



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Pedro da Costa Fernandes

Produção e caracterização de filmes finos nanocompósitos de Au-Ag dispersos numa matriz dielétrica, com efeito de ressonância de plasmão de superfície localizado



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Pedro da Costa Fernandes

Produção e caracterização de filmes finos
nanocompósitos de Au-Ag dispersos numa
matriz dielétrica, com efeito de ressonância
de plasmão de superfície localizado

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz
Doutor Joel Nuno Pinto Borges

DECLARAÇÃO

Nome: João Pedro da Costa Fernandes

Endereço eletrónico: joaopedrodacostaf90@gmail.com Telefone: 912162073

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 13771877

Título da dissertação: Produção e caracterização de filmes nanocompósitos de Au-Ag dispersos numa matriz dielétrica, com efeito de ressonância de plasmão de superfície localizado.

Orientador/a/es:

Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz

Doutor Joel Nuno Pinto Borges

Ano de conclusão: 2015

Mestrado em Engenharia de Materiais

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO.

Universidade do Minho, 30/10/2015

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Neste espaço gostaria de agradecer aos responsáveis por toda ajuda que me foi proporcionada durante o desenvolvimento deste projeto, incentivando e apoiando toda esta difícil jornada de trabalho, dedicação e aprendizagem.

Ao Professor Doutor Filipe Vaz, por todo o constante e insubstituível apoio na orientação de todo este processo de aprendizagem. Também pela disponibilidade e acompanhamento constante durante todo o projeto. Por todas as oportunidades significativas e gratificantes que me proporcionou a nível académico e pessoal. Ao Nano4Color, pela aprovação e financiamento do projeto com a referência FP7 EC R4SME Project No. 31586.

Ao Doutor Joel Borges, pelo inesgotável acompanhamento, orientação, camaradagem e preciosa partilha da sua experiência, ajudando-me a clarificar as minhas reflexões no decorrer de todo o projeto. À Doutora Cláudia Lopes e ao Mestre Marco Pires, pela amizade que souberam impor numa relação de trabalho, tornando-se um apoio incondicional durante todo o projeto.

Um agradecimento ao Departamento de Física e aos seus colaboradores por toda a ajuda prestada longo do processo experimental.

A todos os meus amigos e amigas, em especial ao Diogo Machado, que, ao longo de vinte anos de amizade, sempre me encorajou e apoiou fortemente durante todo este processo, ao Luís Valente, João Santoalha, João Mendes, Carlos Leiras, João Silva, João Sá, Luís Fernandes pelo incansável apoio e amizade durante a realização do projeto. Também ao André Gonçalves, Luís Nobre, Leandro Lopes, Vanessa Oliveira, Joana Neiva, Rosa Mendes, Paulo Pereira e Luís Gonçalves pelos momentos de apoio incondicional e descontração que me proporcionaram durante a realização e escrita do projeto. À minha querida amiga Diana Gonçalves, pela grande amizade que representa, pelos conselhos dados ao longo deste percurso e pelo apoio incondicional.

Termino, agradecendo às duas pessoas que mais força me deram durante toda a minha vida, e que representam sem dúvida os pilares sem os quais a realização deste projeto seria possível. A essas duas pessoas dedico este projeto – a minha mãe e a minha irmã. Foram elas, que com o seu amor, dedicação e sacrifício e exemplo de vida me guiaram no melhor caminho para a realização deste projeto.

RESUMO

As nanopartículas de metais nobres, como o ouro (Au) e a prata (Ag), começaram a ser usados há muitos séculos, proporcionando cores diferentes nas janelas das catedrais medievais e em taças romanas antigas. Hoje em dia, o interesse em materiais nanocompósitos contendo nanopartículas de metais nobres, incorporados em matrizes dielétricas, está relacionado com a sua potencial utilização numa ampla gama de aplicações tecnologicamente avançadas. A investigação deste potencial tem sido direcionada para a deteção ambiental e biológica, e para o desenvolvimento de novas cores para revestimentos funcionais. A maior parte destas aplicações baseiam-se no chamado efeito de ressonância de plasmões de superfície localizados. Este fenómeno físico depende do tipo das nanopartículas de metais nobres, da sua distribuição, do tamanho e forma, bem como das características dielétricas da matriz onde se encontram dispersas.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projeto financiado pela Comissão Europeia (Nano4color). Teve como objetivo principal estudar e correlacionar as alterações morfológicas e estruturais, resultantes da incorporação de nanopartículas de Au e/ou Ag, e do tratamento térmico realizado, nas propriedades óticas dos filmes finos de forma a desenvolver uma nova gama de cores para revestimentos funcionais. De forma a verificar de que forma as mudanças no tamanho, forma e distribuição das nanopartículas representam parâmetros fundamentais para a otimização das propriedades dos materiais plasmónicos, um conjunto de três sistemas, com diferentes concentrações de Ag, de Au e de Ag / Au disperso(s) em dióxido de titânio (TiO₂), foram preparados.

Os filmes finos foram depositados por pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua. Posteriormente, as amostras depositadas foram submetidas a um tratamento térmico ao ar com o objetivo de promover a aglomeração de nanopartículas de Au, de Ag e de Ag/Au. Demonstrou-se que a concentração de Ag, Au ou de Ag/Au, bem como os tratamentos térmicos realizados, afetam a cor e propriedades óticas dos filmes produzidos.

PALAVRAS CHAVE: AU, AG, TiO₂, NANOPARTÍCULAS, RESSONÂNCIA DE PLASMÕES DE SUPERFÍCIE LOCALIZADOS

ABSTRACT

Nanoparticles of noble metals, such as gold (Au) and silver (Ag), began to be used for centuries, providing different colors on the windows of medieval cathedrals and ancient Roman glasses. Nowadays, the interest in materials nanocomposites containing nanoparticles of noble metals, embedded in dielectric matrices, is related to its potential use in a wide range of technologically advanced applications. The investigation of this potential has been directed to environmental and biological detection, and to develop new colors for functional coatings. Most of these applications are based on the localized surface plasmon resonance. This physical phenomenon depends on the type of nanoparticles of noble metals, their distribution, size and shape, as well as the dielectric characteristics of the matrix where they are scattered.

This work was developed under a project funded by the European Commission (Nano4color). Had as main objective study and correlate the morphological and structural changes resulting from the incorporation of Au nanoparticles and/or Ag, and the heat treatment performed in the optical properties of thin films in order to develop a new range of colors for functional coatings in order to check how changes in size, shape and distribution of the nanoparticles represent basic parameters for optimizing material properties plasmónicas, a set of three systems, with different concentrations of Ag, Au and Ag/Au dispersed on titanium dioxide (TiO₂), have been prepared.

The thin films were deposited by reactive sputtering by DC magnetron discharge. Subsequently the deposited samples were subjected to a thermal treatment in air in order to promote the agglomeration of Au nanoparticles, Ag and Ag / Au. It was demonstrated that a concentration of Ag, Au or Ag/Au, as well as the heat treatments carried out, affect the color and optical properties of films produced.

KEYWORDS: Au, Ag, TiO₂, NANOPARTICLES, LOCALIZED SURFACE PLASMON RESONANCE.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xvii
1. Introdução.....	1
1.1 Organização do documento	1
1.2 Objetivos e Motivação.....	2
1.3 Estado de Arte	3
Bibliografia	8
2. Ciência dos Filmes Finos.....	11
2.1 Introdução	11
2.1.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos	12
2.1.2 Condições Experimentais.....	17
2.2 Apresentação e Discussão de Resultados	19
2.2.1 Evolução do Potencial do Alvo em função da área exposta de metal nobre.....	19
2.2.2 Taxa de deposição dos filmes depositados	22
Bibliografia	27
3. Caracterização dos filmes finos	29
3.1 Introdução	29
3.2 Técnicas usadas na caracterização dos filmes finos	29
3.2.1 Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford para determinação da Composição Química	29
3.2.2 Microscopia eletrônica de varrimento para avaliação da Morfologia.....	32
3.2.3 Difração de raios-X para estudo da evolução da Estrutura Cristalina em função da temperatura de recozimento	36
3.3 Apresentação e Discussão de Resultados	38

3.3.1	Composição química dos filmes depositados.....	38
3.3.2	Análise morfológica dos filmes em função da temperatura de recozimento	40
3.3.3	Análise estrutural dos filmes em função da temperatura de recozimento	43
	Bibliografia	57
4.	Propriedades óticas dos filmes finos.....	59
4.1	Introdução	59
4.1.1	Medição da Reflectância e Transmitância dos Filmes	59
4.1.2	Medição dos Parâmetros de Cor	61
4.2	Apresentação e Discussão dos Resultados	62
4.2.1	Resultados de Transmitância e Reflectância	62
4.2.2	Resultados das Coordenadas de Cor	79
	Bibliografia	92
	Conclusões Finais.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Taça Romana de Lycurgus, quando iluminado pela parte exterior aparenta uma cor verde (lado esquerdo da imagem), quando iluminado pela parte interior aparenta uma cor vermelha (lado direito da imagem). [5]	3
Figura 2 - "Labors of the Months" 1480D.C. – A presença da cor rubi sugere a presença incorporada de nanopartículas de ouro [5].....	4
Figura 3 - Esquema experimental do set-up da excitação da superfície do plasmão de ressonância [15].	5
Figura 4 - Superior: Esquema da oscilação do plasmão, mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica relativamente ao núcleo; Inferior: Esquema da dispersão da luz quando a ressonância ocorre (lado esquerdo da imagem) e quando não ocorre ressonância (lado direito da imagem). [18].....	6
Figura 5 - Resultados obtidos anteriormente para o projeto Nano4Color, onde é possível observar a cor vermelha correspondente ao Au (lado direito da Imagem) e a cor azul ao Ag (lado esquerdo da imagem)	7
Figura 6 - Interação entre as partículas incidentes e o alvo [19].....	13
Figura 7 - Representação esquemática de um magnetron e das respectivas linhas do campo magnético [19].....	14
Figura 8 - Fenômenos resultantes do processo de deposição [24]	14
Figura 9 - Representação esquemática do plasma num magnetron: balanceado (lado esquerdo da imagem) e não balanceado (lado direito da imagem) [23]	16
Figura 10 - Esquema dos modos básicos de crescimento de filmes finos: a) Camadas consecutivas; b) Ilhas Tridimensionais; c) Stranski-Krastanov [25].....	17
Figura 11 - a) Sistema de pulverização catódica por magnetron; b) Câmara de deposição, magnetron/alvo; c) Sistema de monitorização.....	17
Figura 12 - Gráfico representativo da variação de potencial em função da área exposta de ouro (Au)..	20
Figura 13 - Gráfico representativo da variação de potencial em função da área exposta de prata (Ag).	21
Figura 14 - Gráfico representativo da variação de potencial em função da área exposta de ouro e prata (Au e Ag).	22
Figura 15 - Gráfico representativo da taxa de deposição em função da área exposta de ouro (Au).	23
Figura 16 - Gráfico representativo da taxa de deposição em função da área exposta de prata (Ag).	24

Figura 17 - Gráfico representativo da taxa de deposição em função da área exposta de ouro e de prata (Au/Ag).....	25
Figura 18 - Relação entre os parâmetros de deposição, composição química, morfologia e estrutura e propriedades dos filmes finos.	29
Figura 19 - Esquema do processo de retrodispersão de um projétil de massa, M_i com energia, E_0 , após colisão elástica com uma partícula do material de massa, M_a , inicialmente em repouso. [4]	31
Figura 20 - Gerador Van de Graaf e uma Microsonda Nuclear Oxford Microbeams® utilizado e a sua representação esquemática [2].....	32
Figura 21 - Diagrama de Thornton representativo da influência da temperatura do substrato e da pressão do gás de trabalho na microestrutura dos revestimentos, preparados por técnicas PVD. (T_d) representa a temperatura de deposição e (T_f) a temperatura de fusão do material que constitui o revestimento. [4]	33
Figura 22 - Reações energéticas referentes à técnica de SEM [12]	34
Figura 23 - Representação esquemática da técnica SEM [12].....	35
Figura 24 - Microscópio ótico FEI Nova 200 (FEG/SEM) (SEMAT).....	35
Figura 25 - Representação esquemática da interação energética com os planos atômicos [15].	36
Figura 26 - Gráfico representativo da concentração de Au e de Ag em percentagem atômica (at.%) em função da área exposta de Au e Ag.	38
Figura 27 - Gráfico representativo da concentração de Au e Ag em percentagem atômica (at.%) em função da área exposta de Au/Ag.	39
Figura 28 - Imagens SEM das amostras de Au em função da temperatura de recozimento (b);c);d)); imagem SEM sem tratamento térmico (a) e imagem de contraste químico (eletroes retrodifundidos;d))	40
Figura 29 - Imagens SEM das amostras de Ag em função da temperatura de recozimento (b);c);d)); Imagem SEM sem tratamento térmico a) e imagem de contraste químico (eletroes retrodifundidos;e))	41
Figura 30 - Imagens SEM das amostras de Au/Ag em função da temperatura de recozimento (a);b);c)) e imagem de contraste químico (eletroes retrodifundidos;d))	42
Figura 31 - Difratoograma das amostras de Au com 10.1 at.% em função da temperatura de recozimento	43
Figura 32 - Difratoograma das amostras de Au com 16.2 at.% em função da temperatura de recozimento.	45

Figura 33 - Difratoograma das amostras de Au com 21.8 at.% em função da temperatura de recozimento.	46
Figura 34 - Difratoograma das amostras de Ag com 12.4 at.% em função da temperatura de recozimento.	48
Figura 35 - Difratoograma das amostras de Ag com 20.9 at.% em função da temperatura de recozimento	49
Figura 36 - Difratoograma das amostras de Ag com 31.4 at.% em função da temperatura de recozimento.	51
Figura 37 - Difratoograma das amostras de Au/Ag com 4.6 e 10.6 at.%, respectivamente em função da temperatura de recozimento.	52
Figura 38 - Difratoograma das amostras de Au/Ag com 9.7 e 9.5 at.%, respectivamente em função da temperatura de recozimento.	54
Figura 39 - Difratoograma das amostras de Au/Ag com 10.1 e 14.6 at.%, respectivamente em função da temperatura de recozimento.	55
Figura 40 - Espectrofotômetro Shimadzu UV-3101 PC UV-vis-NIR	59
Figura 41 - Esquema para as medições da (a) reflectância e da (b) transmitância usando a esfera integradora. [8]	60
Figura 42 - Coordenadas de cor, L^* , a^* e b^* , no espaço de cor CIELab [8]	62
Figura 43 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Au com 10.1 at.%	63
Figura 44 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Au com 16.2 at.%	65
Figura 45 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Au com 21.8 at.%	67
Figura 46 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Ag com 12.4 at.%	69
Figura 47 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Ag com 20.9 at.%	71
Figura 48 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Ag com 31.4 at.%	72
Figura 49 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Au/Ag com 4.6 e 10.6 at.%, respectivamente.	74
Figura 50 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Au/Ag com 9.7 e 9.5 at.%, respectivamente.	76
Figura 51 - Espectro de transmitância das amostras de Au/Ag com 10.1 e 14.6 at.%, respectivamente.	78
Figura 52 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 10.1 at%.	79

Figura 53 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	79
Figura 54 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 16.2 at%.....	81
Figura 55 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	81
Figura 56 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 21.8 at%.....	82
Figura 57 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	82
Figura 58 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Ag com concentração atômica de 12.4 at%.....	84
Figura 59 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	84
Figura 60 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Ag com concentração atômica de 20.9at%.....	85
Figura 61 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	85
Figura 62 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 31.4 at%.....	86
Figura 63 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	86
Figura 64 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Au/Ag com concentração atômica de 4.6 e 10.6 at% respectivamente.	88
Figura 65 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	88
Figura 66 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Au/Ag com concentração atômica de 9.7 e 9.5 at% respectivamente.	89
Figura 67 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	89
Figura 68 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^*, a^*, b^*) das amostras de Au/Ag com concentração atômica de 10.1 e 14.6 at% respectivamente.	90
Figura 69 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de Deposição.....	19
---	----

I

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

(Å) – Angstrom;

(Ag) – Prata;

(Ar) – Árgon;

(Au) – Ouro;

(DRX) – Difração de Raio – X;

(LSPR) – Ressonância de Plasmões de Superfície Localizada;

(PVD) – Physical Vapour Deposition, Deposição Física de Vapores;

(RBS) – Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford;

(R) – Refletância;

(SEM) – Microscopia Eletrônica de Varrimento;

(TiO₂) – Dióxido de Titânio;

(T) – Transmitância.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Organização do documento

O atual documento encontra-se dividido em quatro capítulos, cada um com a correspondente bibliografia e uma breve conclusão dos resultados obtidos. O primeiro capítulo corresponde à parte introdutória da dissertação, onde são referidos os principais objetivos e motivações inerentes, assim como o ponto de situação sobre o estado da arte determinante para a dissertação. Em seguida surge o segundo capítulo, onde é introduzida a técnica de deposição dos filmes finos, que conduz à produção dos três sistemas de dióxido de titânio (TiO_2) dopado com quantidades variáveis de ouro (Au) e/ou prata (Ag), a serem estudados nesta dissertação, bem como os resultados obtidos referentes à caracterização dos parâmetros de deposição (potencial no alvo e taxa de deposição).

No terceiro capítulo encontram-se descritas as caracterizações realizadas após a produção dos filmes finos, mais concretamente as caracterizações relativas, à morfologia (SEM), estrutura (DRX) e composição química (RBS) dos filmes finos obtidos, de forma a estudar o efeito da incorporação de Ag e de Au e da realização do tratamento térmico na estrutura cristalina dos filmes finos, na microestrutura e na composição química dos mesmos. No capítulo seguinte e capítulo final, quarto capítulo, pretende-se demonstrar o fenómeno de Ressonância de Plasmões de Superfície e verificar também efeito das diferentes temperaturas de recozimento, resultantes do tratamento térmico realizado juntamente com as alterações obtidas na microestrutura dos filmes finos, nas propriedades óticas das amostras, relativamente, a transmitância, a refletância e a cor, ainda neste último capítulo encontra-se uma introdução teórica as propriedades óticas e de que maneira foi realizada a medição das mesmas.

1.2 Objetivos e Motivação

Na realização desta dissertação constituiu como motivação dar seguimento a uma das linhas de investigação em curso do Grupo de Revestimentos funcionais (GRF) e o facto de me encontrar inserido no âmbito do projeto de investigação aprovado pela Comissão Europeia (Nano4color – FP7 EC R4SME Project No. 31586).

Neste seguimento, este trabalho apresenta como objetivos primordiais, visar a produção e caracterização de filmes finos para posteriores aplicações óticas, em que quantidades variáveis de nanopartículas de ouro (Au) e/ou prata (Ag) se encontram dispersas numa matriz dielétrica de TiO_2 ; assim como demonstrar o fenómeno de Ressonância de Plasmões de Superfície Localizada, e as variações que serão promovidas pelas diferentes temperaturas de recozimento utilizadas.

Assim sendo, este trabalho consiste na produção de filmes finos de TiO_2 com quantidades variáveis de Au e de Ag dispersos na matriz, com recurso a técnica de pulverização catódica reativa em magnetron DC de forma a produzir um conjunto de três sistemas distintos, $\text{TiO}_2:\text{Au}$, $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ e $\text{TiO}_2:\text{Ag}/\text{Au}$. A produção dos sistemas individuais ($\text{TiO}_2:\text{Au}$ e $\text{TiO}_2:\text{Ag}$) tem como objetivo servir de termo de comparação de forma a verificar as alterações resultantes da incorporação simultânea de Au e Ag. Assim como, a produção do sistema resultante da junção simultânea de ambos os metais nobres ($\text{TiO}_2:\text{Ag}/\text{Au}$) tem como objetivo alargar a gama de cores obtidas. Após a produção dos filmes finos, estes, foram sujeitos a um tratamento térmico de recozimento com o objetivo de promover a variação de tamanho das nanopartículas.

A caracterização dos filmes finos produzidos com o objetivo de avaliar o fenómeno de Ressonância de Plasmões de Superfície Localizada, e ainda as mudanças morfológicas observadas e estabelecer uma relação com as respostas óticas obtidas (transmitância, reflectância, e cor) dos três sistemas produzidos.

Em suma, este trabalho, de uma forma geral, tem como objetivo a preparação e posterior caracterização de filmes finos com o intuito de desenvolver novos revestimentos decorativos com uma nova gama de cores e propriedades funcionais no âmbito do projeto.

Para a escolha do tema teve igualmente importância o facto de poder aplicar conhecimentos adquiridos em unidades curriculares anteriores, que possibilitam realizar os objetivos definidos desta dissertação, quer na produção de filmes finos quer na sua posterior caracterização.

1.3 Estado de Arte

Nos dias de hoje tem-se notado o crescente interesse em materiais nanocompósitos que contêm nanopartículas de metais nobres, tais como o ouro (Au) e a prata (Ag), dispersas em matrizes dielétrica, como por exemplo o TiO_2 . Este interesse relaciona-se com a variedade e potencialidades de aplicações que vão surgindo em vários campos, tais como, revestimentos decorativos, sensores óticos e biológicos [1], elementos de absorção de células celulares [2], filtros coloridos [3], materiais fotovoltaicos [4], sensores de gás, ativação química de superfícies, entre outros [5]. De referir que a potencialidade e eficiência destas aplicações se relacionam não só com o tamanho das nanopartículas mas também com a sua forma (excentricidade, p. e.) [6] e como estas se distribuem pela matriz (distribuição de tamanhos) [7].

O uso de ouro e prata em pó em soluções coloidais remonta desde há vários séculos, sendo possível observar diferentes colorações existentes em taças usadas pela civilização Romana, assim como nos vitrais de catedrais centenárias (Figura 1 e Figura 2).

É importante referir que a cor que um determinado objeto apresenta à sua superfície nem sempre é intrínseca, podendo resultar do processo físico de interferência (este fenómeno ocorre quando o comprimento de onda da radiação é da mesma ordem de grandeza da espessura do filme). Estes processos encontram-se relacionados com fenómenos de reflexão e absorção de luz, tal como é possível observar-se na taça de Lycurgo (Figura 1) em que é possível observar dois tipos de cor, uma em “reflectância” (quando a taça é iluminada por luz exterior) e outra em “transmitância” (quando a taça é iluminada pelo interior). Relativamente à cor de um material contendo nanopartículas dispersas numa matriz dielétrica, esta pode ser relacionada com o fenómeno de ressonância de plasmões de superfície localizados (*localized surface plasmon resonance, LSPR*) [8,9].



Figura 1 - Taça Romana de Lycurgus, quando iluminado pela parte exterior aparenta uma cor verde (lado esquerdo da imagem), quando iluminado pela parte interior aparenta uma cor vermelha (lado direito da imagem). [5]



Figura 2 - "Labors of the Months" 1480D.C. – A presença da cor rubi sugere a presença incorporada de nanopartículas de ouro [5].

O que é a Ressonância de Plasmão de Superfície (SPR)?

Desde a sua primeira observação por R. Wood em 1902 [10,11], o fenômeno físico da ressonância de plasmões de superfície (SPR) encontrou o seu caminho para aplicações práticas em sensores, capazes de detetar partículas. R. Wood observou um padrão anômalo de bandas escuras e claras na luz refletida, após ter direcionado a luz polarizada num espelho com uma rede de difração na sua superfície. A interpretação física do fenômeno foi iniciada por Lord Rayleigh [12], e aperfeiçoada por U. Fano [13], mas uma explicação completa sobre o fenômeno não foi possível até 1968, quando A. Otto [14] e ainda no mesmo ano E. Kretschmann e H. Raether [15] relataram a excitação de plasmões de superfície.

Nas últimas duas décadas, a ressonância de plasmões de superfície (SPR) evoluiu de um fenômeno físico relativamente esotérico para uma ferramenta ótica que é amplamente utilizada em investigações biológicas, físicas, químicas e onde a caracterização de interfaces é importante. Recentemente, ao domínio de SPR foi adicionada a nano-ótica, onde estruturas metálicas à nano-escala podem ser concebidas de modo a que possam executar certas funções óticas. Essencial para a geração de plasmões de superfície (*surface plasmons, SPs*) é a presença de elétrões livres na interface entre dois materiais. Na prática, isto implica quase sempre que um destes materiais seja um metal por conter elétrões livres. Esta condição decorre naturalmente a partir da análise de uma interface metal-dielétrico pelas equações de Maxwell [16]. A partir desta análise, a imagem que resulta dos plasmões de superfície pode ser considerada como de uma “*propagação de ondas de densidade eletrónica que se produzem na interface entre o metal e o dielétrico*” [16]. Alternativamente, os plasmões de superfície podem ser vistos como ondas eletromagnéticas fortemente ligados a essa interface, sendo a razão principal pelo qual o efeito SPR é uma ferramenta poderosa para muitos tipos de estudos da interface [16]. A pesquisa experimental em SPs começou com a excitação por feixe de elétrões em 1968, seguindo-se a excitação ótica demonstrada por A. Otto [17] e E. Kretschmann e H. Raether [18]. Esta última abordagem acabou

por ser considerada mais versátil. O que se segue não é de nenhuma maneira um aprofundamento teórico do fenômeno físico de ressonância dos plasmões de superfície, mas apenas uma introdução para a física da ressonância dos plasmões de superfície (SPR). Assim, e de forma a compreender melhor a excitação de plasmões de superfície, considere-se esta simples experiência:

Observe-se o esquema experimental representado na Figura 3. Quando a luz polarizada monocromática é direcionada através de um prisma revestido com um filme fino de um metal na parte superior, a luz será refletida pela superfície do filme fino metálico como um espelho. Ao mudar o ângulo de incidência e monitorizando a intensidade da luz refletida, a intensidade da luz refletida passa por um mínimo. Neste ângulo de incidência, a luz irá excitar os plasmões de superfície, causando um decréscimo na intensidade da luz refletida. Fótons da luz polarizada podem interagir com os elétrons livres do filme fino metálico, induzindo uma oscilação dos elétrons livres e por consequência reduzindo a intensidade da luz refletida.

O ângulo a que ocorre a máxima perda de intensidade por parte da luz refletida é denominado por ângulo de ressonância ou ângulo SPR. O ângulo SPR é dependente das características óticas do sistema, como por exemplo, do índice de refração do meio. [16]

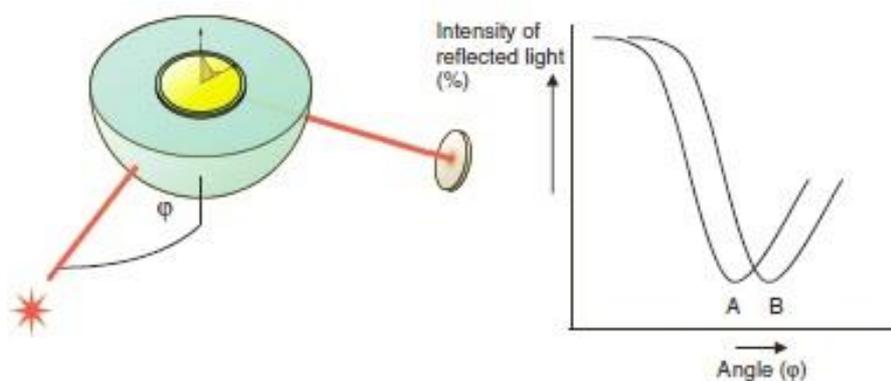


Figura 3 - Esquema experimental do set-up da excitação da superfície do plasmão de ressonância [15].

O que é a Ressonância de Plasmão de Superfície Localizado (LSPR)?

Plasmões de Superfície Localizados (Localized Surface Plasmons, LSPs) são oscilações de densidade de carga confinadas a nanopartículas metálicas, denominadas em alguns casos também como *clusters* de metais, e nano-estruturas metálicas. A excitação dos LSPs é realizada por um campo eletromagnético com um comprimento de onda incidente ao qual ocorre a ressonância dos mesmos (figura 4). Da ocorrência da ressonância dos LSPs pode resultar uma forte dispersão da luz, o

aparecimento de bandas de absorção de plasmões de superfície intensas e um aumento do campo eletromagnético local. A frequência de ressonância, bem como a intensidade e largura das bandas de absorção dos plasmões de superfície localizados, são características do tipo de metal, tais como a prata, o ouro ou a platina [19], e dependem do tamanho, da forma e da distribuição das nanopartículas no material onde estão dispersas, bem como das propriedades dielétricas do meio envolvente

Os metais plasmônicos mais estudados são o ouro (Au) e a prata (Ag). O primeiro tem a vantagem de ser quimicamente inerte, e o segundo é preferível para um determinado tipo de aplicações tal como o SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) [24]. Devido às suas propriedades únicas, as nanopartículas de Au e de Ag são muitas vezes encontradas nos nanocompósitos plasmônicos, encontrando-se aleatoriamente dispersadas em diferentes matrizes dielétricas tais como o TiO_2 , usualmente usado, ou em SiO_2 e Al_2O_3 para aplicações mais concretas [23].

Assim sendo, e de uma forma resumida, o fenômeno pode ser explicado da seguinte forma: quando a frequência da radiação incidente entra em ressonância com a oscilação coletiva dos elétrons "livres" do metal, obtém-se uma banda de absorção denominada por Ressonância de Plasmão de Superfície Localizado (LSPR).

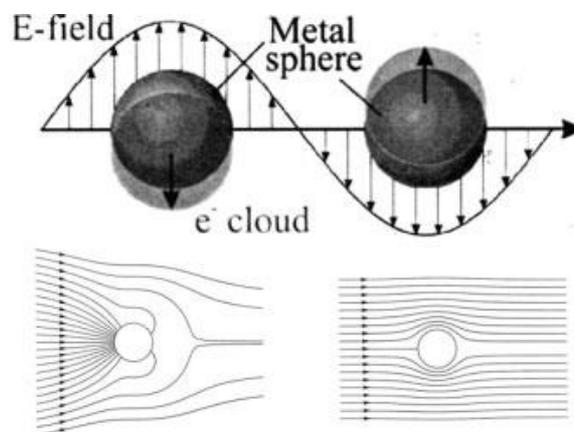


Figura 4 - Superior: Esquema da oscilação do plasmão, mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica relativamente ao núcleo; Inferior: Esquema da dispersão da luz quando a ressonância ocorre (lado esquerdo da imagem) e quando não ocorre ressonância (lado direito da imagem). [18]

São vários os fatores que podem influenciar a intensidade desta banda de absorção e as suas propriedades entres os quais, o tamanho, a morfologia, a forma e o modo como as nanopartículas se encontram distribuídas na matriz. Um outro fator de relevante importância, determinante no comportamento da banda de absorção (LSPR) e que se encontra contemplado no âmbito deste trabalho, é o estudo da variação de concentração de partículas na matriz e a diferente distribuição das

nanopartículas (Au, Ag e Au/Ag) na matriz. Esta concentração de partículas relaciona-se não só com a intensidade da banda LSPR como também com o posicionamento do pico relativo a este fenómeno e a sua largura. Assim sendo, os efeitos são notavelmente mais intensos quando as frações de volumes das partículas são superiores a 10%, permitindo afirmar que um aumento da fração volúmica das nanopartículas de Au e de Ag se traduz num aumento de intensidade da banda de absorção (LSPR), refletindo-se numa cor vermelha para o ouro e uma cor azul para o Ag como e possível observar na Figura 5 [8,9,18]. Devido a tal facto um dos objetivos deste trabalho consiste em alargar a gama de cores obtidas resultantes da incorporação simultânea de Ag e Au na matriz.



Figura 5 - Resultados obtidos anteriormente para o projeto Nano4Color, onde é possível observar a cor vermelha correspondente ao Au (lado direito da Imagem) e a cor azul ao Ag (lado esquerdo da imagem)

BIBLIOGRAFIA

- [1] 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, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1569– 1575
- [2] G. Walters, I.P. Parkin, The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications, *J. Mater. Chem.* 19 (5) (2009) 574– 590.
- [3] H. Takele, H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices, *Nanotechnology* 17 (2006) 3499 – 3505.
- [4] E. Hutter, J.H. Fendler, Exploitation of localized surface plasmon resonance, *Adv. Mater.* 16 (19) (2004) 1685– 1706
- [5] - J. Borges, D. Costa, E. Antunes, C. Lopes, M.S. Rodrigues, e, 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", 2014
- [6] M. Torrell, R. Kabir, L. Cunha, M. I. Vasilevskiy, F. Vaz, A. Cavaleiro, E. Alves, and N. P. Barradas, Tuning of the surface plasmon resonance in TiO₂/Au thin films grown by magnetron sputtering: The effect of thermal annealing
- [7] 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
- [8] - M. Torrel, R.Kabir "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, 074310 (2011);
- [9] - F. Vaz, L. Cunha "Thin films composed of gold nanoclusters dispersed in a TiO₂ matrix for electrical and thermal devices applications" *DECOMAT: PTDC/CTM/70037/2006*;
- [10] - R.W. Wood, *Philos. Mag.*, 1902, 4, 396–402;
- [11] - R.W. Wood, *Philos. Mag.*, 1912, 23, 310–317;
- [12] - Lord Rayleigh, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1907, 79, 399;
- [13] - U. Fano, *J. Opt. Soc. Am.*, 1941, 31, 213–222;
- [14] - A. Otto, *Z. Phys.*, 1968, 216, 398–410;
- [15] - E. Kretschmann and H. Reather, *Z. Naturforsch, Teil A*, 1968, 23, 2135–2136;
- [16] - R.B.M.Schassfoort and A.J.Tudos, "Handbook of Surface Plasmon Resonance", University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2008;

- [17] - A. Otto, Z. Phys., 1968, 216, 398.
- [18] - E. Kretschmann and H. Raether, Z. Naturforsch., 1968, 230, 2135.
- [19] - E. Hutter, J.H. Fendler, Exploitation of localized surface plasmon resonance, Adv. Mater. 16 (2004) 1685.
- [20] - E. Petryayeva, U.J. Krull, Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review, Analytica Chimica Acta, 706 (2011) 8-24.
- [21] - E. Hutter, J.H. Fendler, Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance, Advanced Materials, 16 (2004) 1685-1706.
- [22] - K.A. Willets, R.P. Van Duyne, Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing, in: Annual Review of Physical Chemistry, Annual Reviews, Palo Alto, 2007, pp. 267-297.
- [23] - 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", 2014
- [24] - 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.

2. CIÊNCIA DOS FILMES FINOS

2.1 Introdução

A ciência e tecnologia de filmes finos remontam de uma forma inconsciente ao tempo do povo Egípcio, no qual com recurso à Maquinagem do ouro, permitia moldar folhas finas de ouro e aplicá-las em revestimentos ornamentais como forma decorativa assim como de proteção contra a corrosão [1]. A perspetiva mais tecnológica correspondente à produção de revestimentos apenas ocorreu em 1852 por W. Grove [2]. W. Grove observou a primeira descarga luminescente (plasma) ocorrida no interior de uma câmara, resultante de uma deposição do material constituinte do cátodo sobre o ânodo. Ainda no séc. XVIII, M. Faraday [3] realizou a primeira deposição de filmes finos ocorrida por evaporação resultante da explosão de fios metálicos numa atmosfera inerte.

Após a ocorrência destes acontecimentos e com o desenvolvimento de equipamentos de produção de vácuo e fontes de aquecimento, juntamente com o aumento do interesse científico por estes processos, despoletou-se um fenómeno de produção industrial de componentes óticos como espelhos, entre outros, durante a primeira metade do séc. XIX.

A partir da década de 1990, o mercado explodiu para vários tipos de revestimentos mais complexos, tendo sido aplicados na indústria energética, tendo em vista a aplicação dos revestimentos em fotocatalise, células de combustível e baterias de lítio; na área da biomédica e farmacêutica e ainda nas indústrias da tribologia e corrosão e microeletrónica, mais concretamente em telecomunicações, monitores, ecrãs, displays e dispositivos de estado sólido para computadores [4,5]. Juntamente com a evolução a nível industrial, também o crescente interesse científico resultou num rápido crescimento da tecnologia de deposição física em fase de vapor devido à melhor perceção da física e química dos filmes finos, das suas superfícies, interfaces e microestruturas, proporcionada pelos avanços notáveis na instrumentação analítica, durante os últimos vinte anos [6]. Pode-se assim prever que, com a evolução dos desenvolvimentos acima referidos, aliados à velocidade da evolução tecnológica constatada nas últimas décadas, surjam novas aplicações, constituídas por dispositivos cada vez mais miniaturizados e aperfeiçoados [7].

2.1.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos

Nos dias de hoje são dezenas as tecnologias de deposição de material que se diferenciam pela gama de espessuras que se pretende obter, permitindo uma variação entre alguns nanómetros e as dezenas de micrómetros. Por forma a envolver este tipo de tecnologia com o trabalho a realizar serão abordadas apenas as técnicas relacionadas com a produção de filmes finos. Assim sendo as tecnologias de filmes finos encontram-se divididas em técnicas puramente físicas, tais como métodos de evaporação, e em técnicas puramente químicas, assim como os processos químicos de gás e de fase líquida. Há contudo um tipo de processo de deposição onde se relacionam ambas as técnicas referidas, que consiste em descargas de plasma combinando com reações físicas e químicas. Há ainda a salientar o fenómeno de oxidação, que ainda não sendo considerado um processo de deposição, é usualmente incluído como processo de deposição devido essencialmente à sua grande importância na tecnologia de filmes finos [8].

No caso particular deste trabalho, a técnica utilizada para o desenvolvimento dos filmes finos foi a pulverização catódica reativa por descarga magnetron de corrente contínua. Sendo um dos processos resultantes da deposição física em fase de vapor (Physical Vapour Deposition, PVD), que consiste na produção de uma fase de vapor a partir de um alvo, recorrendo a meios físicos, tais como a evaporação (via térmica, por feixe de fotões ou eletrões), e a pulverização catódica (colisão de partículas energéticas) e a sua posterior condensação num substrato sob a forma de um filme fino [9].

A técnica de pulverização catódica desenvolveu-se rapidamente durante a última década, tornando-se a técnica de PVD mais difundida atualmente com inúmeras áreas onde é aplicada, tais como, revestimentos decorativos e duros, aplicações solares, sensores para aplicações médicas, revestimentos com propriedades auto-limpantes ou supercondutoras entre outras [9,10]. É uma técnica que se caracteriza pela capacidade de reproduzir revestimentos de composições químicas homogêneas e de morfologia uniforme com elevadas taxas de deposição [11] e baixo custo de produção. Caracteriza-se também por ser uma técnica “amiga” do ambiente que proporciona boas adesões entre filmes finos produzidos e os substratos e com espessuras desde o Angstrom (\AA) até alguns micrómetros (μm) [12], tornando assim a sua gama de aplicações vasta. Permite ainda a utilização de uma gama elevada de diferentes materiais a depositar, desde os metais a materiais orgânicos, sendo considerada uma das técnicas mais especializadas na metalização de polímeros [13,14]. Contudo, além das vantagens acima referidas, esta técnica possui também desvantagens, designadamente aquelas que se encontram relacionadas com os filmes obtidos, uma vez que se formam defeitos como fronteiras de grão, estruturas colunares e uma superfície degradável com o passar do tempo [15].

Inicialmente, a técnica visa a produção de vácuo de modo a eliminar possíveis contaminações, onde posteriormente é aplicada uma diferença de potencial (na ordem dos 200 a 600V [16]) entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), resultando numa descarga elétrica luminosa e a consequente formação de um plasma. Após a formação do plasma, no interior de uma câmara de deposição, os iões originados pela descarga são acelerados, orientados e direcionados para o cátodo, sob o efeito do campo elétrico aplicado. Contrariamente aos iões, os eletrões vão de encontro ao ânodo e, caso colidam com os átomos do gás, estes podem ser ionizados positivamente [17]. Assim, os iões ao chocarem com o cátodo removem (pulverizam) átomos do alvo em todas as direções, que posteriormente se depositam nos obstáculos que encontrem, nomeadamente o substrato [17]. Existem ainda diversos fenómenos associados ao bombardeamento de um alvo com iões altamente energéticos, tais como: (i) emissão de eletrões secundários, (ii) iões refletidos pela superfície do alvo, (iii) implantação de iões no alvo, causando o seu envenenamento [10] (iv) danos induzidos pela radiação no rearranjo estrutural que variam, desde simples lacunas e interstícios, até defeitos mais grosseiros e, finalmente, (v) emissão de raios-X e de radiação de outros comprimentos de onda (Figura 6) [18].

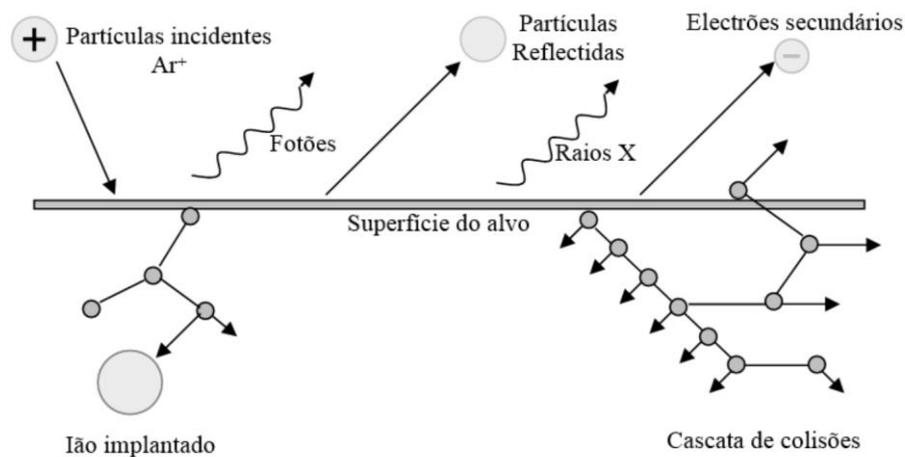


Figura 6 - Interação entre as partículas incidentes e o alvo [19]

A introdução de um magnetrão de modo a criar um campo magnético transversal ao campo elétrico conduz a uma nova denominação da técnica, a pulverização catódica por magnetrão. A introdução deste novo componente origina várias modificações importantes, uma vez que os eletrões secundários gerados são atraídos para as linhas de campo magnético junto à zona de erosão do alvo, esta zona representa a zona onde ocorre preferencialmente a ejeção de átomos [16] (Figura 7), permitindo não bombardear em demasia as paredes da câmara assim como o alvo, e por consequência

não aumentando a temperatura de ambos [20]. Esta modificação revela-se crucial pois as taxas de deposição são afetadas, uma vez que, a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre os eletrões e os átomos do gás reativo aumenta consideravelmente, ou seja, os eletrões percorrem trajetórias mais curtas devido à influência das linhas de campo magnético existentes [21]. O filme do material a depositar é portanto alcançado por acumulação dos átomos arrancados do substrato.

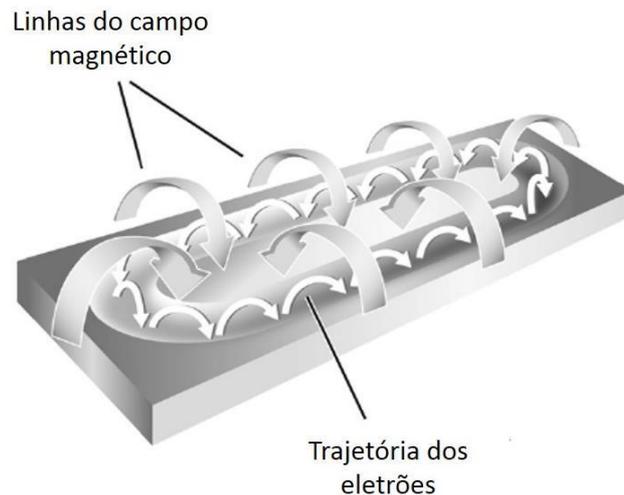


Figura 7 - Representação esquemática de um magnetron e das respectivas linhas do campo magnético [19]

De uma forma simplificada e resumida, é possível estabelecer uma divisão no processo de pulverização catódica, mais concretamente em 3 etapas principais: ejeção, formação e manutenção do plasma, e deposição (Figura 8).

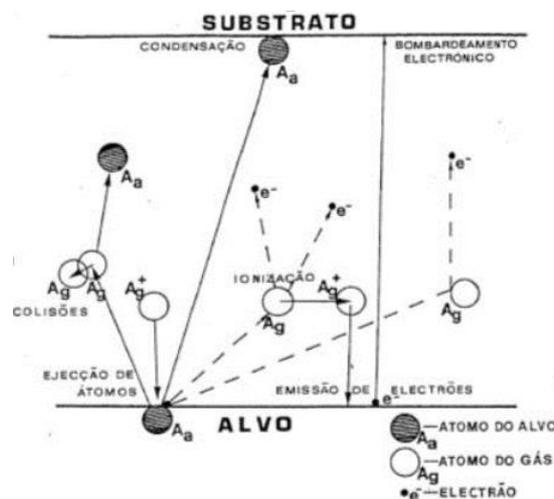


Figura 8 - Fenómenos resultantes do processo de deposição [24]

Numa primeira etapa, correspondente à emissão dos diferentes tipos de radiação e ejeção de átomos do alvo, esta é caracterizada, pela troca de quantidade de movimento entre partículas de massa

e energia idêntica, com origem no bombardeamento de um determinado material por um feixe de partículas. Uma das características essenciais desta etapa do processo é o rendimento de pulverização, caracterizado pelo número de átomos que são ejetados por cada partícula incidente [22]. A capacidade de ejetar os átomos do alvo encontra-se principalmente dependente, da energia, da direção das partículas incidentes e da energia superficial existente no alvo. Contudo, apenas as partículas incidentes com energia superior à energia dos átomos situados na superfície do alvo, são de tal forma eficientes para provocar uma ejeção. Tendo em vista este aspeto, foi utilizado inicialmente o campo elétrico, de forma a aumentar a velocidade com que as partículas se direcionam para o alvo, aumentando assim o rendimento de pulverização [23,24].

A segunda etapa encontra-se relacionada com a produção e manutenção do plasma. O plasma, define-se como um gás quase neutro, constituído por iões, eletrões e partículas neutras que advém, de uma forma simplificada, da reação de ionização dos átomos de um gás, por exemplo o argón, que é introduzido no interior da câmara de deposição antes da descarga. O plasma caracteriza-se pela sua luminosidade, que resulta da libertação de energia, sob a forma de radiação, durante as colisões entre partículas. A estabilização do plasma é obtida com a aplicação constante de um potencial elevado, mantendo o fluxo de iões e eletrões que é necessário para criar um processo de ionização sucessivo. Na produção e manutenção do plasma, os parâmetros mais relevantes são sem dúvida o coeficiente de emissão secundária de eletrões por impacto de iões (varia de material para material) e o grau de contaminação da superfície. O grau de contaminação da superfície resulta da implantação de partículas do gás durante o próprio processo de pulverização, podendo oxidar ou reagir quimicamente com outras partículas reativas da atmosfera gasosa, dando origem ao processo denominado por envenenamento do alvo [23,32,33].

Assim sendo, aumentando a pressão no interior da câmara, o livre percurso médio entre partículas é menor, isto traduz-se num maior número de colisões menos energéticas entre as partículas, que afetam a energia e velocidade com que os átomos ejetados do alvo chegam ao substrato, originando consequentemente, problemas de adesão [24]. Uma das soluções para a resolução deste problema passa por potenciar a energia dos átomos ejetados recorrendo a um magnetão não balanceado (Figura 9), ou seja, algumas das linhas de campo magnético não se encontram fechadas, encontrando-se direcionadas para o substrato, o que permite um aumento da ionização do gás de trabalho, maximizando, por consequência, o número de átomos que atingem o substrato com a energia suficiente para se depositarem de forma a garantirem uma boa adesão [16].

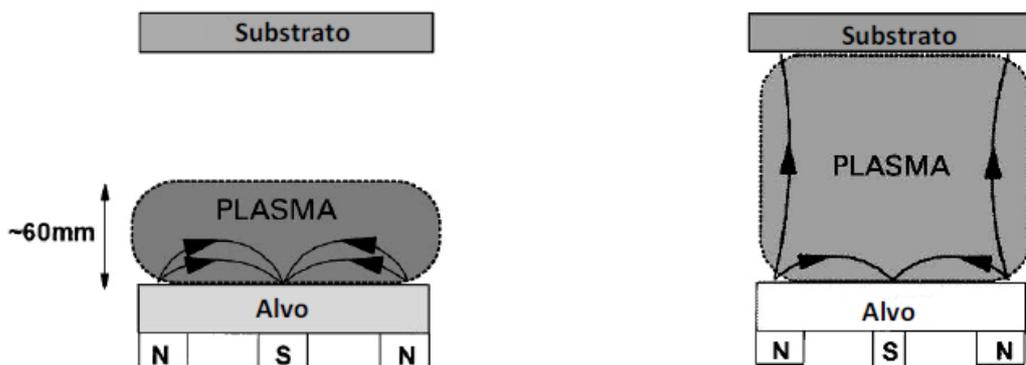


Figura 9 - Representação esquemática do plasma num magnetron: balanceado (lado esquerdo da imagem) e não balanceado (lado direito da imagem) [23]

A etapa final relaciona-se com a acumulação dos átomos ejetados com a energia suficiente para percorrer a distância entre o alvo e o substrato, de forma a depositar-se no mesmo. Assim, a deposição do material no substrato procede-se por várias fases: numa primeira fase, os átomos ejetados colidem com o substrato com uma determinada energia cinética, fixando-se na sua estrutura. Posteriormente, e numa segunda fase, ocorre o fenómeno de nucleação, que consiste na migração de partículas ao longo da superfície do substrato, formando ilhas. Finalmente, ocorre o fenómeno de coalescência entre núcleos, conduzindo à formação de estruturas maiores, onde existem canais e buracos com falta de material que, devido ao fenómeno de nucleação e acumulação de novos núcleos, vão sendo preenchidos, até à formação contínua do filme fino [24].

O próprio crescimento do filme fino resulta de interações desenvolvidas entre o material depositado e o substrato, e pode ser alcançado por três modos básicos [8, 28], ilustrados na figura 10:

a) por camadas consecutivas (modelo de Frank - van der Merwe) - quando a ligação entre os átomos ou moléculas do filme são mais fracas entre si do que com o substrato;

b) por ilhas tridimensionais (modelo Volmer - Weber) - Este tipo de crescimento ocorre quando os átomos do filme se ligam mais fortemente entre si do que ao substrato;

c) por camadas e ilhas (modelo de Stranski-Krastanov)- após a formação das monocamadas, o seu crescimento torna-se desfavorável e a formação de ilhas torna-se preferencial.[25]

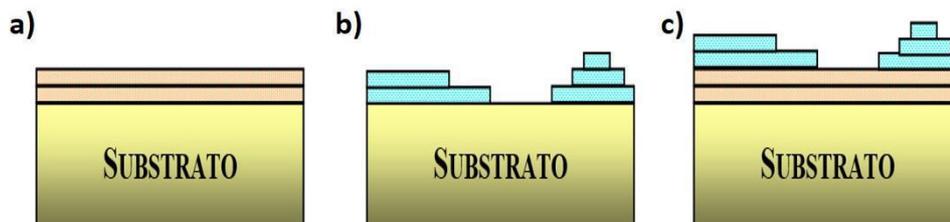


Figura 10 - Esquema dos modos básicos de crescimento de filmes finos: a) Camadas consecutivas; b) Ilhas Tridimensionais; c) Stranski-Krastanov [25]

Dependendo do tipo de material a depositar, o modo de crescimento do filme fino é categorizado por três modos como já foi referido anteriormente. Assim, o crescimento do tipo Frank – van der Merwe ou camada a camada, usualmente denominado por crescimento 2D, caracteriza-se por um crescimento típico de materiais semicondutores. A deposição de materiais metálicos sobre materiais isolantes favorece o crescimento do tipo Volmer-Weber ou por ilhas [26], também denominado por crescimento 3D. O modo de crescimento designado por Stranski-Krastanov ocorre para filmes metálicos depositados sobre substratos metálicos [25].

2.1.2 Condições Experimentais

O sistema de pulverização catódica por magnetron utilizado para a produção dos três sistemas de filmes finos, está localizado no Departamento de Física da Universidade do Minho, Pólo de Azurém (Figura 11.a). O sistema é constituído basicamente por um equipamento de vácuo (bombas rotativa e turbo molecular), uma câmara de deposição, onde se situam o magnetron/alvo ($200 \times 100 \times 6 \text{ mm}^3$) disposto verticalmente; no interior da câmara (Figura 11.b.), situa-se o porta-substratos acerca de 70mm do alvo, medidores de pressão, controladores de fluxo de gases, fontes de alimentação, um sistema de arrefecimento e um sistema de motorização (Figura 11.c).

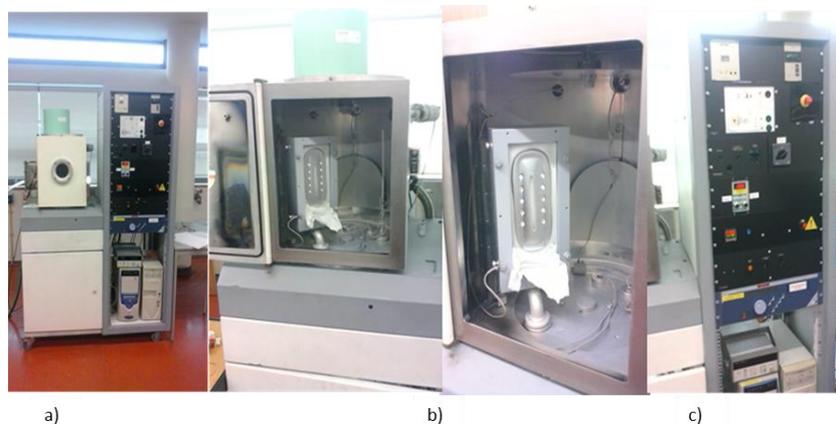


Figura 11 - a) Sistema de pulverização catódica por magnetron; b) Câmara de deposição, magnetron/alvo; c) Sistema de motorização

Tendo em conta as caracterizações a realizar nos filmes finos produzidos é necessário escolher o tipo de substrato a utilizar. A escolha para além de ser dependente dos tipos de caracterização a realizar no revestimento, permite ainda compreender a relação do filme com os diferentes tipos de substratos. Assim sendo, os filmes finos foram depositados em silício com orientação (100) para caracterizações estruturais, morfológicas e a nível de composição química; em vidro (ISO 8037) e em quartzo para caracterizações óticas.

Para a concretização dos objetivos deste trabalho foram depositados filmes finos contendo simultaneamente ouro (Au) e prata (Ag) dispersos numa matriz de dióxido de titânio (TiO_2) - Au/Ag: TiO_2 , bem como os respetivos sistemas de referência, Au: TiO_2 e Ag: TiO_2 , para comparação.

Os filmes finos foram depositados recorrendo à pulverização catódica reativa por magnetrão e recorrendo ao sistema anteriormente descrito. Para a deposição dos filmes finos foi utilizado um alvo de titânio ($200 \times 100 \times 6 \text{ mm}^3$) com 99.8 % de pureza contendo pequenos discos de aproximadamente 4.5 mm de diâmetro, colocados na zona de erosão do alvo de Ti. Em cada deposição, o número de discos, quer de Ag quer de Au, foi aumentando (de 1 até 3) de forma a aumentar o fluxo de átomos de Ag e de Au em direção ao substrato. O propósito deste método é o de obter filmes finos de diferentes concentrações de Ag e de Au numa matriz de TiO_2 . A fonte de alimentação DC utilizada foi ajustada para operar no modo de regulação de corrente, utilizando uma densidade de corrente constante de 100 A.m² no alvo de Ti, com os discos de Ag e de Au incorporados.

Os filmes foram produzidos usando uma atmosfera gasosa de árgon (Ar) (pressão parcial de $4.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$) e de oxigénio (O_2) (pressão parcial de $5.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$). A pressão de trabalho, cerca de $4.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ foi constante durante a deposição dos filmes finos. A pressão parcial do oxigénio foi escolhida com base em trabalhos anteriores e de acordo com os resultados obtidos da experiência da “curva de histerese” do potencial do alvo em função do fluxo de O_2 , descrita em [27].

Os substratos de silício, vidro e quartzo foram colocados num porta-substratos rotativo (9 r.p.m., GND) aquecido a 100°C. Anteriormente à deposição, os substratos foram sujeitos a um processo de limpeza e ativação (“etching”) resultante da aplicação de uma corrente DC pulsada de 0.5 A (Ton= 1536 ns and f = 200 kHz) durante 1200 s, numa atmosfera de árgon com uma pressão parcial de $4.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ (Tabela 1).

Após a deposição dos filmes finos foi realizado um tratamento térmico de forma a adequar as características morfológicas e estruturais das nano-estruturas plasmónicas. As temperaturas de tratamento térmico utilizadas estabeleceram-se nos 227°C até aos 727°C (500-1000 K) com um

aquecimento de 5°C/min e um patamar isotérmico de 1 h e um arrefecimento ao ar até a temperatura ambiente.

As condições descritas em cima são igualmente utilizadas para produção dos três sistemas Au:TiO₂, Ag:TiO₂ e Au/Ag:TiO₂ e encontram-se detalhadas na Tabela 1.

Parâmetros	Valores
<i>Pressão de base</i>	4.5×10 ¹ Pa
<i>Pressão parcial de árgon</i>	4.0×10 ¹ Pa
<i>Pressão parcial de oxigénio</i>	5.6×10 ² Pa
<i>Corrente contínua (DC) aplicada ao alvo</i>	2 A
<i>Polarização dos substratos</i>	GND (Ligação à Terra)
<i>Rotação do porta-substratos</i>	9 rpm
<i>Distância do alvo ao porta-substratos</i>	70 mm
<i>Temperatura da resistência de aquecimento</i>	100° C
<i>Número de discos utilizados no sistema Ag:TiO₂</i>	1,2,3
<i>Número de discos utilizados no sistema Au:TiO₂</i>	1,2,3
<i>Número de discos utilizados no sistema Au/Ag:TiO₂</i>	0.5+0.5;1+1; 1.5+1.5

Tabela 1 – Parâmetros de Deposição

2.2 Apresentação e Discussão de Resultados

2.2.1 Evolução do Potencial do Alvo em função da área exposta de metal nobre

De forma a realizar o estudo da cinética de deposição, alguns dos principais parâmetros de deposição, como a evolução do potencial do alvo e a taxa de deposição (crescimento), foram primeiramente caracterizados. O gráfico da Figura 12 representa a evolução do valor médio do potencial do cátodo (em valor absoluto) aplicado ao alvo de Ti/Au em função da área de discos de Au colocados na zona de erosão preferencial (o número de discos variou desde 1 até 3). O valor do potencial do alvo (ou cátodo) foi medido ao longo do tempo em que decorreu a deposição e resulta da aplicação de um valor de corrente contínua (DC) fixada em 2 A.

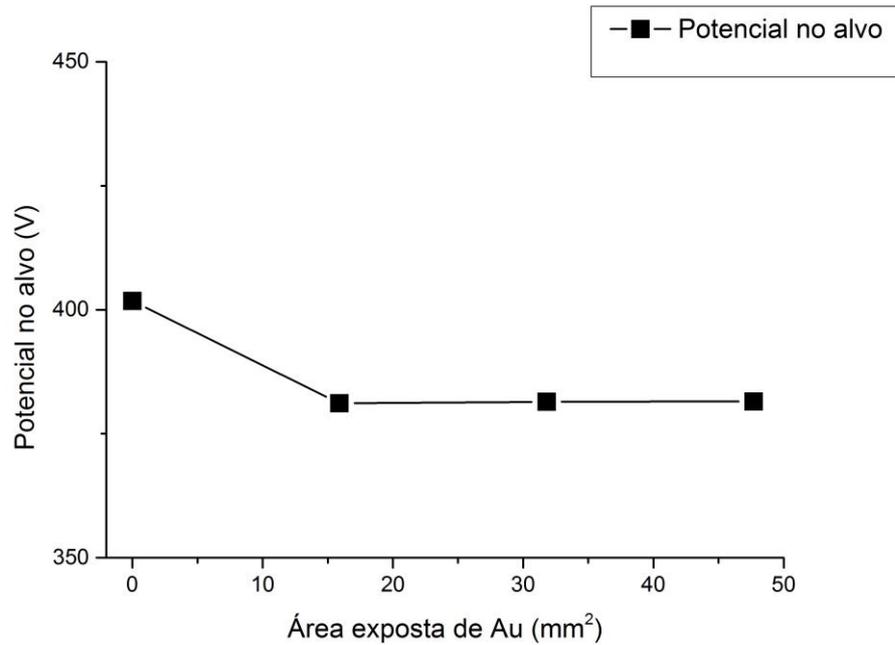


Figura 12 - Gráfico representativo da variação de potencial em função da área exposta de ouro (Au)

Verificou-se que, de uma forma geral, o valor do potencial do alvo se manteve constante, em cerca de 380 V, independentemente da área exposta de Au. Comparando o valor do potencial de 402 V do alvo “puro” de Ti (respeitante à amostra de TiO₂) com o valor obtido para o potencial relativo ao alvo com pedaços de ouro (380 V), é possível referir que aquele valor é ligeiramente superior ao do alvo de Ti/Au, possivelmente devido ao desgaste e alguma contaminação do alvo de Ti, resultante da utilização do mesmo, noutras deposições. Assim, de forma a explicar a Figura 12, é necessário ter em conta que o fluxo de oxigénio utilizado na deposição do sistema de Au:TiO₂ é suficiente para manter o alvo envenenado com uma camada superficial de óxido, explicada pela curva de histerese verificada em estudos anteriormente realizados [28], permitindo afirmar que a fração de Au, colocada na superfície do alvo, não é suficiente para alterar significativamente a condição do alvo. Aliás, e tendo em conta a área total do alvo, a fração máxima de Au usada é menos de 1% da área superficial total do alvo, explicando assim, o facto do valor do potencial ser constante à medida que área exposta aumenta.

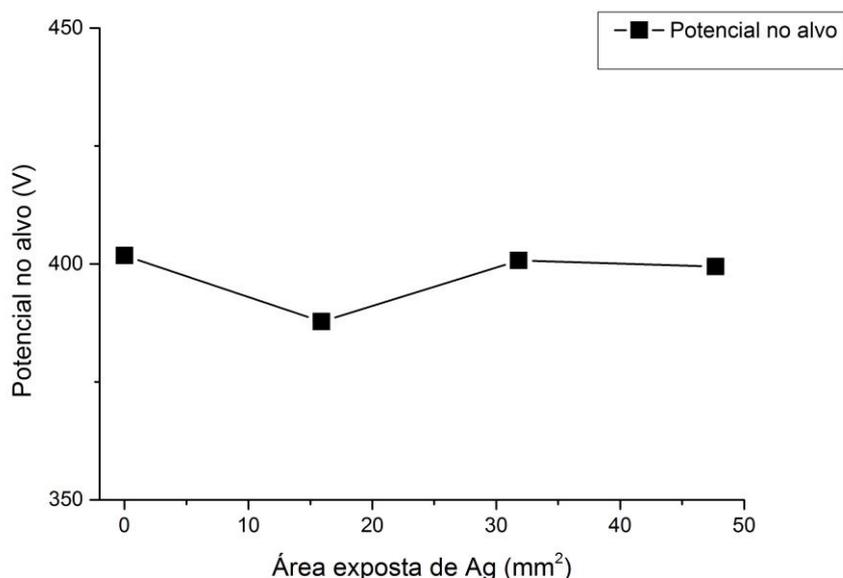


Figura 13 - Gráfico representativo da variação de potencial em função da área exposta de prata (Ag).

É possível observar na Figura 13 a variação de potencial no alvo em função da área exposta de Ag. Da análise da mesma, verifica-se que o potencial, à medida que a área de discos de Ag (desde 1 até 3) aumenta para valores de área de 15.9 a 47.7 mm², aumenta ligeiramente em relação a 1 pedaço, ao contrário do caso do ouro, verificando-se posteriormente que se mantém constante e com valor aproximado de 390 V para o alvo de Ti/Ag. Comparando com o valor do potencial para o alvo de Ti (respetivo a amostra de TiO₂), 402 V, verifica-se que o valor do potencial é ligeiramente superior ao devido ao facto do alvo poder estar desgastado e contaminado por causa de deposições anteriores.

À semelhança do sistema Au:TiO₂ também a quantidade de oxigénio utilizada na câmara assegura o envenenamento do alvo de Ti/Ag com uma camada superficial de óxido, como foi possível observar por outros autores [27]. Também no sistema Ag:TiO₂ pode afirmar-se que a quantidade de Ag colocada na superfície do alvo não foi suficiente para alterar significativamente as condições da descarga, devido à baixa fração de prata usada para produzir os filmes (menos de 1% da área total do alvo de Ti), mantendo constante o valor do potencial para o alvo de Ti/Ag.

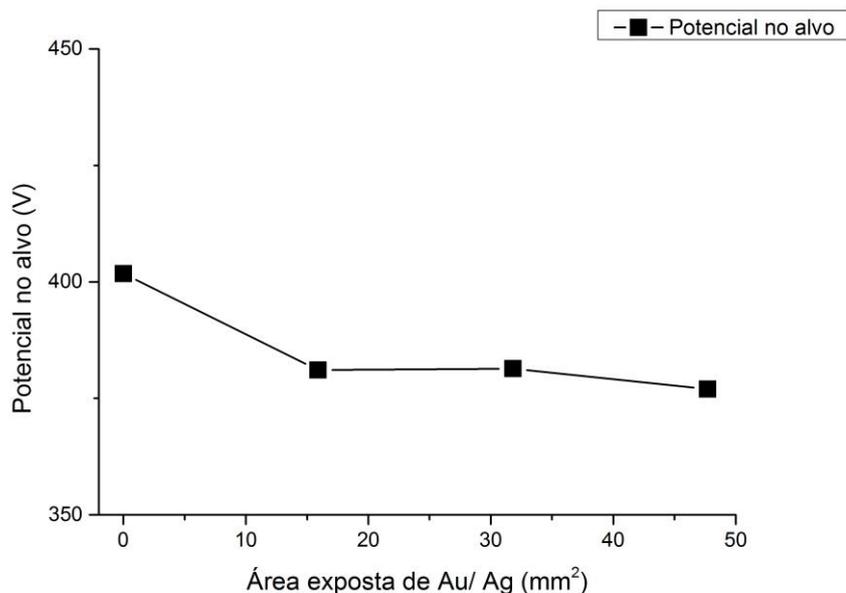


Figura 14 - Gráfico representativo da variação de potencial em função da área exposta de ouro e prata (Au e Ag).

A Figura 14 representa a variação do potencial do alvo em função da área exposta de discos Au e de Ag, onde neste sistema Au/Ag:TiO₂ se fez variar o número de discos desde 0.5+0.5 de Au e Ag até 1.5+1.5, perfazendo assim o mesmo número de discos utilizado nos sistemas anteriores (1 até 3). Numa primeira análise ao gráfico é possível observar que no sistema Au/Ag:TiO₂ o potencial, à semelhança dos sistemas de ouro e de prata anteriormente referidos, também é praticamente constante (cerca de 380 V) à medida que a área aumenta (desde 15.9 a 47.7 mm²). Neste sistema, tal como ocorreu para os outros dois sistemas (Au e Ag), é possível referir que também neste caso a quantidade de oxigénio utilizada nas deposições assegura o envenenamento do alvo de Ti/Au:Ag.

Ainda se pode afirmar que à semelhança dos dois sistemas (Au e Ag) a quantidade de ouro e de prata colocada na superfície do alvo, não foi suficiente para alterar as características de descarga como o potencial, pois, também neste sistema a fração de Au e Ag utilizada foi inferior a 1% da área total do alvo, explicando assim o facto de se observar um valor constante para o potencial no alvo.

2.2.2 Taxa de deposição dos filmes depositados

No que diz respeito a uma outra característica da deposição, a taxa de deposição (ou taxa de crescimento dos filmes), serão apresentados os resultados da taxa de deposição em função da área de discos de Au e/ou Ag para os três sistemas depositados.

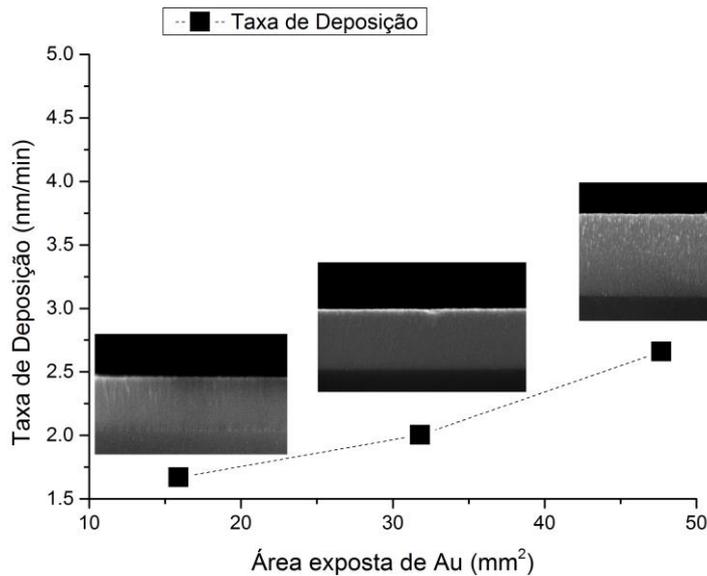


Figura 15 - Gráfico representativo da taxa de deposição em função da área exposta de ouro (Au).

Relativamente ao gráfico representativo da taxa de deposição dos filmes de Au:TiO₂ em função da área exposta de Au encontra-se representado na Figura 15, bem como as imagens resultantes da análise por SEM das amostras, de forma a observar de que forma a variação da taxa de deposição se correlaciona com a morfologia dos filmes finos depositados.

Tendo em conta o que foi referido anteriormente nos resultados relativos ao potencial no alvo, é possível assumir que a quantidade de átomos de Ti que chegam ao substrato é quase o mesmo e que o número de átomos pulverizados a partir do alvo composto de Au aumenta significativamente à medida que a área aumenta, consequentemente aumentando a taxa de deposição (desde os 1.6 nm/min até aos 2.7 nm/min aproximadamente). O aumento gradual da taxa de deposição deve-se ao facto da taxa de erosão do ouro (1553 Å/min) ser superior ao do titânio (336 Å/min). Relativamente à influência da taxa de deposição na morfologia do sistema Au:TiO₂ é possível referir, da observação das imagens inseridas no gráfico da figura 15, uma microestrutura densa sem qualquer característica especial presente nas micrografias à medida que taxa de deposição aumenta. Tal comportamento morfológico apresentado pelas amostras é expectável pois, o mesmo tipo de crescimento já foi observado noutros resultados relativos a presença de ouro na matriz de dióxido de titânio [31].

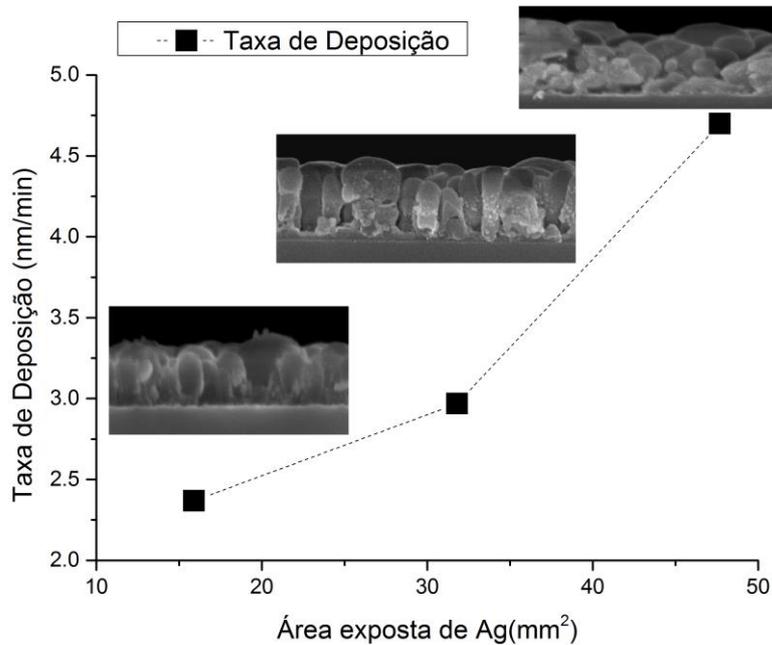


Figura 16 - Gráfico representativo da taxa de deposição em função da área exposta de prata (Ag).

A taxa de deposição em função da área exposta de prata, relativa ao sistema de filmes de Ag:TiO₂ encontra-se representada na figura 16. É possível referir que à semelhança do sistema Au:TiO₂ também a taxa de deposição do sistema Ag:TiO₂ aumenta em função da área exposta de Ag (desde 2.3 nm/min até 4.8 nm/min aproximadamente), apesar da área de Ag exposta (15.9 até 47.7 mm²) ao plasma ser tipicamente baixa, como já foi referido anteriormente. O aumento da taxa de deposição pode ser explicado de duas formas. Por um lado, o aumento da taxa de deposição está relacionado com a taxa de erosão da prata (1833 Å/min) que à semelhança do ouro também a taxa de erosão da prata é superior à do titânio (336 Å/min, respetivamente) [29,30]. Por outro lado, e uma vez que o cálculo da taxa de deposição foi realizado tendo por base a espessura do filme e não a quantidade real de material depositado, a hipótese de diferenças de densidade, causada pelas diferentes microestruturas desenvolvidas durante o crescimento do filme, tem de ser tida em conta. Estas diferenças de densidade podem ser observadas nas imagens SEM inseridas no gráfico da Figura 16, onde é possível observar que o crescimento do filme muda, abruptamente, de um crescimento do tipo colunar, correspondendo a taxas de deposição mais baixas, para uma microestrutura porosa e granular à medida que área de Ag aumenta.

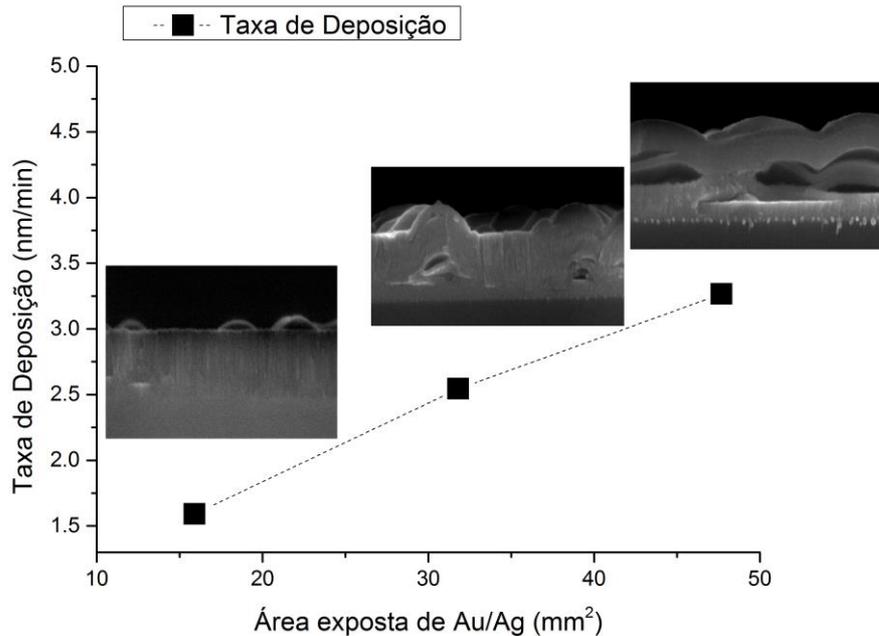


Figura 17 - Gráfico representativo da taxa de deposição em função da área exposta de ouro e de prata (Au/Ag).

O gráfico da taxa de deposição em função da área exposta de ouro e de prata (variando o número de discos Au+Ag- 0.5+0.5 até 1.5+1.5, como já foi referido anteriormente), relativo ao sistema Au/Ag:TiO₂ encontra-se representado na Figura 17. Da análise do gráfico é possível observar que a medida que a área exposta de metal nobre aumenta (15.9 até 47.7 mm²), também se verifica um crescimento gradual da taxa de deposição à semelhança do que se verifica nos outros sistemas já analisados. Assim neste sistema de Au/Ag:TiO₂ também o aumento da taxa de deposição pode ser explicado pelo facto da taxa de erosão do ouro e da prata serem superiores à do titânio, representando um aumento na quantidade de material que é ejetado do alvo, conduzindo assim, a um aumento da taxa de deposição à medida que a área exposta aumenta.

Ainda neste sistema tem-se também em consideração a hipótese de diferentes densidades causadas pelas microestruturas desenvolvidas ao longo do crescimento do filme, sendo que neste caso, verifica-se numa primeira fase e para valores de baixa quantidade de Au e de Ag, correspondente a uma área de 15.9 mm², que a morfologia predominante é característica do sistema de Au, apresentando uma morfologia densa e compacta. À medida que área de metal nobre aumenta verifica-se, numa fase intermédia, que a morfologia é alterada para um crescimento do tipo colunar verificado no sistema de Ag. Numa fase final verifica-se uma microestrutura granular e porosa verificada também no sistema Ag:TiO₂ podendo indicar uma predominância da prata em relação ao ouro, que pode ser explicada pelo facto da taxa de erosão da prata (1833 Å/min) ser superior à do ouro (1553 Å/min).

Comparando os três sistemas é possível referir que a taxa de erosão dos metais nobres (Au e Ag) teve a sua influência nas taxas de deposição obtidas para os três sistemas. A influência da taxa de erosão da prata e do ouro além de se verificar na taxa de deposição também se verifica nas microestruturas representadas nos gráficos. Assim sendo e estabelecendo uma comparação com os três sistemas em relação as microestruturas é possível referir que as maiores alterações se verificam para o sistema de prata. A influência da prata também se fez notar no sistema Au/Ag devido possivelmente a uma ligeira superioridade da taxa de erosão da prata em relação à do ouro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - J. L. Vossen, *Material Science of Thin films*, 3 (1991) 95-143.
- [2] - W. R. Grove, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A142*, 87 (1852).
- [3] - M. Faraday, *Phil. Wans.* 147, 145 (1857).
- [4] - P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, 1 (2010) p. 1-5.
- [5] - J. E. Mahan, *Physical Vapor Deposition VII.1* (2000) p. 204-205.
- [6] - W. Kern, K. K. Schuegraf, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, 2 (2002) p. 11-12.
- [7] - D. Machado, "Otimização de filmes finos nanocompósitos de TiNAgx para aplicação em bioelétrodos", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães (2013), p (11-17).
- [8] - W. Kern, K. K. Schuegraf, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, 2 (2002) p. 12-13.
- [9] - J. Borges, "Otimização do processo de deposição de oxinitretos metálicos por pulverização reativa magnetron", Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Guimarães (2013), p. (19).
- [10] - P. Kelly, R. Arnell, *Vacuum*, 56 (3) (2000) 159 – 172.
- [11] - M. C. Carvalho, *Redes de bragg em fibras ópticas poliméricas (FOP)*, Tese de Doutoramento, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (2010) p. 64-66.
- [12] - L. T. Cunha, P. Pedrosa, C. J. Tavares, E. Alves, F. Vaz, C. Fonseca, *Electrochimica Acta*, 55 (1) (2009) 59 – 67.
- [13] - B. Wang, W. Eberhardt, H. Kück, *Vacuum*, 81 (3) (2006) 325 – 328.
- [14] - M. C. Carvalho, *Redes de bragg em fibras ópticas poliméricas (FOP)*, Tese de Doutoramento, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (2010) p. 59-60.
- [15] - K. Lal, A. K. Meikap, S. K. Chattopadhyay, S. K. Chatterjee, M. Ghosh, K. Baba, R. Hatada, *Physica B: Condensed Matter*, 307 (1 – 4) (2001) 150 – 157.
- [16] - C. Lopes, "Preparação e caracterização de filmes finos de Ti-Si-C sintetizados a baixas temperaturas", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, (2009) p. 21.
- [17] - D. J. Gennardo, "Design, construction, and optimization of a magnetron sputtering system for uranium deposition," University of Illinois, 2010.
- [18] C. Fernandes, *Desenvolvimento De Filmes Finos De TiCxOy*, Universidade do Minho, 2011.
- [19] - P. Pedrosa, Tese de Mestrado, "Ativação de substratos poliméricos para posterior revestimento", Universidade do Minho, Guimarães, 2008.

- [20] - W. Kern, K. K. Schuegraf, Handbook of thin-film deposition processes and techniques, 2 (2002) 14-17.
- [21] - M. C. Carvalho, Redes de bragg em fibras ópticas poliméricas (FOP), Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (2010) p. 64-66.
- [22] - J. E. Mahan, Physical Vapor Deposition VII.1 (2000) 199.
- [23] - P. M. Carvalho, Tese de Doutorado em Ciencia dos Materiais; Universidade do Minho (2008) p.12-14.
- [24] - A.A.C.R. Carvalho, Utilização da tecnica de pulverização catódica de radiofrequência para a produção de revestimentos de politetrafluoretileno. Aplicação à proteção de superfícies espectralmente seletivas, Tese de Doutorado, (1986) p. 1-25.
- [25] - C. Gonçalves, “ Estudo das propriedades físicas de filmes finos, aplicados a sensores de pressão em próteses ortopédicas”, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães (2013), p. (10).
- [26] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Thin Solid Films 515 (2006) 1229.
- [27] - 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.
- [28] - D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse, Magnetron sputter deposition: linking discharge voltage with target properties, Thin Solid Films 517 (2009) 2825
- [29] - 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.
- [30] - V.S. Smentkowski, Trends in sputtering, Progress in Surface Science, 64 (2000) 1-58.
- [31] - W. C. Röntgen, The Lancet, 149 (3832) (1897) 391.
- [32] - D.Depla, G.Buyle, J.Haemers, R.De Gryse, Discharge voltage measurements during magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 4329 – 4338.
- [33] - I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, Surface and Coatings Technology, 127 (2000) 203 – 218.

3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

3.1 Introdução

Após finalizada a produção dos filmes finos, é imprescindível proceder à caracterização dos mesmos. Assim sendo, todas as propriedades/características dos materiais produzidos variam de acordo com fatores essenciais que se relacionam tendo em conta a conjugação de todos os parâmetros utilizados durante o processo de produção das amostras (potencial do alvo, taxa de deposição, etc.). A composição química dos filmes finos produzidos representa-se como um fator que assume elevada relevância, sendo determinante para as propriedades dos materiais. Assim como outros fatores tais como os parâmetros de deposição juntamente com a morfologia e microestrutura dos filmes finos produzidos (tipo de crescimento, estrutura cristalina, orientação dos grãos, etc.) influenciam as propriedades dos materiais (ópticas, cor, etc) (Figura 18).



Figura 18 - Relação entre os parâmetros de deposição, composição química, morfologia e estrutura e propriedades dos filmes finos.

3.2 Técnicas usadas na caracterização dos filmes finos

3.2.1 Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford para determinação da Composição Química

A produção de filmes finos por pulverização catódica em magnetron permite obter filmes com diferentes composições químicas, resultantes da utilização de alvos de diferentes materiais e da

introdução de gases reativos. Assim, a composição química de um filme fino e o seu estudo revela-se fundamental na compreensão das variações microestruturais e de cristalinidade [1].

Para o estudo da composição química dos filmes finos dos três sistemas produzidos (Au:TiO₂; Ag:TiO₂ e Au/Ag:TiO₂) existem variadas técnicas que se diferenciam entre si [2]. Das técnicas existentes, a utilizada para este estudo foi a Espetroscopia de Retrodispersão de Rutherford (RBS - Rutherford backscattering) que será, possivelmente, a técnica que fornece mais informação relativamente à composição tanto em termos quantitativos como em termos qualitativos, uma vez que permite a análise da composição ao longo da espessura do revestimento, formando um perfil de composição química em profundidade [2].

A Espetrofotometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS) [3] consiste no bombardeamento de uma amostra com iões ⁴He⁺ ou núcleos de He, que colidem com núcleos e eletrões dos átomos que constituem a amostra em estudo, perdendo energia. Ocorrem dois tipos de colisões resultantes deste fenómeno. A colisão elástica que ocorre entre os núcleos, correspondente a uma maior perda de energia e conseqüente retrodispersão do átomo de He e as colisões inelásticas correspondentes a uma maior fração de colisões, resultantes das colisões que ocorrem entre núcleos e eletrões e caracterizadas por uma menor perda de energia. A identificação dos elementos com o qual os iões ⁴He⁺ ou os núcleos de He colidiram resulta da diferença energética com que os núcleos de He que incidem na amostra possuem após as colisões com a amostra a analisar, permitindo identificar quais os elementos, assim como o local da colisão na amostra [2].

A técnica RBS permite a deteção de um largo número de elementos químicos e a sua sensibilidade aumenta com o número atómico. Mas na maioria dos casos, o material é composto por mais que um elemento químico, e a proximidade nas massas atómicas, dificulta a determinação das suas concentrações com uma boa resolução mássica [4].

É considerada uma técnica não destrutiva, pois apesar de ocorrer bombardeamento da superfície, os prótons ¹H⁺ e os iões ⁴He⁺ não têm energia suficiente para ejetar material do alvo [4].

A técnica de RBS baseia-se em três princípios básicos: i) o fator cinemático de retrodispersão (k) que compara a energia do feixe incidente antes e após colisão, sendo função das massas do ião (M_i), dos átomos do material (M_a) e do ângulo de retrodispersão (θ) e permite a identificação dos elementos químicos que constituem a amostra em análise (Figura 19). A colisão entre o ião e os átomos do material é insensível ao tipo de ligação química que os últimos estabelecem bem como à sua configuração eletrónica, dependendo apenas das massas e energias envolvidas. [4]

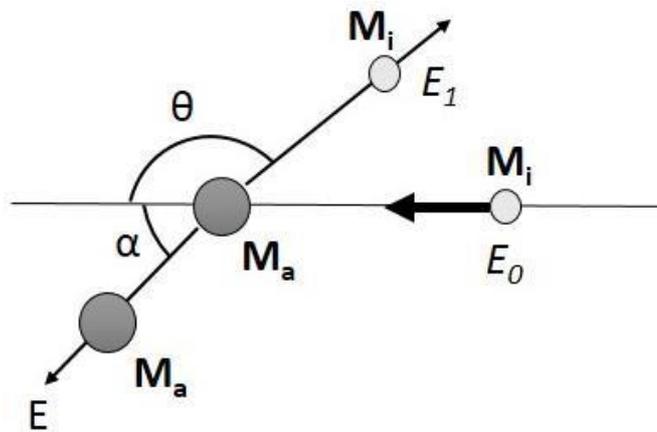


Figura 19 - Esquema do processo de retrodispersão de um projétil de massa, M_i com energia, E_0 , após colisão elástica com uma partícula do material de massa, M_a , inicialmente em repouso. [4]

ii) a seção eficaz de dispersão, que permite determinar o número de partículas existentes por unidade de área na amostra, a partir do número de partículas retro dispersas que chegam ao detetor, permitindo uma análise química quantitativa; e iii) a seção eficaz de paragem, que estabelece uma ligação entre as perdas de energia por colisões inelásticas e a profundidade de cada elemento, permitindo deduzir a distribuição dos elementos em profundidade [4].

Em suma, obtém-se uma análise completa em termos qualitativos e quantitativos da composição química da amostra em estudo em relação a outras técnicas acima referidas, tornando-a na técnica mais usual na análise da composição de filmes finos. A análise da composição química das amostras resultantes dos três sistemas produzidos foi realizada no ITN (Instituto Tecnológico e Nuclear), em Sacavém. O sistema utilizado é constituído por um acelerador de partículas com um gerador Van de Graaf e uma Microsonda Nuclear Oxford Microbeams® representado na Figura 20.

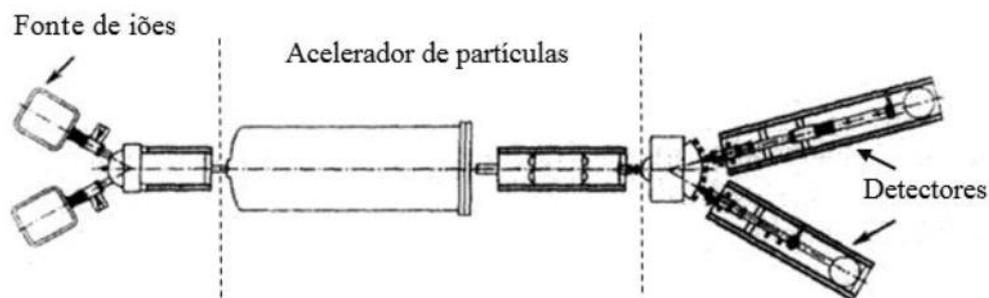
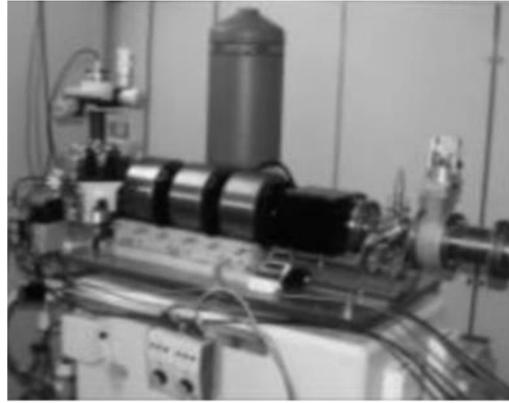


Figura 20 - Gerador Van de Graaf e uma Microsonda Nuclear Oxford Microbeams® utilizado e a sua representação esquemática [2]

Para a realização da técnica foram utilizadas energias de 2.3 MeV para os prótons e 2 MeV para ^4He . Recorreu-se a três detetores: um localizado num ângulo de dispersão de 140° e dois outros detetores localizados simetricamente com um ângulo de 165° entre ambos. As medições foram feitas com um ângulo de incidência de 0° (incidência normal). Com recurso ao software NDF, foram determinados perfis de compostos das amostras produzidas [5].

3.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento para avaliação da Morfologia

O crescimento dos filmes e as diferentes microestruturas apresentadas pelos filmes são normalmente caracterizadas pelo grau de cristalinidade, pelo tamanho e orientação cristalográfica do grão, pelos defeitos existentes na rede, pela texturização, morfologia e composição das fases cristalinas [7,8].

Para melhor entender e relacionar a evolução microestrutural, desenvolvida durante o crescimento dos filmes, com os parâmetros de deposição, recorre-se, usualmente, a modelos de estrutura de zonas [7]. O modelo proposto por J.A.Thornton é de longe o mais referenciado [9,7]. Este modelo representa-se por três zonas diferentes e uma de transição, caracterizando-se assim por quatro tipos de estrutura

resultantes da variação de dois parâmetros, a pressão do gás de trabalho e a razão entre a temperatura de deposição e a temperatura de fusão do material a depositar (T_d/T_f).

Para parâmetros de deposição que envolvam temperaturas do substrato relativamente baixas (inferiores a 200 °C), a mobilidade das espécies que atingem o filme em crescimento é muito reduzida e a sua acomodação será efetuada em regiões muito próximas do ponto de embate, resultando na formação de estruturas em forma de colunas [10]. Com o aumento da temperatura, as espécies que atingem o filme em crescimento adquirem maior mobilidade, resultando em estruturas mais densas, tornando mais difícil de observar a estrutura colunar.

As diferentes microestruturas do modelo de Thornton encontram-se ilustradas na figura 21, onde é possível distinguir a existência quatro zonas (Zona I, T, II e III) [10,11,12].

A zona I caracteriza-se por apresentar revestimentos com uma estrutura do tipo colunar porosa, com vazios entre os grãos. Esta estrutura apresenta pouca ou nenhuma mobilidade dos átomos (que ficam no local de embate), e caracteriza-se também por superfícies de substratos rugosos, por orientações oblíquas do substrato relativamente ao fluxo de átomos pulverizados e por pressões relativamente elevadas do gás de trabalho [4].

A zona de transição T também apresenta uma estrutura do tipo colunar mas de maiores densidades consequente do contínuo bombardeamento do filme por partículas energéticas e sendo associada a baixas pressões de pulverização que permitem maiores mobilidades atômicas.

A zona II e III representam-se por colunas com grãos cristalinos de grandes dimensões, ou processos de recristalização [4].

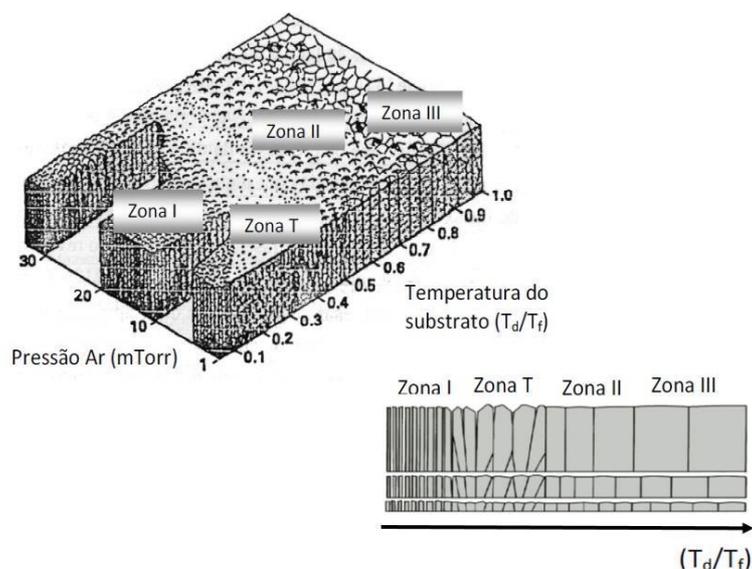


Figura 21 - Diagrama de Thornton representativo da influência da temperatura do substrato e da pressão do gás de trabalho na microestrutura dos revestimentos, preparados por técnicas PVD. (T_d) representa a temperatura de deposição e (T_f) a temperatura de fusão do material que constitui o revestimento. [4]

Para uma melhor compreensão da microestrutura a nível morfológico, surgiu um crescente arsenal de técnicas e equipamentos de leitura ótica como o Microscópio eletrónico de Transmissão (TEM - Transmission electron microscope), o Microscópio de força atómica (AFM - Atomic force microscope) e o Microscópio eletrónico de Varrimento (SEM - Scanning electron microscope). Neste caso, e de modo a analisar as amostras dos três sistemas produzidos quanto à sua morfologia, utilizou-se a técnica de microscopia eletrónica de varrimento.

A microscopia eletrónica de varrimento caracteriza-se por ser uma técnica de análise morfológica que permite a observação quer da superfície de uma determinada amostra como da sua secção transversal caracteriza-se por ser uma técnica destrutiva, devido ao corte transversal efetuado e irreversível nas amostras em estudo. [10]

A informação que se pode obter desta técnica resulta da interação de um feixe de eletrões (de energia entre 2 e 50keV) com o material. Assim sendo é possível obter uma imagem com uma larga gama de ampliações e de elevada resolução e uma análise completa das características da amostra, nomeadamente a topografia e a composição química [13]. Da interação do feixe de eletrões com a superfície da amostra resultam diversas reações, entre as quais representadas na Figura 22: a emissão de eletrões secundários utilizados na obtenção de imagens topográficas e morfológicas, os eletrões retrodifundidos para a obtenção do contraste na imagem resultante das diferentes composições da amostra, os eletrões Auger utilizados para a análise química e finalmente os raios-X utilizados na análise de EDS.

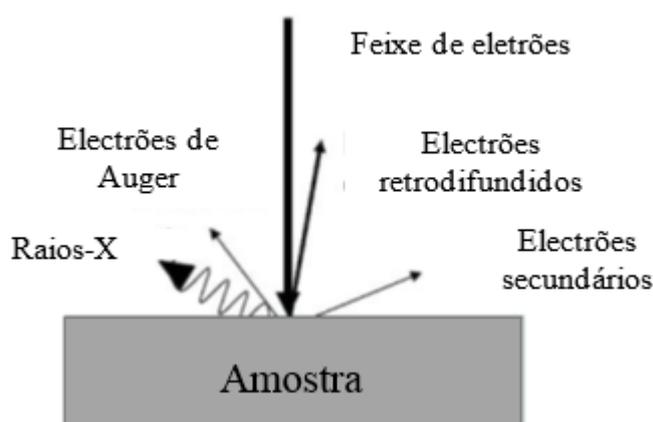


Figura 22 - Reações energéticas referentes à técnica de SEM [12]

O equipamento de SEM é geralmente constituído por três componentes distintos: computadores de controlo (controlo do feixe eletrónico, processamento da imagem, etc.), um sistema de vácuo, um equipamento responsável pela interação feixe/amostra constituído por um canhão de eletrões

encarregado de produzir o feixe a incidir na amostra, lentes condensadoras, bobinas de varrimento, e detetores responsáveis por recolher a informação [12,14], como demonstra a Figura 23.

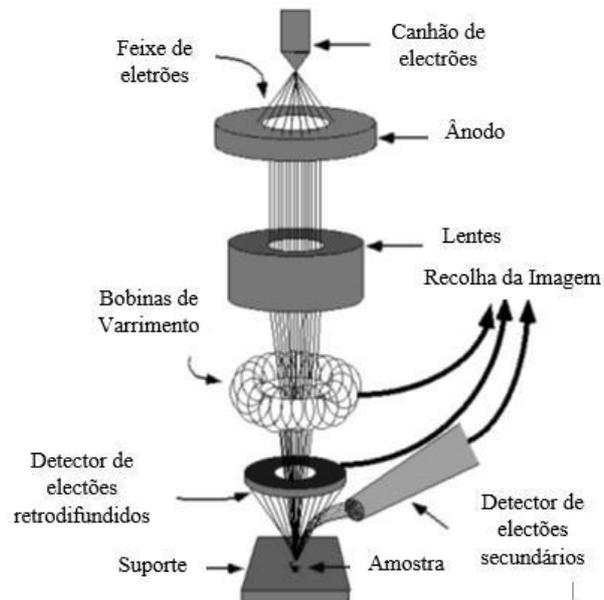


Figura 23 - Representação esquemática da técnica SEM [12]

A análise das amostras dos três sistemas produzidos neste projeto foram efetuadas no SEMAT/UM (Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho) com recurso a um microscópio ótico FEI Nova 200 (FEG/SEM) operando a 15 keV, representados na Figura 24.

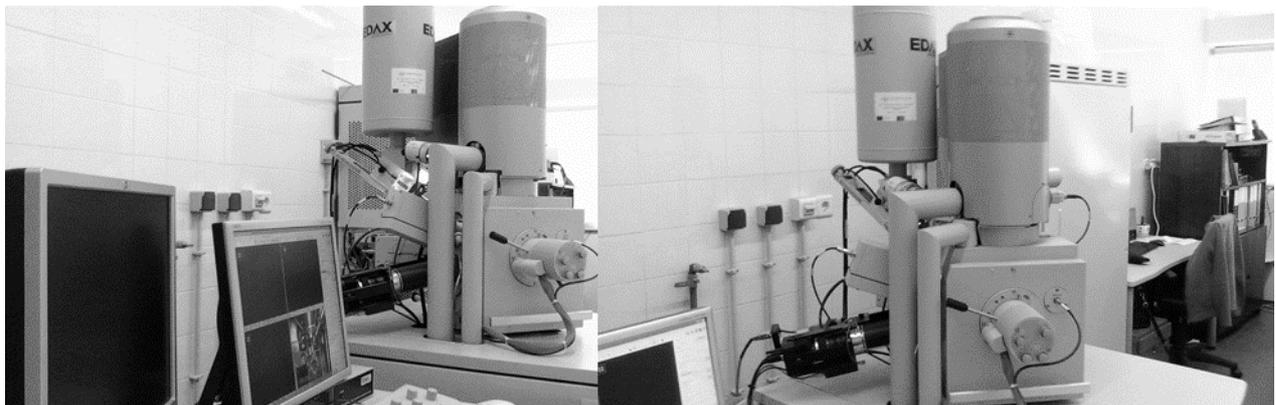


Figura 24 - Microscópio ótico FEI Nova 200 (FEG/SEM) (SEMAT)

3.2.3 Difração de raios-X para estudo da evolução da Estrutura Cristalina em função da temperatura de recozimento

As características dos filmes finos encontram-se relacionadas com a sua estrutura cristalina, que por sua vez está diretamente relacionada com a composição dos mesmos à semelhança da morfologia. A análise da estrutura cristalina permite realizar um estudo nomeadamente no que toca às fases cristalinas, defeitos estruturais, modificações estruturais e tamanho de grão presentes nas amostras em estudo [15]. A técnica geralmente mais utilizada é a difração de raios-X, essencialmente por se caracterizar por uma técnica não-destrutiva e por possibilitar a obtenção de informações da estrutura cristalina em diferentes planos direcionais.

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na ordem dos 0.1 até 10 Å, resultante da colisão de um material metálico com um feixe de elétrons. Foi descoberto pelo físico alemão Roentgen em 1895 [16], que lhe atribuiu o nome raios-X pela envoltória totalmente desconhecida deste tipo de radiação. Uma das vantagens resultantes da utilização desta radiação está relacionada com a sua ordem de grandeza do comprimento de onda e com o seu espaçamento interplanar.

O fenómeno de difração ocorre quando um feixe de raios-X incide num cristal pelos vários planos atômicos, segundo direções preferenciais de interferência construtiva (estruturas cristalinas), resultando em picos de difração ou em todas as direções (estruturas amorfas) [17]. A radiação mais utilizada nesta técnica é denominada normalmente por Cu-K α , com energias na ordem dos 8 keV e com um comprimento de onda de 1.54 Å [15]. As condições para ocorrer o fenómeno de difração de raios-X, estão relacionadas à diferença entre a distância percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. (Figura 25)

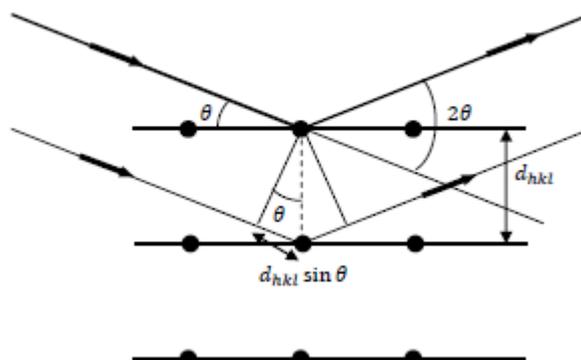


Figura 25 - Representação esquemática da interação energética com os planos atômicos [15].

Esta relação é expressa pela lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda da radiação (λ) incidente, o ângulo entre o feixe incidente e o plano que origina a difração (θ) e a distância entre os planos cristalinos (d_{hkl}) através da Equação 1:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

O difractograma que se obtém após a realização do ensaio relaciona a intensidade dos picos que dizem respeito às estruturas de elementos presentes na amostra com o ângulo de incidência da radiação. Caso se obtenham estruturas cúbicas de faces centradas, como é o caso do ouro e da prata, é possível calcular o seu parâmetro de rede (a) através da relação dos índices de Miller (hkl) com a distância interplanar a partir da equação 2: [12,10]

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

Para a identificação dos elementos e fases presentes nas amostras, é necessário relacionar as orientações dos picos de difração e a sua respetiva posição angular observada nos difractogramas, com uma base de dados cristalográficas tais como a ICDD (International Centre for Diffraction Data). Normalmente o equipamento utilizado num ensaio de difração de raios-X é constituído por uma fonte de raios-X, filtros, colimador e um detetor de raios-X.

A análise estrutural in-situ das séries de amostras produzidas em função da temperatura de recozimento foi realizada em Lyon, com recurso ao difractómetro Bruker D8 Advance, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ com configuração Bragg-Brentano (modo simétrico, isto é, o que varia é o ângulo de incidência em relação ao plano da amostra (θ) e coloca-se o detetor na direção da difração (2θ). Os padrões de DRX foram extraídos e providos com uma função de Voigt para determinar as características estruturais dos filmes, tais como a posição do pico (2θ) e a largura total à meia altura (FWHM).

3.3 Apresentação e Discussão de Resultados

3.3.1 Composição química dos filmes depositados

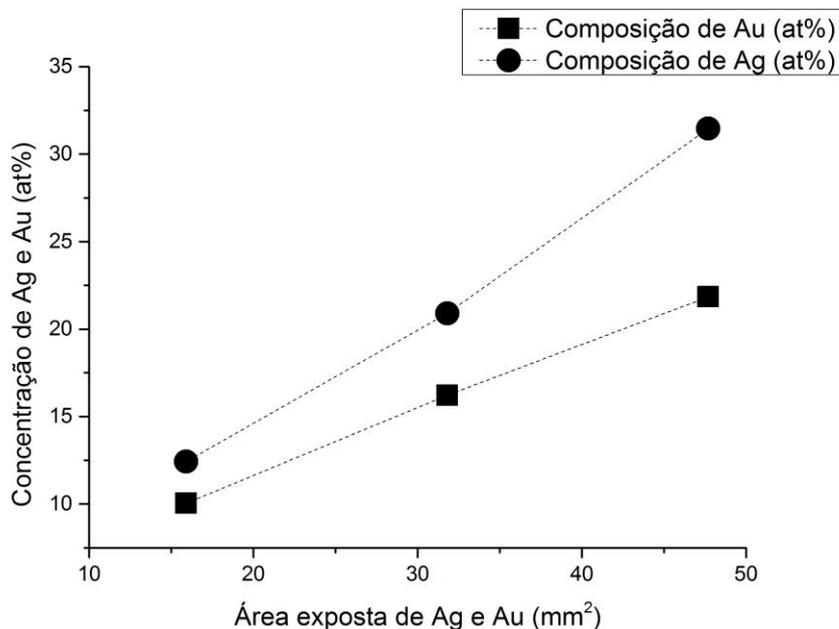


Figura 26 - Gráfico representativo da concentração de Au e de Ag em percentagem atômica (at.%) em função da área exposta de Au e Ag.

É possível observar um gráfico da concentração atômica (at.%) de ouro e de prata para os sistemas de Au:TiO₂ e de Ag:TiO₂ em função da área de discos (desde 1 até 3) de Au e Ag colocadas nos alvos (Ti-Au e Ti-Ag, respetivamente) na Figura 26.

Da análise da Figura 26, é possível referir logo à partida que o aumento da área exposta de ouro resulta num aumento quase linear da concentração de Au no filme, sendo este aumento já expectável tendo por base estudos anteriores [18]. A concentração de Au varia desde 10.1 at.%, 16.2 at.% até um valor máximo de 21.8 at.% com o aumento da área exposta (desde 15.9 até 47.7 mm²).

Relativamente ao sistema Ag:TiO₂, é possível referir que a concentração dos filmes finos obtidos aumenta quase linearmente à medida que a área exposta de Ag vai aumentando (desde 15.9 até 47.7 mm²). Este aumento é expectável pois, como já foi referido anteriormente nos resultados da taxa de deposição, a concentração de Ag nos filmes finos encontra-se relacionada com o número de discos colocados no alvo de Ti e com a taxa de erosão da prata. A concentração de Ag aumenta assim desde valores de 12.4 at.%, 20.9 at.% até um máximo de 31.4 at.% com o aumento da área exposta de Ag.

A análise de concentração elemental das amostras revelou também que o rácio atômico C_O/C_{Ti} obtido é muito próximo de 2 em todas as amostras, sugerindo a formação de dióxido de titânio quase

estequiométrico. Comparando as composições obtidas para ambos os sistemas verifica-se que para o sistema de Ag as composições obtidas são ligeiramente superiores às composições obtidas para o sistema de Au. Este facto pode ser explicado pelos valores da taxa de erosão ($1833 \text{ \AA}/\text{min}$) ser ligeiramente superior em relação ao ouro ($1553 \text{ \AA}/\text{min}$).

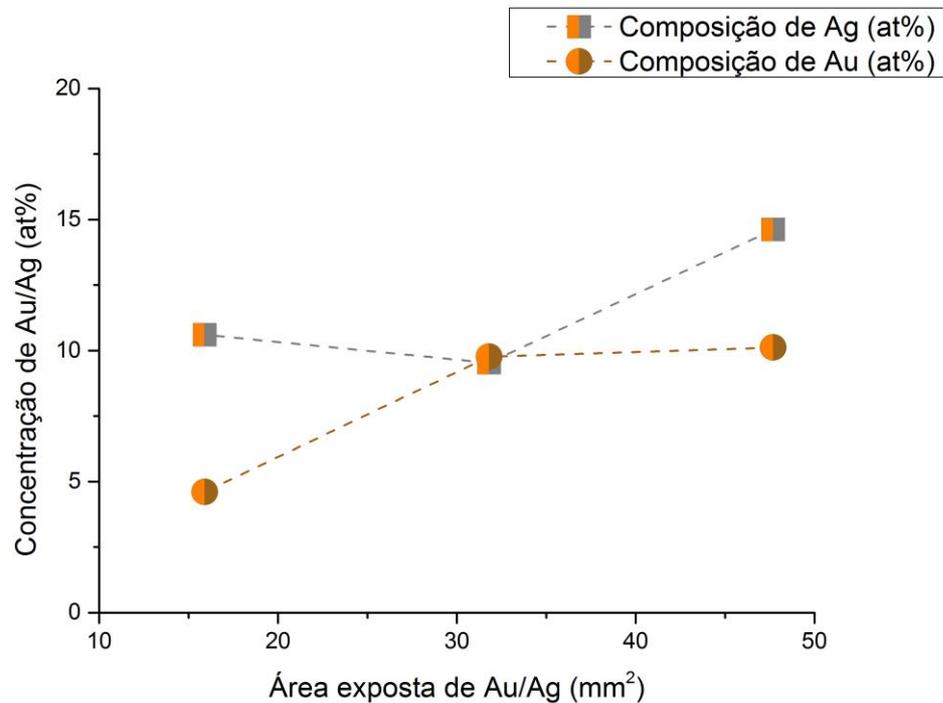


Figura 27 - Gráfico representativo da concentração de Au e Ag em percentagem atómica (at.%) em função da área exposta de Au/Ag.

Relativamente aos resultados da composição química para o sistema Au/Ag:TiO₂ estes encontram-se representados na Figura 27, onde se verifica o gráfico referente à concentração de Au e de Ag em função da área exposta dos mesmos (variando o número de discos – 0.5+0.5 até 1.5+1.5). Analisando o gráfico é possível referir que à semelhança dos sistemas de Au e de Ag, a concentração de Au e Ag neste sistema também aumenta de uma maneira quase linear com o aumento da área exposta de ouro e de prata (15.9 até 47.7 mm²). Neste sistema verifica-se um aumento mais notório no que diz respeito à composição de Ag à medida que o número de discos vai aumentando 0.5+0.5 até 1.5+1.5, este facto pode ser explicado pela diferença no que diz respeito à taxa de erosão de ambos os metais nobres onde se verifica um valor ligeiramente superior da prata em relação ao ouro. Relativamente à concentração de Au neste sistema verifica-se um comportamento semelhante ao sistema Au:TiO₂ à medida que o número de discos vai aumentando. Os valores da concentração de Ag variaram entre os 10.6 at.%, 9.5 at.% e 14.6 at%, relativamente aos valores de concentração de Au variaram entre os 4.6 at.%, 9.7 at.% e 10.1 at%.

3.3.2 Análise morfológica dos filmes em função da temperatura de recozimento

Neste subcapítulo irão ser abordados os resultados obtidos por análise de SEM. Numa primeira sequência de imagens, irão ser apresentadas imagens referentes a três composições, respetivamente uma de cada sistema produzido, onde será possível verificar a influência do tratamento térmico na morfologia. A influência do tratamento térmico realizado na morfologia dos filmes obtidos do sistema Au:TiO₂ encontra-se representada na Figura 28.

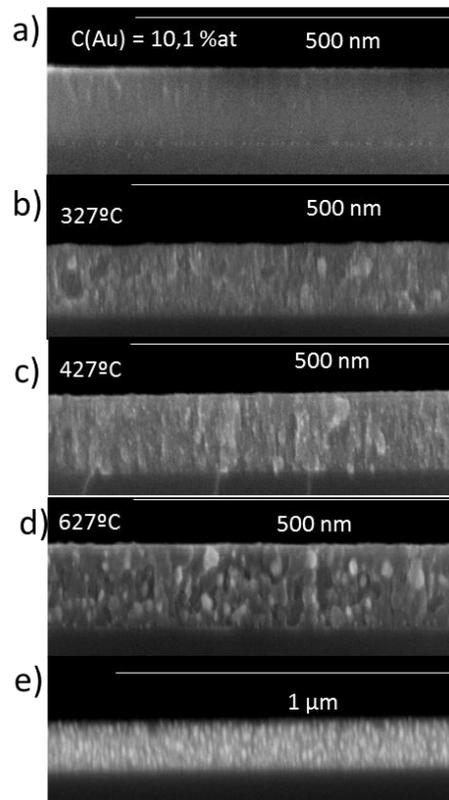


Figura 28 - Imagem SEM sem tratamento térmico (a)); Imagens SEM das amostras de Au em função da temperatura de recozimento (b);c;d)); e imagem de contraste químico (eletrodes retrofundidos;e) .

Da análise da Figura 28 é possível referir que à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta as microestruturas não sofrem alterações. Assim, mantendo a concentração de ouro constante (10.1 at.%) nas amostras e variando a temperatura de recozimento, verifica-se que a microestrutura densa e compacta (Figura 28 b);c);d)) se mantêm quando a temperatura varia entre os 327°C e os 627°C em relação à microestrutura da amostra sem tratamento térmico Figura 28 a). Este comportamento morfológico é expectável pois também já foi obtido e estudado por outros autores em [18].

Na Figura 28 e) encontra-se representada uma imagem resultante do elétrons retrodifundidos (BSDE) e sugere que, apesar de poucas alterações verificadas nas micrografias SEM, a existência de aglomerados de ouro também verificado em estudos de outros autores [18].

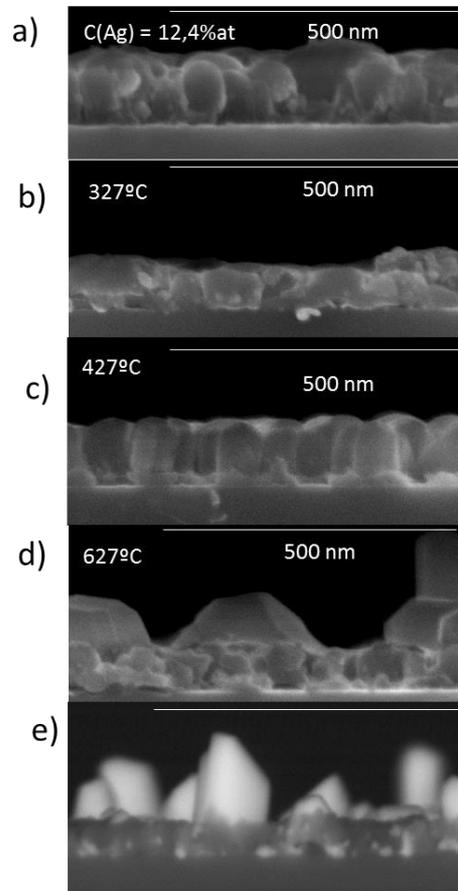


Figura 29 - Imagem SEM sem tratamento térmico a); Imagens SEM das amostras de Ag em função da temperatura de recozimento (b);c);d)); e imagem de contraste químico (eletrões retrodifundidos;e)).

Relativamente à influência do tratamento térmico realizado, no que diz respeito à morfologia das amostras do sistema Ag:TiO₂ com concentração atômica de 12.4 at.%, encontra-se representada na Figura 29. Da análise da Figura 29 verifica-se que na Figura 29 b), e para uma temperatura de recozimento de 300°C, a microestrutura observada é semelhante a verificada na imagem SEM sem tratamento térmico (Figura 33 a)), caracterizada por grânulos e poros. Com o aumento da temperatura de recozimento de 427°C verifica-se na Figura 29 c) uma microestrutura colunar, que com o aumento da temperatura de recozimento de 427°C para 627°C desaparece e dá origem a uma microestrutura novamente granular e porosa onde se observa ainda a formação de aglomerados de prata (Figura 29 d)) verificando-se a influência do tratamento térmico na morfologia das amostras de prata contrariamente

ao que foi observado no sistema de Au. No que diz respeito a imagem de elétrons retrodifundidos (Figura 29 e)) verifica-se a presença de aglomerados de prata.

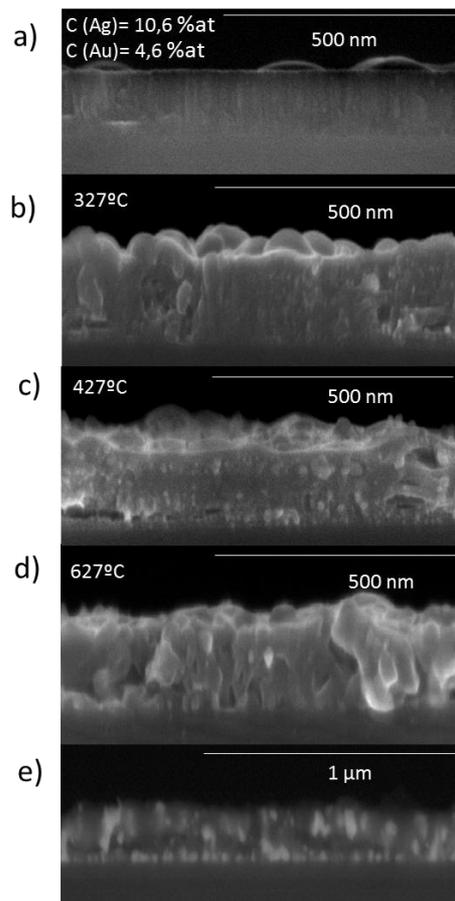


Figura 30 - Imagem SEM sem tratamento térmico a);Imagens SEM das amostras de Au/Ag em função da temperatura de recozimento (a);b);c) e imagem de contraste químico (eletrões retrodifundidos,e) .

No que diz respeito a influência do tratamento térmico na morfologia das amostras do sistema Au/Ag:TiO₂ com concentrações atômicas de 10.6 at.% de prata e 4.6 at.% de ouro, encontra-se representada na Figura 30. Da análise da Figura 30 verifica-se a influência do tratamento térmico realizado na morfologia do sistema de Au/Ag:TiO₂. Essa influência verifica-se na Figura 30 a) onde a microestrutura densa e compacta sem tratamento térmico deixa de existir com o tratamento térmico, passando a observar-se uma estrutura caracterizada por grânulos e poros Figura 30 b). Com o aumento da temperatura de recozimento para 427°C verifica-se um aumento dos grânulos e poros na microestrutura figura 30 c) à semelhança do que se observou para o sistema de Ag.

Para uma temperatura de recozimento de 627°C Figura 30 d) é possível observar que os grânulos observados na imagem anterior deram origem a aglomerados de prata. Da imagem de elétrões

retrodifundidos não é possível verificar os aglomerados de prata nem de Au, não permitindo assim referir a existência dos mesmos e não se verificando diferença em termos de contraste químico.

3.3.3 Análise estrutural dos filmes em função da temperatura de recozimento

Sistema Au:TiO₂

Como já foi referido anteriormente no primeiro capítulo, a resposta ótica de um filme plasmónico nanocompósito, especialmente no que diz respeito à formação de uma banda de absorção LSPR, depende da capacidade de estabilizar as nanopartículas dos metais nobres (Au e Ag), com tamanhos específicos, distribuições e formas, no interior de uma matriz dielétrica. Demonstrou-se em trabalhos recentes que os tratamentos de recozimento podem controlar, por meio de processos de difusão, aquelas características relacionadas com as nanopartículas e, ao mesmo tempo, a cristalinidade da matriz [20] [21] [22] [23].

De forma a verificar mais claramente as diferenças estruturais ou microestruturais que podem posteriormente ser correlacionadas com o comportamento geral dos filmes finos obtidos, recorreu-se à

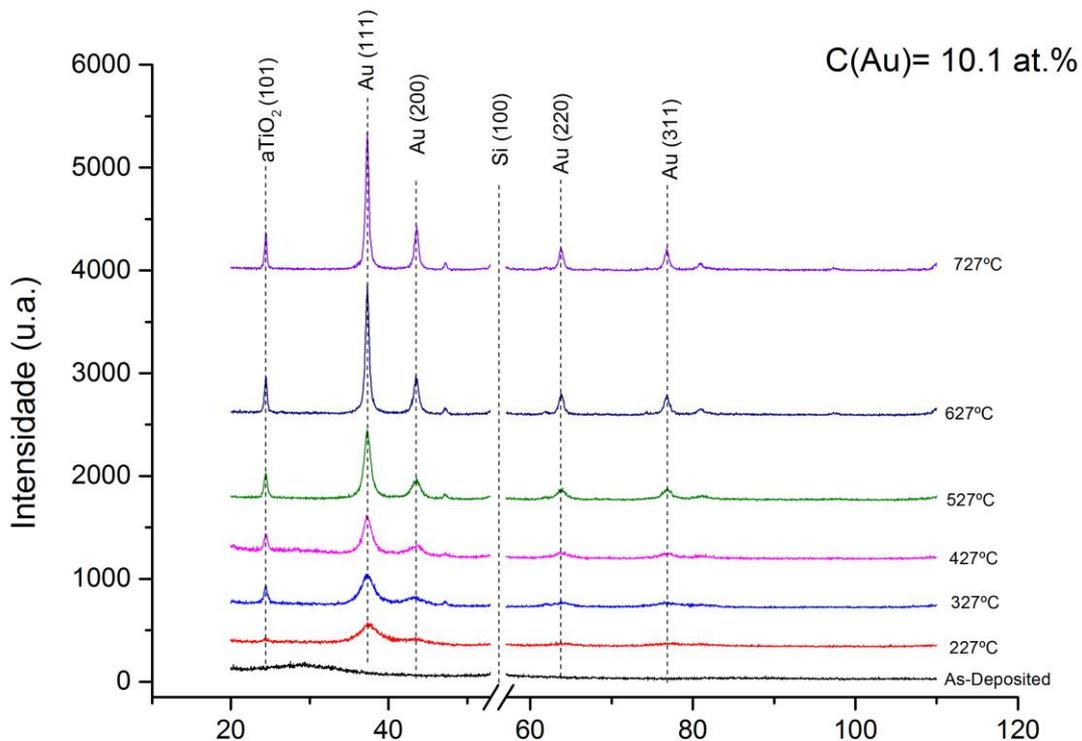


Figura 31 - Perfil de difração das amostras de Au com 10.1 at.% em função da temperatura de recozimento

técnica de difração de raios-X (DRX) para verificar as diferenças estruturais nas amostras obtidas para o sistema Au:TiO₂.

Os perfis de difração de raios-X em função da temperatura de recozimento (227°C até 727°C) para as amostras com concentração de Au de 10.1 at.% (correspondente a 1 disco de Au) encontram-se representados na Figura 31. Desta série de resultados, pode-se verificar claramente que o filme sem tratamento térmico demonstra uma estrutura tipicamente amorfa, mas sendo possível já verificar a presença da cristalização de Au para a temperatura de 227°C. O processo de recozimento das amostras conduz à cristalização do filme amorfo onde ocorre simultaneamente a cristalização do Au e da matriz de TiO₂ para uma temperatura de 327°C. A presença da fase de Au, com uma estrutura do tipo cúbica de face centrada (cfc) [carta ICDD No. 04-0784], evidencia-se pela presença do pico (111) localizado a um ângulo de varrimento (2θ) de 37.36°, assim como o pico (200) localizado a $2\theta = 43.68^\circ$. Relativamente ao pico (111) de Au, que começa a ser detetado mais intensamente para uma temperatura de recozimento de 327°C, é possível referir que este pico se vai tornando mais nítido com o aumento da temperatura de recozimento, provavelmente devido à coalescência dos átomos de Au. Para a matriz de dióxido de titânio verifica-se que a sua cristalização também vai aumentando com a temperatura de recozimento. Com efeito, a matriz cristaliza para a fase de anatase [carta ICDD No. 21-1272], começando o seu pico a ser visível a partir dos 327 °C como já foi observado em [24]. Assim, os resultados obtidos sugerem a formação de um filme nanocompósitos, composto por aglomerados de Au inseridos numa matriz cristalina de dióxido de titânio. É possível referir que uma estrutura nanocompósita foi formada e que a sua existência deve ser responsável pela existência de atividade LSPR. [24]

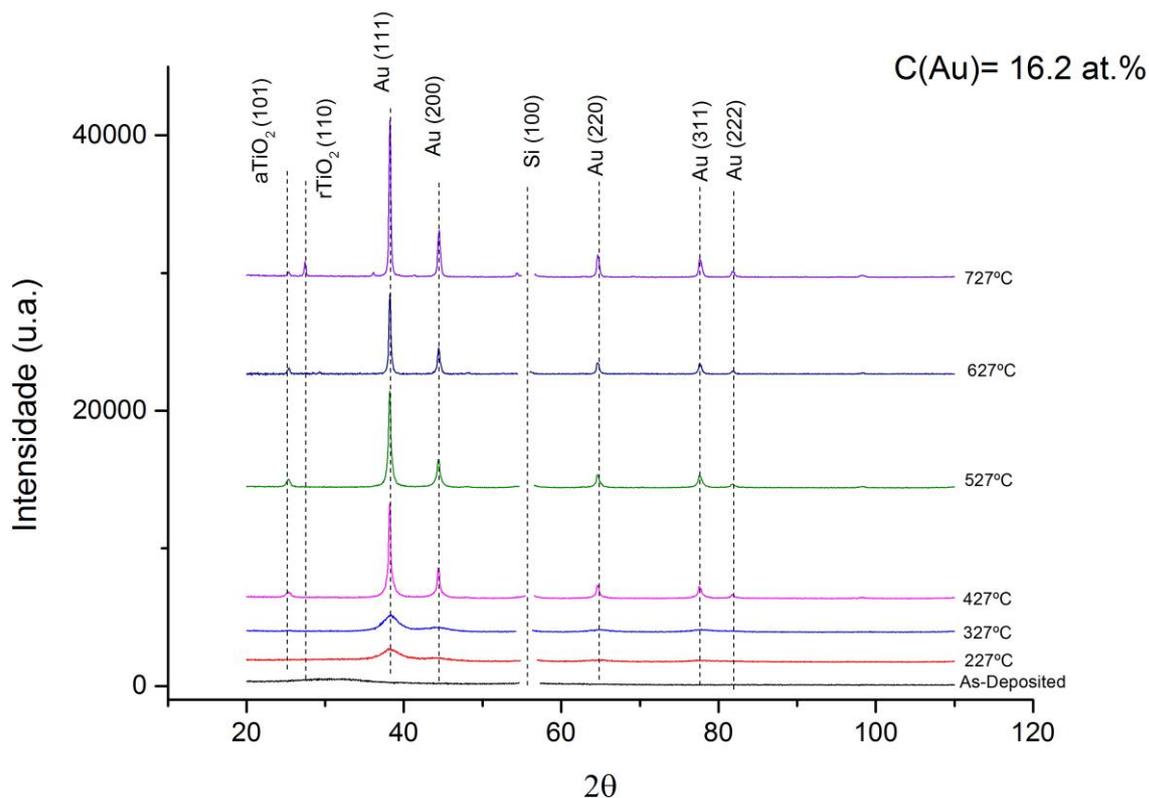


Figura 32 - Perfil de difração das amostras de Au com 16.2 at.% em função da temperatura de recozimento.

No que diz respeito aos perfis de difração de raios-X em função da temperatura de recozimento (227 °C até 727 °C) para as amostras com concentração de Au de 16.2 at.% (correspondente a 2 discos de Au), estes encontram-se representados na Figura 32. Desta série de resultados, pode-se verificar claramente que o filme sem tratamento térmico demonstra uma estrutura tipicamente amorfa à semelhança do perfil observado anteriormente. O início da cristalização da fase de Au começou a ser observada para uma temperatura de 227°C. O processo de recozimento das amostras conduz a cristalização do filme amorfo onde ocorre simultaneamente a cristalização do Au e da matriz dielétrica (TiO₂) para uma temperatura de 427°C. A presença da fase de Au, com uma estrutura tipo cfc [carta ICDD No. 04-0784] evidencia-se como pode ser observado pela presença do pico (111) localizado a $2\theta = 38.2^\circ$, assim como o pico (200) localizado a $2\theta = 44.36^\circ$. Relativamente ao pico (111) de Au que começa a ser detetado mais intensamente para uma temperatura de recozimento de 427°C é possível ainda referir que a sua intensidade aumenta à medida que a temperatura de recozimento é incrementada, à semelhança do que foi verificado anteriormente devido a coalescência dos átomos de Au.

Em relação à matriz de TiO_2 , verifica-se que a sua cristalização também vai aumentando com a temperatura de recozimento, a matriz cristaliza para a fase de anatase [carta ICDD No. 21-1272] no intervalo de temperaturas entre 527°C e 727°C . Verifica-se ainda o aparecimento da fase rutilo do TiO_2 para uma temperatura de 727°C [carta ICDD No. 21-1276]. O Difrátograma sugere à semelhança do perfil anterior, que um filme nanocompósito foi formado. A formação desta microestrutura nanocompósita deve ser responsável pela existência de atividade LSPR.

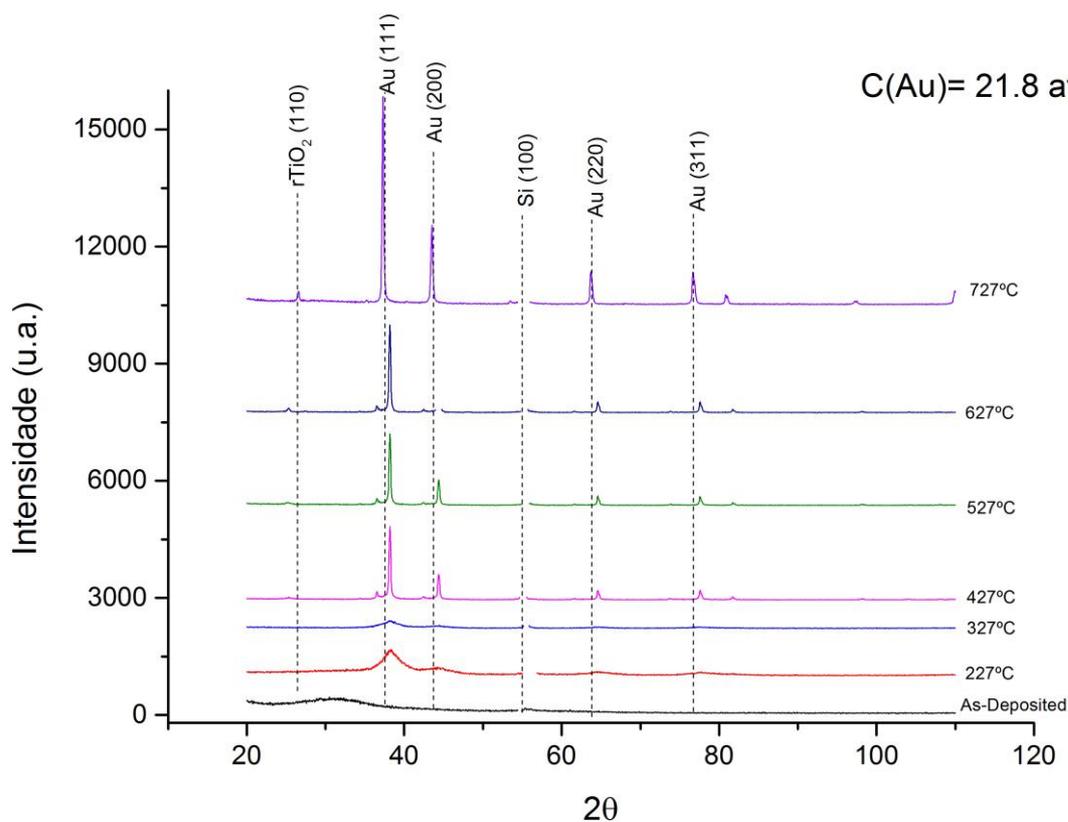


Figura 33 - Perfil de difração das amostras de Au com 21.8 at.% em função da temperatura de recozimento.

Os perfis de difração de raios-X, em função da temperatura de recozimento (227°C até 727°C), para as amostras com concentração de Au de 21.8 at.% (correspondente a 3 discos de Au) encontram-se representados na Figura 33. Da série de resultados, pode-se verificar claramente que o filme sem tratamento térmico, também nesta série de resultados, demonstra uma estrutura tipicamente amorfa. O processo de recozimento das amostras conduz a cristalização do filme amorfo onde ocorre a cristalização do Au para uma temperatura de 227°C . A presença da fase de Au, com uma estrutura tipo cfc [carta ICDD No. 04-0784] evidencia-se como pode ser observado pela presença do pico (111) localizado a $2\theta - 37.28^\circ$, assim como o pico (200) localizado a $2\theta - 43.48^\circ$. O pico correspondente à difração no plano

cristalográfico (111) da estrutura do Au começa a ser detetado com maior intensidade a partir da temperatura de recozimento de 427°C, tornando-se mais nítido com o aumento das temperaturas de recozimento, à semelhança do que foi verificado anteriormente para concentrações de Au mais baixas. Para a matriz de dióxido de titânio verifica-se a sua cristalização para a fase de anatase [carta ICDD No. 21-1272] entre os 527°C e 627°C com menor intensidade em relação aos casos anteriores devido ao aumento de concentração de Au, tornando a intensidade dos picos de Au superiores à da matriz. Verifica-se ainda à temperatura de 727°C a cristalização da matriz para a fase de rutilo [carta ICDD No. 21-1276], podendo à semelhança dos casos anteriores referir que um filme nanocompósito foi formado e que o acesso a essa estrutura pode ser responsável pela existência de atividade LSPR.

Sistema Ag:TiO₂

A fim de promover algumas alterações estruturais necessárias para favorecer o efeito LSPR e, conseqüentemente, a resposta ótica dos filmes, as amostras de Ag:TiO₂ foram também sujeitas a tratamento térmico (desde 227 °C até 727 °C) à semelhança do sistema de Au:TiO₂. A evolução estrutural dos filmes foi estudada por DRX obtendo-se perfis em função da temperatura de recozimento para as diferentes concentrações de Ag. Os perfis de difração serão representados nas próximas figuras.

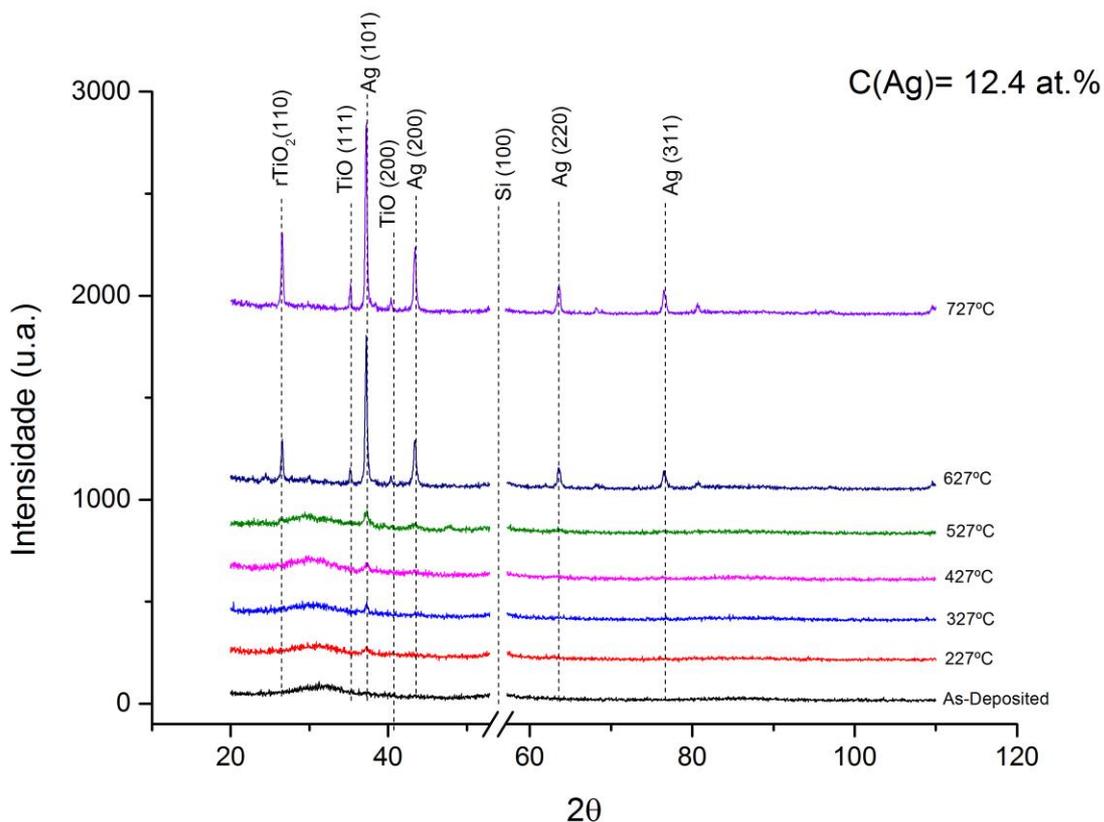


Figura 34 - Difractograma das amostras de Ag com 12.4 at.% em função da temperatura de recozimento.

Os perfis relativos às amostras com uma concentração de Ag de 12.4 at.% (correspondente a 1 disco de Ag), em função da temperatura de recozimento, encontram-se representados na Figura 34. Da análise dos perfis representados é possível observar a cristalização dos filmes a partir da temperatura de recozimento de 527°C. Como expectável, a prata cristaliza numa estrutura cúbica de face centrada (cfc) [carta ICDD No. 87-0597], como pode ser observado pela presença dos picos de DRX localizados nas posições angulares 2θ de 37.24°, 43.44° e 63.68° correspondentes aos picos (101), (200) e (220), respetivamente. Como foi referido anteriormente, o tratamento térmico foi realizado de forma a promover a difusão da prata com o objetivo da formação de aglomerados e/ou nanopartículas de Ag ao longo da matriz de dióxido de titânio. Contudo, para a concentração de 12.4 at.%, verifica-se que a formação de fases cristalinas para baixas temperaturas é praticamente inexistente, uma vez que os picos de Ag só se tornam claramente visíveis para uma temperatura de recozimento de 527° C. Acima deste valor de temperatura, os picos de difração tornam-se mais intensos e visíveis (627°C e 727°C). Relativamente à matriz de dióxido de titânio verifica-se que a cristalização ocorre a uma temperatura de 627°C e apenas para a fase de rutilo [carta ICDD No. 21-1276], verificando-se um aumento de cristalinidade com o aumento da temperatura para 727°C. Ainda no perfil é possível observar a cristalização da fase de TiO (cfc) [carta ICDD No.02-1196] para posições angulares de 2θ de 36.56°, 42.46° com os picos

correspondentes de (111) e (200). À semelhança do que se verificou no sistema de Au o difractograma sugere a formação de um filme constituído por aglomerados de Ag dispersos numa matriz cristalina de dióxido de titânio, que pode permitir verificar a existência de atividade LSPR.

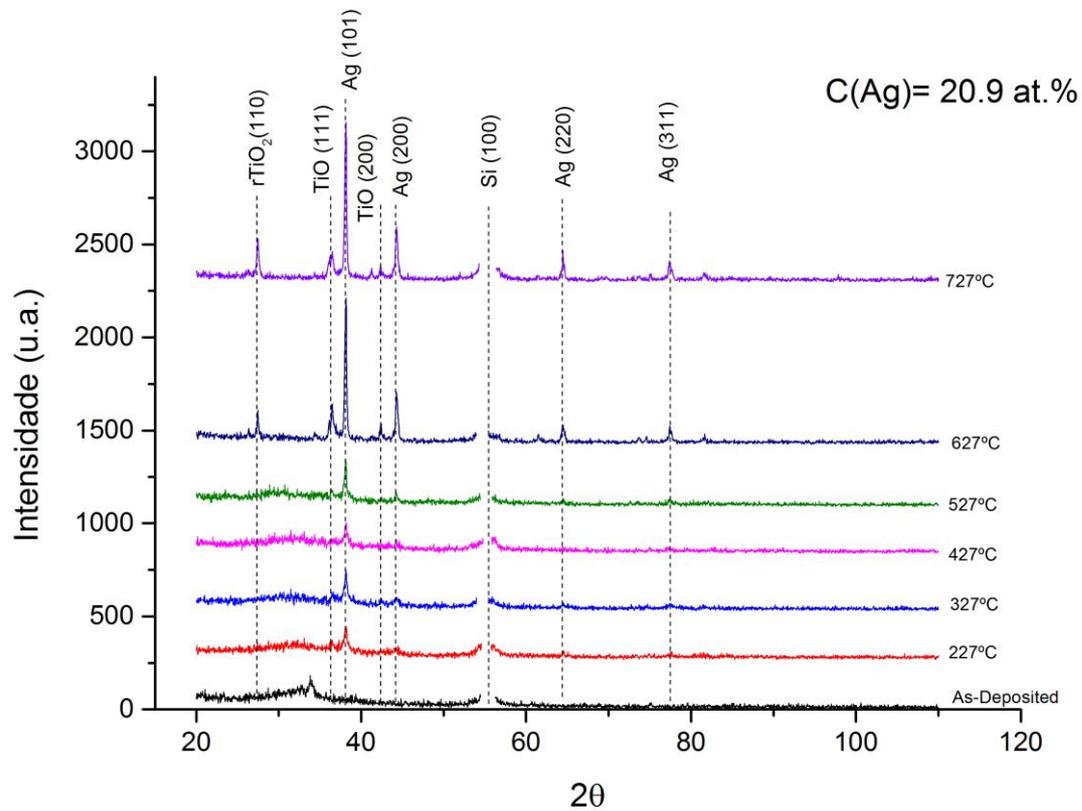


Figura 35 - Perfil de difração das amostras de Ag com 20.9 at.% em função da temperatura de recozimento

Os perfis correspondentes às amostras com uma concentração de Ag de 20.9 at.% (depositadas com 2 discos de Ag), em função da temperatura de recozimento, encontram-se representados na Figura 35. Da sua análise é possível verificar que a cristalização começa para a temperatura 227°C mantendo-se sem alterações significativas até 527°C. Para as temperaturas de 627°C e 727°C verifica-se um aumento de intensidade dos picos. Como expectável, a prata cristaliza numa estrutura cúbica de faces centrada (cfc) [carta ICDD No. 87-0597], como pode ser observado pela presença dos picos de DRX localizados nas posições 2θ de 38.16°, 44.28° e 64.64° correspondentes aos picos (101), (200) e (220), respetivamente. Para a concentração de 20.9 at.% verifica-se que a formação de fases cristalinas para baixas temperaturas, ao contrário do que se verificou no perfil anterior, os picos de Ag tornam-se visíveis para uma temperatura de recozimento de 227° C mantendo-se sem alterações até uma temperatura de 527°C. A partir desta temperatura (627°C e 727°C) os picos tornam-se mais intensos. No que diz respeito à matriz de dióxido de titânio verifica-se que a cristalização apenas ocorre para 627°C com a fase de rutilo [carta ICDD No. 21-1276] e verificando-se que esta fase se intensifica com o aumento da temperatura para 727°C à semelhança do perfil anterior. Ainda para esta composição de prata é possível observar a formação da fase de TiO [carta ICDD No.02-1196] (cfc) para uma temperatura de 627°C e 727°C com posições angulares de 2θ de 36.52°, 42.44° com os picos correspondentes de (111) e (200). É possível ainda referir que ocorreu a formação de um filme nanocompósito e que o acesso a esta estrutura nanocompósito pode ser o responsável pela existência de atividade LSPR à semelhança do caso anterior.

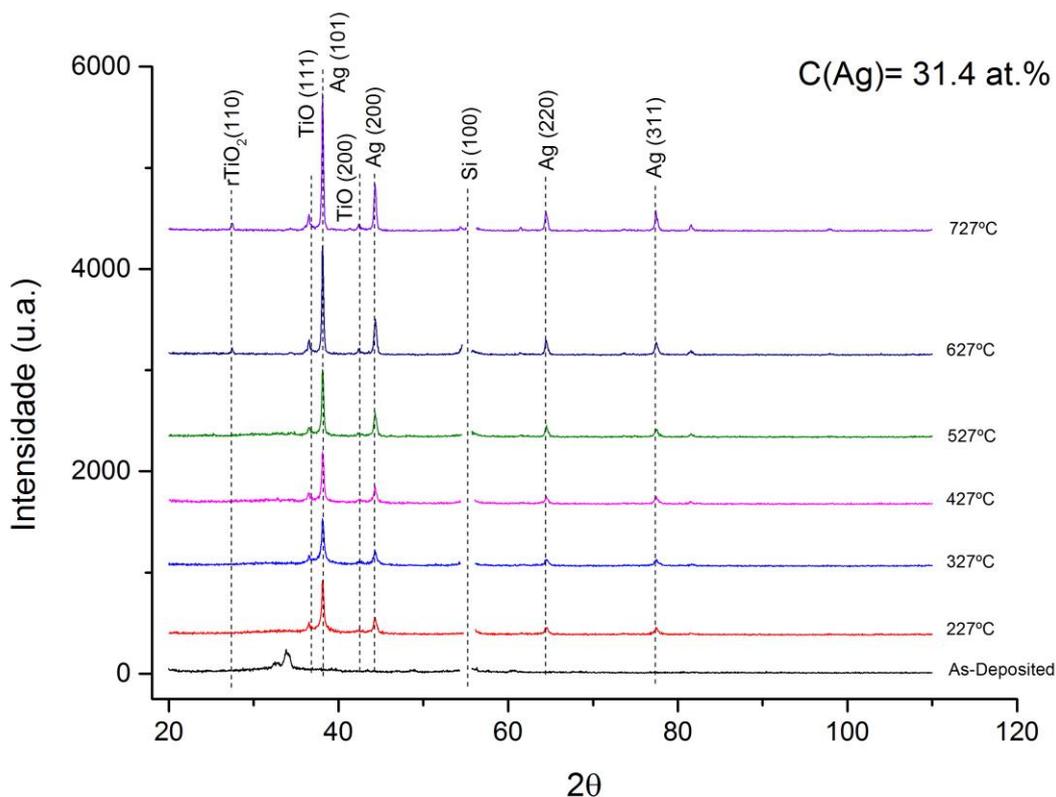


Figura 36 - Difractograma das amostras de Ag com 31.4 at.% em função da temperatura de recozimento.

No que diz respeito aos perfis obtidos para as amostras com uma concentração de Ag de 31.4 at.% (correspondente a 3 discos de Ag), em função da temperatura de recozimento, estas encontram-se representados na Figura 36. Analisando os perfis é possível constatar que estes são bastante semelhantes, embora se possa observar uma cristalização progressiva dos filmes à medida que a temperatura de recozimento aumenta. Como expectável, a prata cristaliza numa estrutura cúbica de face centrada (cfc) [carta ICDD No. 87-0597], como pode ser observado pela presença dos picos de DRX localizados nas posições 2θ de 38.08° , 44.32° e 64.56° correspondentes aos picos (101), (200) e (220), respetivamente. Para a concentração de 31.4 at.% verifica-se que, à semelhança do que se verificou para o perfil de concentração de 20.9 at.%, os picos de Ag tornam-se também visíveis para uma temperatura de recozimento de 227°C . A partir desta temperatura tornam-se mais intensos e visíveis, devido à concentração de prata ser elevada. Relativamente à matriz de dióxido de titânio verifica-se que a cristalização apenas ocorre a partir da temperatura de 627°C ocorrendo a formação da fase de rutilo [carta ICDD No. 21-1276]. Ainda neste perfil é possível observar a formação da fase de TiO [carta ICDD No.02-1196] (cfc) com posições angulares de 2θ de 36.58° , 42.52° com os picos correspondentes de (111) e (200). Também neste caso e à semelhança dos casos anteriores, o perfil sugere a formação de um filme nanocompósito, que pode ser o responsável pela existência de atividade LSPR.

Sistema Au/Ag:TiO₂

No que diz respeito ao sistema Au/Ag:TiO₂, e à semelhança dos sistemas estudados anteriormente, também as amostras deste sistema foram sujeitas a um tratamento térmico (entre 227°C e os 727°C) de forma a verificar as alterações estruturais e o seu consequente efeito nas respostas óticas. A evolução estrutural dos filmes foi estudada por DRX obtendo-se perfis em função da temperatura de recozimento para as diferentes concentrações de Au e de Ag. Os perfis de difração serão representados nas próximas figuras.

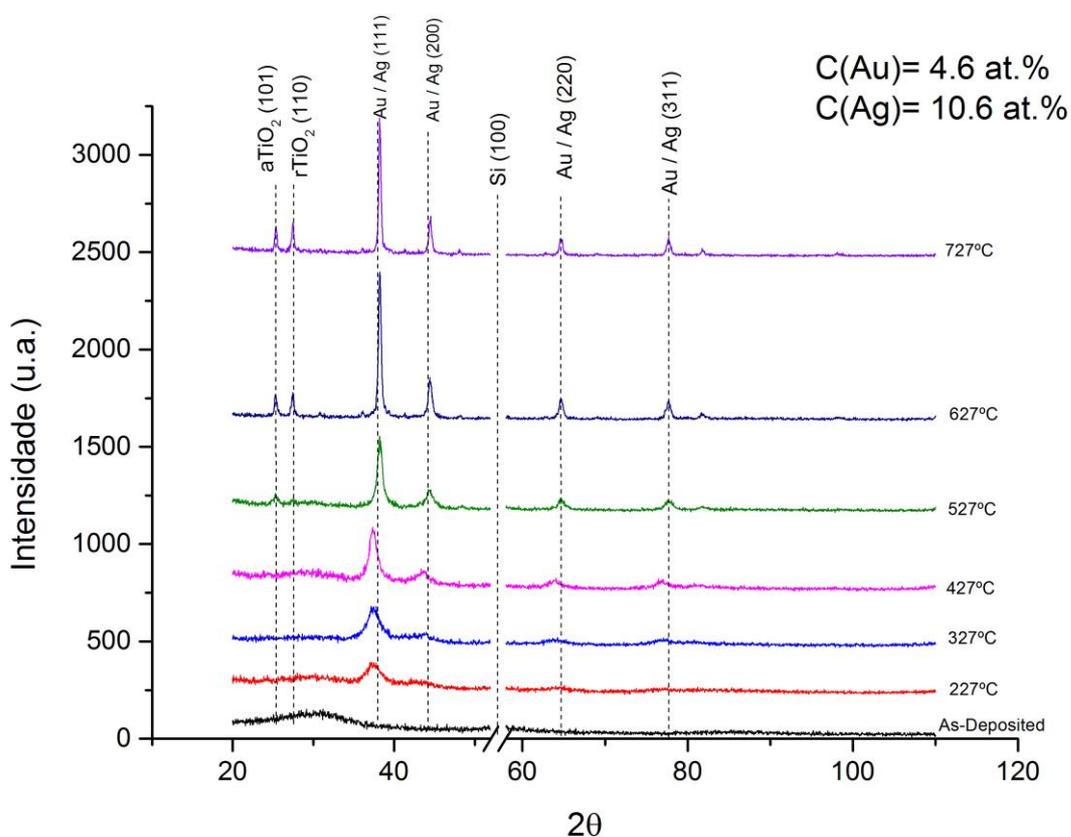


Figura 37 - Perfil de difração das amostras de Au/Ag com 4.6 e 10.6 at.%, respetivamente em função da temperatura de recozimento.

Os perfis de difração, em função da temperatura de recozimento (227 °C até 727 °C), para as amostras com concentração de Au e de Ag de 4.6 e 10.6 at.% (correspondente a 0.5+0.5 discos de Au/Ag), respetivamente, encontram-se representados na Figura 37. Desta série de resultados, pode-se verificar claramente que o filme sem tratamento térmico demonstra uma estrutura tipicamente amorfa,

mas sendo possível já verificar a presença da cristalização das fases de Au e/ou Ag para a temperatura de 227°C. O processo de recozimento das amostras à semelhança dos sistemas de Au e de Ag conduz a cristalização do filme amorfo. A presença da fase de Au e de Ag, com estruturas tipo cfc [carta ICDD No. 04-0784] e [carta ICDD No. 87-0597], respetivamente, evidenciam-se como pode ser observado pela presença dos picos (111) localizado a $2\theta - 38.24^\circ$, o pico (200) localizado a $2\theta - 44.36^\circ$ e o pico (220) localizado a $2\theta - 64.76^\circ$. Relativamente a estas fases é possível referir que quer para a fase de Au quer de Ag a distinção entre ambas torna-se difícil, pois as posições dos picos de ambas as fases são muito próximas segundo as cartas ICDD de cada uma das fases. No que diz respeito aos picos referidos começam a ser detetados mais intensamente para uma temperatura de recozimento de 427°C, tornando-se mais nítidos com o aumento das temperaturas de recozimento provavelmente devido a coalescência dos átomos de Au e Ag. Ainda relativamente a estes picos é possível observar que as fases de Au e de Ag se encontram sobrepostas tal como foi observado por outros autores [25], pois os picos de difração de Au e de Ag se encontram muito próximos sobrepondo-se assim ambas as fases

Para a matriz de dióxido de titânio verifica-se que a sua cristalização é notória à temperatura de 527°C, 627°C e 727°C. A matriz cristaliza para a fase de anatase e de rutilo [carta ICDD No. 21-1272] [carta ICDD No. 21-1276], respetivamente, coexistindo ambas as fases para 627°C e 727°C tal como já foi observado em [25].

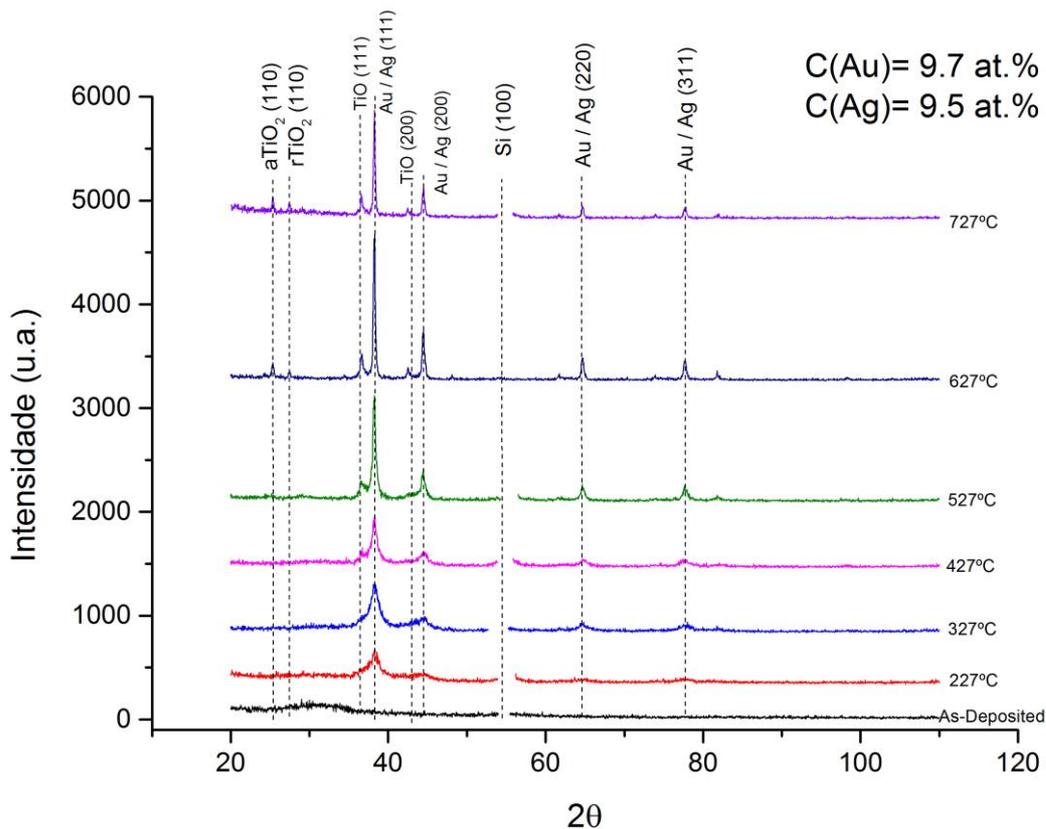


Figura 38 - Perfil de difração das amostras de Au/Ag com 9.7 e 9.5 at.%, respetivamente em função da temperatura de recozimento.

Os perfis de difração em função da temperatura de recozimento (227°C até 727°C) para as amostras com concentração de Au e de Ag de 9.7 e 9.5 at.% (correspondente a 1+1 discos de Au/Ag), respetivamente, encontram-se representados na Figura 38. Desta série de resultados, verifica-se claramente que o filme sem tratamento térmico à semelhança do caso anterior demonstra uma estrutura tipicamente amorfa. A presença da cristalização das fases de Au e Ag verifica-se para a temperatura de 227°C tal como no caso anterior. O processo de recozimento das amostras à semelhança dos sistemas de Au e de Ag conduz a cristalização do filme amorfo. A presença da fase de Au e de Ag, com estruturas tipo cfc [carta ICDD No. 04-0784] e [carta ICDD No. 87-0597], respetivamente, são evidenciadas pela presença dos picos (111) localizado a $2\theta - 38.28^\circ$, (200) localizado a $2\theta - 44.36^\circ$ e a $2\theta - 64.76^\circ$ para as fases Au e Ag sobrepostas. Relativamente aos picos referidos começam a ser detetados mais intensamente para uma temperatura de recozimento de 327°C. Estes picos vão-se tornando mais nítidos com o aumento das temperaturas de recozimento provavelmente devido a coalescência dos átomos de Au e Ag. Ainda relativamente a estes picos é possível observar que as fases de Au e de Ag se encontram sobrepostas tal como foi observado por outros autores [25] para o pico (111), (200) e (220), pois os picos de difração de Au são muito próximos dos picos de Ag tornando difícil identificar as fases isoladamente.

Para a matriz de dióxido de titânio verifica-se que a sua cristalização também vai aumentando com a temperatura de recozimento, e também cristaliza para a fase de anatase e de rutilo [carta ICDD No. 21-1272] [carta ICDD No. 21-1276], respetivamente, coexistindo ambas as fases para 627°C e 727°C [25] ainda que com menor intensidade do que foi observado anteriormente. Ainda no perfil e à semelhança do que foi observado para o sistema de prata observa-se a formação da fase de TiO [carta ICDD No.02-1196] (cfc) para uma temperatura de 627°C e 727°C com posições angulares de 2θ de 36.58°, 42.54° com os picos correspondentes de (111) e (200). O Difratoograma sugere a formação de um filme nanocompósito de aglomerados de Au e de Ag, inseridos numa matriz cristalina de dióxido de titânio à semelhança do que foi observado nos sistemas de Au e de Ag. Esta estrutura irá permitir observar as alterações do efeito de LSPR principalmente para temperaturas mais elevadas de recozimento, uma vez que a sua cristalização é superior.

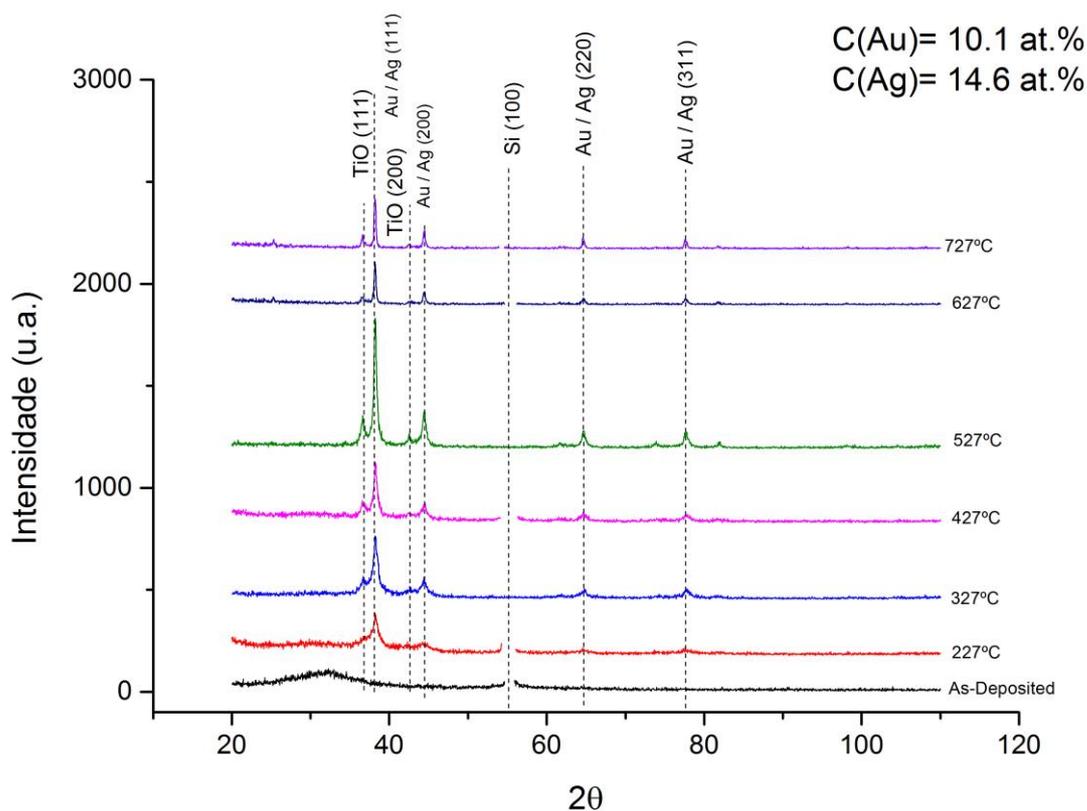


Figura 39 - Perfil de difração das amostras de Au/Ag com 10.1 e 14.6 at.%, respetivamente em função da temperatura de recozimento.

Relativamente às amostras com concentração de Au e de Ag de 10.1 e 14.6 at.% (correspondente a 1.5+1.5 discos de Au/Ag), respetivamente em função da temperatura de recozimento (200°C até 700°C) encontram-se representados na Figura 39. Dos resultados obtidos, verifica-se claramente que o filme sem tratamento térmico demonstra uma estrutura tipicamente amorfa. É possível

observar a cristalização das fases de Au e Ag para a temperatura de 227°C à semelhança dos perfis anteriores. O tratamento térmico das amostras à semelhança dos sistemas de Au e de Ag conduz a cristalização do filme amorfo, mas neste caso o perfil demonstra uma menor intensidade dos picos em relação aos anteriores. A presença da fase de Au e de Ag, com estruturas tipo cfc [carta ICDD No. 04-0784] [carta ICDD No. 87-0597], respetivamente, evidenciam-se como pode ser observado pela presença dos picos (111) localizado a $2\theta - 38.24^\circ$, o pico (200) localizado a $2\theta - 44.4^\circ$ e o pico (220) localizado a $2\theta - 64.68^\circ$. Os picos referidos começam a ser detetados mais intensamente para uma temperatura de recozimento de 227°C e tornam-se mais nitidos devido a coalescência dos átomos de Au e Ag. Ainda é possível observar que as fases de Au e de Ag se encontram sobrepostas tal como foi observado nos perfis anteriores.

Ainda no que diz respeito à matriz de dióxido de titânio verifica-se esta cristaliza para a fase de anatase [carta ICDD No. 21-1272] para temperaturas de 627 °C e 727 °C, deixando de se observar a fase de rutilo observada nos perfis anteriores. Observa-se a formação da fase de TiO [carta ICDD No.02-1196] (cfc) para uma temperatura de 627°C e 727°C com posições angulares de 2θ de 36.52° , 42.44° com os picos correspondentes de (111) e (200) à semelhança do caso anterior. É possível referir que ocorreu a formação de um filme nanocompósito de aglomerados de Au e de Ag inseridos na matriz de dióxido de titânio à semelhança dos casos anteriores.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 2661.
- [2] - J. L. Vossen, Material Science of Thin films, 10 (1991) 608-624.
- [3] - E. Rutherford, The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom, Philos. Mag., 21 (1911) 669-688.
- [4] - C. Gonçalves, “ Estudo das propriedades físicas de filmes finos, aplicados a sensores de pressão em próteses ortopédicas”, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães (2013).
- [5] - C. Pascual-Izarra, M. A. Reis, N. P. Barradas, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B249 (2006) 780.
- [6] - A. F. Gurbich, Nucl. Instr. and Meth. B, 268 (2010) 1703.
- [7] - S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Thin Solid Films 515 (2006) 1229.
- [8] - P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Prog. Mater Sci. 51 (2006) 1032.
- [9] - S. Mahieu, D. Depla, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 053002.
- [10] - J.F.V. Vaz, Preparação e Caracterização De Filmes Finos De $Ti_{1-x}Si_xNy$, Crescidos Por Pulverização Catódica Reativa Em Magnetrão, Universidade do Minho, 2000.
- [11] - C. Fernandes, Desenvolvimento De Filmes Finos De TiC_xO_y , Universidade do Minho, 2011.
- [12] - C. Lopes, Preparação e Caracterização De Filmes Finos De $Ti-Si-C$ Sintetizados a Baixas Temperaturas, Universidade do Minho, 2009.
- [13] - B.W. Arey, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 16 (2010) 585
- [14] - B.W. Arey, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 16 (2010) 823- 824.
- [15] - P. Nachimuthu, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 16 (2010) 760-761.
- [16] - W. C. Röntgen, The Lancet, 149 (3832) (1897) 391.
- [17] - D. Machado, “Otimização de filmes finos nanocompósitos de $TiNAg_x$ para aplicação em bioelétrodos”, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães (2013),p (11-17).
- [18] - M. Torrell, L. Cunha, A. Cavaleiro, E. Alves, N.P. Barradas, F. Vaz,” Functional and optical properties of $Au:TiO_2$ nanocomposite films: The influence of thermal annealing, Applied Surface Science, 2010.
- [19] - 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 TiO_2 : influence of composition and thermal annealing on the microstructure and physical responses.

- [20] - 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.
- [21] - C. Katzer, V. Grosse, F. Schmidl, P. Michalowski, G. Schmidl, R. Mueller, J. Dellith, C. Schmidt, J. Jatschka, W. Fritzsche, YBa₂Cu₃O_{7-δ} matrix-induced in situ growth of plasmonic Au nanoparticles for biological sensor devices, *J Nanopart Res*, 14 (2012) 1-11.
- [22] - 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).
- [23] - A.K. Datye, Q. Xu, K.C. Kharas, J.M. McCarty, Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism?, *Catalysis Today*, 111 (2006) 59-67.
- [24] - M.G. Manera, J. Spadavecchia, D. Buso, C. de Julian-Fernandez, G. Mattei, A. Martucci, P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, R. Rella, L. Vasanelli, P. Mazzoldi, Thin films of TiO₂ nanocrystals with controlled shape and surface coating for surface plasmon resonance alcohol vapour sensing, *Sens. Actuators, B* 132 (1) (2008) 107 – 115.
- [25] - T. Ghodselahi, S. Aarsalani, T. Neishaboorynejad, Synthesis and biosensor application of Ag@Au bimetallic nanoparticles based on localized surface plasmon resonance, *Applied Surface Science* 2013.

4. PROPRIEDADES ÓTICAS DOS FILMES FINOS

4.1 Introdução

De acordo com o que tem sido referido ao longo desta dissertação, a resposta de um material à radiação eletromagnética encontra-se dependente da composição química, bem como das suas características microestruturais, estudadas nos capítulos anteriores. O estudo das propriedades óticas dos filmes finos produzidos assume um papel fundamental, uma vez que permite obter informação relevante acerca do material em estudo, em termos de refletância e transmitância assim com a frequência de ressonância dos plasmões de superfície (LSPR).

As áreas de aplicações tecnológicas onde as propriedades óticas são preponderantes são vastas, aplicações solares, sensores e revestimentos decorativos, LEDs e revestimentos de proteção e coloridos dependem do conjunto de propriedades óticas referentes aos materiais [3,4,5] Assim sendo, o presente estudo, tendo em conta as propriedades óticas dos materiais, será realizado recorrendo à medição dos coeficientes óticos de reflexão (Refletância (R)), de transmissão ou Transmitância (T) e ainda as coordenadas de cor CIELab.[1-7].

4.1.1 Medição da Reflectância e Transmitância dos Filmes

A realização das medições de reflectância e transmitância das amostras obtidas para os três sistemas produzidos foi executada recorrendo a um espectrofotómetro convencional, modelo Shimadzu UV-310 PC UV-Vis-NIR (Figura 40) acoplado com uma esfera integradora de 60 mm de diâmetro, localizado no Departamento de Física da Universidade do Minho.



Figura 40 - Espectrofotómetro Shimadzu UV-3101 PC UV-vis-NIR

Durante a utilização do equipamento foram utilizadas as referências de BaSO₄ (sulfato de bário) colocadas no seu lugar respetivo. O equipamento foi ligado e após 1h, foi efetuada uma correção de linha de base (baseline) antes de se proceder à medição das amostras. Os valores de reflectância foram medidos em função do comprimento de onda, em intervalos de 0.5 nm, com uma largura de fenda de aproximadamente 12 nm. Ao longo da medição ocorrem mudanças da lâmpada e do detetor do espectrofotómetro para um comprimento de onda de 290 nm e 750 nm, respetivamente. Os feixes da amostra e de referência foram utilizados em modo inverso (S/R Exchange: inverse), Figura (41 a)). Relativamente à transmitância das amostras também foi medida usando a esfera integradora, de acordo com o esquema da Figura (41 b)). Neste caso, os feixes da amostra e de referência foram utilizados em modo normal [8].

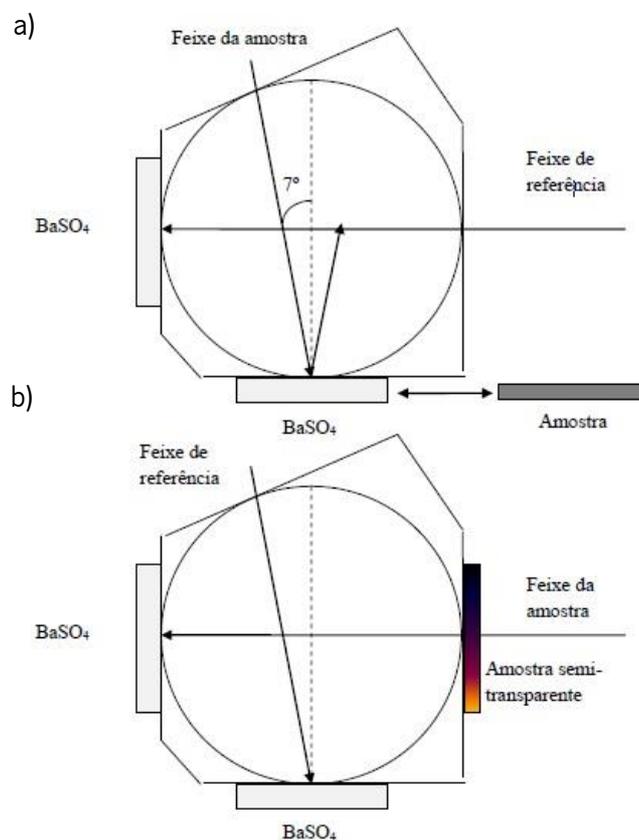


Figura 41 - Esquema para as medições da (a) reflectância e da (b) transmitância usando a esfera integradora. [8]

De forma a eliminar os artefactos experimentais e os desfasamentos verificados nas mudanças de detores que afetam o espectro de reflectância, recorreu-se a dois padrões, para proceder à correção dos espectros: um espelho (*STANSSH High-Reflectivity Specular Reflectance Standard, Ocean Optics*) e um padrão difuso (*WS-1-SL Spectralon White Reflectance Standard, Labsphere*). Da realização das medições observa-se um desfasamento no valor da reflectância quando ocorre a mudança do detetor para valores

aproximados de 750 nm, devido às esferas integradoras pequenas (60 mm). A utilização dos padrões acima referidos serviram, então, para corrigir este salto, bem como outras anomalias causadas pelo uso das referências [8].

Por conseguinte, além de se ter medido o espectro de reflectância das amostras (R_{exp}), tornou-se necessário medir também a reflectância dos padrões ($R_{exp,padrão}$). Conhecendo o espectro teórico ($R_{teórico}$) desses padrões, aplicou-se a seguinte equação (Equação 3) para obter a reflectância da amostra corrigida:

$$R_{corrigida} = \frac{R_{exp} * R_{teórico}}{R_{exp,padrão}} \quad (3)$$

4.1.2 Medição dos Parâmetros de Cor

O espaço de cor CIE Lab (1976) está relacionado com a percepção que o cérebro humano tem das cores e caracteriza-se por três coordenadas: L^* (brilho), a^* (tonalidade) e b^* (saturação), de acordo com o esquema representado na Figura 42. As coordenadas são calculadas tendo por base o espectro de reflectância do material, mais concretamente na região visível do espectro eletromagnético. Assim torna-se fundamental o estudo das cores dos materiais principalmente no caso de filmes decorativos, uma vez que se encontram relacionados com um vasto gradiente de cores intrínsecas [3]. Relativamente às cores não intrínsecas, também denominadas por “cores de interferência”, trata-se de um fenómeno que ocorre quando a espessura do filme obtido é da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação visível.

As coordenadas de cor foram medidas e posteriormente representadas no espaço cromático CIE Lab 1976, recorrendo a um espectrofotómetro comercial portátil de marca MINOLTA, modelo CM-2600d, que atua numa gama de comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm, usando iluminação difusa, com um ângulo de visualização de 8° , onde é incluída a componente especular. O espectrofotómetro possui uma esfera integradora de diâmetro 52 mm e três lâmpadas pulsadas de xénon.[8]

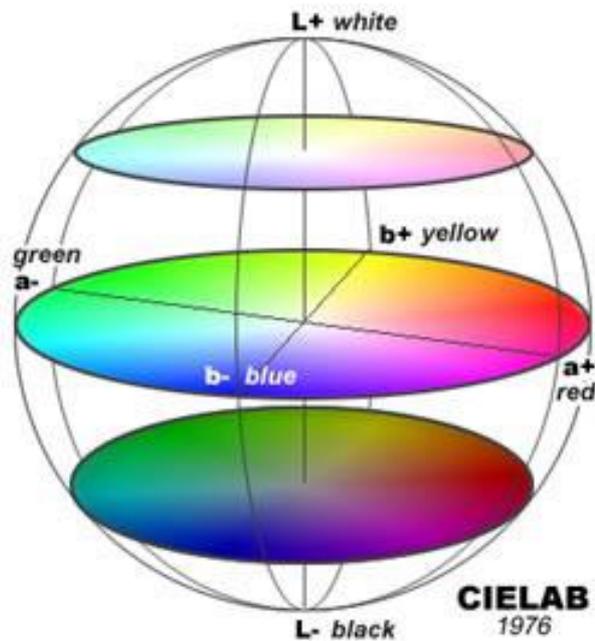


Figura 42 - Coordenadas de cor, L^* , a^* e b^* , no espaço de cor CIE Lab [8]

4.2 Apresentação e Discussão dos Resultados

4.2.1 Resultados de Transmitância e Reflectância

A influência das mudanças do tamanho das nanopartículas e sua distribuição, induzidas pelo tratamento térmico realizado, na resposta ótica dos filmes produzidos para os três sistemas foi estudada tendo por base os espectros de transmitância e reflectância. A luz transmitida foi usada para caracterizar o efeito de ressonância de plasmões de superfície localizados, LSPR, resultante das nanopartículas dos metais nobres de Au e Ag.

Resultados de Transmitância e Reflectância do Sistema Au:TiO₂

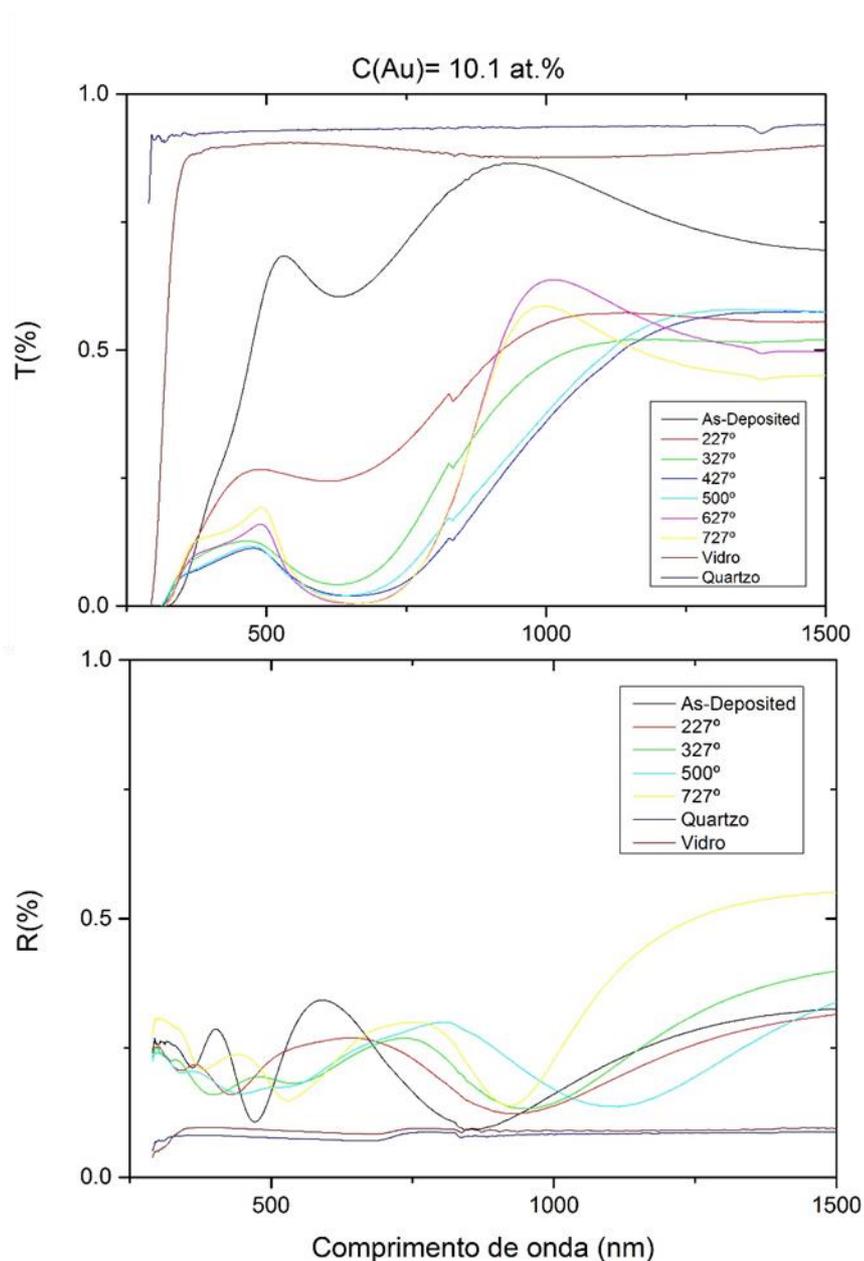


Figura 43 - Espectro de transmitância e reflectância das amostras de Au com 10.1 at. %

Os perfis de transmitância e reflectância da amostra com concentração de Au de 10.1 at.% (correspondente a 1 disco de Au) em função das temperaturas de recozimento utilizadas e do comprimento de onda encontram-se representados na Figura 43. Da análise do gráfico é possível referir que a amostra sem tratamento térmico demonstra um comportamento típico de interferência, devido à espessura do filme ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. É ainda possível referir que os valores de transmitância na zona visível do espectro baixam e o comportamento de interferência vai diminuindo a partir dos 227°C. O mínimo de transmitância localiza-

se a 637nm e começa a aparecer a uma temperatura de 327°C, correspondendo a um aumento da intensidade de absorção, e conseqüente aparecimento de uma banda LSPR, devido a formação de nanopartículas de ouro, dispersas na matriz de TiO₂. A esta temperatura a formação da fase cristalina do ouro começa a ocorrer, o que foi demonstrado pela presença de picos de difração de raios-X largos correspondentes à estrutura cfc do ouro, de acordo com o difractograma de DRX correspondente desta série de resultados. Contudo, à medida que a temperatura de recozimento aumenta, para valores de 427°C até 727°C verifica-se que os valores de transmitância baixam e em concordância com este fenómeno os picos de DRX observados tornam-se mais estreitos e intensos decorrentes da cristalização do ouro permitindo estabelecer uma relação entre os perfis de DRX analisados e os perfis de transmitância. Resultados semelhantes ao observado foram já estudados e obtidos por outros autores [9].

No que diz respeito ao espectro de refletância é possível referir que as amostras apresentam um comportamento de interferência ao longo das temperaturas de recozimento. Ao longo do espectro de refletância é possível verificar que há alterações no comportamento de interferência devido ao efeito LSPR causado pelas nanopartículas de Au. Contudo este comportamento é atenuado na região visível do espectro onde a absorção para temperaturas de recozimento superiores a 227°C. É possível estabelecer uma correlação entre os resultados obtidos no espectro de refletância e os resultados já analisados de DRX. O facto de os picos observados no DRX da amostra em estudo se tornarem mais estreitos e intensos, indicando um tamanho de cristal superior, traduz-se num aumento de reflectância para comprimentos de onda superiores a temperaturas superiores de recozimentos em relação à reflectância obtida para as temperaturas mais baixas de recozimento [11].

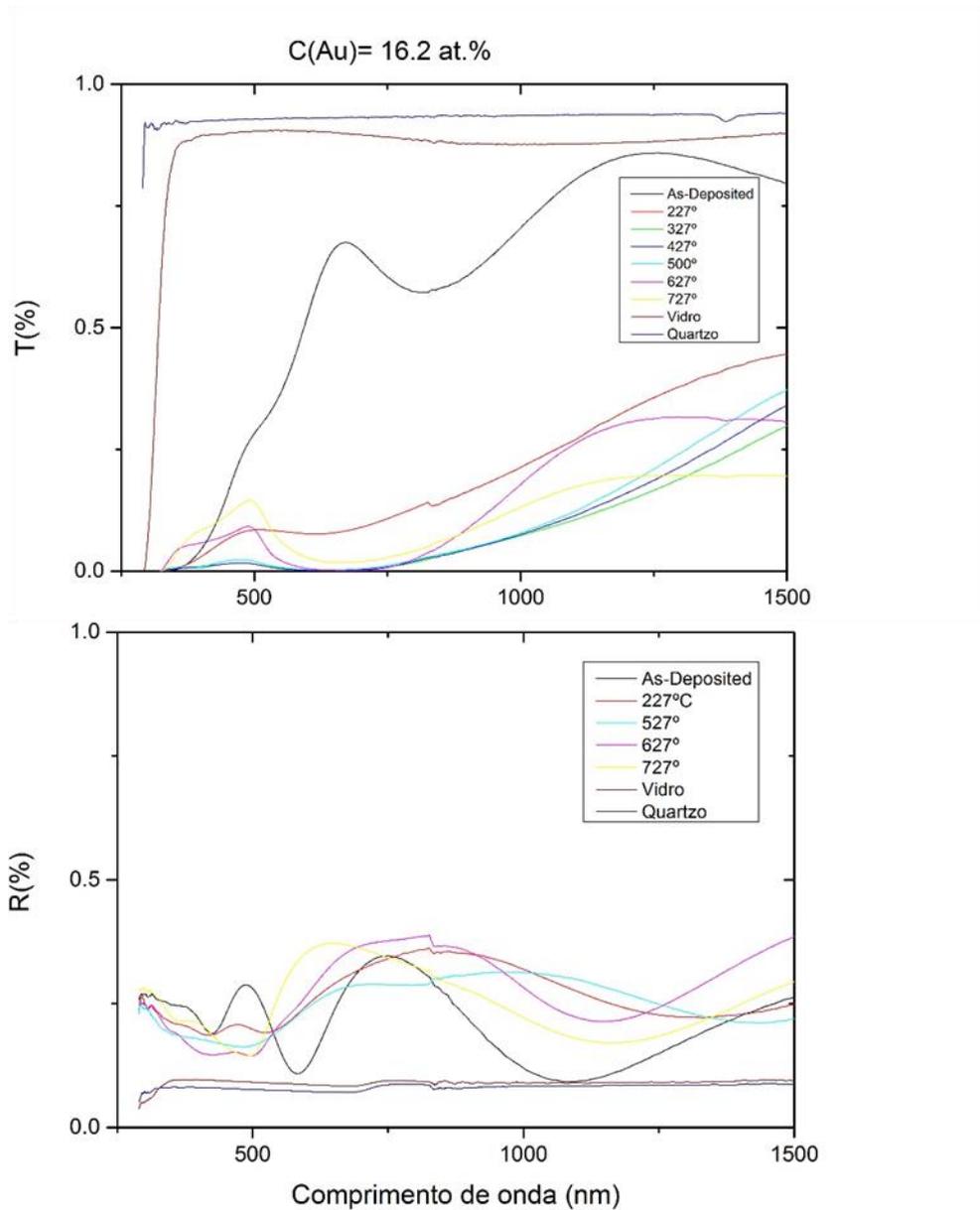


Figura 44 - Espectro de transmitância e refletância das amostras de Au com 16.2 at.%

Relativamente aos espectros de transmitância e refletância da amostra com concentração de Au de 16.2 at.% (correspondente a 2 discos de Au) em função da temperatura de recozimento encontram-se representados na Figura 44. Analisando o gráfico é possível referir que as amostras sem tratamento térmico e de 227°C demonstram um comportamento de interferência. Verifica-se que os valores de transmitância na zona visível do espectro baixam e o comportamento de interferência dá lugar a uma banda LSPR, claramente observada nos espectros de transmitância. O mínimo de transmitância desta série de resultados localiza-se a 660 nm para temperaturas de 627°C e 727°C, correspondendo a um aumento da absorção da banda LSPR devido à formação de nanopartículas de ouro, verificando-se ainda um desvio do pico LSPR em relação às temperaturas mais baixas de recozimento (327°C, 427°C e 527°C), onde a banda se torna mais estreita e é detetada para uma gama de comprimentos de onda

entre os 620 – 640 nm, possivelmente devido a formação de um aglomerado de nanopartículas de ouro de maior tamanho. Neste caso, o aumento da concentração de ouro nas amostras e uma possível diferença na distribuição das nanopartículas de ouro, reflete-se na formação de uma banda mais larga que a verificada anteriormente. Neste perfil de transmitância também se pode estabelecer uma relação com os difractogramas de raios-X analisados. Verifica-se que a cristalização da fase cristalina do ouro para temperaturas mais elevadas de recozimento, correspondente a picos mais estreitos e intensos, se traduz numa diminuição dos valores de transmitância, permitindo observar o aparecimento da banda de absorção. Os valores de transmitância baixam para as amostras de 327°C, 427°C e 527°C permitindo referir que as amostras se tornam opacas entre os 550 e 750 nm (onde a transmitância baixou para zero) devido a uma forte absorção das nanopartículas de Au. Tal comportamento já foi observado por outros autores em [9].

Da análise do espectro de refletância é possível referir que as amostras apresentam um comportamento tipo de interferência ao longo das temperaturas de recozimento à semelhança do espectro de refletância anterior. Neste caso, também é possível verificar diferentes comportamentos de interferência devido ao efeito LSPR das nanopartículas de Au. Ainda nesta série de resultados é possível estabelecer uma correlação entres os resultados obtidos e os resultados já analisados de DRX. Para temperaturas de recozimento superiores os picos tornam-se mais estreitos e intensos (indicando um tamanho de cristal superior) que se traduz num aumento de reflectância para comprimentos de onda superiores a temperaturas superiores de recozimentos em relação à reflectância obtida para as temperaturas mais baixas de recozimento [11].

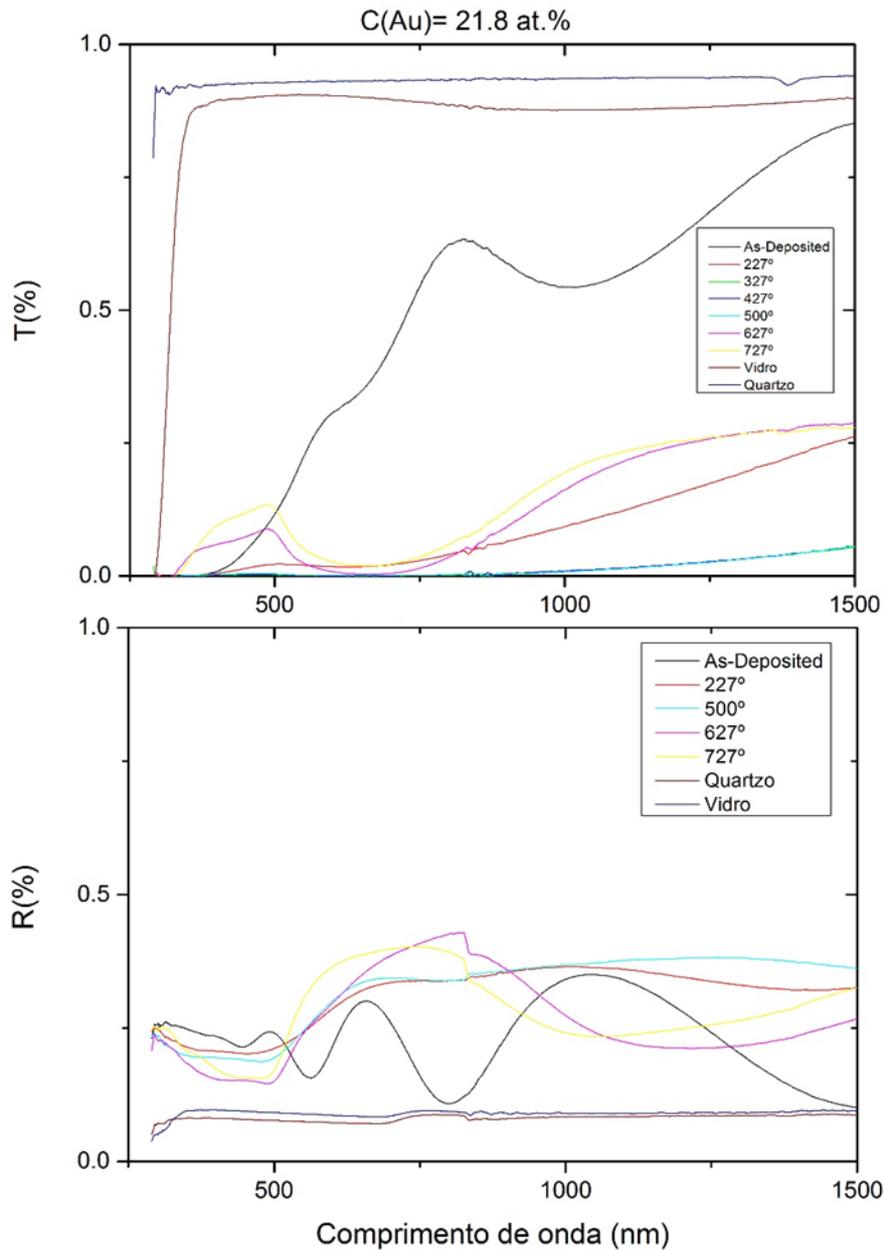


Figura 45 - Espectro de transmitância e refletância das amostras de Au com 21.8 at. %

No que diz respeito às amostras com concentração de ouro de 21.8 at.% (correspondente a 3 discos de Au), os espectros de transmitância e refletância encontram-se representados na Figura 45. Analisando o gráfico representado na Figura 45 é possível referir que as amostras sem tratamento térmico e de 227°C demonstram um comportamento de interferência tal como as amostras anteriores (16.2 at.% e 10.1 at.% de Au). Nesta serie de amostras verifica-se também que os valores do perfil de transmitância, na zona do espectro visível baixam e o comportamento de interferência deixa de se

observar com o aumento da temperatura de recozimento. O mínimo de transmitância localiza-se a 680 nm para uma temperatura de 627°C e 727°C, correspondendo a um aumento da absorção da banda LSPR devido a formação de nanopartículas de ouro. É possível verificar um desvio do pico LSPR em relação às temperaturas de recozimento mais baixas, à semelhança do perfil de transmitância anterior. Em relação às amostras de 327°C até 527°C pode referir-se que as amostras se tornam opacas entre os 550 e 750 nm (onde a transmitância baixou para zero) devido a uma forte absorção das nanopartículas de Au [9]. Neste perfil de transmitância a relação com os difractogramas analisados anteriormente verifica-se para as temperaturas de 627°C e 727°C com a formação da banda LSPR correspondente às temperaturas de recozimento com os picos mais intensos de DRX das amostras com uma concentração de Au de 21.8 at.% analisados anteriormente.

Relativamente ao espectro de refletância é possível referir que também neste caso as amostras até 627°C apresentam um comportamento tipo de interferência comparativamente aos espectros de refletância anteriores, devido ao efeito LSPR das nanopartículas de Au. À semelhança dos espectros anteriores, também se verifica uma correlação com os dados de DRX já analisados, permitindo referir que o facto de os picos de DRX da amostra se tornarem mais estreitos e mais intensos, traduz-se num aumento da reflectância para as amostras de recozimento de 627°C e 727°C tal como foi verificado nos casos anteriores [11].

Resultados de Transmitância e Refletância do Sistema Ag:TiO₂

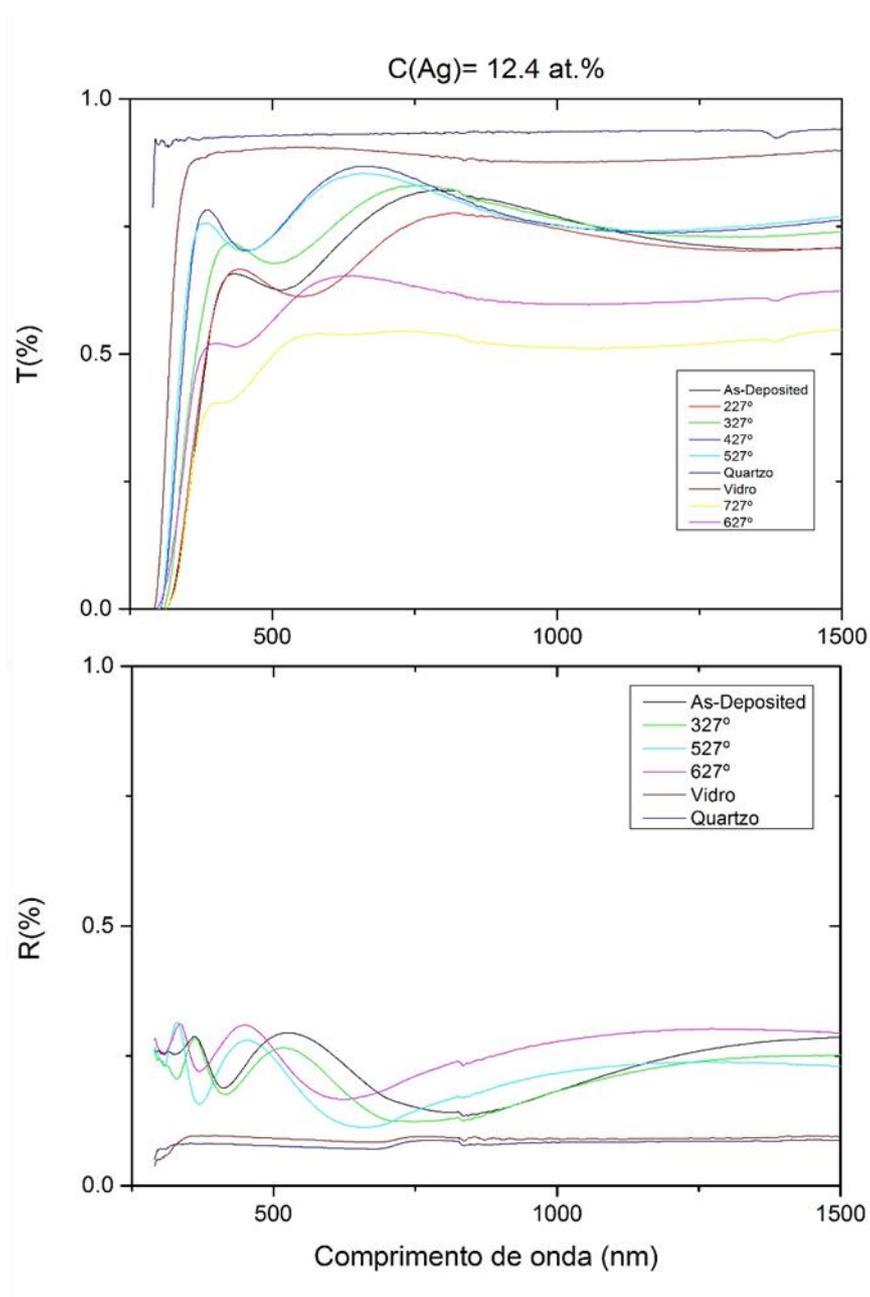


Figura 46 - Espectro de transmitância refletância das amostras de Ag com 12.4 at. %

Relativamente aos espectros de transmitância e de reflectância das amostras do sistema de Ag:TiO₂ com uma concentração atômica de prata de 12.4 at.% (correspondente a 1 disco de Ag) encontram-se representados na Figura 46. Analisando o gráfico presente na Figura 46 é possível observar um comportamento tipo de interferência para todas as amostras tratadas termicamente, devido à influência da matriz e devido à concentração relativamente baixa de prata [10]. Para temperaturas de recozimento de 627°C e 727°C os perfis de transmitância sofrem uma diminuição para a zona visível do espectro electromagnético mas, ainda assim, apresentam algumas franjas de interferência. Para concentrações de Ag baixas como é o caso e para as condições utilizadas, é possível verificar uma banda de absorção de ressonância de plasmões de superfície localizados (LSPR), pouco intensa, para um mínimo de transmitância de 439 nm para uma temperatura de 727°C. Os resultados obtidos encontram-se em concordância com a análise de DRX realizada, uma vez que não mostram fases cristalinas bem definidas de Ag até 527°C. Mesmo assim os resultados de DRX obtidos indicam a formação de aglomerados de Ag para temperaturas mais elevadas, mas possivelmente não se encontram bem distribuídos e separados para que se verifique a banda LSPR mais nitidamente.

Encontra-se ainda representado o espectro de reflectância na Figura 46. Da análise do espectro de reflectância é possível referir que as amostras ao longo das temperaturas de recozimento apresentam um comportamento tipo de interferência. É possível estabelecer uma correlação entres os resultados obtidos e os resultados já analisados de DRX, verificando-se que os picos observados no DRX da amostra em estudo se tornarem mais estreitos e intensos, indicando um tamanho de cristal superior, e tal feito reflete-se num aumento de reflectância para comprimentos de onda superiores a temperaturas de recozimento superiores em relação a reflectância obtida para as temperaturas mais baixas de recozimento [12].

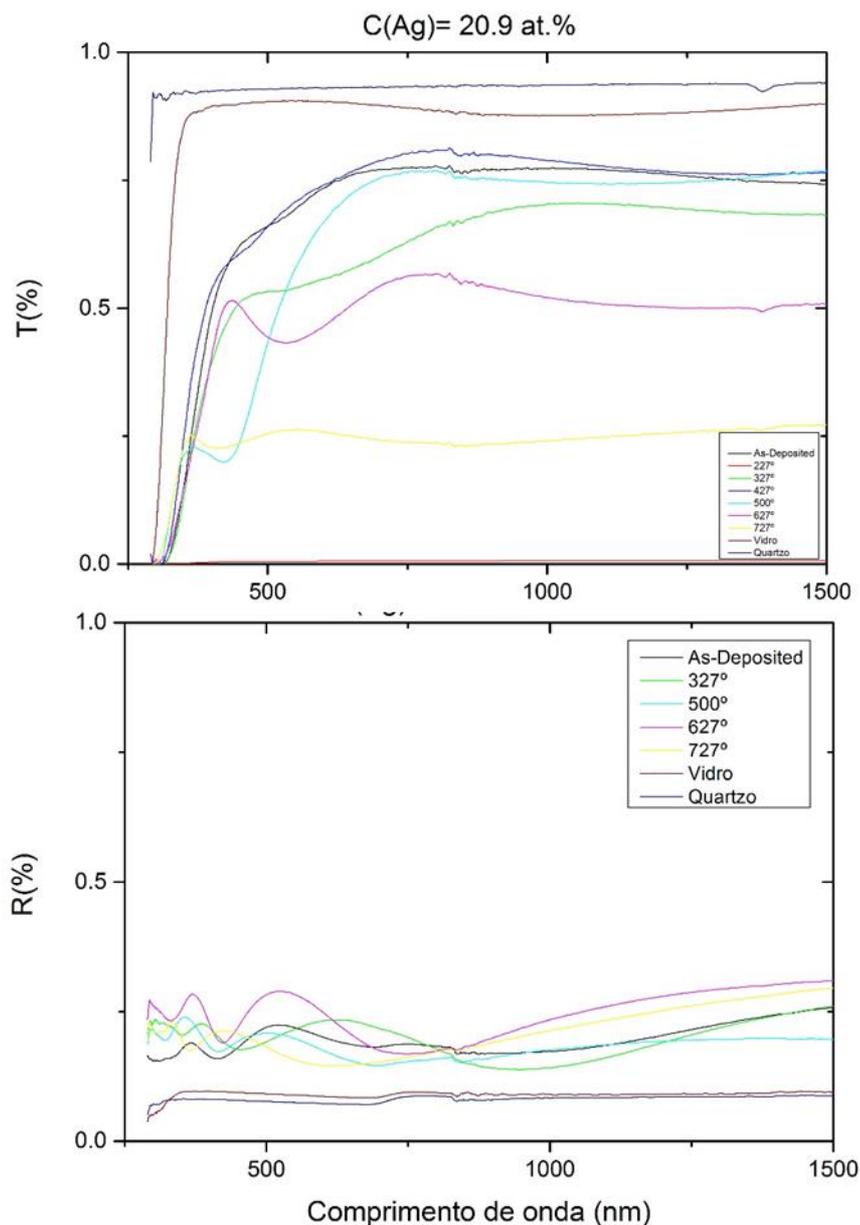


Figura 47 - Espectro de transmitância e refletância das amostras de Ag com 20.9 at.%.

No que diz respeito aos espectros de transmitância e refletância das amostras do sistema Ag:TiO₂ com uma concentração atômica de 20.9 at.% (correspondente a 2 discos de Ag) estes encontram-se representados na Figura 47. Após uma análise detalhada dos gráficos presentes na Figura 47 é possível referir que as amostras tratadas termicamente até 527°C apresentam um comportamento tipo de interferência, devido a influência da matriz e devido a concentração da prata, caso também verificado no espectro anterior [10]. Ainda se verifica que para a concentração de Ag em análise também não se verifica nenhuma banda de absorção de ressonância de plasmões de superfície localizados (LSPR). Os resultados obtidos encontram-se em concordância com a análise de DRX realizada à semelhança do caso anterior, mostrando pouca cristalização da fase de Ag até 527°C, podendo-se referir que o

comportamento ótico foi semelhante ao anterior e que tal comportamento é expectável uma vez que a evolução estrutural e morfológica mostram-se também semelhantes.

Relativamente ao espectro de refletância das amostras (Figura 47), verifica-se que a amostras sem tratamento térmico e as restantes amostras com temperatura de recozimento apresentam um comportamento tipo de interferência. Neste caso e á semelhança do caso anterior de refletância verifica-se que os resultados de DRX demonstram picos mais intensos e estreitos para temperaturas de recozimento superiores mas não sendo possível observar a banda de absorção LSPR, traduzindo-se num aumento da refletância para temperaturas de recozimento superiores.

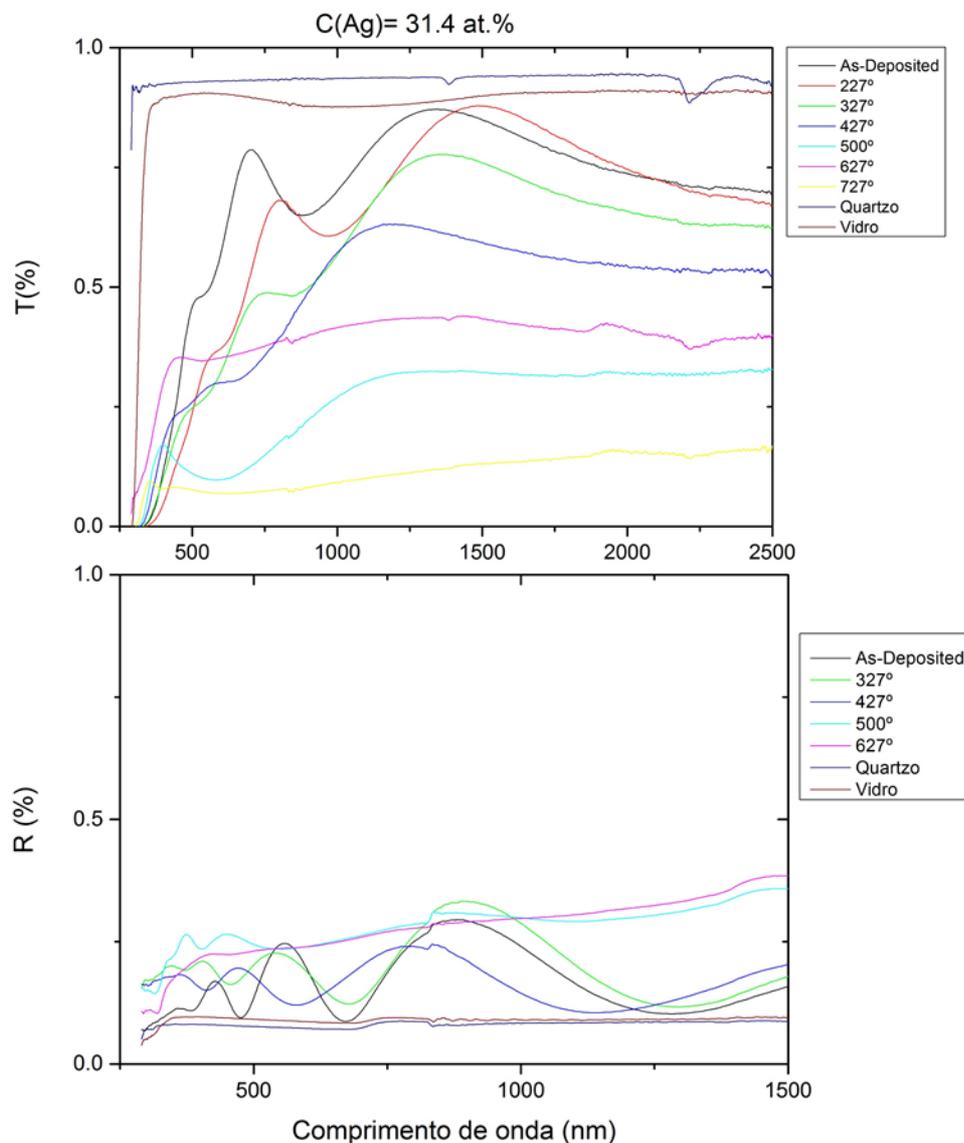


Figura 48 - Espectro de transmitância e refletância das amostras de Ag com 31.4 at.%.

No que diz respeito à Figura 48 encontra-se representado o espectro de transmitância e refletância da amostra com concentração atômica de 31.4 at.%, correspondente a maior concentração atômica de prata (3 discos de Ag). Analisando o espectro na Figura 48 é possível observar que as amostras tratadas termicamente até 427°C apresentam um comportamento tipo de interferência. Contudo à temperatura de 500°C o perfil de transmitância demonstra claramente um mínimo de transmitância para aproximadamente 570 nm, muito provavelmente devido à banda de absorção LSPR. Este resultado obtido, também obtido já por outros autores em [10] demonstra que é possível obter picos LSPR com aglomerados de Ag dispersados na matriz de dióxido de titânio e que é possível mudar o pico para comprimentos de onda menores em relação aos picos LSPR do ouro. Para as temperaturas de 627°C e 727°C e de acordo com a análise DRX é possivelmente a prata difundiu para a superfície do filme não se verificando a banda de absorção LSPR.

Encontra-se ainda representado o espectro de refletância das amostras na Figura 48. Analisando o espectro, e à semelhança do espectro anterior de refletância, as amostras sem tratamento térmico e com temperaturas de recozimento apresentam um comportamento de interferência. Relativamente às amostras das temperaturas de recozimento de 500°C e 627°C é possível dizer que as amostras são opacas devido ao fenômeno de segregação da prata para a superfície da amostra, uma vez que as amostras demonstram uma tonalidade cinza característica deste fenômeno [10].

Resultados de Transmitância e Refletância do Sistema Au/Ag:TiO₂

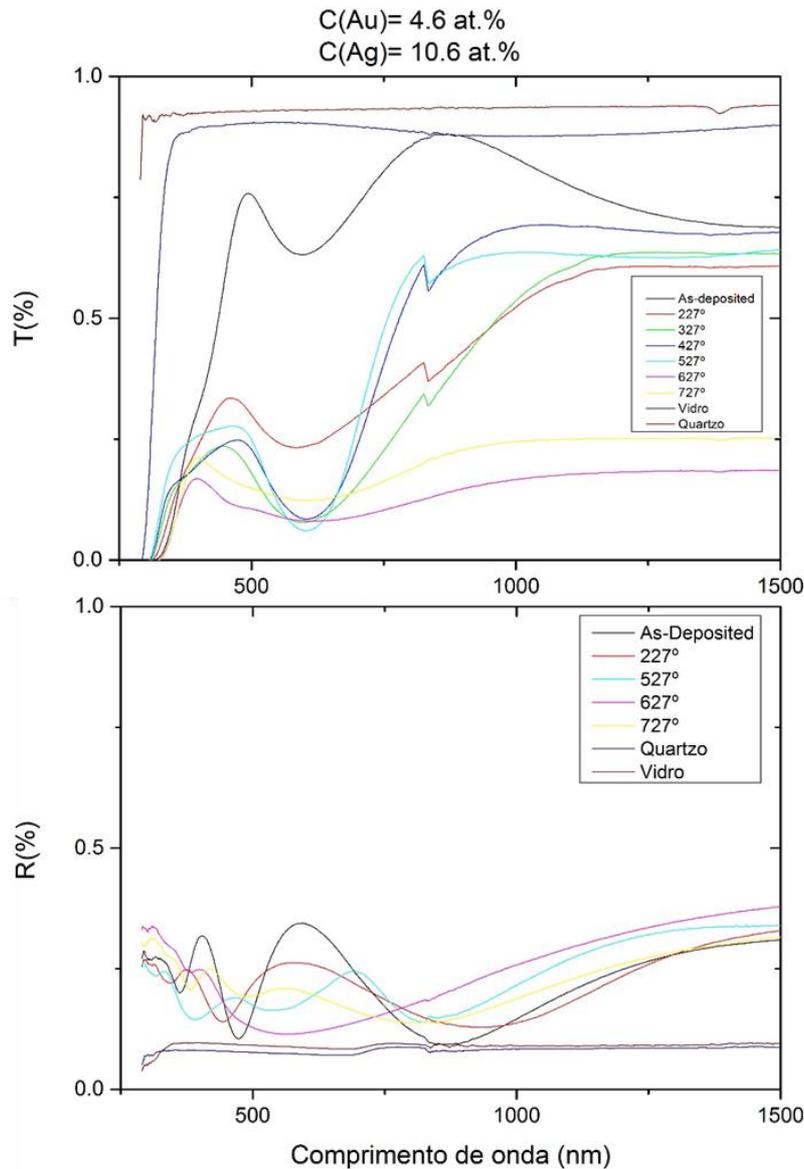


Figura 49 - Espectro de transmitância e refletância das amostras de Au/Ag com 4.6 e 10.6 at.%, respectivamente.

Relativamente ao espectro de transmitância das amostras do sistema de Au/Ag:TiO₂ com uma concentração atômica de ouro e de prata de 4.6 at.% e 10.6 at.% (correspondente a 0.5+0.5 discos de Au/Ag) respectivamente, encontra-se representado na Figura 49. Analisando o espectro de transmitância é possível observar um comportamento tipo de interferência unicamente para a amostra sem tratamento térmico. Para temperaturas de recozimento de 227°C a 727°C, a transmitância baixa e em todas as amostras tratadas termicamente é possível verificar a banda de absorção de ressonância de plasmões de superfície localizados (LSPR). Para as amostras de 327°C até 727°C verifica-se um mínimo de

transmitância para aproximadamente 600 nm para as amostras até 627°C. Verifica-se para as amostras de 627°C e 727°C um desvio no pico LSPR, para um mínimo de transmitância de 620 nm. Curiosamente para as temperaturas de 627°C e 727°C verifica-se que a banda de absorção é mais larga do que para as amostras de temperaturas de recozimento inferiores, tal fenómeno pode ocorrer devido a formação de aglomerados quer de Au quer de Ag e da sua diferente distribuição na matriz. É possível ainda referir que relativamente aos picos verificados estes demonstram um pico para um mínimo de transmitância semelhante ao do sistema de Au demonstrando assim uma maior contribuição do ouro. Os resultados obtidos encontram-se em concordância com a análise de DRX realizada, uma vez que as fases cristalinas de Au e Ag começam a verificar-se para a temperatura de 227°C.

O espectro de refletância em função do tratamento térmico realizado encontra-se representado na Figura 49. Observando-se o espectro verifica-se que a amostra sem tratamento térmico juntamente com as amostras tratadas termicamente apresentam um comportamento de interferência, devido ao efeito LSPR das nanopartículas de Au e de Ag. Os resultados obtidos permitem obter uma correlação com os dados DRX já analisados, sendo possível referir que a cristalização das fases de ouro e de prata se começam a verificar para a temperatura de 427°C, a mesma temperatura para qual os picos se tornam mais estreitos e intensos, indicando um tamanho de cristal superior, refletindo-se num aumento de refletância em relação a refletância obtida para as temperaturas mais baixas de recozimento.

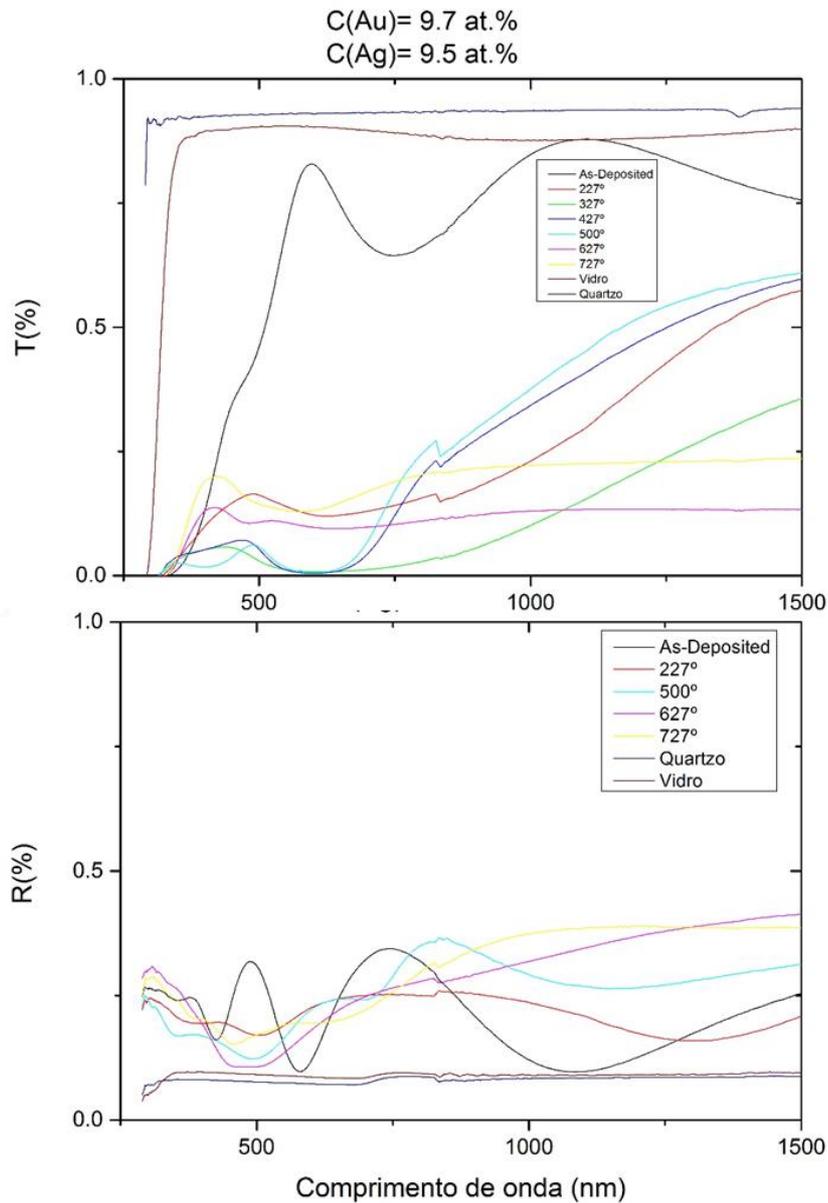


Figura 50 - Espectro de transmitância e refletância das amostras de Au/Ag com 9.7 e 9.5 at.%, respectivamente.

Relativamente aos espectros de transmitância e de reflectância das amostras do sistema de Au/Ag:TiO₂, com uma concentração atômica de ouro e de prata de 9.7 at.% e 9.5 at.% (correspondente a 1/1 discos de Au/Ag) respectivamente, encontram-se representados na Figura 50. Uma análise detalhada da Figura 50 permite constatar um comportamento tipo de interferência unicamente, na zona do espectro visível para as amostras sem tratamento térmico e de 227°C. Para temperaturas de recozimento de 427°C a 627°C a transmitância baixa sendo possível verificar a banda de absorção de ressonância de plasmões de superfície localizados (LSPR). Para as amostras de 427°C até 627°C verifica-se um mínimo de transmitância para aproximadamente 616 nm. Curiosamente para a amostra com temperaturas de 727°C verifica-se que a banda de absorção é ligeiramente mais larga dos que para as

amostras de temperaturas de recozimento inferiores e ligeiramente desviada dos 616 nm para a esquerda, provavelmente devido a formação de aglomerados de prata, visto que o valor tende para o mínimo de transmitância observado no espectro de transmitância da prata. Na amostra de 500°C, verifica-se um pico duplo, para os mínimos de transmitância de 616 nm e 406 nm, demonstrando assim ao contrário do caso anterior uma contribuição da prata com o pico a 406 nm. Os resultados obtidos encontram-se em concordância com a análise de DRX realizada à semelhança do espectro anterior.

Ainda na Figura 50, encontra-se o espectro de refletância das amostras. Da análise do espectro é possível referir que as amostras sem tratamento térmico e as amostras tratadas termicamente demonstram um comportamento de interferência à semelhança do que se verificou no espectro anterior. Neste caso também é possível obter uma relação com os resultados obtidos da análise de DRX, onde se verifica que para 627°C os picos obtidos são mais estreitos e mais intensos, indicando um tamanho de cristal maior que se traduz num aumento da refletância em relação as restantes amostras com menor temperatura de recozimento [11].

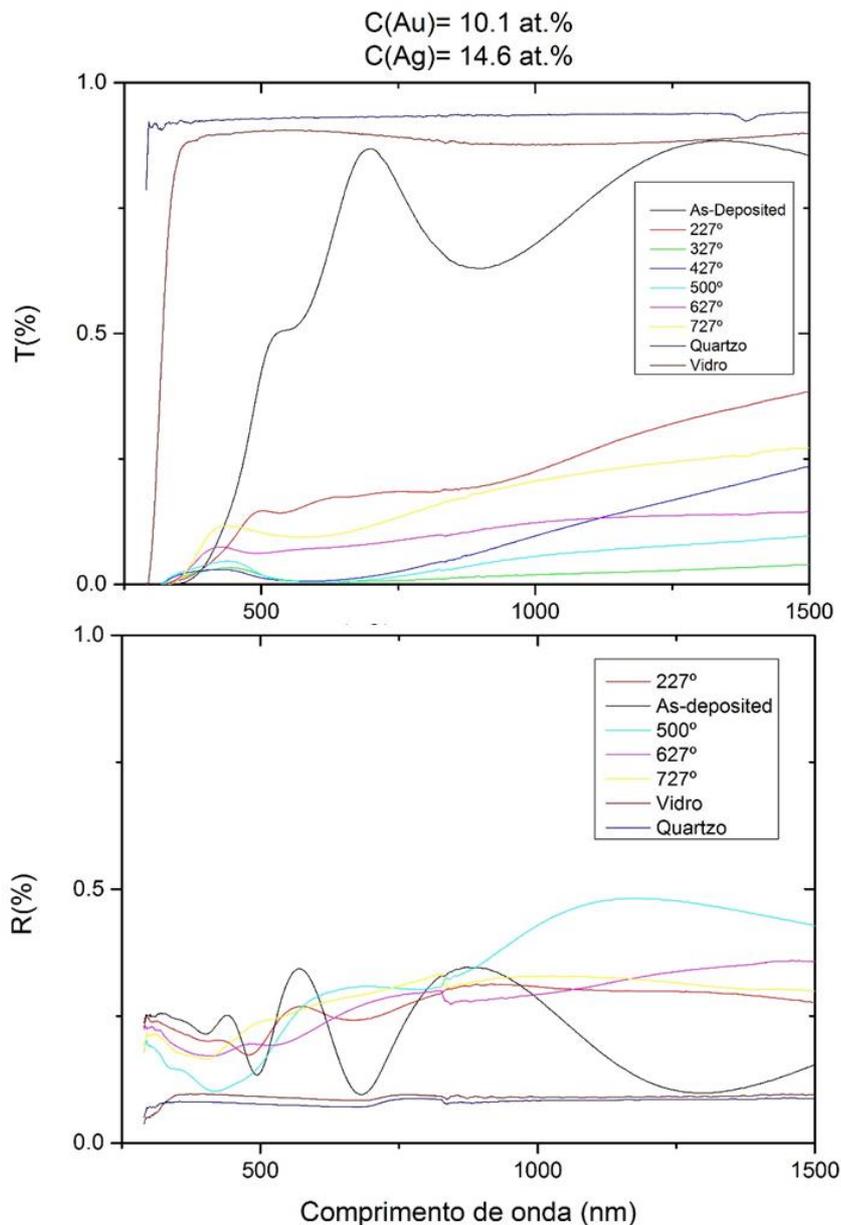


Figura 51 - Espectro de transmitância das amostras de Au/Ag com 10.1 e 14.6 at.%, respectivamente.

No que diz respeito à Figura 51, nela encontra-se representado o espectro de transmitância e refletância das amostras do sistema de Au/Ag:TiO₂ com uma concentração atômica de ouro e de prata de 10.1 at.% e 14.6 at.% (correspondente a 1.5+1.5 discos de Au/Ag) respectivamente. Da análise da Figura 51 é possível constatar um comportamento de interferência ótica, na zona do espectro visível unicamente para as amostras sem tratamento térmico e de 227°C. Neste caso a banda de absorção LSPR só é possível observar para uma temperatura de 727° C, correspondente a um mínimo de transmitância de aproximadamente 608 nm. Para a temperatura de recozimento de 627°C é possível referir que o fato de não se verificar a banda de absorção LSPR se deve a uma provável má distribuição

dos aglomerados quer de Au quer de Ag. Os resultados obtidos encontram-se em concordância com a análise de DRX realizada à semelhança dos espectros anteriores.

Do espectro de refletância desta série de resultados (Figura 51) e em comparação com os espectros obtidos anteriormente, é possível referir que para a amostra sem tratamento térmico e ainda para as amostras tratadas termicamente se verifica um comportamento do tipo de interferência à semelhança dos casos anteriores. Neste caso e ainda à semelhança dos casos anteriores também é possível obter uma relação com os resultados obtidos da análise de DRX, onde se verifica que para 527°C os picos obtidos são mais estreitos e mais intensos, indicando um tamanho de cristal maior, que se traduz num aumento da refletância em relação as restantes amostras com temperaturas de recozimento inferiores [11].

4.2.2 Resultados das Coordenadas de Cor

Resultados de Cor do Sistema Au:TiO₂

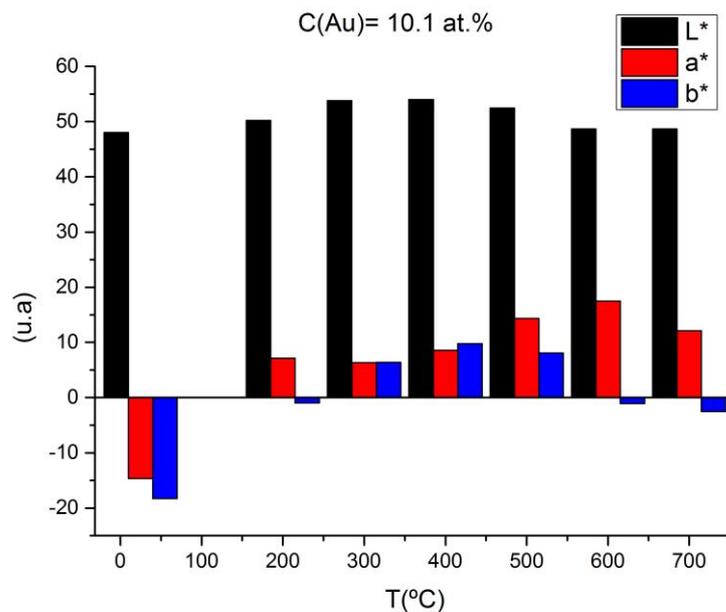


Figura 52 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIE Lab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 10.1 at%.

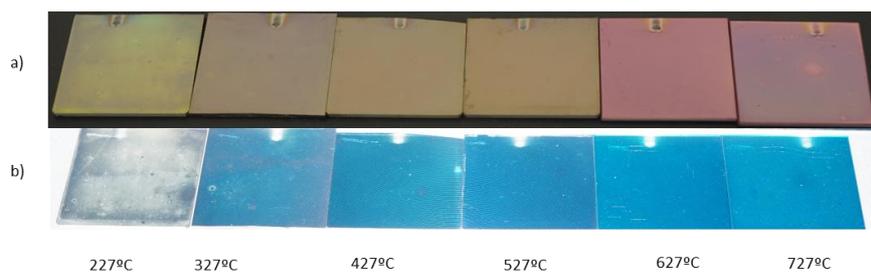


Figura 53 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

Para uma melhor análise das mudanças de cor em função do tratamento térmico realizado, foram estudados e analisados os parâmetros (coordenadas) de cor, no sistema CIELab, para as amostras com concentração atômica de ouro de 10.1 at.%. Os resultados estão representados na Figura 52. Observando o gráfico é possível verificar que a cor das amostras tende para um vermelho acastanhado, resultante de um aumento significativo do parâmetro a^* correspondente ao vermelho na escala CIELab e uma ligeira diminuição do parâmetro b^* correspondente ao amarelo na escala CIELab. A mudança mais significativa de ambos os parâmetros começa a ser detetada para a amostra de 300°C, que coincide novamente com a agregação do ouro em nanopartículas, demonstrada pelos resultados obtidos por DRX e pela presença do pico LSPR no espectro ótico de transmitância. Para as amostras de 600°C e 700°C verificam-se alterações mais significativas de ambos os parâmetros a^* e b^* , verificando-se uma diminuição do parâmetro b^* resultando numa cor mais avermelhada das amostras como se observa na Figura 53 a). Pode-se referir que, quanto maior for a mudança nos parâmetros de cor, mais significativa é a mudança nos valores de refletância obtidos, tal facto verifica-se para temperaturas de recozimento superiores onde os valores de refletância são superiores. Resultados semelhantes de cor já foram obtidos por outros autores em [12].

No que diz respeito à Figura 53, é possível verificar duas sequências de imagens das amostras com 10.1 at.% de Au, que representam a cor observada com luz refletida (Figura 53 a) e a cor observada com luz transmitida. Estas imagens foram obtidas utilizando uma máquina fotográfica e usando um retroprojetor, de forma a verificar a cor com a luz transmitida. Para a cor observada em refletância as amostras foram dispostas sobre uma superfície preta para melhor se observar a cor obtida como é possível observar na Figura 53 b). Da cor obtida em refletância é possível observar que até aos 527°C as amostras demonstram uma cor amarela (aumento do parâmetro a^* e b^*) e para as temperaturas de 627°C e 727°C, verifica-se uma cor mais avermelhada (diminuição do parâmetro b^*) confirmando-se assim que o tratamento térmico teve influência no que diz respeito ao tamanho, forma e distribuição das nanopartículas de ouro. Da cor em transmitância verifica-se que as amostras, exceto a amostra de 227°C, demonstram uma cor azul ao longo das temperaturas de recozimento.

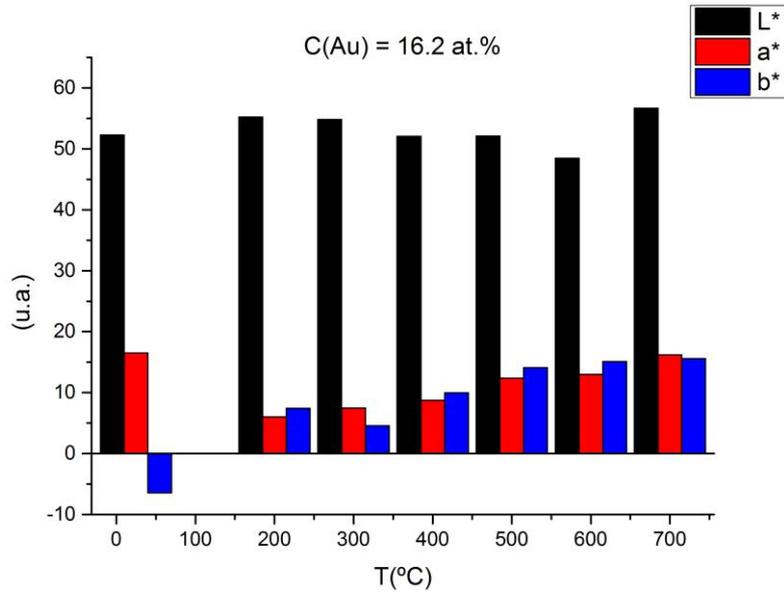


Figura 54 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 16.2 at.%.

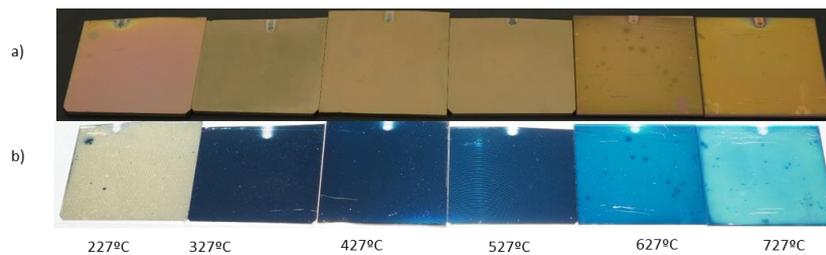


Figura 55 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

Relativamente ao gráfico referente aos parâmetros de cor CIELab em função do tratamento térmico para as amostras com concentração atômica de ouro de 16.2 at.%, encontra-se representado na Figura 54. Da sua análise verifica-se que as amostras tendem para um vermelho acastanhado, à semelhança do caso anterior, resultante de um aumento do parâmetro a^* correspondente ao vermelho na escala CIELab. Neste caso, em relação ao anterior, verifica-se um aumento do parâmetro b^* (correspondente ao amarelo na escala CIELab) tornando assim mais acastanhada a cor intrínseca da amostra. A mudança mais significativa de ambos os parâmetros é detetada para a amostra de 400°C, coincidente com a cristalização do ouro dos resultados obtidos por DRX. Verificam-se alterações mais significativas de ambos os parâmetros a^* e b^* a partir da temperatura de recozimento de 400°C, verificando-se um aumento do parâmetro b^* , explicando assim o facto de as amostras serem mais amareladas para temperaturas de recozimento superiores como se pode observar na Figura 55 a). À semelhança do que foi referido anteriormente uma maior mudança nos parâmetros de cor traduz-se

numa mudança dos valores de refletância, observando valores de refletância superiores para temperaturas de 600°C e 700°C.

Com o objetivo de verificar melhor a cor obtida pelas amostras em refletância e transmitância ver Figura 55. No que diz respeito à cor observada em luz refletida, Figura 55 a), verifica-se que ao contrário do caso anterior as amostras de 627°C e 727°C não demonstram uma cor avermelhada mas sim uma cor amarela (resultado do aumento do parâmetro b^*), devido ao fenómeno de segregação do ouro para a superfície do filme. A cor observada em luz transmitida, Figura 55 b), e à semelhança do caso anterior demonstram uma cor azul, mas com algumas diferenças. A amostra de 227°C não demonstra a cor azul, possivelmente devido ao facto de o tratamento térmico para esta concentração não ter sido suficiente de forma a distribuir as nanopartículas na matriz. Ainda no que diz respeito às amostras de 627°C e 727°C verifica-se uma tonalidade de azul mais clara o que indica uma diferente distribuição das nanopartículas.

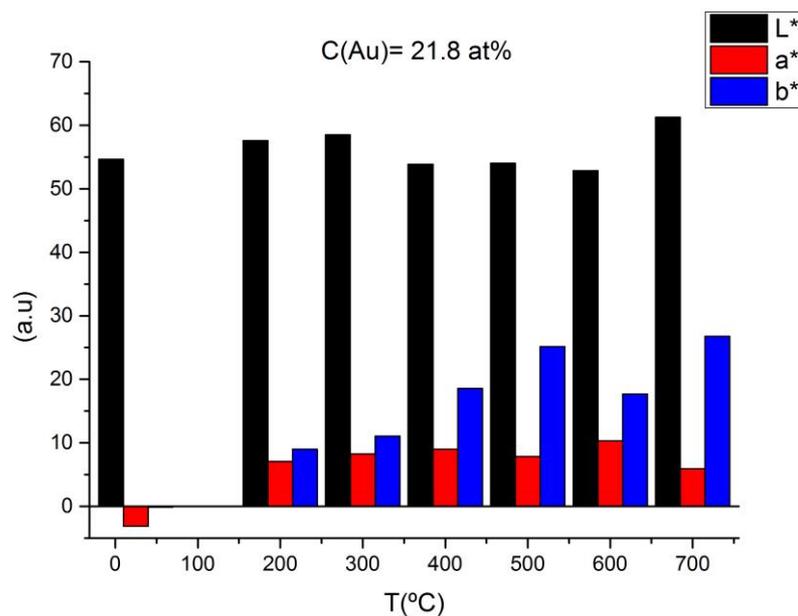


Figura 56 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 21.8 at%.

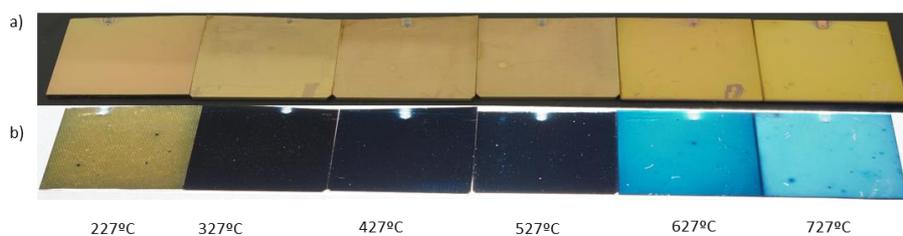


Figura 57 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

O gráfico referente aos parâmetros de cor CIELab em função da temperatura de recozimento para as amostras com concentração atômica de ouro de 21.8 at.% encontra-se representado na Figura 56. Analisando o gráfico é possível verificar que as amostras tendem para uma cor mais amarelada do que as anteriormente obtidas resultantes de um aumento significativo do parâmetro b^* em detrimento do parâmetro a^* como é possível constatar na Figura 57 a). A mudança mais significativa de ambos os parâmetros é detectada para a amostra de 400°C, coincidente com a cristalização do ouro dos resultados obtidos por DRX tal como no caso anterior. Neste caso verifica-se um aumento do parâmetro L^* (brilho), coincidente com um tom mais brilhante podendo afirmar-se que as amostras evoluíram para um amarelo dourado.

Observando a figura 57 verifica-se que a cor em reflectância, Figura 57 a), das amostras demonstra ser uma cor amarela mais amarelada, resultante do aumento do parâmetro b^* em relação ao parâmetro a^* , do que no caso anterior. Para as amostras de 627°C e 727°C verifica-se uma cor dourada resultante do aumento da concentração atômica de ouro e do fenómeno de segregação do ouro. Relativamente à cor em transmitância, Figura 57 b), das amostras verifica-se um comportamento semelhante ao verificado anteriormente, onde as amostras demonstram uma cor azul até 527°C e para as amostras de 627°C e 727°C uma cor azul mais clara indicando uma diferença na distribuição das nanopartículas de Au.

Resultados de Cor do Sistema Ag:TiO₂

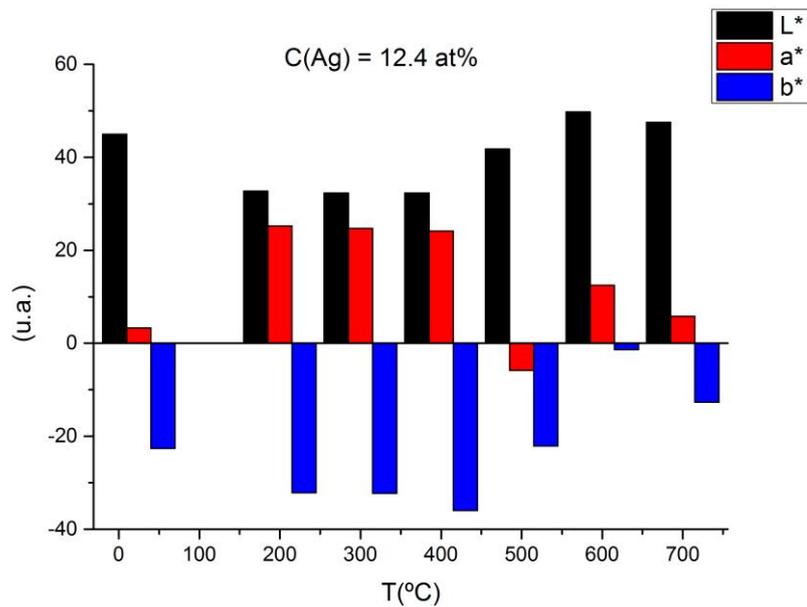


Figura 58 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIE Lab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Ag com concentração atômica de 12.4 at%.

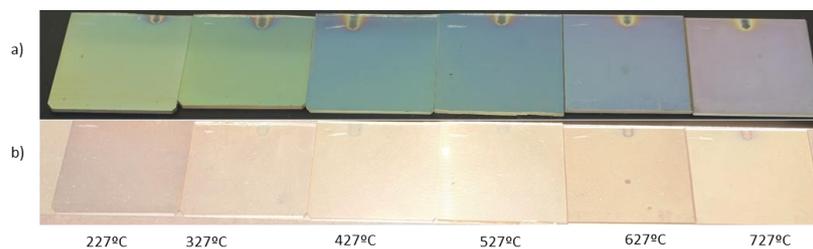


Figura 59 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

No que diz respeito às mudanças de cor em função do tratamento térmico para as amostras de concentração atômica de Ag de 12.4 at.%, os resultados obtidos para o parâmetros de cor CIE Lab encontram-se representados na Figura 58. Da análise do gráfico é possível verificar que as amostras tendem para uma cor intrínseca azulada [13], resultante de um aumento significativo do parâmetro b^* para valores negativos correspondente ao azul na escala CIE Lab, demonstrando uma cor diferente daquela obtida pelo sistema produzido com incorporação de ouro. A mudança mais significativa de ambos os parâmetros é detetada para a amostra de 500°C, representando a mesma temperatura para qual se verifica a cristalização da prata nas amostras de DRX. Para a amostra de 500°C, 600°C e 700°C verificam-se alterações mais significativas de ambos os parâmetros a^* e b^* , traduzindo-se numa mudança significativa nos valores de refletância destas amostras. De forma a observar melhor as cores

em termos de refletância e transmitância das amostras produzidas para esta concentração atômica de prata, observa-se na Figura 59 que, as amostras demonstram uma cor azul em termos de luz refletida (Figura 59 a) exceto para as amostras de 227°C e 327°C, que apresentam uma cor de interferência. Relativamente à cor obtida em luz transmitida só é possível referir que as amostras não apresentam uma cor intrínseca podendo referir que são transparentes.

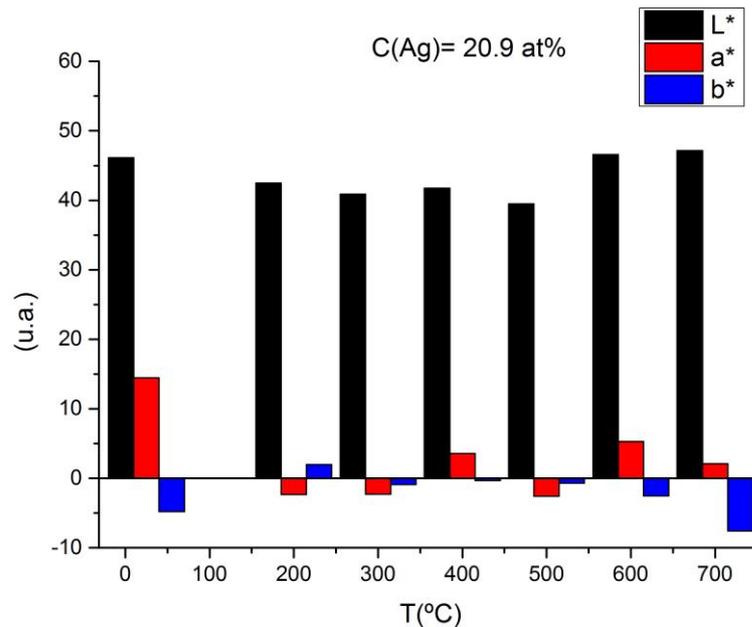


Figura 60 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Ag com concentração atômica de 20.9at%

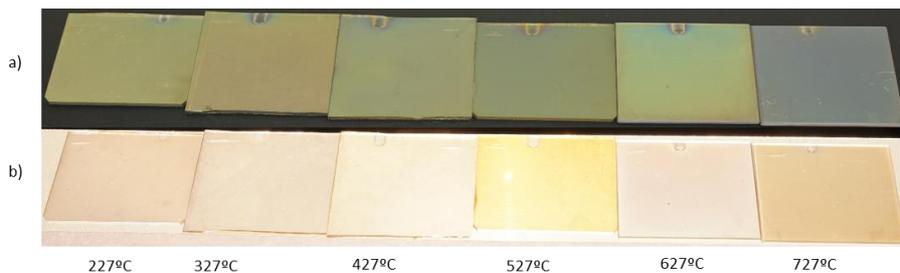


Figura 61 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

Relativamente às amostras de concentração atômica de Ag de 20.9 at.%, os resultados obtidos para os parâmetros de cor CIELab em função do tratamento térmico encontram-se representados na Figura 60. Analisando o gráfico é possível verificar que as amostras tendem para uma cor intrínseca cinzenta resultante de valores baixos e próximos de zero para os parâmetros a^* e b^* e de um aumento do parâmetro L^* . A cor intrínseca obtida nesta série de amostras resulta da difusão da prata resultante do aumento significativo da concentração atômica de prata como é possível observar na Figura 61 a) a

700°C. A obtenção da cor cinzenta resultante da difusão [13] permite assim explicar o facto de não se ter verificado a banda de absorção LSPR para estas amostras.

Para melhor verificar as alterações das cores das amostras produzidas para esta concentração atômica de prata em termos de refletância e transmitância é possível observar na Figura 61 que as amostras em termos de refletância, Figura 61 a), não apresentam a cor azul verificada no caso anterior, apresentando uma cor esverdeada até aos 627°C, justificada pelos valores negativos dos parâmetros a^* e b^* . Para os 727°C apresenta uma cor cinzenta resultante do aumento da concentração de prata e da difusão da mesma. Relativamente a cor em transmitância Figura 61 b) esta apresenta o mesmo comportamento que o caso anterior, exceto para a amostra de 500°C que apresenta uma cor amarela

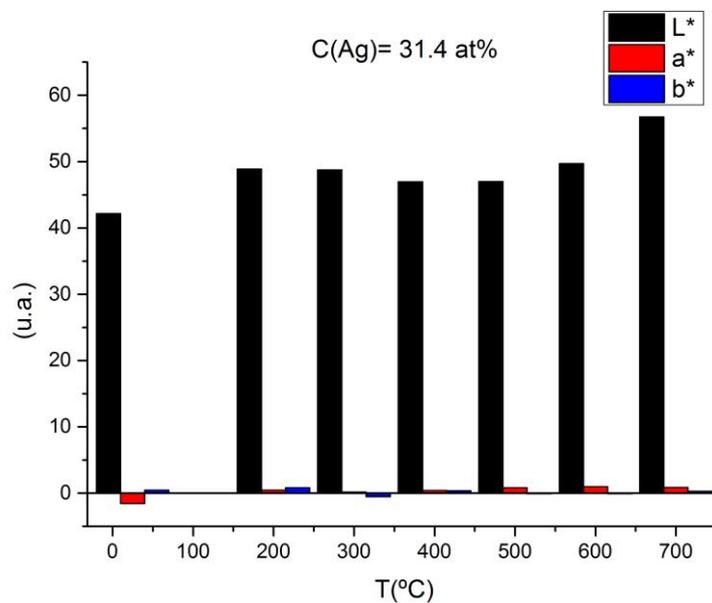


Figura 62 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au com concentração atômica de 31.4 at%.

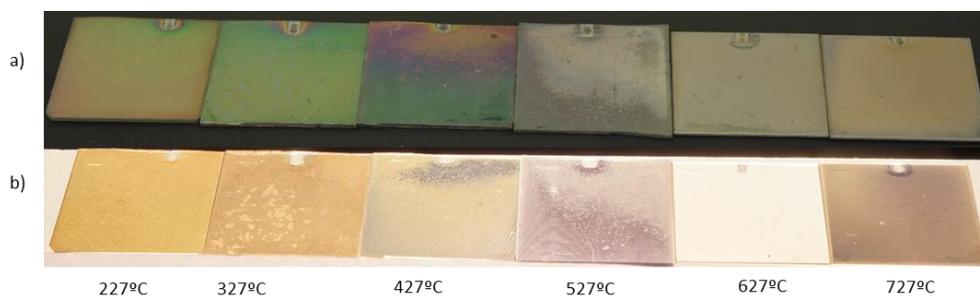


Figura 63 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

No que diz respeito às amostras de concentração atômica de Ag de 31.4 at.%, os resultados obtidos para os parâmetros de cor CIELab em função do tratamento térmico encontram-se representados na Figura 62. Observando o gráfico é possível verificar que as amostras tendem para uma cor intrínseca cinzenta tal como foi observado no caso anterior resultante de valores baixos e próximos de zero para os parâmetros a^* e b^* . A cor intrínseca obtida nesta série de amostras resulta igualmente da difusão da prata resultante do aumento da concentração atômica de prata. À semelhança da série de amostras analisadas anteriormente a obtenção da cor cinzenta resulta da difusão da prata permitindo explicar o facto de não se ter verificado a banda de absorção LSPR nesta série de amostras.

De forma a verificar as alterações das cores intrínsecas das amostras produzidas para esta concentração atômica de prata em termos de refletância e transmitância, observa-se na Figura 63 a) que as amostras em refletância demonstram uma cor de interferência até aos 427°C e para as restantes amostras verifica-se a cor cinzenta resultante da difusão da prata [13] para a superfície das amostras. Relativamente a cor em transmitância, Figura 63 b), das amostras verifica-se que até 427°C estas demonstram uma cor amarela e para as restantes temperaturas de recozimento verifica-se a cor cinzenta característica da prata.

Resultados de Cor do Sistema Au/Ag:TiO₂

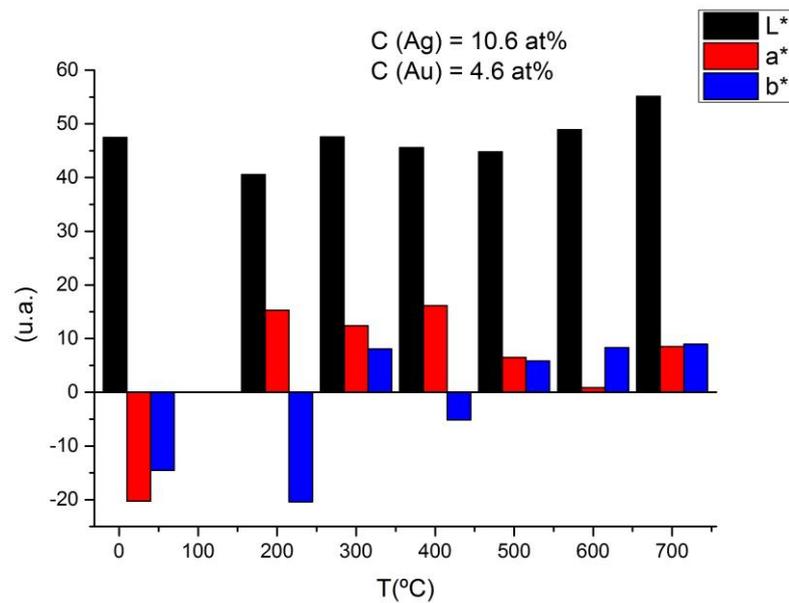


Figura 64 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au/Ag com concentração atômica de 4.6 e 10.6 at% respectivamente.

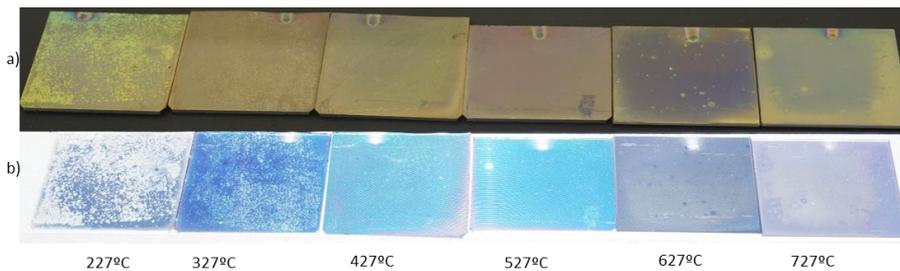


Figura 65 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

De forma a verificar as mudanças a nível da cor para a serie de amostras com concentrações atômicas de prata e de ouro de 10.6 e 4.6 at.%, respectivamente, foram analisados os resultados de cor obtidos a partir dos parâmetros da escala CIELab, representados na Figura 64. Uma análise detalhada do gráfico permite referir que as amostras tendem para duas cores simultaneamente resultando numa mistura entre o vermelho acastanhado, correspondente ao ouro, caracterizado por um aumento do parâmetro a^* em relação ao parâmetro b^* e o azul obtido nas series produzidas com prata, resultante de uma diminuição do parâmetro a^* e um aumento do parâmetro b^* . A mudança mais significativa de ambos os parâmetros é detetada para a amostra de 400°C, coincidente com a cristalização do ouro e da prata obtida nos resultados de DRX. Para as amostras de 500°C até 700°C verificam-se alterações mais significativas de ambos os parâmetros a^* e b^* que se reflete numa maior mudança na refletância para as mesmas.

A cor obtida pelas amostras em refletância e transmitância observa-se na Figura 65. Relativamente à cor em refletância, observa-se que as amostras demonstram uma cor acastanhada para temperaturas de 327°C e 427°C. Para 527°C, 627°C e 727°C faz-se notar mais nitidamente a cor azul característica do que foi observado no sistema de prata. Esta cor pode ser explicada pelo facto da concentração de prata ser superior à de ouro nesta série de amostras e por diferenças na distribuição das nanopartículas. No que diz respeito à cor em transmitância verifica-se uma cor azul para as amostras de 327°C, 427°C e 527°C, a mesma cor obtida em transmitância para o sistema de ouro e para as amostras com temperaturas de recozimento de 627°C e 727°C verifica-se uma cor cinzenta característica da prata.

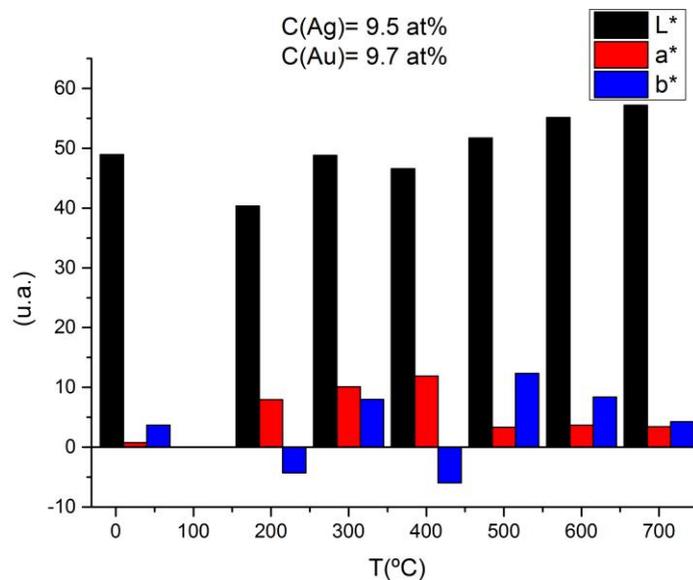


Figura 66 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au/Ag com concentração atômica de 9.7 e 9.5 at% respetivamente.

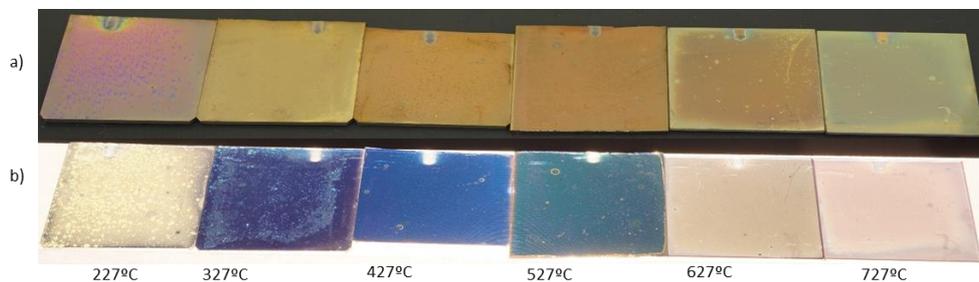


Figura 67 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

Na Figura 66 encontra-se representado o gráfico das coordenadas de cor CIELab em função do tratamento térmico realizado para as amostras com composição atômica de prata e de ouro de 9.5 e

9.7 at.% respectivamente. Analisando o gráfico é possível referir que as amostras tendem para um vermelho acastanhado à semelhança do sistema de ouro. A mudança mais significativa de ambos os parâmetros é detetada para a amostra de 400°C, coincidente com a cristalização do ouro e da prata verificada nos resultados de DRX. À semelhança do caso anterior verifica-se que para 500°C até 700°C surgem as alterações mais significativas de ambos os parâmetros a^* e b^* que se reflete na obtenção de valores superiores de refletância. Para melhor observar as mudanças a nível da cor em termos de refletância e transmitância é possível observar na Figura 67 que as amostras em termos de refletância, Figura 67 a), demonstram uma cor amarela para as amostras de 327°C até 627°C e uma cor cinzenta para a amostra de 727°C, resultante de uma diminuição dos parâmetros a^* e b^* . No que diz respeito à cor em termos de transmitância, Figura 67 b) verifica-se a cor azul para as amostras de 327°C e 427°C, à semelhança do que se verificou para o sistema isolado de Au. Verifica-se uma cor verde para a amostra de 527°C, resultante de uma possível diferença de distribuição das nanopartículas de Au e de Ag na matriz. Observa-se ainda a cor cinzenta para as amostras de 627°C e 727°C resultante da difusão da prata [13].

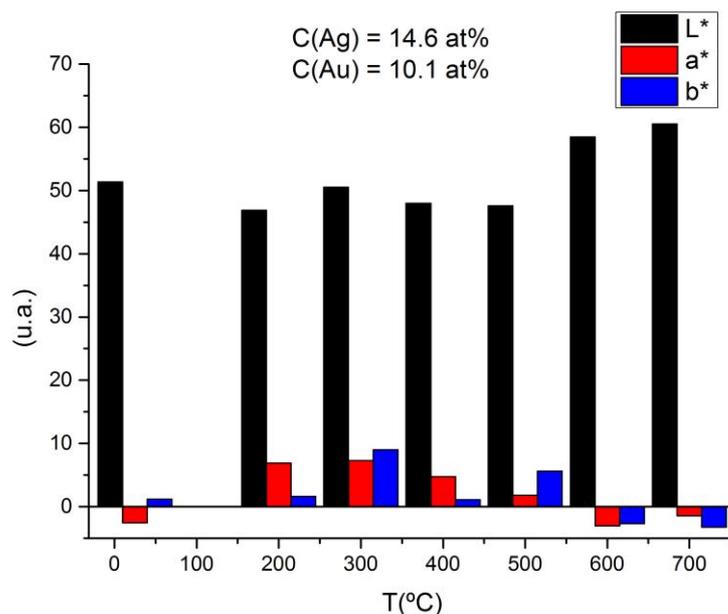


Figura 68 - Gráfico representativo das coordenadas de cor do espaço CIELab (L^* , a^* , b^*) das amostras de Au/Ag com concentração atômica de 10.1 e 14.6 at% respectivamente.

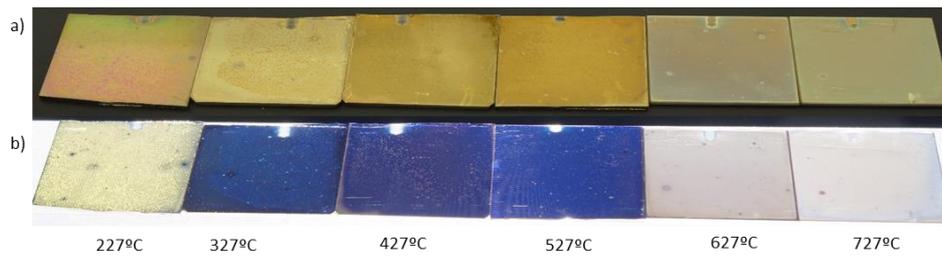


Figura 69 - Cor das amostras com luz refletida a); Cor das amostras com luz transmitida b).

No que diz respeito às amostras de concentração atômica de prata e de ouro com valores de 14.6 e 10.1 at.%, respectivamente, os resultados obtidos para as coordenadas de cor CIELab em função do tratamento térmico encontram-se representados na Figura 68. Da análise do gráfico verifica-se que as amostras tendem para uma cor intrínseca cinzenta tal como foi observado no caso da série produzida com prata, já analisada anteriormente, devido aos baixos valores para os parâmetros a^* e b^* . A cor cinzenta obtida nesta série de amostras pode resultar da difusão da prata [13] resultante do aumento da concentração atômica de prata. É possível verificar as alterações das cores intrínsecas desta série de amostras em termos de refletância e transmitância na Figura 69.

Relativamente às amostras em refletância Figura 69 a) estas apresentam uma cor amarela para as amostras de 327°C, 427°C e 527°C a mesma cor que se observou no sistema de ouro e para as amostras de 627°C e 727°C estas apresentam uma cor cinzenta característica da prata. No que diz respeito à cor em transmitância Figura 69 b) verifica-se a cor azul para as amostras de 327°C até 527°C, deixando de se observar a cor verde para 527°C. Para as amostras de 627°C e 727°C também à semelhança do caso anterior verifica-se a cor cinzenta, resultante da difusão de prata [13].

BIBLIOGRAFIA

- [1] - S. Zhao, E. Wäckelgård, The optical properties of sputtered composite of Al -AlN, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1861-1874.
- [2] - A. Biswas, H. Eilers, J.F. Hidden, O.C. Aktas, C.V.S. Kiran, Large broadband visible to infrared plasmonic absorption from Ag nanoparticles with a fractal structure embedded in a Teflon AF matrix, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 013103-013103.
- [3] - P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, L. Cunha, C.J. Tavares, C. Moura, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, E. Le Bourhis, J.P. Riviere, J.F. Pierson, O. Banakh, "Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrOxNy thin films", *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 023715-023718.
- [4] - 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.
- [5] - Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, *Nature*, 441 (2006) 325-328.
- [6] - B.G. Segda, M. Jacquet, J.P. Besse, "Elaboration, characterization and dielectric properties study of amorphous alumina thin films deposited by r.f. magnetron sputtering", *Vacuum*, 62 (2001) 27-38.
- [7] - W. Theiss, SCOUT, Thin Film Analysis Software, in, Germany, Aachen, 2002.
- [8] - J. Borges, "Otimização do processo de deposição de óxidos metálicos por pulverização reativa magnetron", Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Guimarães (2013), p. (19).
- [9] - 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.
- [10] - 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".
- [11] - L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa, "Control of the bias voltage in d.c. PVD processes on insulator substrates", *Vacuum* 83 (10) (2009) 1287 – 1290.
- [12] - M. Torrell, L. Cunha, A. Cavaleiro, E. Alves, N.P. Barradas, F. Vaz, "Functional and optical properties of Au:TiO₂ nanocomposite films: The influence of thermal annealing, *Applied Surface Science*, 2010.

[13] - R. C. Adochite , M. Torrel, L. Cunha, E. Alves, N. P. Barradas, A. Cavaleiro, J. P. Riviere, D. Eydici, F. Vaz. "Structural and optical properties of Ag:TiO₂ nanocomposite films prepared by magnetron sputtering". Optoelectronics and Advanced Materials, vol 5, n°1, Janeiro 2011.

CONCLUSÕES FINAIS

Ao dar por concluído o presente trabalho sobre o estudo da influência da concentração de prata (Ag), do ouro (Au) e da junção de ambos os metais nobres (Au+Ag) aliada à influência da temperatura de recozimento sobre a evolução da microestrutura nas respostas físicas, resultantes da produção dos três sistemas depositados, o presente trabalho permitiu obter ilações sobre essa mesma influência nos três sistemas produzidos. Assim sendo, os filmes finos produzidos com diferentes concentrações de Ag foram depositados utilizando a pulverização catódica com recurso a um alvo de Ti com pequenos discos de prata colocados sobre a zona preferencial de erosão, e, em seguida, submetidos a um (recozimento) tratamento térmico em atmosfera de ar. A diferença de potencial (V) do alvo de Ti é quase independente do número de discos de Ag colocados na sua zona de erosão preferencial, com valores em torno de 390 V. No entanto, o aumento de discos de Ag influenciou fortemente a taxa de crescimento dos filmes, especialmente para o maior número de discos de Ag. Até 2 discos de Ag a taxa de crescimento permaneceu aproximadamente constante, próximo de 2.5 nm/min, uma vez que a incorporação de Ag no filme foi pequena. Para um maior número de discos, 3, a taxa de crescimento aumentou acentuadamente até cerca de 4.8 nm/min, devido a alterações morfológicas. De facto, o crescimento colunar dos filmes foi suprimido gradualmente com o aumento da concentração de Ag dando origem à formação de estruturas com grânulos e poros. Estas alterações morfológicas explicam as diferenças observadas na evolução da taxa de crescimento. Como esperado, a concentração atômica de Ag incorporada no filme aumentou com o número de discos de Ag colocados no alvo Ti, permitindo obter variações de composição atômica entre 12.4, 20.9 e 31.4 at.% de prata.

O tratamento de recozimento influenciou fortemente as características estruturais e morfológicas dos filmes finos de Ag e conseqüentemente, afetou as suas propriedades físicas. A segregação de Ag fez – se notar para temperaturas de recozimento na ordem de 627°C-727 °C, o que afetou as respostas óticas. O conjunto global de resultados de DRX parece indicar a formação de um material nanocompósito, onde as nanopartículas de Ag se encontram inseridas na matriz de TiO₂. O aparecimento de picos LSPR foi claramente observado, mas apenas para a maior concentração atômica de 31.4 at.% e para um curto intervalo de temperaturas de recozimento (500 °C - 627 °C). Assim uma primeira conclusão pode ser tirada deste trabalho: sob certas condições, é possível obter filmes nanocompósitos de Ag: TiO₂ com propriedades plasmónicas e ainda as bandas de absorção LSPR podem ser obtidas para comprimentos de onda de cerca de 573 nm permitindo uma futura aplicação na área dos biossensores.

O tratamento de recozimento influenciou ainda os parâmetros de cor das amostras, verificando-se para baixas concentrações uma cor intrínseca azul, característica do sistema de Ag, ao longo das temperaturas de recozimento. Com o aumento das concentrações de prata, verificou-se que as amostras demonstraram uma cor cinzenta ao longo das temperaturas de recozimento, resultado da difusão da prata para a superfície dos filmes.

Relativamente aos filmes finos produzidos com diferentes concentrações de Au foram depositados utilizando a pulverização catódica á semelhança dos filmes depositados com prata fazendo variar o número de discos (desde de 1 até 3) de Au colocados na zona preferencial do alvo de Ti. A diferença de potencial dos filmes produzidos com Au também se revelou independente do número de discos de Au, com valores em torno de 380 V. No caso dos filmes produzidos com Au, o aumento de discos de Ag influenciou a taxa de crescimento dos filmes, verificando-se um aumento da taxa de deposição com o aumento do número de discos colocados no alvo variando entre valores de 1.6 e 2.7 nm/min. Verificou-se ainda que apesar do aumento da taxa de crescimento dos filmes, a morfologia dos filmes produzidos com Au não demonstrou grandes alterações ao contrário dos filmes produzidos com prata. No que diz respeito à concentração atômica de Au incorporados no filme esta aumentou com o número de discos de Au colocados no alvo Ti, permitindo obter variações de composição atômica entre 10.1, 16.2 e 21.8 at.% de ouro.

Neste sistema também o tratamento térmico influenciou fortemente as características estruturais e morfológicas dos filmes finos de Au e conseqüentemente, afetou as suas propriedades físicas, demonstrando que para temperaturas de recozimento entre os 427°C e os 727°C, o conjunto global de resultados parece indicar que também ocorreu a formação de um material nanocompósito, onde as nanopartículas de Au se encontram inseridas na matriz de TiO₂.

Nos filmes finos produzidos de Au a banda de absorção LSPR foi claramente observada para todas as concentrações atômicas, obtidas para um curto intervalo de temperaturas de recozimento (427-727 °C). Verifica-se claramente uma banda de absorção bem definida, para uma concentração mais baixa de ouro (correspondente a 1 disco de Au) e para um mínimo de 637 nm. Com o aumento da concentração, para um valor intermédio (correspondente a 2 discos de Au), observou-se uma banda de absorção bem definida para uma temperatura de 627°C para um mínimo de 660 nm. Nesta série de amostras verificou-se ainda um desvio da banda de absorção mais estreita para uma gama de comprimentos de onda entre os 620 – 640 nm, possivelmente devido à formação de aglomerados de Au com menores tamanhos em relação à amostra de 627°C. O mesmo fenómeno ocorreu para a concentração superior de Au (correspondente a 3 discos de Au) verificando-se uma banda de absorção

bem definida para 680 nm a 627°C e 727°C e o desvio da banda para temperaturas de recozimento mais baixas. Permitindo concluir também à semelhança da prata é possível obter filmes nanocompósitos de Au:TiO₂ com propriedades plasmónicas.

A influência do tratamento térmico também se fez notar nos parâmetros de cor das amostras do sistema de Au, onde se verifica a mudança de uma cor vermelha acastanhada para uma cor amarela com tons dourados à medida que a temperatura de recozimento aumenta resultante da segregação de ouro para a superfície dos filmes.

Da junção dos metais nobres é possível concluir que para os filmes produzidos para o sistema Au/Ag: TiO₂ a diferença de potencial obtida também se revelou independente do número de discos de Au e de Ag colocados no alvo de Ti, à semelhança dos filmes produzidos com Ag e Au, com valores em torno de 380V. Também na taxa de deposição dos filmes se verifica um aumento da mesma com o aumento do número de discos de prata e de ouro tal como foi verificado nos sistemas de Au e de Ag variando entre os valores de 1.7 e 3.2 nm/min, resultando numa morfologia com características observadas da morfologia do Au e de Ag. No que diz respeito à concentração esta também aumentou com o aumento do número de discos de prata e de ouro no alvo de Ti, obtendo-se composições atómicas prata e de ouro de (10.6 e 4.6 at.%; 9.5 e 9.6 at.% e 14.6 e 10.1 at.%) respetivamente.

Da influência do tratamento térmico nas características estruturais e morfológicas dos filmes é possível concluir que à semelhança do que se verificou para outros sistemas, que o sistema Au/Ag:TiO₂ demonstrou para temperaturas de recozimento de 627°C e 727°C a formação de um material nanocompósito.

Relativamente a banda de absorção LSPR do sistema Au/Ag:TiO₂ esta foi observada para todas as concentrações atómicas. Para uma concentração mais baixa do sistema (correspondente a 0.5+0.5 discos de Au/Ag) verificou-se uma banda de absorção para as amostras, entre 327°C até 627°C, para um mínimo de 600 nm e ainda um desvio da banda para 627°C e 727°C para um mínimo de 620 nm, indicando uma diferente distribuição das nanopartículas de Au e Ag na matriz. Numa concentração intermédia (correspondente a 1+1 discos de Au/Ag) verificou-se a banda de absorção para temperaturas de recozimento de 427°C até 727°C para um mínimo de 616 nm, com um alargamento da banda para 727°C resultante de uma diferente distribuição das nanopartículas. Ainda nesta concentração intermédia se verificou a 500°C o aparecimento de um pico duplo de absorção LSPR demonstrando assim a contribuição característica do ouro para um mínimo de 616 nm e a contribuição característica da prata para um mínimo de 406 nm. Relativamente à maior concentração (1.5+1.5 discos de Au/Ag), observou-se a banda de absorção para 727°C e para um mínimo de 608 nm, sendo possível obter filmes

nanocompósitos de Au/Ag:TiO₂ com propriedades plasmónicas. A junção resultante da incorporação de Au e Ag na matriz permitiu obter um pico LSPR para um diferente comprimento de onda e ainda a obtenção de um pico duplo LSPR demonstrando a influência da junção de ambos os metais nobres.

A influência do tratamento térmico nos parâmetros de cor onde se verifica uma mistura de duas tonalidades semelhantes às cores obtidas para os sistemas individuais quer de Au quer de Ag, resultando numa cor entre o vermelho acastanhado e o azul que tende posteriormente com o aumento da concentração de Au e de Ag e com o aumento da temperatura de recozimento numa cor amarela e cinzenta resultante da segregação do ouro e da difusão da prata.

Em suma e de uma forma geral é possível concluir que após o término desta dissertação os objetivos propostos foram alcançados com sucesso, onde foi demonstrado o fenómeno LSPR para os três sistemas produzidos e uma nova gama de cores obtida resultante da junção de ambos os metais nobres (Au e Ag) com possível aplicação para revestimentos decorativos.