; *Appl. Phys. A* **1986**, *39*, 257
41. Udagawa, A.; Matsui, T.; Tanaka, S.; *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 794
42. Yamamoto, K.; Masui, A.; *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 759
43. Yen, Y. -S.; Wong, J. S.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *93*, 7208