Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Preparação e caracterização de nanopartículas de metais nobres pelo método de agregação gasosa

Douglas Arnold Silveira Gioielli Santos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos – Orientador (IF-USP)
Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion (IQ-USP)
Prof^a. Dra. Ana Melva Champi Farfan (UFABC)

São Paulo
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Gioielli Santos, Douglas Arnold Silveira

Preparação e caracterização de nanopartículas de metais nobres pelo método de agregação gasosa. São Paulo, 2018.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos.
Área de Concentração: Nanomateriais.

Unitermos: 1. Nanopartículas (Produção); 2. Agregação gasosa; 3. Nanomateriais; 4. Metais nobres; 5. Plásmons

USP/IF/SBI-089/2018

University of São Paulo
Physics Institute

Preparation and characterization of noble metal nanoparticles by the gas aggregation method

Douglas Arnold Silveira Gioielli Santos

Supervisor: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos

Dissertation submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos – Supervisor (IF-USP)
Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion (IQ-USP)
Prof^ª. Dra. Ana Melva Champi Farfan (UFABC)

São Paulo
2018

Dedicatória

Dedico à memória do meu pai José Alves dos Santos que, dentre muitas coisas, me ensinou que todo ciclo possui um fim.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos por ter me dado a oportunidade de chegar onde cheguei, por todo o apoio, por toda a ajuda, pelas lições, pela paciência, pela confiança e pela amizade.

À toda a minha família por todo o apoio, mesmo quando eu não conseguia estar presente. Em especial a minha mãe por ter me incentivado a seguir os meus sonhos, mesmo quando isso fazia com que eu ficasse distante. Ao meu irmão por me incentivar, mesmo sem entender muito bem o que eu pretendia. Ao meu padrinho Pedro por toda a ajuda e conselhos que tem me dedicado ao longo dos anos.

À minha Adriana por não só me apoiar, mas me incentivar, me acalmar nos momentos de estresse, ser paciente mesmo quando eu não tinha mais paciência comigo mesmo e me ajudar a ver que a luz no fim do túnel realmente não era o trem.

Aos meus amigos do RPG de São Roque, que me ajudaram a manter a sanidade através de muitas histórias em diversos mundos e tempos.

Aos diversos amigos que me incentivaram e foram compreensivos ao longos desses últimos anos sem tempo para visitas.

Ao Sérgio e Marcelo, não só pela ajuda com os equipamentos, mas também por ouvir muitos dos meus desabafos.

Às professoras Euzi e Rosangela por me incentivarem e ajudaram com tantas cartas de recomendação e conselhos.

À Fernanda por toda a ajuda com o sistema e pelos conselhos sobre o curso e o trabalho.

Ao professor Chubaci pelas conversas durante as medidas de absorbância.

Ao pessoal do LAMFI por me ajudarem com as medidas de amostras mesmo quando os prazos estavam tão apertados.

Aos diversos alunos de Laboratório Didático que me mostraram que eu realmente gosto de dar aula.

A CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

Resumo

Dentre os principais avanços na área de ciência ou tecnologia dos materiais podemos ressaltar as atuais técnicas de produção, manipulação e análise de estruturas de tamanho muito reduzido, os quais possuem propriedades físicas (magnéticas, eletrônicas e óticas) diferentes das apresentadas pelos mesmos materiais em estruturas maiores. Nanopartículas (NPs) de metais nobres, principalmente ouro e prata, estão sendo utilizadas e incorporadas em diversas tecnologias que tiram proveito de suas características óticas ou condutivas. Neste trabalho apresentamos uma metodologia de preparação de NPs de metais nobres, com a possibilidade de incorporá-las em um material dielétrico.

As amostras, produzidas a partir da técnica de agregação gasosa, foram preparadas em um gerador de NPs, construído em um dos canhões de um sistema de *magnetron sputtering* comercial (AJA Internacional). No gerador, átomos são removidos do alvo e termalizados pelo fluxo do gás de trabalho, se condensando na forma de NPs. As NPs são extraídas do gerador aerodinamicamente e seguem em direção ao substrato. Utilizando um dos outros canhões do nosso sistema de *sputtering* podemos codepositar as NPs produzidas em uma matriz dielétrica ou metálica. Podemos também depositar camadas de filmes finos sobre o material produzido pelo gerador de NPs.

As amostras de nanopartículas de ouro e prata produzidas foram caracterizadas a partir de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), retroespalhamento Rutherford (RBS), espectrofotometria de UV-Visível e microscopia ótica em campo próximo (SNOM). A partir das imagens de MEV, podemos inferir a presença da matriz dielétrica a partir da separação das NPs e essa presença pode ser confirmada pela análise dos resultados de RBS. Por fim a análise do espectro de absorbância das amostras em conjunto com as imagens de SNOM demonstrou o comportamento plasmônico das amostras produzidas, sobretudo das NPs codepositadas em matriz dielétrica.

Abstract

In the midst of main advances in material science and technology we can highlight the new techniques of preparation, manipulation and analyses of structures of very small size. They have physical properties (magnetic, electronic and optical) different from those presented by the same material, but in bigger dimension. Noble metal nanoparticles, mainly gold and silver, are incorporated into various technologies in order to take advantage of their optical or electric properties. In this work, we present a technique to produce noble metal nanoparticles by a physical method that also permits to imbed them in a dielectric material matrix.

The samples, produced using the gas aggregation technique, were prepared in a nanoparticle gun, developed on one of the guns of a commercial magnetron sputtering system (AJA International). In the nanoparticles generator, atoms are removed from the target and thermalized by the flow of the sputtering working gas, and they are also condensed to form the nanoparticles. The nanoparticles are extracted from the generator aerodynamically and then they proceed to the substrate. Using another gun of the sputtering system we can deposit the nanoparticles produced in a dielectric or metallic matrix. We can also deposit under – and capping – layers of thin films on the nanoparticle's layer produced.

The samples of gold and silver nanoparticles produced were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Rutherford backscattering analysis (RBS), UV-Visible spectrophotometry and near field optical microscopy (SNOM). In the SEM images, from the distribution and morphology of the nanoparticles it was possible infer the presence of the dielectric matrix, and this was also confirmed by the RBS measurements. Finally, absorbance spectrum of the samples together with the SNOM images have demonstrated the plasmonic character of the samples produced, specially for the NPs co-deposited in the dielectric matrix.

Lista de Figuras

Figura 1-1 - Representação esquemática do gerador de NPs.....	20
Figura 2-1. Visão geral do sistema de magnetron sputtering com indicação de seus principais componentes. (Adaptado da ref. [37]).	25
Figura 2-2. Representação esquemática do sistema de sputtering. (adaptado de [11]).	27
Figura 2-3. Esquema do gerador de NPs.	28
Figura 2-4. Grade utilizada no gerador de NPs. Essa grade possui um total de 600 furos de 160 μm de diâmetro cada, espaçados de 400 μm e formando um padrão hexagonal. (adaptado de [39]).....	29
Figura 2-5. Mancha produzida pela deposição de NPs: (a) deposição de Au realizado com o porta-substrato parado, (b) deposição de Au realizada com o porta-substrato girando (os espaços em branco, são os locais onde estavam as amostras produzidas).	31
Figura 2-6. Gerador de NPs montado no sistema de magnetron sputtering do LMM. (adaptado de [11]).....	31
Figura 2-7. Representação da configuração de Kretschmann utilizada nas medidas de SNOM.	35
Figura 3-1. ilustração simplificada do processo de condensação das NPs dentro do gerador.	37
Figura 3-2. Imagem do alvo de prata montado na parte inferior do gerador de NPs, onde observamos a região de onde os átomos são removidos do alvo.	39
Figura 3-3. Exemplos de representações geométricas criadas no Gmsh. Foram representados os modelos 2 e 3 utilizados no estudo.....	41
Figura 3-4. Fluxo de Argônio Simulado para o primeiro modelo do gerador.	42
Figura 3-5. Apresentação do fluxo de Ar do segundo modelo estudado.	43
Figura 3-6. Apresentação dos resultados de fluxo para o terceiro modelo.	44
Figura 3-7. Representação do fluxo uniforme. Fluxo utilizado nas simulações do processo de crescimento das NPs. As velocidades são todas iguais e proporcionais ao fluxo do gás de Ar.	46
Figura 3-8. Representação do escoamento parabólico. Fluxo utilizado como teste para a verificação da influência do perfil de escoamento no processo de crescimento das NPs. As velocidades seguem uma distribuição parabólica com valor máximo no eixo central do gerador e valor nulo na região das paredes do gerador. Os módulos das velocidades são calculados de modo a manter a vazão constante e compatível ao valor do fluxo.....	47

Figura 3-9. Distribuições de tamanhos das AuNPs simuladas utilizando (a) o escoamento uniforme e (b) o escoamento parabólico.....	48
Figura 3-10. Distribuições de tamanhos das AgNPs simuladas utilizando (a) o escoamento uniforme e (b) o escoamento parabólico.....	48
Figura 4-1. Variação da cor de dispersões coloidais em função da forma e tamanho das nanopartículas.	51
Figura 4-2. Representação esquemática do efeito da passagem do campo elétrico por uma esfera metálica.	53
Figura 4-3. Gráficos da Seção de Choque de Extinção para AgNPs de 5 a 25 nm em Si ₃ N ₄ (índice de refração 1,9). A direita temos as curvas de $Q_{ext}/Q_{extmáx}$ mostrando o deslocamento dos picos de ressonância.	55
Figura 4-4. Gráficos da Seção de Choque de Extinção para AuNPs de 5 a 25 nm em Si ₃ N ₄ (índice de refração 1,9). A direita temos as curvas de $Q_{ext}/Q_{extmáx}$ mostrando o deslocamento dos picos de ressonância.	55
Figura 4-5. Gráficos da Seção de Choque de Extinção para AuNPs de 10 nm em diferentes meios. A direita temos as curvas de $Q_{ext}/Q_{extmáx}$ mostrando o deslocamento dos picos de ressonância.....	56
Figura 5-1. Representação esquemáticas das amostras do Tipo A.	57
Figura 5-2. Representação esquemáticas das amostras do Tipo B.	57
Figura 5-3. Representação esquemáticas das amostras do Tipo C.	57
Figura 5-4. Exemplo de amostra produzida com o porta-substrato girando. Nessa amostra foram utilizados três substratos diferentes uma lamínula de vidro, um pedaço de Si e um pedaço de C.....	58
Figura 5-5. Exemplo de teste de deposição do gerador de NPs. À esquerda temos a deposição de 20 min. com o sistema funcionando corretamente. À direita temos um deposição de quase 50 min. com um vazamento no sistema que impedia a deposição correta de NPs.	59
Figura 5-6. Da esquerda para a direita amostras: AgNPs Tipo A 25 min. ; AgNPs Tipo B 25 min. ; AgNPs Tipo C 25 min.	60
Figura 5-7. Imagens de MEV da amostra AgNPs Tipo C 25 min. A imagem superior à direita é uma cópia da imagem superior à esquerda depois de passar por uma limpeza das componentes verticais da sua FFT e por um filtro de medianas.....	61

Figura 5-8. Imagens de MEV da amostra AgNPs Tipo A 25 min. A imagem superior à direita é uma cópia da imagem superior à esquerda, depois de passar por uma limpeza das componentes verticais da sua FFT e por um filtro de medianas.....	62
Figura 5-9. Comparação esquemática entre as estruturas das amostras do Tipo A e do Tipo C.	63
Figura 5-10. Espectro de RBS da amostra AgNPs Tipo A 25 min.	64
Figura 5-11. Espectro de RBS da amostra AgNPs Tipo B 20 min.	64
Figura 5-12. Espectro de RBS da amostra AgNPs Tipo C 25 min.	65
Figura 5-13. Espectro de absorbância do substrato, e do substrato mais um filme de Si_3N_4 . .	65
Figura 5-14. Espectros de absorbância de filmes finos de Ag. (espectros já com o efeito do substrato removido).	66
Figura 5-15. Espectros de absorbância de amostras de AgNPs Tipo C com tempos de deposição variando de 5 min. até 35 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).	66
Figura 5-16. Espectros de absorbância de amostras de AgNPs Tipo C com tempos de deposição variando de 5 min. até 35 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).	67
Figura 5-17. Espectros de absorbância de amostras de AgNPs Tipo C 35 min. realizadas em diferentes pontos da amostra (espectros já com o efeito do substrato removido).	67
Figura 5-18. Espectros de absorbância de amostras de AgNPs Tipo B com tempos de deposição variando de 5 min. até 25 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).	68
Figura 5-19. Espectros de absorbância de amostras de AgNPs Tipo A com tempos de deposição variando de 5 min. até 25 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).	68
Figura 5-20. Resultado de uma medida de topografia realizada no SNOM para a determinação da região de interesse.	70
Figura 5-21. Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ da amostra AgNPs Tipo C 25 min. . Polarização que maximiza a intensidade em um dos pontos intensos da região observada. As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm...	70

Figura 5-22 – Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de 5µm x 5µm da amostra AgNPs Tipo C 25 min. . Polarização que minimiza a intensidade no ponto intenso utilizado para maximizar a intensidade na Figura 5-21. As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm.....	71
Figura 5-23 – Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de 5µm x 5µm da amostra AgNPs Tipo A 25 min. . Polarização que maximiza a intensidade em um dos pontos intensos da região observada. . As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm...	72
Figura 5-24 – Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de 5µm x 5µm da amostra AgNPs Tipo A 25 min. . Polarização que minimiza a intensidade no ponto intenso utilizado para maximizar a intensidade na Figura 5-23. . As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm.....	73
Figura 5-25. Da esquerda para a direita amostras: AuNPs Tipo A 25 min. ; AuNPs Tipo B 25 min. ; AuNPs Tipo C 25 min.	73
Figura 5-26. Espectros de absorbância de filmes finos de Au. (espectros já com o efeito do substrato removido).	74
Figura 5-27. Espectros de absorbância de amostras de AuNPs Tipo C com tempos de deposição variando de 5 min. até 25 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).	74
Figura 5-28. Espectros de AgNPs e AuNPs que apresentam um sinal desconhecido. As marcas vermelhas indicam as regiões que não podem ser explicadas pelos modelos teóricos.	75
Figura 5-29. À esquerda espectro de AuNPs Tipo B com tempos de deposição variando entre 5 min e 25 min.. Á direita espectro de AuNPs Tipo A com tempos de deposição variando entre 5 min e 25 min. (nos dois gráficos já foi removido o espectro do substrato).	75
Figura 5-30 Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de 5µm x 5µm da amostra AuNPs Tipo C 25 min. As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d)	

é a medida obtida através da ferramenta do retrace, essa imagem representa em sua metade superior a medida da resposta ótica a 300nm da amostra, na metade inferior a medida da resposta ótica a 700nm.....	76
Figura 5-31. Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de 5µm x 5µm da amostra AuNPs Tipo C 25 min. . As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (c) é a medida obtida através da ferramenta do retrace, essa imagem representa em sua medida da resposta ótica a 700nm da amostra.	77
Figura 5-32. Espectro Raman do MPy ligado a AgNPs, com uma fonte de luz de 532 nm....	78
Figura 5-33. Imagens da respota ótica medidas no SNOM, da amostra AgNPs Tipo A 25 min. no modo normal (A) e com retrace (B), e imagens hiperespectrais de microscopia confocal Raman medidas com λ_{exc} 488 (C) e 532 nm (D).....	78
Figura 5-34. Imagens da respota ótica medidas no SNOM, da amostra AgNPs Tipo C 25 min. no modo normal (A) e com retrace (B), e imagens hiperespectrais de microscopia confocal Raman medidas com λ_{exc} 488 (C) e 532 nm (D).....	79

Sumário

1.	Introdução	18
2.	Técnicas experimentais	22
2.1.	Método de produção de NPs	22
2.2.	Técnica de agregação gasosa.....	24
2.2.1.	Gerador de nanopartículas.....	28
2.3.	Técnicas de Caracterização	32
2.3.1.	Microscopia eletrônica de Varredura	32
2.3.2.	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.....	32
2.3.3.	Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	33
2.3.4.	Microscopia ótica de campo próximo	34
3.	Processo de crescimento de NPs.....	36
3.1.	Simulação do processo de crescimento das NPs	38
3.2.	Estudo do fluxo do gás de trabalho dentro do gerador de NPs	40
3.3.	Resultados das simulações do processo de crescimento das NPs	45
4.	Nanopartículas de metais nobres	50
4.1.	Breve história dos nanomateriais DE METAIS nobres	51
4.2.	Teoria de Mie	52
4.2.1.	Simulações da Seção de Choque de Extinção das NPs de metais nobres.....	54
5.	Resultados experimentais e análise dos dados	57
5.1.	Preparação das amostras.....	57
5.2.	Amostras de AgNPs	60
5.2.1.	Microscopia eletrônica de Varredura	61
5.2.2.	Resultados de RBS	63
5.2.3.	Resultados de Absorbância.....	65

5.2.4.	Resultados das medidas de campo próximo	69
5.3.	Amostras de AuNPs	73
5.3.1.	Resultados de Absorbância.....	74
5.3.2.	Imagens de SNOM	76
5.4.	Aplicação das amostras de AgNPs	77
5.5.	Síntese geral dos resultados.....	80
6.	Conclusão.....	82
7.	Referências Bibliográficas	84

1. Introdução

Os últimos séculos da história da humanidade foram marcados por grandes avanços científicos e tecnológicos; mas esses não se deram de forma pontual, acontecendo de uma maneira constante e cada vez mais acelerada até os dias de hoje. Esses avanços que se desencadearam em todas as áreas da ciência, apresentaram um de seus ápices com os avanços ocorridos na conhecida tecnologia da informação, o que permitiu a todas as demais áreas do conhecimento um avanço acelerado. Por outro lado, nas últimas décadas, outro importante avanço ocorre na área de Nanociências e Nanotecnologias, que desempenha um papel fundamental no desenvolvimento da ciência em quase todas as tradicionais áreas do conhecimento científico, constituindo um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação ao redor do mundo.

A nanociência é a ciência que tem como foco, o estudo das características e propriedades de estruturas em escala nanométrica. Essa ciência não se apresenta como parte de nenhuma das grandes áreas de conhecimento tradicional, se desenvolvendo de maneira interdisciplinar através da física, química, biologia, engenharia, medicina entre outras.

Devido ao seu tamanho, nanomateriais apresentam propriedades e comportamentos químicos, catalíticos, eletrônicos, magnéticos, mecânicos e óticos distintos daqueles apresentados por suas contrapartes em objetos macroscópicos [1]. Essas propriedades diferentes se baseiam em características específicas das dimensões destes materiais, como efeitos de superfície ou de confinamento, quebras de simetria ou em propriedades quânticas, que entram em vigor dada as dimensões dos objetos.

A principal causa da intensificação dos avanços realizados na nanociência pode ser atribuída às melhorias nas técnicas de análise [2], que permitiu uma nova gama de formas de estudo e investigação das propriedades em estruturas nanométricas. Os avanços nas técnicas de análise permitiram o aperfeiçoamento de muitos dos métodos antigos de produção de nanomateriais, assim como incentivou o surgimento de muitas novas técnicas [3].

Os nanomateriais podem ser classificados com base em seus formatos, estruturas e dimensionalidades. Dentre as diversas classes existentes temos a das nanopartículas (NPs) [4] [5] [6] [7], que representa uma das categorias de maior interesse, tanto científico quanto tecnológico. As NPs são caracterizadas em geral por serem objetos 0-D (zero dimensionais)

onde todas as suas dimensões estão em escala nanométrica [7], com estruturas e formas bem definidas.

Quando nos restringimos ao estudo apenas de NPs, ainda observamos uma quantidade imensa de possibilidades. Isso devido ao enorme número de materiais que podem ser utilizados na produção de NPs como: polímeros, metais, óxidos metálicos, semicondutores, biomateriais, etc. [7] [8]. Além da grande variedade de materiais possíveis, ainda temos as inúmeras técnicas que podem ser empregadas na produção de NPs de cada material [3].

Com o intuito de restringir nosso estudo, neste trabalho aperfeiçoamos a metodologia de preparação e caracterização de NPs de metais nobres a partir da técnica de agregação gasosa. Dada a grande relevância e variedade de áreas de aplicação, nosso foco foi principalmente em NPs de ouro (AuNPs) e de prata (AgNPs).

A técnica de produção de NPs por agregação gasosa consiste da produção de aglomerados a partir de um vapor atômico do material de interesse [9]. No Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) a técnica de produção de NPs pelo método de agregação gasosa tem sido aprimorada ao longo da última década. Ao longo desse tempo os trabalhos tiveram como principal foco a produção de NPs de materiais magnéticos [10] [11].

O sistema utilizado no LMM foi desenvolvido como uma adaptação do equipamento de *magnetron sputtering*; e consiste do acoplamento de uma câmara a um dos canhões do sistema de *sputtering*, onde uma atmosfera do gás de trabalho em alta pressão (entre 0,2 Torr e 2 Torr) é produzida. O gás de trabalho fica confinado dentro dessa câmara tendo apenas uma abertura de saída na extremidade contrária ao canhão de *sputtering*. Um vapor atômico é produzido dentro da câmara do gerador de NPs, a partir da técnica de *magnetron sputtering*, esse vapor é resfriado termodinamicamente pelo gás de trabalho formando aglomerados por condensação. Devido ao escoamento do gás de trabalho que flui da região próxima ao alvo em direção à abertura da câmara do gerador, as NPs são arrastadas seguindo então para o substrato.

Figura 1-1 - Representação esquemática do gerador de NPs.

Uma vantagem de nossa montagem é a possibilidade de utilização dos outros canhões de *sputtering*¹ podendo assim realizar a codeposição de NPs com matrizes metálicas ou dielétricas; ou ainda recobrir as NPs. A produção dessa matriz ou de uma camada cobrindo as NPs pode ter como função proteger a amostra de oxidação ou então, promover o surgimento de novas propriedades da amostra, devido à presença do meio externo.

As NPs de metais nobres atualmente possuem uma grande variedade de aplicações, nas mais diversas áreas como: purificação de água [12], agentes de contraste ótico [13], terapia fototérmica [14], imageamento de células cancerígenas [15], substratos para espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) [16] [17], etc.. Sendo, que uma parcela considerável dessas aplicações se utiliza das propriedades óticas surpreendentes desses materiais. Esta característica guiou a escolha das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

As amostras produzidas tiveram suas propriedades analisadas a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, retroespalhamento Rutheford, espectrofotometria de UV-Visível e microscopia ótica de campo próximo. Tais técnicas são descritas na seção 2.3.

Por fim, com o intuito de verificar a possibilidade de utilização das amostras produzidas como substratos para medidas utilizando efeito SERS, foram realizadas medidas

¹ O equipamento de *sputtering* do LMM possui quatro canhões.

utilizando um microscópio confocal Raman, permitindo a análise da capacidade amplificação de sinal em cada ponto das amostras.

2. Técnicas experimentais

Neste trabalho todas as amostras de NPs foram produzidas a partir de um gerador de NPs, baseado em técnicas de agregação gasosa. Para tanto, foi utilizada a adaptação de um sistema de *magnetron sputtering*, geralmente utilizado como uma das principais técnicas de produção de filmes finos.

Neste capítulo faremos uma breve discussão das técnicas de caracterização utilizadas nas amostras produzidas neste trabalho. Também será discutido o método de produção de NPs adotado. Por fim, faremos uma descrição do sistema de *magnetron sputtering* e da adaptação do gerador de NPs, fazendo assim uma breve discussão do funcionamento do nosso gerador.

2.1. Método de produção de NPs

Quando tratamos da síntese de nanopartículas ou nanoestruturas, duas abordagens gerais podem ser consideradas: de cima para baixo (*top-down*) ou de baixo para cima (*bottom-up*). Na abordagem *top-down*, partimos de um material inicial e reduzimos seu tamanho até as dimensões desejadas, em geral usando meios mecânicos ou químicos. Já a abordagem *bottom-up* se refere a métodos nos quais as estruturas são construídas átomo a átomo, molécula a molécula ou aglomerado a aglomerado [21].

Os resultados de diferentes técnicas apresentam diferenças marcantes nas propriedades dos materiais produzidos, desta forma, é fundamental compreender as limitações de cada uma delas. As técnicas de produção de NPs que envolvem o desgaste ou a fragmentação de materiais macroscópicos, são exemplos típicos da abordagem *top-down* [8]. O maior problema que podemos observar nas NPs produzidas a partir das técnicas *top-down*, será a imperfeição da superfície da estrutura, o que pode afetar as propriedades do material relacionadas com sua superfície, por exemplo, a condutividade elétrica [21]. Já na abordagem *bottom-up*, as NPs são construídas a partir de átomos, moléculas ou aglomerados. Essa abordagem possui como exemplos de técnicas de produção a dispersão coloidal, o crescimento de cristais e a deposição de filmes; as técnicas *bottom-up* apresentam resultados com menos defeitos e com composições químicas mais homogêneas [21].

De modo geral, também poderíamos separar as metodologias de produção de nanopartículas e nanoestruturas em métodos químicos e métodos físicos [6]. Os métodos químicos se apresentam em sua grande maioria como técnicas *bottom-up*, e consistem de fenômenos de aglomeração que ocorrem devido a diferentes reações químicas, realizadas normalmente em soluções aquosas [22].

Entre os métodos químicos podemos citar: redução química [3] [23], técnicas de microemulsão [3] [24], redução fotoinduzida [3] [25], método sintético eletroquímico [3] [26], entre outras. As técnicas químicas apresentam muitas vantagens, sendo as principais o controle da quantidade de material produzido em uma reação [27], o controle dos tamanhos das nanopartículas produzidas [28] e o controle sobre a forma das nanopartículas [5]. Por outro lado, cada método químico é desenvolvido para um determinado material, de modo que, é necessária uma mudança considerável nos procedimentos para a produção de nanopartículas de materiais diferentes. Outra característica desses métodos é a dificuldade de se produzir amostras de NPs embebidas em matrizes (dielétricas ou metálicas), o que pode ser desejável para evitar oxidação ou para obter determinadas propriedades.

Os métodos físicos, por sua vez, estão tipicamente relacionados a técnicas que empregam processos energéticos e/ou explosivos na produção dos aglomerados. Podemos citar os métodos de moagem (abordagem *top-down*) de materiais para a produção de nanopartículas, em que o material base é fragmentado sucessivamente, até que se obtenha fragmentos na escala desejada [29]. Outra classe de métodos físicos importante é a das técnicas de evaporação/condensação atômica (abordagem *bottom-up*), onde átomos são removidos de um material e as nanopartículas são produzidas a partir da condensação do vapor atômico em movimento [30] [31].

As técnicas de produção de NPs baseadas em métodos físicos, apresentam algumas vantagens em relação aos processos químicos, como a ausência de contaminação pelo solvente e possibilidade de fazer deposições uniformes de NPs [3], permitindo a possibilidade de sobrepor um material de proteção ao material produzido. Outra importante vantagem desses métodos é independência do material; a mesma técnica pode ser utilizada para diversos materiais diferentes, sem a necessidade de alterações no processo [11]. Em contrapartida, o controle de tamanho e forma das nanopartículas produzidas através de métodos físicos, não é tão desenvolvido quanto ocorre nos métodos químicos.

Neste trabalho as nanopartículas foram produzidas através da técnica de agregação gasosa, a partir da adaptação da técnica de “*magnetron sputtering*” [10], utilizada na produção de filmes finos. O processo de produção do nosso sistema pode ser dividido em três etapas fundamentais: produção do vapor atômico, condensação do vapor atômico e deposição dos aglomerados.

A produção do vapor atômico pode ser realizada a partir de algumas técnicas conhecidas como evaporação por laser [32], evaporação por feixe de elétrons [33] ou evaporação térmica [34]. No LMM, utilizamos a técnica de *magnetron sputtering*; através da colisão de íons de argônio (Ar) com o material de interesse, que remove átomos do alvo, formando assim o vapor atômico [35].

A condensação do vapor atômico ocorre em uma câmara dentro do sistema de *sputtering*, onde temos apenas o vapor atômico do material de interesse e o gás do elemento condensador, que deve ser inerte (He, Ar ou Xe, por exemplo). Nesta técnica, o elemento condensador funciona como um parâmetro para a definição do tamanho final das NPs [36], isso ocorre devido as diferentes massas atômicas desses gases (todos inertes), pois, gases com massas atômicas diferentes apresentam diferentes capacidades de escoamento da energia do vapor atômico produzido por *sputtering*, ou das NPs geradas. Neste trabalho apenas usamos o Ar como elemento condensador, pois, não desejávamos grandes variações de tamanho nas amostras produzidas.

Por fim, a remoção das NPs de dentro da câmara do gerador e sua deposição nos substratos, foi feita a partir do fluxo de Ar utilizado nas etapas anteriores da produção, uma vez que a aerodinâmica do equipamento faz com que o Ar injetado dentro do gerador atravesse todo seu comprimento, incidindo na direção dos substratos.

Nas seções a seguir serão detalhados o funcionamento de nosso sistema, bem como todo o processo de crescimento das NPs produzidas nele.

2.2. Técnica de agregação gasosa

Neste trabalho foi utilizado o sistema comercial de *sputtering* ATC 2000, fabricado pela *AJA International*, do Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM). A Figura 2-1 apresenta uma visão geral do nosso sistema com os detalhes de seus equipamentos.

Figura 2-1. Visão geral do sistema de magnetron sputtering com indicação de seus principais componentes. (Adaptado da ref. [37]).

Nosso sistema de *magnetron sputtering* possui uma câmara principal, onde todo o processo de deposição é executado; essa câmara possui cerca de 200 litros de capacidade. A câmara secundária é utilizada para a troca de substratos, de modo que o vácuo na câmara principal não seja afetado, essa câmara possui um volume consideravelmente menor (~6 litros), assim o tempo necessário para que a pressão entre as câmaras esteja igual seja consideravelmente curto (cerca de 30 minutos). Uma válvula manual separa as duas câmaras, de modo que a pressão entre elas possa ser variada, permitindo assim abrir a câmara secundária sem interferir na pressão da câmara principal.

O equipamento conta com um sistema de vácuo composto por duas bombas turbo-moleculares, sendo uma para a câmara principal e outra para câmara secundária. Também temos uma bomba de vácuo mecânica acoplada a cada bomba turbo-molecular. Esse sistema nos permite atingir pressões de operação da ordem de 10^{-7} Torr (equivalente a cerca de 10^{-10} atm). O monitoramento da pressão na câmara principal é realizado a partir de um sensor termorresistivo para o intervalo de pressões de 10^3 Torr a 10^{-4} Torr, um medidor “íon-gauge” para medidas de alto-vácuo (10^{-4} Torr a 10^{-7} Torr) e um medidor capacitivo

Baratron de alta precisão, utilizado no controle da pressão durante os processos de deposição. Na câmara secundária é utilizado um sistema de monitoramento de pressão, constituído por um segundo conjunto de sensores, composto por um sensor termorresistivo e um “íon-gauge”. O sistema de vácuo necessita de aproximadamente 12 hora para que seja atingida uma pressão da ordem de 10^{-7} Torr na câmara principal, enquanto que a mesma pressão é atingida em cerca de 30 minutos na câmara secundária.

O sistema possui dois tipos de fontes de alimentação para os canhões de *sputtering*: fontes de corrente contínua (DC) e fontes de radiofrequência (RF)²; ambas com potências máximas de 500 W. As fontes de tensão são utilizadas para alimentar os canhões do sistema de *magnetron sputtering*, que possui quatro canhões, cada um com sua própria entrada de gás, e um obturador (*shutter*) utilizado para o bloqueio do fluxo de material direcionado ao substrato.

A entrada de gases na câmara principal, que pode ser feita independentemente em cada canhão, passa por controladores de massa (modelo 1179A – MKS) que são utilizados em conjunto com um controlador de quatro canais (modelo 274C – MKS). Também é utilizado um controlador adaptativo de pressão (modelo VAT PM-5) associado a uma válvula gaveta para conectar a bomba turbo-molecular à câmara principal. Durante os processos de deposição são utilizados gases com pureza de 99,999% (N50).

O porta-substrato do equipamento fica localizado na parte superior da câmara principal e está conectado a um mecanismo de aquecimento, composto por lâmpadas halógenas, acopladas a um controlador de temperatura (modelo MIC-1160), permitindo assim tratamentos térmicos durante a deposição, com temperaturas de até ~ 550 °C. Também temos a possibilidade de (com a troca do cabeçote do sistema) fazer deposições a baixas temperaturas com utilização de nitrogênio líquido para resfriar o porta-substrato. O porta-substrato, por sua vez, é preso ao cabeçote da câmara principal através de uma rosca, o que nos permite prender ou soltar o porta-substrato, sem a necessidade de alterar a pressão na câmara principal. O cabeçote de suporte do porta-substrato está acoplado a um motor, o que permite que a deposição seja feita com o porta-substrato girando ao redor de seu eixo, como

² Nesse sistema as fontes DC são utilizadas em conjunto com alvos compostos de materiais condutores, enquanto que as fontes RF são utilizadas para alvos de materiais isolantes, com a intenção de se evitar o acúmulo de cargas superficiais no alvo.

pode ser observado na Figura 2-2; a velocidade de giro pode ser controlada. O cabeçote do *sputtering* também permite que altura do porta-substrato possa ser ajustada.

A técnica de *sputtering* consiste basicamente no bombardeamento de uma superfície sólida por partículas energéticas; as colisões decorrentes desse bombardeamento são responsáveis por remover átomos do material alvo [38]. Essa técnica pode ser utilizada na produção de filmes finos, onde os átomos removidos (ou ejetados) do alvo são depositados sobre o substrato. Em nosso sistema utilizamos a técnica de *magnetron sputtering*, que consiste da produção de um plasma do gás de trabalho (tipicamente argônio) na região próxima do alvo; esse plasma é estabilizado com a utilização de um conjunto de ímãs (Figura 2-2). Em seguida, um potencial é aplicado, de forma a direcionar íons do gás de trabalho para o alvo, removendo assim átomos do mesmo. Para que as amostras produzidas nesse sistema estejam livres de contaminações o processo é iniciado com uma pressão base de 10^{-7} Torr; em seguida a câmara principal é preenchida com o gás de trabalho até se atingir pressões entre 10^{-3} e 10^{-2} Torr. Quando a pressão desejada é estabilizada, o potencial é ligado e o processo iniciado. O plasma que se forma durante todo o processo de deposição é confinado pelos ímãs do sistema e é auto-consistente, se mantendo enquanto o potencial for mantido.

As taxas de deposição de um sistema como o utilizado variam conforme o material que está sendo utilizado como alvo, sendo dependente do gás de trabalho e sua pressão, do potencial aplicado e do *sputtering yield*³. O *sputtering yield*, representa a suscetibilidade do material de ter seus átomos removidos do alvo; essa grandeza é dada em *átomos/ion* e depende do material e do sistema em questão, de modo que, pode ser utilizada para o controle da espessura de um filme.

Figura 2-2. Representação esquemática do sistema de sputtering. (adaptado de [11]).

³ Taxa de pulverização

2.2.1. Gerador de nanopartículas

A partir do nosso sistema *magnetron sputtering* foi desenvolvido um gerador de nanopartículas baseado em técnicas de agregação gasosa [10] [35]. O gerador de NPs foi acoplado em um dos canhões do sistema (Figura 2-3), e tem como função criar uma região de alta pressão relativa do gás de trabalho; nesse trabalho foi utilizado argônio (Ar) como gás de trabalho. Os átomos removidos do alvo devem atravessar toda a região de alta pressão relativa de Ar antes de atingir o substrato, ao longo dessa trajetória os átomos do vapor atômico devem colidir diversas vezes tanto com átomos de Ar quando outros átomos removidos do alvo, formado assim aglomerados [36].

Figura 2-3. Esquema do gerador de NPs.

Ao longo dos trabalhos desenvolvidos com a utilização do gerador de NPs [35] [11] [39], o mesmo sofreu alterações visando o aperfeiçoamento do equipamento. Neste trabalho a montagem utilizada consistia de um copo cilíndrico com 7 cm de diâmetro e 9 cm de comprimento. O copo possui uma abertura por onde o fluxo de Ar deixa o gerador, direcionando as NPs formadas para o substrato. No trabalho da aluna Valquíria F. G. Lima [39] diferentes aberturas foram desenvolvidos, neste trabalho foi utilizada a abertura com Grade (Figura 2-4). Essa grade consiste de uma chapa de metal de formato circular, com um conjunto de 600 furos de 160 μm de diâmetro cada, espaçados de 400 μm e formando um padrão hexagonal, partindo do centro da chapa.

A pressão dentro do gerador de NPs pode ser controlada a partir do fluxo de Ar que é injetado no sistema; para um melhor controle dessa pressão um medidor de vácuo foi acoplado ao copo do gerador, a partir de uma abertura lateral na parede da câmara do gerador

de NPs. Durante as deposições de NPs podemos trabalhar com fluxos de Ar variando entre 30 e 120 sccm. Embora a injeção de Ar seja realizada apenas dentro do gerador, utilizando a entrada de gás do canhão onde o gerador está acoplado, esse fluxo é responsável pela variação, tanto da pressão dentro do gerador, como da pressão da câmara principal. Os valores de pressão observados podem variar da ordem de 1 ~ 6 mTorr para a câmara principal e da ordem de 0,3 ~ 1,2 Torr dentro do gerador de NPs. Neste trabalho o fluxo foi mantido fixo no valor de 80 sccm, de modo que trabalhamos com pressões da ordem de 4 ~ 5 mTorr na câmara principal e de 0,7 ~ 0,9 Torr dentro do gerador.

Figura 2-4. Grade utilizada no gerador de NPs. Essa grade possui um total de 600 furos de 160 µm de diâmetro cada, espaçados de 400 µm e formando um padrão hexagonal. (adaptado de [39])

Outro parâmetro importante para o processo de produção de NPs é a potência fornecida para o canhão do *sputtering*. Como dito anteriormente, o gerador foi acoplado em um dos canhões do nosso sistema *magnetron sputtering*; deste modo o processo utilizado para a produção do vapor atômico que será condensado no gerador é o mesmo utilizado no processo de produção de filmes finos.

A variação dos parâmetros de trabalho do sistema, fluxo de Ar e potência, têm um impacto direto nos resultados da deposição. Um fluxo muito alto, tipicamente acima de 120 sccm (cm³/min em condições padrão de Temperatura e Pressão), vai impedir a deposição, provavelmente devido a efeitos de turbulência. Já um fluxo baixo, por exemplo, inferior à

30 sccm não será capaz de remover o material condensado de dentro do copo do gerador. Além disso, o fluxo é responsável por definir o tempo médio de voo das NPs dentro do gerador, influenciando assim em seu tamanho. A potência do equipamento, por sua vez, é a grandeza que vai relacionar a quantidade de material que será retirado do alvo, produzindo o gás atômico do qual as NPs vão se formar. Quando aplicamos uma potência baixa, temos uma menor quantidade de íons de Ar colidindo com o alvo, diminuindo assim a quantidade de material disponível, nesse caso ocorre a inibição da formação de NPs; já para potências altas (maiores quantidades de material), ainda não foi observado a inibição da formação de NPs, no entanto, devido à alta pressão à qual o gerador está submetido, podemos observar a intensificação do processo de degradação das peças do equipamento. Neste trabalho, utilizamos uma potência de 40 W, como todas as amostras produzidas utilizaram alvos de ouro (Au) ou prata (Ag), apenas a fonte DC foi utilizada no gerador.

Diferente do que ocorre durante uma deposição de filmes finos no sistema de *magnetron sputtering*, - onde o vapor atômico produzido se espalha de forma regular por toda a câmara principal, formando um filme com espessura aproximadamente uniforme no porta-substrato – o gerador de NPs tem a função de conter e direcionar o vapor atômico, de modo que todo o material depositado seja colimado através da abertura do copo do gerador. Por esse motivo, ao invés de termos o material distribuído por todo o porta-substrato, temos uma região muito bem definida do porta-substrato onde o material é depositado (Figura 2-5 a). A região de deposição de NPs em nosso equipamento depende basicamente de três parâmetros: a posição do gerador, a altura do porta-substrato e a abertura utilizada no gerador.

Os canhões do sistema *magnetron sputtering* possuem a capacidade de ajustes de sua inclinação em relação à base da câmara principal; esse ajuste pode ser utilizado, quando trabalhamos com o gerador, para deslocar a região de deposição para perto do centro, ou da borda, do porta-substrato. Devido à diferença de pressão dentro e fora do gerador e ao formato da abertura do gerador, o material que deixa o gerador o faz em um feixe cônico; deste modo, se aproximarmos o porta-substrato do gerador observaremos uma região de deposição menor (com uma concentração maior de material), comparativamente com a posição mais afastada do porta-substrato, onde teremos uma região maior de deposição (com uma concentração menor de material). O gerador possui diferentes aberturas, com um diferente grau de colimação do material depositado; deste modo, também podemos alterar a região de deposição (e a distribuição de material produzido) com utilização de diferentes aberturas para o gerador.

Figura 2-5. Mancha produzida pela deposição de NPs: (a) deposição de Au realizado com o porta-substrato parado, (b) deposição de Au realizada com o porta-substrato girando (os espaços em branco, são os locais onde estavam as amostras produzidas).

Outra forma de alterar a região de deposição de NPs durante o processo de produção é a utilização de um motor que rotaciona o porta-substrato, mudando a região de deposição de uma área aproximadamente circular, para uma região em forma de anel (Figura 2-5 b).

Por fim, nosso sistema de *sputtering* possui três canhões que não serão utilizados pelo gerador de NPs; deste modo, eles podem ser utilizados em conjunto com o gerador, a fim de que as NPs sejam depositadas em conjunto com outro material, formando uma matriz onde as NPs fiquem embeberçadas. Outra possibilidade é a deposição de camadas de filme fino sobre as NPs o que pode servir, por exemplo, como proteção contra a oxidação.

Figura 2-6. Gerador de NPs montado no sistema de magnetron sputtering do LMM. (adaptado de [11])

No próximo capítulo discutiremos o uso do sistema na preparação das amostras de NPs e também o processo de crescimento das NPs.

2.3. Técnicas de Caracterização

Nesta seção serão apresentadas as técnicas que foram utilizadas na caracterização das amostras produzidas ao longo desse estudo. Também será discutida escolha de cada técnica assim como a escolha de substratos utilizada em cada uma.

2.3.1. Microscopia eletrônica de Varredura

Com o intuito de se fazer uma caracterização morfológica inicial foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas de MEV foram realizadas no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), em um microscópio eletrônico Nova NonaSEM da Fei Company, operado por Adir J. Moreira, técnico de laboratório.

As amostras utilizadas no MEV foram preparadas sobre um substrato de Silício (Si). As medidas foram realizadas sob tensões aceleradoras de 20 kV e foram obtidas imagens com magnificações de 100.000x, 200.000x e 400.000x. Visando um melhor contraste nas imagens, elas foram produzidas com uma inclinação de 45° com relação ao feixe incidente.

A característica porosa das amostras, em conjunto com a existência da matriz dielétrica, é responsável pelo fenômeno de carregamento (acumulo de cargas) nas amostras, esse fenômeno pode produzir distorções e até mesmo artefatos na imagem, dificultando a focalização do feixe, em magnificações mais altas.

2.3.2. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

Para se obter informações sobre a quantidade de material produzido nas amostras (espessura das amostras) foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*). As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). O equipamento foi operado por Cleber Lima Rodrigues e Tiago Fiorini da Silva.

A técnica de RBS consiste em incidir sobre a superfície de uma amostra, um feixe muito energético de prótons ou partículas α (núcleos de átomos de hélio $^4\text{He}^{2+}$), e coletar as partículas retroespalhadas. Analisando as energias das partículas coletadas é possível obter

informações sobre as espécies atômicas presentes no material, assim como informações sobre suas espessuras.

Os resultados de RBS são apresentados na forma de um espectro de contagens por energia, sendo assim, métodos interativos e programas de simulação são utilizados na análise desses espectros. Neste trabalho, as análises foram realizadas com o auxílio do software SIMNRA, a partir do qual é possível definir uma espessura média para as camadas de material das amostras.

Esta técnica é largamente utilizada na determinação da espessura de filmes finos. No entanto, diferente de filmes finos que costumam possuir superfícies planas e ser impermeáveis, as amostras de NPs apresentam uma grande dificuldade intrínseca, uma vez que são compostas por empilhamentos de nano-objetos, formando assim uma estrutura “porosa” e com grande rugosidade. Tanto essa porosidade quanto a rugosidade devem ser consideradas durante a análise.

É importante lembrar que um filme fino, em geral, possui uma espessura aproximadamente constante ao longo de toda a superfície de uma amostra; já no caso das amostras produzidas pelo gerador de NPs, existe uma distribuição da quantidade de material ao longo da região de deposição. Com a intenção de se obter um conjunto de resultados que pudessem ser comparados, dois cuidados foram tomados durante a produção das amostras: a utilização de uma grade como saída do gerador, que possui a função de aumentar região de deposição, fazendo com que o material se distribua de forma mais homogênea; e o cuidado para que as medidas de RBS fossem realizadas na região central da distribuição.

Por fim, devido ao fato de parte das amostras terem sido produzidas com uma matriz dielétrica, composta de Si_3N_4 , as amostras que foram utilizadas durante as medidas de RBS foram depositadas sobre substratos de carbono (C), permitindo assim que fosse possível distinguir a composição do substrato dos demais materiais presentes na amostra.

2.3.3. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A caracterização no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) das amostras foi realizada no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em um Espectrofotômetro CARY 500 UV com o auxílio do Prof. Dr. José F. D. Chubaci.

As medidas de UV-Vis nos apresentam como resultado o espectro de absorbância das amostras, permitindo assim uma caracterização óptica das mesmas. Para a realização das medidas, um feixe de luz monocromático incide sobre a amostra, e um detector é responsável por medir quanto do feixe foi absorvido pela amostra.

Para a realização das medidas de absorbância as NPs foram depositadas sobre uma lamínula de vidro, de forma que o substrato não afetasse as medidas; foi tomado também espectro do substrato sem NPs. Procurou-se fazer a medida na região central das lamínulas para uma distribuição de material mais homogênea.

Com o intuito de observar as diferenças entre uma amostra de NPs e um filme fino do mesmo material, foi realizada a medida do espectro de absorbância em amostras de filmes finos de Ag e Au, com diferentes espessuras. Esses filmes foram depositados em lamínulas de vidro similares as utilizadas nas deposições de NPs.

2.3.4. Microscopia ótica de campo próximo

Para poder fazer uma caracterização do campo eletromagnético em uma escala próxima das dimensões das NPs, foi utilizada a técnica de microscopia ótica de campo próximo (SNOM – *Scanning Near-field Optical Microscopy*). Essas medidas foram realizadas utilizando o sistema combinado de SNOM/AFM (AFM – *Atominc Force Microscopy* – Microscopia de Força Atômica) do LMM, operado por Rodrigo M. C. Huamani.

Diferente do que ocorre com as técnicas de microscopia ótica convencionais, o SNOM não está restrito ao critério de Rayleigh [18], representado pela equação (2.5):

$$r \geq \frac{1,22 \lambda}{2n \sin(\theta)} \quad (2.5)$$

Em que λ é o comprimento de onda da luz incidente, n é o índice de refração do meio, θ é o semiângulo de abertura da objetiva e r é distância entre os objetos a serem observados. Para o espectro da luz visível (de 700 nm a 400 nm) obtemos, tipicamente, resoluções limite da ordem de 350 nm ou 200 nm, respectivamente [19].

No caso do SNOM, sua geometria permite a utilização de ondas evanescentes, enquanto os microscópios convencionais utilizam ondas propagativas, eliminando assim a

restrição de Rayleigh [19] e permitindo resoluções da ordem de algumas dezenas de nanômetros [20].

Para a realização das medidas de SNOM foram utilizadas amostras de NPs depositadas sobre lamínulas de vidro, permitindo assim que fosse utilizada a configuração de Kretschmann. A Figura 2-7 ilustra a configuração utilizada na qual a feixe de luz incide na parte inferior da amostra e a ponta do SNOM, uma fibra ótica com uma ponta muito fina [19], funciona no modo de coleta, medindo assim a resposta ótica em cada ponto da amostra.

Figura 2-7. Representação da configuração de Kretschmann utilizada nas medidas de SNOM.

3. Processo de crescimento de NPs

Nessa seção discutiremos algumas das grandezas e propriedades envolvidas no processo de crescimento das nanopartículas dentro do gerador. Uma descrição aprofundada de todo o processo de condensação seria um estudo longo e complexo, que não cabe no escopo deste trabalho. Portanto faremos apenas uma descrição macroscópica do processo, sem discutir os processos quânticos que descrevem as probabilidades das formações de ligações químicas entre átomos e aglomerados [40].

Nas condições de produção de NPs utilizadas neste trabalho utilizamos um fluxo de Ar de 80 sccm, responsável pela pressão dentro da câmara do gerador de ~ 800 mTorr. Se considerarmos que este fluxo é constante e lamelar, de modo que o gás esteja aproximadamente em equilíbrio, somos capazes de calcular o livre caminho médio (λ) através da equação:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P d^2}, \quad (3.1)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, de valor $\sim 1.4 \times 10^{-23}$ J/K, T é a temperatura do sistema, P é a pressão do sistema e d é o diâmetro atômico médio do gás. Considerando o diâmetro covalente do Ar de 0,25 nm e que todo o processo de produção está sendo realizado na temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$), podemos estimar o livre caminho médio: $\lambda \approx 0,1$ mm.

Podemos também estimar a velocidade média dos átomos de Ar (desconsiderando a componente do fluxo) a partir da equação (3.2) como sendo $\langle v_p \rangle \approx 300$ m/s. Já os átomos removidos do alvo, supondo que sejam removidos com uma energia cinética de ~ 10 eV [41], terão uma velocidade inicial da ordem de ~ 6000 m/s. Nessas condições, o átomo do alvo pode perder uma quantidade considerável de energia ao colidir com um átomo de Ar, dependendo da diferença de massas de ambos. Sendo assim, podemos considerar que menos de 10 colisões são necessárias para que os átomos removidos do alvo passem a ter velocidades comparáveis com as velocidades dos átomos de Ar.

$$\langle v_p \rangle = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_a}}, \quad (3.2)$$

Levando em consideração as altas energias que precisam ser escoadas pelo gás de trabalho, para que os aglomerados formados possam ser removidos de dentro do gerador pelo fluxo de gás, é necessário que os átomos removidos do alvo termalizem antes de formar grandes aglomerados. Sendo assim, o processo de condensação necessita de uma condição, em que o número de átomos de Ar seja muito maior que o de átomos arrancados do alvo, para ser eficiente. A Figura 3-1 ilustra de forma simplificada o processo de condensação dos aglomerados dentro do gerador.

Figura 3-1. ilustração simplificada do processo de condensação das NPs dentro do gerador.

O processo de crescimento das NPs depende de dois parâmetros do sistema: o fluxo de Ar e a potência do canhão. O fluxo é responsável pela determinação da pressão dentro do gerador, ou seja, da quantidade de átomos de Ar contidos dentro do copo do gerador, definindo assim a eficiência de termalização dos átomos arrancados. Além disso, o fluxo é responsável pela remoção dos aglomerados de dentro do gerador, influenciando assim no tamanho dos mesmos. Por sua vez, a potência utilizada no canhão do gerador vai definir a quantidade de átomos que são arrancados do alvo, definindo assim a quantidade de átomos disponíveis para a formação de aglomerados.

Considerando a complexidade de todo o processo de crescimento, um modo conveniente para se estudar mais a fundo a influência dos parâmetros do sistema é através de simulações computacionais de todo o processo [36]. Uma modelização foi desenvolvida em trabalhos anteriores realizados no LMM [11] e será discutido em mais detalhes na próxima seção.

3.1. Simulação do processo de crescimento das NPs

Com o intuito de compreender qualitativa e quantitativamente os resultados do processo de condensação dos aglomerados formados no gerador de NPs, foi dado início ao desenvolvimento da modelização do processo de crescimento das nanopartículas. A partir dessa etapa, era esperado compreender melhor a influência dos parâmetros de operação do sistema sobre as características dimensionais e estequiométricas das amostras produzidas no gerador.

Nosso modelo parte do princípio de que toda interação entre duas partículas em meio material qualquer, pode ser governada pelas propriedades das colisões. Observando nosso sistema podemos destacar três tipos principais de interações: entre átomos do gás de trabalho, entre átomos do alvo (ou entre aglomerados) e entre átomos do gás e átomos do alvo (ou aglomerados).

As colisões entre átomos do gás de trabalho, não têm efeito sobre o processo de crescimento, uma vez que é utilizado um gás de trabalho inerte. O efeito que seria resultado dessas colisões pode ser tratado de forma estatística ao se considerar o movimento Browniano do gás de trabalho.

Para que a simulação possa representar de forma bastante adequada tanto o processo de crescimento quanto o funcionamento do nosso sistema de produção de NPs, serão necessários alguns conjuntos de parâmetros de entrada para as simulações: parâmetros do equipamento (dimensões do gerador, pressão interna, temperatura, fluxo do gás de trabalho e potência aplicada no canhão), parâmetros do gás de trabalho (composição do gás de trabalho e sua concentração, massa molecular e raio atômico) e parâmetros do alvo (elementos da composição do alvo, estequiometria do alvo, massa molecular dos elementos, raio atômico dos elementos e *sputter yield*⁴).

Como resultado da simulação, podemos obter uma grande quantidade de informações, sendo a principal a distribuição de tamanhos dos aglomerados formados, que saem de dentro do gerador. Também podemos recuperar informações como o número de aglomerados que ficaram presos dentro do gerador (ao colidir com as paredes ou com o próprio alvo), a

⁴ Grandeza que mede a taxa de átomos removidos do alvo para cada íon que colide com o alvo.

trajetória de qualquer aglomerado gerado pela simulação (mesmo que esse aglomerado não deixe o gerador), tempo de voo dos aglomerados, direção de saída de dentro do gerador, entre outros dados que podem ser configurados para serem apresentados como resultado.

A simulação do processo de crescimento pode ser separada em duas etapas, o processo de *sputtering*, onde os átomos são arrancados do alvo, em ângulos e posições definidos aleatoriamente (a posição definida aleatoriamente ao longo da região de ação do plasma Figura 3-2) e assim, determinando os parâmetros iniciais de cada aglomerado; e o processo de crescimento propriamente dito, onde os aglomerados são rastreados, formando sua trajetória a partir das colisões com outros átomos do alvo ou aglomerados, ou com átomos do gás de trabalho. A definição dos tipos de colisões que ocorrem durante o processo de crescimento, é definida aleatoriamente, respeitando as probabilidades dadas pela concentração de átomos do gás de trabalho e aglomerados (ou átomos removidos do alvo).

Figura 3-2. Imagem do alvo de prata montado na parte inferior do gerador de NPs, onde observamos a região de onde os átomos são removidos do alvo.

Colisões entre átomos do gás de trabalho e aglomerados

Para simular a colisão entre um aglomerado (ou átomo removido do alvo) e um átomo do gás de trabalho, devemos primeiro, usando rotinas de números aleatórios, definir as características desse átomo do gás (o aglomerado já conhecido): o parâmetro de impacto b^5 , o ângulo de colisão e a velocidade do átomo $\vec{v}_g$.

⁵ O parâmetro de impacto em colisões clássicas é dado pela menor aproximação entre duas partículas em colisão, se elas apenas seguissem as trajetórias iniciais.

$$\vec{v}_g = \vec{v}_B + \vec{v}_f, \quad (3.3)$$

em que $\vec{v}_B$ é a velocidade do movimento Browniano, e $\vec{v}_f$ é a velocidade do fluxo de gás na região onde ocorre a colisão. Para facilitar os cálculos, utilizamos o referencial do aglomerado de modo que precisamos fazer a correção para a velocidade do átomo do gás no referencial $\vec{v}'_g$:

$$\vec{v}'_g = \vec{v}_g - \vec{v}_{NP}, \quad (3.4)$$

onde $\vec{v}_{NP}$ é a velocidade do aglomerado. A colisão entre um átomo do gás e uma NP é uma colisão elástica simples e, após sua resolução, calculamos a velocidade final da NP no referencial do gerador e seguimos com o procedimento.

Colisões entre aglomerados

Com o intuito de simplificar o modelo utilizado, consideramos que todas as colisões entre dois aglomerados acontecem entre partículas idênticas. De modo que temos a NP que está sendo rastreada e ela vai colidir com uma NP idêntica (mesma massa ou número de átomos e mesma velocidade $|\vec{v}_{NP1}| = |\vec{v}_{NP2}|$). Essa colisão é uma colisão inelástica, onde no fim as duas NPs vão se fundir formando uma NP maior.

3.2. Estudo do fluxo do gás de trabalho dentro do gerador de NPs

Com a intenção de melhorar a compreensão do nosso sistema de produção de NPs e seguir no desenvolvimento da modelagem do seu processo de crescimento, um estudo acerca do fluxo do gás de trabalho dentro do gerador foi realizado.

Para realizar o estudo do fluxo do gás de trabalho do gerador de NPs foi utilizado o software ElmerGUI desenvolvido pela CSC – IT Center for Science (Finlândia) [42]. O Elmer é um software capaz de solucionar diversos tipos de equações diferenciais parciais (EDPs) a partir do Método de Elementos Finitos (FEM – *Finite Element Method*). O Elmer possui implementado em seu código alguns modelos físicos para facilitar seu uso, dentre esses modelos estão: mecânica estrutural, eletromagnetismo, transferência de calor, acústica e fluidos dinâmicos.

A representação das geometrias utilizadas no estudo do fluxo do gás de trabalho dentro do gerador de NPs, assim como a malha de pontos utilizada pelo Elmer para o cálculo, foi desenvolvida com a utilização do software Gmsh [43]. A Figura 3-3 apresenta alguns dos modelos criados no Gmsh para o estudo do fluxo dentro do gerador.

Figura 3-3. Exemplos de representações geométricas criadas no Gmsh. Foram representados os modelos 2 e 3 utilizados no estudo.

Com o intuito de simplificar tanto os modelos geométricos quanto as soluções computacionais duas aproximações, foram feitas: simetria cilíndrica e fluxo incompressível. Nosso gerador de NPs possui um formato cilíndrico (como visto na Figura 2-6). Esse formato nos traz uma facilidade, se considerarmos que o fluxo dentro do gerador não possui nenhum tipo de movimento ao redor do eixo central. Portanto, essa direção do movimento do gás de trabalho pode ser desprezada, de modo que um modelo bidimensional é capaz de descrever nosso sistema.

Para que o fluxo seja capaz de remover o material com certa eficiência, ele deve ser um fluxo lamelar constante, com poucas variações de pressão. De fato, apenas duas regiões devem apresentar grandes variações de pressão: a região de entrada do gás na câmara do gerador e a região de saída do gás de dentro do gerador. Sendo assim, todas as simulações realizadas com a intenção de compreender o fluxo dentro do gerador, foram realizadas considerando um fluxo incompressível.

No decorrer deste trabalho o gerador de NPs sofreu alterações em sua geometria com o intuito de melhorar sua eficiência, ou alterar o tempo de voo dos aglomerados (alterando assim o tamanho do material produzido). Independentemente do motivo da alteração realizada na geometria do sistema, essa alteração tem um impacto direto sobre o fluxo do gás de trabalho. Sendo assim, foram construídos modelos para algumas das diferentes geometrias

utilizadas no sistema; para esses modelos, foram realizadas as simulações de seus respectivos fluxos para estudar o impacto dessas mudanças nos processos de deposição de nanopartículas.

Primeiro modelo do gerador

Nesse primeiro modelo estudado, temos a entrada do gás de trabalho sendo realizada na região à esquerda do gerador, passando sobre do alvo. Na Figura 3-4 podemos observar o fluxo de Ar simulado para esse primeiro modelo.

Figura 3-4. Fluxo de Argônio Simulado para o primeiro modelo do gerador.

De acordo com os resultados da simulação, as velocidades de escoamento do gás atingem altos valores nas regiões laterais próximas da borda do alvo e da região de saída do gerador; na região central da câmara observamos velocidades praticamente constantes; também observamos que as velocidades na região próxima ao centro do alvo são muito baixas.

Quando analisamos a variação de pressão ao longo de todo o gerador, vemos que a mesma é homogênea em quase toda a câmara de condensação do gerador, de modo que aproximação de um fluxo incompressível se mostra adequada.

Segundo modelo do gerador

Com a intenção de tentar aumentar a quantidade de material produzido pelo gerador, uma geometria foi adotada [39], onde o gás de trabalho entraria através de um bico central, de modo que o fluxo de gás conseguisse direcionar uma quantidade maior de átomos arrancados do alvo. A Figura 3-5 mostra os resultados da simulação do fluxo para esse modelo. Como resultado dessa nova geometria tivemos, como esperado, velocidades mais altas para o gás numa região mais central do alvo. Em contrapartida, uma parcela considerável do gás com alta velocidade está direcionada contra o alvo, fazendo com que parte dos átomos removidos voltem para ele.

Figura 3-5. Apresentação do fluxo de Ar do segundo modelo estudado.

Após sair da região central do alvo, o fluxo sofre uma redução da sua velocidade de escoamento enquanto contorna o bico de entrada de gás em direção à saída do gerador. Esse movimento lateral tem um efeito sobre uma região muito maior da superfície do alvo (quando comparado com o primeiro modelo, onde o gás tem velocidades muito baixas na região próxima do alvo), o que poderia servir de indício para uma quantidade maior de material. Porém durante as deposições realizadas com essa geometria, observou-se que esse direcionamento do material para as laterais do gerador fazia com que ele colidisse com as paredes do gerador [39], de modo que essa geometria não fosse mais utilizada.

Terceiro modelo do gerador

Por fim uma última geometria foi adotada: esse novo modelo se assemelha ao primeiro, a menos da posição de entrada do gás. Diferente do anterior, onde o gás percorre um espaço antes de chegar na região próxima ao alvo, o gás é injetado na câmara através de entradas radiais localizadas próximo ao alvo.

Figura 3-6. Apresentação dos resultados de fluxo para o terceiro modelo.

Na Figura 3-6 podemos observar que temos velocidades radiais (em direção ao centro do sistema) altas na região da superfície do alvo, esse efeito tem como resultado fazer com que o fluxo siga em velocidades mais altas pela região central do gerador. Outro resultado que podemos observar é que nesse modelo, diferente do que ocorria nos anteriores, o fluxo não escoava por toda a câmara em direção à saída do gerador, apresentando regiões nas laterais do gerador onde o gás segue na direção contrária.

A grande variação observada na velocidade de escoamento ao longo da direção radial do gerador, nos serve de indicação de que os tempos de voo dos aglomerados produzidos utilizando esse sistema, podem ter grande variação, aumentando a distribuição de tamanhos das NPs que se formam.

3.3. Resultados das simulações do processo de crescimento das NPs

Agora, voltando ao sistema de simulações do processo de crescimento de NPs, fomos capazes de analisar a influência de vários parâmetros sobre os resultados esperados para as amostras produzidas. Dentre esses resultados podemos citar as conclusões obtidas sobre a influência do fluxo do gás de trabalho sobre as NPs produzidas [11].

Na simulação do processo de crescimento das NPs, fixando os demais parâmetros e aumentando o valor do fluxo, temos como resultado uma maior quantidade de NPs que são capazes de atingir a saída do copo, porém elas são menores. A partir desse resultado podemos concluir que ao aumentarmos o fluxo, e com isso a velocidade de escoamento, os aglomerados avançam mais rapidamente em direção à saída do gerador, sofrendo menos colisões com outros aglomerados, o que justifica tamanhos menores. Além disso, NPs menores são transportadas com mais facilidade pelo gás de trabalho para fora do gerador.

Os resultados obtidos nas simulações até este ponto estavam considerando um fluxo uniforme ao longo de todo o gerador (Figura 3-7). Como observamos na seção anterior, um fluxo homogêneo não representa de maneira adequada o escoamento do gás de trabalho. Visando aprimorar nossas simulações do processo de crescimento, uma alteração foi introduzida no sistema, de modo que fosse possível introduzir o perfil de escoamento representado na Figura 3-8.

Figura 3-7. Representação do fluxo uniforme. Fluxo utilizado nas simulações do processo de crescimento das NPs. As velocidades são todas iguais e proporcionais ao fluxo do gás de Ar.

Com o intuito de fazer uma verificação mais simplificada da possibilidade de inclusão de um fluxo no sistema de simulações, um escoamento intermediário entre o que foi observado nos modelos e aquele que já estava sendo utilizado no sistema foi adotado. Esse escoamento de teste segue o princípio de que todos os modelos observados possuem um valor máximo na região central do escoamento e tendem a zero nas extremidades do gerador. Sendo assim, foi adotada uma solução para escoamentos viscosos [44] na forma de uma parábola. Semelhante ao que era feito com o escoamento uniforme, que já estava sendo utilizado nas simulações, o fluxo parabólico será utilizado em todo o gerador, respeitando a vazão estabelecida como parâmetro de entrada. A Figura 3-8 apresenta uma representação esquemática do escoamento.

Figura 3-8. Representação do escoamento parabólico. Fluxo utilizado como teste para a verificação da influência do perfil de escoamento no processo de crescimento das NPs. As velocidades seguem uma distribuição parabólica com valor máximo no eixo central do gerador e valor nulo na região das paredes do gerador. Os módulos das velocidades são calculados de modo a manter a vazão constante e compatível ao valor do fluxo.

Para poder observar a diferença apresentada pela utilização desse novo escoamento quatro conjuntos de simulações foram realizados, todos utilizando os parâmetros de operação do gerador de NPs utilizado nesse trabalho⁶. Foram realizadas simulações do crescimento de AuNPs e de AgNPs usando os dois escoamentos, para que fosse possível fazer a comparação dos resultados.

Na Figura 3-9 podemos observar as distribuições de diâmetros de AuNPs simuladas utilizando os dois tipos de escoamentos. Observamos que as duas distribuições apresentam uma estrutura similar, embora os diâmetros médios observados em cada caso sejam ligeiramente diferentes: $5,4 \pm 1,4$ nm para o escoamento uniforme e $5,1 \pm 1,3$ nm para o escoamento parabólico.

⁶ Os parâmetros de trabalho foram 40 W de potência, e um fluxo de 80 sccm.

Figura 3-9. Distribuições de tamanhos das AuNPs simuladas utilizando (a) o escoamento uniforme e (b) o escoamento parabólico.

Além da alteração no tamanho médio das NPs resultantes das duas simulações, observamos uma mudança na taxa de NPs que atingem a saída do gerador. Esse aumento de cerca de 10% no número NPs formadas, indica que esse fluxo não só acelera o movimento das NPs em direção à saída, fazendo com que seu tamanho diminua, como também tem mais facilidade de remover os aglomerados formados dentro do gerador.

O mesmo procedimento foi realizado para AgNPs; a distribuição de diâmetros pode ser observada na Figura 3-10. Assim como observado na simulação das AuNPs, temos uma diminuição no tamanho médio das AgNPs simuladas, utilizando um escoamento uniforme de $9,2 \pm 2,0$ nm para $8,8 \pm 1,8$ nm, no caso do escoamento parabólico. Também observamos o mesmo aumento de 10% na taxa de NPs capazes de atingir a abertura do gerador de NPs.

Figura 3-10. Distribuições de tamanhos das AgNPs simuladas utilizando (a) o escoamento uniforme e (b) o escoamento parabólico.

Essa diminuição, de cerca de 5,5% no diâmetro médio das AuNPs e de 4,3% no diâmetro médio das AgNPs, somado ao aumento de 10% na taxa de NPs que deixam o gerador de NPs, servem de indicação da influência que o escoamento do gás de trabalho possui sobre o processo de crescimento.

4. Nanopartículas de metais nobres

Nanopartículas de metais nobres possuem uma grande quantidade de aplicações tecnológicas, devido à suas propriedades que possuem forte dependência de tamanho e formato [28] [5] [45]. Sendo assim, o interesse em estudos dos processos de produção desses materiais, bem como o estudo das suas propriedades tem crescido muito ao longo das últimas décadas.

Chamamos de metais nobres os materiais que são resistentes a corrosão e oxidação em ambientes úmidos. Dentre os metais que se encaixam nesta categoria podemos citar: Rutênio, Ródio, Paládio, Prata, Ósmio, Irídio, Platina e Ouro. Nanopartículas e nanoestruturas desses materiais, especialmente ouro e prata, têm sido intensamente estudadas e exploradas por toda a comunidade científica devido às suas surpreendentes propriedades [7]. Entre as propriedades diferenciadas apresentadas por NPs de metais nobres temos, por exemplo, maiores áreas superficiais, propriedades óticas específicas, pontos de fusão mais baixos e alta resistência mecânica [46].

As propriedades químicas e físicas das NPs de metais nobres são controladas pelo confinamento espacial dos elétrons do material. Deste modo, as propriedades de uma nanopartícula, ou um conjunto delas, podem ser diversas como resultado da variação do seu tamanho, forma, grau de agregação ou do meio onde estão. Dentre as características únicas apresentadas por esses materiais, uma delas é o comportamento ótico que essas estruturas apresentam, devido às alterações de tamanho e forma. Por exemplo, as cores incomuns de suspensões de AgNPs e AuNPs que variam conforme seus tamanhos (Figura 4-1). Devemos considerar ainda que as nanopartículas de alguns metais nobres podem apresentar o pico de ressonância fora da faixa do visível do espectro.

Figura 4-1. Variação da cor de dispersões coloidais em função da forma e tamanho das nanopartículas.

Para este trabalho foi definido o estudo de NPs de Ag e Au, uma vez que esses materiais possuem uma maior gama de estudos já produzidos, assim como aplicações bem estabelecidas, apresentando assim uma base maior de comparação entre os resultados obtidos e aqueles descritos na literatura. Serão estudados sobretudo algumas das características óticas do material produzido.

4.1. Breve história dos nanomateriais DE METAIS nobres

Desde o primeiro contato com metais nobres (principalmente ouro, prata e cobre), a humanidade foi atraída por esses materiais, sempre encontrando utilidades mesmo em seu estado natural. Por exemplo, mesmo as primeiras moedas de ouro tendo sido cunhadas apenas em 3400 A.C., no Egito, esses metais já eram utilizados como uma espécie de moeda.

Do mesmo modo que a humanidade já utilizava alguns metais nobres antes de desenvolverem técnicas e conhecimento relacionados a esses materiais, as nanopartículas, sobretudo de ouro e prata, aparecem em muitos momentos da história humana. A utilização desses materiais se concentrou principalmente nas áreas estéticas e medicinais [47], por exemplo, os artesãos medievais utilizavam misturas de sais de ouro na produção de vidro, produzindo deste modo vermelho rubi resultante da formação de Au coloidal; outro exemplo, o conhecido alquimista Paracelsus (1493 – 1541) sintetizou coloides de Au para utilização em tratamentos médicos.

Embora muitos outros exemplos possam ser dados da utilização de nanopartículas, a primeira descrição científica da preparação de nanopartículas foi realizada, em 1857, por Michael Faraday, a preparação de Au coloidal monodisperso por redução de íons $[\text{AuCl}_4]^-$ em solução aquosa, utilizando fósforo dissolvido em CS_2 [46]. Em suas pesquisas Faraday atribuiu propriedades diferenciadas para o Au coloidal, justificando essas propriedades como um efeito de partículas muito pequenas. Os estudos científicos dos efeitos antibacterianos desses metais foram realizados inicialmente por Ravelin (1869) e em mais detalhes pelo botânico Karl Wilhelm von Nägeli. De modo que, antes da introdução dos primeiros antibióticos, Ag coloidal era utilizado e conhecido como um produto bactericida [48].

Ao longo da história AuNPs e AgNPs foram utilizadas em uma variedade de áreas diferentes para diversas aplicações, e espera-se que nos próximos anos com todos os avanços tecnológicos que estão sendo feitos a área de nanotecnologia, o número de aplicações aumente ainda mais. Entre as principais aplicações podemos citar a purificação de água [12], agentes de contraste ótico [13], terapia fototérmica [14], imageamento de células cancerígenas [15], substratos para espectroscopia Raman amplificada por superfície [16] [17], superfícies superhidrofóbicas [49], sensores de mercúrio [50], materiais absorvedores de infravermelho [51], guias de onda de plásmons [52], biosensores [53] e dispositivos fotovoltaicos [54].

4.2. Teoria de Mie

Em 1908, Gustav Mie apresentou uma solução analítica para as equações de Maxwell aplicadas em uma pequena esfera de ouro, determinando a cor de uma esfera de ouro a partir dos resultados de absorção e espalhamento. A teoria de Mie pode ser utilizada para descrever o espectro de extinção de esferas metálicas, dadas as seguintes condições:

- A distância entre as esferas deve ser superior ao comprimento de onda da luz incidente no material, de forma que o espalhamento de uma esfera não interfira no espalhamento das demais;
- O comprimento de onda da luz incidente deve ser superior as dimensões das esferas;
- A constante dielétrica do meio onde as esferas se encontram deve ser conhecido.

A Figura 4-2 representa a interação entre um campo elétrico e uma esfera metálica, supondo $R \ll \lambda$, com λ sendo o comprimento de onda da luz incidente e R o raio da esfera, podemos aproximar o campo elétrico que atua sobre a esfera como sendo homogêneo, desta forma, a esfera agirá como um dipolo, com seus elétrons oscilando em ressonância com a frequência do campo. Essa ressonância, causada pela oscilação dos elétrons em uma esfera metálica, recebe o nome de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR – *Localized surface plasmon resonance*) [55].

Figura 4-2. Representação esquemática do efeito da passagem do campo elétrico por uma esfera metálica.

A solução da teoria de Mie para o problema de uma onda plana de luz monocromática incidindo sobre uma partícula metálica esférica, pode ser utilizada como base para o cálculo do espectro de absorvância de um dado material [56]. Para tanto devemos primeiro compreender a grandeza de absorvância, que pode ser escrita como:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (4.1)$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente sobre a amostra e I é a intensidade de luz que atravessa a amostra. Uma relação entre as duas intensidades é dada por [57]:

$$I = I_0 e^{-\sigma l N} \quad (4.2)$$

Em que l é a distância percorrida pelo feixe no meio, N é a densidade de material no meio e σ é a seção de choque de extinção. A seção de choque de extinção de partículas esféricas está relacionada à eficiência de extinção através da expressão: $\sigma = Q_{ext} \pi R^2$, sendo R o raio da partícula. Deste modo, podemos reescrever a equação (4.1), como

$$A = \frac{\pi R^2 Q_{ext} l N}{\ln 10} \quad (4.3)$$

4.2.1. Simulações da Seção de Choque de Extinção das NPs de metais nobres

Com o intuito de se obter uma base teórica para as medidas realizadas nas amostras produzidas ao longo deste trabalho, foi calculado um modelo teórico esperado para os espectros de absorbância de AuNPs e AgNPs; assim, foi adotado um método computacional para a obtenção das seções de choque das NPs. A seção de choque para a interação entre uma onda eletromagnética e uma partícula pode ser obtida a partir da solução das equações de Maxwell para o sistema em questão. Porém, as equações só possuem uma solução exata para algumas geometrias, tais como esferas, esferoides, ou cilindros infinitos. Para estruturas mais complexas não temos uma solução exata, sendo necessário a utilização de métodos aproximados para se obter as propriedades dessas estruturas.

O método de aproximação de dipolos discretos (DDA – *Discrete-dipole Approximation*) [58] é uma poderosa técnica para o cálculo das propriedades de absorção e espalhamento. Esse método teve sua ideia básica introduzida em 1964, por DeVoe [59], que a aplicou no estudo das propriedades óticas de agregados moleculares. Em resumo, o DDA consiste da aproximação de uma estrutura contínua em um conjunto finito de pontos polarizáveis. Esses pontos adquirem momento de dipolo em resposta ao campo elétrico local. Os dipolos próximos interagem entre si através de seus próprios campos elétricos, por esse motivo o DDA também é conhecido como a aproximação de dipolos acoplados.

Utilizando o DDA foi realizada a simulação da seção de choque para esferas com diâmetros variando de 5 nm à 25 nm, tamanhos definidos a partir dos resultados das simulações do processo de crescimento. A Figura 4-3 apresenta os resultados obtidos para as simulações utilizando Ag: no primeiro gráfico observamos uma mudança significativa na magnitude do pico ressonante, embora o formato da curva se mantenha o mesmo para todos os diâmetros utilizados. Já no segundo gráfico da Figura 4-3, temos um tratamento dos dados onde cada curva é apresentada como sendo uma razão entre a curva e seu valor máximo; neste gráfico podemos observar uma mudança sutil na posição do pico de ressonância, que ocorre com a mudança do diâmetro das partículas.

Figura 4-3. Gráficos da Seção de Choque de Extinção para AgNPs de 5 a 25 nm em Si_3N_4 (índice de refração 1,9). A direita temos as curvas de $Q_{\text{ext}}/Q_{\text{ext máx}}$ mostrando o deslocamento dos picos de ressonância.

Figura 4-4. Gráficos da Seção de Choque de Extinção para AuNPs de 5 a 25 nm em Si_3N_4 (índice de refração 1,9). A direita temos as curvas de $Q_{\text{ext}}/Q_{\text{ext máx}}$ mostrando o deslocamento dos picos de ressonância.

Ao observar os resultados das simulações realizadas para as AuNPs (Figura 4-4), temos efeitos similares aos apresentados para as AgNPs, com diferenças sutis no formato das curvas; isso se deve às características intrínsecas de cada um dos metais utilizados. Outra diferença que podemos ressaltar é o deslocamento da posição do pico de ressonância de Ag (de 474 nm para 492 nm) que é maior do que o observado no Au (de 574 nm para 582 nm) para a variação de diâmetros utilizada nas simulações. O que nos serve de indício que, para os tamanhos das NPs produzidas nesse trabalho, devemos esperar uma variação muito menor nas propriedades das AuNPs do que nas AgNPs.

Por fim, também foram realizadas simulações da seção de choque de AgNPs de 10 nm variando o índice de refração do meio. A Figura 4-5 apresenta os resultados obtidos

para diferentes meios, variando de ar $n = 1,00$ até Si_3N_4 $n = 1,90$. Podemos observar um aumento no valor da seção de choque com o aumento do índice de refração, esse aumento de magnitude é acompanhado de um deslocamento do pico de ressonância, mostrando assim a importância do meio onde estão as NPs.

Figura 4-5. Gráficos da Seção de Choque de Extinção para AuNPs de 10 nm em diferentes meios. A direita temos as curvas de $Q_{ext}/Q_{ext,max}$ mostrando o deslocamento dos picos de ressonância

5. Resultados experimentais e análise dos dados

Neste capítulo encontram-se os resultados experimentais relativos as AgNPs e AuNPs produzidas pelo gerador de NPs.

5.1. Preparação das amostras

Com o intuito de estudar o comportamento das NPs de metais nobres depositadas em diferentes condições, três tipos de amostras foram produzidos:

Tipo A. Amostras de NPs depositadas diretamente sobre os substratos;

Figura 5-1. Representação esquemáticas das amostras do Tipo A.

Tipo B. Amostras de NPs depositadas sobre uma camada de Si_3N_4 e recobertas com uma segunda camada de Si_3N_4 ;

Figura 5-2. Representação esquemáticas das amostras do Tipo B.

Tipo C. Amostras de NPs depositadas em conjunto Si_3N_4 sobre uma camada de Si_3N_4 e recobertas por uma segunda camada de Si_3N_4 .

Figura 5-3. Representação esquemáticas das amostras do Tipo C.

Como modo de simplificação para a identificação das amostras todas elas serão referenciadas segundo o padrão: **MATERIAL TIPO TEMPO**, por exemplo **AuNPs Tipo A 5 min.** para a amostra de AuNPs depositadas diretamente sobre os substratos com um tempo de deposição de 5 minutos.

Todas as amostras foram produzidas com o porta-substrato em rotação, permitindo a produção de conjuntos de amostras idênticas para a realização de diferentes medidas. A Figura 5-4 ilustra uma amostra de AgNPs depositada com o porta-substrato girando e três substratos diferentes. Devido a taxa de deposição do Si_3N_4 que é baixa, pois se trata de um material dielétrico, a decisão de fazer as deposições em rotação permite que uma maior quantidade de Si_3N_4 se acomode entre as NPs (amostras do Tipo C) uma vez que a região de deposição de NPs está sempre em movimento enquanto que a deposição de Si_3N_4 acontece constantemente em todo o porta-substrato.

Figura 5-4. Exemplo de amostra produzida com o porta-substrato girando. Nessa amostra foram utilizados três substratos diferentes uma lamínula de vidro, um pedaço de Si e um pedaço de C.

Os parâmetros de funcionamento do gerador de NPs foi mantido o mesmo para todas as amostras produzidas e esses valores podem ser encontrados na Tabela 5-1. Os parâmetros de trabalho foram definidos com base nos estudos anteriores realizados no gerador [10] [11] e em conjuntos preliminares de amostras preparadas utilizando metais nobres (Au e Ag).

Tabela 5-1. Parâmetros de trabalho do gerador de NPs

PARÂMETRO	VALOR
POTÊNCIA DA FONTE DC	40 W
POTÊNCIA DA FONTE RF (Para a produção do filme de Si_3N_4)	100 W
FLUXO DE GÁS	80 sccm
DISTÂNCIA DO CABEÇOTE	60 mm

Antes do início do processo de deposição das amostras de NPs, toda vez que o sistema era montado era realizada uma deposição de teste. A Figura 5-5 apresenta o resultado de dois testes, um no qual o sistema estava funcionando corretamente e outro teste onde um vazamento na câmara do gerador de NPs, estava impedindo a deposição de material. Os testes são importantes, pois, em casos como o ilustrado, a tentativa de deposição pode resultar em danos ao equipamento e ao alvo de *sputtering* em uso.

Figura 5-5. Exemplo de teste de deposição do gerador de NPs. À esquerda temos a deposição de 20 min. com o sistema funcionando corretamente. À direita temos um deposição de quase 50 min. com um vazamento no sistema que impedia a deposição correta de NPs.

5.2. Amostras de AgNPs

Ao concluir a deposição do conjunto de amostras de AgNPs podemos observar uma nítida diferença entre as amostras produzidas em tipos diferentes. A Figura 5-6 apresenta uma amostra de cada tipo, todas feitas com um tempo de 25 minutos de deposição de AgNPs, uma diferença visual pode ser observada no que se diz respeito a coloração das amostras.

Figura 5-6. Da esquerda para a direita amostras: AgNPs Tipo A 25 min.; AgNPs Tipo B 25 min.; AgNPs Tipo C 25 min.

Observamos que a amostra do Tipo A apresenta uma coloração acinzentada, enquanto que as demais amostras apresentam uma coloração variando de amarelo para marrom, onde o marrom pode ser interpretado como uma grande concentração de material. Além disso, as amostras do Tipo B apresentam uma coloração escura na região com maior densidade de material, enquanto que as amostras do Tipo C apresentam uma coloração marrom na mesma região.

5.2.1. Microscopia eletrônica de Varredura

A Figura 5-7 apresenta as imagens de MEV produzidas a partir de uma amostra **AgNPs Tipo C 25 min.**, onde temos três magnificações diferentes 400.000x (Imagens superiores), 200.000x e 100.000x (Imagens inferiores da esquerda para a direita).

Figura 5-7. Imagens de MEV da amostra AgNPs Tipo C 25 min. A imagem superior à direita é uma cópia da imagem superior à esquerda depois de passar por uma limpeza das componentes verticais da sua FFT e por um filtro de medianas.

Devido a um problema de foco, não foi possível utilizar as imagens de MEV com o intuito de determinar as dimensões das AgNPs produzidas, embora não seja possível estimar os tamanhos das AgNPs observados nessa imagem, observamos que o material se distribui de forma homogênea por toda a região medida.

Apesar da Figura 5-7, não nos auxiliar na determinação das dimensões exatas das AgNPs produzidas, podemos tirar uma importante informação sobre a estrutura dessa amostra uma vez que é possível observar as AgNPs formadas como esferas separadas umas das outras, indicando que a codeposição de Si_3N_4 está formando uma matriz dielétrica como desejado.

Na Figura 5-8 temos as imagens de MEV produzidas a partir de uma amostra **AgNPs Tipo A 25 min.**, onde temos três magnificações diferentes: 400.000x (Imagens superiores), 200.000x e 100.000x (Imagens inferiores da esquerda à direita).

Figura 5-8. Imagens de MEV da amostra AgNPs Tipo A 25 min. A imagem superior à direita é uma cópia da imagem superior à esquerda, depois de passar por uma limpeza das componentes verticais da sua FFT e por um filtro de medianas.

Assim como ocorre na Figura 5-7 a Figura 5-8, não permite a determinação das dimensões das AgNPs, mas nesse caso podemos observar um efeito diferente. Sem a matriz que se forma nas amostras do Tipo C, as AgNPs possuem a tendência de coalescerem,

formando estruturas muito maiores do que as AgNPs. A Figura 5-9 apresenta uma comparação esquemática das estruturas observadas em cada um dos dois tipos de amostras.

Figura 5-9. Comparação esquemática entre as estruturas das amostras do Tipo A e do Tipo C.

5.2.2. Resultados de RBS

As amostras de AgNPs foram analisadas por RBS para identificar os materiais presentes nas amostras. A Figura 5-10 apresenta o espectro de RBS da amostra **AgNPs Tipo A 25 min.** a partir da qual podemos observar o pico relativo à presença de Ag, assim como duas bandas menores, representando a presença do substrato de C e a presença de O, tanto no substrato quanto na camada de AgNPs.

O espectro nos apresenta uma solução de uma espessura, mas o software trata o material como sendo uma camada uniforme, que não representa de forma adequada a nossa amostra, que deve ser interpretada como uma amostra porosa e rugosa.

Figura 5-10. Espectro de RBS da amostra AgNPs Tipo A 25 min.

Quando estudamos o espectro de RBS da amostra **AgNPs Tipo B 20 min.** (Figura 5-11) podemos observar o surgimento de um pequeno pico de Si, assim como uma banda de N muito baixa, representando a utilização das duas camadas de Si_3N_4 depositadas antes e depois da deposição das AgNPs. Também podemos observar um leve aumento no pico de O indicando a formação de óxi-nitreto de silício.

Figura 5-11. Espectro de RBS da amostra AgNPs Tipo B 20 min.

Por fim, temos o espectro de RBS da amostra **AgNPs Tipo C 25 min.** (Figura 5-12) onde podemos observar um aumento considerável dos picos de O e Si, enquanto a banda de N permanece tão baixa quanto no caso da amostra do Tipo B. Esse resultado nos serve de

indicativo de que, provavelmente, devido ao processo de oxidação nossa matriz dielétrica seja constituída de SiO_2 e não de Si_3N_4 como era esperado.

Figura 5-12. Espectro de RBS da amostra AgNPs Tipo C 25 min.

5.2.3. Resultados de Absorbância

Antes de fazer as medidas de absorbância das amostras de AgNPs, foi realizada uma medida do espectro apresentado pelo substrato e outra apresentada pelo substrato coberto por um filme de Si_3N_4 , equivalente às duas camadas utilizadas nas amostras dos tipos B e C (Figura 5-13). Ao compararmos os dois espectros podemos confirmar que o efeito causado pela inclusão do filme é mínimo, podendo ser desprezado no restante da análise.

Figura 5-13. Espectro de absorbância do substrato, e do substrato mais um filme de Si_3N_4 .

Com o intuito de compreender a resposta ótica de estruturas nanométricas, foram produzidos em nosso sistema de *sputtering* três filmes finos de Ag. A Figura 5-14 apresenta

os espectros de absorvância dos filmes que possuem dimensões próximas às obtidas para as amostras de AgNPs. No espectro dos filmes podemos observar um perfil de absorvância sem picos de ressonância, esse perfil se inicia por volta de 350 nm.

Figura 5-14. Espectros de absorvância de filmes finos de Ag. (espectros já com o efeito do substrato removido).

Um conjunto de amostras do Tipo C foi produzido para diferentes tempos de deposição, a Figura 5-15 apresenta os espectros de absorvância desse conjunto de amostras. O primeiro ponto que podemos observar é o aparecimento dos picos de ressonância característicos do material particulado. Como era de se esperar, o tempo de deposição tem um impacto sobre a magnitude de absorvância, uma vez que, como vimos na equação (3.3), a absorvância depende da distância percorrida no meio e da densidade de material no meio e com a variação do tempo de deposição; estamos variando as duas grandezas.

Figura 5-15. Espectros de absorvância de amostras de AgNPs Tipo C com tempos de deposição variando de 5 min. até 35 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).

Outro fato importante que observamos na Figura 5-15 é o deslocamento que ocorre na posição do pico de ressonância das amostras. Esse deslocamento fica mais evidente quando

olhamos a Figura 5-16, onde temos a curva da razão entre a absorbância e o seu máximo. Como vimos na seção 4.2.1, uma das interpretações que podemos dar a esse deslocamento é uma variação do tamanho médio das AgNPs.

Também devemos notar uma mudança na largura dos picos que ocorre, por exemplo, como vemos do espectro da amostra **AgNPs Tipo C 10 min.** para a **AgNPs Tipo C 5 min.** Essa variação é outro indicativo de uma possível variação da distribuição de tamanhos das AgNPs em diferentes regiões da amostra.

Figura 5-16. Espectros de absorbância de amostras de AgNPs Tipo C com tempos de deposição variando de 5 min. até 35 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).

Durante a produção das AgNPs foi utilizada uma abertura na forma de grade, visando uma distribuição uniforme de material, Apesar desse esforço, podemos ver na Figura 5-6 que existem regiões com concentrações muito maiores de material que outras. Levando isso em consideração foram realizadas medidas em três pontos distintos da amostra **AgNPs Tipo C 35 min.**, os resultados dessas medidas podem ser observados na Figura 5-17.

Figura 5-17. Espectros de absorbância de amostras de AgNPs Tipo C 35 min. realizadas em diferentes pontos da amostra (espectros já com o efeito do substrato removido).

Como esperado, regiões da amostra com menos material possuem um valor absoluto de absorvância maior; mas diferente do que acontece para diferentes amostras com quantidades diferentes (diferentes tempos de deposição), o pico de ressonância plasmônica não se desloca, e podemos observar apenas um leve alargamento nos picos quando aumentamos a quantidade de material.

Figura 5-18. Espectros de absorvância de amostras de AgNPs Tipo B com tempos de deposição variando de 5 min. até 25 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).

A Figura 5-18 apresenta os resultados obtidos para a medida de absorvância das amostras do Tipo B. Aqui podemos observar a mudança de comportamento que as amostras sofrem: com o aumento do tempo de deposição, as AgNPs começam a se ligar, formando estruturas maiores, como podemos interpretar a partir do deslocamento do pico da amostra **AgNPs Tipo B 5 min**, até atingir um ponto de saturação, onde o acumulado de AgNPs passa a se comportar de forma similar aos observados nas medidas do filme fino (amostra **AgNPs Tipo B 25 min.**).

Figura 5-19. Espectros de absorvância de amostras de AgNPs Tipo A com tempos de deposição variando de 5 min. até 25 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).

Seguindo o padrão apresentado pelas amostras do Tipo B, o maior tempo de deposição para essas amostras também faz com que o comportamento migre do

comportamento de AgNPs isoladas para um comportamento similar ao observado nas medidas dos filmes finos.

5.2.4. Resultados das medidas de campo próximo

As medidas de campo próximo foram realizadas em três etapas. Na primeira etapa foi realizada uma medida simples em uma área de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, a partir dessa primeira observação foi selecionada uma área para a realização da medição; esse procedimento foi importante para que todas as medidas fossem realizadas em regiões sem grandes variações de relevo.

Tendo definida a região onde será tomada a medida (região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) um ponto da amostra era fixado; e a polarização do feixe incidente era alterada de modo a maximizar o sinal nesse ponto. Com a região de interesse fixada e a polarização definida a medida era iniciada.

O processo de medição consiste da execução de uma medida topográfica realizada em conjunto com a medida da resposta ótica. Durante esse procedimento foi utilizada uma ferramenta própria do sistema chamada *retrace*, essa ferramenta permite que o sistema refaça o movimento relativo à topografia de uma amostra a uma distância diferente. Utilizando o *retrace* foi possível observar o efeito da distância sobre a intensidade do sinal ótico.

Realizada a medida é fixado o mesmo ponto que foi utilizado anteriormente para a definição da polarização inicial; e a polarização do feixe é mais uma vez alterada, desta vez de modo a minimizar o sinal neste ponto. E então uma segunda medida é realizada.

Na Figura 5-20 temos um exemplo de medida topográfica realizada sobre uma amostra de **AgNPs Tipo C 25 min.**, nesse exemplo podemos observar uma superfície rugosa, como esperado de nossas amostras.

Figura 5-20. Resultado de uma medida de topografia realizada no SNOM para a determinação da região de interesse.

*Figura 5-21. Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ da amostra **AgNPs Tipo C 25 min.**. Polarização que maximiza a intensidade em um dos pontos intensos da região observada. As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm.*

As Figura 5-21 e Figura 5-22 apresentam a resposta ótica obtida para duas medidas realizadas com polarizações diferentes, sobre a mesma região, na amostra **AgNPs Tipo C 25**

min.. A partir da comparação entre esses dois resultados é possível observar uma dependência da resposta ótica da polarização.

Quando observamos as medidas feitas perto e longe da amostra podemos perceber que certas estruturas parecem se repetir, indicando a existência de estruturas espalhadoras na amostra, também podemos perceber que as intensidades na medida feita a uma distância maior, decaem de forma desigual em diversas regiões indicando que algumas das intensidades medidas em campo próximo podem ser ondas evanescentes resultantes da ressonância plasmônica das AgNPs.

*Figura 5-22 – Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ da amostra **AgNPs Tipo C 25 min..** Polarização que minimiza a intensidade no ponto intenso utilizado para maximizar a intensidade na Figura 5-21. As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm.*

As Figura 5-23 e Figura 5-24 apresentam a resposta ótica obtida para duas medidas realizadas com polarizações diferentes, sobre a mesma região, na amostra **AgNPs Tipo A 25 min..** Nessa amostra ainda podemos observar diferenças relacionadas com a polarização,

embora esse efeito pareça ser menos intenso do que o observado na amostra **AgNPs Tipo C 25 min.**, indicando uma dependência menor da polarização do feixe incidente.

Também podemos observar que a atenuação da resposta ótica devido à distância parece ter um efeito muito menor sobre as amostras do Tipo A quando comparadas com ao observado nas amostras do Tipo C. O que indica a presença de um efeito ressonante menos intenso nas amostras do Tipo A.

*Figura 5-23 – Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ da amostra **AgNPs Tipo A 25 min.** Polarização que maximiza a intensidade em um dos pontos intensos da região observada. . As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm.*

Figura 5-24 – Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ da amostra **AgNPs Tipo A 25 min.**. Polarização que minimiza a intensidade no ponto intenso utilizado para maximizar a intensidade na Figura 5-23. . As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace da resposta ótica a 700nm.

5.3. Amostras de AuNPs

Assim como acontece com as amostras de AgNPs a diferença entre os três tipos de amostras se apresenta como uma leve diferença em sua coloração, de modo que as amostras do Tipo C apresentam uma coloração rosada, enquanto que as do Tipo A apresentam uma coloração cinza e as do Tipo B uma coloração intermediária (Figura 5-25).

Figura 5-25. Da esquerda para a direita amostras: **AuNPs Tipo A 25 min.**; **AuNPs Tipo B 25 min.**; **AuNPs Tipo C 25 min.**

5.3.1. Resultados de Absorbância

Repetindo o procedimento realizado para a análise dos dados de absorbância das AgNPs dois filmes de Au foram produzidos com o intuito de apresentarem o comportamento dos filmes deste material, permitindo assim uma comparação entre os resultados obtidos para as AuNPs e os filmes.

Figura 5-26. Espectros de absorbância de filmes finos de Au. (espectros já com o efeito do substrato removido).

Ao analisarmos os resultados das AuNPs do Tipo C (Figura 5-27) foi observado que o comportamento de aumento da magnitude dos picos de ressonância devido à quantidade de material se mantém; e não parece ter ocorrido nenhum tipo de deslocamento como o observado nos resultados das AgNPs. Porém, não é possível determinar a posição exata dos picos devido ao aparecimento de uma anomalia nos espectros dessas amostras.

Figura 5-27. Espectros de absorbância de amostras de AuNPs Tipo C com tempos de deposição variando de 5 min. até 25 min. (espectros já com o efeito do substrato removido).

A anomalia que pode ser observada de forma mais evidente na Figura 5-28, que apareceu em todos espectros de AuNPs, num primeiro momento foi tratado como alguma característica dessas amostras. Mas uma análise nos dados das AgNPs mostrou que essa mesma anomalia aparece também nesses dados, embora de forma menos intensa. Sendo assim, esse efeito não pode ser explicado e possivelmente se deve a um artefato de instrumentação.

Figura 5-28. Espectros de AgNPs e AuNPs que apresentam um sinal desconhecido. As marcas vermelhas indicam as regiões que não podem ser explicadas pelos modelos teóricos.

Por fim, temos os resultados das medidas das amostras dos tipos A e B (Figura 5-29), como podemos ver pelos gráficos os resultados entre as amostras dos dois tipos são muito parecidos, indicando que a camada de Si_3N_4 tem um efeito muito menor sobre as AuNPs do que apresentou nas medidas realizadas com AgNPs.

Figura 5-29. À esquerda espectro de AuNPs Tipo B com tempos de deposição variando entre 5 min e 25 min.. À direita espectro de AuNPs Tipo A com tempos de deposição variando entre 5 min e 25 min. (nos dois gráficos já foi removido o espectro do substrato).

5.3.2. Imagens de SNOM

Seguindo o mesmo procedimento apresentado para a medida da resposta ótica das amostras de AgNPs, foi realizada a medição da amostra **AuNPs Tipo C 25 min.** Uma diferença foi realizada durante a medida da primeira polarização; ao longo do processo a distância do *retrace* foi alterada com a intenção de observar o efeito disso sobre a resposta ótica (Figura 5-30).

Como resultado da mudança de distância do *retrace*, a intensidade do sinal ótico à 300 nm permanece similar ao sinal observado à 700 nm (Figura 5-30 (d)); indicando que o sinal de campo próximo já não afeta medidas realizadas a 300 nm.

Por fim, podemos observar ao comparar os resultados para diferentes polarizações (Figura 5-30 e Figura 5-31), que existe uma dependência da polarização na resposta ótica das amostras de AuNPs, como foi observado para AgNPs.

Figura 5-30 Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ da amostra **AuNPs Tipo C 25 min.** As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do *retrace*, essa imagem representa em sua metade superior a medida da resposta ótica a 300nm da amostra, na metade inferior a medida da resposta ótica a 700nm.

*Figura 5-31. Medidas de topografia e resposta ótica para uma região de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ da amostra **AuNPs Tipo C 25 min.**. As imagens (a) e (b) representam a topografia medida. A imagem (c) é a medida da resposta ótica obtida durante a medida da topografia da amostra. A imagem (d) é a medida obtida através da ferramenta do retrace, essa imagem representa em sua medida da resposta ótica a 700nm da amostra.*

5.4. Aplicação das amostras de AgNPs

Dentre as principais aplicações de NPs de metais nobres temos a produção de substratos para espectroscopia Raman amplificada por superfície. Esses substratos utilizam as características plasmônicas, do material nanoparticulado do qual é feito, para amplificar sinais de espalhamento Raman. Essa amplificação é conhecida como efeito Raman ressonante ou efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*).

Com o intuito de estudar uma possível aplicação das amostras, preparadas a partir da técnica de agregação gasosa, foi realizado um estudo preliminar investigando a ocorrência de efeito SERS nas amostras de AgNPs dos Tipos A e C. Esse estudo foi realizado em parceria com o Prof. Dr. Henrique E. Toma do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

Figura 5-32. Espectro Raman do MPy ligado a AgNPs, com uma fonte de luz de 532 nm

Para que fosse possível medir a amplificação dos campos eletromagnéticos produzidos nas amostras, elas foram tratadas com 4-mercaptopiridina (MPy) que é um conhecido composto químico para testes de efeito SERS. A partir das amostras tratadas com MPy foram produzidas imagens do mapeamento dos pontos de amplificação associadas com o efeito SERS (Figura 5-33 e Figura 5-34).

Figura 5-33. Imagens da resposta ótica medidas no SNOM, da amostra AgNPs Tipo A 25 min. no modo normal (A) e com retrace (B), e imagens hiperespectrais de microscopia confocal Raman medidas com λ_{exc} 488 (C) e 532 nm (D).

A Figura 5-33 apresenta as medidas realizadas para a amostra **AgNPs Tipo A 25min.** utilizando tanto a técnica de SNOM (A e B), quanto a técnica de microscopia confocal Raman (C e D). As imagens de SNOM mostram uma diferença pequena entre o sinal observado em campo próximo (Figura 5-33 A) e o sinal distante (Figura 5-33B), realizado à 700 nm; essa diferença nos serve de indício da presença de um efeito ressonante menos intenso do que o observado nas amostras do Tipo C (Figura 5-34), como discutido em 5.2.4.

As imagens hiperespectrais (C e D), apresentam uma medida da amplificação do espalhamento Raman em cada ponto da amostra, de forma que quanto mais claro o ponto maior à amplificação obtida; já as cores dessas imagens indicam a região do espectro que está sendo amplificada em cada ponto. A Figura 5-32 apresenta o espectro Raman de MPy aplicado ao substrato de AgNPs, no espectro dois picos foram discriminados pelas cores verde e vermelho, essas cores estão sendo utilizadas no mapa hiperespectral para indicar qual região do espectro está sendo amplificada naquele ponto; sendo vermelho para a região próxima do pico em 1100 cm^{-1} ; verde para a região próxima do pico em 1200 cm^{-1} e amarelo para os pontos com a amplificação nas duas regiões.

Ainda devemos observar que as imagens hiperespectrais foram tomadas utilizando duas fontes de luz laser com comprimentos de onda diferentes: $\lambda_{exc} = 488\text{ nm}$ (Figura 5-33 C e Figura 5-34 C), $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$ (Figura 5-33 D e Figura 5-34 D).

Figura 5-34. Imagens da resposta ótica medidas no SNOM, da amostra **AgNPs Tipo C 25 min.** no modo normal (A) e com retrace (B),

*e imagens hiperspectrais de microscopia confocal Raman
medidas com λ_{exc} 488 (C) e 532 nm (D).*

Podemos notar que as duas amostras apresentam algum grau de ampliação dos sinais de espalhamento Raman, embora a amostra do Tipo A tenha se mostrado menos eficiente quando utilizada a fonte de 532 nm (Figura 5-33 D). Também notamos uma ampliação desigual, quando a amostra é excitada pela fonte de 488 nm, sendo que as duas amostras apresentam uma melhor eficiência para a região próxima do pico em 1200 cm^{-1} (deformação C-H a_1). Já a amostra do Tipo C apresentou um aumento no sinal para as duas regiões em quase toda a amostra, quando excitada com a fonte de 532 nm (Figura 5-34 D).

5.5. Síntese geral dos resultados

Vamos agora sintetizar os resultados obtidos a partir das amostras produzidas neste trabalho. A técnica de agregação gasosa, utilizada na preparação de AgNPs e AuNPs, demonstrou uma boa reprodutibilidade tanto para amostras depositadas diretamente sobre os substratos, quanto para amostras codepositadas em conjunto com materiais dielétricos.

Uma primeira observação que pode ser feita nas amostras assim que concluído o processo de preparação, é que regiões com grandes quantidades de material apresentavam uma coloração cinzenta (imagem da esquerda das Figura 5-6 e Figura 5-25), característica de materiais nanoparticulados, que em geral não apresentam espalhamento luminoso. Por outro lado, regiões com menor quantidade de material, ou com a presença de uma matriz dielétrica, apresentavam uma coloração característica de dispersos diferentes (imagem da direita das Figura 5-6 e Figura 5-25).

A partir das medidas de MEV e RBS, foi possível verificar a presença da matriz dielétrica depositada nas amostras do Tipo C. As imagens de MEV mostram a formação de grandes estruturas, formadas pela ligação entre NPs, nas amostras produzidas sem a deposição da matriz (amostras dos Tipos A e B), enquanto podemos observar a separação das NPs quando na presença da matriz dielétrica (amostras do Tipo C). As medidas de RBS por sua vez detectaram a presença da matriz, bem como a indicação da oxidação mesma, fazendo com que a matriz originalmente constituída de nitreto de silício se transformasse em uma matriz de oxi-nitreto de silício.

Ao fazer a análise dos espectros de absorbância tanto das amostras de AuNPs quanto AgNPs, foi possível observar os picos plasmônicos em todas as amostras do Tipo C. Já as

amostras dos Tipos A e B só apresentaram o pico de ressonância para amostras com baixos tempo de deposição, onde as NPs estavam menos acumuladas. Já regiões com grandes quantidades de material, nas amostras dos Tipos A e B, apresentaram um comportamento mais característico de filmes finos. Também foi possível observar a dependência entre a intensidade da absorção e a quantidade de material (Figura 5-17), bem como a existência de uma relação entre o formato do pico de ressonância plasmônica e a distribuição de tamanhos das NPs.

As imagens de SNOM apresentaram um segundo método para a observação das características plasmônicas das amostras produzidas, a partir da comparação entre as imagens produzidas próximo à superfície da amostra e longe da superfície (imagens do *retrace* produzidas a 700 nm).

Por fim, as medidas realizadas a partir da técnica de microscopia confocal Raman mostram a possibilidade de utilização das amostras produzidas como substrato para medidas de Raman. Sobretudo as amostras do Tipo C que apresentaram uma amplificação do sinal maior, em relação ao observado nas amostras do tipo A.

6. Conclusão

Este trabalho teve como foco a elaboração de uma metodologia de produção de NPs de metais nobres por método físico, assim como a caracterização desses materiais produzidos e o desenvolvimento de uma melhor compreensão do funcionamento do gerador de NPs.

Sendo assim, visando uma maior compreensão do processo de crescimento das NPs produzidas a partir do método de agregação gasosa, utilizando o gerador de NPs desenvolvido no LMM foi realizado um estudo dos efeitos da geometria do gerador sobre o escoamento do gás de trabalho. Este estudo mostrou que mudanças muito simples, como a mudança da posição de injeção do gás pode gerar variações consideráveis no regime de escoamento do gás de trabalho. Com esse resultado em mente, nosso sistema de simulações do processo de crescimento foi alterado com a intenção de verificar o efeito de pequenas mudanças no regime de escoamento do sistema. Essa mudança nos mostrou que o escoamento do gás de trabalho possui uma influência direta, não apenas nas dimensões das NPs como na quantidade de material retirado de dentro do gerador.

A metodologia de preparação de NPs de metais nobres se mostrou bem estabelecida com um conjunto de parâmetros de operação, onde nosso gerador de NPs tem produzido amostras de AgNPs e AuNPs com muita reprodutibilidade. Além disso, a metodologia adotada permitiu a deposição de NPs em matrizes dielétricas.

As amostras produzidas durante o trabalho permitiram a identificação visual de efeitos de ressonância plasmônicas em regiões com pouco material ou com as NPs bem separadas, como acontece no caso das amostras com a codeposição de Si_3N_4 . Essa identificação visual é caracterizada pela coloração rosada das amostras de AuNPs e pela coloração de amarronzada das amostras de AgNPs. Também foi possível observar visualmente as manchas escuras características de materiais nanoparticulados não plasmônicos, nas regiões das amostras com grandes concentrações de NPs.

A presença do fenômeno de ressonância plasmônica observado visualmente nas amostras foi confirmado a partir das medidas de espectrofotometria de UV-Visível, onde podemos observar os picos característicos do Au e Ag nanoparticulado. As medidas de espectrofotometria de UV-Visível também demonstraram que as amostras com grandes quantidades de material, sem uma separação entre as NPs, apresentam um comportamento

característico de filmes finos. Esse fenômeno foi explicado a partir das imagens de MEV que mostraram a formação de grandes estruturas nas amostras sem a matriz dielétrica.

A presença da matriz dielétrica pode ser confirmada a partir das medidas de RBS, onde observamos o aumento da presença de Si nas amostras dos Tipos B e C. O RBS também nos mostrou um aumento da presença de O proporcional ao aumento do Si, indicando uma provável matriz dielétrica de oxi-nitreto de silício.

As imagens produzidas a partir do SNOM, nos mostraram o comportamento duplo das NPs de metais nobres produzidas, ao servirem de fontes para o aparecimento de plásmons localizados, como podemos ver nas imagens próximas da superfície das amostras; e de objetos espalhadores, como podemos ver nas imagens obtidas utilizando o *retrace* longe das amostras.

Por fim, as medidas preliminares de microscopia confocal Raman apresentaram resultados promissores. Indicando a possibilidade da aplicação das amostras como substratos para SERS.

Perspectivas futuras

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, podemos indicar algumas formas de continuidade para o trabalho como sendo:

- Aperfeiçoamento nas simulações do processo de crescimento visando se definir parâmetros que permitam o controle do tamanho das NPs;
- Melhorar a caracterização dimensional das NPs, através do uso de HR-TEM.
- Investigar a utilização das NPs, como substratos especiais para SERS.
- Investigar novos materiais metálicos, usando as ferramentas de preparação de NPs, aqui apresentadas.

7. Referências Bibliográficas

1. JORTNER, J.; RAO, C. N. R. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. **Pure and Applied Chemistry**, 74, 2002. 1491-1506.
2. GERBER, C.; LANG, H. P. How the doors to the nanoworld were opened. **Nature Nanotechnology**, 1, 2006. 3-5.
3. IRAVANI, S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 9(6), p. 385-406, 2014.
4. GRANQVIST, C. G.; BUHRMANN, R. A. Ultrafine metal particles. **Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 2200-2219, 1976.
5. SUN, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, v. 298, p. 2176-2179, 2002.
6. EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. (Eds.). **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**. [S.l.]: IOP Publishing Ltd, 1996.
7. VAJTAI, R. (Ed.). **Springer Handbook of Nanomaterials**. [S.l.]: Springer, 2013.
8. GUOZHONG, C. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Application**. [S.l.]: Imperial College Press, 2004.
9. KRATOCHVÍL, J. et al. Comparison of magnetron sputtering and gas aggregation nanoparticle source used for fabrication of silver nanoparticle films. **Surface and Coatings Technology**, 275, 2015. 296-302.
10. LANDI, G. T. **Desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e caracterização de nanopartículas de cobalto**. Dissertação de Mestrado, IFUSP. [S.l.]. 2009.
11. LIMA, V. F. G. **Preparação e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo Método de Agregação Gasosa**. Dissertação de Mestrado, IFUSP. [S.l.]. 2013.
12. PRADEEP, T.; ANSHUP. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical

- review. **Thin Solid Films**, 517, 2009. 6441-6478.
13. CHEN, J. et al. Gold Nanocages: A Novel Class of Multifunctional Nanomaterials for Theranostic Applications. **Advanced Functional Materials**, 20, 2010. 3684-3694.
 14. HU, M. et al. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, 35, 2006. 1084-1094.
 15. JAIN, P. K. et al. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, 2006. 7238-7248.
 16. KNEIPP, K. et al. Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. **Chemical Reviews**, 99, 1999. 2957–2976.
 17. NIE, S.; EMORY, S. R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Science**, 78, 1997. 1102–1106.
 18. RAYLEIGH, L. All of these methods rely on a scanning probe methodology, in which a. **Philosophical Magazine**, 42, 1896. 167-195.
 19. MAXIMINO, F. L. **Caracterização de Plasmons de Superfície em filmes de metais nobres através de tunelamento ótico**. Dissertação de Mestrado, IFUSP. [S.l.]. 2011.
 20. DÜRIG, U.; POHL, D. W.; ROHNER, F. Near-field optical-scanning microscopy. **Journal of Applied Physics**, 59, 1986. 3318-3327.
 21. GOYAL, . **Nanomaterials and Nanocomposites Synthesis, Properties, Characterization, Techniques, and Applications**. [S.l.]: [s.n.].
 22. BAO, Y.; PAKHOMOV, A. B.; KRISHNAN, K. M. A general approach to synthesis of nanoparticles with controlled morphologies and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, 97, Maio 2005.
 23. PILENI, M. P. Nanosized particles made in colloidal assemblies. **Langmuir**, v. 13, p. 3266-3276, 1997.
 24. HERNÁNDEZ, J.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E. Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface

- on the oxygen reduction reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, p. 185-196, 2004.
25. DUBAS, S. T.; KUMLANGDUDSANA, P.; POTIYARAJ, P. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 289, p. 105-109, 2006.
 26. YU-YING YU, S.-S. C. C.-L. L. A. C. R. C. W. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101 (34), p. 6661–6664, 1997.
 27. LEE, Y. et al. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. **Nanotechnology**, v. 19, p. 7, 2008.
 28. SAU, T. K. et al. Size Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles using Photochemically Prepared Seed Particles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, p. 257-261, 2001.
 29. AMIRKHANLOU, S.; KETABCHI, M.; PARVIN, N. Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. **Materials Letters**, v. 86, p. 122-124, 2012.
 30. KAWAMURA, N. et al. Structure of chromium-rich Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, and Cr-Ni-Fe alloy particles made by evaporation in argon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 3, p. 887-895, 1972.
 31. TANEMURA, S. et al. Fabrication and structural characterization of TiO nanoparticle soft-landed on substrate by the magnetron sputtering-gas aggregation method. **The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics**, v. 34, p. 79-82, 2005.
 32. NONOSE, S. et al. Structure and Reactivity of Bimetallic ConVm Clusters. **Journal of Physics Chemistry**, v. 94, p. 2744-2746, 1990.
 33. KORCHAGIN, A. I. et al. Production of silver nano-powders by electron beam evaporation. **Vacuum**, v. 77, p. 485-491, 2005.
 34. BAKER, S. H. et al. The construction of a gas aggregation source for the preparation of size-selected nanoscale transition metal clusters. **Review of Scientific Instruments**, v.

- 71, p. 3178-3183, 2000.
35. LANDI, G. T.; ROMERO, S. A.; SANTOS, A. D. High density flux of Co nanoparticles produced by a simple gas aggregation apparatus. **Review of Scientific Instruments**, 81, 2010.
 36. BRIEHL, B.; URBASSEK, H. M. Monte Carlo simulation of growth and decay processes in a cluster aggregation source. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 17, p. 256-265, 1999.
 37. PESSOTO, G. D. C. P. D. A. **Propriedades magnéticas de filmes nanoestruturados de FeRh e FeRh/Fe**. Dissertação de Mestrado, IFUSP. [S.l.]. 2014.
 38. BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W. (Eds.). **Sputtering by Particle bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies**. Berlin: Springer, 2007.
 39. LIMA, V. F. G. **Monografia para qualificação: "Desenvolvimento da metodologia física de produção de nanopartículas magnetoplasmônicas do tipo núcleo@casca"**. [S.l.]. 2016 - Não publicado.
 40. BANSMANN, J.; BAKER, S. H.; BINNS, C. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters. **Surf Sci Rep**, 56, 2005. 189.
 41. OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. [S.l.]: Academic Press Inc, 1992.
 42. [HTTPS://WWW.CSC.FI/WEB/ELMER](https://www.csc.fi/web/elmer). **CSC - Elmer**.
 43. GEUZAIN, C.; REMACLE, J.-F. Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, 79, n. 11, 2009. 1309-1331.
 44. ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos Fluidos Fundamentos e Aplicações**. [S.l.]: AMGH Editora Ltda., 2015.
 45. SCHUBERT, O. et al. Mapping the Polarization Pattern of Plasmon Modes Reveals Nanoparticle Symmetry. **Nano Letters**, 8, 2008. 2345-2350.

46. LOPES, J. R. **SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA (NPsAg) EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FIBROÍNA DE SEDA E GELATINA**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP. Campinas. 2017.
47. DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Review**, 104, 2004. 293–346.
48. RUSSELL, A. D. et al. 7 Antimicrobial Activity and Action of Silver. **Progress in Medical Chemistry**, 34, 1994. 351-370.
49. GU, C.; ZHANG, T.-Y. Electrochemical Synthesis of Silver Polyhedrons and Dendritic Films with Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir**, 24, 2008. 12010–12016.
50. REX, M.; HERNANDEZ, F. E.; CAMPIGLIA, A. D. Pushing the Limits of Mercury Sensors with Gold Nanorods. **Analytical Chemistry**, 78, 2005. 445–451.
51. SAJANLAL, P.; PRADEEP, T. Mesoflowers: A new class of highly efficient surface-enhanced Raman active and infrared-absorbing materials. **Nano Research**, 2, 2009. 306-302.
52. MAIER, S. A. et al. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. **Nature Materials**, 2, 2003. 229–232.
53. ASLAN, K.; LAKOWICZ, J. R.; GEDDES, C. D. Plasmon light scattering in biology and medicine: new sensing approaches, visions and perspectives. **Current Opinion in Chemical Biology**, 9, 2005. 538–544.
54. TAO, A. R.; HABAS, S.; YANG, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. **Small**, 4, 2008. 310–325.
55. FRANK, H. Nanoparticles and their tailoring with laser light. **European Journal of Physics**, 30, 2009. S49-S61.
56. DOAK, J. et al. Effect of particle size distributions on absorbance spectra of gold nanoparticles. **Physica E**, 42, 2010. 1605-1609.

57. BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1983.
58. DRAINE, B. T. The Discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. **The Astronomical Journal**, 333, 1988. 848-872.
59. DEVOE, H. Optical Properties of Molecular Aggregates. I. Classical Model of Electronic Absorption and Refraction. **The Journal of Chemical Physics**, 41, 1964. 394-400.
60. PEREZ-JUSTE, J. et al. Gold nanorods: Syntesis, characterization and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, 249, 2005. 1870-1901.
61. MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Springer, 2007.