



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Marco Pires Sampaio Martins Rodrigues

**Filmes finos de nanopartículas de ouro
dispersas numa matriz dielétrica de
 TiO_2 com efeito de ressonância de
plasmão de superfície localizado.**

Tese de Mestrado em Física

Área de Especialização em Física Aplicada

Trabalho realizado sob a orientação do

Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz

e do

Doutor Joel Nuno Pinto Borges

DECLARAÇÃO

Nome: Marco Pires Sampaio Martins Rodrigues

Endereço eletrónico: mprodrigues@fisica.uminho.pt ; marcopsr@gmail.com

Telefone: 966 458 876

Número do Bilhete de Identidade: 11793787

Título tese: Filmes finos de nanopartículas de ouro dispersas numa matriz dielétrica de TiO_2 com efeito de ressonância de plasmão de superfície localizado.

Orientadores: José Filipe Vilela Vaz (Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade do Minho) e Joel Nuno Pinto Borges (Doutorado em Ciências, Especialidade em Física, pela Universidade do Minho)

Ano de conclusão: 2016

Designação do Mestrado: Mestrado em Física, Área de Especialização em Física Aplicada

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

É com enorme satisfação que dedico este espaço a todos aqueles que, de alguma forma, incentivaram, proporcionaram, acompanharam e contribuíram para a finalização de mais uma etapa do meu percurso académico. Assim, é com sincero apreço e profundo agradecimento que aqui vos deixo umas simples palavras.

Ao Professor Doutor Filipe Vaz e ao Joel, fontes primárias de motivação para início desta nova caminhada. Muito obrigado por todas as palavras de reconhecimento e incentivo dia após dia, pelo apoio incondicional em todos os momentos e, acima de tudo, pela orientação do meu caminho que em muito elevou os meus conhecimentos científicos.

A todos os elementos que fazem e fizeram parte do grupo de investigação no qual me integrei, pelo simpático acolhimento, em particular à minha colega Cláudia pela solidariedade e companheirismo que sempre demonstrou.

À Universidade do Minho, ao Centro de Física e à coordenação do Mestrado em Física, em especial ao Professor Doutor Nuno Peres, ao Professor Doutor António Onofre e ao Professor Doutor Mikhail Vasilevskiy, pelas boas condições de trabalho proporcionadas. Ao Departamento de Matemática e Aplicações, especialmente ao Professor Doutor Rui Miguel Pereira, pelas modelizações efetuadas.

À Universidade de Coimbra e ao Instituto Pedro Nunes, em especial ao Professor Doutor Albano Cavaleiro e ao Engenheiro João Paulo Dias, por todo o apoio científico e técnico.

À Universidade de Uppsala, em especial ao Professor Doutor Tomas Kubart pelo apoio dado na caracterização e análise.

À Comissão Europeia, pelo apoio financeiro, que se materializou na minha primeira bolsa de investigação, suportado pelo Projeto Europeu Nano4color – “Design and develop a new generation of color PVD coatings for decorative applications (FP7 EC R4SME Project No. 315286)”.

Este trabalho só foi possível pela presença, força e amor das pessoas mais importantes da minha vida, a Lara - obrigado por todo carinho que me dedicas e pelo entusiasmo que demonstras na valorização do meu trabalho - e os meus pais - obrigado pelos valores transmitidos e pelos ensinamentos de vida que fizeram acreditar que posso sempre fazer mais e melhor. Agradeço ainda, à minha querida avó, por todo o carinho e por todas as palavras doces que me dedica sempre que está comigo, mesmo tendo recentemente iniciado uma nova caminhada na ausência do seu companheiro de vida, o meu avô, que, no decorrer desta minha nova etapa, inesperadamente, se juntou às estrelas para olhar por nós.

Obrigado por tudo!

Resumo

Filmes finos de nanopartículas de ouro dispersas numa matriz dielétrica de TiO₂ com efeito de ressonância de plasmão de superfície localizado.

Perspetivando a aplicação como revestimentos decorativos e (bio)sensores óticos, foi investigada, experimental e teoricamente, a influência da alteração da concentração, tamanho e distribuição de nanopartículas de ouro, Au, numa matriz dielétrica de óxido de titânio, TiO₂, no efeito de ressonância de plasmão de superfície localizado (*LSPR*). Para o efeito, foram depositados filmes finos de TiO₂, contendo vários teores de Au disperso. A técnica utilizada para a deposição dos filmes foi a pulverização catódica reativa em magnetrão, num plasma de Ar/O₂ e com um alvo de Ti contendo vários pedaços de Au colocados simetricamente na sua zona de erosão. Após a deposição, as diferentes séries de filmes foram sujeitas a tratamentos térmicos entre 200 e 800 °C. A evolução da estrutura cristalina e microestrutura dos filmes foi, estudada em função da concentração de ouro e das temperaturas de tratamento térmico e relacionada com as propriedades óticas e mecânicas. A distribuição de tamanhos das nanopartículas foi investigada por análise dos diâmetros de Feret de centenas de partículas em imagens de microscopia eletrónica de transmissão. As propriedades óticas dos filmes finos foram modelizadas, permitindo calcular a função dielétrica efetiva dos filmes nanocompósitos de Au/TiO₂ com diferentes distribuições de tamanhos de nanopartículas. Os espectros de transmitância e de refletância foram então calculados e comparados com os resultados experimentais. Os resultados obtidos revelaram que para um baixo teor de ouro (% at. Au ~ 2) a matriz de TiO₂ cristaliza na fase anatase, a partir dos 300 °C, e a agregação de Au em nanopartículas surge apenas para temperaturas acima de 500 °C. Para estas temperaturas o efeito *LSPR* é óbvio, no entanto as cores obtidas estão bastante afetadas por interferência ótica. Para concentrações intermédias de Au, a formação de nanopartículas ocorreu para temperaturas menores ($T \geq 200$ °C), e com dimensões crescentes, entre 2 e 25 nm, à medida que a temperatura aumentou. Foi também observada uma transformação da fase anatase para rutilo, para temperaturas elevadas ($T \geq 700$ °C). Com o aumento da temperatura, observou-se um alargamento da banda de absorção devido ao efeito *LSPR*. Este alargamento levou ao aparecimento de diversos tons avermelhados, muito desejados pela indústria de revestimentos decorativos, tendo os respetivos filmes durezas promissoras entre 6 e 8 GPa. Os resultados da modelização parecem indicar que o alargamento da banda *LSPR* se pode dever a uma maior distribuição de modos plasmónicos, devido a variações nas distâncias entre as nanopartículas, mais do que devido a um efeito de *damping* dissipativo. Finalmente, para um elevado teor de ouro (% at. Au > 20) os filmes tendem a formar agregados de ouro com dimensões superiores a 20 nm (para $T \geq 400$ °C), e o ouro segrega para a superfície do filme, levando ao aparecimento de uma cor dourada.

Abstract

Thin films of gold nanoparticles embedded in a TiO₂ dielectric matrix exhibiting localized surface plasmon resonance.

Envisaging the application as decorative coatings and (bio)sensing devices, the effect of the concentration, size and spatial distribution of gold, Au, nanoparticles, dispersed in a dielectric titanium oxide, TiO₂, matrix, on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) band, was experimentally and theoretically studied. For this purpose, thin films of TiO₂ with different Au concentrations were deposited. Reactive magnetron sputtering was the elected technique, using a Ti target with Au pellets embedded symmetrically in its erosion zone, in an Ar/O₂ plasma. The several thin film series were then subjected to post-deposition thermal annealings between 200 and 800 °C. The evolution of the crystalline structure and microstructural features were analyzed for a wide range of gold concentrations, as a function of the annealing temperature, and correlated with the optical and mechanical properties. Nanoparticles size distribution was investigated by Feret analysis, through the evaluation of hundreds of particles, screened by transmission electron microscopy. The optical properties of the films were theoretically modelled allowing to calculate an effective dielectric function of the Au/TiO₂ nanocomposite material for different nanoparticle size distributions. The transmittance and reflectance spectra were then calculated and compared with experimental results. Major findings revealed that for low gold concentrations (around 2 at.%) the TiO₂ matrix crystallizes in the anatase phase for annealing temperatures above 300 °C, but the Au clustering appeared only for relatively high annealing temperatures, $T \geq 500$ °C. For these temperatures the LSPR effect was obvious, nevertheless the colors obtained were rather affected by optical interference. For intermediate Au contents, the formation of gold nanoclusters was much more evident, beginning at lower annealing temperatures ($T \geq 200$ °C), with sizes ranging from 2 to 25 nm as the temperature increased. A change in the matrix crystallization from anatase to rutile was also observed, but only for the highest temperatures ($T \geq 700$ °C). A broad LSPR band was also observed when the annealing temperature was increased. The widening of the LSPR absorption band led to the appearance of reddish colored coating, which is rather desired for the decorative industry, with hardness values between 6 and 8 GPa. Modelling results seem to suggest that this LSPR broadening is due to a larger spectral distribution of plasmonic modes, caused by the fluctuations of the interparticle distances, rather than just a dissipative damping effect. Finally, for the highest gold concentrations (> 20 at.%), the films tended to form relatively larger clusters, with sizes above 20 nm (for $T \geq 400$ °C), and gold segregated to the surface, leading to a golden color.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice	vi
Lista de Abreviaturas/siglas	viii
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xvi
Introdução	1
Motivação e objetivos do trabalho	1
Organização da Tese	2
Capítulo 1: Ressonância de plasmão de superfície localizado (<i>LSPR</i>)	3
1.1 Ressonância de plasmão de superfície (<i>SPR</i>) e Ressonância com nanopartículas (<i>LSPR</i>)	3
1.2 Aplicações com <i>LSPR</i>	8
Capítulo 2: Produção de filmes finos com efeito <i>LSPR</i>.	13
2.1 Incorporação de ouro numa matriz dielétrica de dióxido de titânio usando pulverização catódica reativa em magnetron.	13
2.1.1 A pulverização catódica reativa em magnetron com corrente contínua	13
2.1.2 Detalhes experimentais para a produção dos filmes finos nanocompósitos	18
2.1.3 Evolução dos parâmetros da deposição	21
2.2. Otimização de diferentes morfologias das nanopartículas de ouro.	24
2.2.1. Processos de formação de nanopartículas de ouro	24
2.2.2. Tratamento térmico dos filmes	25

Capítulo 3: Investigação do efeito <i>LSPR</i> nos filmes finos produzidos	27
3.1 Princípios físicos e tecnológicos básicos das técnicas usadas. Detalhes experimentais.	28
3.1.1 Microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia	28
3.1.2 Difração de Raios-X	30
3.1.3 Microscopia eletrónica de transmissão.	33
3.1.4 Resposta ótica por transmitância e refletância	36
3.2 Análise das composições das várias séries de filmes finos preparados	38
3.3 Análise microestrutural dos filmes finos	40
3.3.1 Baixo teor de ouro	40
3.3.2 Teor intermédio de ouro	42
3.3.3 Alto teor de ouro	48
3.3.4 Distribuição de nanopartículas de ouro na matriz de dióxido de titânio e evolução da cristalinidade dos filmes finos	49
3.4 Propriedades óticas dos filmes finos nanoplasmónicos.	57
3.4.1 Modelização das propriedades óticas.	57
3.4.2 Análise e comparação da resposta ótica dos filmes finos produzidos com as simulações.	60
Capítulo 4: Propriedades funcionais dos revestimentos nanoplasmónicos decorativos e sua aplicação:	69
4.1 Princípios físicos e tecnológicos básicos das técnicas usadas. Detalhes experimentais.	69
4.1.1 Medição da cor.	69
4.1.2 Medição das propriedades mecânicas.	72
4.2 Características óticas.	74
4.3 Propriedades mecânicas.	80
4.4 Aplicação dos filmes nanoplasmónicos em demonstradores dos parceiros do Projeto Europeu Nano4Color.	83
Conclusões	85
Trabalho futuro	86
Referências	88

Lista de Abreviaturas/Siglas

% at. – Percentagem atômica

Ag - Prata

Au – Ouro

\vec{B} – Campo magnético

CGS – sistema de unidades, centímetro-grama-segundo.

DC – Corrente contínua (do inglês, *Direct Current*)

\vec{E} – Campo elétrico

EDS/EDX – Espetroscopia de Raios-X por dispersão de energia (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

fcc – Estrutura cúbica de faces centradas, (do inglês, *face centered cubic*)

LSP – Plasmão de superfície localizado (do inglês, *Localized Surface Plasmon*)

LSPR – Ressonância de plasmão de superfície localizado (do inglês, *Localized Surface Plasmon Resonance*)

NP – Nanopartícula

PVD – Deposição física em fase de vapor (do inglês, *Physical Vapour Deposition*)

sccm – Centímetros cúbicos por minuto (do inglês, *standard cubic centimetres per minute*)

SEM – Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*)

SERS – Espetroscopia de Ramam amplificada pela superfície (do inglês, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*)

SP – Plasmão de superfície (do inglês, *Surface Plasmon*)

SPP – Polaritão plasmônico de superfície (do inglês, *Surface plasmon-polariton*)

SPR – Ressonância de plasmão de superfície (do inglês, *Surface Plasmon Resonance*)

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)

Ti – Titânio

TiO₂ – Dióxido de titânio

TT – Tratamento térmico

XRD – Difração de Raios-X (do inglês, *X-Ray Diffraction*)

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 – (a) Representação esquemática da excitação de um SPP (configuração de Kretschmann) na qual o plasmão se propaga no metal adjacente a um prisma. O ângulo de incidência tem ser escolhido de tal forma que os momentos da luz incidente e do SPP sejam iguais. (b) A excitação de um LSP em nanopartículas aprisiona a energia da radiação num volume com dimensão inferior ao seu comprimento de onda, contribuindo, assim, para um campo eletromagnético local amplificado. (c) Uso da difração da luz numa rede de difração para excitar um SPP (adaptado de [12]).

Figura 1.2 – (a) Respostas óticas de nanopartículas de Au esféricas com diâmetros diferentes (adaptado de [14]). (b) Respostas óticas de nanobarras cilíndricas de Au com proporções de comprimento (c) e largura (l) diferentes. À medida que a proporção $c:l$ aumenta, verifica-se o desvio para o vermelho do pico correspondente aos modos longitudinais. A resposta ótica da nanopartícula esférica tem apenas um pico de absorção (adaptado de [15]).

Figura 1.3 – (a) Relação entre o tamanho de nanopartículas de Au esféricas com diferentes diâmetros (imagens TEM) e a sua cor numa solução aquosa. (b) Variação muito acentuada da cor de uma solução com nanobarras de Au com proporções entre o comprimento e a largura diferentes. Nas imagens TEM a barra da escala representada corresponde a 100 nm. (Adaptado de [27]).

Figura 1.4 – Taça de Lycurgus, atualmente exposta no British Museum, parece verde quando iluminada com luz exterior (e esta é refletida) e parece vermelha quando iluminada desde o interior (e a luz a atravessa). Foi feita pelos Romanos no séc. IV e contém pequenas concentrações de ouro e prata [57].

Figura 1.5 – Esquema representativo dos processos envolvidos na amplificação de um sinal de Raman por uma Nanopartícula metálica com efeito LSPR. A azul, o campo incidente (E_i) em ressonância é amplificado pela adição do campo difundido ($E_{i,s}$) pela nanopartícula. A vermelho, o campo difundido por Raman (E_R) é também amplificado pelo mesmo mecanismo anterior, dando origem ao campo amplificado ($E_{R+E_{R,s}}$) (adaptado de [63]).

Figura 1.6 – Esquema de uma medição usando um (bio)sensor LSPR, em que se mostra um desvio do pico após a ligação de moléculas (adaptado de [66]).

Figura 2.2 – Esquema representativo dos eventos que ocorrem quando iões atingem o alvo (cátodo).

Capítulo 2

Figura 2.1 - *Esquema representativo da passagem (arranque) de átomos do alvo para o substrato e formação do filme fino.*

Figura 2.2 – *Esquema representativo dos eventos que ocorrem quando iões atingem o alvo (cátodo).*

Figura 2.3 – *Esquema representativo dos plasmas formados em (a) pulverização catódica por descarga de corrente contínua e (b) pulverização catódica por descarga de corrente contínua em magnetron.*

Figura 2.4 – *Esquema representativo do processo de captura dos eletrões, com movimento cicloidal, no campo magnético fechado produzido atrás do alvo, que leva à formação de uma zona de erosão preferencial neste.*

Figura 2.5 – (a) *Esquema simplificado do sistema de deposição usado para produzir os filmes.* (b) *Pormenor da câmara de vácuo onde decorre a deposição.*

Figura 2.6 – *Pormenor do interior da câmara de deposição, (a) antes de iniciar a descarga de corrente contínua e (b) depois de iniciar a descarga.*

Figura 2.7 – *Potencial do alvo em função do fluxo de gás reativo (O_2) introduzido na câmara durante a pulverização catódica reativa em magnetron de um alvo de titânio montado no magnetron, aplicando uma densidade de corrente constante ($100 A.m^{-2}$) e uma pressão de argon constant ($0,3 Pa$). (adaptado de [5]).*

Figura 2.8 – *Evolução do potencial do alvo e da taxa de deposição (crescimento) dos filmes em função da área de Au usado no alvo de titânio. A aquisição do potencial foi feita durante os 90 minutos da deposição e cada ponto representado neste gráfico corresponde ao potencial do alvo de equilíbrio. A taxa de deposição foi calculada com base na posterior observação por SEM da secção dos filmes, e corresponde à razão entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição (90 min). (adaptado de [5]).*

Figura 2.9 – *Representação esquemática das etapas de formação das nanopartículas de Au: nucleação, crescimento, coalescência e Ostwald ripening.*

Figura 2.10 – *Etapas do tratamento térmico: I, rampa de aquecimento de $5^\circ C/min$; II, período isotérmico com a temperatura escolhida; III, arrefecimento livre com forno ainda fechado.*

Capítulo 3

Figura 3.1 – Diagrama para a preparação de materiais com propriedades diferentes.

Figura 3.2 – (a) Representação esquemática simplificada dos componentes de um microscópio eletrônico de varrimento com EDS. (b) Esquema representativo das interações entre o feixe de elétrons do canhão de elétrons com a amostra observada. (c) Penetrações menores ($I > II > III$) de feixes com energias sucessivamente menores, $E_I > E_{II} > E_{III}$.

Figura 3.3 – (a) Estrutura cúbica de faces centradas (fcc) do ouro. (b) Representação esquemática do funcionamento de um difratômetro de raios-X para aplicação da Lei de Bragg entre planos a uma distância d_{hkl} .

Figura 3.4 – Estruturas cristalinas mais importantes do TiO_2 (a) anatase com parâmetros de rede $a = b = 3.80 \text{ \AA}$, e $c = 9.44 \text{ \AA}$ e (b) rutilo $a = b = 4.60 \text{ \AA}$, e $c = 2.96 \text{ \AA}$.

Figura 3.5 – Exemplo de ajuste de uma função Pearson-VII efetuado numa das amostras produzidas. A vermelho o sinal medido por XRD, e a azul a função ajustada.

Figura 3.6 – Esquema representativo do efeito do bombardeamento iônico que torna as amostras transparentes a elétrons (as dimensões não estão à escala).

Figura 3.7 – (a) Esquema simplificado do percurso dos elétrons num equipamento de microscopia eletrónica de transmissão. (b) Interações principais do feixe de elétrons com a amostra analisada.

Figura 3.8 – (a) Interações básicas da radiação com a matéria. (b) esquema de uma esfera integradora de um espectrofotómetro a funcionar na medição da (b-i) refletância e (b-ii) transmitância.

Figura 3.9 – Concentração de Au em todos os filmes produzidos (determinada por EDS, em % at.) em função da área de Au colocado no alvo. O filme com uma concentração de 0, é o filme de TiO_2 produzido sem Au. (adaptado de [5]).

Figura 3.10 – (a) Imagens de microscopia eletrónica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de ouro igual a 2 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas. (b) Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT) (adaptado de [5]).

Figura 3.11 – (a) Imagens de microscopia eletrónica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de ouro igual a 6 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas. (b) Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT). (adaptado de [5]).

Figura 3.12 – (a) *Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de Au igual a 11 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas. (b) Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT). (adaptado de [5]).*

Figura 3.13 – *Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de secções dos filmes com uma % at. de Au de 11 % e (a) sem tratamento térmico (TT), (b) com TT a 300 °C, (c) com TT a 600 °C e (d) com TT a 800 °C. (adaptado de [5]).*

Figura 3.14 – (a) *Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de Au igual a 15 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas. (b) Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT). (adaptado de [5]).*

Figura 3.15 – *Imagem de microscopia eletrônica de varrimento da mesma amostra da Figura 3.14(a-iii), mas usando o detetor de elétrons retrodifundidos, permitindo assim um maior contraste de massa atômica, tornando visível as nanopartículas de Au que surgem mais claras no meio da matriz de TiO₂. (adaptado de [5]).*

Figura 3.16 – (a) *Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de Au igual a 24 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas. (b) Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT). (adaptado de [5]).*

Figura 3.17 – *Comparação e evolução (a) do tamanho de grão e (b) da razão de intensidades dos picos correspondentes à orientação (111) com o somatório das intensidades dos outros picos com orientação (200) e (220). O tamanho de grão foi estimado usando o método da largura integral com o programa Winfit [113]. Os picos foram simulados com uma função Pearson VII com um intervalo de confiança entre 90-95%.(adaptado de [5]).*

Figura 3.18 – *Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras que sofreram tratamento térmico a 500 °C, representativas das regiões com (a) uma concentração baixa de Au e (b-d) com concentrações intermediárias de Au. (adaptado de [5]).*

Figura 3.19 – *Histogramas da distribuição de diâmetros de Feret e respectivas imagens de microscopia eletrônica das amostras com uma % at. de Au igual a (a) 2 %, (b) 6 %, (c) 11 % e (d) 15 %, e com um tratamento térmico de 500 °C. (adaptado de [6]).*

Figura 3.20 - *Histogramas da distribuição de diâmetros de Feret e respectivas imagens de microscopia eletrônica das amostras com uma % at. de Au igual a 11 % e com um tratamento térmico de (a) 300 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C. (adaptado de [6]).*

Figura 3.21 – Esquema representativo do modelo de formação de nanopartículas metálicas de Au numa matriz dielétrica de TiO₂.

Figura. 3.22 - (a) Esquema representativo para modelização das nanopartículas usando uma distribuição de Poisson mostrando os píxeis cúbicos. (b) Fazendo a simulação, surge uma distribuição aleatória de partículas na rede. (adaptado de [6]).

Figura 3.23 – Simulação das propriedades óticas da matriz dielétrica de TiO₂, usando o modelo de Bruggemann. Estes resultados serão usados nos cálculos teóricos da função dielétrica efetiva. (adaptado de [6]).

Figura 3.24 - (a) Parte real e imaginária da função dielétrica complexa, $\epsilon^*(\lambda)$. Nanopartícula com um raio de 20 nm e uma fração de volume de Au igual a 3 %. (b) Mesmas condições, mas com nanopartículas com um raio de 2 nm. (adaptado de [6]).

Figura 3.25 – Resposta ótica em transmitância e refletância das amostras de TiO₂ e dos filmes com Au, sem tratamento térmico (adaptado de [6]).

Figura 3.26 – Resposta ótica com baixo teor de Au, % at. de Au igual a 2 %. (a) Função dielétrica efetiva simulada. (b) Coeficiente de absorção calculado. (c) Resultados experimentais correspondentes aos espectros de transmitância e refletância. (d) Espectros de Transmitância e refletância calculados (adaptado de [6]).

Figura 3.27 - Resposta ótica com teor intermédio de Au, % at. de Au igual a 6 %. (a) Função dielétrica efetiva simulada. (b) Coeficiente de absorção calculado. (c) Resultados experimentais correspondentes aos espectros de transmitância e refletância. (d) Espectros de Transmitância e refletância calculados (adaptado de [6]).

Figura 3.28 - Resposta ótica com teor intermédio de Au, % at. de Au igual a 11 %. (a) Função dielétrica efetiva simulada. (b) Coeficiente de absorção calculado. (c) Resultados experimentais correspondentes aos espectros de transmitância e refletância. (d) Espectros de Transmitância e refletância calculados (adaptado de [6]).

Figura 3.29 – Resultados experimentais da resposta ótica com teor elevado de Au, % at. de Au igual a 24 %.

Capítulo 4

Figura 4.1 – Representação esquemática do sistema de coordenadas $L^*a^*b^*$ no espaço de cor CIELAB.

Figura 4.2 – Representação esquemática do funcionamento do espectrofotómetro Konica-Minolta CM-2600d (adaptado do manual do equipamento).

Figura 4.3 – Esquema das etapas de um teste mecânico de indentação com **(a-i)** a fase de carga, **(a-ii)** a fase de espera entre a carga e a descarga e **(a-iii)** a fase de descarga e a fase final de espera. Em **(b)** está representado um exemplo típico de um teste de indentação num ponto de uma amostra, com a representação das grandezas usadas no cálculo das propriedades mecânicas, sendo d_{dp} a profundidade de deformação permanente, d_{max} , a profundidade de penetração máxima, F_{max} , a força normal máxima exercida pelo indentedor, e S , o declive inicial da curva de descarga.

Figura 4.4 – Evolução da cor e das coordenadas de cor com a temperatura de tratamento térmico para os filmes com uma % at. de Au igual a **(a)** 6%, **(b)** 11%, **(c)** 15% e **(d)** 24%.

Figura 4.5 - Esquema representativo **(a)** da diferença de cor entre filmes com tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, para as concentrações representadas e **(b)** dos diferentes tamanhos de grão dos cristais de Au e das fases cristalinas da matriz de TiO_2 para todos os filmes que sofreram tratamento térmico.

Figura 4.6 – Esquema representativo **(a)** da diferença de cor entre filmes com uma concentração de Au diferente, para todas as temperaturas usadas nos tratamentos térmicos e **(b)** dos diferentes tamanhos de grão dos cristais de Au e das fases cristalinas da matriz de TiO_2 para todos os filmes que sofreram tratamento térmico.

Figura 4.7 – Evolução dos valores das coordenadas de cor CIELAB com o tamanho dos domínios cristalinos de Au dos filmes com percentagens atómicas de Au de 6%, 11%, 15% e 24%, após o tratamento térmico entre 200 °C e 800 °C.

Figura 4.8 – **(a)** Cores produzidas pela Universidade do Minho no Projeto Europeu “Nano4Color”, em comparação com cores atualmente oferecidas pelas empresas **(b)** Prirev em Portugal, **(c)** Ionbond na Suíça e **(d)** Richter Precision nos Estados Unidos.

Figura 4.9 – Evolução da dureza e do módulo de elasticidade reduzido do filme com Au (% at. igual a 11 %) e do filme fino de TiO_2 sem ouro. (adaptado de [3]).

Figura 4.10 – Peças de vidro revestidas com o mesmo filme fino da mesma deposição, **(a)** sem tratamento térmico, **(b)** com tratamento térmico a 400 °C e **(c)** com tratamento térmico a 500 °C.

Figura 4.11 – Revestimento em 3D das brocas. Em **(a)** observa-se a broca na câmara antes da deposição do filme, em **(b)** estão as brocas com revestimentos iguais mas de espessuras diferentes e em **(c)** podem ver-se as mesmas duas brocas após o mesmo tratamento térmico.

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 – *Resumo das condições usadas para a limpeza dos substratos e para as deposições, usando áreas diferentes de ouro incrustado no alvo de titânio.*

Capítulo 3

Tabela 3.1 – *Comparação da dimensão média das nanopartículas, obtida pela simulação dos picos de difração e pela análise dos diâmetros de Feret. Razão entre os diâmetros maior e menor de Feret.*

Capítulo 4

Tabela 4.1 – *Percepção da diferença de cor para diferentes valores de ΔE . (adaptado de [126]).*

Introdução

Motivação e objetivos do trabalho

A principal motivação deste trabalho foi aumentar um pouco mais o leque de propriedades conhecidas das substâncias utilizadas, controlando a sua organização a uma escala da ordem de grandeza dos nanómetros. A inspiração foi uma das intervenções no encontro da Sociedade Americana de Física, a 29 de dezembro de 1959, do Professor Richard Feynman, onde este faz um convite para uma nova linha de estudo na Física sobre as coisas muito pequenas, para que fosse possível, entre outras coisas, fazer o mesmo que uma célula a uma escala ainda mais pequena. Nesta sua intervenção, o Professor Feynman questiona-se: *“What could we do with layered structures with just the right layers? What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? They would be very interesting to investigate theoretically. I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do.”*. Contudo, para que esta investigação com filmes finos nanoplasmonicos pudesse acontecer, foram necessários anos de pesquisa.

As propriedades óticas de um filme fino constituído por nanopartículas de ouro (Au) dispersas num meio dielétrico dependem da quantidade de metal nobre disperso, do tamanho, da forma e da distribuição das suas nanopartículas, bem como das propriedades dielétricas da matriz envolvente. O interesse neste tipo de materiais nanoplasmonicos vem do seu potencial uso em aplicações que vão desde os filmes decorativos (a desenvolver no âmbito de um projeto financiado pela Comissão Europeia: *Nano4Color*) até sensores óticos de gás e biossensores, entre dezenas de outras aplicações que serão referidas em detalhe mais à frente neste trabalho.

O trabalho desta tese teve, por isso, como principais focos científicos: (i) analisar a influência da concentração de Au e de tratamentos térmicos, na estrutura e microestrutura e, conseqüentemente, na resposta ótica de filmes finos nanoplasmonicos de Au disperso numa matriz dielétrica de dióxido de titânio (TiO₂), e (ii) modelizar as propriedades óticas dos filmes nanoplasmonicos com o contributo dos dados obtidos da caracterização dos filmes finos produzidos e das suas respostas óticas.

Por outro lado, o trabalho teve ainda um objetivo mais tecnológico, consistindo no desenvolvimento de revestimentos decorativos, explorando o efeito de ressonância de plasmão de superfície em nanopartículas dispersas numa matriz dielétrica. Este objetivo está enquadrado no âmbito de um projeto financiado pela Comissão Europeia, Nano4Color, “Design and develop a new generation of color PVD coatings for decorative applications (FP7 EC R4SME Project No. 315286)”, no qual participei ativamente.

Inserido nos objetivos deste projeto, foram preparados vários conjuntos de filmes, com uma gama larga de concentrações de Au. Os filmes foram depositados em vários substratos por pulverização catódica reativa em magnetron com corrente contínua e em seguida foram sujeitos a tratamentos térmicos, para promover alterações na microestrutura e estrutura cristalina dos filmes, através da formação das nanopartículas de Au.

Durante esta investigação, que decorreu no âmbito do projeto Nano4Color, foram produzidos e publicados vários textos científicos, em colaboração com os investigadores das várias instituições participantes no consórcio, em revistas internacionais com arbitragem científica, nos quais o autor desta tese foi também autor e co-autor. As investigações que deram origem a estes textos relacionam-se com filmes finos, produzidos por pulverização catódica reativa em magnetron, com nanopartículas de metais nobres dispersas numa matriz dielétrica [1-5] ([6] em revisão).

Organização da Tese

No capítulo 1 são abordados os princípios físicos e as aplicações de materiais que manifestam o fenómeno de ressonância de plasmão de superfície. No segundo capítulo é descrito o método de produção dos filmes finos produzidos no âmbito deste trabalho. A preparação das amostras passa por duas fases distintas: a deposição dos filmes finos por pulverização catódica reativa em magnetron e o posterior tratamento térmico dos mesmos. No capítulo 3, são realizadas, (i) a caracterização microestrutural e ótica dos filmes finos nanoplasmónicos e, (ii) a modelização das propriedades óticas dos filmes finos produzidos. No capítulo 4 é discutida a funcionalidade dos revestimentos nanoplasmónicos, quanto à sua cor e propriedades mecânicas, em demonstradores do projeto Nano4Color. Por fim, são apresentadas as conclusões mais relevantes retiradas deste trabalho e é feita uma análise do trabalho futuro a concretizar.

Capítulo 1: Ressonância de plasmão de superfície localizado (*LSPR*)

1.1 Ressonância de plasmão de superfície (*SPR*) e Ressonância com nanopartículas (*LSPR*)

A exploração de efeitos plasmônicos tem já uma longa tradição, especialmente na arte, mas os esforços para compreender totalmente a Física que suporta este fenómeno, e tirar partido do mesmo, em diferentes áreas científicas e tecnológicas, são relativamente recentes.

A investigação na área dos materiais plasmônicos encontra-se em grande crescimento, nomeadamente, no que diz respeito à produção, controlo e propagação de plasmões de superfície (*surface plasmons, SP*) (Figura 1.1(a, c)). Os *SPs* estão relacionados com oscilações eletrónicas coletivas, associadas a uma onda eletromagnética, que ocorrem na interface entre um metal, por exemplo ouro ou prata (Ag), e uma matriz dielétrica, como por exemplo o TiO_2 [7, 8].

Os *SPs* podem propagar-se ao longo da interface dielétrico-metal, sendo designados por polaritões plasmônicos de superfície (*SPP*), ou estar confinados a uma nanopartícula (NP) metálica, estes últimos são denominados de plasmões de superfície localizados (*LSP*). Os *SPs* e os *LSPs* podem acoplar-se a campos eletromagnéticos incidentes e, por conseguinte, influenciam as propriedades óticas dos compostos híbridos dielétrico-metal.

No caso dos *SPP*, devido à conservação do momento, existem restrições no seu acoplamento à radiação eletromagnética incidente, ocorrendo apenas sob condições específicas (por exemplo, usando um prisma, como na configuração de *Kretschmann*, exemplificada na Figura 1.1(a), ou uma rede de difração, Figura 1.1(c)). No caso dos *LSP* (associados a nanopartículas), o acoplamento com a radiação eletromagnética é direto [9, 10], Figura 1.1 (b). Para além disso, a elevada difusão e absorção de luz pelas nanopartículas de metais nobres e a sua sensibilidade a ambientes químicos e eletromagnéticos tem sido amplamente considerada como sendo de grande importância científica e tecnológica, até porque estes efeitos não são observados nas respostas dos materiais *bulk* (maciços) [9, 11].

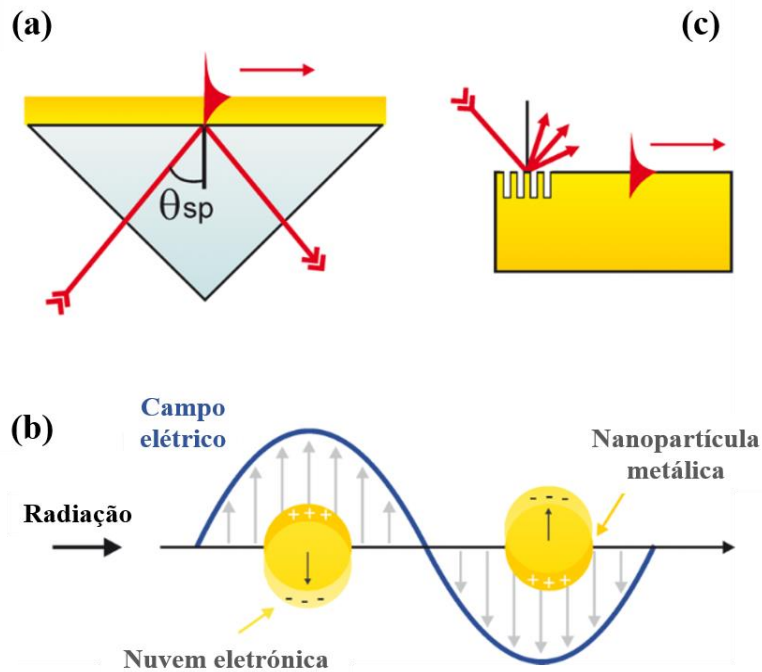


Figura 1.1 – (a) Representação esquemática da excitação de um SPP (configuração de Kretschmann) na qual o plasmão se propaga no metal adjacente a um prisma. O ângulo de incidência tem ser escolhido de tal forma que os momentos da luz incidente e do SPP sejam iguais. (b) A excitação de um LSP em nanopartículas aprisiona a energia da radiação num volume com dimensão inferior ao seu comprimento de onda, contribuindo, assim, para um campo eletromagnético local amplificado. (c) Uso da difração da luz numa rede de difração para excitar um SPP (adaptado de [12]).

A excitação dos LSP, por radiação com uma frequência de uma gama próxima de onde ocorre ressonância, provoca (i) uma forte absorção e amplificação do campo eletromagnético próximo da nanopartícula e (ii) um processo de difusão da radiação [13]. De uma forma simplificada, quando os elétrons da banda de condução do metal, que constitui a nanopartícula, são sujeitos a um campo eletromagnético externo, são obrigados, a movimentarem-se periodicamente em relação aos íons da rede. Esta polarização cria um dipolo que é somado ao campo externo, sendo este efeito maximizado quando o sistema se encontra em ressonância, Figura 1.1 (b). Por exemplo, no caso de nanopartículas esféricas, da interação dos plasmões de superfície localizados com a radiação resulta o aparecimento de uma banda de absorção na sua resposta ótica, em que a posição do máximo corresponde à frequência de ressonância, Figura 1.2(a) [14].

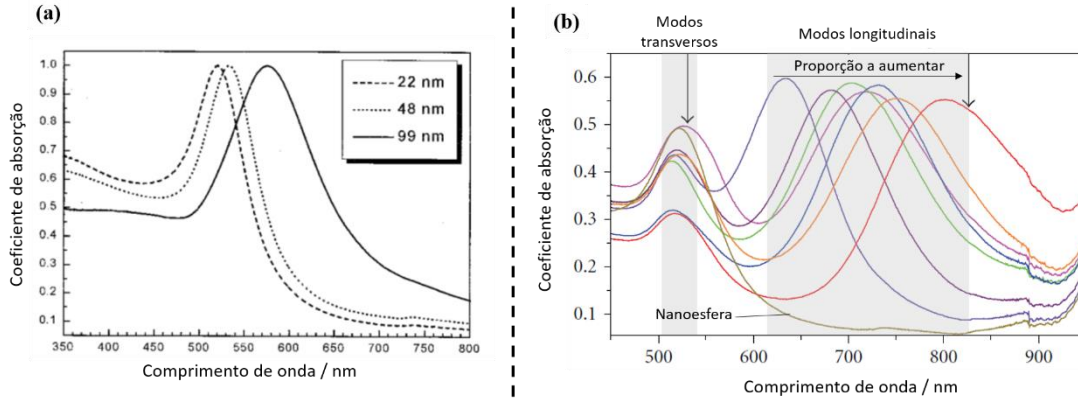


Figura 1.2 – (a) Respostas óticas de nanopartículas de Au esféricas com diâmetros diferentes (adaptado de [14]). **(b)** Respostas óticas de nanobarras cilíndricas de Au com proporções de comprimento (c) e largura (l) diferentes. À medida que a proporção $c:l$ aumenta, verifica-se o desvio para o vermelho do pico correspondente aos modos longitudinais. A resposta ótica da nanopartícula esférica tem apenas um pico de absorção (adaptado de [15]).

De um modo mais geral, consideremos que uma nanopartícula polarizável possui uma hierarquia de modos de ressonância, dos quais apenas os modos dipolares de menor ordem emparelham fortemente com o campo eletromagnético. A polarizabilidade dipolar num dos eixos de uma nanopartícula elipsoide colocada num campo eletromagnético (em unidades do sistema CGS) é dada por [16]:

$$\alpha_i = \frac{V}{4\pi} \left[\frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\eta_i (\epsilon_m - \epsilon_h) + \epsilon_h} \right] \quad \text{Equação 1.1}$$

onde $i = 1, 2, 3$, ϵ_m e ϵ_h são as funções dielétricas, $\epsilon(\omega)$, do metal e do meio dielétrico envolvente, respetivamente, V é o volume da nanopartícula e η_i são fatores geométricos, denominados de coeficientes de despolarização, em que $\sum_i \eta_i = 1$. Cada uma das frequências de ressonância é calculada igualando a parte real do denominador da Equação 1.1 a zero. No caso mais simples de uma nanopartícula esférica, $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 1/3$, havendo assim apenas um modo dipolar elétrico degenerado triplo. Considerando a função dielétrica (ϵ_m) do Au, de acordo com o modelo de Drude, a frequência de ressonância de plasmão de superfície localizado é dada por [11]:

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_h/\epsilon_\infty}} \quad \text{Equação 1.2}$$

em que ω_p é a frequência de plasma no metal *bulk* e ϵ_∞ é a constante dielétrica para alta frequência do metal. Para nanobarras (esfera alongada num dos seus eixos) existem dois modos de ressonância, um modo degenerado duplo transversal (a uma frequência maior) e um longitudinal (a um maior comprimento de onda, λ), que pode ser ajustado para comprimentos de onda maiores, aumentando a proporção (eixo maior/eixo menor) da nanobarra, Figura 1.2(b).

Para nanopartículas com formas menos simétricas, são obtidos três modos diferentes de vibração [17]. O coeficiente de extinção médio, σ_{ext} (considerando as secções com várias orientações) de uma nanopartícula (incluindo absorção e difusão) é dado por [18]:

$$\sigma_{ext} = k \operatorname{Im} \left[\sum_i \frac{\alpha_i}{3} \right] \quad \text{Equação 1.3}$$

onde $k = 2\pi / \lambda$. O coeficiente de extinção médio terá um pico a cada frequência de ressonância. Então, a resposta ótica de uma nanopartícula (em que a absorção da radiação tem um maior peso do que a difusão se o tamanho da nanopartícula for bastante inferior ao comprimento de onda da radiação) depende da sua forma, do tipo de metal e do meio dielétrico envolvente.

Continuando no modelo de Drude, o tamanho da nanopartícula não é uma das variáveis, Equações 1.1 e 1.2, sendo obviamente uma aproximação. O modelo de Drude falha sobretudo em nanopartículas com dimensões abaixo de 1 nm e são, por isso, necessários modelos quânticos [19]. Para nanopartículas com apenas alguns nanómetros, o efeito mais importante é o aumento do parâmetro de *damping* (atenuação) plasmónico, provocado pela dispersão eletrónica, que pode ser estudado de uma forma fenomenológica [20].

As propriedades óticas de um conjunto de nanopartículas polarizáveis, numa gama de concentrações baixas, podem ser simplesmente redimensionadas usando a concentração das nanopartículas C . Ao considerar, por exemplo, o coeficiente de extinção médio de materiais compósitos contendo nanopartículas esféricas iguais, como sendo igual a $\sigma_{ext} C$, ele será, simplesmente, proporcional à fração de volume do metal, $f = V.C$. No entanto, para concentrações superiores de nanopartículas, as interações eletromagnéticas entre as várias nanopartículas tornam-se maiores e o modelo torna-se muito mais complexo. Para $f \leq 0,1$ é possível introduzir uma polarizabilidade renormalizada, que tem em

consideração as interações dipolo-dipolo, numa aproximação denominada de matriz-T [21, 22].

O mesmo procedimento pode ser usado para uma rede periódica de nanopartículas [17]. Porém, na maioria dos casos estas suposições não são válidas, porque a concentração das nanopartículas é elevada e a sua distribuição espacial é aleatória. A análise numérica destes compostos é possível usando as equações de dipolos acoplados [23]. Esta abordagem teórica permite investigar os efeitos das interações de curto alcance e da distribuição espacial das nanopartículas, nas propriedades óticas das bandas *LSPR* [24-26]. No Capítulo 3, o modelo utilizado para a simulação das propriedades óticas será abordado mais pormenorizadamente.

Na Figura 1.3 [27] é possível observar, simplesmente através da alteração da cor, as diferentes respostas óticas mencionadas, devido a variações na forma e tamanho de nanopartículas. Estas nanopartículas de Au formam soluções coloidais e foram sintetizadas quimicamente. Como se pode ver nas imagens de microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*, do inglês, *Transmission Electron Microscopy*), através do aumento de tamanho das nanopartículas esféricas e, por consequência, da sua concentração, a cor altera-se de vermelho até violeta, devido ao desvio da banda *LSPR*, recordar Figura 1.2(a). Uma alteração mais acentuada da cor é verificada quando se alonga a nanopartícula para formar uma espécie de barra, recordar também Figura 1.2(b).

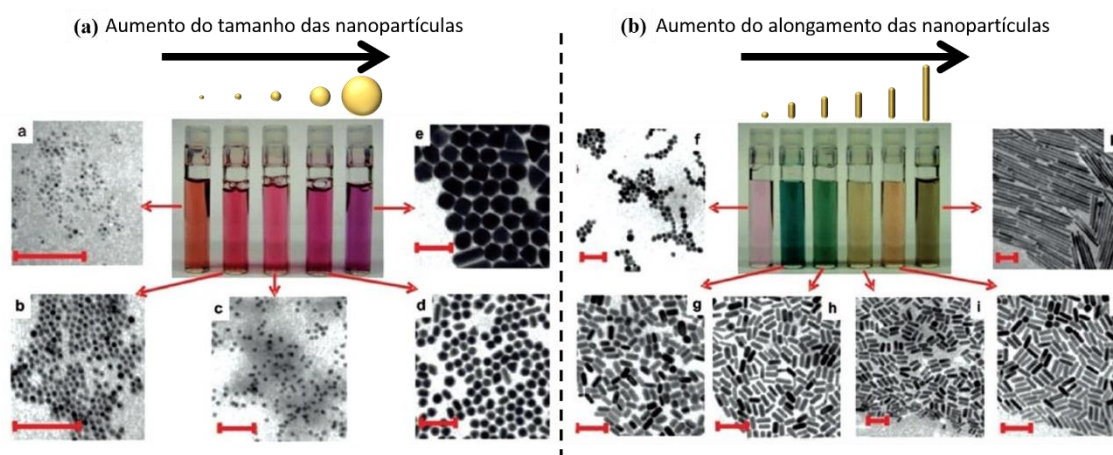


Figura 1.3 – (a) Relação entre o tamanho de nanopartículas de Au esféricas com diferentes diâmetros (imagens TEM) e a sua cor numa solução aquosa. (b) Variação muito acentuada da cor de uma solução com nanobarras de Au com proporções entre o comprimento e a largura diferentes. Nas imagens TEM a barra da escala representada corresponde a 100 nm. (Adaptado de [27]).

1.2 Aplicações com LSPR

Atualmente, os materiais plasmônicos (dos quais os mais populares são o ouro, a prata e, mais recentemente, o grafeno) têm atraído o interesse de cientistas de todo o mundo, tanto na investigação dos princípios físicos básicos [28-43], como na investigação de diversas aplicações tecnológicas, onde são usados, ou têm vindo a ser testados, como guias de onda [44], sistemas de armazenamento de dados [45], detetores e moduladores baseados no efeito plasmônico [46], refletores de Bragg [47], metamateriais plasmônicos [48] e díodos emissores de luz [49], assim como em sistemas para nanolitografia [50], fotocatalise [51] e sensores plasmônicos [52-56].

Há já vários séculos que as janelas das catedrais medievais possuem vestígios de nanopartículas de metais nobres (Ag e Au), que deram origem a vários efeitos de cores. Também os Romanos, conhecedores das propriedades e aplicações do ouro e da prata, usaram sistemas nanocompósitos ouro/prata na produção de vidros, dos quais se destaca a taça de Licurgus do século IV (Figura 1.4), que parece verde-ervilha quando iluminada do exterior (radiação refletida) e vermelho-vinho quando a luz se propaga a partir do seu interior (radiação transmitida) [57].



Figura 1.4 – Taça de Lycurgus, atualmente exposta no Museu Britânico, parece verde quando iluminada com luz exterior (e esta é refletida) e parece vermelha quando iluminada desde o interior (e a luz a atravessa). Foi feita pelos Romanos no séc. IV e contém pequenas concentrações de ouro e prata [57].

Mas, apenas nos últimos anos, novos tipos de filmes finos, que na sua composição contém nanopartículas de metais nobres (por exemplo, Au, Ag) embebidas numa matriz dielétrica, têm sido investigados devido à sua potencial aplicação em diversas áreas, tais como algumas das já mencionadas [4, 13, 32, 40, 58-60]. A incorporação de pequenas quantidades de ouro numa matriz dielétrica, combina as propriedades plasmónicas das nanopartículas com as dos materiais onde elas estão dispersas. Estes materiais nanocompósitos, ou nanoplasmonicos, possuem propriedades óticas e eletrónicas únicas. Eles podem ser concebidos para apresentar bandas de absorção *LSPR*, espectralmente ajustáveis no visível, infravermelho ou ultravioleta, bem como diferentes condutividades elétricas que podem variar várias ordens de grandeza.

Os conhecimentos adquiridos sobre os materiais plasmónicos já levaram à construção de sensores químicos e biológicos [28, 30, 61]. Por um lado, tirando partido da difusão (*scattering*) em *Raman*, Figura 1.5, por parte de moléculas adsorvidas em materiais plasmónicos, a espectroscopia de *Raman* amplificada pela superfície (*SERS*, do inglês, Surface Enhanced Raman Spectroscopy) é utilizada em sensores químicos, uma vez que permite a deteção de uma só molécula [62].

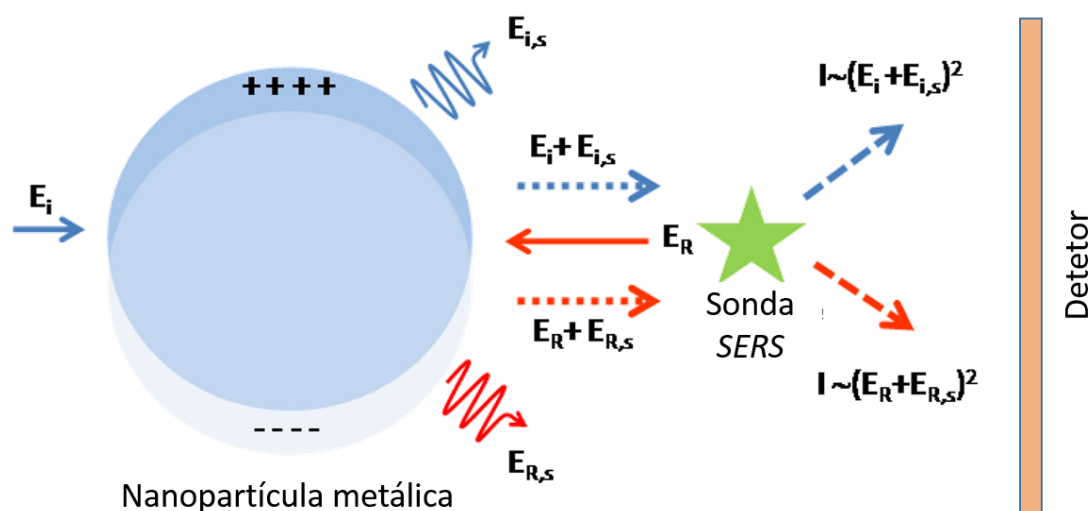


Figura 1.5 – Esquema representativo dos processos envolvidos na amplificação de um sinal de Raman por uma Nanopartícula metálica com efeito LSPR. A azul, o campo incidente (E_i) em ressonância é amplificado pela adição do campo difundido ($E_{i,s}$) pela nanopartícula. A vermelho, o campo difundido por Raman (E_R) é também amplificado pelo mesmo mecanismo anterior, dando origem ao campo amplificado ($E_R + E_{R,s}$) (adaptado de [63]).

Esta detecção é possível devido a uma amplificação local do campo eletromagnético, tanto da radiação incidente (E_i), como da radiação por difusão de Raman (E_R), ambas provocadas pela polarização da nanopartícula, Figura 1.5.

Por outro lado, as aplicações de biossensores baseados no efeito de ressonância de plasmão de superfície têm sido bem-sucedidas em várias áreas, desde estudos biológicos básicos até à detecção de espécies químicas e biológicas para testes de qualidade e segurança alimentar, diagnósticos médicos (marcadores tumorais, hormonas) e monitorização ambiental (por exemplo, dioxinas e elementos pesados) [61].

As interações entre os plasmões e as moléculas a detetar (Figura 1.6) levam a mudanças detetáveis na frequência $LSPR$ [10, 28, 64] e, conseqüentemente, a um desvio no pico da resposta ótica. Arquitetar e produzir estruturas plasmónicas otimizadas para a implementação de qualquer um desses princípios de detecção é um dos desafios da nanoplasmónica [10, 65].

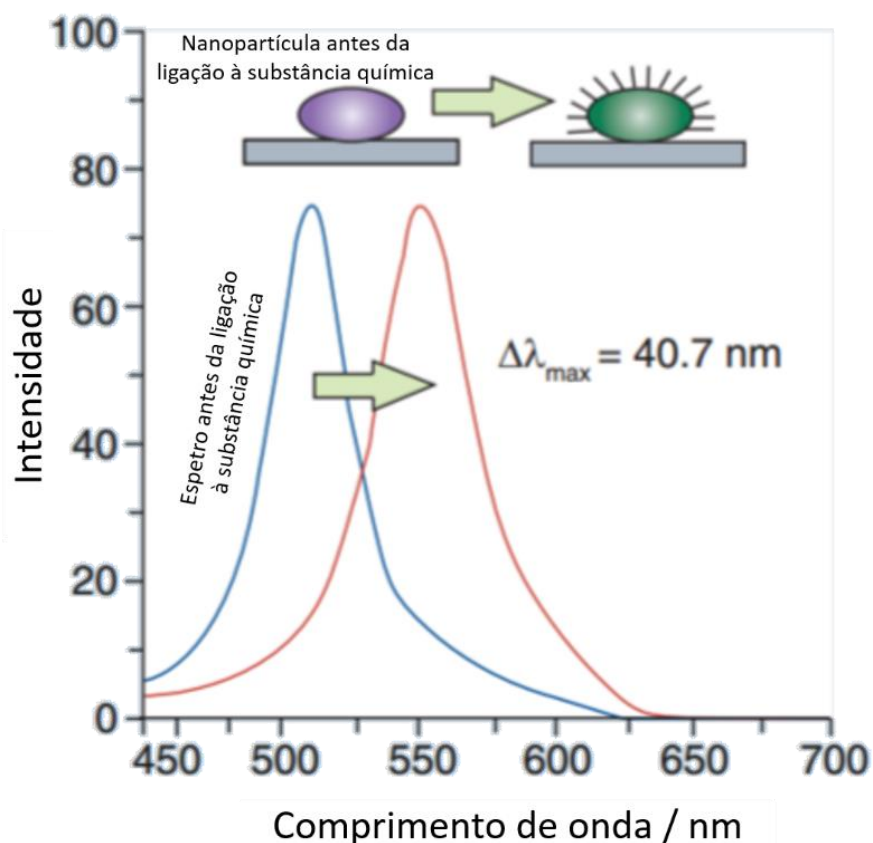


Figura 1.6 – Esquema de uma medição usando um (bio)sensor $LSPR$, em que se mostra um desvio do pico após a ligação de moléculas (adaptado de [66]).

Uma grande vantagem dos sensores *LSPR* é que a sua forma de detecção é muito mais simples do que nos sensores *SPR*, pois como já foi referido, as nanopartículas podem acoplar diretamente com a radiação eletromagnética [67], outra grande vantagem, é que podem facilmente ser usados num Sistema *Lab-on-a-chip* [68] e como são *label-free* (não precisam de marcadores fluorescentes ou radioativos) os custos de produção são muito reduzidos [69]. Do ponto de vista biológico, estas nanoestruturas 3D também estão em vantagem, pois podem ser usadas para simular muito mais naturalmente ambientes celulares e, assim, ajudar na detecção de substâncias *in-vitro* e até *in-vivo* [64]. Quanto mais se conhecerem as várias interações que as nanopartículas poderão ter com os diversos sistemas biológicos [70], mais elas poderão ser usadas.

Por fim, a aplicação mais óbvia, e já usada desde a história antiga, é a obtenção de revestimentos coloridos usando as propriedades das nanopartículas com efeito *LSPR*. Foi esta a aplicação que deu origem ao Projeto Nano4color, ao qual este trabalho está ligado. Nesta área, a investigação passa por deslocar o pico de ressonância controladamente de forma a obter uma gradação de cores. Para este efeito, o ouro e a prata são os candidatos fortes (ou uma combinação dos dois), e para que o revestimento perdure eles terão de ser protegidos por um meio envolvente transparente no visível e com boas propriedades mecânicas (por exemplo nitreto de alumínio - AlN, alumina - Al₂O₃, ou TiO₂). Estes seriam filmes finos nanocompósitos com efeito *LSPR* ajustável no visível, em que a matriz teria também uma função protetora.

A escolha inicial da matriz recaiu sobre o dióxido de titânio (TiO₂). Este é um semiconductor transparente, com um hiato de energia (*bandgap*) entre os 3,0 e os 3,4 eV [71-74]. O TiO₂ é conhecido pela sua biocompatibilidade, estabilidade química, boa dureza e elevada transmitância ótica, juntamente com um elevado índice de refração, entre 2,4 e 2,9 [75-80]. Devido a estas propriedades, o TiO₂ é muito utilizado em dispositivos óticos, aplicações biomédicas, células solares, foto-eletrólise, fotocatalise, assim como em revestimentos anti-embaciamento e até como revestimentos auto-laváveis para vidros [75, 76, 81]. Foi sobretudo pelas suas propriedades óticas (índice de refração elevado) e mecânicas que ele foi escolhido para este trabalho.

Como já foi referido, uma forma de controlar as propriedades óticas destes filmes finos nanocompósitos será de afinar a posição do pico de absorção *LSPR* das nanopartículas de Au. A pulverização em magnetron, usando um alvo compósito e uma atmosfera com gás reativo, seguida de tratamento térmico é um processo relativamente simples que permite produzir este tipo de filmes, nomeadamente a dispersão de

Capítulo 1

nanopartículas de Au numa matriz dielétrica, neste caso de TiO_2 [58, 82]. Uma das grandes vantagens desta forma de produzir nanopartículas está na inexistência de produtos, derivados da reação, perigosos para o ambiente.

Capítulo 2: Produção de filmes finos com efeito *LSPR*.

Neste capítulo será abordada a produção dos filmes finos nanocompósitos, usando pulverização catódica reativa em magnetrão e tratamentos térmicos.

Algumas partes deste capítulo foram escritas tendo por base um artigo em que o autor desta tese é co-autor [5].

2.1 Dispersão de ouro numa matriz dielétrica de dióxido de titânio usando pulverização catódica reativa em magnetrão.

2.1.1 Preparação dos filmes finos: a pulverização catódica reativa em magnetrão com corrente contínua

A deposição física em fase de vapor (*Physical Vapor Deposition. PVD*) consiste na produção de uma fase de vapor constituída por um material que é removido de um alvo por meios físicos (ex.: evaporação ou pulverização catódica) e que seguidamente condensa num substrato, produzindo-se, assim, o filme fino [83] (Figura 2.1).

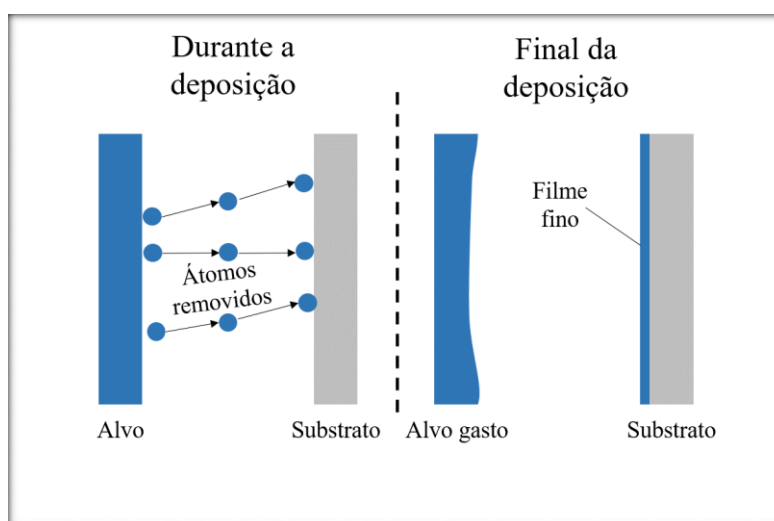


Figura 2.1 - Esquema representativo da passagem (arranque) de átomos do alvo para o substrato e formação do filme fino.

A pulverização catódica é um dos processos físicos de produção de filmes finos em maior crescimento e mais usados pela indústria (a par com a evaporação), nomeadamente no desenvolvimento de revestimentos decorativos e protetores, em utensílios médicos com revestimentos biocompatíveis, em microeletrónica, em revestimentos funcionais para células solares, em sensores, entre outros [84]. Este sucesso na indústria deve-se à elevada qualidade e versatilidade dos revestimentos produzidos, que advém da facilidade de controlar os parâmetros da deposição que ocorre numa atmosfera bem conhecida. Por se tratar de um processo físico, é possível produzir uma grande variedade de revestimentos, que vão desde os metais puros, aos óxidos, nitretos e carbonetos desses metais, passando por combinações de vários metais (intermetálicos), por oxinitretos e oxicarbonetos [83, 85, 86].

Com a pulverização catódica removem-se partículas de uma superfície (o alvo) através do impacto de partículas muito energéticas, sobretudo iões, de gases inertes que são introduzidos dentro da câmara. Estas partículas são aceleradas por um campo elétrico gerado por uma descarga elétrica e provêm do plasma que se forma no reator, confinado entre um cátodo (o alvo) e um ânodo (onde se colocam as amostras). A introdução de gases reativos na câmara de deposição (por exemplo o oxigénio, O_2 , acetileno, C_2H_2 , e o azoto, N_2 ,) permite a reação de compostos mais complexos, por exemplo os nitretos, oxinitretos, carbonetos, etc.. Vários eventos podem resultar da colisão dos iões, desde a simples reflexão do ião incidente até à pulverização do material do alvo [87]. A Figura 2.2 ilustra alguns destes processos [83].

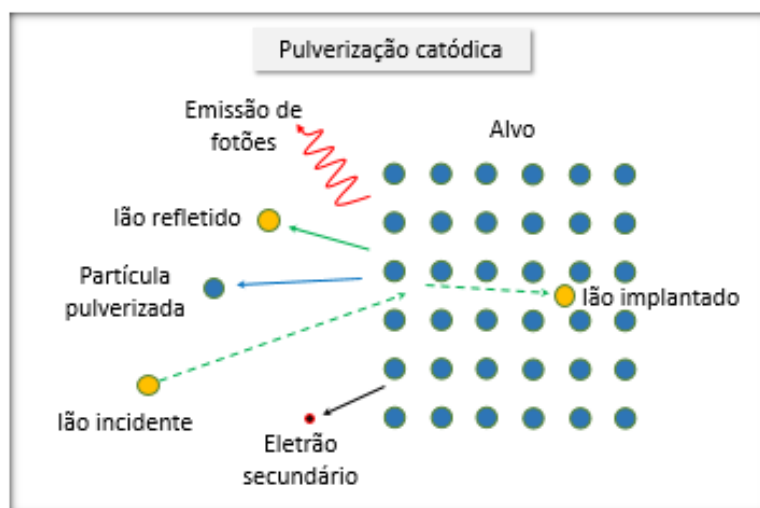


Figura 2.2 – Esquema representativo dos eventos que ocorrem quando iões atingem o alvo (cátodo).

A razão entre o número de partículas pulverizadas (n_a) e o número de partícula incidentes (n_p), denominada rendimento de pulverização ($Y = \frac{n_a}{n_p}$), é uma das características essenciais na pulverização catódica [88]. Para haver pulverização, a energia das partículas incidentes (E_p) terá de ser superior a um valor mínimo na ordem das dezenas de eV, que depende sobretudo do tipo de material do alvo. Para energias acima deste mínimo, o rendimento de pulverização vai aumentando à medida que a energia das partículas incidentes aumenta, até um valor máximo entre os 5 keV e os 50 keV. Acima destes valores o rendimento irá diminuir pois as partículas incidentes possuem energia suficiente para penetrar no alvo em profundidade e ficarem implantadas [83].

Para além da energia das partículas incidentes, o rendimento de pulverização depende também da energia de ligação dos átomos do alvo (E_a) e das suas massas (m) [89]:

$$Y \propto \frac{E_p}{E_a \times m} \quad \text{Equação 2.1}$$

Na pulverização catódica, a fonte de partículas energéticas é geralmente um plasma, que é uma mistura de iões, eletrões e partículas neutras [90]. Para formar este plasma é necessário ionizar parcialmente um gás a baixa pressão pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois elétrodos, estando o material a pulverizar, no cátodo, e o substrato onde o filme irá crescer, no ânodo. Como se pode ver na Figura 2.3(a), na pulverização catódica por descarga com corrente contínua (DC, do inglês, *Direct Current*), o plasma está confinado entre os dois elétrodos e será visível como uma descarga luminosa. Esta descarga irá iniciar depois de se aplicar uma diferença de potencial (da ordem das centenas de Volts) entre os dois elétrodos, quando um eletrão do alvo, que é acelerado no sentido do cátodo para o ânodo (sentido contrário ao campo elétrico, \vec{E}), adquire energia suficiente e colide com um átomo de gás ionizando-o e dando assim origem a um catião e a um novo eletrão [91]. O catião, por sua vez, será acelerado no sentido de \vec{E} e ao colidir com o cátodo irá pulverizá-lo (Figura 2.3(a)). Pode então afirmar-ser que a taxa de erosão do alvo, R' , é proporcional ao produto do rendimento de pulverização, Y , pela densidade de corrente iónica, I^+ (intensidade de corrente por unidade de área) [92].

$$R' \propto Y \times I^+ \quad \text{Equação 2.2}$$

Para além de ejetarem átomos do alvo, os iões dão também origem à emissão de eletrões secundários que poderão ser acelerados e vir a colidir com o gás, dando assim origem a novos iões, que irão manter a descarga, e também a uma grande variedade de outras espécies. A este número de eletrões emitidos por ião incidente chama-se coeficiente de emissão secundário por impacto iónico, γ , que é a fonte mais importante de eletrões secundários neste tipo de descarga e depende do tipo de material que está a ser pulverizado [93].

A grande desvantagem deste sistema de pulverização é ter uma taxa de deposição muito baixa, sobretudo quando são usados gases reativos que provocam o “envenenamento” do alvo, como por exemplo, a sua oxidação.

Para resolver este problema, são colocados ímanes permanentes no lado do cátodo oposto ao plasma, o magnetrão, como se pode ver na Figura 2.3 (b), designando-se por isso de pulverização catódica por descarga de corrente contínua em magnetrão. Esta foi a técnica utilizada neste trabalho para depositar os filmes finos.

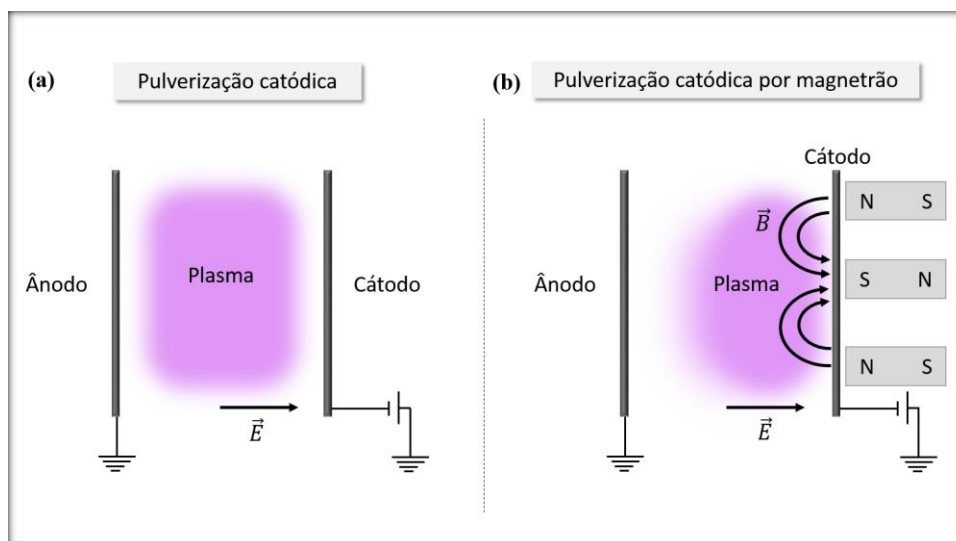


Figura 2.3 – Esquema representativo dos plasmas formados em (a) pulverização catódica por descarga de corrente contínua e (b) pulverização catódica por descarga de corrente contínua em magnetrão.

O campo magnético, \vec{B} , introduzido leva a um maior confinamento dos eletrões que descrevem uma trajetória cicloidal junto ao cátodo, aumentando assim a probabilidade de que mais iões sejam produzidos naquela zona e, por isso, aumenta a densidade de plasma junto ao cátodo [83]. Com a configuração apropriada dos campos \vec{E} e \vec{B} é possível então que os eletrões permaneçam junto ao cátodo num percurso fechado, que leva à

formação de uma zona de erosão preferencial do alvo [94], como se pode observar na Figura 2.4.

Este efeito provocado pelo confinamento dos elétrons leva a um aumento da eficiência de ionização, assim como da densidade de íons produzidos nas proximidades do cátodo e conseqüentemente da densidade de corrente iônica no mesmo. Desta forma, a taxa de erosão do cátodo e, conseqüentemente, a taxa de crescimento do filme serão maiores do que na pulverização catódica sem magnetrão.

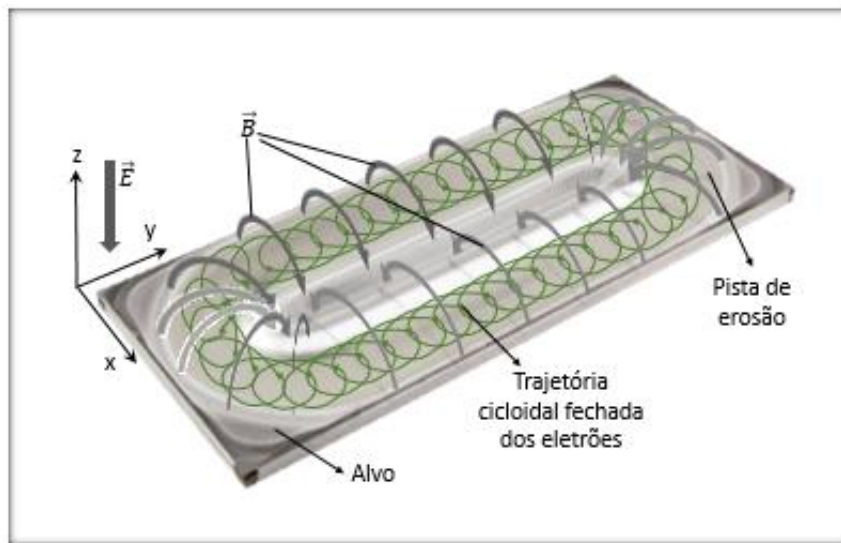


Figura 2.4 – Esquema representativo do processo de captura dos elétrons, com movimento cicloidal, no campo magnético fechado produzido atrás do alvo, que leva à formação de uma zona de erosão preferencial neste.

Uma das desvantagens que o magnetrão introduziu foi diminuir a área útil do alvo que era desgastado (entre 15 a 25%). Por outro lado, o uso de campos magnéticos variáveis ou alvos rotativos impulsionou essa área útil para valores bem acima dos 70% [95].

Para além da deposição de filmes metálicos simples, usando apenas um gás de trabalho (árgon), é possível produzir filmes mais complexos, introduzindo também um ou mais gases reativos (por exemplo, oxigénio e azoto) dentro da câmara, denominando-se, pulverização catódica reativa em magnetrão com corrente contínua, em que o utilizador pode variar a estequiometria do material que deposita no substrato [96]. No

caso dos filmes produzidos neste trabalho, foi usado árgon como gás de trabalho e oxigénio como gás reativo para se obter uma matriz estequiométrica de TiO_2 .

Dado que a pulverização catódica com magnetrão pode ocorrer a baixas temperaturas (inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$), ela permite o revestimento de polímeros, para além dos substratos habitualmente usados também noutras técnicas (aço, silício, vidro, quartzo, entre outros).

2.1.2 Detalhes experimentais da produção dos filmes finos nanocompósitos

Todos os filmes finos do âmbito desta investigação foram preparados por pulverização catódica reativa em magnetrão com corrente contínua, num sistema montado nos Laboratórios de Revestimentos Funcionais do Centro de Física, no Campus de Azurém da Universidade do Minho (Figura 2.5).

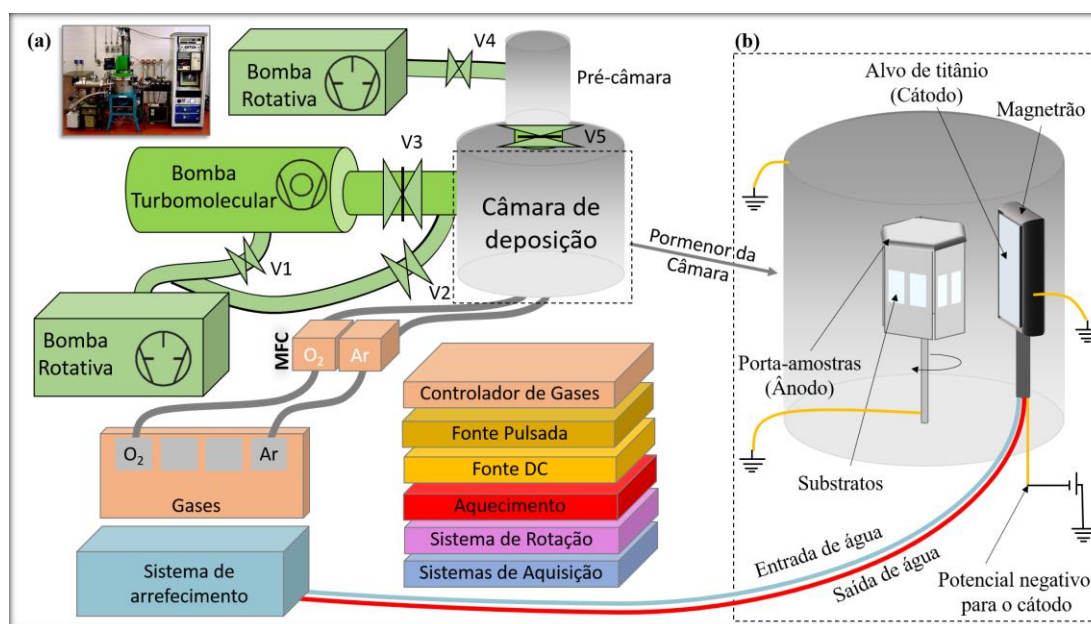


Figura 2.5 – (a) Esquema simplificado do sistema de deposição usado para produzir os filmes. (b) Pormenor da câmara de vácuo onde decorre a deposição.

De uma forma sumária, o sistema possui uma câmara de deposição, uma pré-câmara, um sistema de vácuo, fontes de alimentação de corrente contínua e pulsada, controladores de fluxo dos gases, um sistema de aquecimento, um conjunto de sensores, um sistema para a monitorização das condições de deposição e um sistema de arrefecimento para o magnetrão.

Depois de se prenderem os substratos no porta-amostras e de se colocarem na pré-câmara, esta é fechada e é feito um vácuo primário de cerca de 1 Pa com uma das bombas rotativas. Depois disto, e com a ajuda da válvula V5 e de um eletroímã, o porta-amostras é transferido para a câmara (principal) de deposição (com um volume de aproximadamente $0,04 \text{ m}^3$), que se encontra em alto vácuo de cerca de 10^{-4} Pa, obtido usando uma bomba turbomolecular da marca *Alcatel (PTM 5400)*. As pressões são medidas com dois sensores, um *Sky-Pirani TR090* da *Leybold* que mede a pressão em baixo vácuo entre os 10^5 Pa e os 10^{-2} Pa, e um *Penningvac PTR225* também da *Leybold*, para pressões entre 1 Pa e 10^{-7} Pa. Depois de ser atingida a pressão de base de cerca de 4×10^{-4} Pa, são introduzidos os gases. O fluxo de argon (gás de trabalho) é controlado manualmente por um módulo do modelo *E-5752-AAA* da *Bronkhorst High-Tech*, que alimenta os controladores de fluxo do modelo *El-Flow mass flow controller* da *Bronkhorst High-Tech*, enquanto o fluxo de oxigênio (gás reativo) é controlado de um computador ligado ao módulo *0154* da *Brooks Instruments* que alimenta o *Smart mass flow 5058S* da *Brooks Instruments*.

Foi usado um alvo retangular de titânio (espessura de 6 mm, área de $20 \times 10 \text{ cm}^2$ e 99.8% de pureza) com um número variável de pedaços de Au (espessura de 1 mm e uma área entre 9 e 116 mm^2) nele incrustados, como mostra a Figura 2.6. Deste modo, foi possível variar o fluxo de átomos de Au para o substrato e assim obter várias concentrações de metal nobre nos filmes depositados.

O porta-amostras foi colocado a uma distância do alvo de 7 cm, como mostra a Figura 2.6, e foi aquecido com uma resistência elétrica, a cerca de 8 cm de distância e controlada por um termopar, a uma temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para aumentar o número de substratos em que se deposita o filme, o porta-amostras está provido de um movimento de rotação com uma velocidade de aproximadamente 9 rpm. A descarga fica a cargo de uma fonte de alimentação DC, *uma Huttinger PFG7500DC*, ligada ao magnetron. Este, por sua vez, é refrigerado com água para diminuir o aquecimento devido à energia dissipada nas colisões com o alvo. A fonte de alimentação foi regulada para funcionar em modo de corrente constante, definida pelo utilizador, e ajustar automaticamente a potência e o potencial.

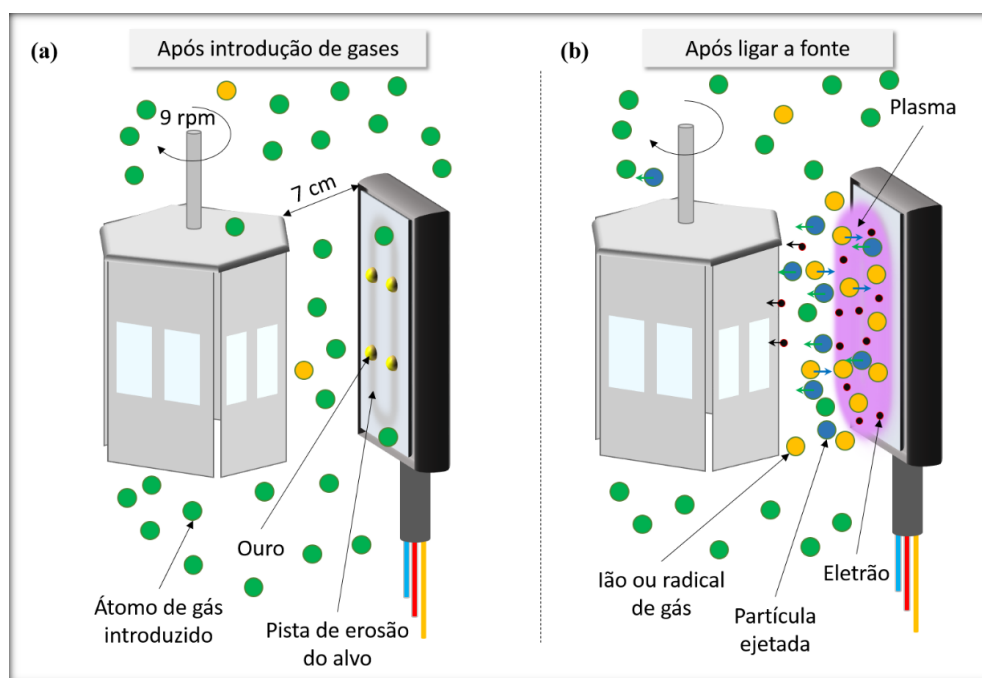


Figura 2.6 – Pormenor do interior da câmara de deposição, (a) antes de iniciar a descarga de corrente contínua e (b) depois de iniciar a descarga.

Os substratos usados foram, lâminas de vidro ($76 \times 26 \text{ mm}^2$), quartzo ($26 \times 26 \text{ mm}^2$) e silício monocristalino (em círculos de 114 mm, tipo P, dopado com boro e orientação (100)). As lâminas de vidro foram cortadas em duas metades para a deposição e foram usadas nas medidas óticas da transmitância e da refletância. O quartzo foi usado também para as medidas óticas, no caso dos filmes que foram aquecidos a temperaturas superiores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

O silício foi cortado em pequenos pedaços de aproximadamente 3 cm^2 e foi usado em microscopia eletrônica de varrimento (*SEM*, para determinar a espessura e estudar o tipo de crescimento dos filmes), em microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*, para observação e estudo da distribuição das nanopartículas), em difração de raios-X (*XRD*, para a estrutura cristalina, tamanho de grão e textura) e por fim também em Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (*EDS* ou *EDX*, para a composição química). Depois de preparados, antes de cada deposição, os substratos foram sujeitos a limpeza com ultrassons em etanol e água destilada, e então colocados no porta-amostras. Já no interior da câmara com uma pressão de, aproximadamente, $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, as amostras foram ainda sujeitas a uma limpeza *in situ* com plasma (*etching*) numa atmosfera de árgon a uma pressão de $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ (fluxo de árgon de 70 sccm), aplicando, no porta-amostras, uma

corrente DC pulsada de 0,5 A, uma frequência (f) de 200 kHz e um ciclo de trabalho (t_{on}) de 30%, durante 20 min. As condições usadas na limpeza estão resumidas na tabela 2.1. Desta forma, consegue-se uma limpeza mais eficiente e também uma melhoria da adesão do filme pela criação de micro defeitos na superfície dos substratos.

2.1.3 Evolução dos parâmetros da deposição.

Como já foi referido, cada deposição contou com um número de pedaços de Au, no alvo de titânio, diferente, fazendo assim com que uma área diferente de Au estivesse exposta ao plasma (Tabela 2.1), variando, desta forma, o fluxo de átomos de Au para os substratos. Assim, a concentração de Au nos filmes também deverá variar.

Tabela 2.1 - *Resumo das condições usadas para a limpeza dos substratos e para as deposições, usando áreas diferentes de ouro incrustado no alvo de titânio*

Parâmetro	Limpeza	Deposição dos filmes
Fonte usada	Pulsada ($f=200\text{kHz}$; $t_{on}=30\%$)	DC
Fluxo de árgon (sccm)	70	60
Fluxo de oigénio (sccm)	...	7
Tempo (min)	20	90
Corrente	0,5 A	2 A (100 A.m ²)
Temperatura (°C)	100	100
Pressão de base (Pa)	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$
Pressão de trabalho (Pa)	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-1}$
Polarização do porta-amostra (V)	...	Ligado à terra
Área de ouro (mm ²)	...	0 ; 9 ; 18 ; 27 ; 32 ; 36 ; 45 ; 58 ; 71 ; 96 ; 116

A fonte de alimentação de corrente contínua (DC) foi programada para operar no modo de controlo de corrente, ficando, como já mencionado, a definição da potência e do potencial a cargo da fonte.

Nestas séries de deposições manteve-se sempre o mesmo valor de corrente elétrica, que corresponde a uma densidade de corrente no alvo composto de titânio e ouro (Ti-Au) de 100 A.m^{-2} . Os filmes foram depositados usando uma atmosfera composta por argon (com um fluxo constante de 60 sccm) e oxigénio (fluxo constante de 7 sccm).

O fluxo de oxigénio foi escolhido de acordo com uma experiência em que se observou a histerese. Para esta experiência, a descarga de magnetron foi iniciada em argon puro (zona metálica), introduzindo um fluxo de 60 sccm (previamente otimizado) e esperou-se que o potencial ficasse constante. Depois, mantendo sempre a corrente constante, introduziu-se um pequeno fluxo de O_2 , e quando foi atingido o estado de equilíbrio (potencial aumentou e estabilizou num valor constante) aumentou-se mais um pouco o fluxo e esperou-se novamente que fosse atingido outro estado de equilíbrio, e assim sucessivamente até o alvo estar completamente envenenado, zona composta, nesta altura o potencial já não aumenta quando se aumenta o fluxo de oxigénio. Depois disto, o processo foi efetuado no sentido inverso, partindo de um alvo envenenado e até ter novamente uma atmosfera apenas de argon. Estes resultados estão representados num gráfico do potencial no alvo em função do fluxo de O_2 introduzido, como pode ser visto na Figura 2.7.

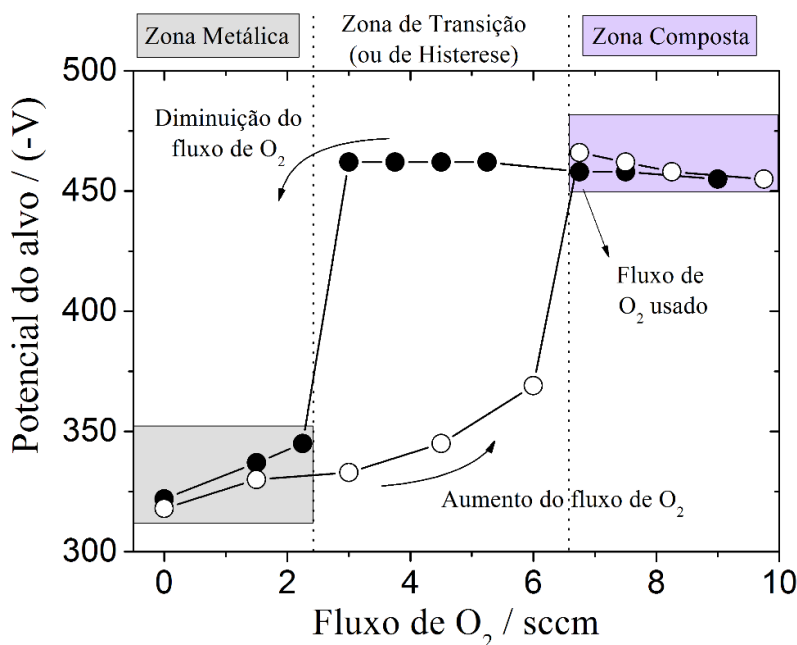


Figura 2.7 – Potencial do alvo em função do fluxo de gás reativo (O_2) introduzido na câmara durante a pulverização catódica reativa em magnetron de um alvo de titânio montado no magnetron, apicando uma densidade de corrente constante (100 A.m^{-2}) e uma pressão de argon constant ($0,3 \text{ Pa}$). (adaptado de [5]).

De acordo com estes resultados, o alvo ficou completamente oxidado (zona composta) para um fluxo de oxigénio de, sensivelmente, 7 sccm, o que significa que esta pressão parcial deste gás na câmara é suficiente para produzir um filme de TiO_2 estequiométrico (como irá verificar-se no capítulo seguinte). Para fluxos de oxigénio inferiores a 2,2 sccm, são produzidos filmes metálicos (zona metálica), e entre os 2,2 sccm e os 7 sccm, na zona de transição [97] é possível obter-se compostos sub-estequiométricos.

A evolução do potencial do alvo e da taxa de deposição em função da área de Au usado está representado no gráfico da Figura 2.8. De acordo com os resultados obtidos, parece haver uma clara indicação de que o potencial do alvo é praticamente independente da área de Au usado, dado que ficou sempre muito próximo dos 470 V, zona composta. Por outro lado, a taxa de crescimento do filme mostra um aumento de um fator de 2 quando a área de Au no alvo aumenta de 9 para 100 mm^2 , passando, respetivamente, de uma taxa de 4,5 para 9,5 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

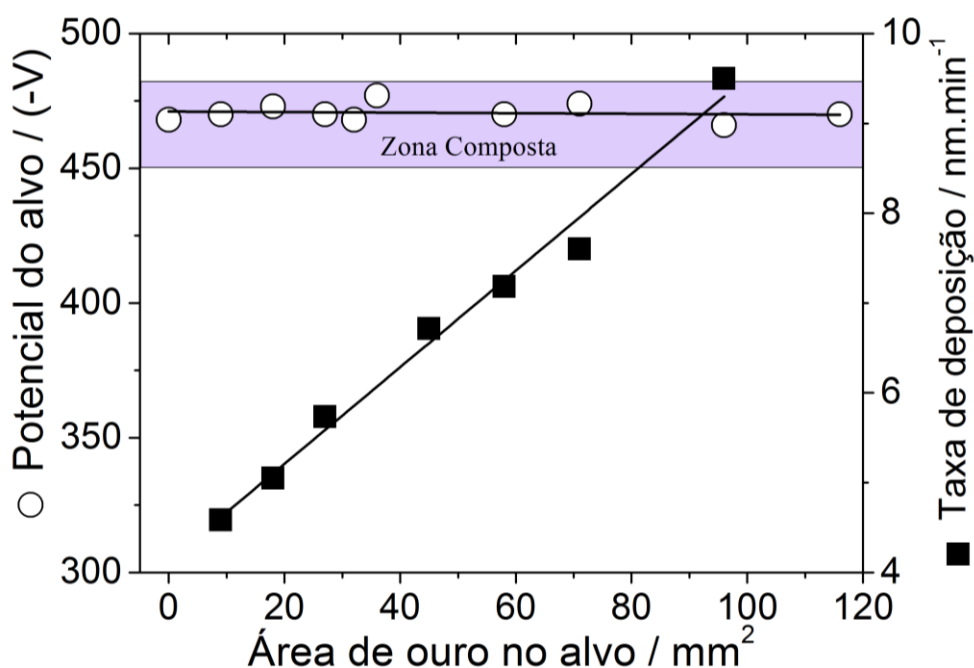


Figura 2.8 – Evolução do potencial do alvo e da taxa de deposição (crescimento) dos filmes em função da área de Au usado no alvo de titânio. A aquisição do potencial foi feita durante os 90 minutos da deposição e cada ponto representado neste gráfico corresponde ao potencial do alvo de equilíbrio. A taxa de deposição foi calculada com base na posterior observação por SEM da secção dos filmes, e corresponde à razão entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição (90 min). (adaptado de [5]).

A taxa de deposição foi calculada pela razão entre a espessura do filme, determinada por microscopia eletrónica de varrimento (*SEM*), e o tempo total de cada deposição, 90 min.

Para perceber o comportamento do alvo, temos de começar por relembrar que o fluxo de oxigénio usado durante a deposição, é suficiente para manter o alvo totalmente envenenado com uma camada superficial de óxido, o que pode ser deduzido pela evolução da curva de histerese, Figura 2.7. O aumento do módulo do potencial do alvo de 320 V, na situação em que está limpo, para os 470 V, pode ser explicado por uma diminuição do coeficiente de emissão secundária por impacto de iões, que se sabe ser inferior no alvo de titânio envenenado relativamente ao alvo de titânio limpo [98]. Este potencial mantém-se constante quando se adiciona o ouro, pois a área de ouro é apenas uma pequena percentagem da área do alvo de titânio (menos de 1%), não sendo assim suficiente para afetar significativamente os parâmetros de deposição.

Mas, mesmo assim, enquanto a quantidade de átomos de titânio que chegam ao substrato não será muito afetada, o fluxo de átomos de Au vai sendo consideravelmente aumentado, porque o Au tem uma área exposta cada vez maior e um rendimento de pulverização bastante superior ao titânio [98]. Este facto pode explicar então o gradual aumento da taxa de crescimento (ou deposição) dos filmes com a área de Au exposta.

2.2. Otimização de diferentes morfologias das nanopartículas de ouro.

2.2.1. Processos de formação de nanopartículas de ouro

O processo pelo qual os pequenos aglomerados de Au aumentam de tamanho durante um processo em que se fornece energia (por exemplo durante um tratamento térmico) pode envolver várias etapas [99-102], nomeadamente; (i) nucleação, quando alguns agregados se formam aleatoriamente e, eventualmente, atingem um diâmetro crítico formando assim um núcleo estável (centros de nucleação); (ii) o crescimento deste núcleo à custa de matéria dissolvida na matriz, formando assim uma nanopartícula; (iii) coalescência, quando duas nanopartículas próximas entram em contacto e se juntam para formar apenas um agregado (nanopartícula maior) ou Ostwald *ripening*, quando os átomos são removidos de uma nanopartícula e vão para outra (por exemplo por difusão) [103, 104], conforme esquema da Figura 2.9.

Cada etapa é caracterizada por uma distribuição de tamanhos diferente e por uma dependência do tamanho médio com a temperatura e tempo do tratamento térmico.

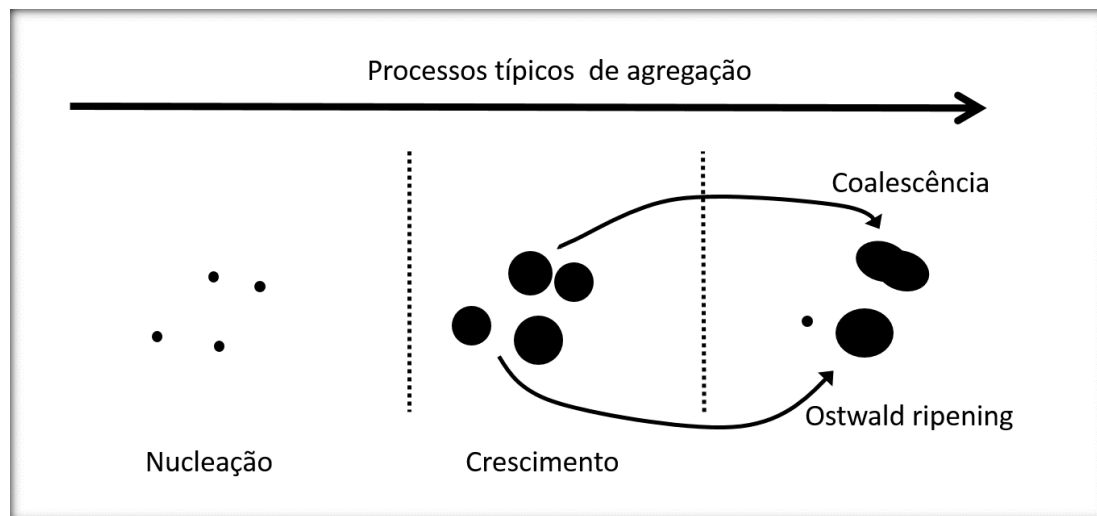


Figura 2.9 – Representação esquemática das etapas de formação das nanopartículas de Au: nucleação, crescimento, coalescência e Ostwald ripening.

2.2.2. Tratamento térmico dos filmes

Os tratamentos térmicos foram realizados ao ar e à pressão ambiente, num forno convencional, com um controlador programável da *Termolab* (FP21). Como as deposições ocorrem a aproximadamente 100 °C (temperatura medida em deposições prévias à produção destes filmes), as temperaturas selecionadas para o tratamento térmico começaram nos 200 °C e foram até aos 800 °C, com diferenças de 100 °C.

Depois de colocadas as amostras (vidros e silícios), com o lado do filme voltado para cima, o controlador do forno foi programado de acordo com a Figura 2.10. Usou-se uma rampa de aquecimento de 5 °C/min desde aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) até uma das temperaturas escolhidas, depois numa segunda etapa foi mantido um período isotérmico com uma dessas mesmas temperaturas escolhidas durante 1 hora, e por fim deixou-se o forno a arrefecer livremente com a porta fechada, e retiraram-se as amostras quando foi atingida novamente a temperatura ambiente. Repetiu-se este procedimento para todas as temperaturas escolhidas.

No total foram produzidos 88 filmes finos diferentes, contando as diferentes concentrações e os tratamentos térmicos efetuados. Por sua vez, cada um destes filmes está depositado, como já foi referido, em substratos de silício e vidro/quartzo. Todos os

filmes depositados em silício sofreram tratamento térmico a todas as temperaturas para serem depois caracterizados por *EDS*, *SEM*, *XRD*, *TEM*, colorimetria e propriedades mecânicas.

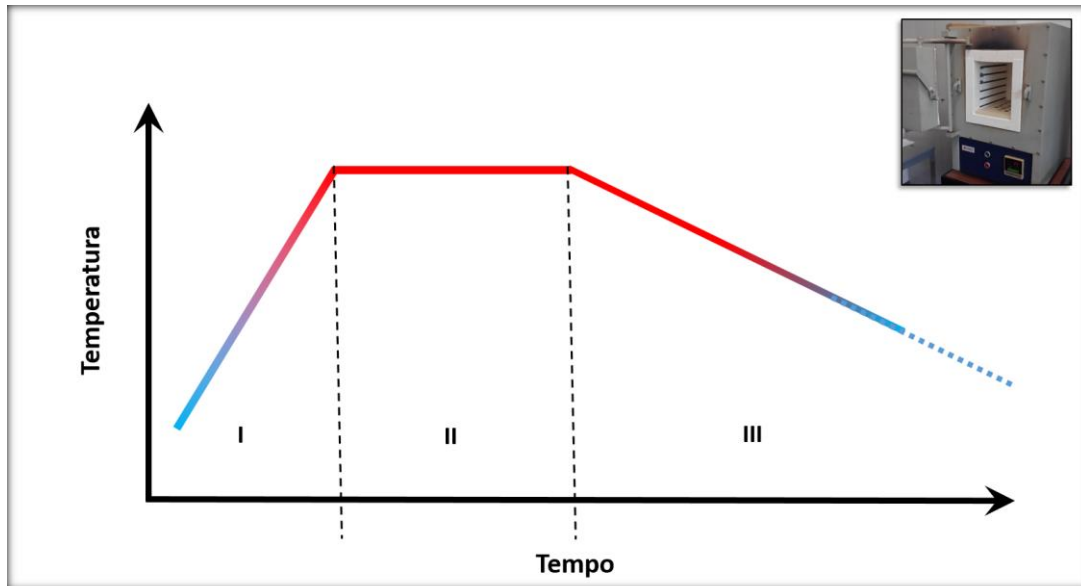


Figura 2.10 – Etapas do tratamento térmico: **I**, rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; **II**, período isotérmico com a temperatura escolhida; **III**, arrefecimento livre com forno ainda fechado.

Para a posterior caracterização ótica, foi também necessário o tratamento térmico dos filmes em substratos transparentes à radiação visível. Os filmes depositados em vidro foram sujeitos ao tratamento térmico a temperaturas iguais ou inferiores a 500°C , pois a partir de cerca de 530°C o vidro iria fundir. Para temperaturas superiores foram escolhidos os filmes depositados em quartzo (sílica fundida), que suporta temperaturas até aproximadamente 1250°C .

Capítulo 3: Investigação do efeito *LSPR* nos filmes finos produzidos

Após produzir-se, em duas fases, filmes que, expectavelmente, teriam diferentes efeitos *LSPR*, começou-se por analisar a suas composições, morfologias, estruturas cristalinas e tamanhos de grão. Para estudar em maior detalhe as nanopartículas dispersas na matriz, construiu-se um modelo, baseado na observação das mesmas por *TEM*. Esse modelo foi usado para fazer a simulação das propriedades óticas, e correspondentes espectros de transmitância e refletância, para depois compará-los com as respostas óticas dos filmes finos e, por fim, estudar o efeito *LSPR* dos filmes.

O objetivo foi o de compreender de que forma as propriedades dos diversos filmes finos produzidos são influenciadas por modificações no método de produção (diferentes temperaturas no tratamento térmico) e variações de composição (áreas de Au diferentes no alvo composto Ti-Au), ver Figura 3.1 [105].

Partes deste capítulo foram escritas tendo por base dois artigos em que o autor desta tese foi co-autor [5,6].

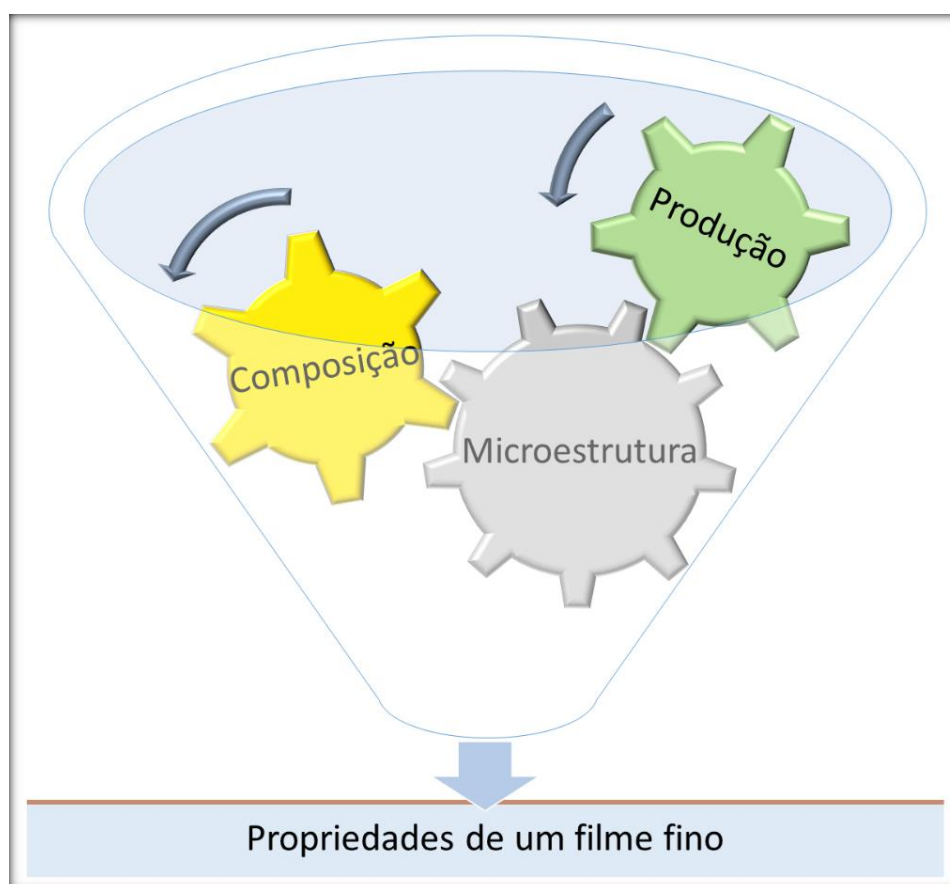


Figura 3.1 – Diagrama para a preparação de materiais com propriedades diferentes.

3.1 Princípios físicos e tecnológicos básicos das técnicas usadas. Detalhes experimentais.

3.1.1. Microscopia eletrônica de varrimento (*SEM*, do inglês, *scanning electron microscopy*) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (*EDS*, do inglês, *energy dispersive spectroscopy*)

O *SEM* permite a visualização de imagens de uma amostra com uma gama de ampliações que a microscopia ótica não permite, desde $10 \times$ até $1\,000\,000 \times$ e com uma resolução até 1 nm , contra os 200 nm de resolução na microscopia ótica e uma ampliação até cerca de $1\,600 \times$. Em vez de usar radiação visível, que limita a resolução, a microscopia eletrônica usa um feixe de elétrons com energias que podem ir até algumas dezenas de keV. Como se pode observar na Figura 3.2(a) este feixe de elétrons é produzido por um canhão de elétrons e, como no caso da microscopia ótica, aquele terá de ser ajudado a convergir por umas lentes condensadoras eletromagnéticas, depois passará por umas bobines defletoras que irão direcionar o feixe para que seja feito o varrimento da amostra, e por fim atravessará uma lente objetiva eletromagnética que fará a focagem na amostra.

Com a incidência do feixe de elétrons na amostra ocorrem várias interações que dão origem à emissão de elétrons e raios-X. Destes, destacam-se (i) os elétrons secundários, (ii) os elétrons retrodifundidos e (iii) os raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos do filme, Figura 3.2(b).

Os elétrons secundários mostram a superfície e a secção do filme, e, desse modo, permitem estudar a topografia, o modo de crescimento dos filmes e determinar a espessura. Estes são resultado de colisões inelásticas entre os elétrons incidentes e os elétrons das camadas externas dos átomos do filme que são assim removidos. São detetados lateralmente à amostra e projetados num monitor.

Os elétrons retrodifundidos podem ser usados para se observarem agregados de elementos químicos com números atômicos superiores, relativamente a um meio com um número atômico diferente. Estes elétrons resultam de colisões elásticas do feixe de elétrons incidentes com o núcleo dos átomos do filme, por isso quanto maior for o número atômico, maior será a probabilidade destes elétrons serem retrodifundidos, logo o sinal será mais intenso. Neste tipo de colisão os elétrons voltam para trás com energias semelhantes, logo, o detetor de elétrons retrodifundidos está colocado junto da lente objetiva por onde passa o feixe incidente, Figura 3.2(a).

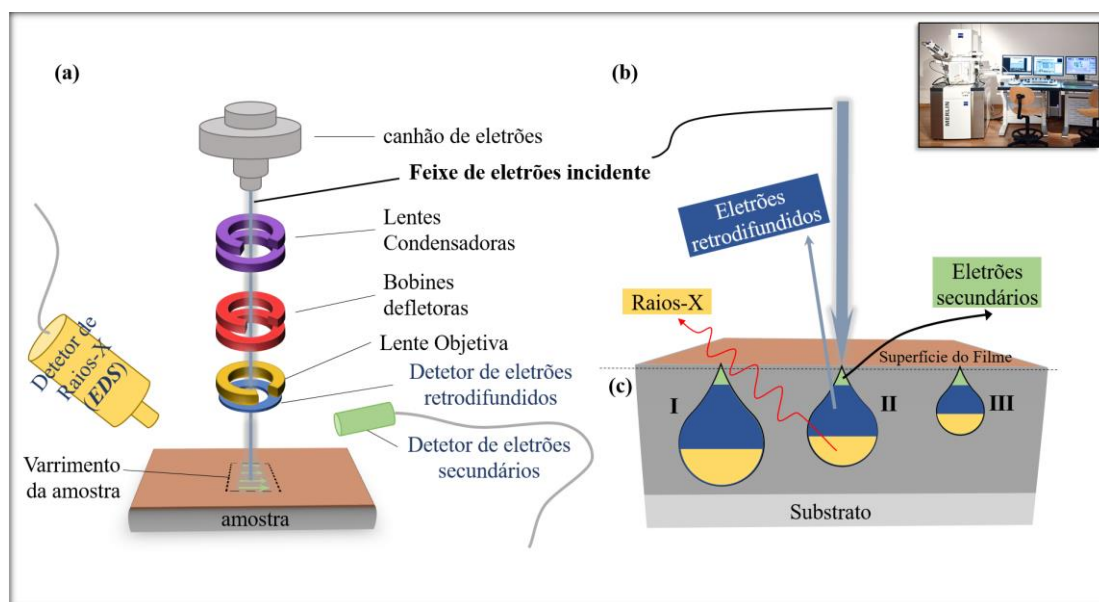


Figura 3.2 – (a) Representação esquemática simplificada dos componentes de um microscópio eletrônico de varrimento com EDS. (b) Esquema representativo das interações entre o feixe de elétrons do canhão de elétrons com a amostra observada. (c) Penetrações menores ($I > II > III$) de feixes com energias sucessivamente menores, $E_I > E_{II} > E_{III}$.

Os raios-X detetados por EDS são emitidos quando uma lacuna de um nível atômico interno de um dos átomos do filme é ocupada por um dos seus outros elétrons de níveis mais energéticos. As radiações emitidas nestas transições são da gama dos raios-X e são características de cada elemento químico, por isso, é possível com um conjunto de radiações medidas, e tendo uma ideia dos elementos que o filme poderá ter, fazer uma análise química qualitativa e quantitativa. A lacuna referida foi criada nas colisões inelásticas do feixe de elétrons com os elétrons da amostra. Usando outro detetor, e fazendo a aquisição do espectro de energias destes elétrons, denominados elétrons Auger, é também possível fazer uma caracterização química de superfície.

Na Figura 3.2 (c) é também possível observar onde ocorrem as interações entre o feixe de elétrons incidente e a amostra. Assim, os elétrons secundários são provenientes sobretudo da superfície da amostra (parte a verde), pois como são pouco energéticos, se forem produzidos no interior da amostra sofrerão outras colisões e não serão detetados. O elétrons retrodifundidos provêm sobretudo de uma zona em maior profundidade da amostra (parte azul escura) e os raios-X da parte a amarelo [106]. Como se pode ver no mesmo esquema, um feixe com mais energia sofre uma maior penetração (I), enquanto um feixe menos energético sofre uma menor penetração (III). Portanto, se é pretendida

uma análise química ou imagens com contraste de número atômico do interior da nossa amostra, serão precisos feixes mais energéticos. Por outro lado, se o objetivo for obter apenas imagens de superfícies, poderão usar-se feixes menos energéticos que não terão o inconveniente de danificar a amostra.

A morfologia e o crescimento dos filmes foram investigados por *SEM*, com o microscópio eletrônico de varrimento *Zeiss Merlin* (com canhão de elétrons por emissão de campo), foram usados os detetores de elétrons secundários, para imagens de superfície de alta resolução, e de elétrons retrodifundidos, com os quais é possível obter imagens com contraste entre átomos de número atômico diferente.

Como já foi referido no Capítulo 2, as espessuras foram determinadas por esta técnica, com imagens de secções dos filmes. Ao mesmo tempo, a composição química dos filmes finos foi estimada por *EDS* usando o detetor *JEOL JSM-5310/Oxford X-Max*, que está acoplado ao microscópio eletrônico.

3.1.2. Difração de Raios-X (*XRD*, do inglês, *X-ray diffraction*)

A difração de Raios-X é uma técnica muito usada para caracterização de materiais porque não danifica a amostra e não precisa de nenhuma preparação especial da amostra para ser realizada. Permite estudar a cristalinidade dos materiais, no que concerne, por exemplo, às fases cristalinas presentes, à orientação preferencial dos cristais, ao tamanho médio desses cristais e aos parâmetros de rede. A radiação usada tem energias de aproximadamente 6.93 keV, no caso da radiação produzida com cobalto, que corresponde a um comprimento de onda de cerca de 1.7891 Å, devendo as constantes de rede do material a analisar ser superiores a este valor [107].

Quando os átomos de um material depositado não estão organizados de acordo com uma estrutura cristalina, diz-se que é amorfo. Caso contrário, dizemos que é cristalino e que se organiza, por exemplo, numa estrutura cúbica de faces centradas (*fcc*, do inglês, *face centered cubic*), como é o caso do Au, ver Figura 3.3(a).

Como se pode ver nesta figura, a estrutura base é um cubo no qual cada vértice tem um átomo de ouro e, neste caso, também existe um átomo no centro de cada face do cubo. O padrão tridimensional que se repete no espaço é então o cubo, a nossa célula unitária, caracterizado por uma constante, *a*, dado pela aresta do cubo e que se designa por parâmetro de rede [108].

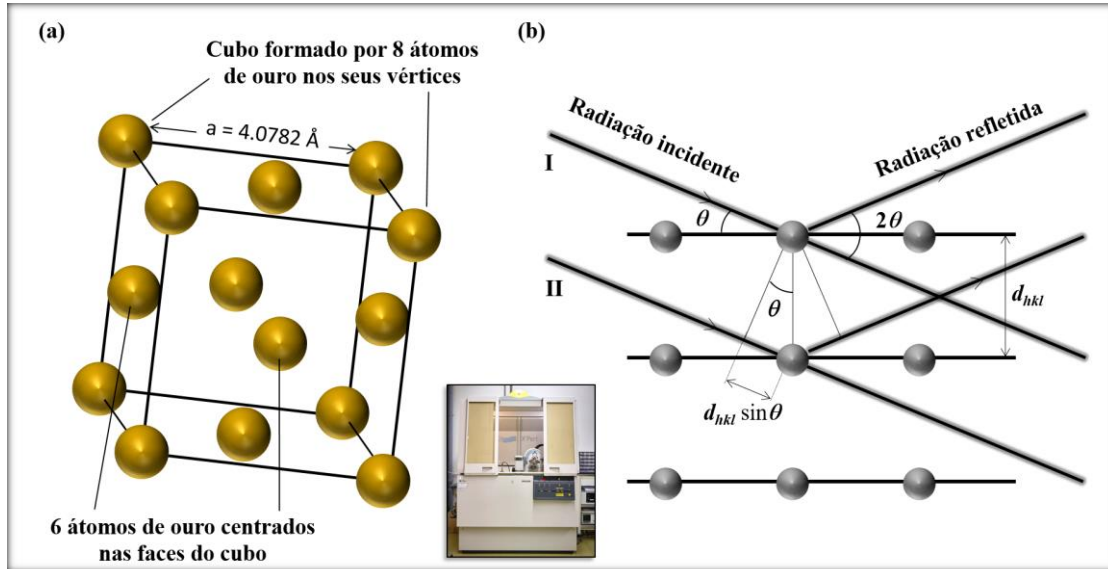


Figura 3.3 – (a) Estrutura cúbica de faces centradas (fcc) do ouro. (b) Representação esquemática do funcionamento de um difratômetro de raios-X para aplicação da Lei de Bragg entre planos a uma distância d_{hkl} .

Um plano cristalino pode ser definido por 3 átomos não colineares e é nomeado de acordo com os seus índices de Miller, $(h k l)$, que identificam os vários planos possíveis por números inteiros. Nas estruturas cúbicas, o parâmetro de rede, a , os índices de Miller, e a distância entre os planos, d_{hkl} , estão relacionados pela equação [108]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Rapidamente se percebe pela Figura 3.3(b) que o princípio físico que dá origem ao difratograma de raios-X é a interferência de ondas de raios-X que são refletidas pela amostra. Quando a radiação incidente encontra um átomo, estes colidem elasticamente e a radiação é refletida no mesmo ângulo com que incidiu. Como se pode observar na Figura 3.3(b), o fóton incidente II, que colide com um átomo do plano seguinte, ao sair do material percorreu uma distância maior ($d_{II} = d_I + 2 d_{hkl} \sin \theta$) do que o fóton I, isto é, sai desfasado do fóton I. Para que as duas radiações saiam em fase, a distância que o fóton II percorreu a mais que o fóton I terá de ser um múltiplo do comprimento da radiação:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Equação 3.2}$$

sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda do raio-X incidente, d_{hkl} a distância interplanar a analisar, e θ o ângulo de incidência da radiação relativamente ao plano analisado.

As estruturas cristalinas podem ser muito mais complexas, como é o caso do TiO_2 , este existe na forma cristalina e amorfa. As duas formas cristalinas mais importantes são a anatase e a rutilo, ambas são estruturas tetragonais [109], Figura 3.4.

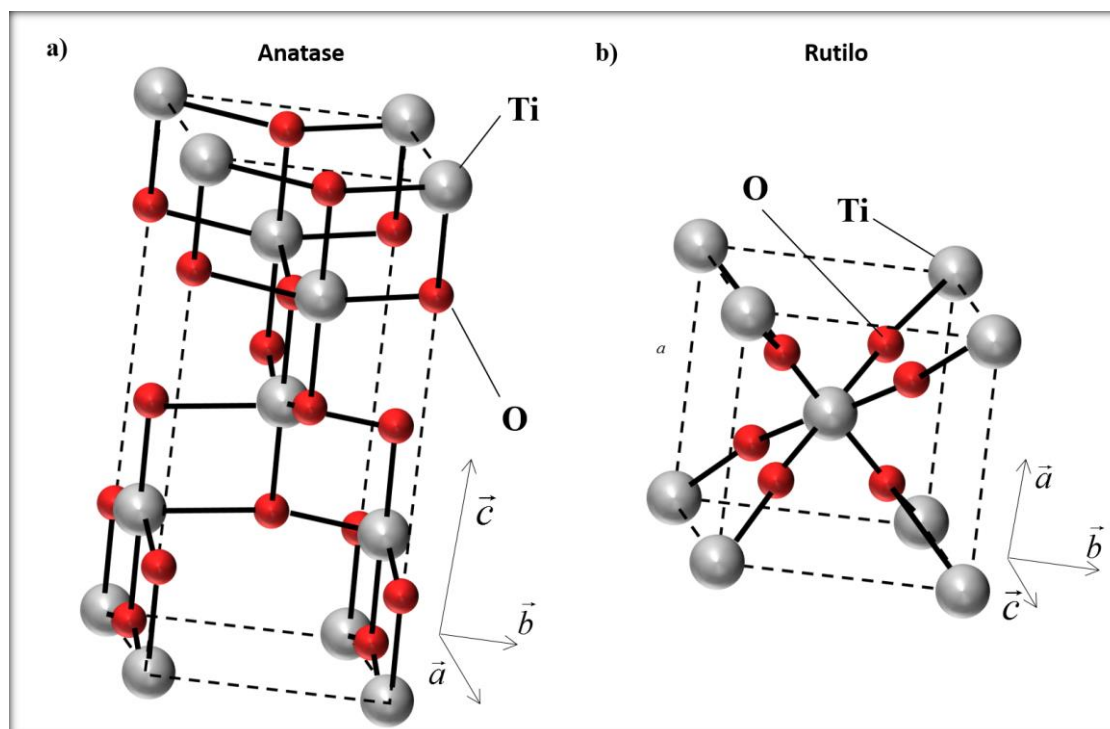


Figura 3.4 – Estruturas cristalinas mais importantes do TiO_2 (a) anatase com parâmetros de rede $a = b = 3.80 \text{ \AA}$, e $c = 9.44 \text{ \AA}$ e (b) rutilo $a = b = 4.60 \text{ \AA}$, e $c = 2.96 \text{ \AA}$.

No caso destas duas estruturas cristalinas, os parâmetros de rede a e b são iguais (cerca de 3.80 \AA para a anatase e 4.60 \AA para o rutilo) e o parâmetro c é diferente (anatase com 9.44 \AA e rutilo com 2.96 \AA) [110]. Esta substância é um bom exemplo para percebermos como a estrutura é essencial para as propriedades de um material. Quando em fase de anatase, o TiO_2 tem uma excelente atividade fotocatalítica e é cineticamente estável a baixas temperaturas [109, 110]. Na forma rutilo, o TiO_2 tem uma elevada estabilidade estrutural a altas temperaturas, assim como um índice de refração superior [111]. Por outro lado, o TiO_2 amorfo tem uma boa compatibilidade com o sangue e é por isso usado em várias aplicações biomédicas [112].

A estrutura cristalina foi analisada usando o equipamento *Philips X-Pert diffractometer* (radiação $K\alpha$ do cobalto, 6,93 keV), Figura 3.3(b). As aquisições foram feitas no modo rasante (ângulo incidente de 2°), entre os 15° e os 80° , com uma diferença de $0,025^\circ$ entre cada aquisição de 1 segundo. Deste modo, pretende-se minimizar a contribuição que o substrato tem para o difratograma.

Estas três primeiras análises (*TEM*, *EDS* e *XRD*) foram efetuadas no Laboratório de Ensaaios, Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes em Coimbra.

Usando depois o programa *Winfit* [113], foram simuladas e ajustadas funções Pearson-VII aos picos das fases cristalinas do ouro de crescimento preferencial (Figura 3.5) e foi estimado o tamanho de grão cristalino pelo método da largura integral de cada pico de difração.

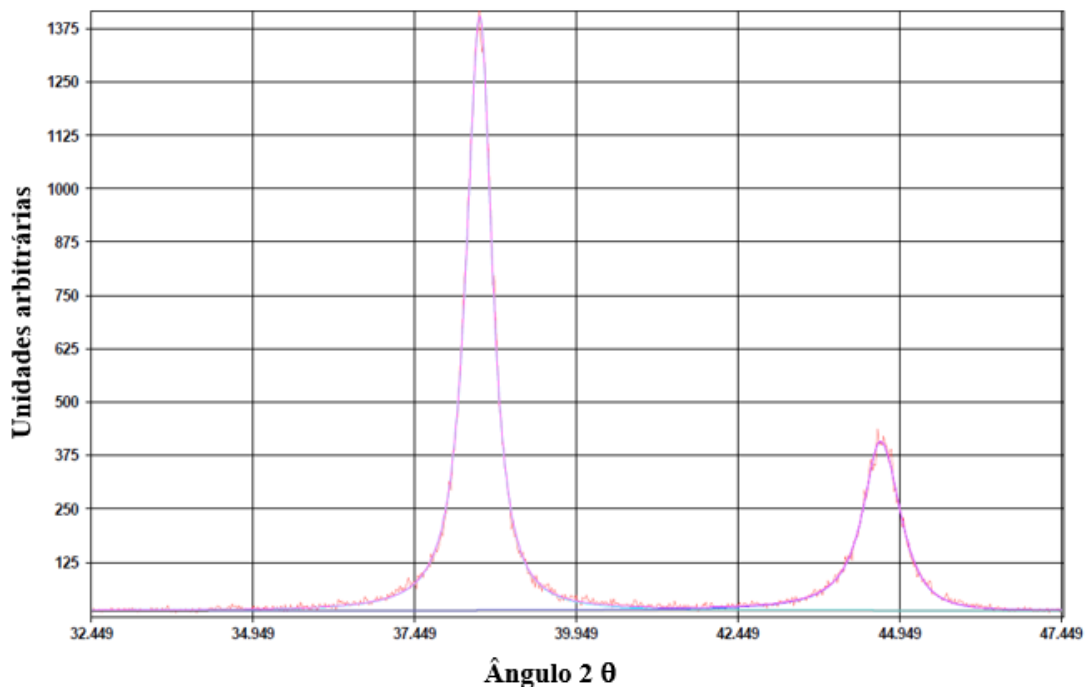


Figura 3.5 - Exemplo de ajuste de uma função Pearson-VII efetuado numa das amostras produzidas. A vermelho o sinal medido por *XRD*, e a azul a função ajustada.

3.1.3 Microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*, do inglês, *transmission electron microscopy*)

Foi ainda usada a técnica de microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*) pela elevada ampliação, resolução e contraste das nanopartículas na imagem obtida. Com esta técnica é possível observar as nanopartículas com uma resolução inferior a 1 nm.

Na técnica de *TEM*, a amostra a analisar é atravessada por um feixe de eletrões, ou seja, a amostra tem de ser fina o suficiente para ser eletronicamente transparente, nos filmes analisados foi usada uma espessura média de 14 nm. Foi usado o método convencional de preparação de amostras em sanduíche [114], com acabamento utilizando bombardeamento iónico (Figura 3.6) num sistema de polimento iónico de precisão (Gatan 691) com um ângulo de incidência de 6° a 5 kV, e finalizando com um ângulo de 4° a 3 kV.

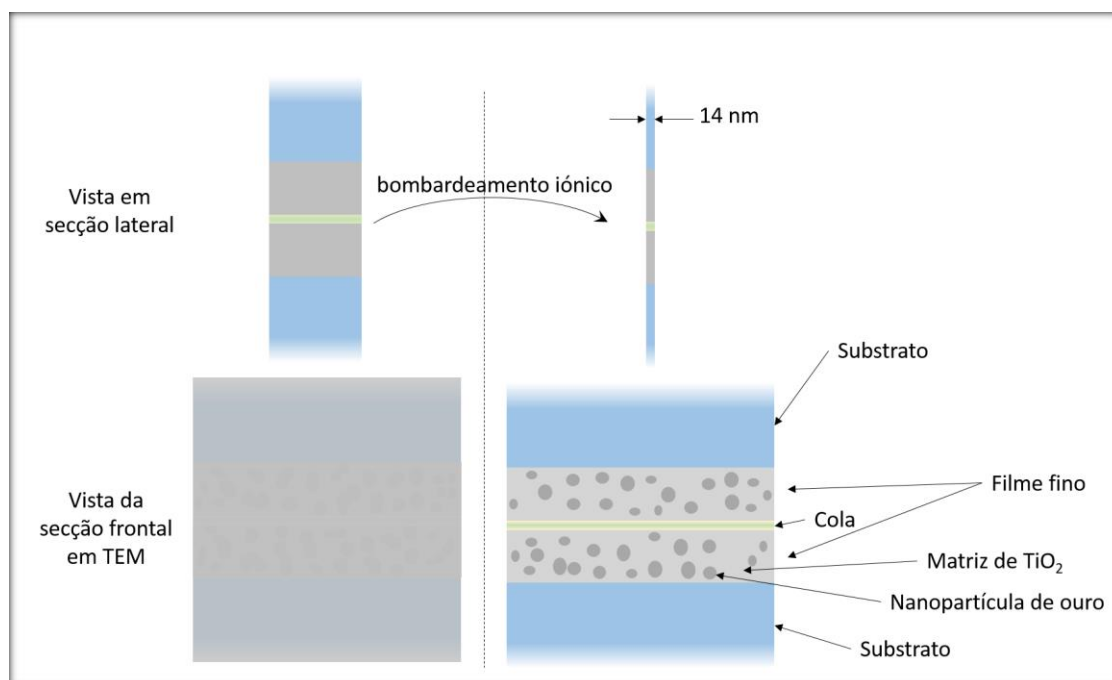


Figura 3.6 – Esquema representativo do efeito do bombardeamento iónico que torna as amostras transparentes a eletrões (as dimensões não estão à escala).

O sistema para *TEM* tem componentes semelhantes ao *SEM*, pois, em ambos, estão a ser manipulados eletrões. A grande diferença está na energia do feixe de eletrões, no tipo de amostra, que precisa de ser muito fina para ser atravessada pelos eletrões, e na formação da imagem, que neste caso é por projeção direta, dos eletrões que atravessam a amostra, num ecrã fotoluminescente, Figura 3.7(a).

A energia do feixe de eletrões que incidem sobre a amostra pode ir até às centenas de keV. Alguns eletrões conseguem atravessar a amostra, mas outros não. Dos eletrões que atravessam a amostra, alguns fazem-no sem qualquer tipo de interação, fazem parte do feixe direto (Figura 3.7(b)). Outros sentem interações elásticas de Coulomb em que são desviados, mas perdem apenas uma quantidade desprezável de energia (eletrões

dispersos elasticamente, Figura 3.7(b)). Outros ainda que, com colisões inelásticas (elétrons dispersos inelasticamente), não sofrem grandes desvios na sua trajetória, mas transferem uma grande quantidade de energia para a amostra, que por sua vez fará com que outros sinais (por exemplo de elétrons secundários e raios-X, Figura 3.7(b)) possam também ser medidos. Os elétrons dispersos elasticamente formarão os padrões de difração visíveis na imagem de *TEM* de uma amostra cristalina. Os elétrons que colidirem elasticamente com o núcleo e alterarem muito a sua trajetória, poderão voltar para trás como elétrons retrodifundidos, Figura 3.7(b).

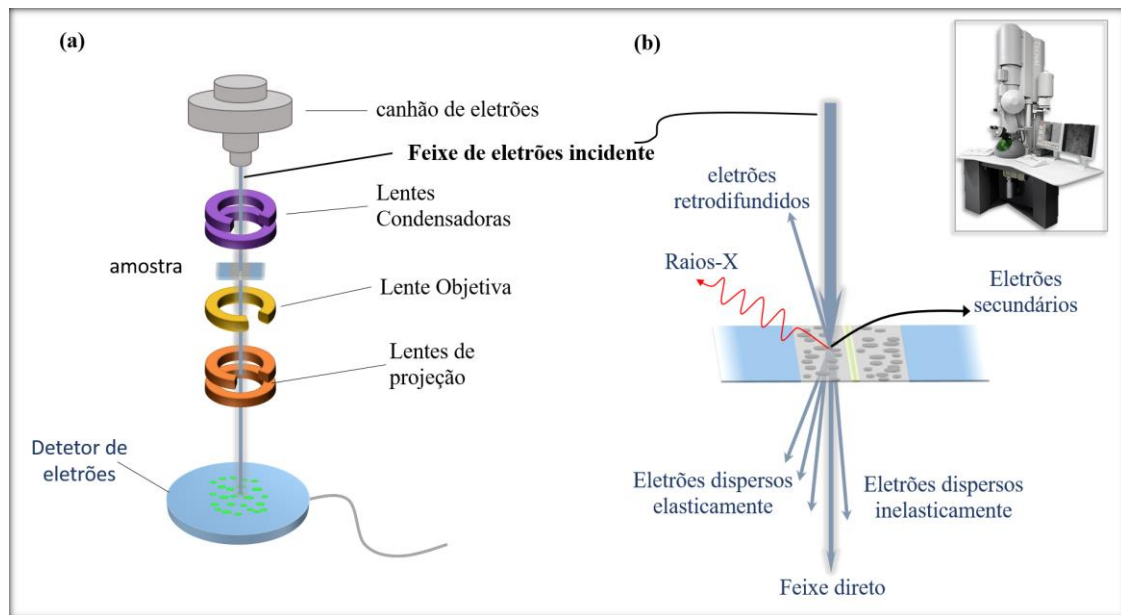


Figura 3.7 – (a) Esquema simplificado do percurso dos elétrons num equipamento de microscopia eletrônica de transmissão. (b) Interações principais do feixe de elétrons com a amostra analisada.

A imagiologia com microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no laboratório de microscopia eletrônica do laboratório *Ångström*, da Universidade de Uppsala na Suécia, com um aparelho *FEI Tecnai F30* equipado com um emissor de campo de elétrons com uma diferença de potencial de 300 kV, Figura 3.7. As análises foram feitas em diferentes regiões ao longo do filme e na interface filme-substrato, para se obter o tamanho médio e a distribuição de tamanho de partículas de Au na matriz de TiO₂. O tamanho das nanopartículas foi estimado usando os programas *ImageJ* e *Digital Micrograph*. Para cada amostra analisada, o diâmetro de *Feret* foi medido para 100 - 200 partículas. O diâmetro de *Feret* foi calculado usando a raiz quadrada do produto do

diâmetro de *Feret* maior (maior distância possível entre duas tangentes paralelas à partícula) pelo diâmetro de *Feret* menor (menor distância possível entre duas tangentes paralelas à partícula). Foi também calculada a razão entre os diâmetros máximo e mínimo de *Feret*, para averiguar se haveria alguma alteração na proporção das nanopartículas analisadas.

3.1.4 Resposta ótica por transmitância e refletância

Para investigar de que forma a composição e a microestrutura afetam a interação da radiação eletromagnética, Ultra-Violeta (UV), Visível e Infravermelha (IV), com os filmes finos, foram medidos os espectros de refletância e transmitância das amostras.

Com o estudo das propriedades óticas é possível determinar algumas grandezas importantes sobre os materiais, como por exemplo, o *bandgap* (hiato de energia) de materiais semicondutores e isolantes, a frequência de plasmão de metais, o índice de refração e o coeficiente de extinção, entre outros.

A radiação eletromagnética incidente num filme fino poderá ser refletida (R), transmitida (T) ou ser absorvida (A) no trajeto no interior do filme, conforme esquema da Figura 3.8(a) [115, 116]. Obviamente que, para além do filme, o substrato em que o filme está depositado poderá interferir na medição.

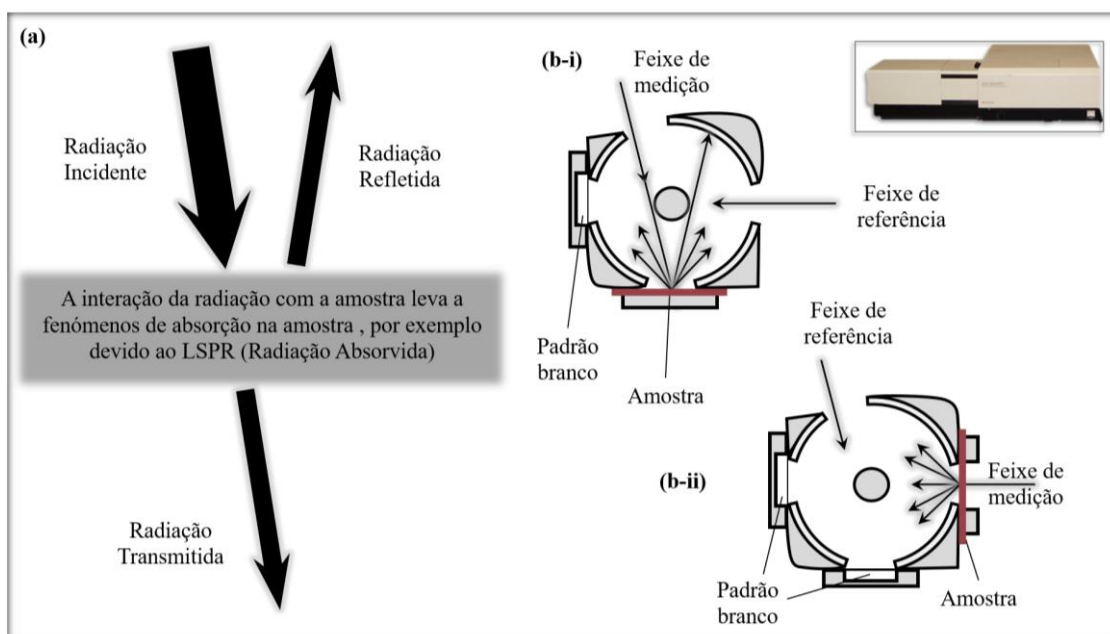


Figura 3.8 – (a) Interações básicas da radiação com a matéria. (b) esquema de uma esfera integradora de um espectrofotômetro a funcionar na medição da (b-i) refletância e (b-ii) transmitância.

Fazendo um balanço da radiação que interage com o sistema filme + substrato, e pela lei da conservação da energia [117], temos que:

$$1 = R + T + A \quad \text{Equação 3.3}$$

A absorção de um material é quantificada através do coeficiente de absorção. Ao atravessar um meio transparente, a radiação eletromagnética também sofre refração, em que apenas há desvio na direção do feixe sem alteração da sua energia, devido à diminuição da velocidade da radiação (dependente da frequência) nesse meio relativamente ao vázio. O índice de refração (n) é então definido como a razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vázio (c) e a velocidade dessa radiação no meio em estudo (v) [115]:

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Equação 3.4}$$

O índice de refração depende, então, da frequência da radiação, e, para materiais transparentes sem cor, é praticamente constante na zona do visível [116].

O coeficiente de absorção (α) é definido como a fração da intensidade de uma radiação (I) absorvida por unidade de comprimento no material atravessado [116], e obedece à lei de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{Equação 3.5}$$

onde z é a profundidade de penetração da radiação no meio e I_0 é a intensidade da radiação antes desta penetrar no meio, em $z = 0$.

Estas duas grandezas (absorção e refração) podem ser definidas por uma única que se designa de índice de refração complexo (\tilde{n}) e é dado pela equação:

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad \text{Equação 3.6}$$

em que a parte real (n) é o índice de refração normal e a parte imaginária (κ) é o coeficiente de extinção, que se relaciona com o coeficiente de absorção através da equação (CGS) [116]:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad \text{Equação 3.7}$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação no vázio.

Por sua vez, é possível relacionar a função dielétrica complexa ($\tilde{\epsilon}$) de um meio com o seu índice de refração complexo através de [116]:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon} \quad \text{Equação 3.8}$$

E sendo a função dielétrica complexa dada por:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_r + i \epsilon_{im} \quad \text{Equação 3.9}$$

poderemos agora, combinando as equações 3.6, 3.8 e 3.9, obter relações entre as partes reais e imaginárias de \tilde{n} e $\tilde{\epsilon}$:

$$\epsilon_r = n^2 - \kappa^2 \quad \text{Equação 3.10}$$

$$\epsilon_{im} = 2n\kappa \quad \text{Equação 3.11}$$

e

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\epsilon_r + \left(\epsilon_r^2 + \epsilon_{im}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.12}$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\epsilon_r + \left(\epsilon_r^2 + \epsilon_{im}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.13}$$

A resposta ótica dos filmes em transmitância e refletância foi medida nas instalações do Centro de física da Universidade do Minho com o espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-Vis-NIR, usando uma esfera integradora, Figura 3.8(b). A linha de base e as medições foram efetuadas usando um padrão branco de sulfato de bário, entre os 250 nm e os 2500 nm. Foi usado um intervalo de 0,5 nm entre cada ponto medido, usando um feixe com uma largura de 12 nm. O detetor e a lâmpada foram ajustados para que as suas trocas ocorressem, respetivamente, aos 750 nm e aos 290 nm. Para suprimir artefactos experimentais, foram também medidos os espectros de refletância de um padrão de espelho (*STAN-SSH*, da *Ocean Optics*) e de um padrão difuso (*WS-1-SL*, da *Labsphere*).

3.2 Análise das composições químicas das várias séries de filmes finos preparados.

A percentagem atómica (% at.) de Au nos filmes finos está representada no gráfico da Figura 3.9, em função da área dos pedaços de Au usados em cada deposição (ver tabela

2.1). A primeira conclusão que se tira é que o aumento da área de Au no alvo de titânio levou a um expectável aumento, quase linear, de Au na composição dos filmes. A análise da concentração (% at.) de cada elemento também revelou que a razão entre as concentrações de oxigénio e titânio esteve sempre muito próxima de 2 em todas as amostras, o que sugere a formação de uma matriz de TiO_2 estequiométrica. Com este aumento da área de Au entre os 0 e os quase 120 mm^2 foi possível obter concentrações de Au até cerca de 25 % (% at.).

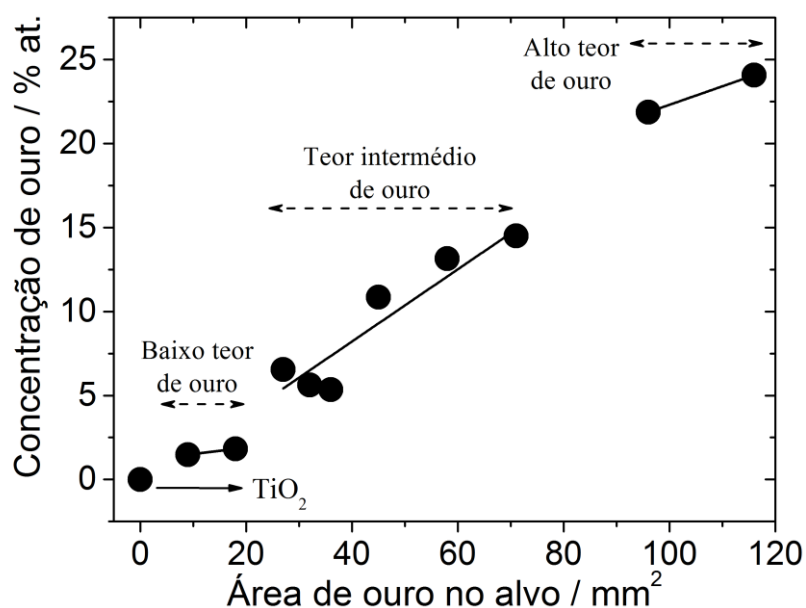


Figura 3.9 – Concentração de Au em todos os filmes produzidos (determinada por EDS, em % at.) em função da área de Au colocado no alvo. O filme com uma concentração de 0, é o filme de TiO_2 produzido sem Au. (adaptado de [5]).

Uma análise mais cuidada do gráfico revela que para áreas entre 9 e 18 mm^2 , a % at. de Au obtida ficou muito próxima dos 2 %. Esta parte da série de amostras denominar-se-á como zona de baixo teor de Au. Quando a área dos pedaços de Au foi aumentada, de aproximadamente 30 até 70 mm^2 , os filmes apresentaram percentagens atómicas de Au entre 5 a 15 % , e estas amostras serão designadas como sendo de teor intermédio de Au. Aumentando ainda mais a área exposta do metal nobre até aos 116 mm^2 , os filmes exibiram percentagens atómicas de Au entre os 20 e os 25 % . Este último grupo será referido como sendo de teor elevado de Au. Estas zonas de diferentes concentrações de Au estão realçadas na Figura 3.9.

3.3 Análise microestrutural dos filmes finos.

Para classificar filmes finos quanto à sua microestrutura, foram criados modelos de estrutura divididos em zonas (*SZM*, do inglês, *Structure Zone Model*) que correlacionam a evolução microestrutural com parâmetros da deposição, como a temperatura e a polarização do porta-amostras [118, 119].

Os difratogramas de raios-X revelaram uma estrutura quasi-amorfa para todos os filmes sem tratamento térmico. Esta informação é também consistente com a formação de uma matriz de TiO_2 amorfa, que era esperada devido às condições de baixa mobilidade usadas para depositar os filmes: baixa temperatura do substrato e polarização do porta-amostras ligada à terra [120, 121]. Estes resultados vão assim de encontro às previsões dos *SZM* referidos acima.

Como já foi referido, para promover algumas alterações estruturais e morfológicas, que serão necessárias para ajustar o efeito *LSPR*, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico ao ar, entre os 200 °C e os 800 °C. O tratamento térmico favorece a difusão dos átomos de Au pela matriz de TiO_2 , permitindo assim a formação de nanopartículas e agregados de Au com diferentes tamanhos e distribuições, que irão favorecer alterações importantes na resposta ótica, como já foi demonstrado em tratamentos térmicos em vácuo [11, 32].

Os difratogramas de raios-X, de amostras com concentrações representativas de Au, em função da temperatura (nas figuras que seguem), assim como as imagens *SEM* representativas dos filmes, mostram um progressivo aumento da cristalinidade dos filmes à medida que a temperatura usada no tratamento térmico aumenta.

Como era esperado, o Au cristalizou na estrutura cúbica de faces centradas (*fcc*) [ICDD card No. 04-0784]. Pode ainda observar-se a cristalização da matriz de TiO_2 na estrutura anatase (*a-TiO₂*) [ICDD card No. 73-1764] e, em alguns casos, na estrutura rutilo (*r-TiO₂*) [ICDD card No. 88-1172] [120]. A seguir apresenta-se uma análise detalhada dos três grupos de amostras mencionadas, baixo teor de Au, teor intermédio de Au e alto teor de Au.

3.3.1 Baixo teor de ouro (% at. ~ 2%)

O conjunto de filmes com baixa % at. de Au, perto de 2 %, começou a cristalizar quando sujeito a um tratamento térmico de 300 °C, de acordo com os resultados organizados na Figura 3.10.

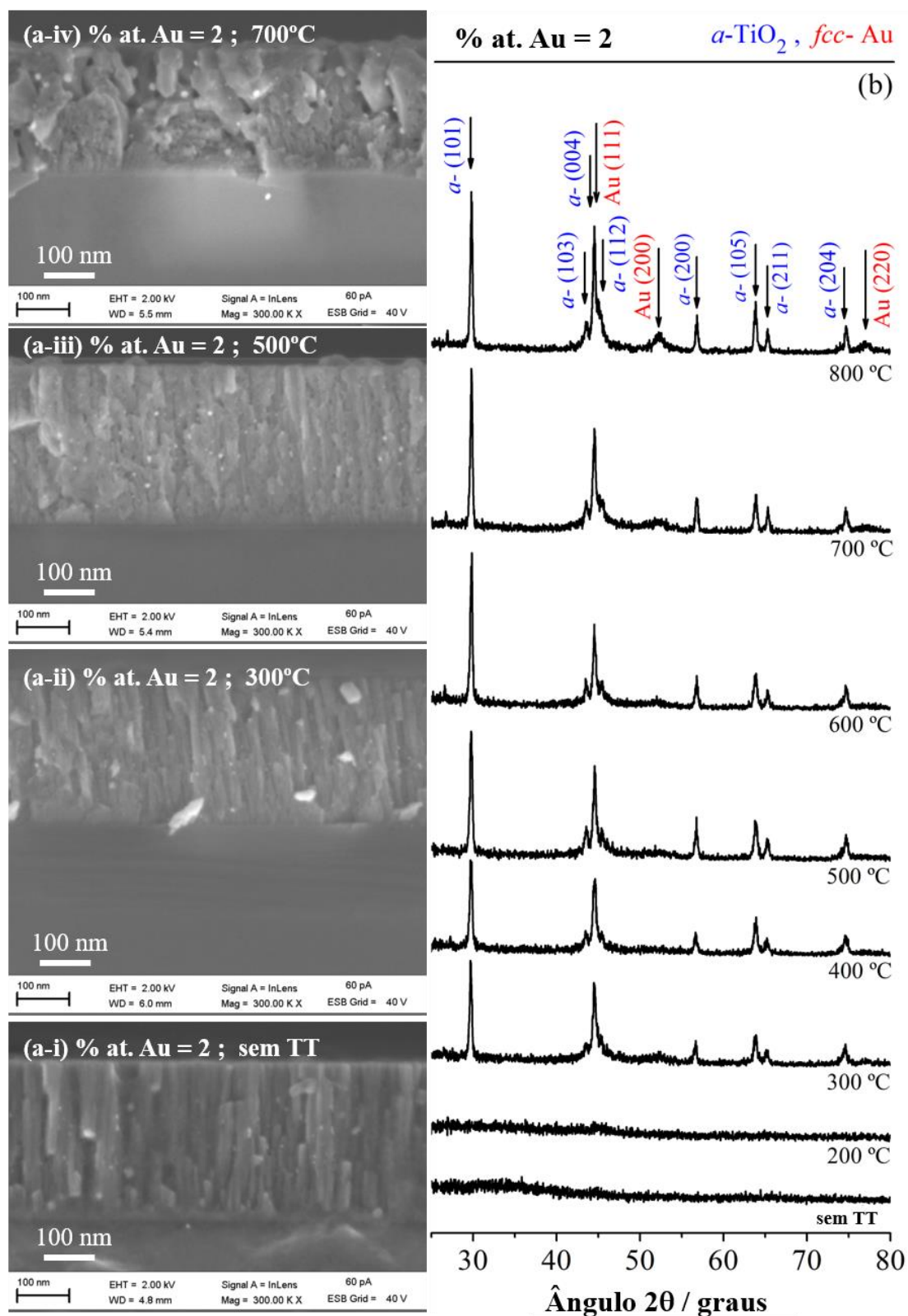


Figura 3.10 – (a) Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de ouro igual a 2 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas. (b) Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT) (adaptado de [5]).

Para temperaturas inferiores, os filmes mostram uma banda larga e de baixa intensidade, compatível com estruturas quasi-amorfas. Relativamente à matriz, os padrões de difração mostram que para temperaturas de tratamentos térmicos iguais ou superiores a 300 °C as reflexões se devem a planos indexados à fase de anatase do TiO₂ (a-TiO₂), marcados na Figura 3.10(b). Esta fase cristalina persiste até aos 800 °C, e os padrões (picos) de difração tornam-se relativamente mais intensos.

Embora a % at. de Au nos filmes seja relativamente baixa (2 %), é possível observar alguns picos largos e de baixa intensidade entre os 500 e os 800 °C. Da análise da Figura 3.10(b), o mais provável é que o Au esteja a cristalizar na sua estrutura comum *fcc* [ICDD card No. 04-0784] como mostra o pico de difração a um ângulo 2θ de 44.6 °, indexado ao plano (111) dessa mesma estrutura. Contudo, este pico é um pouco difícil de caracterizar porque tem nas suas vizinhanças picos de difração da anatase do TiO₂. Há ainda mais dois picos referentes aos planos de difração (2 0 0) e (2 2 0) da estrutura *fcc* do Au, respetivamente nos ângulos 2θ de 52.3° e 76.8°. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os picos largos de difração do Au parecem ficar mais intensos e estreitos, o que pode ser um indicador de uma maior formação de agregados de Au, progressivamente com maiores tamanhos.

A caracterização por microscopia eletrónica de varrimento dos filmes deste grupo, com baixo teor em Au, encontra-se representada na Figura 3.10(a) para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Os filmes que não foram ao tratamento térmico exibem um crescimento colunar denso [122], mas, à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a morfologia parece ficar mais porosa e as colunas deixam de estar tão bem definidas. Este aspeto é mais evidente no caso dos filmes a 700 °C e 800 °C . onde as colunas são substituídas por regiões que parecem grãos. As imagens de *SEM* das amostras a 500 °C e 700 °C mostram ainda alguns pontos brilhantes que sugerem a presença de nanopartículas de Au, em concordância com os resultados de *XRD*.

3.3.2 Teor intermédio de ouro (5% < % at. < 16 %)

Quando a concentração de Au aumenta, os filmes que não sofreram tratamento térmico conservaram uma morfologia colunar, Figura 3.11(a-i), e os padrões de *XRD* são

novamente típicos de um material quasi-amorfo, embora a concentração de Au seja agora mais elevada.

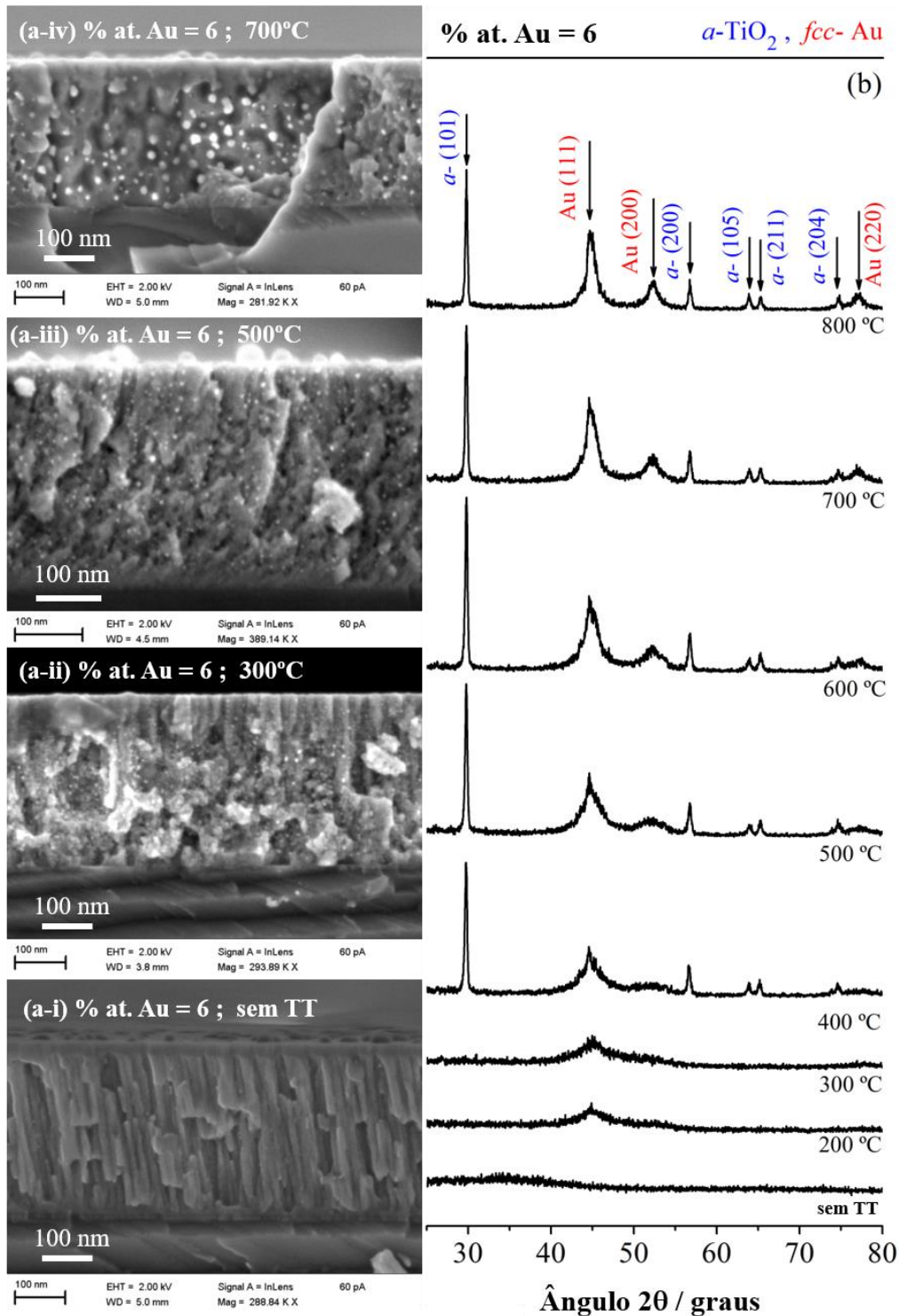


Figura 3.11 – (a) *Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de seções dos filmes finos com uma % at. de ouro igual a 6 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas.* (b) *Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT).* (adaptado de [5]).

De acordo com os difratogramas das amostras com uma % at. de Au igual a 6 % , Figura 3.11(b), pode ver-se que nestes filmes a cristalização do Au parece começar em tratamentos térmicos com temperaturas inferiores. Um pico largo de difração surge a um ângulo 2θ de 44.6° , indexado ao plano (111) da estrutura *fcc* do Au. É óbvio também, pela análise dos difratogramas da Figura 3.11(b), que este pico, inicialmente largo, se torna mais bem definido e mais estreito à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta.

Com o aumento da temperatura torna-se também claro o surgimento de dois outros picos de difração, nomeadamente, a difração dos planos (200) a 400°C , e dos planos (220) a 500°C , que se tornam mais intensos com este aumento de temperatura do tratamento térmico. O aumento da intensidade dos picos deve-se ao crescimento das nanopartículas de Au, como se pode observar nas imagens *SEM* da Figura 3.11(a). Estes resultados indicam que para as amostras do grupo de teor intermédio de Au, tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas são suficientes para iniciar o processo de aglomeração de átomos de Au, devido à maior concentração deste.

Como também sugerem as imagens de microscopia eletrónica de varrimento dos filmes que foram sujeitos a temperaturas de 500°C , Figura 3.11(a-iii), e 700°C , Figura 3.11(a-iv), o aumento da temperatura de tratamento térmico induziu a formação de nanopartículas de Au maiores.

Este processo é acompanhado pela cristalização da matriz amorfa de TiO_2 em anatase, que começa aos 400°C , Figura 3.11(b), e que é superior à temperatura de cristalização em anatase nos filmes com teor baixo de Au, onde cristalizou aos 300°C , Figura 3.10(b).

O pico mais intenso e representativo, está indexado à fase cristalina de anatase do TiO_2 , surgindo ao ângulo 2θ , igual a $29,7^\circ$, e correspondendo aos planos (101) da anatase. Quando presente, este pico corresponde à orientação preferencial da matriz policristalina de anatase do TiO_2 e é sempre mais intenso do que a orientação preferencial da estrutura *fcc* do ouro, o plano (111), nos filmes com % at. de Au até aos 6 %.

No entanto, logo que as percentagens atómicas de Au aumentam (entre 11 a 15 %), a presença de Au policristalino torna-se mais significativa, como mostram os difratogramas da Figura 3.12(b). As análises por *SEM* das amostras com uma % at. de Au de 11%, pertencentes às amostras com teor intermédio de Au, Figura 3.12(a), revelam a presença de nanopartículas desde os tratamentos térmicos a 200°C e até aos 800°C .

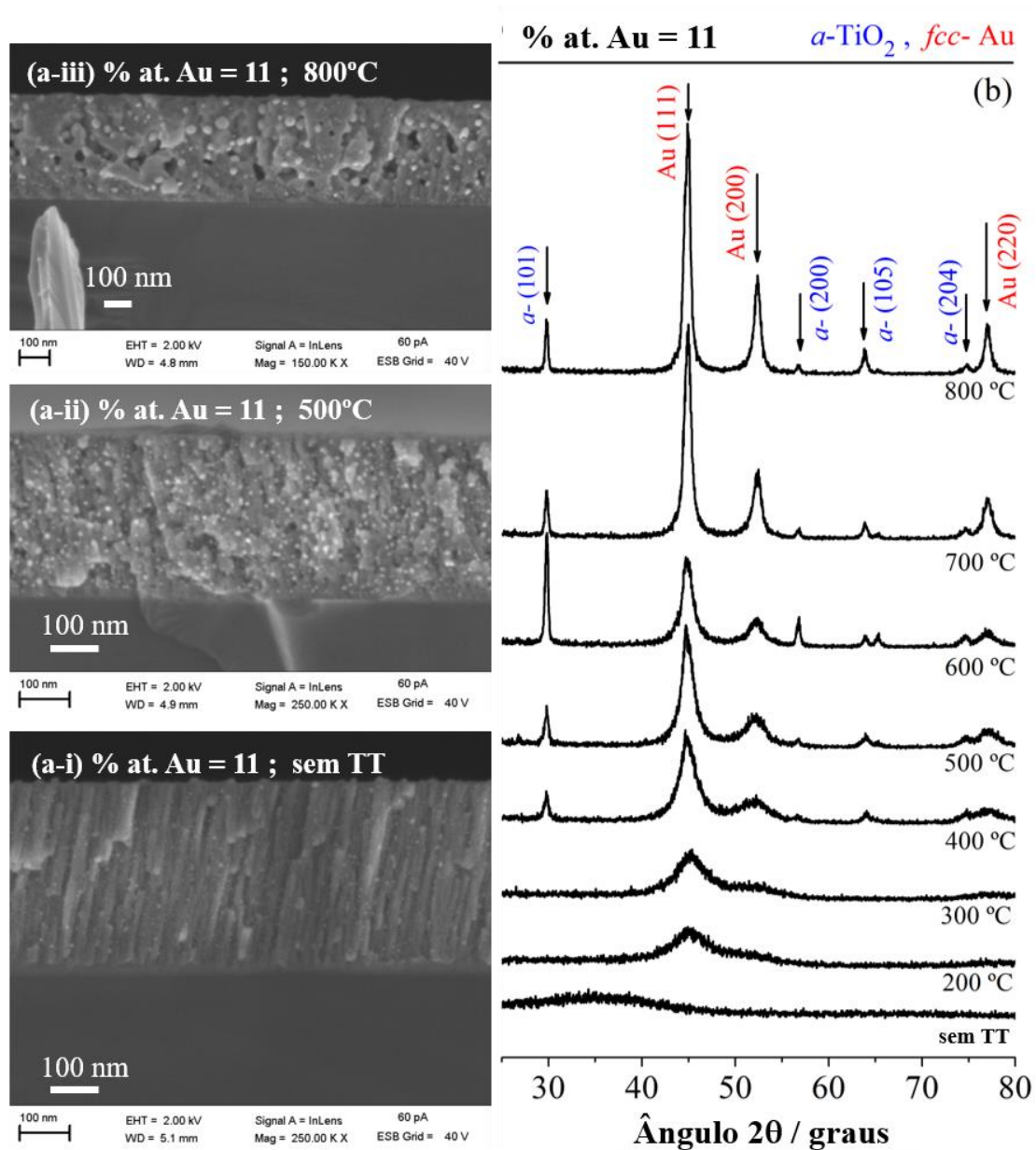


Figura 3.12 – (a) *Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de seções dos filmes finos com uma % at. de Au igual a 11 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas.* (b) *Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT).* (adaptado de [5]).

Face à sua maior concentração em metal nobre, é possível observar várias nanopartículas de Au distribuídas aleatoriamente na matriz de TiO₂ à medida que a temperatura do tratamento térmico foi sendo aumentada, por exemplo a 500 °C, Figura 3.12 (a-ii). Para temperaturas ainda mais elevadas, nomeadamente 700 °C e 800 °C, as nanopartículas parecem estar a agregar-se em nanopartículas ainda maiores, Figura 3.12 (a-iii). Para além disto, neste caso particular, há alterações morfológicas que se destacam.

O resultado do crescimento colunar foi eliminado pelo tratamento térmico, dando lugar a microestruturas porosas, como observado nas amostras com uma % at. de Au de 6 %, mas também surgem nano-espaços vazios, Figura 3.12 (a-iii)

Uma característica importante desta série de filmes, preparada com uma % at. de Au de 11%, é que o padrão de difração da amostra que não passou por um tratamento térmico tem um pico muito largo entre os 30° e os 40°, típico de um filme pouco cristalino. Este aspeto não era tão evidente nos filmes com uma concentração de Au inferior.

Dado que as imagens de *SEM* não revelaram a presença de agregados de Au, foi necessário uma análise mais detalhada feita por microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*), para se perceber se o Au já se encontrava agregado, Figura 3.13.

Como se pode observar, estão já presentes alguns agregados cristalinos na amostra que não foi ao tratamento térmico, com dimensões de apenas alguns nanómetros, Figura 3.13(a), estando em concordância com o pico largo obtido no difratograma *XRD* desta amostra, Figura 3.12(b).

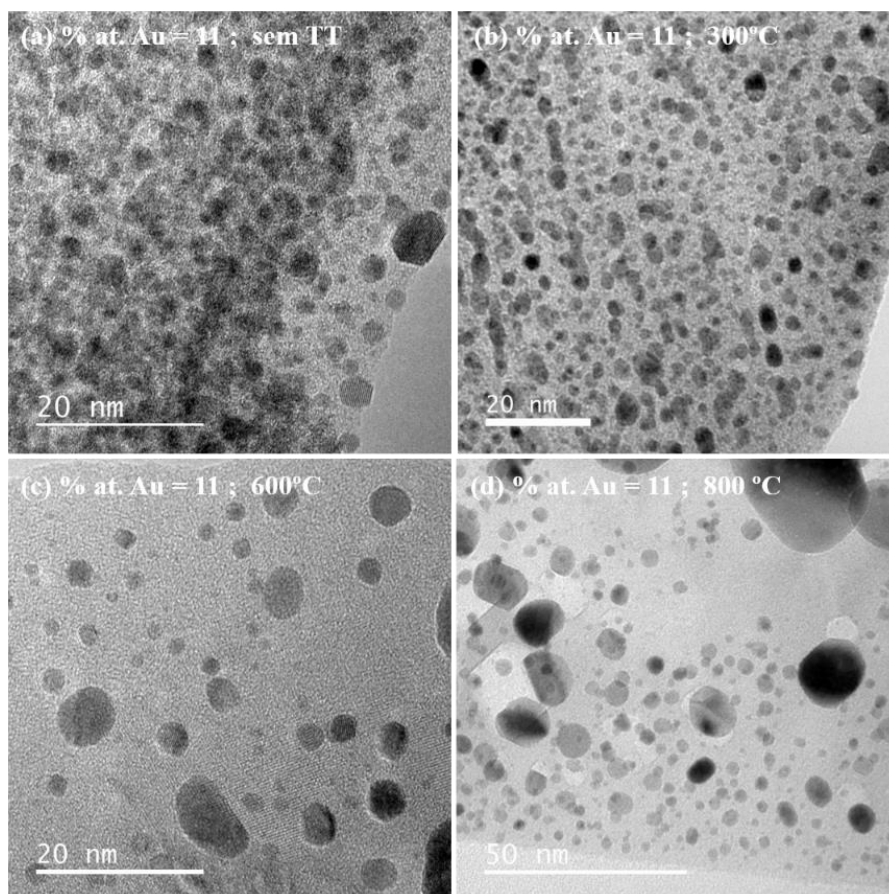


Figura 3.13 – Imagem de microscopia eletrónica de transmissão de alta resolução de secções dos filmes com uma % at. de Au de 11 % e (a) sem tratamento térmico (TT), (b) com TT a 300 °C, (c) com TT a 600 °C e (d) com TT a 800 °C. (adaptado de [5]).

Por outro lado, os tratamentos térmicos induzem transformações morfológicas nos filmes, como por exemplo coalescência de nanopartículas noutras maiores, em concordância com o modelo da Figura 2.10. À medida que a temperatura de aquecimento, a que as amostras são sujeitas, aumenta, são formadas nanopartículas maiores e, como se pode observar, a distância entre elas aumenta. É importante ainda realçar que com tratamentos térmicos iguais e superiores a 300 °C podem encontrar-se nanopartículas pequenas, entre 2 a 3 nm e também nanopartículas com maiores dimensões.

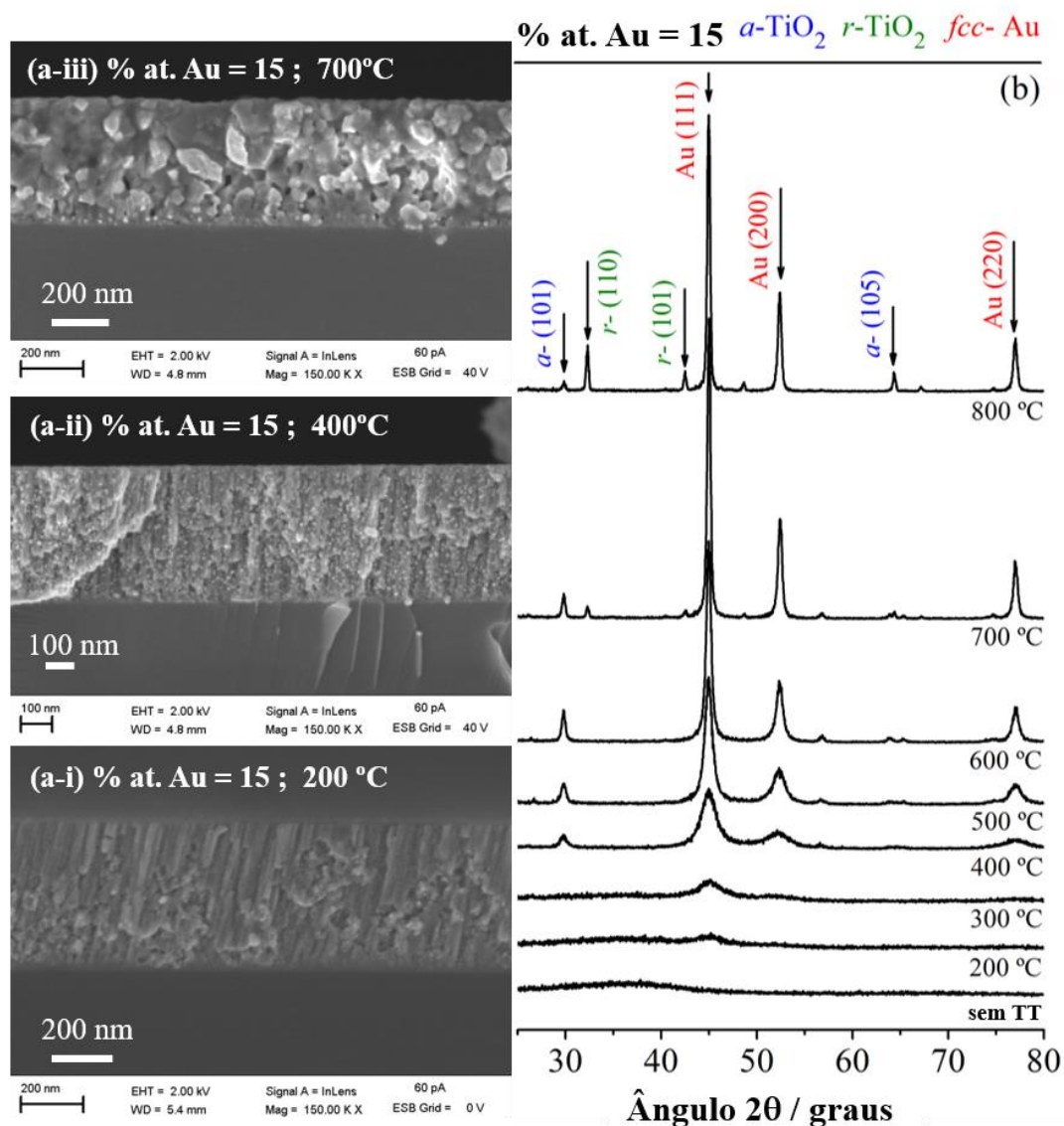


Figura 3.14 – (a) Imagens de microscopia eletrônica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de Au igual a 15 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas. (b) Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT). (adaptado de [5]).

Relativamente à outra série de filmes ainda pertencente à região de teor intermédio de Au (% at. de 15%), cujos difratogramas estão representados na Figura 3.14 (b), pode dizer-se que ocorreram alterações consideráveis. Uma nova fase cristalina do TiO_2 surgiu, a fase de rutilo (r- TiO_2), para as amostras nas quais foi feito um tratamento térmico a 700 °C e 800 °C. A transformação de fase de a- TiO_2 para r- TiO_2 iniciou aos 700 °C, mas parece que ambas as fases coexistem nos filmes.

Estes resultados divergem um pouco de outros discutidos em trabalhos semelhantes [32], quando foi feito um tratamento térmico em vácuo dos filmes com composições semelhantes, onde ocorreu uma transformação total de fases cristalinas aos 700 °C.

Outra característica que tem de ser realçada, é a formação de grandes agregados de Au, bastante alongados, em tratamentos com temperaturas elevadas, como sugere a imagem de SEM do filme aquecido até aos 700 °C, Figura 3.14 (a-iii). Alguns agregados parecem ter dimensões próximas dos 100 nm, como se pode ver na Figura 3.15. De facto, a energia dos eletrões retrodifundidos é diferente o suficiente para criar um contraste bem perceptível entre os agregados claros de Au e a matriz escura de TiO_2 .

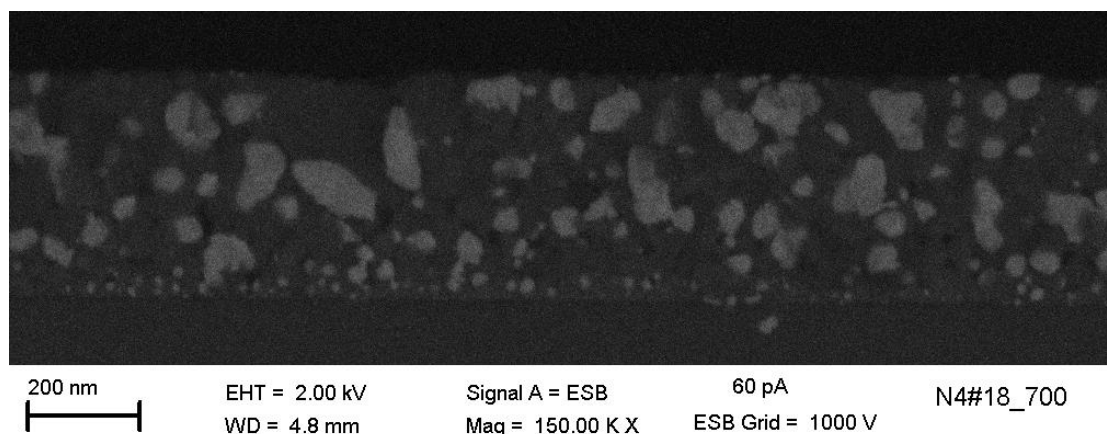


Figura 3.15 – Imagem de microscopia eletrónica de varrimento da mesma amostra da Figura 3.14(a-iii), mas usando o detetor de eletrões retrodifundidos, permitindo assim um maior contraste de massa atómica, tornando visível as nanopartículas de Au que surgem mais claras no meio da matriz de TiO_2 . (adaptado de [5]).

3.3.3 Alto teor de ouro (% at. > 20)

Os filmes da região com alto teor de Au, acima dos 20% (% at.) mostram novamente grandes mudanças ao nível de características estruturais e morfológicas, como se pode ver na Figura 3.16. Neste caso particular (representado pela amostra com uma % at. de

Au de 24%), a grande concentração de Au permite a sua difusão para a superfície do filme quando a temperatura usada no tratamento é de 400 °C. Isto significa que os picos de difração estreitos e de grande intensidade, que se observam entre os 400 e os 800 °C, Figura 3.16 (b), são o resultado dos agregados de Au com centenas de nanómetros na superfície do filme, como se pode observar na Figura 3.16 (a-ii).

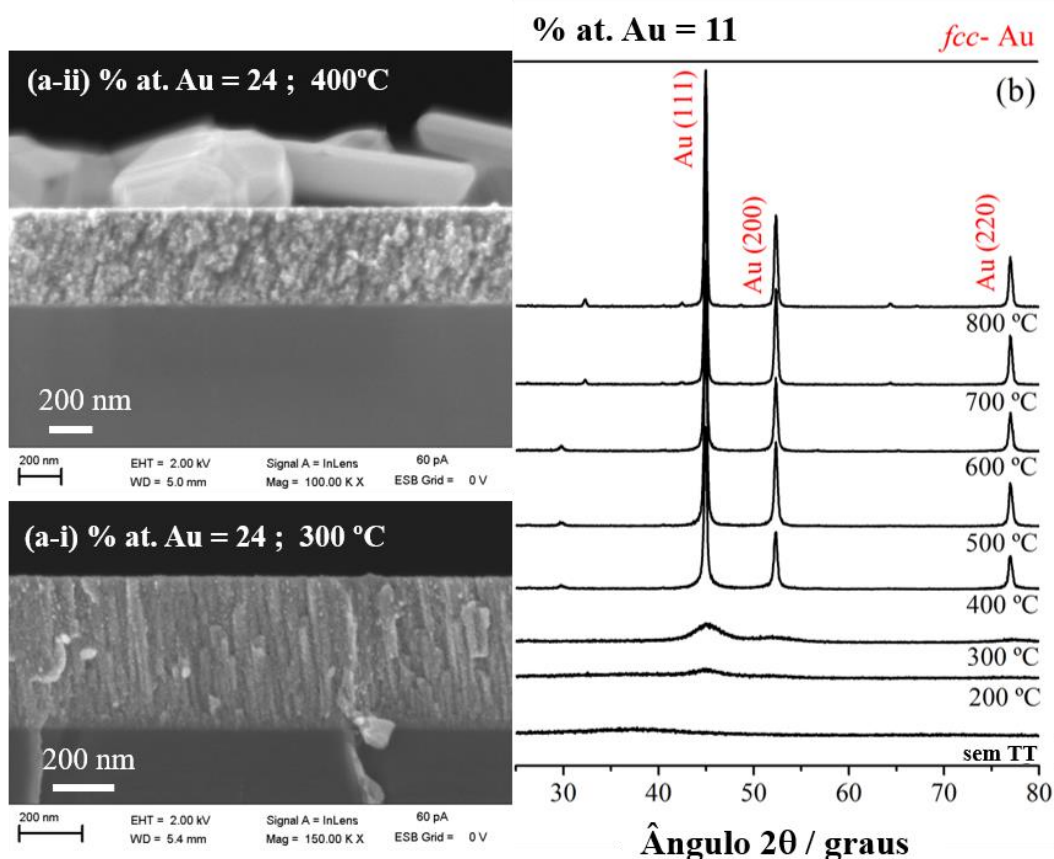


Figura 3.16 – (a) *Imagens de microscopia eletrónica de varrimento de secções dos filmes finos com uma % at. de Au igual a 24 %, e com tratamentos térmicos a várias temperaturas.* (b) *Evolução dos difratogramas de raios-X para todas as temperaturas de tratamento térmico (TT).* (adaptado de [5]).

3.3.4 Distribuição de nanopartículas de ouro na matriz de dióxido de titânio e evolução da cristalinidade dos filmes finos.

A Figura 3.17 apresenta os resultados da estimativa do tamanho de grão, usando o programa Winfit, e a razão de intensidades dos picos de difração, $I_{(111)} / \sum I_{(hkl)}$, em função da temperatura usada no tratamento térmico. A simulação dos picos de difração foi feita em amostras representativas das várias regiões, com exceção da região com baixo teor de Au, pois apesar de ter sido possível ajustar uma função, a incerteza no valor estimado

continuava a ser muito elevada. Embora a presença de nanopartículas de Au tenha sido detetada para esta amostra a 500 °C, a baixa intensidade do padrão de difração não permitiu uma quantificação do tamanho de grão. Nas outras amostras, foram considerados, sempre que possível, os picos indexados aos três planos detetados da estrutura *fcc* do Au, (111), (200) e (220).

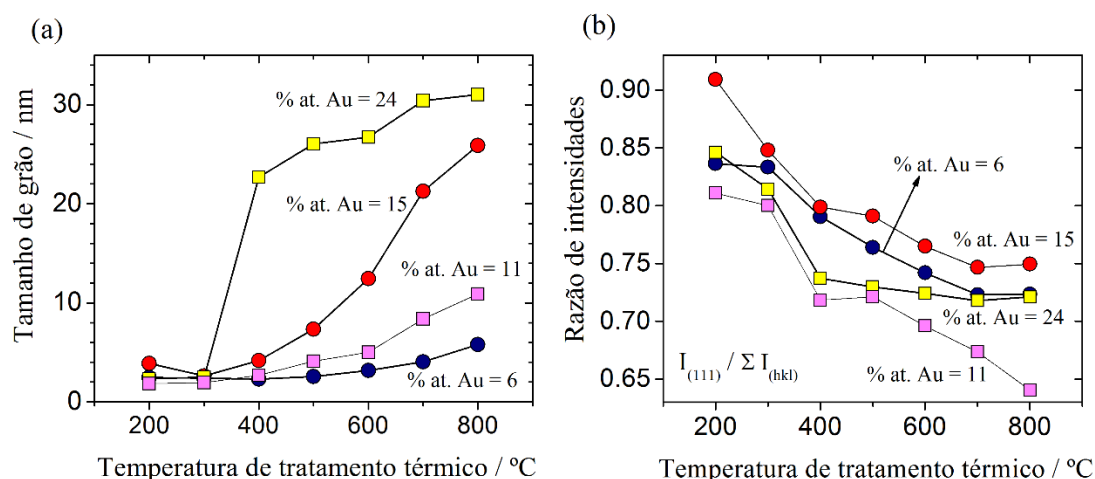


Figura 3.17 – Comparação e evolução (a) do tamanho de grão e (b) da razão de intensidades dos picos correspondentes à orientação (111) com o somatório das intensidades dos outros picos com orientação (200) e (220). O tamanho de grão foi estimado usando o método da largura integral com o programa Winfit [113]. Os picos foram simulados com uma função Pearson VI com um intervalo de confiança entre 90-95%.(adaptado de [5]).

Tendo em consideração os dados da simulação dos padrões de XRD, os tamanhos das nanopartículas de Au são praticamente independentes da concentração de Au até uma temperatura de aquecimento de 300 °C, situando-se entre 2 a 3 nm. Para temperaturas de 400 °C e acima, é claro que o seu tamanho passa a seguir tendências diferentes, Figura 3.17(a). Enquanto nos filmes com concentrações intermédias de Au o tamanho de grão aumenta gradualmente, os valores obtidos com a amostra com um teor elevado de Au, 24% (% at.), sobem drasticamente, cerca de uma ordem de grandeza.

Para a amostra com uma % at. intermédia de 6%, pode observar-se um aumento muito ligeiro do tamanho de grão com o aumento da temperatura de tratamento térmico, de 2 nm para cerca de 6 nm; enquanto para a amostra com 11% de Au (% at.) esse aumento foi mais significativo, para cerca de 12 nm; e um aumento muito maior para a amostra

com uma % at. de 15%, para aproximadamente 26 nm. É também claro na Figura 3.17(b) que a textura dos filmes está a mudar gradualmente em função da temperatura de tratamento térmico, e que outros planos cristalinos, por exemplo o (200), estão a aumentar relativamente à orientação preferencial (111).

As amostras com uma concentração elevada de Au sofreram um grande aumento do tamanho de grão entre os 300 e os 400 °C, continuando depois a aumentar mais ligeiramente até aos 800 °C. Esta tendência pode ser facilmente explicada olhando para as imagens *SEM* da Figura 3.16 (a-ii). Nesta situação em particular, pode ver-se a formação de cristais de Au à superfície do filme, o que poderá explicar os valores de tamanho de grão encontrados entre os 400 e os 800 °C. Nesta gama de temperaturas, a textura mantém-se praticamente constante, como mostra a Figura 3.17 (b).

Na Figura 3.18 estão imagens de microscopia eletrónica de transmissão de amostras representativas de todas as zonas com exceção das amostras com alto teor de Au, pois, para estas, os cristais de Au formaram-se à superfície, a uma temperatura de tratamento térmico de 500 °C. Desta forma, é possível vermos a clara tendência da formação de nanopartículas maiores nas amostras com mais Au.

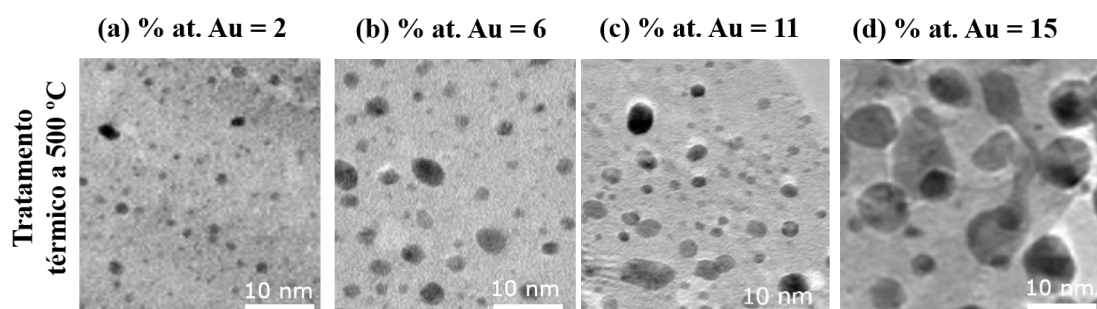


Figura 3.18 – Imagens de microscopia eletrónica de transmissão de amostras que sofreram tratamento térmico a 500 °C, representativas das regiões com (a) uma concentração baixa de Au e (b-d) com concentrações intermédias de Au. (adaptado de [5]).

Estes dados de *TEM*, juntamente com a simulação do tamanho de grão a partir dos difratogramas de *XRD*, permitem concluir que nas amostras com um baixo teor de Au, encontram-se apenas alguns centros de agregação, enquanto para teores intermédios e elevados de Au, a formação de nanopartículas é evidente. As imagens da Figura 3.18 são elucidativas quanto a isto.

Apesar de ser uma técnica que requer um grande investimento, muita experiência, perícia e tempo, sobretudo para a preparação de amostras, a microscopia eletrônica de transmissão é de facto a técnica mais adequada para a obtenção de perfis de distribuição de tamanhos de nanopartículas. Analisando, cuidadosamente, diferentes áreas do filme, foi calculado o diâmetro de Feret de uma grande quantidade de nanopartículas em várias amostras. Todas as partículas foram consideradas, desde pequenos agregados de átomos de Au até nanopartículas de Au maiores. Dado que o grande objetivo científico deste trabalho era estudar de que forma a concentração de Au e o tamanho de grão afetam as propriedades óticas dos vários filmes nanocompósitos de Au/TiO₂ produzidos, várias amostras foram analisadas quanto à distribuição de tamanhos de nanopartículas. usando imagens de *TEM*.

Dois grupos de amostras foram selecionados para esta análise, um grupo de i) 4 filmes com tratamento térmico a 500 °C, e diferentes concentrações de Au, um da região com baixo teor de Au, 2% (% at.), e três da região com teor intermédio de Au, 6%, 11% e 15% (% at.); e outro grupo de ii) três filmes com a mesma concentração de Au, 11% (% at.), e diferentes temperaturas de tratamento térmico, 300 °C, 600 °C e 800 °C. Os resultados estão representados na Figura 3.19 e Figura 3.20 respetivamente, assim como as micrografias *TEM* das amostras correspondentes.

A análise de algumas centenas de nanopartículas feita nas diversas amostras, mostra que a distribuição de tamanhos diminui rapidamente para diâmetros maiores, como pode ser observado nos histogramas das Figuras 3.19 e 3.20. Na Figura 3.19 (a), filme com menor quantidade de Au (% at. = 2) aquecido até aos 500 °C, pode ver-se que a maioria dos agregados de Au, cerca de 65 %, possui um diâmetro de Feret entre 1 e 2 nm, e cerca de 25 % tem um diâmetro entre os 2 e os 3 nm. Apenas um número residual de nanopartículas com diâmetros de Feret inferiores a 1 nm e superiores a 3 nm foram encontradas, menos de 5 % nos dois casos. O diâmetro de Feret médio foi estimado em 1.77 nm e a razão de diâmetros máximo e mínimo em cerca de 1,4. Os diâmetros de Feret e as proporções de diâmetros estão resumidas na tabela 3.1. À medida que a concentração de Au aumenta, no caso das amostras com uma % at. de Au de 6%, 11% e 15%, a maioria das nanopartículas de Au continua a ter diâmetros de Feret entre os 1 e os 3 nm. No entanto, à medida que a quantidade de Au aumenta, o número de nanopartículas com estes diâmetros diminui proporcionalmente, por estarem a ser formadas novas nanopartículas com diâmetros superiores, como se pode observar na Figura 3.19(b-d).

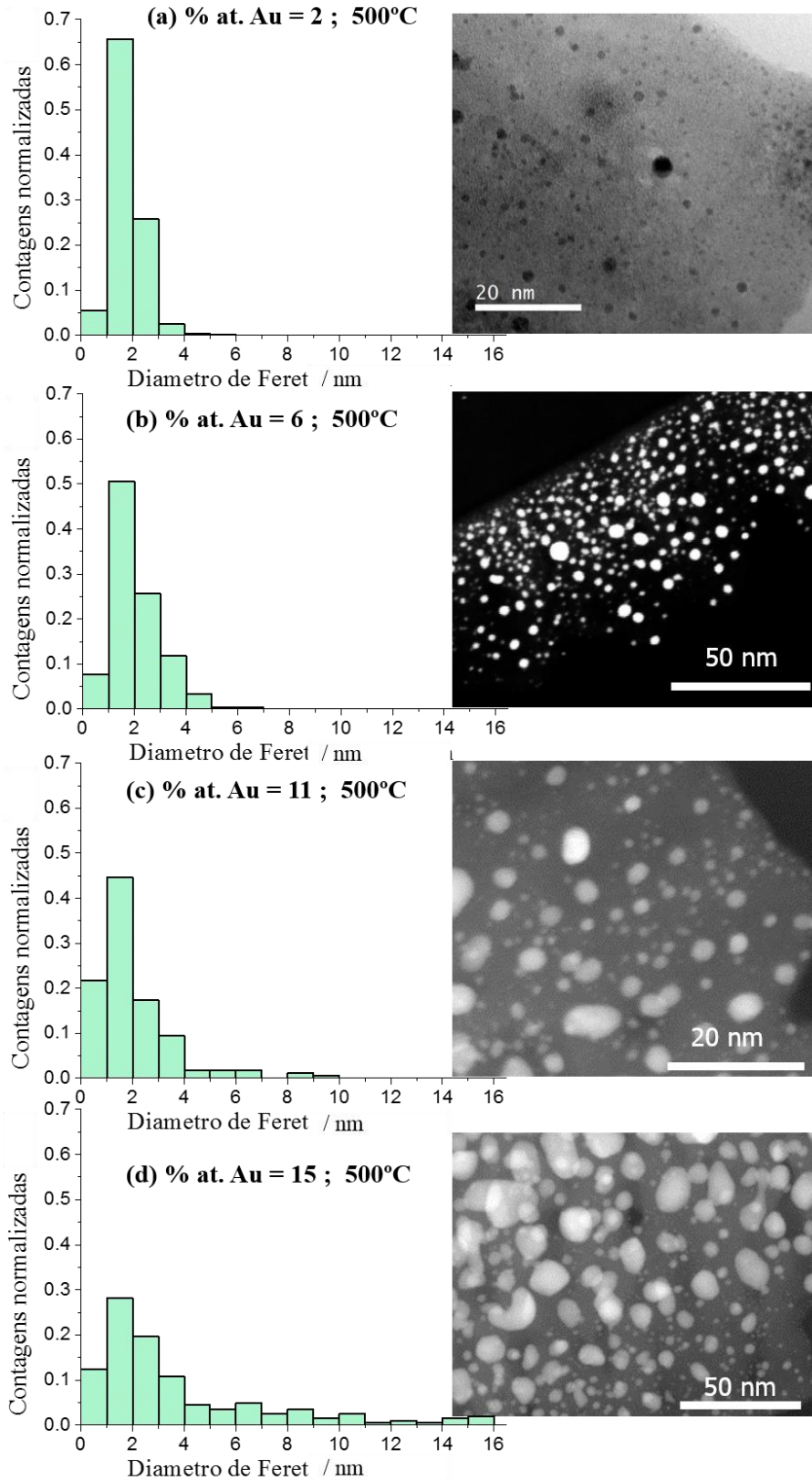


Figura 3.19 – Histogramas da distribuição de diâmetros de Feret e respectivas imagens de microscopia eletrônica das amostras com uma % at. de Au igual a **(a)** 2 %, **(b)** 6 %, **(c)** 11 % e **(d)** 15 %, e com um tratamento térmico de 500 °C. (adaptado de [6]).

O número de agregados com diâmetro de Feret superior a 3 nm está claramente a aumentar, e, da mesma forma, a gama de diâmetros está também a aumentar: i) para uma % at. de 6% de Au, cerca de 15 % das nanopartículas tem dimensões entre 3 a 7 nm; ii) para uma % at. de 11 %, os diâmetros de Feret, para cerca de 18 % das nanopartículas, variam entre os 3 e os 10 nm; e iii) para as amostras com uma % at. de Au de 15 %, a distribuição de tamanhos, para cerca de 40 % da nanopartículas, alarga-se dos 3 aos 16 nm. Até uma % at. de Au igual a 11 %, pode observar-se que o tamanho médio das nanopartículas se mantém praticamente inalterado entre os 1.8 e os 2 nm, enquanto que para uma % at. de 15 % aumenta para os 4.2 nm.

Considerando os histogramas da Figura 3.19, estes resultados eram esperados, pois embora surjam agregados maiores à medida que a % at. de Au aumenta, a grande maioria das partículas continua a ser pequena (entre 1 e 3 nm).

Mas mesmo que a maioria das partículas seja pequena, fica demonstrado que é possível obter nanopartículas maiores usando um tratamento térmico adequado (500 °C, no caso das amostras da Figura 3.19).

É ainda importante mencionar que estes resultados não estão em conflito com os obtidos por *XRD* nas mesmas amostras, que estão resumidos na tabela 3.1. Enquanto os resultados dos diâmetros de Feret consideram todas as partículas, desde pequenos agregados de Au até grandes domínios cristalinos, a estimativa do tamanho de grão pelos resultados de *XRD* considera apenas os domínios cristalinos da estrutura *fcc* do Au e é pouco sensível às partículas mais pequenas.

A Figura 3.20(a-c) mostra a evolução da distribuição de tamanhos das nanopartículas, nas amostras de TiO₂ com uma % at. de Au igual a 11 %, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Como esperado, para as amostras aquecidas a 300 °C a contribuição dos agregados muito pequenos (até 2 nm) é elevada, mas à medida que a temperatura aumenta, começam a surgir nanopartículas maiores, e a distribuição de tamanhos alarga-se.

Apesar destas alterações na morfologia das nanopartículas de Au obtidas, os dados experimentais parecem indicar que os seus tamanhos seguem uma distribuição de *Poisson*.

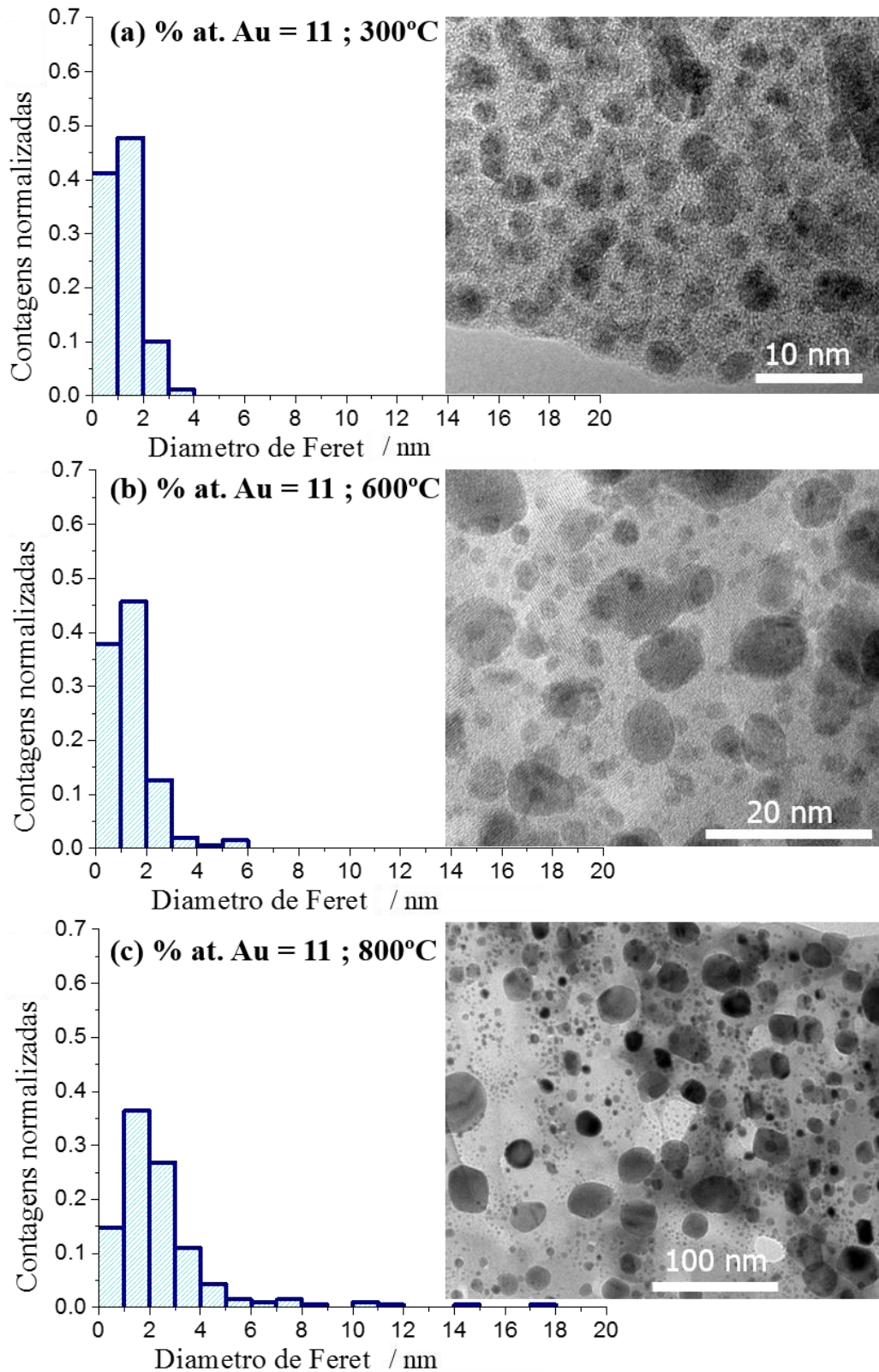


Figura 3.20 – Histogramas da distribuição de diâmetros de Feret e respectivas imagens de microscopia eletrónica das amostras com uma % at. de Au igual a 11 % e com um tratamento térmico de (a) 300 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C. (adaptado de [6]).

Tabela 3.1 – Comparação da dimensão média das nanopartículas obtida pela simulação dos picos de difração e pela análise dos diâmetros de Feret. Razão entre os diâmetros maior e menor de Feret.

Amostra	n.º de partículas	Diâmetro médio de Feret (nm)	Proporção de diâmetros	Tamanho de grão XRD (nm)
% at. Au = 2 ; 500°C	650	1,8	1,4	...
% at. Au = 6 ; 500°C	245	2,0	1,3	2,6
% at. Au = 11 ; 500°C	179	1,7	1,3	4,1
% at. Au = 15 ; 500°C	206	4,2	1,4	7,3
% at. Au = 11 ; 300°C	90	1,3	1,4	2,0
% at. Au = 11 ; 600°C	206	1,4	1,4	5,0
% at. Au = 11 ; 800°C	209	2,5	1,3	10,9

Nesta fase é já possível resumir-se o processo de crescimento progressivo das nanopartículas de Au, ver Figura 3.21. Com uma concentração muito baixa de Au, apenas será possível ocorrerem os processo de nucleação e de crescimento à volta dos centros de nucleação, que dependerão da energia fornecida (temperatura de tratamento térmico). À medida que a concentração de Au aumenta, a probabilidade de ocorrerem fenómenos de coalescência e Ostwald ripening aumenta e depende também da temperatura usada no tratamento térmico. Neste caso haverá também uma maior diversidade de tamanhos de nanopartículas.

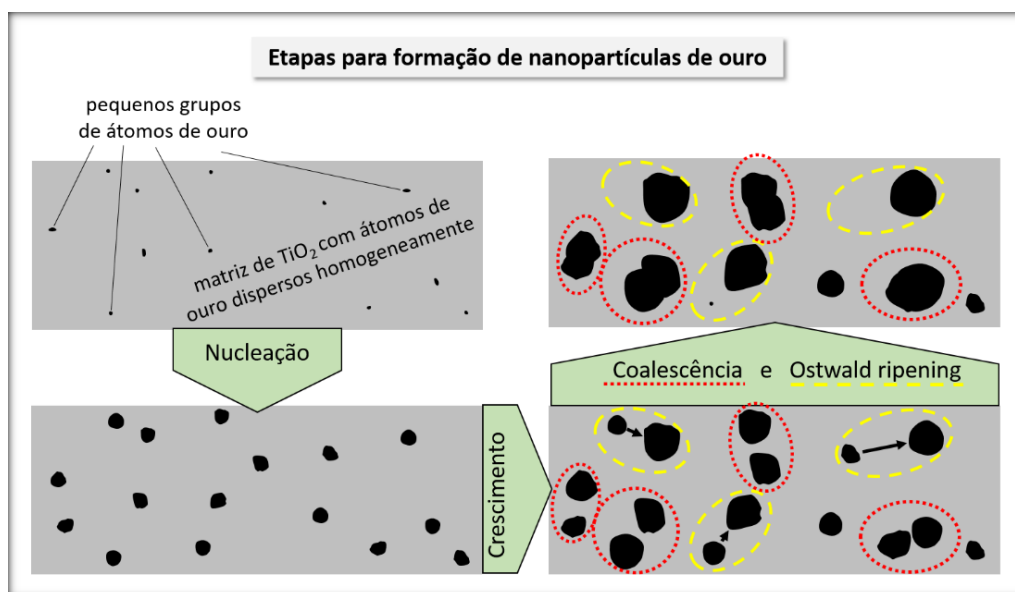


Figura 3.21 – Esquema representativo do modelo de formação de nanopartículas metálicas de Au numa matriz dielétrica de TiO_2 .

3.4 Propriedades óticas dos filmes finos nanoplasmónicos.

3.4.1 Modelização das propriedades óticas.

Após análise da distribuição e do tamanho real das nanopartículas de Au na matriz de TiO_2 , foi possível, em colaboração com o Departamento de Matemática e Aplicações da Universidade do Minho, proceder à modelização das propriedades óticas dos filmes finos produzidos.

De acordo com os dados experimentais, as nanopartículas de Au foram manipuladas no algoritmo como se o seu tamanho seguisse uma distribuição de *Poisson*. Foi então considerada uma rede cúbica de dimensão linear N_x que foi dividida em píxeis cúbicos de dimensão:

$$n = N_x/m \text{ ,} \quad \text{Equação 3.14}$$

na qual m é um número inteiro que define o número de píxeis em cada direção do espaço, Figura 3.22 (a). N_x tem de ser escolhido de forma que n seja um número inteiro. Para uma dada concentração de nanopartículas (C), temos então que o número total de nanopartículas (N_p) que se distribuem na rede simulada é dado por:

$$N_p = C \times N_x^3 \text{ .} \quad \text{Equação 3.15}$$

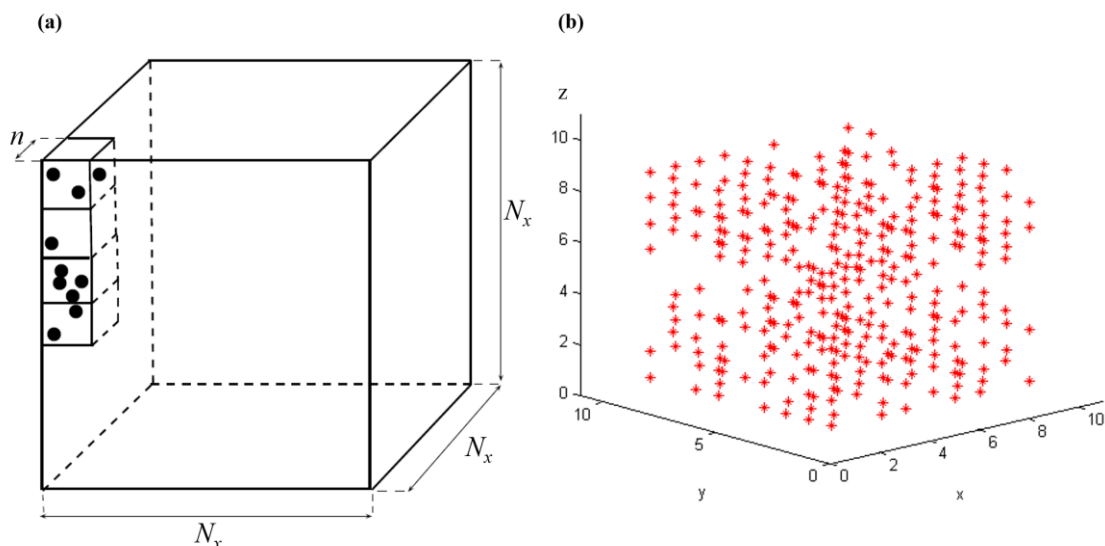


Figura. 3.22 – (a) Esquema representativo para modelização das nanopartículas usando uma distribuição de *Poisson* mostrando os píxeis cúbicos. (b) Fazendo a simulação, surge uma distribuição aleatória de partículas na rede. (adaptado de [6]).

Dentro de cada píxel assumiu-se que é preciso distribuir N_c partículas de tal forma que apenas possam ser colocadas dentro do pequeno cubo, sem tocar nas partículas de um píxel vizinho. Temos então que:

$$N_c \leq (n - 1)^3 \equiv N_c^{max} . \quad \text{Equação 3.16}$$

Este número é gerado independentemente para cada píxel, de acordo com a distribuição de *Poisson* [123]:

$$P(N_c) = \frac{s^{N_c} \times e^{-s}}{N_c!} , \quad \text{Equação 3.17}$$

em que $N_c = 0, 1, \dots, N_c^{max}$ e s é o único parâmetro da distribuição de *Poisson* que é definido pela condição de normalização:

$$\langle N_c \rangle m^3 = N_p , \quad \text{Equação 3.18}$$

onde $\langle N_c \rangle \approx s$ é o número médio de partículas por cada píxel.

Após a distribuição das nanopartículas pela rede, foram resolvidas as equações de dipolos acoplados e encontrados os modos eletromagnéticos (frequências e *eigenvectors*) da rede. Foi ainda construída a função de *Green* do sistema [41], $\hat{G}_{nm}[\alpha_0(\omega)]$, uma matriz $3N \times 3N$, com os índices n e m para N pontos da rede, e em que o acento circunflexo indica que se trata de um tensor cartesiano. O seu argumento, $\alpha_0(\omega)$, é a polarizabilidade em vazio das nanopartículas, que aqui são consideradas como sendo esféricas

Para o cálculo da variação espectral usando a Equação 1.1, foram consideradas as funções dielétricas do Au (ϵ_m) e do TiO₂ (ϵ_h) *bulk* (material maciço). Para a função dielétrica do Au, foi utilizado o modelo de *Drude* com a adição de transições interbandas [124], usando um parâmetro de atenuação ou de *damping* (dependente do tamanho) na forma:

$$\Gamma_p(d) = \Gamma_\infty + A/d, \quad \text{Equação 3.19}$$

sendo A uma constante da ordem da velocidade de *Fermi* e d o diâmetro da nanopartícula [20]. A matriz de TiO₂ foi simulada usando um modelo fenomenológico [117] com alguma porosidade incluída através fórmula de *Bruggemann*. Usando agora o programa *SCOUT* (*W. Theiss Hard- and Software*), os dados experimentais da

transmitância e refletância, de um filme fino puro de TiO₂ com tratamento térmico a 500 °C, foram ajustados por uma curva, para que as constantes óticas da matriz pudessem ser calculadas, ver Figura 3.23.

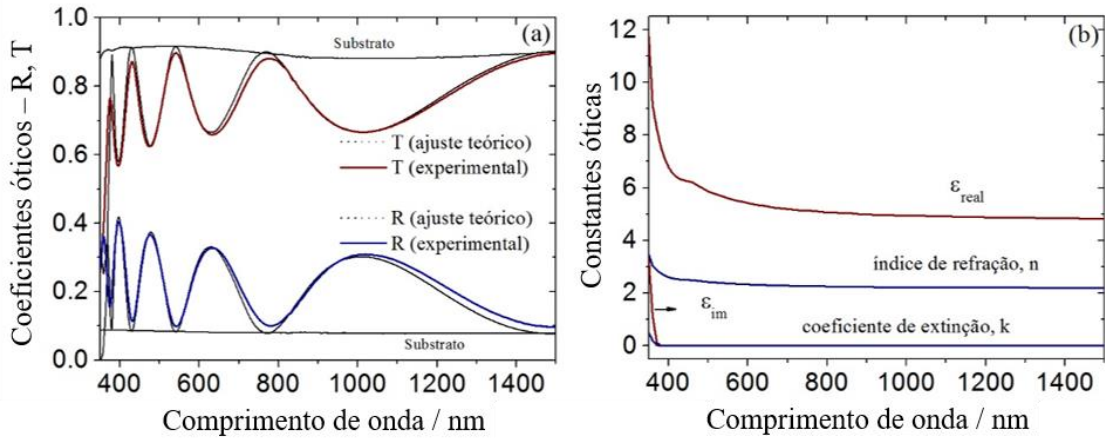


Figura 3.23 – Simulação das propriedades óticas da matriz dielétrica de TiO₂, usando o modelo de Bruggemann. Estes resultados serão usados nos cálculos teóricos da função dielétrica efetiva. (adaptado de [6]).

Com a função de *Green*, a suscetibilidade da rede (coeficiente de proporcionalidade entre o momento dipolar total da rede e o campo elétrico externo) pode ser calculada da seguinte forma:

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{N} \sum_{n,m=1;n \neq m}^N \hat{G}_{nm}[\alpha_0(\omega)] \quad \text{Equação 3.20}$$

Depois de uma média feita com diferentes redes (amostras) simuladas com a mesma concentração de nanopartículas, a suscetibilidade pode ser considerada como uma grandeza escalar dada por:

$$\bar{\chi}(\omega) = \text{Tr} \hat{\chi}(\omega) / 3 \quad \text{Equação 3.21}$$

A função dielétrica efetiva do material composto (ϵ^*) pode ser obtida pela relação (CGS):

$$\frac{\epsilon^*(\omega)}{\epsilon_h} = 1 + 4\pi \bar{\chi}(\omega) \quad \text{Equação 3.22}$$

Usando agora esta função, que define o filme fino nanocompósito, é possível simular os espectros de transmitância e refletância do filme juntamente com o substrato, usando o método de matrizes de transferência para sistemas multicamadas [18].

O efeito das flutuações locais da densidade de nanopartículas, descritas pela estatística de *Poisson*, na função dielétrica dos filmes nanocompósitos foi também investigado. Pode verificar-se na Figura 3.24 que a resposta ótica obtida para uma distribuição de partículas em píxeis, descrito anteriormente, é consideravelmente diferente da resposta ótica de uma distribuição aleatória, Figura 3.24 (a), a não ser que o diâmetro das nanopartículas seja muito pequeno, Figura 3.24 (b). Neste caso, a atenuação do plasmão é muito grande e o efeito das flutuações locais é disfarçado por um alargamento homogêneo. O alargamento espectral da banda *LSPR* deve-se a diferentes modos plasmônicos devido a pares, trios, etc., de nanopartículas muito próximas que surgem em píxeis muito preenchidos. As flutuações são relativamente grandes para píxeis pequenos, por isso, as configurações em que as nanopartículas estão muito próximas, são mais frequentes do que se distribuirmos aleatoriamente as nanopartículas pela rede. É então óbvio que se a dimensão dos píxeis aumentar, a diferença entre as duas distribuições desvanece.

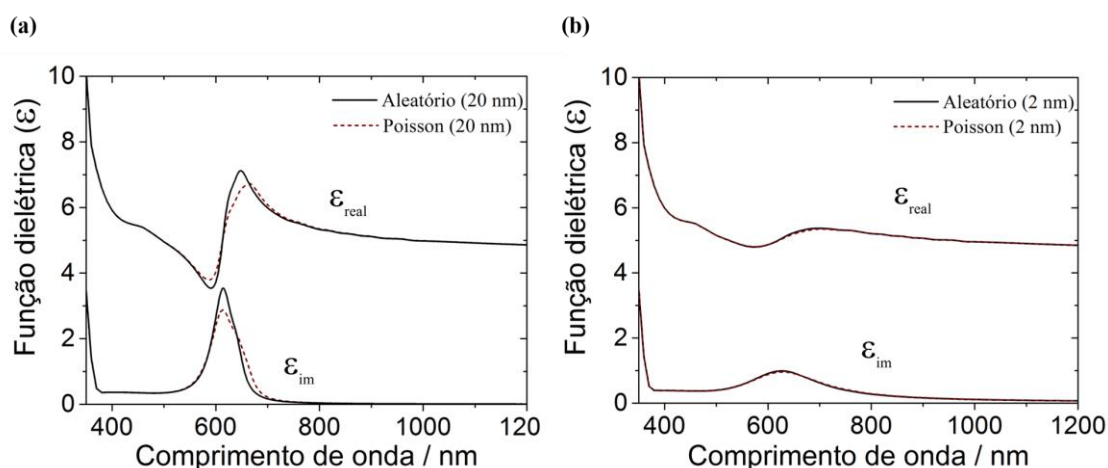


Figura 3.24 - (a) Parte real e imaginária da função dielétrica complexa, $\epsilon^*(\lambda)$. Nanopartícula com um raio de 20 nm e uma fração de volume de Au igual a 3 %. (b) Mesmas condições, mas com nanopartículas com um raio de 2 nm. (adaptado de [6]).

3.4.2 Análise e comparação da resposta ótica dos filmes finos produzidos, com as simulações.

As medições de transmitância e refletância, da amostra de TiO_2 puro, assim como das amostras com Au que não sofreram tratamento térmico, estão representadas na Figura 3.25. Dado que a espessura dos filmes finos depositados é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente, o filme de TiO_2 puro (com uma espessura

de 340 nm) apresenta o padrão de interferência típico de filmes finos, como mostram as franjas de interferência observadas nos perfis de transmitância e refletância. A transmitância da matriz de TiO_2 é nula abaixo dos 360 nm, logo antes do substrato de vidro, dado que se trata de um semiconductor com um *bandgap* tipicamente entre os 3,0 e os 3,4 eV. A incorporação de Au na matriz de TiO_2 ocorre durante o processo de crescimento do filme por pulverização reativa em magnetrão, e era, por isso, esperado que os átomos de Au, e alguns pequenos grupos de átomos de Au, estivessem dispersos aleatoriamente em todo o volume do filme fino. O aumento da % at. de Au nos filmes de Au/ TiO_2 levou a alterações na resposta ótica do TiO_2 , como mostram os espectros de transmitância e refletância da Figura 3.25 para uma % at. de Au entre os 2 e os 20 %. Na prática, os filmes estão a ficar menos transparentes à medida que aumenta a concentração de Au e o comprimento de onda para o qual estão a ficar opacos está a sofrer um desvio para o vermelho. Apesar disto, não há indícios de absorção por *LSPR* das nanopartículas de Au. Estes resultados estão de acordo com as análises por *XRD* que mostraram um filme amorfo, sem nanocristais de Au, nos filmes sem tratamento térmico.

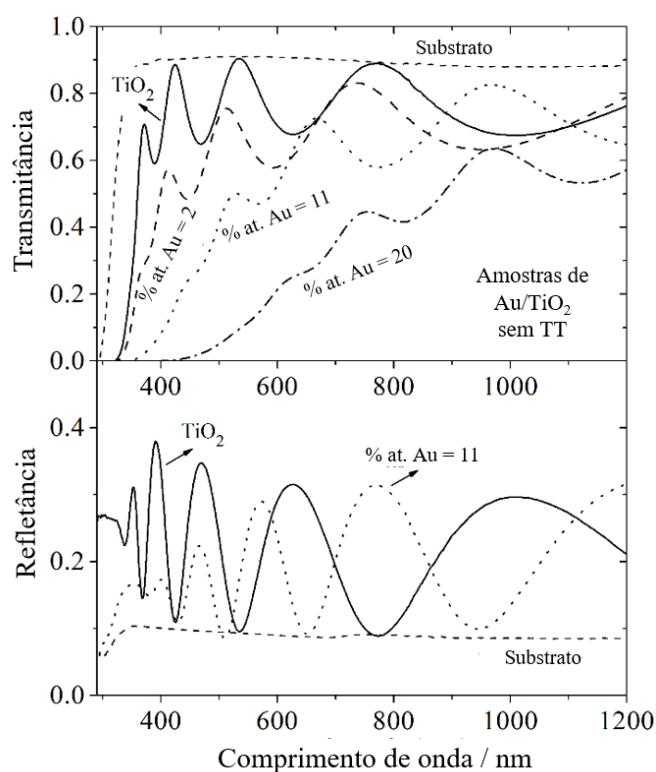


Figura 3.25 – Resposta ótica em transmitância e refletância das amostras de TiO_2 e dos filmes com Au, sem tratamento térmico (adaptado de [6]).

Para averiguar a influência dos tratamentos térmicos e da concentração de Au, na resposta ótica dos filmes, a transmitância e a refletância foram medidas para 4 conjuntos de amostras: (i) um representativo das amostras com baixo teor de Au (% at. de 2 %), (ii) dois conjuntos de amostras com um teor intermédio de Au (% at. igual a 6% e 11%), e (iii) outro conjunto das amostras com alto teor de Au (% at. de Au de 20 %).

Como já referido anteriormente, para uma comparação qualitativa dos resultados experimentais, são também apresentados os resultados das simulações provenientes da modelização das propriedades óticas destes filmes nanocompósitos, nomeadamente a função dielétrica efetiva, o coeficiente de absorção e os espetros calculados de transmitância e refletância. Os diâmetros médios das nanopartículas usadas nas simulações (1, 2 e 3 nm) foram escolhidos com base nos dados experimentais de microscopia eletrónica de transmissão. Estas simulações serão feitas para as amostras referidas, com exceção das amostras com um alto teor de Au pois neste caso, como referido no capítulo 1, devido à elevada concentração de Au o modelo usado não daria uma aproximação aceitável do sistema.

A Figura 3.26 mostra os espetros de transmitância e refletância dos filmes com uma % at. de Au igual a 2 % , para algumas temperaturas selecionadas de tratamentos térmicos. A principal característica deste conjunto de filmes está na alteração acentuada da sua resposta ótica com o aumento da temperatura dos tratamentos. Na zona do visível, pode observar-se que os perfis de transmitância se desviam para valores inferiores e a interferência típica vai desaparecendo. Vai surgindo um mínimo de transmitância a partir dos 500 °C, próximo dos 580 nm, que corresponde à absorção por efeito *LSPR* devido à formação das nanopartículas de Au. Estas nanopartículas foram observadas por *TEM*, na Figura 3.19 (a), e, como se pode confirmar, elas estão distribuídas por toda a matriz de TiO₂. Embora tenhamos uma distribuição de tamanhos dada pela análise dos diâmetros de Feret, Figura 3.19 (a), é pouco provável que os agregados mais pequenos contribuam efetivamente para a absorção devido ao *LSPR*. Muito provavelmente apenas os domínios cristalinos maiores de Au (diâmetro superior a 2 nm) devem manifestar *LSPR*. No entanto, o diâmetro médio da fração metálica medida (incluindo pequenos agregados de átomos e nanopartículas cristalinas maiores) foi da ordem dos 1,8 nm.

O pico de absorção, devido ao *LSPR*, torna-se ainda mais intenso à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta até aos 800 °C, provavelmente devido ao aumento do tamanho das nanopartículas. Uma análise mais profunda da posição do pico de ressonância mostra ainda que este se está a deslocar para comprimentos de onda

maiores (desvio para o vermelho), desde os 580 nm (para uma temperatura de 500 °C) até cerca de 610 nm (com um aquecimento até aos 800°C). Este desvio deve-se, muito provavelmente, ao aumento da função dielétrica (ϵ_h) da matriz [58, 82], que por sua vez diminui a frequência de ressonância do plasmão de superfície localizado (ver Equação 1.2). O aumento da ϵ_h da matriz deve-se a mudanças de fase do TiO₂ que, como foi verificado na análise estrutural, se altera de amorfo para uma estrutura cristalina em anatase, e nas amostras com uma maior concentração de Au (acima de uma % at. de 15 %) transita para uma fase cristalina de rutilo, apenas acima dos 700 °C.

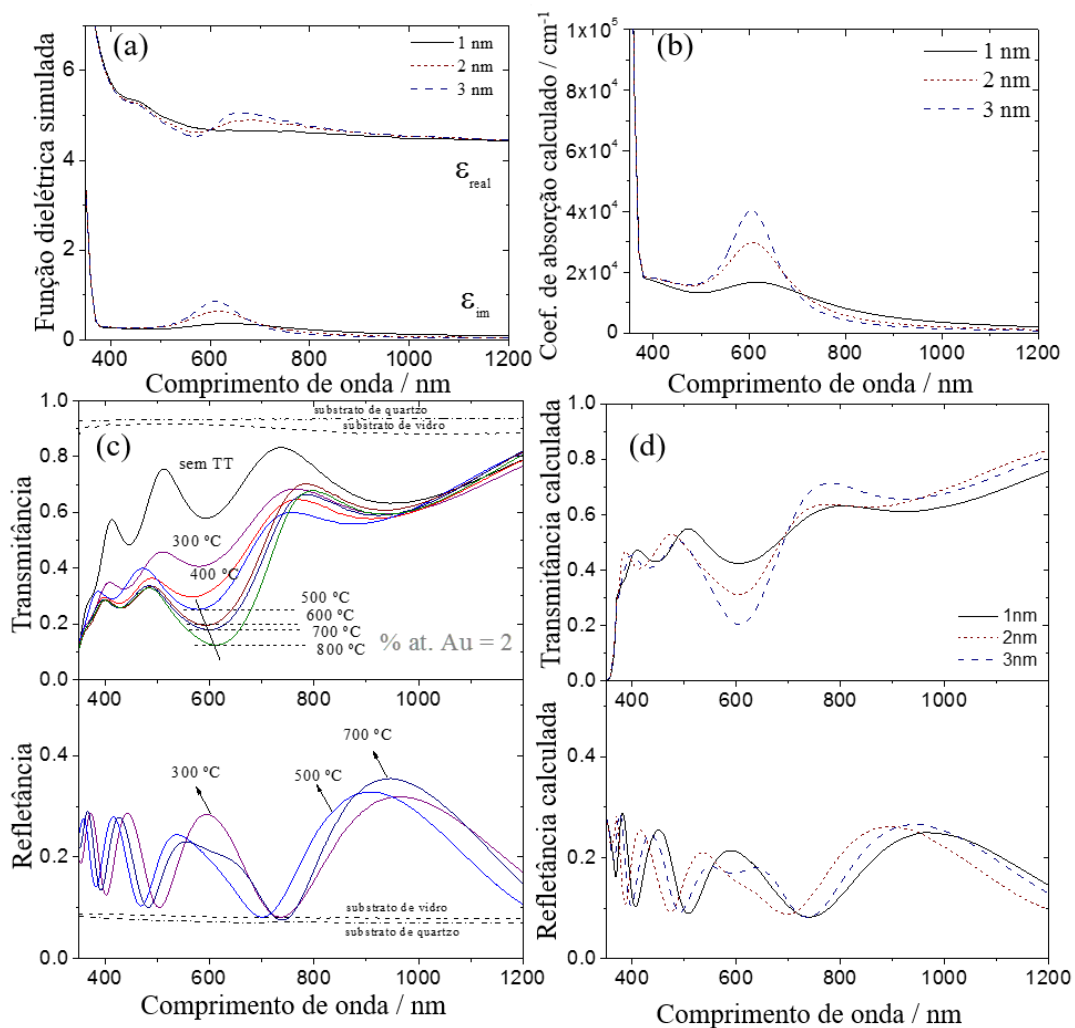


Figura 3.26 – Resposta ótica com baixo teor de Au, % at. de Au igual a 2 %. **(a)** Função dielétrica efetiva simulada. **(b)** Coeficiente de absorção calculado. **(c)** Resultados experimentais correspondentes aos espectros de transmitância e refletância. **(d)** Espectros de Transmitância e refletância calculados (adaptado de [6]).

Apesar disso, nas simulações efetuadas, a mudança do índice de refração da matriz não foi tida em conta, pois, como já foi referido, no cálculo das propriedades óticas da matriz foram usadas as respostas óticas em refletância e transmitância do filme de TiO_2 com tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$, encontrando-se por isso numa estrutura cristalina de anatase.

Para os espectros simulados da função dielétrica efetiva, representados na Figura 3.26(a), foi assumida uma concentração de Au igual 2 % (% at.), três diferentes diâmetros médios de nanopartículas de Au (1, 2 e 3 nm) e uma distribuição de *Poisson* das nanopartículas. O coeficiente de absorção calculado, também se encontra representado na Figura 3.26(b), e mostra um pico aos 610 nm, que aumenta de intensidade com o aumento do tamanho considerado para a nanopartícula. Os perfis de transmitância e refletância (Figura 3.26(d)) foram calculados para uma espessura de 275 nm, a mesma espessura do filme depositado com uma % at. de Au igual a 2 %. Como se pode observar na Figura 3.26(c) e (d), as respostas óticas de transmitância e refletância simuladas são semelhantes às respostas óticas experimentais, o que é um indicador da robustez do modelo.

No segundo conjunto de amostras, quando a concentração de Au disperso na matriz aumentou para uma % at. de 6 % (teor intermédio de Au), é possível verificar que o padrão de interferência começa a desaparecer a partir de uma temperatura de tratamento térmico de $200\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 3.27(c), uma temperatura inferior às amostras do conjunto anterior com uma % at. de 2 %. A esta temperatura já ocorreu a formação de domínios cristalinos de Au, como foi demonstrado pela presença de um pico largo nos difratogramas de raios-X desta amostra, Figura 3.11(b).

A análise do espectro de transmitância da Figura 3.27(c) revela que os espectros vão tendo intensidades cada vez mais baixas, para comprimentos de onda próximos do pico de ressonância (*LSPR*), à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. Estas observações estão em concordância com o aumento e estreitamento dos picos de *XRD* destas amostras, Figura 3.11(b).

Para simular esta resposta ótica foi usado o mesmo modelo já descrito, com uma % at. de Au igual a 6 % para gerar a rede de nanopartículas de Au incrustadas na matriz de TiO_2 , segundo uma distribuição de *Poisson*, e com a espessura experimental do filme, 344 nm. Com isto, foi possível proceder ao cálculo da transmitância e refletância a partir da função dielétrica efetiva. Neste caso, o pico de absorção simulado do *LSPR* está na mesma posição que na simulação com uma concentração de 2 % de Au (% at.) pois assumimos que a função dielétrica da matriz era a mesma para todas as amostras.

Como esperado, o aumento da intensidade do pico devido à ressonância do LSPR depende do aumento do tamanho das nanopartículas e da fração de volume de Au no filme.

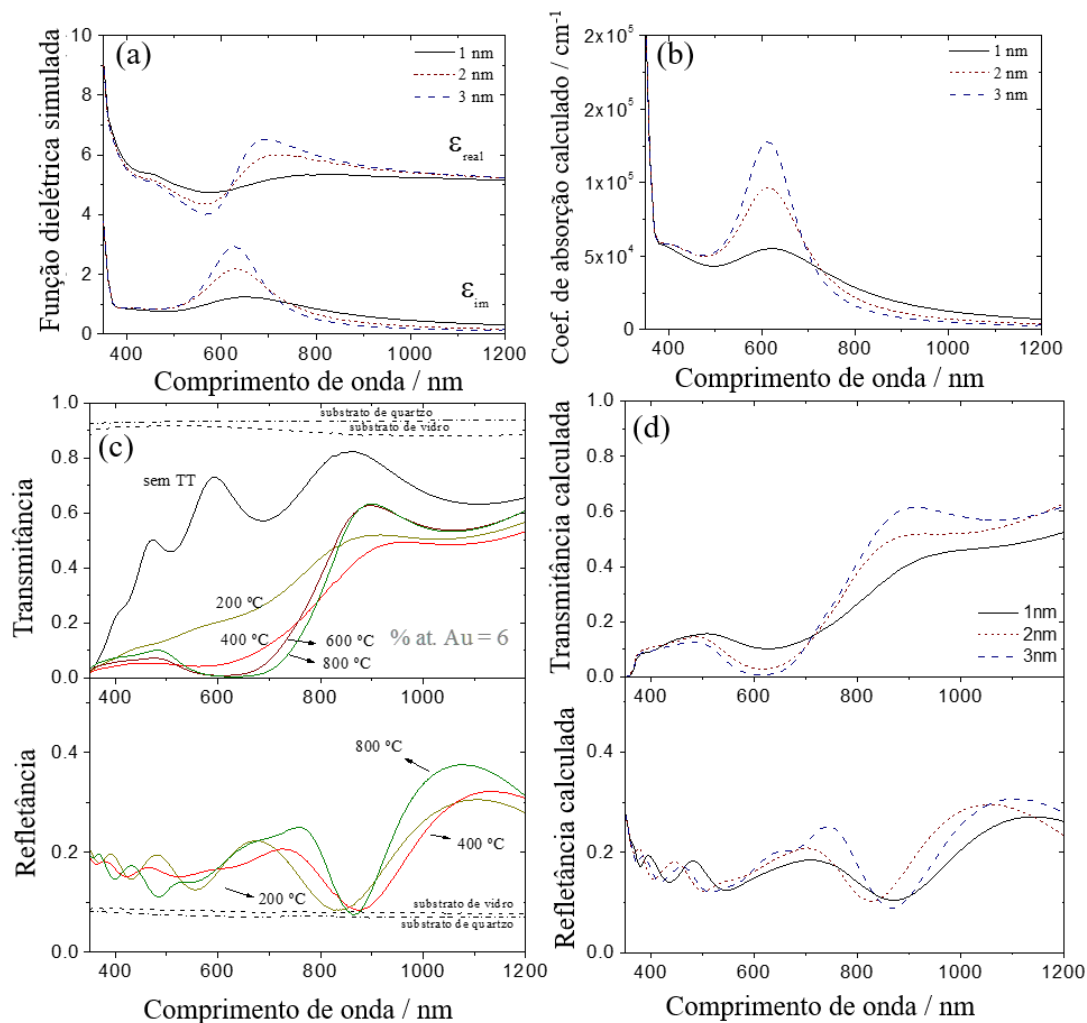


Figura 3.27 - Resposta ótica com teor intermédio de Au, % at. de Au igual a 6 %. (a) Função dielétrica efetiva simulada. (b) Coeficiente de absorção calculado. (c) Resultados experimentais correspondentes aos espectros de transmitância e refletância. (d) Espectros de Transmitância e refletância calculados (adaptado de [6]).

A análise da resposta ótica das amostras, Figura 3.28(c), com uma % at. de Au de 11 %, revela que, na zona do visível, as franjas de interferência praticamente desaparecem nos filmes com tratamento térmico a 200 °C, devido à contribuição da cristalização de pequenas nanopartículas.

Aumentando a temperatura de tratamento térmico, a transmitância diminui, consequência da amplificação da absorção por *LSPR* devido à formação de nanopartículas de Au maiores, ver Figura 3.20.

Nas amostras com tratamentos térmicos a partir de 700 °C, a transmitância é nula para comprimentos de onda entre os 550 e os 750 nm, ou seja, as amostras ficaram opacas nesta zona do visível.

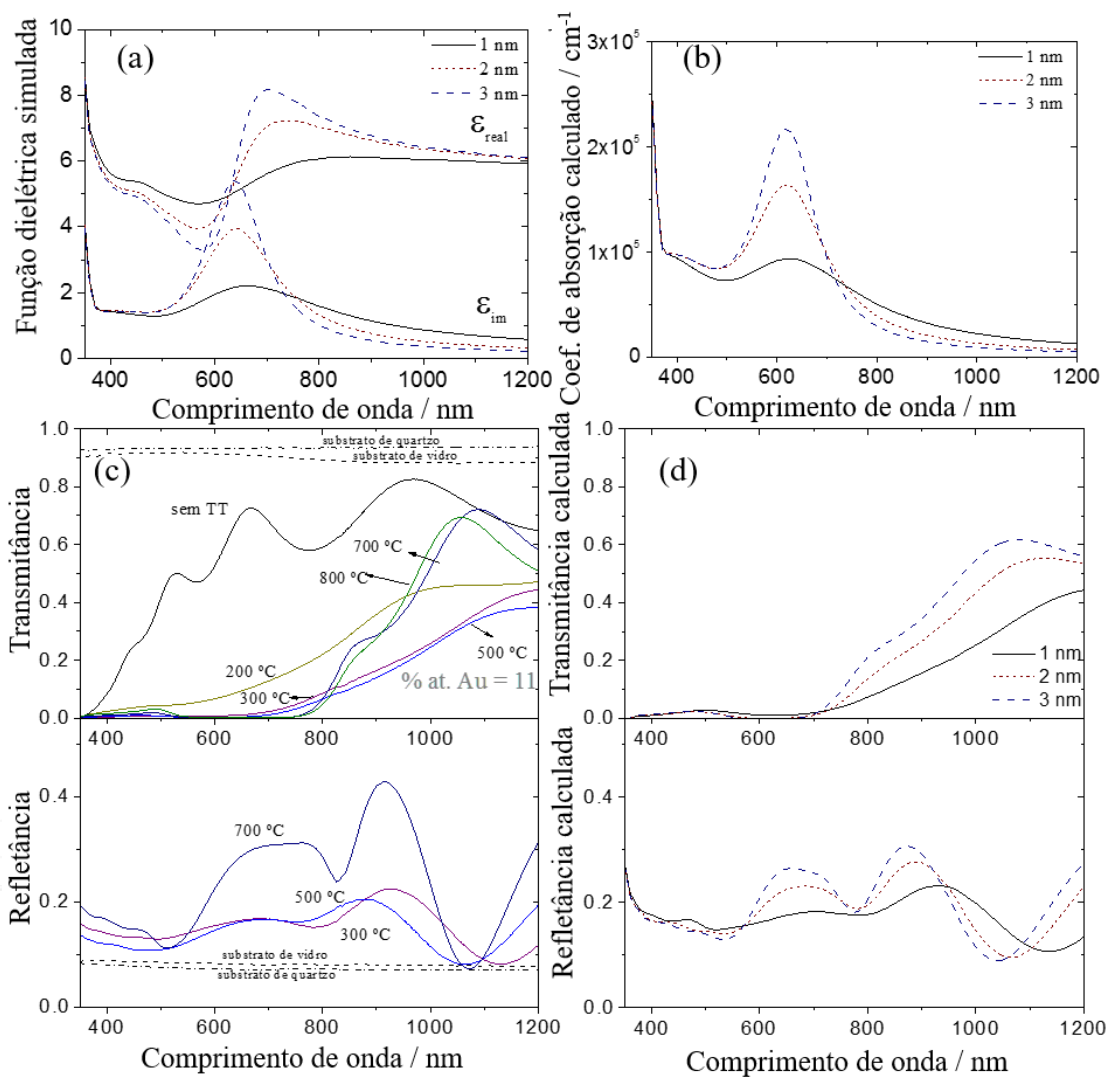


Figura 3.28 - Resposta ótica com teor intermédio de Au, % at. de Au igual a 11 %. (a) Função dielétrica efetiva simulada. (b) Coeficiente de absorção calculado. (c) Resultados experimentais correspondentes aos espectros de transmitância e refletância. (d) Espectros de Transmitância e refletância calculados (adaptado de [6]).

Esta resposta ótica também está de acordo com as previsões teóricas feitas neste sistema, e resulta da agregação de nanopartículas devido à distribuição de *Poisson* dos centros de nucleação das nanopartículas. A formação de nanopartículas muito próximas, observadas como nanopartículas muito grandes nas técnicas de caracterização da microestrutura, é responsável pelo alargamento e desvio espectral da banda de absorção relacionada com a ressonância do plasmão de superfície localizado em cada nanopartícula.

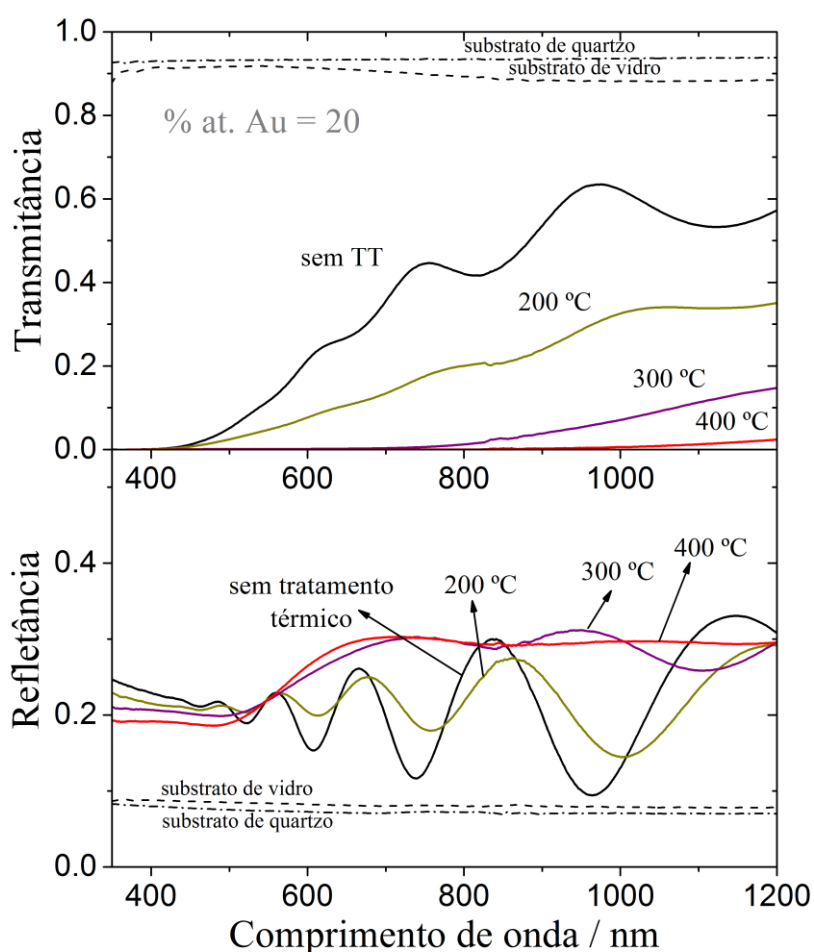


Figura 3.29 – Resultados experimentais da resposta ótica com teor elevado de Au, % at. de Au igual a 24 %.

Como foi observado nas imagens de microscopia eletrônica de varrimento, Figura 3.16(a-ii), houve segregação do Au para a superfície dos filmes (devido à sua elevada concentração). A formação de domínios cristalinos muito grandes (várias

Capítulo 3

centenas de nanómetros) tornou a amostra opaca na zona do visível para temperaturas de tratamento térmico iguais ou superiores a 300 °C, como se confirma nos espectros de transmitância da Figura 3.29.

Capítulo 4: Propriedades funcionais dos revestimentos nanoplasmonicos decorativos e sua aplicação.

Depois da produção e caracterização da microestrutura e estrutura cristalina dos filmes finos e da avaliação do seu efeito *LSPR* através da resposta ótica em transmitância e refletância, foi possível proceder-se à modelização das suas propriedades óticas e obter simulações que se correlacionam muito bem com os resultados experimentais. Desta forma, fica concluído o objetivo científico a que esta tese se propunha.

Para ir agora de encontro ao objetivo industrial, que é a aplicação destes novos tipos de filmes coloridos na indústria dos revestimentos decorativos, foi feita a caracterização da sua cor e propriedades mecânicas e analisada a sua viabilidade quando aplicados em peças reais tridimensionais, disponibilizadas pelos parceiros do projeto.

Apesar da cor ser uma resposta ótica de um material, ela é estudada neste capítulo por ser uma das funcionalidades pretendidas para estes filmes finos decorativos, assim como as propriedades mecânicas.

Partes deste capítulo foram escritas tendo por base um artigo em que o autor desta tese foi co-autor [3].

4.1 Princípios físicos e tecnológicos básicos das técnicas usadas. Detalhes experimentais.

4.1.1 Medição da cor

A tradução da cor de um material por um código, é essencial para uma comunicação universal da percepção visual dessa mesma cor. O modelo de coordenadas de cor tridimensional definido pela Comissão Internacional de Luz (*CIE*, do francês *Commission Internationale de l'Eclairage*), o CIE 1976 $L^* a^* b^*$ (*CIELAB*), é um dos mais utilizados pela indústria de revestimentos decorativos.

Este sistema usa um modelo com 3 coordenadas $L^* a^* b^*$ em que o eixo vertical, L^* , representa a luminosidade da cor e os outros 2 eixos, a^* e b^* , contidos num plano perpendicular ao eixo L^* , representam, respetivamente, a intensidade de verde (-a) ou vermelho (+a) e azul (-b) ou amarelo (+b), ver representação na Figura 4.1.

Uma outra grande vantagem deste modelo é que, para além dos dados obtidos pelo espectro de refletância, usa a sensibilidade da retina humana para o cálculo das coordenadas $L^* a^* b^*$, sendo, por isso, uma boa representação da avaliação colorimétrica efetuada pelo nosso cérebro [125].

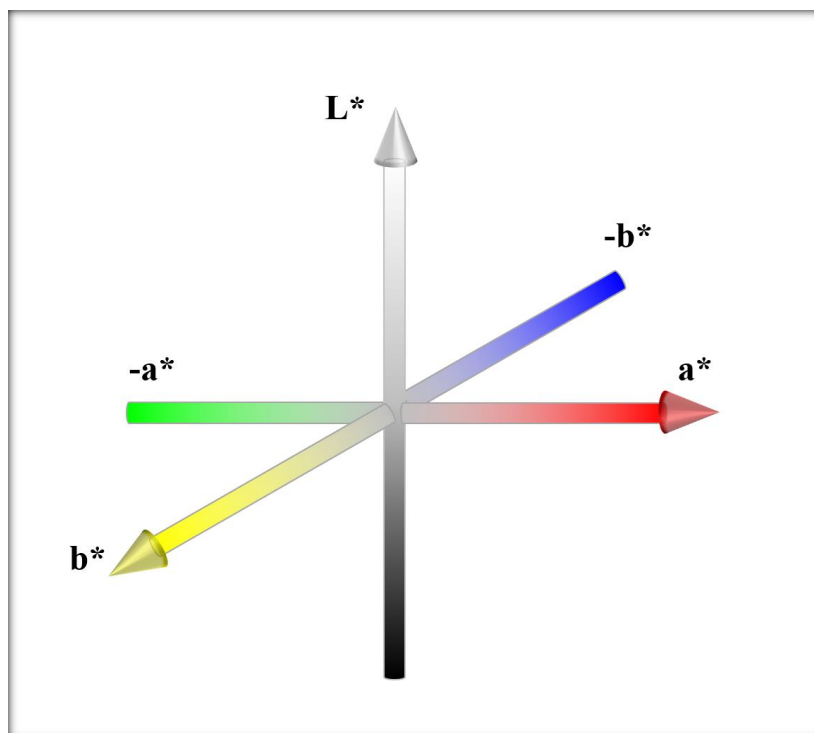


Figura 4.1 – Representação esquemática do sistema de coordenadas $L^*a^*b^*$ no espaço de cor CIELAB.

Para se quantificar a variação de cor, calculou-se a diferença de cor, ΔE , através da distância, entre dois pontos, de duas cores diferentes representadas no espaço tridimensional $L^* a^* b^*$ [126, 127], usando a fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(L_a^* - L_R^*)^2 + (a_a^* - a_R^*)^2 + (b_a^* - b_R^*)^2} \quad \text{Equação 4.1}$$

em que os índices a e R representam, respetivamente, a amostra de teste e a amostra de referência.

Uma vez que a perceção da cor pode variar, para a mesma pessoa, em situações de luminosidade diferentes e até em condições fisiológicas diferentes, ditadas, por exemplo, pelos ritmos circadianos [128], vários autores definiram diferentes limites para

a percepção da diferença entre cores, usando ΔE [126]. Para este estudo foi usada uma regra prática para a interpretação do valor de ΔE , que tem em conta a simplicidade do seu próprio cálculo, ver tabela 4.1 [126].

Tabela 4.1 – Percepção da diferença de cor para diferentes valores de ΔE . (adaptado de [126]).

ΔE	Percepção da diferença de cor
< 3	quase impercetível
3 < 6	pouco perceptível
> 6	bem visível

Para a obtenção das coordenadas de cor com o modelo *CIELAB* foi usado um espectrofotômetro comercial da *Konica Minolta* – CM 2600d – que possui uma esfera integradora de 52 mm, três lâmpadas de xénon, um detetor com uma matriz de fotodíodos de Silício e máscaras (para iluminar e receber a radiação refletida pela amostra) com orifícios de 3 mm e 8 mm de abertura, Figura 4.2.

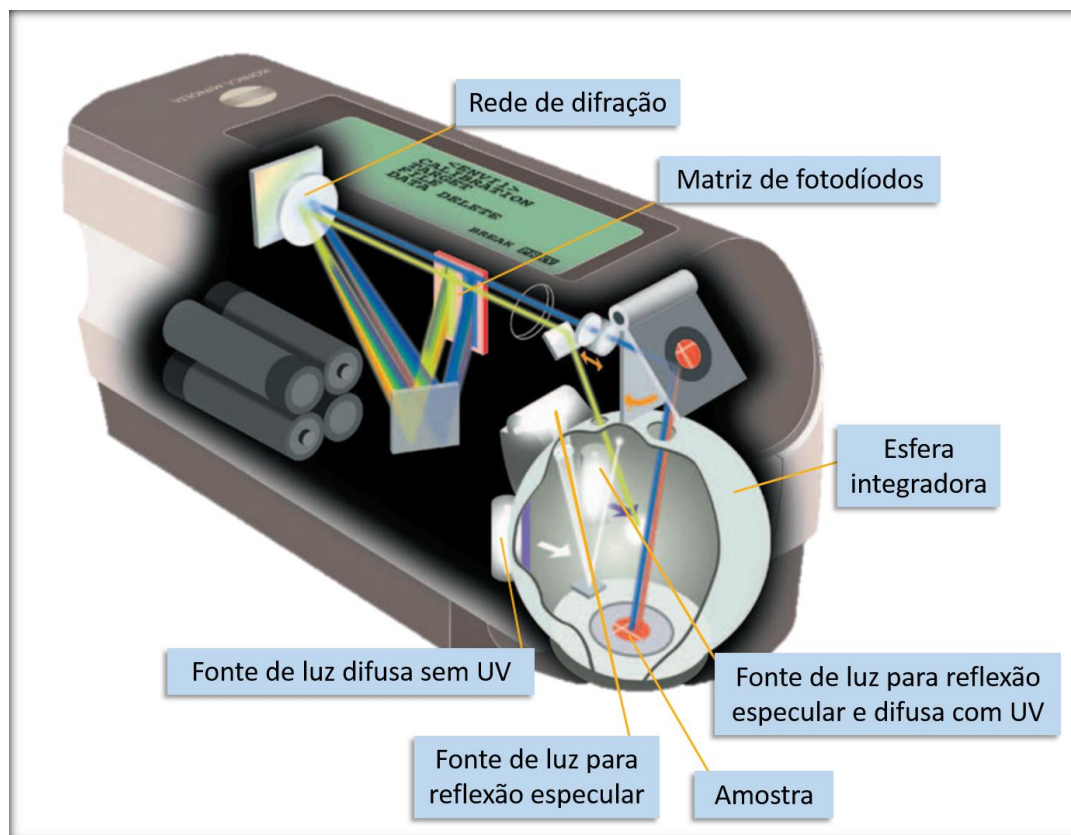


Figura 4.2 – Representação esquemática do funcionamento do espectrofotômetro Konica-Minolta CM-2600d (adaptado do manual do equipamento).

A medição foi feita à temperatura ambiente, com uma iluminação padrão D65, com uma incidência de 10° e tanto a componente difusa como a componente especular da luz refletida foram incluídas.

4.1.2 Medição das propriedades mecânicas

Para avaliar a resistência de um filme fino, a medição das suas propriedades mecânicas é de extrema importância. A dureza de um material representa a resistência à deformação desse mesmo material, e esta resistência, por sua vez, relaciona-se com as propriedades plásticas e elásticas do material, por exemplo o módulo de *Young* (E).

A dureza (H) e o módulo de elasticidade reduzido (E^*) dos filmes finos foram determinados numa plataforma *NanoTest* da *Micro Materials*, usando um nanoindentador de diamante do tipo *Berkovich*. Estas propriedades mecânicas foram avaliadas, pelo método de Oliver e Pharr [129], com as curvas da força normal exercida (durante a carga e descarga) pelo nanoindentador em função do seu deslocamento, ver Figura 4.3(b).

Em cada ensaio de indentação poderão ser distinguidas 4 fases, (i) fase de carga (Figura 4.3(a-i)), que começa quando o nanoindentador toca na amostra, e se desloca, em profundidade na amostra, até que seja atingida a força normal máxima pretendida, (ii) fase de espera (Figura 4.3(a-ii)), em que esta força máxima se mantém constante para estabilizar a deformação da amostra, (iii) fase de descarga (Figura 4.3(a-iii)), em que se diminui a força exercida até um valor mínimo pretendido, e (iv) fase de espera, onde se mantém esta força mínima, para eliminar efeitos de flutuações térmicas após o relaxamento da amostra.

Assim, a dureza é estimada pela Equação 4.2, no ponto de compressão máxima, imediatamente antes de se iniciar a descarga, pela razão entre a força máxima exercida pelo nanoindentador (F_{max}) e a área, projetada no plano da amostra, da superfície de contacto entre o indentador e a amostra (A_p), logo, a dureza terá unidades de pressão [129].

$$H = \frac{F_{max}}{A_p} \quad \text{Equação 4.2}$$

A área projetada no plano da amostra pelo contacto desta com o indentador, A_p , depende da geometria do indentador, da profundidade à qual este penetra na amostra, da força máxima exercida e do declive da curva no início da descarga (S) [129].

O módulo de elasticidade reduzido pode ser estimado pela Equação 4.3, na fase inicial da descarga [129].

$$E^* = S \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p} \beta} \quad \text{Equação 4.3}$$

em que β é um parâmetro adimensional que depende da forma do indentador.

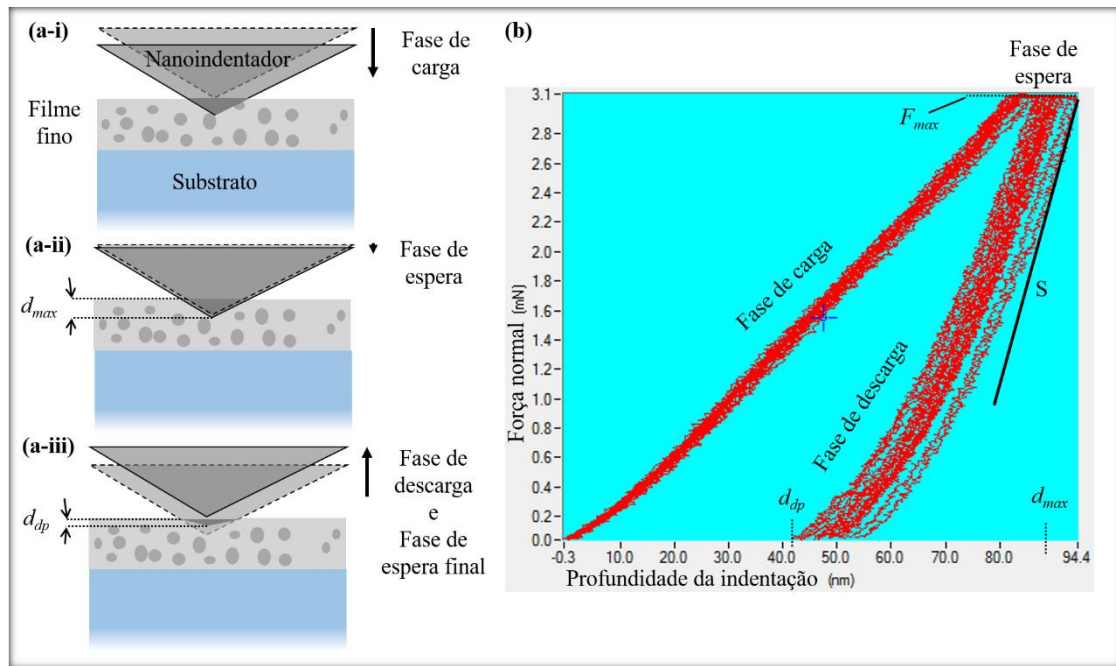


Figura 4.3 – Esquema das etapas de um teste mecânico de indentação com (a-i) a fase de carga, (a-ii) a fase de espera entre a carga e a descarga e (a-iii) a fase de descarga e a fase final de espera. Em (b) está representado um exemplo típico de um teste de indentação num ponto de uma amostra, com a representação das grandezas usadas no cálculo das propriedades mecânicas, sendo d_{dp} a profundidade de deformação permanente, d_{max} , a profundidade de penetração máxima, F_{max} , a força normal máxima exercida pelo indentador, e S , o declive inicial da curva de descarga.

O módulo de *Young* do material (E) relaciona-se com o seu módulo de elasticidade reduzido (E^*) através da Equação 4.4 [129]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Equação 4.4}$$

na qual ν e ν_i representam, respetivamente, o coeficiente de *Poisson* da amostra e do indentador, e E_i é o módulo de elasticidade do indentador.

Em cada ensaio, a força exercida com o Nanoindentador (carga) e a sua retirada (descarga) foram feitas a uma velocidade de 0,1 mN/s até uma força máxima exercida de 3 mN, com uma pausa de 30 s após se atingir esta força máxima, na fase final da carga, e mais 30 s no fim da descarga, ver Figura 4.3. Em cada amostra foram analisados duas posições diferentes com 16 ensaios efetuados em cada posição. Todas as simulações e cálculos necessários para obter a dureza e módulo de elasticidade reduzido foram feitos pelo programa que acompanha o equipamento de indentação.

4.2 Características óticas

Uma vez que as amostras com baixo teor de Au apresentavam uma baixa absorção na zona de radiação visível do espectro, as cores predominantes deviam-se a efeitos de interferência, logo, zonas do filme com pequenas diferenças na espessura, apresentavam cores diferentes. Por este motivo, estas cores não têm grande interesse para a indústria dos revestimentos decorativos em substratos não transparentes. A caracterização da cor das amostras foi feita, por isso, apenas para as 3 séries de amostras com teor intermédio de Au (Figura 4.4(a-c)) e para a série de amostras com elevado teor de Au (Figura 4.4(d)).

Como se pode observar na Figura 4.4, a Luminosidade dos filmes (L^*) não sofreu alterações significativas, estando sempre à volta dos 50 %, com exceção da amostra com uma % at. de Au de 15 %, que, como já vimos, sofre grandes alterações estruturais e morfológicas. À medida que a quantidade de Au nas amostras aumenta, pode ver-se que os filmes sem tratamento térmico vão tendo cada vez menos efeito de interferência na sua cor, culminando num filme com cor intrínseca, na amostra com um teor elevado de Au.

Quando se faz o tratamento térmico (logo a 200 °C), todas as amostras passam a ter cor intrínseca. À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a sua cor vai evoluindo: (i) para o vermelho (valor de a^* positivo), nas amostras com uma % at. de Au entre 6 e 11, Figura 4.4(a-b), com um vermelho mais intenso para estas últimas, e variando muito pouco a partir dos 600 °C; (ii) para o castanho até aos 600 °C na amostra com uma % at. de Au igual a 15, Figura 4.4(c), depois desta temperatura vai surgindo uma cor alaranjada; (iii) e para o amarelo nas amostras com uma % at. de Au igual a 24 %, a partir dos 400 °C, permanecendo praticamente inalterada a partir dos 600 °C.

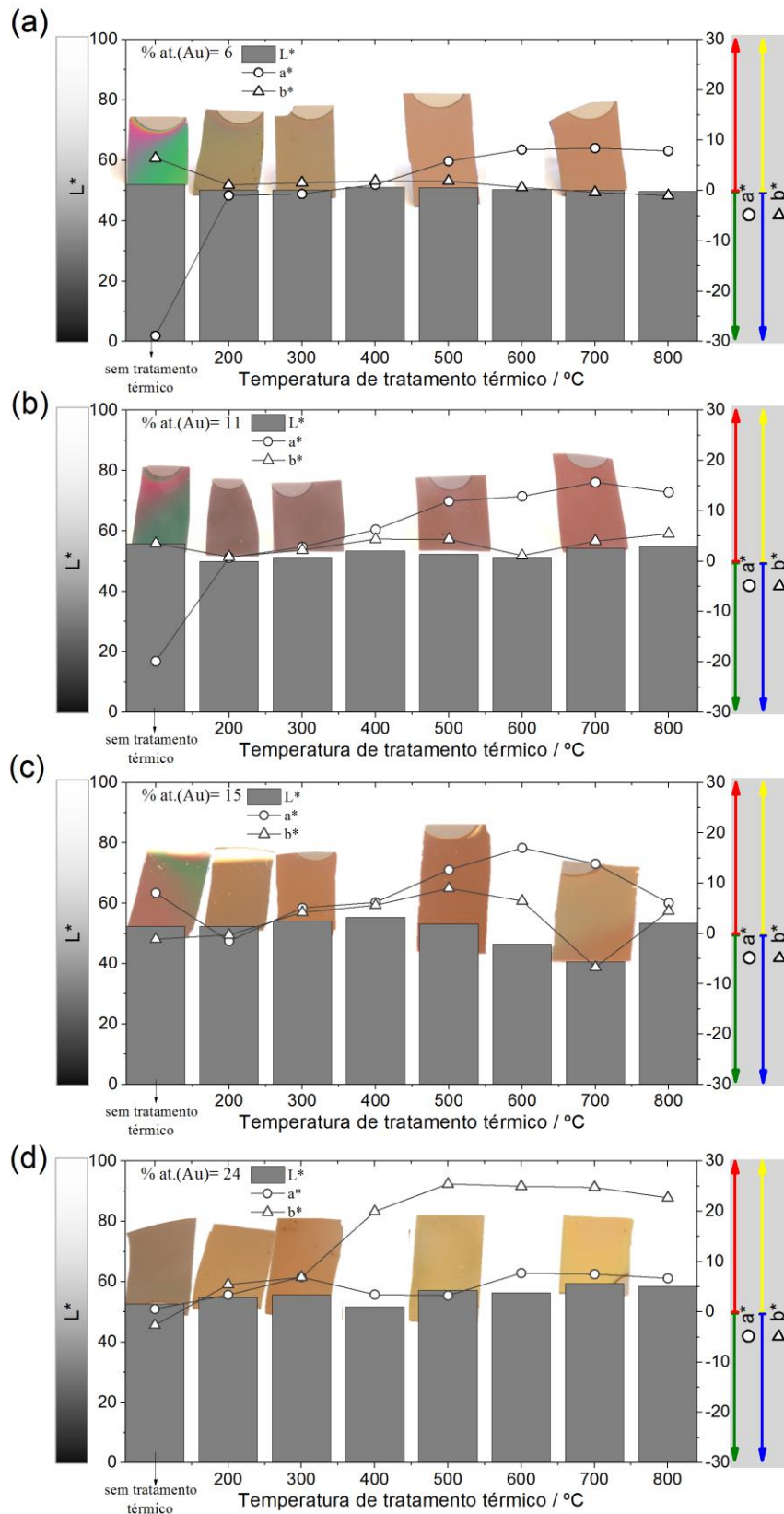


Figura 4.4 – Evolução da cor e das coordenadas de cor com a temperatura de tratamento térmico para os filmes com uma % at. de Au igual a (a) 6%, (b) 11%, (c) 15% e (d) 24%.

Para se perceber melhor a origem destas alterações de cor, foi calculada a variação de cor entre as amostras (ΔE), com uma mesma % at. de Au, com tratamentos térmicos a temperaturas consecutivas, a partir da Equação 4.1, em que a cor de referência é da amostra com a temperatura T , e a cor de teste é da amostra com a temperatura, $T+100$. Esta variação de cor em relação à temperatura anterior foi então correlacionada com o tamanho de grão das nanopartículas de Au cristalinas, e com a cristalinidade da matriz, e encontra-se representada na Figura 4.5. Para referência, foram ainda colocados os limites para a percepção visual de cores diferentes, que são praticamente imperceptíveis para $\Delta E < 3$ e pouco perceptíveis para $3 < \Delta E < 6$ [126].

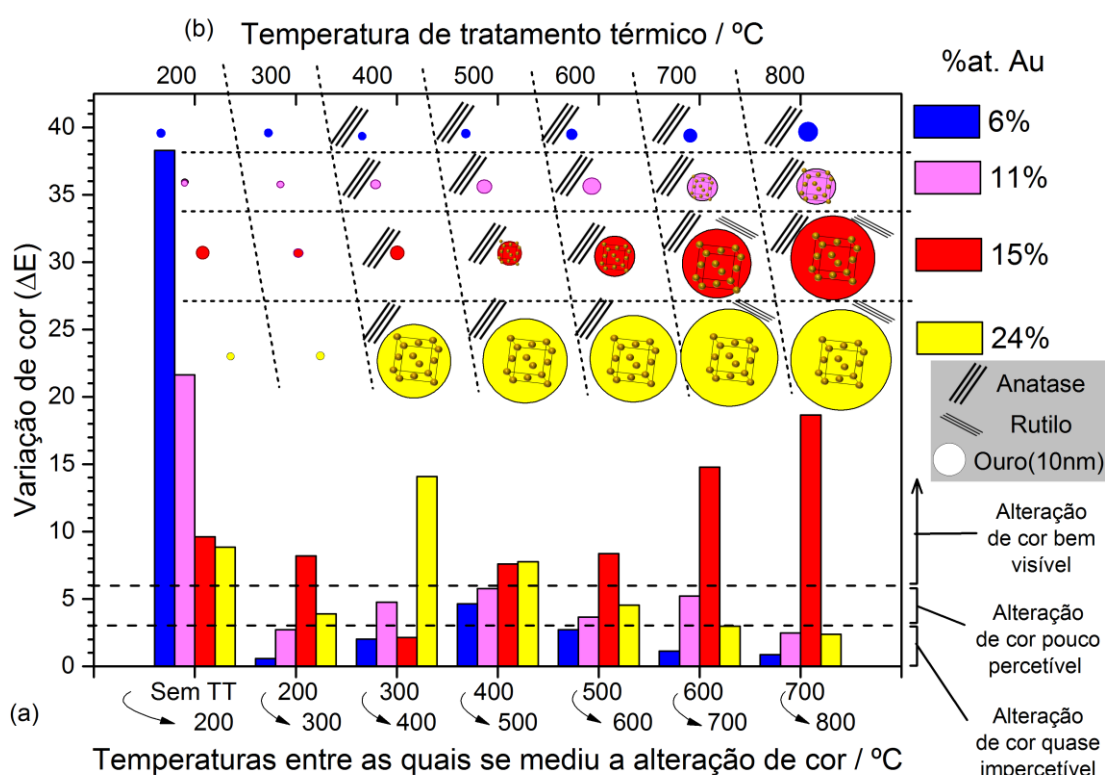


Figura 4.5 - Esquema representativo (a) da diferença de cor entre filmes com tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, para as concentrações representadas e (b) dos diferentes tamanhos de grão dos cristais de Au e das fases cristalinas da matriz de TiO_2 para todos os filmes que sofreram tratamento térmico.

Como se pode observar, entre as amostras sem tratamento térmico e as amostras que foram tratadas a 200 °C, as alterações de cor foram as maiores no caso das amostras com uma % at. de Au de 6 % e 11 %, pois partiu-se de filmes amorfos (com cores devido

a interferência), para se chegar a filmes com alguns domínios cristalinos de Au da ordem dos 2 nm.

Ao passar-se de uma temperatura de tratamento térmico de 200 °C para os 300 °C, as alterações de cor foram praticamente imperceptíveis, apenas no caso da amostra com 15 % de Au essa alteração foi perceptível, e como se pode ver, neste caso, houve uma diminuição do tamanho de grão.

A diferença de cor entre as amostras com um tratamento térmico a 300 °C e a 400 °C foi quase imperceptível, exceto no caso das amostras com uma % at. de Au de 24 %, em que a variação foi a maior de todas para esta série, e como se pode observar, o tamanho de grão do ouro aumentou de cerca de 2 nm para mais de 22 nm, Como se viu nas imagens de *SEM* do capítulo anterior, aos 400 °C, o ouro desta série começou a segregar para a superfície. Ainda para esta variação de temperatura, pode verificar-se que, em todas as séries, a matriz de TiO₂ começou a cristalizar na forma de anatase.

As variações de cor entre as amostras com tratamento térmico a 400 °C e a 500 °C foram perceptíveis em todos os casos, e, como se pode observar, o tamanho de grão aumentou em todas as séries. No entanto, aumentou muito pouco na série de amostras com uma % at. de ouro igual a 6 %, e neste caso a alteração de cor foi pouco perceptível.

Quanto às amostras tratadas a 500 °C e a 600 °C, a variação de cor mais perceptível foi para a amostra com uma % at. de ouro de 15 %, em que o aumento do tamanho de grão foi também mais notório. O mesmo acontecendo entre os tratamentos a 600 °C e a 700 °C (nas duas séries com uma maior concentração de ouro), onde surge também uma nova fase cristalina de TiO₂ em rutilo, que parece não influenciar a variação de cor na série com uma maior % at. de ouro de 24 % onde deixa de existir a matriz na fase de anatase. Na amostra com uma % at. de Au de 11 % o tamanho de grão aumenta, e também aqui se visualiza uma diferença de cor, apesar de pouco perceptível.

Entre os 700 °C e os 800 °C apenas a série de amostras com uma % at. de Au igual a 15 % sofre uma alteração de cor perceptível, e, mais uma vez, é também nesta amostra que o aumento do tamanho de grão é mais visível.

Foi ainda calculada a variação de cor entre as amostras (ΔE), para uma mesma temperatura de tratamento térmico, com percentagens atômicas de Au consecutivas, em que a cor de referência é da amostra com uma concentração de Au inferior, e a cor de

teste é da amostra com uma concentração de Au logo superior, Figura 4.6. Foram também sumariados, na mesma figura, os mesmos dados da Figura 4.5, mas com uma organização diferente para uma comparação mais imediata. Neste caso, a série de comparação inicial é a que tem um baixo teor de Au, 2 %, que não foi considerada para análise na Figura 4.4, pois apresenta apenas cores de interferência. Não foram também comparadas as diferenças de cor entre as amostras sem tratamento térmico, pois, como já foi referido, a maioria apresentava cores de interferência.

Da análise da Figura 4.6, observa-se que as maiores diferenças de cor surgiram da comparação das amostras das séries com (i) uma % at. de Au de 2 % e de 6 %, devido às cores de interferência das amostras com 2% de Au, e (ii) com uma % at. de Au de 15 % e 24 %, pois nesta última série o Au segregou para a superfície logo aos 400 °C e tornou a amostra amarela.

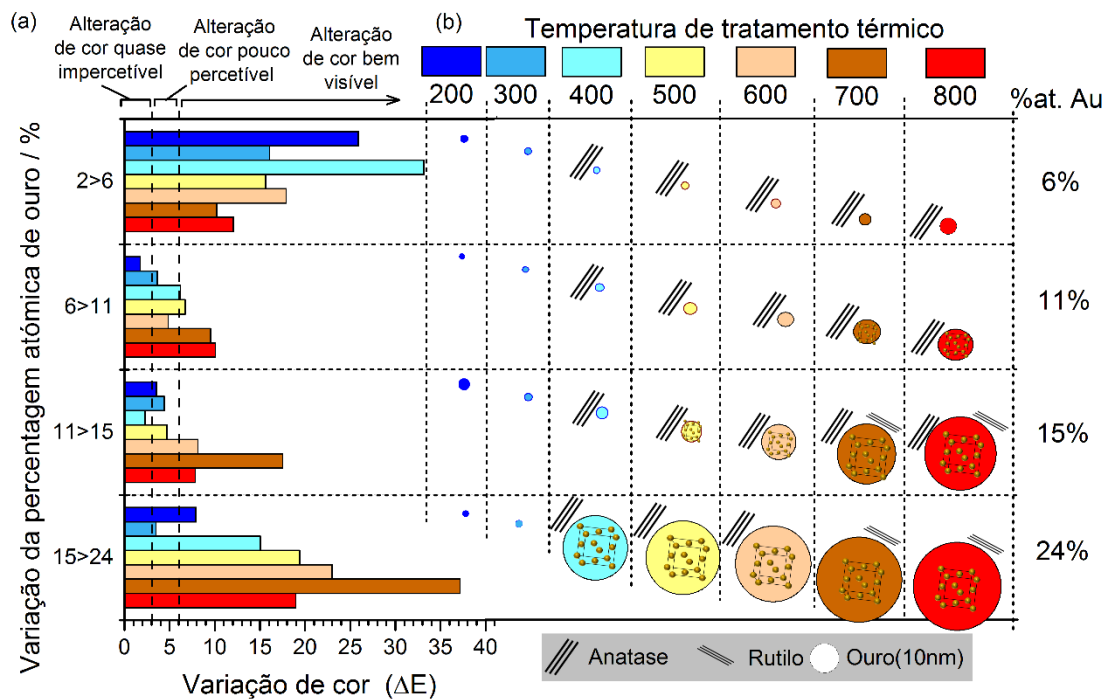


Figura 4.6 – Esquema representativo (a) da diferença de cor entre filmes com uma concentração de Au diferente, para todas as temperaturas usadas nos tratamentos térmicos e (b) dos diferentes tamanhos de grão dos cristais de Au e das fases cristalinas da matriz de TiO₂ para todos os filmes que sofreram tratamento térmico.

Ainda na comparação destas últimas séries, pode observar-se que até aos 300 °C, a alteração de cor foi pouco significativa, e o tamanho de grão pouco variou, ao contrário das restantes temperaturas com já foi referido. As variações de cor entre as séries com

6 % e 11 % de Au e entre as séries com 11 % e 15 % de Au são bem perceptíveis aos 700 °C e aos 800 °C, onde, como se pode verificar, o tamanho de grão do Au mais varia e surge a fase cristalina de rutilo da matriz de TiO₂, na série com 15 % de Au. A 600 °C, e para as amostras das séries com 11 % e 15 % de Au, apesar de haver um aumento bastante grande do tamanho de grão, a matriz continua cristalina apenas na fase de anatase. Às restantes temperaturas a variação de cor é pouco perceptível ou quase impercetível.

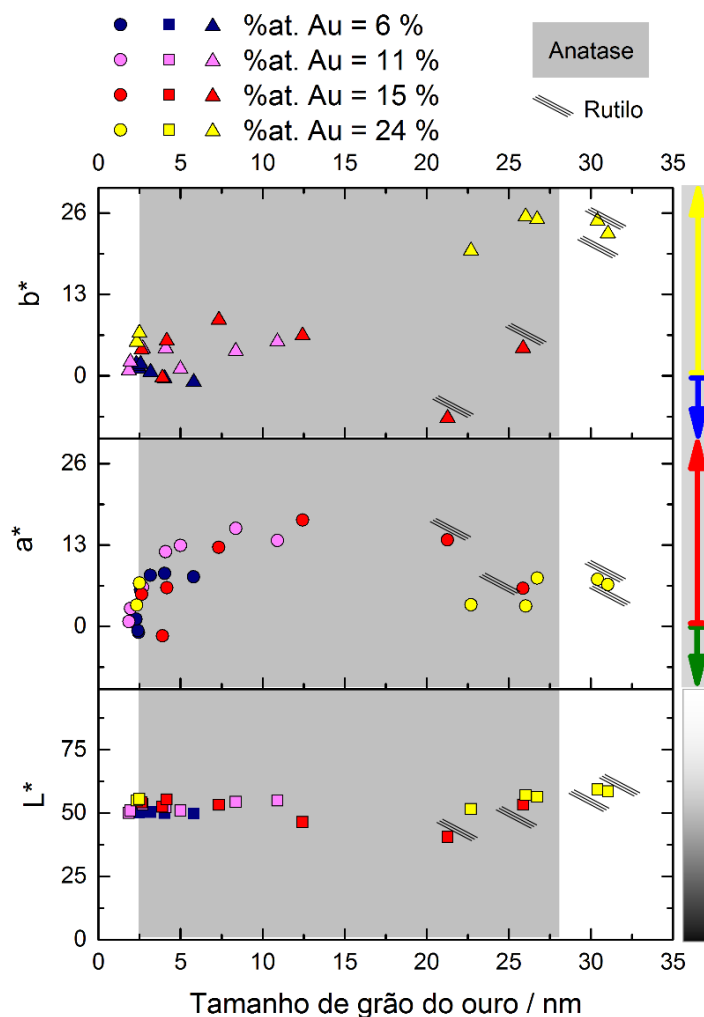


Figura 4.7 – Evolução dos valores das coordenadas de cor CIELAB com o tamanho dos domínios cristalinos de Au dos filmes com percentagens atômicas de Au de 6%, 11%, 15% e 24%, após o tratamento térmico entre 200 °C e 800 °C.

No gráfico da Figura 4.7 estão representadas novamente as coordenadas de cor CIELAB dos filmes finos, mas agora em função do tamanho de grão dos domínios cristalinos de Au, pois pareceu, pela análise das figuras anteriores, que haveria uma relação entre a mudança de cor e as alterações do tamanho de grão.

Pode ver-se uma clara tendência de aumento da coordenada b^* , para valores mais positivos, ou seja, para uma cor mais amarela. Já a coordenada a^* aumenta para valores positivos (vermelhos) até um tamanho de grão de 12 nm (filme com 11 % de Au e tratamento térmico a 700 °C), e depois disso parece diminuir e estabilizar. A luminosidade permanece praticamente inalterada, como já se tinha concluído anteriormente.

Na Figura 4.8 estão resumidas as cores obtidas neste trabalho (Figura 4.8(a)) e as cores que atualmente se comercializam em revestimentos por PVD, sobretudo Pulverização Catódica Reativa em Magnetrão e Evaporação por Arco, em empresas de Portugal (Figura 4.8(b)), Suíça (Figura 4.8(c)) e EUA (Figura 4.8(d)). Como se pode observar, foram produzidas cores com tons de vermelho que nenhuma das empresas reconhecidas a nível nacional e internacional oferece.

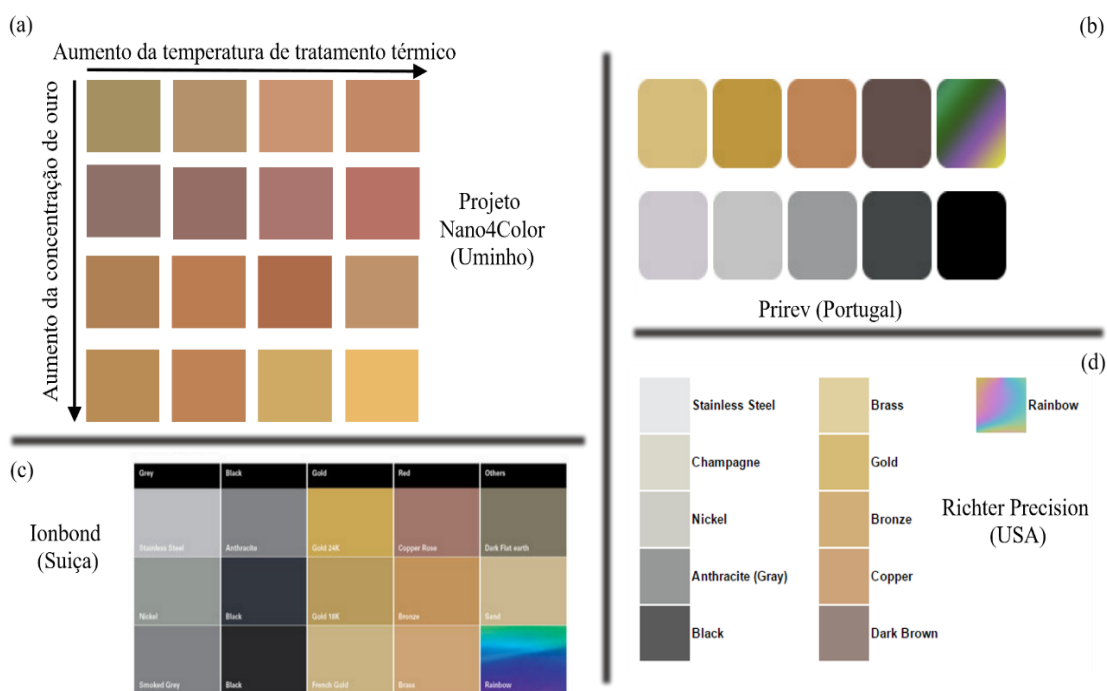


Figura 4.8 – (a) Cores produzidas pela Universidade do Minho no Projeto Europeu “Nano4Color”, em comparação com cores atualmente oferecidas pelas empresas (b) Prirev em Portugal, (c) Ionbond na Suíça e (d) Richter Precision nos Estados Unidos.

4.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são essenciais para a aplicação industrial de filmes como revestimentos decorativos. Foi, por isso, avaliada a dureza e o módulo de elasticidade (pelo método da indentação), dos filmes com uma % at. de Au intermédia de

11 %, por apresentarem as cores com maior interesse para comercialização. Foi também analisada a amostra que possui apenas a matriz de TiO_2 , sem Au adicionado, com os mesmos tratamentos térmicos, como referência. Os resultados estão representados no gráfico da Figura 4.9.

Devido à baixa espessura dos filmes finos, à volta de 400 nm, não foi possível obedecer à regra empírica de Buckle [130], segundo a qual a razão entre a profundidade de indentação (d_{max}) e a espessura do filme testado (e) deve ser inferior a 0,1, para evitar a contribuição do substrato nos valores medidos [130]. No entanto, a razão d_{max}/e , usada num teste de indentação, pode variar com a razão entre a dureza do filme (H_f) e a dureza do substrato (H_s) [131]. Para filmes policristalinos, quando a razão H_f/H_s é inferior a 1, o limite da razão d_{max}/e pode ser aumentado até 0,2.

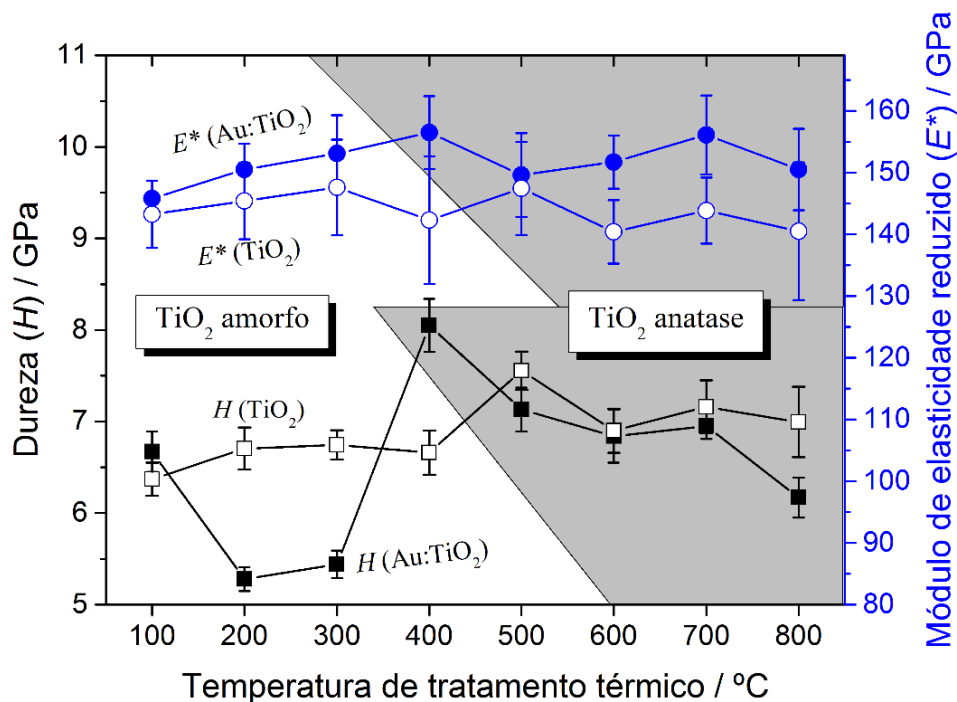


Figura 4.9 – Evolução da dureza e do módulo de elasticidade reduzido do filme com Au (% at. igual a 11 %) e do filme fino de TiO_2 sem ouro. (adaptado de [3]).

Se, para além disso, a razão H_f/H_s estiver contida entre 0,6 e 1, então a razão d_{max}/e pode ser aumentada ainda para 0,3, que é o caso destes filmes. Para diminuir a influência do substrato no estudo das propriedades mecânicas, a razão d_{max}/e foi então mantida sempre inferior a 0,3, que corresponde a uma profundidade máxima de indentação igual 30 % da espessura do revestimento.

As tendências observadas na evolução da dureza dos filmes finos (Figura 4.9), estão claramente relacionadas com as mudanças estruturais promovidas pelos tratamentos térmicos. Os principais fatores responsáveis pelas alterações observadas estão muito provavelmente relacionados com a cristalização da matriz de TiO_2 e com o crescimento das nanopartículas de Au.

A dureza da amostra com Au (% at. de Au igual a 11 %) e sem tratamento térmico é igual a, aproximadamente, 6,5 GPa, que é inferior a alguns valores encontrados para a matriz de TiO_2 na literatura [132, 133, 134], mas semelhante a outros [135]. Este valor está também muito próximo do valor estimado neste trabalho para o filme de TiO_2 sem Au, cerca de 6,4 GPa, que foi depositado nas mesmas condições experimentais, mas sem pedaços de ouro colocados no alvo de titânio. Quando o filme com Au (Au/TiO_2) sofreu tratamento térmico até aos 300 °C, a dureza diminuiu até cerca de 5,3 GPa, enquanto no filme puro de TiO_2 a dureza manteve-se quase inalterada até aos 400 °C, aumentando apenas muito ligeiramente. Esta tendência pode dever-se à migração do Au pela matriz amorfa e à criação de defeitos nesta. Quando a temperatura de tratamento térmico foi aumentada para os 400 °C, a dureza do filme com Au aumenta para valores próximos de 8,0 GPa. Esta alteração era esperada, pois, como se pode verificar, este aquecimento levou a uma mudança de fase na matriz de TiO_2 , de amorfa para anatase, e a dureza deste material tende a aumentar com a cristalização [136]. Este aumento súbito de dureza também pode ser observado no filme de TiO_2 puro, mas apenas a 500 °C pois na matriz de TiO_2 sem Au, a cristalização ocorre a uma temperatura mais elevada. Quando a temperatura de tratamento térmico continua a aumentar, a dureza vai diminuindo, até cerca de 6,2 GPa aos 800 °C. Esta diminuição poderá novamente estar relacionada com o crescimento das nanopartículas de Au, devido aos processos de coalescência e *Ostwald ripening*, e também às alterações microestruturais provocadas na matriz pelos tratamentos térmicos. De facto, como se pode ver nas imagens *SEM* da Figura 3.14, a matriz vai ficando mais porosa à medida que a temperatura de tratamento térmico vai aumentando, o que contribui significativamente para a diminuição da dureza do filme fino. A dureza dos filmes puros de TiO_2 é praticamente constante entre os 500 °C e os 800 °C, pois não é influenciada pelas nanopartículas de Au.

O módulo de elasticidade reduzido dos filmes com Au aumenta discretamente à medida que a temperatura de tratamento térmico foi elevada até aos 400 °C, de

aproximadamente 145 GPa até aos 155 GPa, após o que parece não sofrer alterações significativas para temperaturas superiores.

4.4 Aplicação dos filmes nanoplasmonicos em demonstradores dos parceiros do Projeto Europeu Nano4Color

Após a fase de investigação (com produção e caracterização) dos filmes finos com nanopartículas de Au numa matriz de TiO_2 , em substratos de vidro e silício, chegou a fase do revestimento integral de peças demonstradoras enviadas pelas empresas do consórcio do projeto Nano4Color. A grande dificuldade nesta fase consistiu na deposição dos filmes em substratos com uma geometria tridimensional complexa, ao contrário dos substratos planos utilizados na fase de investigação. Como se pode ver pelas Figuras 4.10 e 4.11, essa tarefa foi conseguida.

As peças da Figura 4.10 foram todas revestidas na mesma deposição, e como são em vidro, apenas foi possível fazer o tratamento térmico até ao 500 °C. A primeira peça, Figura 4.10(a) tem o filme fino sem qualquer tratamento térmico, e por isso apresenta uma cor transparente amarela, cor típica dos nossos filmes em substratos de vidro com uma % at. de Au entre os 6 e os 12 %.

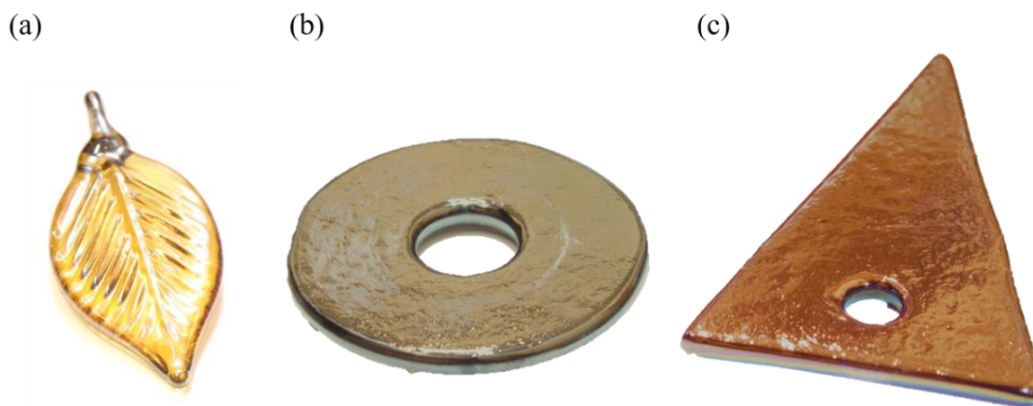


Figura 4.10 – Peças de vidro revestidas com o mesmo filme fino da mesma deposição, (a) sem tratamento térmico, (b) com tratamento térmico a 400 °C e (c) com tratamento térmico a 500 °C.

Com o posterior tratamento térmico a 400 °C, obteve-se um revestimento com uma cor castanha, Figura 4.10(b), e com um tratamento a 500 °C obteve-se o vermelho acastanhado esperado, Figura 4.10(c).

Com o revestimento das peças em aço (brocas) a deposição foi feita de modo a que toda a superfície da broca tivesse o filme depositado. Foi usado um porta-amostras especialmente criado para o efeito, como se pode ver na Figura 4.11(a). As duas brocas da Figura 4.11(b) foram revestidas com filmes de espessuras diferentes (apenas se variou o tempo de deposição) de forma a obter-se uma % at. de Au perto dos 10 %, e como se pode observar, ambas possuem cores devido a efeitos de interferência (azul, verde e roxo). Após o tratamento térmico a 500 °C obteve-se um revestimento com uma cor homogénea intrínseca, em todas as partes das duas brocas, muito semelhante, com um tom vermelho acastanhado. Com estas peças comprovou-se que é possível, usando estes filmes, obter-se um revestimento com uma cor homogénea em objetos com uma geometria complexa, como se pode verificar na Figura 4.11(c). Confirmou-se também que com filmes de diferentes espessuras depositados nas mesmas condições e com tratamentos térmicos iguais (as duas brocas da Figura 4.11(c)), se conseguem filmes com cores semelhantes. A vantagem económica de se obter a mesma cor com filmes mais finos é óbvia.



Figura 4.11 – Revestimento em 3D das brocas. Em (a) observa-se a broca na câmara antes da deposição do filme, em (b) estão as brocas com revestimentos iguais mas de espessuras diferentes e em (c) podem ver-se as mesmas duas brocas após o mesmo tratamento térmico.

Conclusões

Para estudar a influência da concentração de ouro e de diferentes temperaturas de tratamento térmico na microestrutura, propriedades óticas, cor e propriedades mecânicas de filmes finos compostos por nanopartículas de Au dispersas em de TiO_2 , foi produzido um conjunto de filmes com uma grande gama de concentrações de Au. A produção das amostras envolveu dois passos: (i) deposição por pulverização catódica reativa em magnetrão com corrente contínua, usando um alvo de titânio com pequenos pedaços de Au colocados na sua zona de erosão preferencial, seguida de (ii) tratamentos térmicos entre os 200 °C e os 800 °C.

O potencial (-V) do alvo composto de Ti-Au foi independente da fração de Au usada, permanecendo à volta dos 470 V (zona composta), enquanto a taxa de deposição aumentou quase linearmente desde 4,5 até 9,5 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, quando a área de Au no alvo composto foi progressivamente aumentada até 116 mm^2 . A variação da área de Au no alvo composto, permitiu a deposição de vários conjuntos de filmes de TiO_2 com percentagens atômicas de Au até cerca de 25 %.

Para os filmes com percentagens atômicas de Au de cerca de 2 %, as nanopartículas começaram a formar-se após tratamento térmico a 500 °C. O número de partículas é baixo, mesmo até aos 800 °C. A matriz inicialmente amorfa de TiO_2 começa a cristalizar na fase anatase aos 300 °C. Para concentrações intermédias de Au nos filmes (% at. de Au entre os 5 % e os 15 %) a formação de nanopartículas é claramente detetada nos tratamentos térmicos a 200 °C. Nesta gama de concentrações de Au, a matriz cristaliza em fase de anatase a temperaturas superiores (400 °C) e ocorre uma mudança de fase para rutilo aos 700 °C, para percentagens atômicas de Au de cerca de 15 %. A formação de pequenos agregados de Au foi também observada nas amostras sem tratamento térmico. Ainda nesta gama de concentrações, foi possível observar que a distribuição de diâmetros das nanopartículas de Au depende fortemente da concentração de Au e das temperaturas de tratamento térmico. Enquanto até aos 400 °C foi possível verificar a formação de pequenas nanopartículas distribuídas uniformemente pela matriz, para temperaturas superiores começaram a forma-se agregados bem maiores, com formas alongadas, sobretudo para percentagens atômicas de Au entre os 11 e os 15 %. Devido a esta maior agregação, a distância entre as nanopartículas também tem tendência em aumentar. Para os filmes com um elevado teor de Au (% at. superior a 20 %) e com tratamentos térmicos

Conclusões

de 400°C, o Au cristalizou na superfície do filme, formando cristais com diâmetros da ordem das centenas de nanômetros.

A análise da resposta ótica dos filmes mostrou que é possível obter bandas largas de absorção devidas ao fenômeno de ressonância de plasmão de superfície localizado (*LSPR*), aumentando a temperatura de tratamento térmico a que os filmes são sujeitos. A comparação dos resultados obtidos na modelização da resposta ótica dos filmes finos com os dados obtidos experimentalmente, parecem indicar que este alargamento da banda de absorção se deve sobretudo a uma distribuição espectral mais alargada dos diferentes modos plasmônicos, do que apenas a um efeito dissipativo.

A evolução das coordenadas de cor dos diferentes conjuntos de filmes mostrou uma relação com o tamanho das nanopartículas de Au, como era esperado depois da análise dos espectros de transmitância e refletância e do tamanho de grão. As cores de interesse foram obtidas com uma % at. de Au igual a 11 %, na qual se observa uma tendência de deslocamento para a coordenada que representa a cor vermelha. As propriedades mecânicas destes filmes revelaram valores moderados a altos de dureza (entre os 6 e os 8 GPa), o que lhes confere (associado às grandes variações de cor) um caráter tecnológico importante, sendo clara a possibilidade de serem usados como revestimentos decorativos em diversas aplicações.

Trabalho futuro

Um dos aspetos mais interessantes deste trabalho foi a produção de revestimentos novos que podem ter várias aplicações. Por este motivo, o trabalho futuro passará por quatro grandes objetivos: (i) a deposição, por pulverização catódica reativa em magnetron, de novos filmes finos com nanopartículas de Au e/ou Ag em diferentes matrizes (ex.: TiO₂, AlN, Al₂O₃, ou até oxinitretos), com posteriores tratamentos térmicos com protocolos diferentes, levando assim à formação de diferentes distribuições de nanopartículas no material dielétrico; (ii) a deposição de sistemas de nanopartículas semelhantes aos anteriores, mas com nanoarquitecturas controladas com colunas inclinadas, em zig-zag e em espiral, usando a tecnologia *GLAD* (do inglês, *Glancing Angle Deposition*) na qual se varia o ângulo em que o substrato se encontra relativamente ao alvo, de tal forma que átomos de Au que vão sendo depositados façam eles próprios uma “sombra” no substrato que não permite a deposição de mais partículas em determinadas zonas; (iii) a exploração de aplicações diferentes para estes filmes, que

passarão pelos sensores biológicos e sensores de gás, este último no âmbito de um projeto aprovado para financiamento pela FCT, até à amplificação do sinal *SERS* e do sinal de fotoluminescência de *quantum dots* depositados nestes filmes; e (iv) a modelização das propriedades óticas dos filmes produzidos e das próprias deposições dos filmes finos.

A motivação para o trabalho futuro virá da vontade inexplicável que o autor sempre teve para aprender cada vez mais e para compreender um pouco melhor o mundo que o rodeia.

Referências

- [1] M.S. Rodrigues, J. Borges, C. Gabor, D. Munteanu, M. Apreutesei, P. Steyer, C. Lopes, P. Pedrosa, E. Alves, N.P. Barradas, L. Cunha, D. Martínez-Martínez, F. Vaz, Functional behaviour of TiO₂ films doped with noble metals, *Surface Engineering*, (2016) 1-8.
- [2] J. Borges, M.S. Rodrigues, C. Lopes, D. Costa, F.M. Couto, T. Kubart, B. Martins, N. Duarte, J.P. Dias, A. Cavaleiro, T. Polcar, F. Macedo, F. Vaz, Thin films composed of Ag nanoclusters dispersed in TiO₂: Influence of composition and thermal annealing on the microstructure and physical responses, *Applied Surface Science*, 358, Part B (2015) 595-604.
- [3] J. Borges, M.S. Rodrigues, T. Kubart, S. Kumar, K. Leifer, M. Evaristo, A. Cavaleiro, M. Apreutesei, R.M.S. Pereira, M.I. Vasilevskiy, T. Polcar, F. Vaz, Thin films composed of gold nanoparticles dispersed in a dielectric matrix: The influence of the host matrix on the optical and mechanical responses, *Thin Solid Films*, 596 (2015) 8-17.
- [4] J. Borges, D. Costa, E. Antunes, C. Lopes, M.S. Rodrigues, M. Apreutesei, E. Alves, N.P. Barradas, P. Pedrosa, C. Moura, L. Cunha, T. Polcar, F. Vaz, P. Sampaio, Biological behaviour of thin films consisting of Au nanoparticles dispersed in a TiO₂ dielectric matrix, *Vacuum*, 122, Part B (2015) 360-368.
- [5] J. Borges, T. Kubart, S. Kumar, K. Leifer, M.S. Rodrigues, N. Duarte, B. Martins, J.P. Dias, A. Cavaleiro, F. Vaz, Microstructural evolution of Au/TiO₂ nanocomposite films: The influence of Au concentration and thermal annealing, *Thin Solid Films*, 580 (2015) 77-88.
- [6] J. Borges, R.M.S. Pereira, M.S. Rodrigues, T. Kubart, S. Kumar, K. Leifer, A. Cavaleiro, T. Polcar, M.I. Vasilevskiy, F. Vaz, Broadband optical absorption caused by plasmonic response of Au nanoparticles dispersed in a TiO₂ matrix: the effect of Poisson fluctuations of interparticle distances, *Nanoscale* (submitted).
- [7] J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons, *Reports on Progress in Physics*, 70 (2007) 1.
- [8] M.I. Stockman, Nanoplasmonics: The physics behind the applications, *Physics Today*, 64 (2011) 39-44.
- [9] E. Hutter, J.H. Fendler, Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance, *Advanced Materials*, 16 (2004) 1685-1706.
- [10] A. Shalabney, I. Abdulhalim, Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors, *Laser & Photonics Reviews*, 5 (2011) 571-606.
- [11] M. Torrell, R. Kabir, L. Cunha, M.I. Vasilevskiy, F. Vaz, A. Cavaleiro, E. Alves, N.P. Barradas, Tuning of the surface plasmon resonance in TiO₂/Au thin films grown by magnetron sputtering: The effect of thermal annealing, *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 074310.
- [12] D. Lis, F. Cecchet, Localized surface plasmon resonances in nanostructures to enhance nonlinear vibrational spectroscopies: towards an astonishing molecular sensitivity, *Beilstein journal of nanotechnology*, 5 (2014) 2275-2292.
- [13] J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, D. Babonneau, Advanced optical effective medium modeling for a single layer of polydisperse ellipsoidal nanoparticles embedded in a

- homogeneous dielectric medium: Surface plasmon resonances, *Physical Review B*, 86 (2012) 045415.
- [14] S. Link, M.A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *International Reviews in Physical Chemistry*, 19 (2000) 409-453.
- [15] A.S.A. Al-Sherbini, Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micellar Solution of Water/Glycerol Mixtures, *Journal of Nanomaterials*, 2010 (2010).
- [16] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Pergamon Press ; Addison-Wesley, Oxford : Reading, Mass, 1960.
- [17] V. Giannini, A.I. Fernandez-Dominguez, S.C. Heck, S.A. Maier, Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters, *Chemical Reviews*, 111 (2011) 3888-3912.
- [18] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press 1999.
- [19] V.N. Pustovit, T.V. Shahbazyan, Fluorescence quenching near small metal nanoparticles, *The Journal of Chemical Physics*, 136 (2012) 204701.
- [20] T. Ung, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, Optical Properties of Thin Films of Au@SiO₂ Particles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 3441-3452.
- [21] M.I. Vasilevskiy, E.V. Anda, Effective dielectric response of semiconductor composites, *Physical Review B*, 54 (1996) 5844-5851.
- [22] M.I. Vasilevskiy, Effective Dielectric Response of Composites Containing Uniaxial Inclusions, *physica status solidi (b)*, 219 (2000) 197-204.
- [23] V.M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media*, Springer Berlin Heidelberg 2000.
- [24] R.M.S. Pereira, J. Borges, P.A.S. Pereira, G.V. Smirnov, F. Vaz, A. Cavaleiro, M.I. Vasilevskiy, Optical response of fractal aggregates of polarizable particles, in: M.F.P.C.M.C.R.N. Nogueira (Ed.) *Second International Conference on Applications of Optics and Photonics*, SPIE, Aveiro, Portugal, 2014, pp. 92865M-92865M-92868.
- [25] R.M.S. Pereira, P. Pereira, G. Smirnov, M.I. Vasilevskiy, Probing spatial correlations in a system of polarizable nanoparticles via measuring its optical extinction spectrum, *EPL (Europhysics Letters)*, 102 (2013) 67001.
- [26] A.K. Buin, P.F. de Châtel, H. Nakotte, V.P. Drachev, V.M. Shalaev, Saturation effect in the optical response of Ag-nanoparticle fractal aggregates, *Physical Review B*, 73 (2006) 035438.
- [27] V.V. Mody, R. Siwale, A. Singh, H.R. Mody, Introduction to metallic nanoparticles, *Journal of pharmacy & bioallied sciences*, 2 (2010) 282-289.
- [28] J. Homola, S.S. Yee, G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54 (1999) 3-15.

Referências

- [29] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chemical Reviews.*, 104 (2003) 293-346.
- [30] X.D. Hoa, A.G. Kirk, M. Tabrizian, Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress, *Biosensors and Bioelectronics*, 23 (2007) 151-160.
- [31] J. Toudert, H. Fernandez, D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, J. Solis, Linear and third-order nonlinear optical responses of multilayered Ag:Si₃N₄ nanocomposites, *Nanotechnology*, 20 (2009) 475705.
- [32] M. Torrell, P. Machado, L. Cunha, N.M. Figueiredo, J.C. Oliveira, C. Louro, F. Vaz, Development of new decorative coatings based on gold nanoparticles dispersed in an amorphous TiO₂ dielectric matrix, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 1569-1575.
- [33] A. Siozios, D.C. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, G.P. Dimitrakopoulos, T. Kehagias, H. Zoubos, P. Komninou, W.M. Cranton, C. Kosmidis, P. Patsalas, Optical Encoding by Plasmon-Based Patterning: Hard and Inorganic Materials Become Photosensitive, *Nano Letters*, 12 (2011) 259-263.
- [34] R.C. Adochite, D. Munteanu, M. Torrell, L. Cunha, E. Alves, N.P. Barradas, A. Cavaleiro, J.P. Riviere, E. Le Bourhis, D. Eyidi, F. Vaz, The influence of annealing treatments on the properties of Ag:TiO₂ nanocomposite films prepared by magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 4028-4034.
- [35] M.D. Ooms, L. Bajin, D. Sinton, Culturing photosynthetic bacteria through surface plasmon resonance, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 253701.
- [36] X.W. Guo, Surface plasmon resonance based biosensor technique: A review, *J. Biophotonics*, 5 (2012) 483-501.
- [37] Z. Fei, A.S. Rodin, G.O. Andreev, W. Bao, A.S. McLeod, M. Wagner, L.M. Zhang, Z. Zhao, M. Thiemens, G. Dominguez, M.M. Fogler, A.H.C. Neto, C.N. Lau, F. Keilmann, D.N. Basov, Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging, *Nature*, 487 (2012) 82-85.
- [38] J. Zhang, K.F. MacDonald, N.I. Zheludev, Optical gecko toe: Optically controlled attractive near-field forces between plasmonic metamaterials and dielectric or metal surfaces, *Physical Review B*, 85 (2012) 205123.
- [39] F. Macedo, F. Vaz, M. Torrell, R.T. Faria, A. Cavaleiro, N.P. Barradas, E. Alves, K.H. Junge, B.K. Bein, TiO₂ coatings with Au nanoparticles analysed by photothermal IR radiometry, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012).
- [40] E. Pedrueza, J. Sancho-Parramon, S. Bosch, J.L. Valdés, J.P. Martinez-Pastor, Plasmonic layers based on Au-nanoparticle-doped TiO₂ for optoelectronics: structural and optical properties, *Nanotechnology*, 24 (2013) 065202.
- [41] N.M. Figueiredo, F. Vaz, L. Cunha, S.E. Rodil, A. Cavaleiro, Structural, chemical, optical and mechanical properties of Au doped AlN sputtered coatings, *Surface and Coatings Technology*, 255 (2014) 130-139.

- [42] S. Reymond-Laruinaz, L. Saviot, V. Potin, C. Lopes, F. Vaz, M.C. Marco De Lucas, Growth and size distribution of Au nanoparticles in annealed Au/TiO₂ thin films, *Thin Solid Films*, 553 (2014) 138-143.
- [43] N.M. Figueiredo, T. Kubart, J.A. Sanchez-García, R. Escobar Galindo, A. Climent-Font, A. Cavaleiro, Optical properties and refractive index sensitivity of reactive sputtered oxide coatings with embedded Au clusters, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014).
- [44] A. Hryciw, Y.C. Jun, M.L. Brongersma, Plasmonics: Electrifying plasmonics on silicon, *Nature Materials*, 9 (2010) 3-4.
- [45] D. O'Connor, A.V. Zayats, DATA STORAGE The third plasmonic revolution, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 482-483.
- [46] J.A. Schuller, E.S. Barnard, W.S. Cai, Y.C. Jun, J.S. White, M.L. Brongersma, Plasmonics for extreme light concentration and manipulation, *Nature Materials*, 9 (2010) 193-204.
- [47] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nature*, 424 (2003) 824-830.
- [48] A. Boltasseva, H.A. Atwater, Low-Loss Plasmonic Metamaterials, *Science*, 331 (2011) 290-291.
- [49] X.F. Gu, T. Qiu, W.J. Zhang, P.K. Chu, Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance, *Nanoscale Research Letters*., 6 (2011).
- [50] E. Ozbay, Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions, *Science*, 311 (2006) 189-193.
- [51] Z. Xuming, C. Yu Lim, L. Ru-Shi, T. Din Ping, Plasmonic photocatalysis, *Reports on Progress in Physics*, 76 (2013) 046401.
- [52] N. Liu, M.L. Tang, M. Hentschel, H. Giessen, A.P. Alivisatos, Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus, *Nature Materials*, 10 (2011) 631-636.
- [53] V. Chegel, O. Rachkov, A. Lopatynskiy, S. Ishihara, I. Yanchuk, Y. Nemoto, J.P. Hill, K. Ariga, Gold Nanoparticles Aggregation: Drastic Effect of Cooperative Functionalities in a Single Molecular Conjugate, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2011) 2683-2690.
- [54] K. Kim, H.B. Lee, J.K. Yoon, D. Shin, K.S. Shin, Ag Nanoparticle-Mediated Raman Scattering of 4-Aminobenzenethiol on a Pt Substrate, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 13589-13595.
- [55] N.S. Lynn, H. Sipova, P. Adam, J. Homola, Enhancement of affinity-based biosensors: effect of sensing chamber geometry on sensitivity, *Lab on a Chip*, 13 (2013) 1413-1421.
- [56] B. Park, S.H. Yun, C.Y. Cho, Y.C. Kim, J.C. Shin, H.G. Jeon, Y.H. Huh, I. Hwang, K.Y. Baik, Y.I. Lee, H.S. Uhm, G.S. Cho, E.H. Choi, Surface plasmon excitation in semitransparent inverted polymer photovoltaic devices and their applications as label-free optical sensors, *Light: Science & Applications*, 3 (2014) e222.

- [57] D.J. Barber, I.C. Freestone, AN INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF THE COLOR OF THE LYCURGUS CUP BY ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON-MICROSCOPY, *Archaeometry*, 32 (1990) 33-45.
- [58] J. Borges, M. Buljan, J. Sancho-Parramon, I. Bogdanovic-Radovic, Z. Siketic, T. Scherer, C. Kübel, S. Bernstorff, A. Cavaleiro, F. Vaz, A.G. Rolo, Evolution of the surface plasmon resonance of Au:TiO₂ nanocomposite thin films with annealing temperature, *Journal of Nanoparticle Research*, 16 (2014).
- [59] C. Lopes, P. Fonseca, T. Matamá, A. Gomes, C. Louro, S. Paiva, F. Vaz, Protective Ag:TiO₂ thin films for pressure sensors in orthopedic prosthesis: The importance of composition, structural and morphological features on the biological response of the coatings, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 25 (2014) 2069-2081.
- [60] I. Moura, M.F. Cerqueira, D. Melnikau, D. Savateeva, Y. Rakovich, J. Borges, F. Vaz, M. Vasilevskiy, Effect of surface plasmon resonance in TiO₂/Au thin films on the fluorescence of self-assembled CdTe QDs structure, *Journal of Physics: Conference Series*, 605 (2015) 012025.
- [61] J. Homola, Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species, *Chemical Reviews*, 108 (2008) 462-493.
- [62] K. Kneipp, Surface-enhanced Raman scattering, *Physics Today*, 60 (2007) 40-46.
- [63] R. Contreras-Cáceres, B.n. Sierra-Martín, A. Fernández-Barbero, Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors based on Hybrid Nanoparticles, *Microsensors*, Prof. Igor Minin (Ed.), InTech, (2011).
- [64] C.L. Nathan, N. Prashant, M.M. Kevin, J.N. David, O. Sang-Hyun, Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics, *Reports on Progress in Physics*, 75 (2012) 036501.
- [65] K.M. Mayer, J.H. Hafner, Localized Surface Plasmon Resonance Sensors, *Chemical Reviews*, 111 (2011) 3828-3857.
- [66] L.B. Sagle, L.K. Ruvuna, J.A. Ruemmele, R.P. Van Duyne, Advances in localized surface plasmon resonance spectroscopy biosensing, *Nanomedicine (London, England)*, 6 (2011) 1447-1462.
- [67] E. Kazuma, T. Tatsuma, Localized surface plasmon resonance sensors based on wavelength-tunable spectral dips, *Nanoscale*, 6 (2014) 2397-2405.
- [68] J.L. Hammond, N. Bhalla, S.D. Rafiee, P. Estrela, Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries, *Biosensors*, 4 (2014) 172-188.
- [69] J. Deng, Y. Song, Y. Wang, J. Di, Label-free optical biosensor based on localized surface plasmon resonance of twin-linked gold nanoparticles electrodeposited on ITO glass, *Biosensors & bioelectronics*, 26 (2010) 615-619.
- [70] A.E. Nel, L. Madler, D. Velegol, T. Xia, E.M.V. Hoek, P. Somasundaran, F. Klaessig, V. Castranova, M. Thompson, Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface, *Nature Materials*, 8 (2009) 543-557.

- [71] S.S. Cetin, S. Corekci, M. Cakmak, S. Ozcelik, Structural investigation and electronic band transitions of nanostructured TiO₂ thin films, *Crystal Research and Technology*, 46 (2011) 1207-1214.
- [72] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nature Materials*, 12 (2013) 798-801.
- [73] B. Prasai, B. Cai, M.K. Underwood, J.P. Lewis, D.A. Drabold, Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 7515-7521.
- [74] T. Rojviroon, S. Sirivithayapakorn, Properties of TiO₂ thin films prepared using sol-gel process, *Surface Engineering*, 29 (2013) 77-80.
- [75] S.H. Kang, M.S. Kang, H.S. Kim, J.Y. Kim, Y.H. Chung, W.H. Smyri, Y.E. Sung, Columnar rutile TiO₂ based dye-sensitized solar cells by radio-frequency magnetron sputtering, *Journal of Power Sources*, 184 (2008) 331-335.
- [76] D.H. Song, S.H. Uhm, S.B. Lee, J.G. Han, K.N. Kim, Antimicrobial silver-containing titanium oxide nanocomposite coatings by a reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7079-7085.
- [77] T. Shibata, H. Irie, K. Hashimoto, Photoinduced hardness change on TiO₂ single crystal surfaces, *Chemical Communications*, (2009) 3735-3737.
- [78] J.R. Devore, REFRACTIVE INDICES OF RUTILE AND SPHALERITE, *Journal of the Optical Society of America*, 41 (1951) 416-419.
- [79] M. Torrell, L. Cunha, M.R. Kabir, A. Cavaleiro, M.I. Vasilevskiy, F. Vaz, Nanoscale color control of TiO₂ films with embedded Au nanoparticles, *Materials Letters*, 64 (2010) 2624-2626.
- [80] J.K. Yao, H.L. Huang, J.Y. Ma, Y.X. Jin, Y.A. Zhao, J.D. Shao, H.B. He, K. Yi, Z.X. Fan, F. Zhang, Z.Y. Wu, High refractive index TiO₂ film deposited by electron beam evaporation, *Surface Engineering*, 25 (2009) 257-260.
- [81] H. Lee, Y.K. Park, S.J. Kim, J.H. Park, S.J. Ki, S.C. Jung, TiO₂ photocatalyst film using circulating fluidised bed-chemical vapour deposition, *Surface Engineering*, 31 (2015) 134-139.
- [82] M. Torrell, R. Kabir, L. Cunha, M.I. Vasilevskiy, F. Vaz, A. Cavaleiro, E. Alves, N.P. Barradas, Tuning of the surface plasmon resonance in TiO₂/Au thin films grown by magnetron sputtering: The effect of thermal annealing, *Journal of Applied Physics*, 109 (2011).
- [83] J.E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, 2000.
- [84] *Physical Vapor Deposition Market (PVD Equipment, PVD Materials and PVD Services) for Microelectronics, Storage, Solar Applications, Medical Equipments, Cutting Tools and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2013 - 2019*, Transparency Market Research.

Referências

- [85] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition), Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition), William Andrew Publishing, Boston, 2010, pp. 237-286.
- [86] M. Hedayati, F. Faupel, M. Elbahri, Review of Plasmonic Nanocomposite Metamaterial Absorber, *Materials*, 7 (2014) 1221.
- [87] J. Borges, Otimização do processo de deposição de oxinitretos metálicos por pulverização reativa magnetrão, Universidade do Minho, 2013.
- [88] P. Sigmund, Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, *Physical Review*, 184 (1969) 383-416.
- [89] W. Eckstein, Sputtering Yields, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 33-187.
- [90] F.F. Chen, J.P. Chang, *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing*, Springer US2003.
- [91] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, 1980.
- [92] D. Depla, Z.Y. Chen, A. Bogaerts, V. Ignatova, R. De Gryse, R. Gijbels, Modeling of the target surface modification by reactive ion implantation during magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22 (2004) 1524-1529.
- [93] D. Depla, S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg2008.
- [94] S. Sang-Hun, I. Jung-Hwan, C. Hong-Young, Experimental investigation of plasma dynamics in dc and short-pulse magnetron discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 15 (2006) 256.
- [95] T. Iseki, Completely flat erosion magnetron sputtering using a rotating asymmetrical yoke magnet, *Vacuum*, 84 (2010) 1372-1376.
- [96] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000) 203-218.
- [97] F. Vaz, N. Martin, M. Fenker, *Metallic Oxynitride Thin Films by Reactive Sputtering and Related Deposition Methods: Process, Properties and Applications*, Bentham Science Publishers, 2013.
- [98] D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse, Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2825-2839.
- [99] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19 (1961) 35-50.
- [100] O. Lublinskaya, S. Gurevich, A. Ekimov, I. Kudryavtsev, A. Osinskii, M. Gandais, Y. Wang, CdS nanocrystal growth in thin silica films: evolution of size distribution function, *Journal of Crystal Growth*, 184-185 (1998) 360-364.
- [101] L.C. Liu, S.H. Risbud, Quantum-dot size-distribution analysis and precipitation stages in semiconductor doped glasses, *Journal of Applied Physics*, 68 (1990) 28-32.

- [102] M. Bechelany, X. Maeder, J. Riesterer, J. Hankache, D. Lerose, S. Christiansen, J. Michler, L. Philippe, Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 587-596.
- [103] S.C. Parker, C.T. Campbell, Kinetic model for sintering of supported metal particles with improved size-dependent energetics and applications to Au on TiO₂, *Physical Review B*, 75 (2007) 035430.
- [104] R. Finsy, On the Critical Radius in Ostwald Ripening, *Langmuir*, 20 (2004) 2975-2976.
- [105] H. Holleck, Material selection for hard coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4 (1986) 2661-2669.
- [106] F. Krumeich, Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy.
- [107] G.M. Crankovic, ASM Handbook Volume 10: Materials Characterization, ASM International, 1986.
- [108] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [109] K. Eufinger, E.N. Janssen, H. Poelman, D. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin, The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic characteristics of TiO₂ thin films deposited by d.c. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 425-429.
- [110] J. Zhang, P. Zhou, J. Liub, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Physical Chemistry Chemical Physics*, DOI 10.1039/C4CP02201G(2014) 20382-20386.
- [111] J.G. Yu, X.J. Zhao, Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films, *Materials Research Bulletin*, 35 (2000) 1293-1301.
- [112] B.S. Liu, X.J. Zhao, Q.N. Zhao, C.L. Li, X. He, The effect of O₂ partial pressure on the structure and photocatalytic property of TiO₂ films prepared by sputtering, *Materials Chemistry and Physics*, 90 (2005) 207-212.
- [113] A. Ruhm, B.P. Topeverg, H. Dosch, Supermatrix approach to polarized neutron reflectivity from arbitrary spin structures, *Physical Review B*, 60 (1999) 16073.
- [114] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer US2009.
- [115] E. Hecht, *Optics*, 4th edition, Addison-Wesley2001.
- [116] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press2010.
- [117] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Burlington, 1997.
- [118] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, L. Cunha, C.J. Tavares, C. Moura, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, E. Le Bourhis, J.P. Rivière, J.F. Pierson, O. Banakh, Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrOxNy thin films, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 023715.

Referências

- [119] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4087-4090.
- [120] N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, R. Mercier, Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment, *Thin Solid Films*, 300 (1997) 113-121.
- [121] M.M. Hasan, A.S.M.A. Haseeb, R. Saidur, H.H. Masjuki, M. Hamdi, Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO₂ thin films, *Optical Materials*, 32 (2010) 690-695.
- [122] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1229-1249.
- [123] V.K. Rohatgi, *An introduction to probability theory and mathematical statistics*, Wiley 1976.
- [124] P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, M. Meyer, Erratum: "An analytic model for the optical properties of gold" [*J. Chem. Phys.* 125, 164705 (2006)], *The Journal of Chemical Physics*, 127 (2007) 189901.
- [125] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson, B. Mishra, Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films, *Thin Solid Films*, 415 (2002) 187-194.
- [126] J.Y. Hardeberg, *Acquisition and Reproduction of Color Images: Colorimetric and Multispectral Approaches*, Universal-Publishers 2001.
- [127] G. RPF, B. MJ, Quantification of browning kinetics and colour change for quince (*Cydonia oblonga* Mill.) exposed to atmospheric conditions, *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, 16 (2014) 285-298.
- [128] K.V. Danilenko, I.L. Plisov, A. Wirz-Justice, M. Hebert, Human retinal light sensitivity and melatonin rhythms following four days in near darkness, *Chronobiology international*, 26 (2009) 93-107.
- [129] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, 19 (2004) 3-20.
- [130] G. Berg, P. Grau, Influence of the Substrate Hardness on the Validity of Bückle's Rule, *Crystal Research and Technology*, 28 (1993) 989-994.
- [131] M. Ilze, M. Janis, Effect of substrate hardness and film structure on indentation depth criteria for film hardness testing, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 074010.
- [132] A.R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, P.E. Schmid, F. Lévy, Mechanical and electrical properties of fcc TiO_{1+x} thin films prepared by r.f. reactive sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998) 166-170.
- [133] K.-R. Wu, C.-H. Ting, J.-J. Wang, W.-C. Liu, C.-H. Lin, Characteristics of graded TiO₂ and TiO₂/ITO films prepared by twin DC magnetron sputtering technique, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6030-6036.

- [134] S.S. Pradhan, S. Sahoo, S.K. Pradhan, Influence of annealing temperature on the structural, mechanical and wetting property of TiO₂ films deposited by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 6904-6908.
- [135] J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, B. Major, T. Schöberl, Pulsed laser deposition of titanium oxide coatings at room temperature—structural, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, 180–181 (2004) 585-590.
- [136] A. Cavaleiro, A.P. Marques, J.V. Fernandes, N.J.M. Carvalho, J.T. De Hosson, Evolution of the microstructure, residual stresses, and mechanical properties of W-Si-N coatings after thermal annealing, *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 1356-1368.