

4 Fabricação e Caracterização de Nanopartículas de Ouro

Com o crescente avanço científico, atualmente é possível fabricar estruturas cada vez menores. O ouro em dimensões nanométricas apresenta um grande potencial para aplicações em sensoriamento^{34,5} devido as suas propriedades únicas ópticas e eletrônicas, que diferem das propriedades do material bulk. Além disso, o ouro apresenta biocompatibilidade com o corpo humano, possibilitando aplicações na área biomédica³⁵.

Com o objetivo de realizar uma caracterização óptica e morfológica, foi fabricado nanopartículas de ouro em substratos de soda-lime. A fabricação dos filmes finos de ouro com diferentes espessuras foi obtida utilizando-se do *Magnetron Sputtering* e a formação das NPs, através do aquecimento dos filmes a diferentes temperaturas por um pequeno intervalo de tempo. A caracterização morfológica das nanopartículas de Au foi realizada através da Microscopia de Força Atômica (AFM – Laboratório de Nanoscopia – VDG / Dept. Física / Coordenador: Prof. Rodrigo Prioli) e Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM - Laboratório do VDG / Dept. Física / Coordenador: Prof. Fernando Lázaro). Medidas de tamanho e forma das nanopartículas foram obtidas utilizando uma rotina de programação desenvolvida no Software KS400 no LPDI (Laboratório de Processamento Digital de Imagens / Dept. Engenharia dos Materiais e Metalurgia / Coordenador: Prof. Sidnei Paciornik), responsável por processar e extrair atributos morfológicos das imagens obtidas pelas microscopias AFM e FESEM. O espectro de extinção (absorção + espalhamento) das amostras contendo nanopartículas, como também dos filmes finos de ouro, foi obtido através da técnica de Espectroscopia (Espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos HP - Laboratório de Espectroscopia de Biomoléculas / Dept. Física / Coordenadora: Profa. Sônia Renaux). Em colaboração com o grupo liderado pelo Prof. Anderson Gomes (Departamento de Física - UFPE), a análise quantitativa da medida da não-linearidade das amostras vítreas com

nanopartículas foi realizada através de medidas do Z-Scan (Laboratório do prof. Anderson Gomes / Dep. Física / UFPE).

4.1. Fabricação de Nanopartículas de Ouro

A fabricação de nanopartículas de ouro definirá de forma única as propriedades eletrônicas e ópticas, visto que tais propriedades são dependentes do tamanho e da forma. No presente trabalho, realizamos um estudo da fabricação e caracterização de nanopartículas de ouro em substratos vítreos visando aplicações em sensoriamento à fibra óptica. O substrato utilizado em toda a pesquisa foi a **Vidro Sodo-Cálcico** (Roni-Alzi (26 x 76 mm) lapidadas), também conhecido como “vidro de janela” (Figura 16). A soda-lime tem a seguinte composição: 73 SiO₂, 14 Na₂O, 9 CaO, 4 MgO, 0.15 Al₂O₃, 0.03 K₂O, 0.02 TiO₂, 0.1 Fe₂O₃.



Figura 16: soda-lime da Roni-Alzi (26 x 76 mm) lapidadas.

O método de fabricação utilizado em toda a pesquisa é baseado no aquecimento de filmes finos de ouro a temperaturas altas em pequenos intervalos de tempo, que já foi demonstrado por Warmack e et al⁷.

A fabricação das amostras com nanopartículas de ouro se divide em três etapas: (1) corte e limpeza dos substratos, (2) deposição do filme de ouro (99,99% pureza) e (3) aquecimento dos filmes finos de ouro. Os substratos foram cortados utilizando uma caneta de diamante na medida de 1 cm x 1 cm (A medida foi escolhida de modo a caber no porta amostras dos microscópios). Para a limpeza dos substratos, colocaram-se as amostras no ultra-som (Laboratório de Química / Dep. Física / Coordenadora: Sônia Renaux) por 10 minutos com acetona PA (CH₃(CO)CH₃) para retirar os resíduos de gordura, e por 10 minutos no álcool isopropílico (C₃H₈O (H₃C-HCOH-CH₃)) para retirar outras impurezas.

Posteriormente, os substratos de soda-lime foram rapidamente transferidos do béquer com álcool isopropílico para um porta amostra, porém passando por uma jato de nitrogênio disparado por uma pistola de pressão vinculado a um cilindro de hidrogênio (White Martins). Este processo tem que ser rápido, com objetivo de manter o substrato bem limpo e sem manchas de álcool circulares típicas, que prejudicam a topologia do filme depositado e, posteriormente, a forma das nanopartículas.

A deposição de ouro sobre a soda-lime foi realizada se utilizando da técnica de deposição *Magnetron Sputtering* (Modelo – Sputtering Coater / SCD050 da Dalzers do Laboratório de Microscopia Eletrônica – LME / Dept. de Ciências dos Materiais / Coordenador: Prof. Rizzo). A técnica Sputtering, amplamente utilizada na fabricação de filmes finos metálicos, é baseada na ejeção de um material do alvo para o substrato através do bombardeamento de partículas com alta energia. As partículas de alta energia, normalmente íons de Argônio, são produzidas a partir de plasmas de descarga luminosa gerada pela aplicação de um campo elétrico DC (tensão em torno de 1.5 kV) entre dois eletrodos dispostos em oposição dentro de uma câmara e espaçados 15 cm. O alvo é o catodo (eletrodo negativo), enquanto que o suporte da amostra é o anodo (eletrodo positivo). Preenche-se a câmara com gás Argônio a uma pressão inicial em torno de 1 Torr. Quando o material ejetado é um dielétrico, é necessário utilizar um campo de rádio frequência (Sputtering rf) para manter a descarga. Isto se deve ao fato do dielétrico ficar carregado positivamente durante a descarga DC, diminuindo a diferença de tensão entre o catodo e o anodo até um valor abaixo do qual a descarga não mais se processa. A ionização dos átomos de Argônio no plasma se processa através de colisões com os elétrons. Uma maneira de maximizar a eficiência desta ionização pode ser obtida confinando os elétrons perto da superfície do alvo, utilizando um campo magnético. Neste caso, a técnica é denominada *Magnetron Sputtering*. É possível obter o controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo. Utilizou-se uma calibração para determinação do tempo de deposição em função da espessura, que pode ser observada na Figura 17 (Manual “Operating Instructions” do equipamento). Vemos que, para depositar um filme de 6nm, são necessários 23 s. Com os valores de espessura e tempo de deposição definidos, podemos determinar a taxa de deposição, que no caso de filmes de 6nm de espessura é 0,26 nm/s.

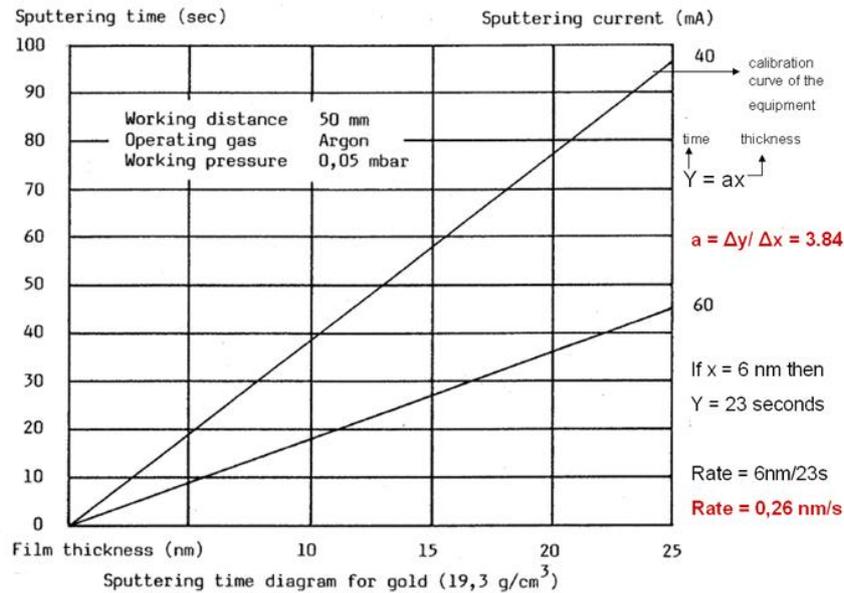


Figura 17: Gráfico de calibração para determinação do tempo de deposição.

Foram fabricados filmes finos de ouro com diferentes espessuras (6nm, 8nm, 10nm, 12nm e 20nm) no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Departamento de Ciências dos Materiais (DEMa) com o objetivo de estudar a variação das propriedades ópticas lineares e não lineares com a variação da espessura do filme.

A formação das nanopartículas é obtida pelo aquecimento dos filmes finos de ouro, previamente depositados, em um forno (Modelo Brasimet / Laboratório de Optoeletrônica (LOPEL) / Coordenadora: Prof. Isabel Carvalho). Os aquecimentos foram realizados a quatro diferentes temperaturas, por 4 minutos. O tempo de 4 min foi escolhido por ter sido utilizado por outros autores^{8,7} e foi testado, mostrando ser sendo suficiente para a formação das NPs. Os filmes são eletricamente descontínuos, tendo na sua formação ilhas de ouro (aglomerado de dezenas a centenas de átomos) que coalescem e mudam sua forma após o aquecimento. Esta mudança na forma é evidente na cor dos filmes, que muda de cinza azulado para rosa púrpura (Figura 18) após o aquecimento.



Figura 18: Filme fino de ouro de 6 nm de espessura antes do aquecimento (a) e depois do aquecimento (b).

Os filmes finos de ouro são compostos por bilhões de nanoilhas que durante o aquecimento se aglomeram provocando um processo chamado coalescência³⁶. Duas nanoilhas coalescem e podem formar uma nanopartícula. O resultado final são nanopartículas aproximadamente esféricas sobre a matriz vítrea com a amostra apresentando uma coloração rosada distinta do filme antes do aquecimento (Figura 18). Vemos que o tempo de aquecimento é de fundamental importância para a fabricação e refletirá na variação das propriedades ópticas lineares e não-lineares, como veremos adiante. O resultado final deste processo pode ser bem compreendido após análise das imagens obtidas pela Microscopia de Força Atômica (AFM) e pela Microscopia Eletrônica de varredura de Emissão de Campo (FESEM) que serão vistos na próxima seção.

4.2 Caracterização morfológica e Processamento de imagens (IA)

A caracterização morfológica foi obtida utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM) e a Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM). Os objetivos da caracterização morfológica são o de obter a altura e a forma aproximada das nanopartículas. Os valores de altura das NPs serão utilizados no cálculo do índice de refração não-linear. Observou-se não ser homogêneo o filme contendo nanopartículas de ouro geradas após o aquecimento à 600° C por 4 minutos a partir do filme de 6nm de espessura. Assim, as NPs não apresentavam uma distribuição com um determinado padrão, como é o caso de amostras geradas pela deposição sobre substratos nanolitografados³⁷. Para a obtenção do diâmetro circular projetado no plano, da razão de aspectos (razão entre o eixo menor da nanopartícula com o eixo maior da nanopartícula) e da altura, foram utilizadas imagens obtidas pelas microscopias AFM e FESEM.

4.2.1 Microscopia de Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica AFM utilizado na pesquisa foi o (Multimode / Veeco equipado com uma eletrônica Nanoscope IIIa.) do Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física coordenado pelo Prof. Rodrigo Prioli (Figura 19). A operadora do AFM que obteve as imagens foi a aluna de Mestrado do Dept. de Física, Paula Galvão Caldas.

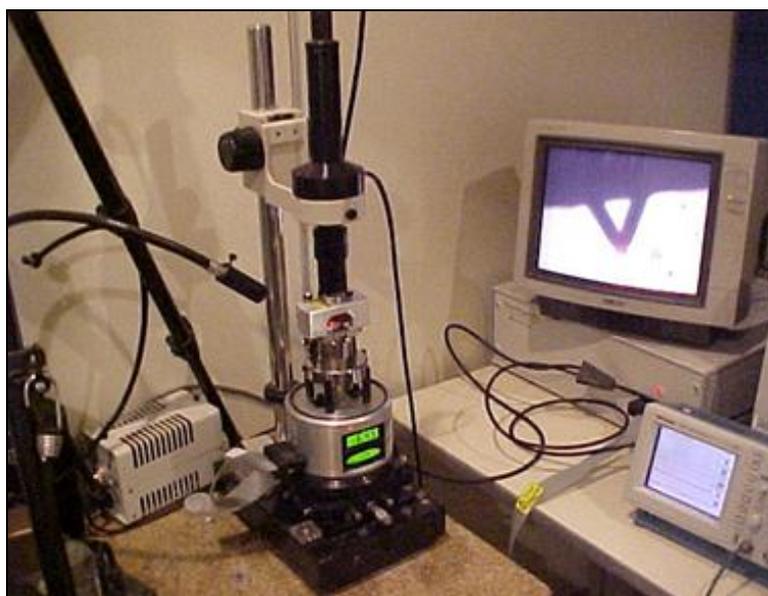


Figura 19: Microscópio de Força Atômico do laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física coordenado pelo professor Rodrigo Prioli.

O objetivo da caracterização morfológica pelo AFM foi a de obter uma medida confiável para a altura final das nanopartículas em função da espessura depositada (6nm, 8nm, 10nm, 12nm e 20nm). O AFM é uma microscopia de ponta de prova, de modo que há contato físico entre a amostra e a ponta do microscópio, ou uma interação entre as duas. A limitação do equipamento ocorre quando as dimensões da ponta se aproximam das dimensões dos objetos a serem analisados. Como o diâmetro (em torno de 10 nm) da ponta do AFM utilizado é da ordem do tamanho das nanopartículas geradas pelo aquecimento do filme de ouro, as medidas de diâmetro e razão de aspectos ficaram superestimadas. Foi observado que, para espessuras maiores, o efeito de convolução pode ser desconsiderado. Cada ponto numa imagem topográfica de AFM é o resultado da convolução espacial da forma da ponta e da forma da região da superfície mais próxima à

ponta de AFM. Quanto mais fina for essa ponta e menos abrupta for a topografia da amostra, mais fidedigna será a imagem produzida, porém, se a ponta não for adequadamente fina e o perfil analisado for muito abrupto, a imagem da ponta será predominante na imagem resultante. Esses fenômenos são conhecidos como convolução da ponta (*tip convolution*) e da imagem da ponta (*tip imaging*). Na figura 20 abaixo temos uma representação ilustrativa desse fenômeno.

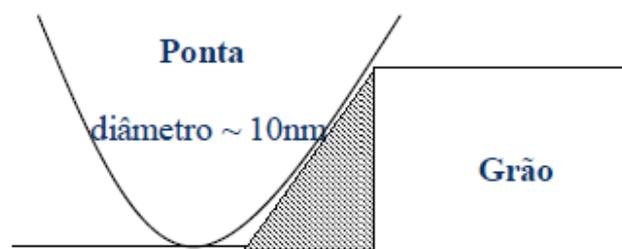


Figura 20: Representação ilustrativa do fenômeno “convolução” que ocorre quando o raio da ponta é da ordem do grão que esta sendo analisado.

Vemos na figura 20 que a região hachurada vai ser considerada na formação da imagem pelo fato da ponta não ser suficientemente fina. Devido a este problema, uma desconvolução é necessária a fim de se recuperar a imagem que representa a superfície. Duas alternativas surgiram:

- ☑ Desconvolução usando algoritmo proposto por Villarubia³⁸ e programado pelo Prof. Renato do Departamento de Física - VDG da PUC-Rio.
- ☑ Desconvolução usando algoritmo de regularização de Tikhonov³⁹. (Laboratório de Biofísica – UFRJ , Prof. Geraldo Cidade).

Os dois métodos não puderam ser concluídos, de modo que tivemos que ignorar qualquer resultado do AFM associados às medições no plano, por exemplo, medições de diâmetro. Com isto, dividimos a caracterização morfológica em 2 partes: A primeira parte consiste na utilização do AFM para as medições de altura, enquanto que a segunda parte, na utilização do FESEM para obtenção das medidas associada ao plano (Diâmetro e Razão de Aspectos (RA)).

Para as amostras de 6nm de espessura depositadas por sputtering (DC), foram obtidas imagens de duas regiões diferentes e escalas diferentes ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) antes e depois do aquecimento a 600°C por 4 minutos, mostradas nas figuras 21 e 22 com o objetivo de analisar o efeito de coalescência entre as nano-ilhas qualitativamente e quantitativamente. As imagens das figuras 21 e 22 foram pré-processadas utilizando os filtros *Plane*, *Flatten* e *Equalize*, presentes no programa **Wsxm** (responsável por carregar os arquivos gerados pelo AFM) para eliminar os problemas de iluminação, presentes nas imagens do AFM.

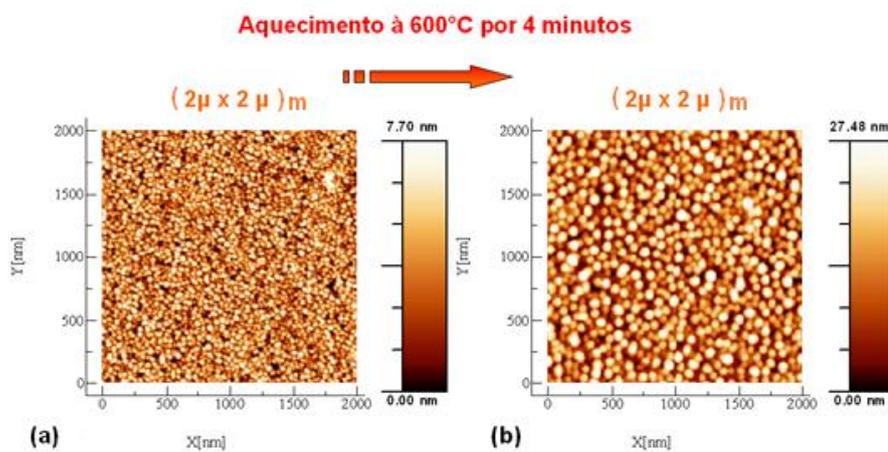


Figura 21: Imagens obtidas pelo AFM do filme de ouro antes (a) e depois (b) do aquecimento a 600°C por 4 minutos para a região de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$.

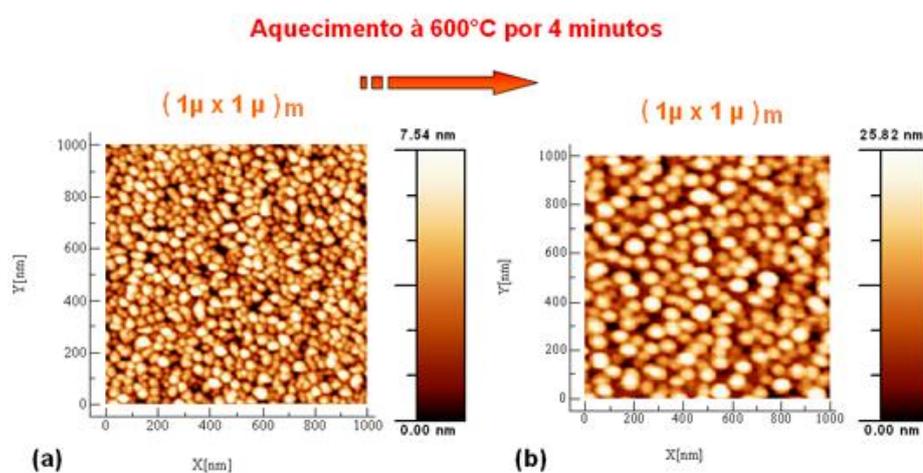


Figura 22: Imagens obtidas pelo AFM do filme de ouro antes (a) e depois (b) do aquecimento a 600°C por 4 minutos para a região de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

Observando as duas imagens nas figuras 21 e 22, percebemos o efeito de coalescência estimulada pelo aquecimento térmico à 600 °C durante 4 minutos. A energia térmica cedida pela fonte (forno) provoca o processo de coalescência entre as ilhas de átomos de ouro (Figura 21a e Figura 22a), formando assim, nanopartículas aproximadamente esféricas (Figura 21b e Figura 22b). Mais adiante, veremos os resultados estatísticos extraídos das imagens geradas pelo AFM. Com o objetivo de utilizar a calibração da escala utilizada pelo Wsxm, é necessário e suficiente que o fundo preto que aparece nas imagens seja o substrato. Foram utilizadas somente as imagens que apresentaram esta característica. Para verificar se o fundo preto (isto é, menor valor na escala de cores) está relacionado com o substrato, basta traçar o perfil de altura (funcionalidade disponível no Wsxm) entre duas nanopartículas da imagem do AFM em duas direções (longitudinal e transversal). Se o perfil se anular entre as duas nanopartículas a uma distância maior ou igual ao diâmetro da ponta, então o fundo preto poderá ser interpretado como sendo o substrato. Isto significa que a ponta conseguiu penetrar entre as duas nanopartículas e a altura calibrada na escala pode ser considerada confiável. A figura 23 e 24 mostra a aplicação deste procedimento nas imagens obtidas pelo AFM das amostras de 6nm de espessura antes e após o tratamento térmico respectivamente. Vemos que em ambos os casos (antes e após o tratamento térmico) a distância entre duas nanopartículas é maior ou igual ao diâmetro da ponta do AFM e, portanto podemos considerar estas imagens no processamento de imagens e extração de atributos. Este procedimento foi repetido para todas as imagens processadas de forma a realizar uma medida da calibração confiável.

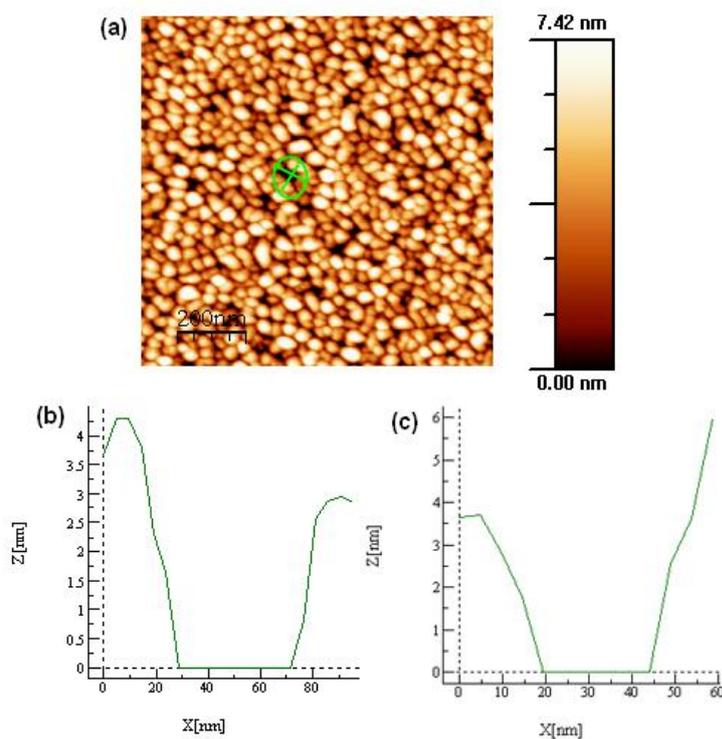


Figura 23: Imagem gerada pelo AFM das amostras de filme de Au de 6nm de espessura sobre substrato de vidro antes do tratamento térmico (a). Perfil longitudinal (b) e transversal (c) da altura das NPs da imagem (a).

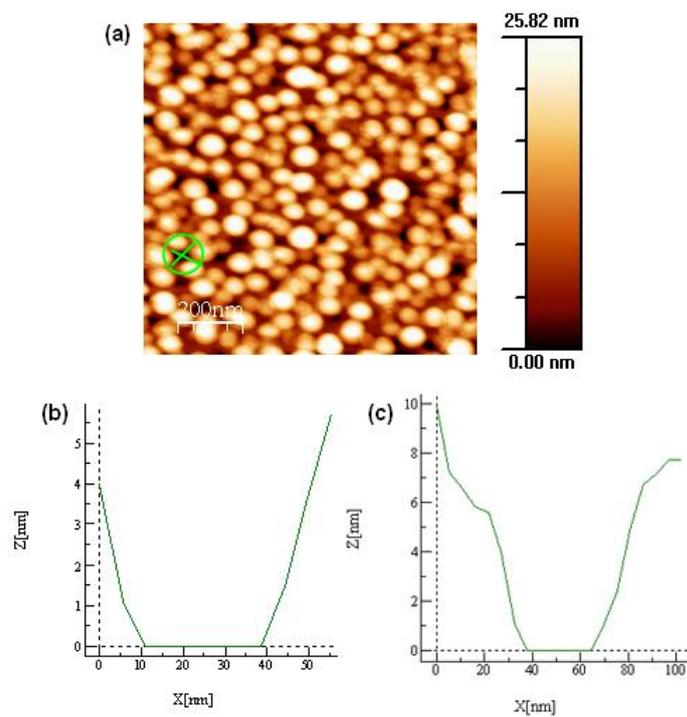


Figura 24: Imagem gerada pelo AFM das amostras de filme de Au de 6nm de espessura sobre substrato de vidro após o tratamento térmico (a). Perfil longitudinal (b) e transversal (c) da altura das NPs da imagem (a).

Outras espessuras foram analisadas com o objetivo de obter resultados qualitativos e quantitativos que nos revelem a relação do tamanho com as propriedades ópticas lineares e não-lineares. Na figura 25, encontra-se o conjunto de imagens obtidas pelo AFM para as espessuras de filme de ouro de 6nm, 8nm, 10nm, 12nm e 20nm.

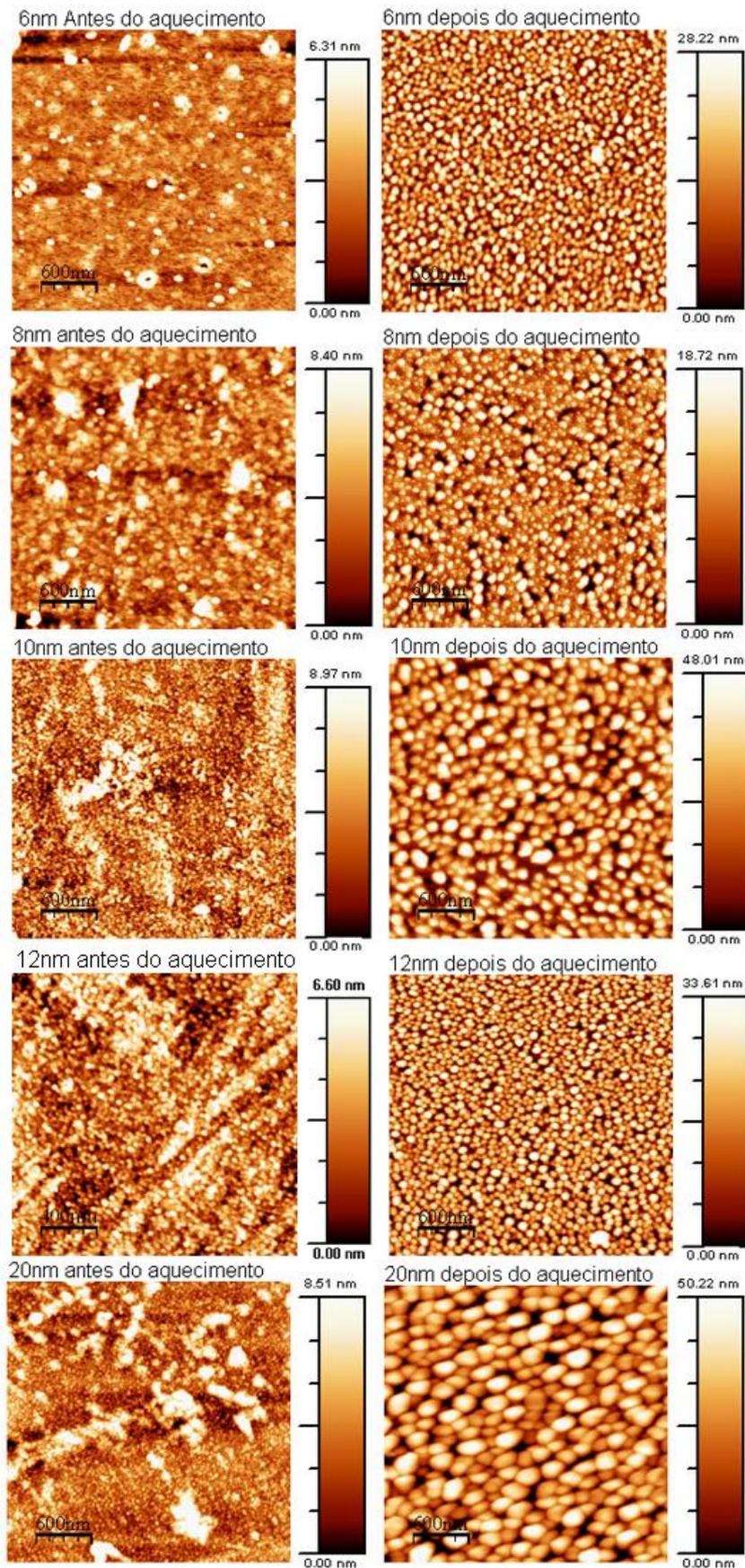


Figura 25: Conjunto de imagens geradas pelo AFM para as 5 espessuras de filme de ouro diferentes antes e depois do aquecimento à 600°C por 4 min.

Observe que nas imagens da figura 25 obtidas das amostras antes do aquecimento, as nano-ilhas não são tão evidentes como na imagem antes do aquecimento da figura 22. Apesar da eficiência no processo de limpeza das matrizes vítreas, podemos observar pontos bem brilhantes nas imagens, que podem estar associadas a sujeiras ou manchas de álcool. Ao observarmos as imagens de depois do aquecimento, veremos que houve um aumento no tamanho das nanopartículas com o aumento da espessura do filme aquecido (exceto na de espessura de 12 nm, onde pode ter ocorrido devido a um erro na deposição). Veremos mais adiante que o aumento da espessura e consequentemente o aumento da concentração das nanopartículas influenciará na forma do espectro de extinção.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM)

O Microscópio eletrônico de Varredura de Emissão de Campo utilizado na pesquisa foi o (JEOL JSM 6701F) do Laboratório do VDG do departamento de Física coordenado pelo Prof. Fernando Lázaro (Figura 26). A operadora do FESEM que obteve as imagens foi a Pós-doutoranda do Dept. de Física da PUC-Rio, Érika Abigail juntamente com o aluno Eric.

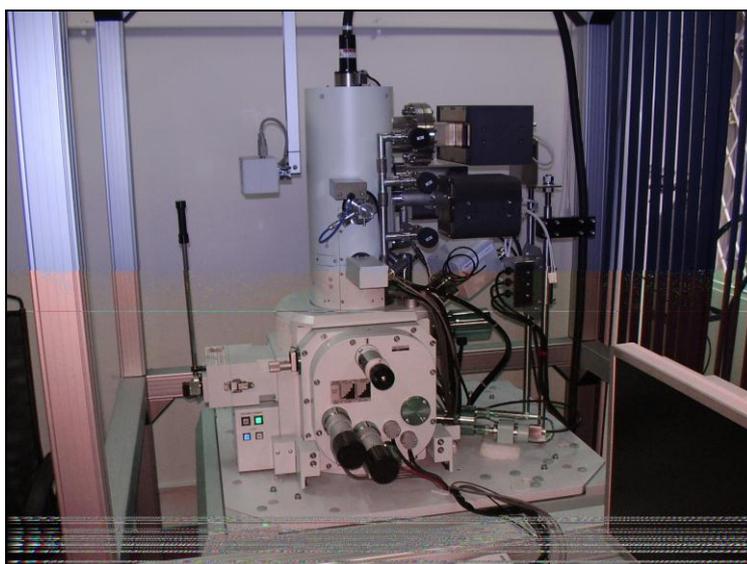


Figura 26: Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo do Laboratório de Microscopia do Dept. de Física da PUC-Rio.

A Microscopia Eletrônica de Varredura, diferente da Microscopia de Força Atômica, é baseada na interação do feixe de elétrons com a amostra. A aceleração do feixe de elétrons gerado pelo FESEM foi de 20kV. As imagens geradas pela microscopia eletrônica de varredura podem apresentar ruídos típicos, que surgem devido a problemas associados ao meio no qual o microscópio se encontra (informação aleatória indesejada, gerada pelo detector e pelo circuito eletrônico do equipamento, vibrações sonoras, vibrações mecânicas e etc...). Além disso, a soda-lime é um substrato não condutor, de modo que ocorrem carregamentos em várias partes da amostra, mesmo o filme sendo de ouro (que é um bom condutor). Colocamos uma fita de cobre conectando a amostra ao porta amostras, para servir de aterramento, evitando, assim o problema de carregamento da amostra.

Para a amostra de 6nm de espessura depositada por sputtering, foi obtida a imagem depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos, que pode ser observada na figura 27. Infelizmente, não foi possível obter imagens do antes do aquecimento devido ao problema de carregamento da amostra. Isto ocorreu devido à baixa concentração do ouro, expondo grandes regiões do dielétrico (soda-lime).

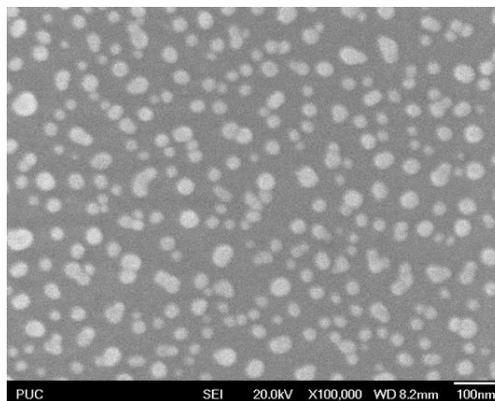


Figura 27: Imagem gerada pelo FESEM da amostra de 6nm de espessura depois do aquecimento em um aumento de 100.000x a uma distância de trabalho de 8,2 mm.

As imagens geradas pelo FESEM são diferentes das geradas pelo AFM devido à convolução típica do AFM. Os resultados do FESEM são complementares aos resultados encontrados com o AFM, possibilitando, assim, revelar a forma das NPs.

Outras espessuras de filmes de ouro foram analisadas com o objetivo de obter resultados qualitativos e quantitativos. A figura 28 mostra o conjunto de

imagens obtidas pelo FESEM para as nas quais foram depositados filmes de espessuras iguais a 6nm, 8nm, 10nm, 12nm e 20nm.

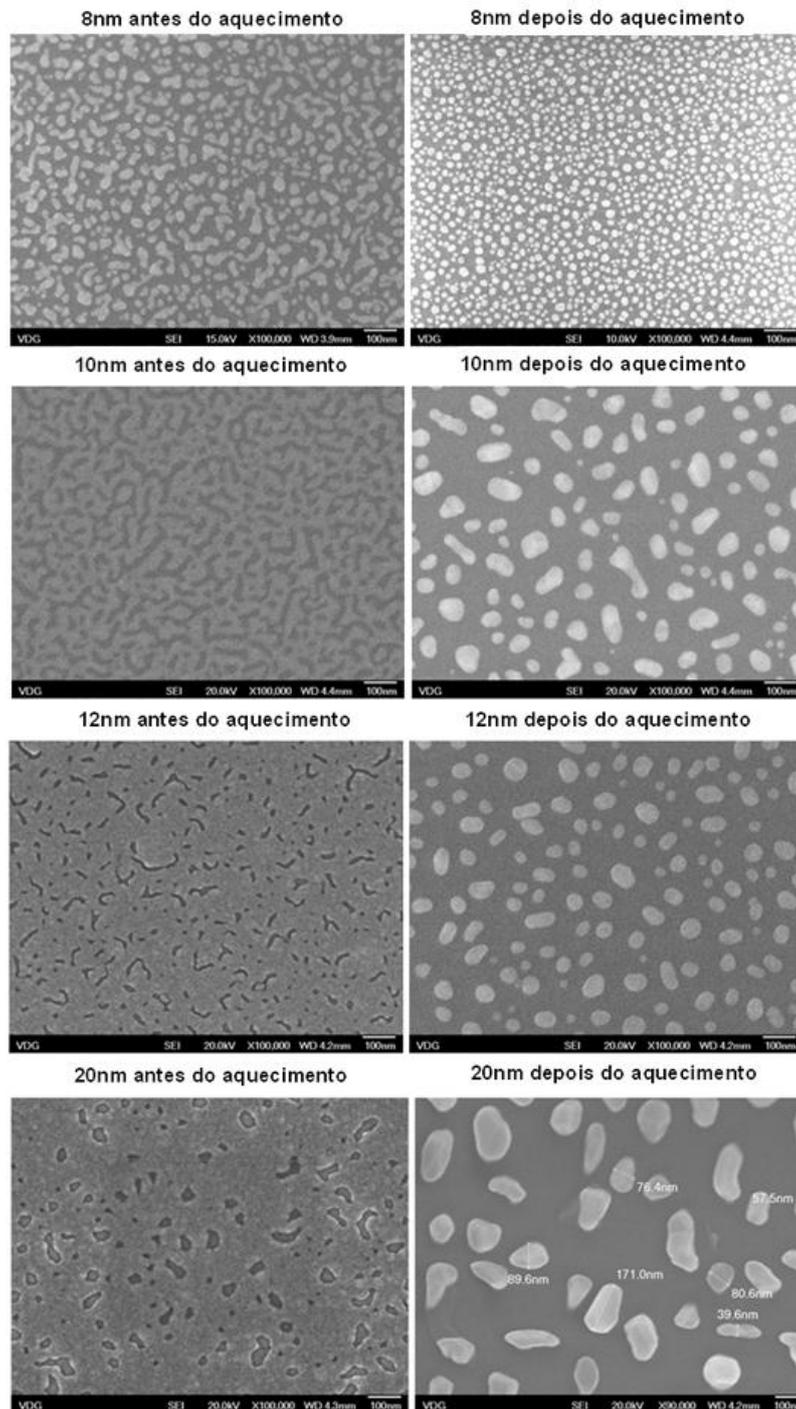


Figura 28: Conjunto de imagens geradas pelo FESEM das amostras de vidro de soda-lime com filme de ouro (8 nm, 10 nm, 12 nm e 20 nm) depositado, antes e depois do aquecimento a 600°C por 4 minutos.

Analisando o conjunto de imagens acima, vemos nitidamente o formato de ilhas para as imagens antes do aquecimento que não é visível nas imagens geradas pelo AFM (Com exceção da Figura 22). Este resultado está de acordo com o estudo de Doron-Mor et AL, onde os autores mostraram o padrão de ilhas em filmes finos de ouro⁴⁰. Filmes finos (da ordem de nanômetros) metálicos apresentam nano-ilhas de ouro.

4.2.3 Processamento de imagens no KS400

É bem conhecido que as propriedades eletrônicas e ópticas de NPs são determinadas pelo seu tamanho e forma⁴¹, que pode ser inferido com o apoio da Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM). Normalmente as imagens possuem ruído ou estão borradas ou até possuem problemas de iluminação. É freqüente o caso em que há a necessidade de uma **análise de imagem (AI)** antes da extração dos atributos morfológicos. Um procedimento de IA normalmente envolve as etapas de pré-processamento, segmentação, pós-processamento e medida⁴². Para o processamento e extração de atributos, utilizou-se o Software **KS400** do Laboratório de Processamento de Imagens Digitais (LPDI) coordenado pelo Prof. Sidnei Paciornik do Departamento de Engenharia dos Materiais. No entanto, em um denso campo no qual as partículas estão se tocando ou se sobrepõem parcialmente, passos adicionais são necessários para discriminar as partículas. A segmentação das partículas foi realizada através de uma combinação de limiarização, detecção de bordas com o algoritmo de Canny⁴³, e do método do divisor de águas (Watersheds)⁴³ para fechar as fronteiras.

AFM – Medidas de altura

A caracterização morfológica das NPs envolve duas etapas: (1) obtenção das imagens através da microscopia de força atômica (AFM), e (2) análise das imagens obtidas pelo AFM. Além da caracterização morfológica qualitativa, as imagens obtidas pelo AFM também foram úteis para a determinação dos valores

das alturas das NPs que foram utilizados para obtenção do valor do índice de refração não-linear das amostras contendo NPs.

Com o objetivo de obter estes valores, utilizou-se a microscopia de força atômica (AFM) que permitiu obter resultados quantitativos e qualitativos da morfologia das NPs de ouro fabricadas para diferentes espessuras (6 nm, 8 nm, 10 nm, 12 nm e 20 nm). Devido à existência da convolução, somente será medido valores médios da altura das NPs.

Na figura 29, encontra-se a seqüência do processamento de imagens obtido pelo KS400 das NPs fabricadas pelo aquecimento do filme fino de ouro de 6nm de espessura a 600° C por 4 minutos. A seqüência revela as etapas desde a imagem inicial (gerada pelo AFM) com problemas de iluminação até a obtenção da máscara final que representa a detecção das NPs.

A figura 29.a mostra uma imagem obtida a partir do AFM na qual é possível observar o problema de iluminação não uniforme. Este problema de iluminação pode ser corrigido, utilizando-se as funções (Plane, Flatten e Equalize) disponíveis no software Wsxm, conforme pode ser observado na imagem da figura 29.b. Para a aplicação do algoritmo de detecção de bordas de Canny é necessário que a imagem a ser analisada esteja em tom de cinza (Figura 29.c).

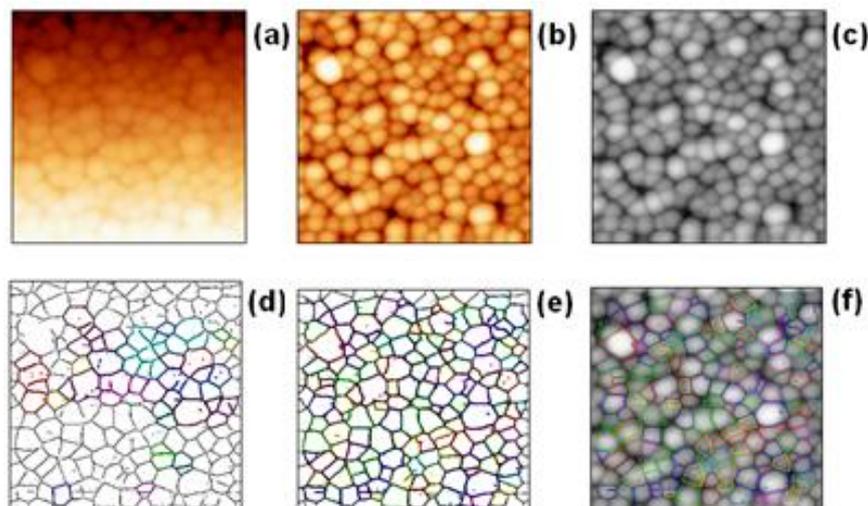


Figura 29: Etapas do processamento digital da imagem gerada pelo AFM. Imagem sem processamento e evidenciando uma iluminação não homogênea (a), imagem pré-processada utilizando os filtros (Plane, Equalize e Flatten) do Wsxm (b), imagem em tons de cinza (c), imagem após a aplicação da limiarização e detecção de bordas com o algoritmo de Canny (d), imagem obtida pela aplicação do divisor de águas (WaterSheds) (e) e a imagem com a máscara final (f).

A figura 29.d mostra o resultado da aplicação do algoritmo de Canny aplicado à imagem da figura 29.c. No entanto, observando a imagem da figura 29.d vemos que a aplicação do algoritmo de Canny não foi muito eficiente, pois não detectou várias bordas presentes na imagem (contornos em coloração cinza). Portanto, aplica-se de forma complementar, o algoritmo do divisor de águas (WaterSheds) cujo resultado pode ser observado na figura 29.e, através da máscara gerada (contornos coloridos). Em seguida aplica-se esta máscara do resultado gerado pelo WaterSheds sobre a imagem original (Figura 29.f). Desta forma, verifica-se uma separação das nanopartículas mais definida e completa quando comparada com a máscara gerada com o algoritmo de Canny (Figura 29.d). Como parte do trabalho desta dissertação, um algoritmo foi desenvolvido juntamente com o Prof. Sidnei Paciornik do DEMa/ PUC-Rio a fim de se acoplar as duas funções (Canny e Watersheds) em um único programa. Desta forma, as fronteiras não identificadas pelo algoritmo de Canny são detectadas pelo método do divisor de águas (WaterSheds).

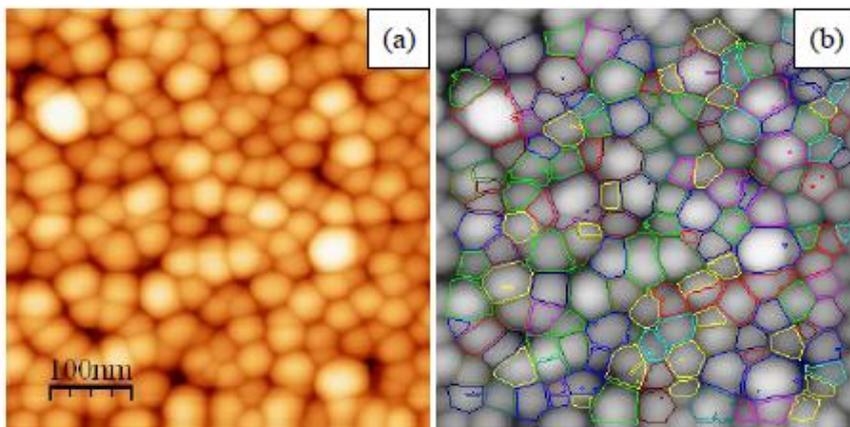


Figura 30: Imagem original (a), máscara sobre a imagem original em tons de cinza (b).

A figura 30.a mostra a imagem com o problema de iluminação corrigido e a figura 30.b os limites detectados pelo método do divisor de águas. Pode-se observar que a maioria das nanopartículas foi segmentada, embora algumas partículas não bem separadas ainda sejam visíveis (NP tocando as bordas da imagem não foram medidas). A altura das partículas foi medida através de sua intensidade máxima, calibrada a partir dos parâmetros do AFM. O KS400 é programado para gerar de forma automática um banco de dados com a estatística

da análise de imagem (AI) e seus respectivos histogramas. Extraiu-se a altura média a partir das imagens geradas pelo AFM para as espessuras analisadas. Os valores médios do diâmetro, fator de forma circular e razão de aspectos foram obtidos pelo FESEM como descrito na seção seguinte. A figura 31 mostra a distribuição de altura com um valor médio de 19,6 nm apresentando um erro de $\pm 3,4$ nm para a amostra de 6 nm de espessura aquecida à 600°C por 4 minutos.

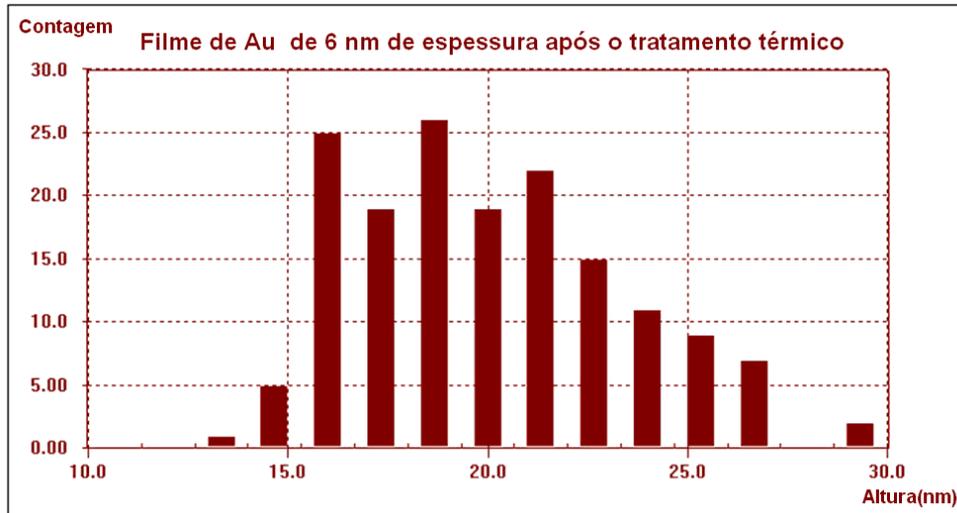


Figura 31: Histograma da distribuição da altura (MAXD) das NPs fabricadas pelo aquecimento do filme fino de ouro de 6nm de espessura a 600° C por 4 minutos.

O mesmo algoritmo é válido para qualquer imagem gerada pelo AFM com características de nano-ilhas ou nanopartículas alongadas e esféricas. Na figura 32 podemos observar a sequência do processamento para a imagem da Figura 22a.

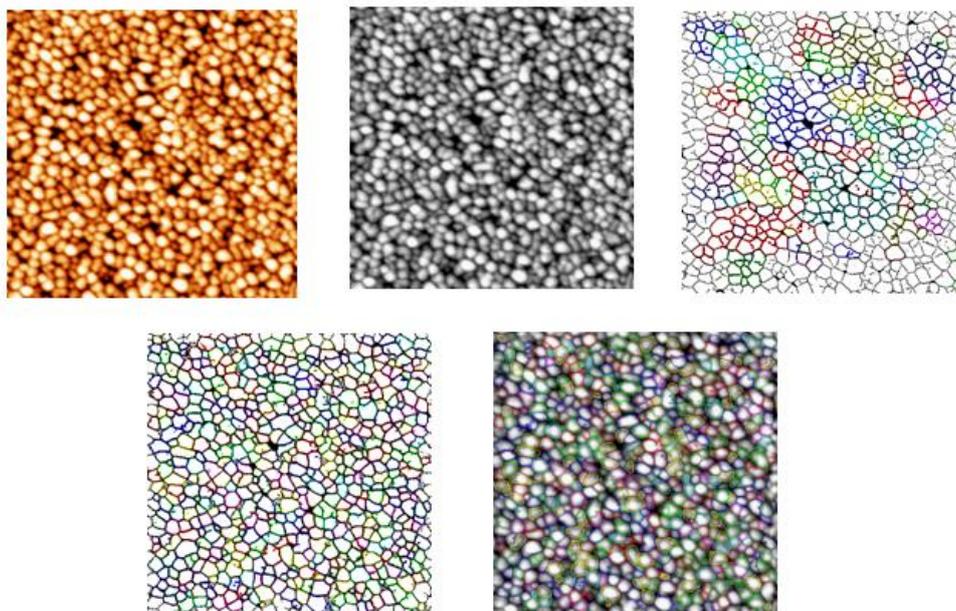


Figura 32: Etapas do processamento da imagem gerada pelo AFM do filme fino de ouro de 6nm de espessura antes do aquecimento.

Vemos na figura 32 que a rotina foi capaz de identificar sem problemas as fronteiras das nano-ilhas do filme fino de ouro de 6 nm de espessura. Foi mencionado anteriormente que utilizamos a calibração da escala de cores interpretada pelo Wsxm no KS400. Mas para isto, temos que ter certeza que a parte mais escura da imagem é o substrato. Como esta questão já foi verificada na figura 23, obtivemos a distribuição da altura das nano-ilhas que compõem o filme fino de ouro com valor médio de 6,44 nm com um erro de $\pm 1,1$ nm (figura 33). Vemos que a utilização da calibração do tempo de deposição em função da espessura (sputtering) mostrada anteriormente, na seção de Fabricação das Nanopartículas, foi eficiente.

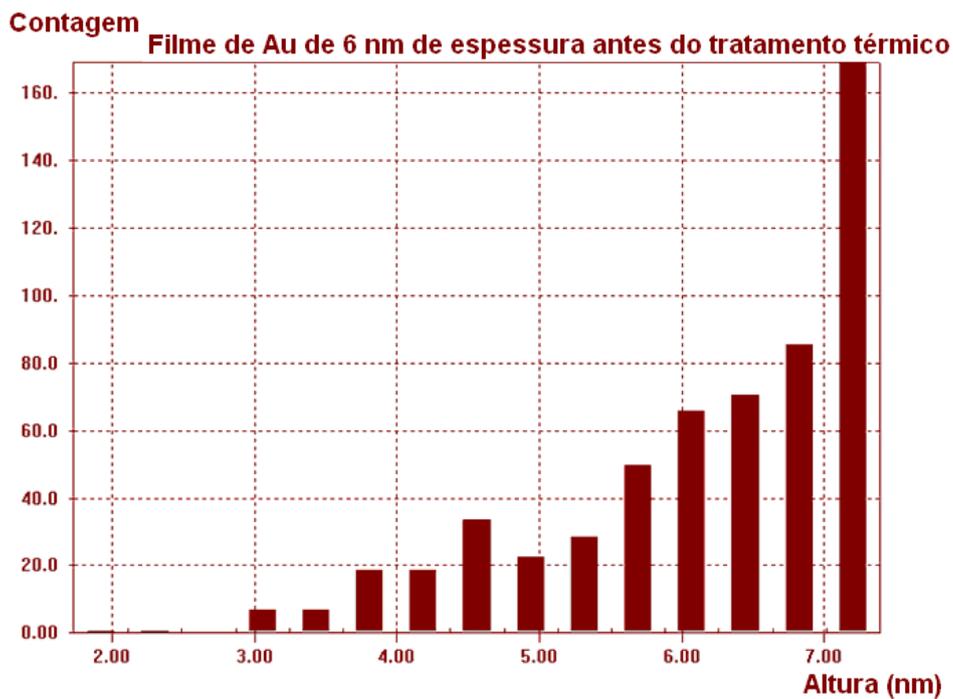


Figura 33: Histograma da distribuição da altura das NPs obtida pelo KS400 do filme fino de ouro de 6 nm de espessura antes do aquecimento.

Vimos anteriormente que, após o aquecimento, as NPs aumentam de tamanho e que sua distribuição de tamanho também aumenta. A figura 34 apresenta o histograma da distribuição da altura das NPs de ouro obtidas pelo aquecimento do filme fino de ouro de 6 nm de espessura. O valor médio obtido foi de 13,9 nm com um erro de $\pm 3,7$ nm.

Contagem Filme de Au de 6 nm de espessura após o tratamento térmico

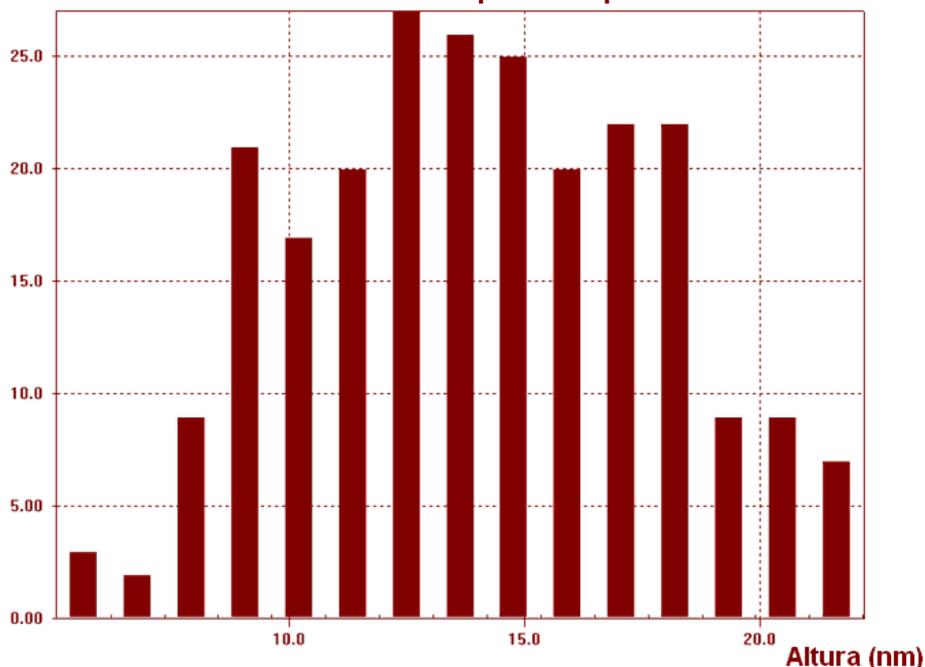


Figura 34: Histograma da distribuição da altura obtido pelo KS400 das Nps geradas pelo aquecimento do filme fino de ouro de 6nm de espessura.

Observando os histogramas expostos nas figuras 33 e 34, que representam a distribuição das alturas do filme de 6nm de espessura tratado e não tratado termicamente, podemos constatar que após o tratamento térmico (Figura 34), a distribuição das alturas das nanopartículas se tornou maior e mais distribuída apresentando uma forma gaussiana. Esta modificação na distribuição das alturas se deve ao fato da ocorrência da modificação morfológica induzida pelo tratamento térmico. Para o histograma do filme de 6 nm de espessura antes do tratamento térmico, podemos ver uma grande concentração de nano-ilhas com alturas próximas de 7 nm indicando que o filme apresenta uma morfologia homogênea no sentido das alturas das nano-ilhas. Durante o processo de aquecimento a 600 °C por 4 minutos, um grande número de coalescências ocorrem gerando nanopartículas com alturas bem variadas que na média giram em torno de 13,9 nm com um erro de $\pm 3,7$ nm.

FESEM – Medições associadas ao plano

As imagens obtidas pelo FESEM são diferentes das imagens do AFM. Esta diferença está associada em parte pela convolução entre a ponta e a amostra. Visto que as imagens do FESEM não apresentam convolução, podemos afirmar que as medidas de diâmetro, razão de aspectos, eixo maior e eixo menor são confiáveis por não apresentarem características superestimadas ou subestimadas. Se observarmos a figura 27, veremos que as nanopartículas não estão tão próximas como é o caso das imagens do AFM, facilitando, assim, a segmentação. Por outro lado, as imagens do FESEM apresentam ruído típico que pode ser retirado com um filtro passa-baixa. Abaixo, a sequência do processamento da imagem gerada pelo FESEM da amostra de 6nm de espessura aquecida a 600°C por 4 minutos.

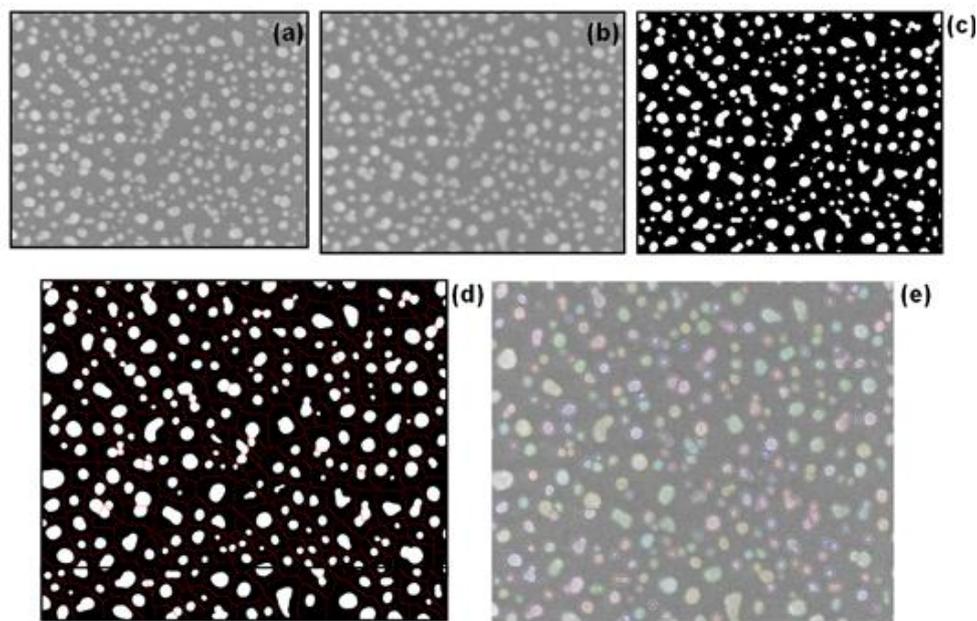


Figura 35: Etapas do processamento da imagem gerada pelo FESEM da amostra com NPs fabricadas pelo aquecimento do filme fino de 6nm de espessura a 600°C por 4 minutos.

Vemos que neste caso da figura 35 não foi utilizado o algoritmo de Canny (detector de bordas), de modo que somente foi utilizado um passa-baixa (Figura 35b) para eliminar o ruído típico do FESEM, uma segmentação (Figura 35c) para discriminar as NPs do fundo, o divisor de águas (WaterSheds) (Figura 35d) para separar as NPs que deveriam estar desconectadas, e por fim, na figura 35e a máscara final do processamento. Ao compararmos as duas máscaras geradas pelo processamento das imagens do AFM e FESEM, veremos que a detecção foi muito

mais eficiente na imagem do FESEM do que na imagem do AFM (Figura 36), devido principalmente ao fato que as NPs nas imagens do AFM estão muito juntas, dificultado a busca do parâmetro ideal para o algoritmo de Canny (detector de bordas). Os resultados acima foram apresentados no IMC17 (International Microscopy Congress - 17)⁴⁴.

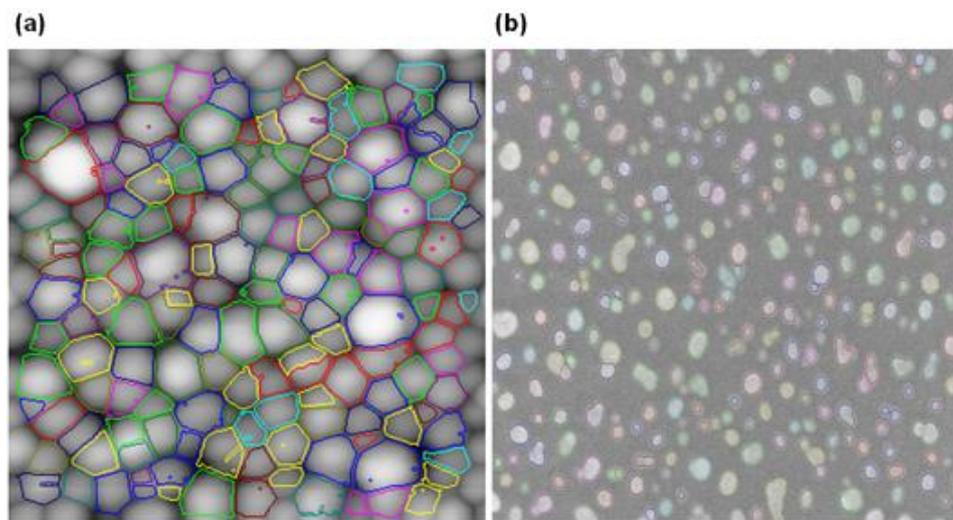


Figura 36: Máscaras obtidos pelo KS400 das imagens do AFM (a) e FESEM (b) da amostra com NPs de ouro fabricadas pelo aquecimento do filme fino de 6 nm de espessura à 600°C por 4 minutos.

Para reforçar a idéia de que o processamento foi melhor nas imagens do FESEM do que no processamento das imagens obtidas pelo AFM, são mostradas nas figuras 37 e 38 as máscaras obtidas pelo processamento das imagens obtidas pelo FESEM das amostras com NPs de ouro fabricadas pelo aquecimento dos filmes finos de ouro de 12nm e de 20nm de espessura. O motivo principal da diferença nas máscaras (figura 36) esta associada ao fato das partículas da imagem do AFM estarem muito próximas em comparação com as partículas da imagem do FESEM.

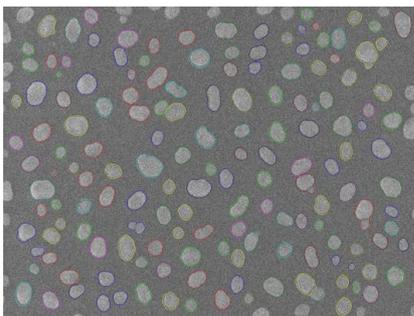


Figura 37: Imagem obtida pelo FESEM da amostra com NPs fabricadas pelo aquecimento do filme fino de ouro de 12 nm de espessura.

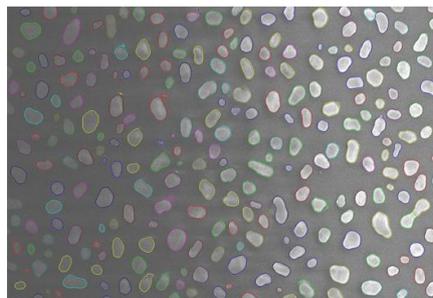


Figura 38: Imagem obtida pelo FESEM da amostra com NPs fabricadas pelo aquecimento do filme fino de ouro de 20 nm de espessura.

Da mesma forma que foi feito com as imagens obtidas pelo AFM, foram obtidos os histogramas de distribuição de medidas associadas ao plano: diâmetro (figura 40.a), razão de aspectos (figura 40.c) e fator de forma circular (figura 40.b) das NPs, com objetivo de obter uma forma aproximada das NPs para as 5 espessuras estudadas.

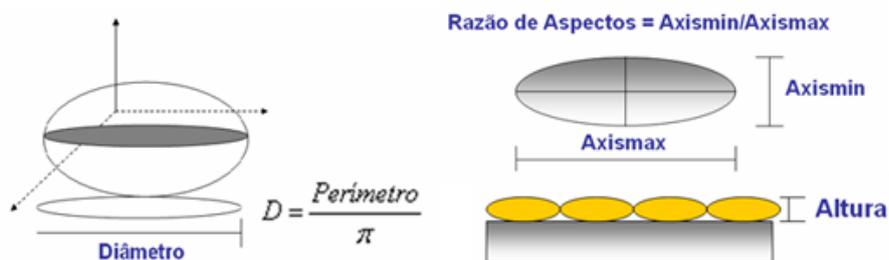


Figura 39: Geometria das grandezas extraídas das imagens geradas pelas microscopias.

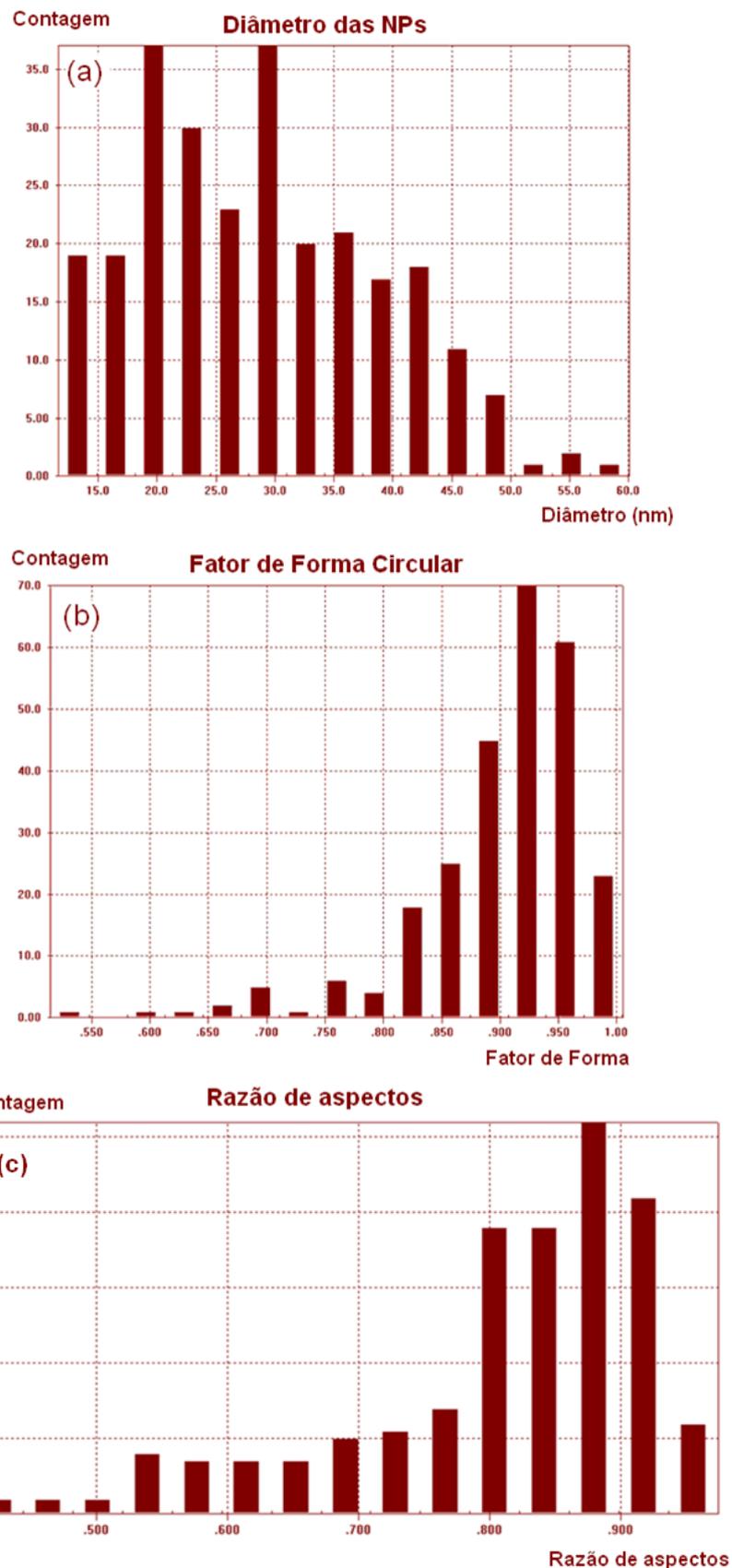


Figura 40: Histogramas: Diâmetro das NPs (a), fator de forma circular (b) e razão de aspectos (c) obtidos pelo KS400 das imagens geradas pelo FESEM da amostra de 6nm de espessura aquecida a 600°C por 4 minutos.

Para a distribuição dos diâmetros das NPs da amostra fabricada pelo aquecimento do filme fino de ouro de 6nm de espessura à 600°C por 4 minutos, obtivemos um valor médio de (28 ± 10) nm. O fator de forma circular (FFC) mede o quanto um objeto possui simetria circular. O FFC varia de 0 – 1. Quanto mais próximo da unidade, mais circular será a NP. Observando o histograma do fator de forma circular na figura 40.b, veremos que a distribuição com valor médio de $0,91 \pm 0,07$ está bem concentrada em torno do lado extremo direito, mostrando, assim, que a maioria das NPs são aproximadamente esféricas. A figura 40.c mostra o histograma da razão de aspectos obtido pelo KS400 da imagem gerada pelo FESEM da amostra de 6nm de espessura aquecida a 600°C por 4 minutos. O histograma da razão de aspectos é interessante, pois ele revela a relação entre o eixo maior com eixo menor. Da mesma forma que foi visto no FFC, existe uma concentração grande em torno do valor médio de $(0,84 \pm 0,1)$ nm, o que era de se esperar, pois, quanto mais esférica for a partícula, mais os valores do eixo menor e eixo maior se aproximam, fazendo a razão de aspectos tender a 1 (Figura 40.c).

As Tabelas 3 e 4 mostram, respectivamente, os resultados morfológicos (para as 5 espessuras diferentes) obtidos através da Microscopia de Força Atômica (AFM) e da Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FESEM).

Resultados Morfológicos – AFM

***Resultados Convoluídos**

Espessura	6 (nm)	8 (nm)	10 (nm)	12 (nm)	20 (nm)
Altura (nm)	17.7 ± 3.9	29.9 ± 4.7	-	29.6 ± 4.4	46.6 ± 4.8
Diâmetro (nm)	$39.0 \pm 10.5^*$	$21.9 \pm 6.3^*$	$131.5 \pm 34.7^*$	55.8 ± 15	111 ± 44.5
FFC	$0.63 \pm 0.07^*$	$0.62 \pm 0.18^*$	-	0.83 ± 0.08	0.90 ± 0.08
Eixo menor (nm)	-	-	-	42.7 ± 13.0	93.6 ± 39.6
Eixo maior (nm)	-	-	-	76.31 ± 22.7	146.8 ± 62.8
RA	-	-	-	0.60 ± 0.11	0.63 ± 0.10

Tabela 3: Dados estatísticos das imagens processadas pelo KS400 das imagens do AFM das amostras de 6nm, 8nm, 10nm, 12nm e 20nm aquecidas à 600°C por 4 minutos.

Resultados Morfológicos – FESEM

Espessura	6 (nm)	8 (nm)	10 (nm)	12 (nm)	20 (nm)
Diâmetro (nm)	28.0 ± 10.0	20.0 ± 4.8	50.0 ± 17.3	55.4 ± 14.8	103.2 ± 34.3
FFC	0.91 ± 0.07	0.89 ± 0.06	0.88 ± 0.09	0.89 ± 0.05	0.93 ± 0.07
Eixo menor (nm)	-	19.4 ± 4.5	42.9 ± 14.6	50.8 ± 13.0	92.4 ± 29.0
Eixo maior (nm)	-	23.4 ± 5.7	59.7 ± 22.0	64.4 ± 18.3	129.6 ± 45.6
RA	0.83 ± 0.10	0.83 ± 0.07	0.73 ± 0.12	0.79 ± 0.08	0.72 ± 0.11

Tabela 4: Dados estatísticos das imagens processadas pelo KS400 das imagens do FESEM das amostras de 6nm, 8nm, 10nm, 12nm e 20nm aquecidas à 600°C por 4 minutos.

Infelizmente, não foi possível obter alguns atributos morfológicos da imagem do AFM das amostras de 10nm devido a problemas da própria imagem que dificultaram o processamento. Ao analisarmos a coluna da “altura” da tabela dos resultados do AFM, veremos que a altura das NPs aumenta com o aumento da espessura, apesar de não ter sido observado uma variação entre as espessuras de 8nm para 12nm. De fato, quando maior a espessura do filme depositado, maior será a concentração de ouro, formando nano-ilhas maiores que, quando se coalescem, formam NPs cada vez maiores. O mesmo efeito é observado no aumento da temperatura. Repare que, apesar de termos mencionado que não utilizaremos medidas no plano do AFM, resolvemos colocar as medidas, pois foi observado que o efeito de convolução pode não ser relevante nas amostras com espessuras maiores (12nm e 20nm). A observação deste fato é obtida pela comparação da coluna da tabela do AFM do diâmetro das amostras de 12nm e 20nm com a coluna dos mesmos resultados do FESEM. No caso da amostra de 12nm, vemos que o valor ficou bem próximo (AFM – 55,8 nm e FESEM – 55,4 nm), revelando assim que, para espessuras maiores, o efeito de convolução pode ser desconsiderado. Com exceção da amostra de 6nm de espessura, vemos para o caso das imagens do FESEM, um aumento no diâmetro com o aumento da espessura, o que era de se esperar, pelo mesmo argumento feito para o AFM. Acreditamos que o problema da medida do diâmetro para a imagem de 6nm pode ter ocorrido devido à mudança do microscópio utilizado. Vemos também que o fator de forma circular (FFC) ficou próximo de 0,90 em todas as espessuras,

revelando assim, que a maioria das NPs são aproximadamente esféricas. As medidas de eixo maior e eixo menor também revelaram um aumento conforme aumentamos a espessura. Com isto, vemos que aumentando a espessura, aumentamos a concentração das nano-ilhas e, conseqüentemente, aumentamos o tamanho das nanopartículas de ouro. Na próxima seção veremos que influência este aumento tem nas propriedades óticas.

4.3

Caracterização Óptica linear

O espectro de extinção (absorção + espalhamento) das nanopartículas como também dos filmes finos de ouro, foi obtido através da técnica de Espectroscopia em que foi utilizado um Espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos HP do Laboratório de Espectroscopia de Biomoléculas do departamento de física coordenado pela professora Sônia Renaux. Esta caracterização óptica foi realizada em amostras contendo nanopartículas fabricadas pelo aquecimento de filmes finos de ouro com cinco espessuras diferentes (6 nm, 8 nm, 10 nm, 12 nm e 20 nm) a 600° C por 4 minutos e do filme de ouro de 6nm de espessura aquecido a diferentes temperaturas (400° C, 600° C e 800° C).

Observando a seção de choque de extinção descrita na equação (2.53), vemos que o valor da extinção é proporcional ao volume da nanopartícula. Vimos também na seção da caracterização morfológica que o aumento da espessura reflete em um aumento na concentração das nano-ilhas e, conseqüentemente, um aumento no tamanho das nanopartículas. Desta forma, as nanopartículas terão volumes maiores e esperamos que a absorção aumentasse quando o volume é aumentado (como mencionado na seção 2.3.1, nas condições em que $R \ll \lambda$ o espalhamento é desprezível em relação à absorção pela nanopartícula). Com isto, foram feitas medições do espectro de absorção das amostras de 6 nm, 8 nm, 10 nm, 12 nm e 20 nm antes e depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos, que são apresentados nas figuras 41, 42, 43, 44 e 45 respectivamente:

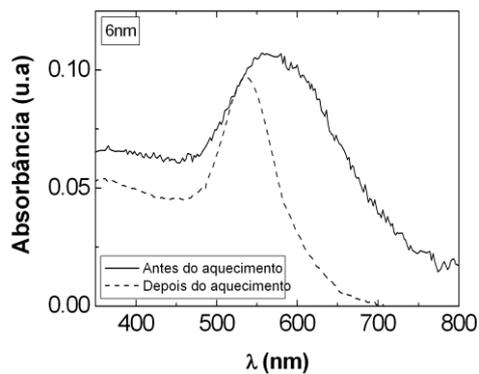


Figura 41: Absorbância da amostra de filme de Au de 6 nm de espessura sobre o substrato de soda-lime antes e depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos.

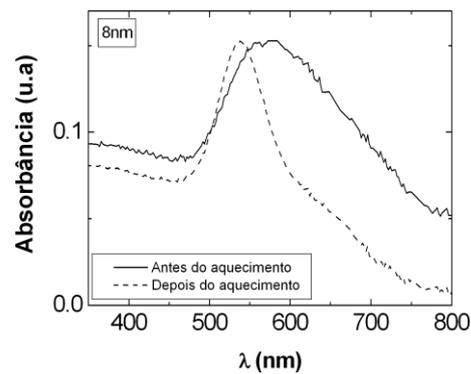


Figura 42: Absorbância da amostra de filme de Au de 8 nm de espessura sobre o substrato de soda-lime antes e depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos.

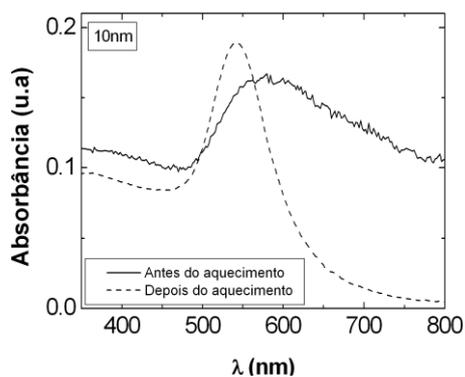


Figura 43: Absorbância da amostra de filme de Au de 10 nm de espessura sobre o substrato de soda-lime antes e depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos.

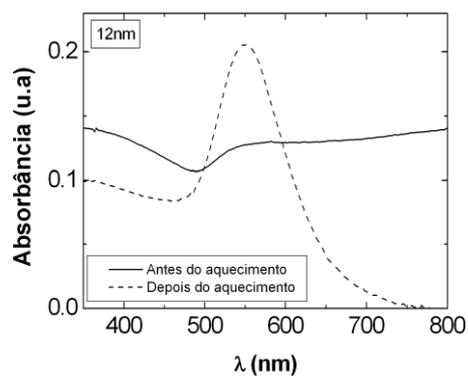


Figura 44: Absorbância da amostra de filme de Au de 12 nm de espessura sobre o substrato de soda-lime antes e depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos.

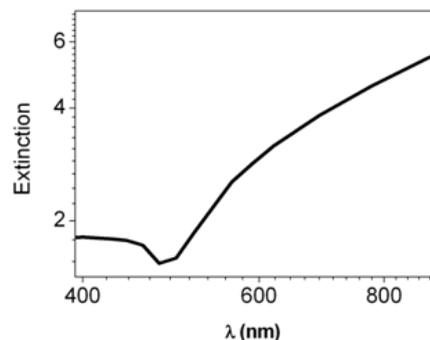
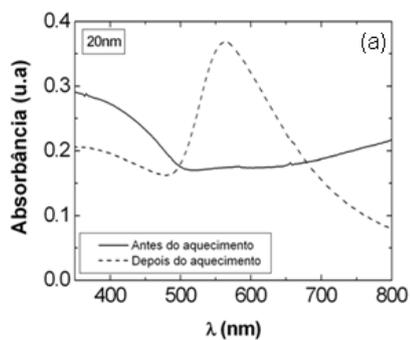


Figura 45: Absorbância da amostra de filme de Au de 20 nm de espessura sobre o substrato de soda-lime antes e depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos. (a) e absorção do filme de ouro volumétrico⁴⁵.

O gráfico da absorvância em função do comprimento de onda λ mostrado na figura 45.a compara as absorções das amostras contendo filme de ouro (20nm de espessura) e nanopartículas de ouro, evidenciando um pico de absorção centrado em 530 nm, típico da ressonância de plasmon de superfície localizado para nanopartículas de ouro. Conforme discutido no capítulo 2, o efeito LSPR em nanopartículas metálicas pode ser descrito pela teoria do espalhamento de Mie¹⁶ e se manifesta em comprimentos de ondas nas regiões do visível e do infravermelho, quando as dimensões da nanopartícula são menores que o comprimento de onda da luz incidente. O pico LSPR pode ser deslocado alterando a forma ou tamanho da NP. A banda de absorção LSPR torna-se bem distinta, isto é, ela aumenta em amplitude e se estreita quando a temperatura é aumentada para 600°C (Figura 43, 44 e 45), possibilitando utilizar o efeito LSPR em aplicações de sensoriamento. Vemos uma similaridade na aparência da absorção antes do aquecimento do filme de 20 nm de espessura com o gráfico da absorção do ouro volumétrico obtido⁴⁵.

Vimos na seção 2.3.4.1 que o aumento do livre caminho médio dos elétrons faz a largura à meia altura se estreitar. O aumento do livre caminho médio dos elétrons na nanopartícula devido ao aumento da nanopartícula estimulado pelo aquecimento estreita a largura a meia altura do espectro de absorção, o que está de acordo com a equação (2.59) e com os resultados exibidos nas figuras 41, 42, 43, 44 e 45. Além disto, a relação inversa entre o raio e a largura a meia altura exposto na equação (2.60) está de acordo com os resultados morfológicos em conjunto com os resultados ópticos, pois vimos nas imagens do FESEM e nos resultados obtidos pelo KS400 que o aumento da espessura gera nanopartículas maiores (aumento do raio) e conseqüentemente ocasiona uma redução da largura a meia altura da banda de absorção da nanopartícula.

Com o objetivo de confirmar a dependência da concentração das nanopartículas com a absorção, foram obtidos dois gráficos do antes e depois do aquecimento para as 5 espessuras diferentes (figura 46 e figura 47.a respectivamente).

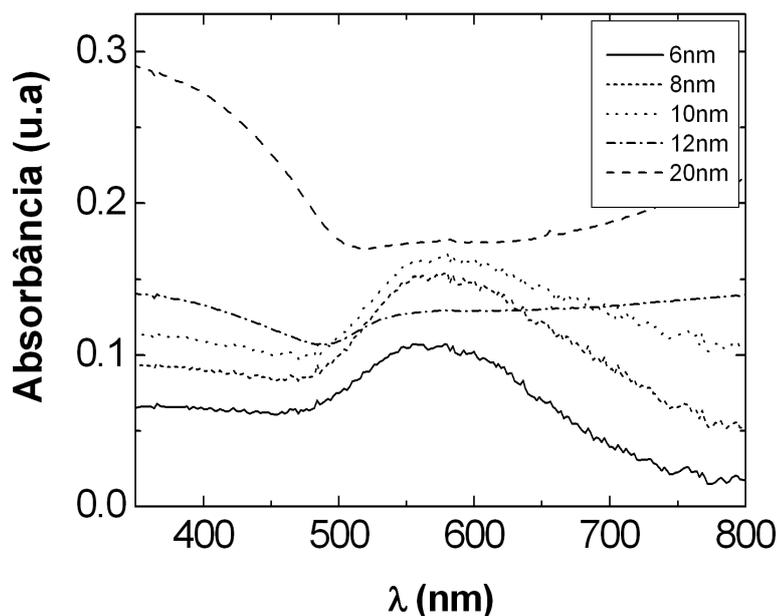


Figura 46: Espectro de absorção antes do aquecimento a 600°C por 4 minutos das amostras com cinco espessuras diferentes (6 nm, 8 nm, 10 nm, 12 nm e 20nm) sobre o substrato de soda-lime.

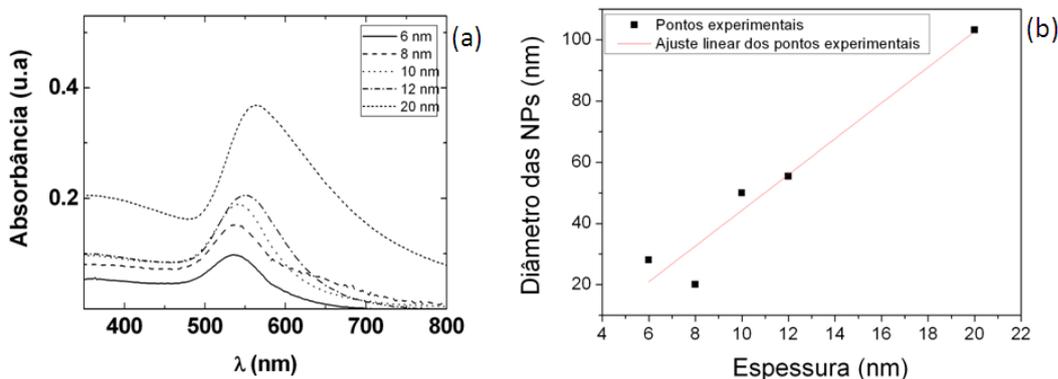


Figura 47: Espectro de absorção depois do aquecimento a 600°C por 4 minutos das amostras com cinco espessuras diferentes (6 nm, 8 nm, 10 nm, 12 nm e 20nm) sobre o substrato de soda-lime.

(a). Comportamento da variação do diâmetro das NPs em função da espessura (b).

Observando o gráfico da absorção linear para diferentes espessuras na figura 47.a, vemos um aumento na absorção linear com a espessura. Vimos na equação (2.1), que o fator de preenchimento é proporcional ao espectro de extinção. A extinção pode ser alterada modificando o fator de preenchimento a partir da variação da espessura do filme depositado. Observando o gráfico da figura 47.b vemos que o diâmetro das NPs formadas segue uma relação linear com a espessura de modo que um aumento na espessura indica um aumento no diâmetro

e, conseqüentemente, um aumento no fator de preenchimento. Este aumento no fator de preenchimento explica o crescimento da amplitude da curva de absorção com o aumento da espessura. Além disso, realizou-se a caracterização óptica das nanopartículas fabricadas por aquecimentos diferentes, que havia sido feita anteriormente por Wamarck e colaboradores⁷. Os autores obtiveram um pico em torno de 523nm para a amostra aquecida a 800° C por 4 minutos. Se observarmos a figura 48, veremos que o pico obtido da amostra aquecida a 800° C foi em torno de 525nm, muito próximo do valor obtido por Wamarck e colaboradores⁷.

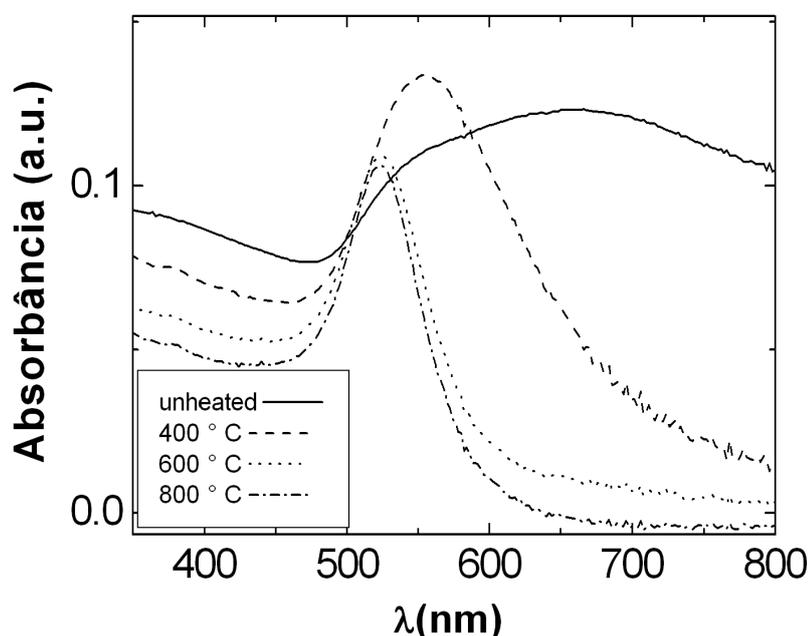


Figura 48: Absorbância da amostra de filme de Au de 6 nm de espessura sobre o substrato de soda-lime aquecida a temperaturas diferentes (200° C, 400° C, 600° C e 800° C).

Os resultados ópticos revelados na figura 48 estão de acordo com a seção 2.3.4.1, onde podemos observar o **blue-shift** (deslocamento do comprimento de onda para o azul) e a redução da largura meia altura com o aumento da nanopartícula. Temperaturas abaixo de 600° C exibem espectros mais largos, não muito bons para aplicações em sensoriamento em que precisamos ter um pico bem definido e estreito.

Para completar o estudo, mediu-se a absorbância para 3 espessuras diferentes (6nm, 8nm e 10nm) a temperaturas diferentes (270° C, 410° C, 600° C e 800° C) para confirmar o mesmo comportamento do aumento da absorção com o aumento da espessura.

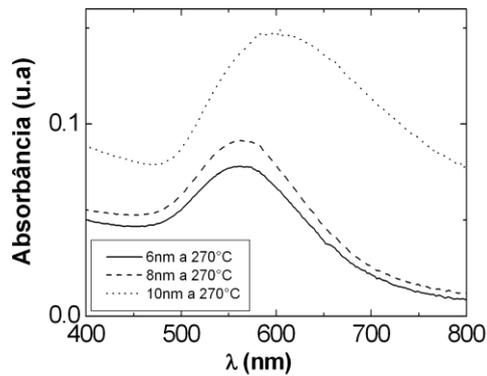


Figura 49: Espectro de absorção depois do aquecimento a 270° C por 4 minutos para 3 espessuras (6nm, 8nm e 10nm) sobre o substrato de soda-lime .

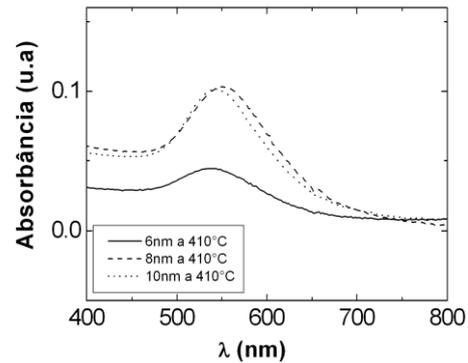


Figura 50: Espectro de absorção depois do aquecimento a 410° C por 4 minutos para 3 espessuras (6nm, 8nm e 10nm) sobre o substrato de soda-lime .

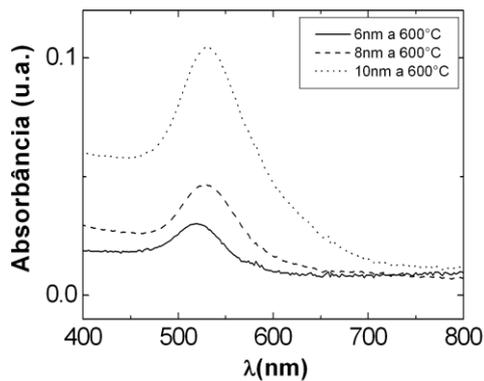


Figura 51: Espectro de absorção depois do aquecimento a 600° C por 4 minutos para 3 espessuras (6nm, 8nm e 10nm) sobre o substrato de soda-lime .

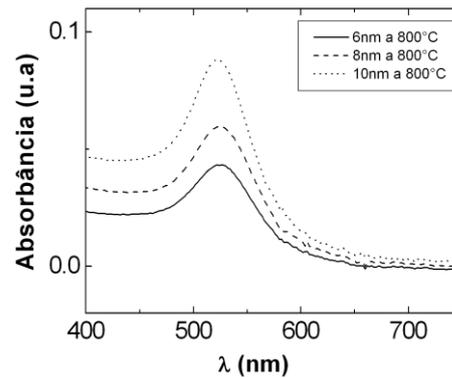


Figura 52: Espectro de absorção depois do aquecimento a 800° C por 4 minutos para 3 espessuras (6nm, 8nm e 10nm) sobre o substrato de soda-lime .

Novamente observando as figuras 49, 50, 51 e 52 veremos um aumento da absorção com o aumento da espessura, como também o estreitamento do pico quando aumentamos a temperatura.

4.4 Caracterização Óptica Não-linear

As propriedades ópticas não-lineares das nanopátículas de Au foram inferidas utilizando a técnica TM-EZ (varredura Z com feixe eclipsado⁴⁶), que é a técnica de Z-Scan⁴⁷ combinada com a detecção de feixe eclipsado e controle dos efeitos térmicos devido à alta taxa de repetição do laser. O arranjo experimental utilizado é mostrado na figura 53.a. Foi utilizado um laser Ti:Safira com comprimento de onda de 800nm e com uma taxa de repetição de 76MHz pulsado com largura do pulso de 150fs. Para separar a contribuição do efeito eletrônico daquela devido ao efeito térmico, posiciona-se um chopper no caminho óptico do laser que permite selecionar o tempo de exposição da amostra ao feixe.

As lentes L1 (distância focal = $f = 7,5$ cm) e L2 ($f = 10$ cm) foram utilizadas para a criação de um telescópio possibilitando o posicionamento do chopper no foco. A lente L3 ($f = 10$ cm) é responsável pela focalização do feixe na amostra. É introduzido na frente da lente L4 um disco de 1,7cm que bloqueia a parte central do feixe. A luz que atravessa a borda do disco é focalizada pela lente L4 ($f = 10$ cm) no detector Pd1 e o sinal é registrado por um osciloscópio digital. Parte do feixe é direcionado para um segundo detector Pd2, por meio de um divisor de feixe (BS) e posteriormente focalizado por uma lente L5 ($f = 10$ cm), sendo possível através desta medida obter a informação da absorção não-linear.

A amostra é deslocada ao longo do eixo de propagação do feixe para o registro da transmitância em função da posição da amostra. Para cada posição da amostra tem-se uma medida da evolução temporal da transmitância. Desta forma, é possível acompanhar o efeito termo-óptico através da análise da intensidade da transmissão em relação ao tempo em que a amostra é iluminada. Com um ajuste teórico é possível estimar o valor da intensidade da transmitância I_0 ($t = 0$) quando os efeitos de focalização são puramente eletrônicos.

A intensidade de 15 GW/cm^2 do laser foi utilizada para todas as medidas do TM-EZ. Esta intensidade foi determinada a partir de uma referência de uma célula, de 1 mm de caminho óptico, contendo CS_2 (dissulfeto de carbono). A variação da transmitância em função do tempo de CS_2 pode ser observada na figura 53.b. As setas vermelhas da figura 53.b indicam uma variação de transmitância, para um tempo de $300 \mu\text{s}$ de exposição da amostra ao laser, que

está associada ao efeito térmico. As setas pretas indicam os valores para a extrapolação das curvas de transmitância para $t = 0$. Através desta variação da transmitância é possível obter o valor do índice de refração não-linear equação 2.81.

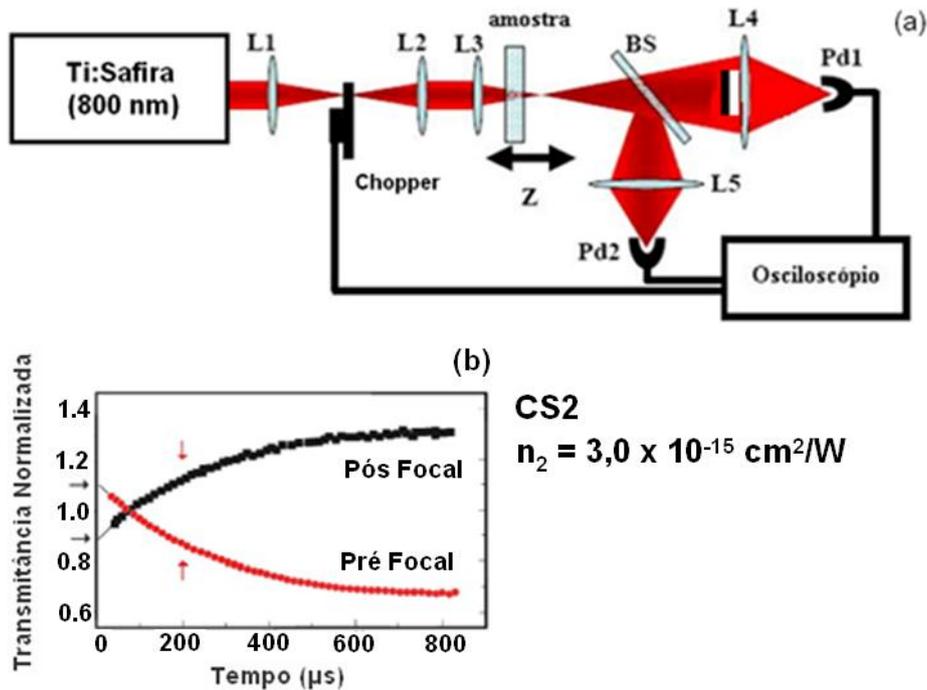


Figura 53: (a) Montagem experimental do TM-EZ scan⁴⁸. (b) Transmitância normalizada em função do tempo de abertura do chopper para a amostra de CS₂.

As medidas de TM-EZ foram realizadas no Laboratório de Optoeletrônica e Fotônica do Departamento de Física da UFPE coordenado pelo Prof. Anderson S. L. Gomes. Filmes de ouro (com espessuras 6 nm, 10 nm e 20nm) depositados sobre substratos de vidro foram caracterizados pelo TM-EZ antes e depois do tratamento térmico à 600 °C por 4 minutos. As curvas da transmissão normalizada para a amostra com filme de Au de 6nm de espessura são mostradas na figura 54, onde observa-se uma redução da variação da transmitância normalizada após o filme ser submetido ao aquecimento de 600°C por 4 minutos. Veremos adiante que esta redução pode ser atribuída a modificação morfológica induzida pelo aquecimento das amostras.

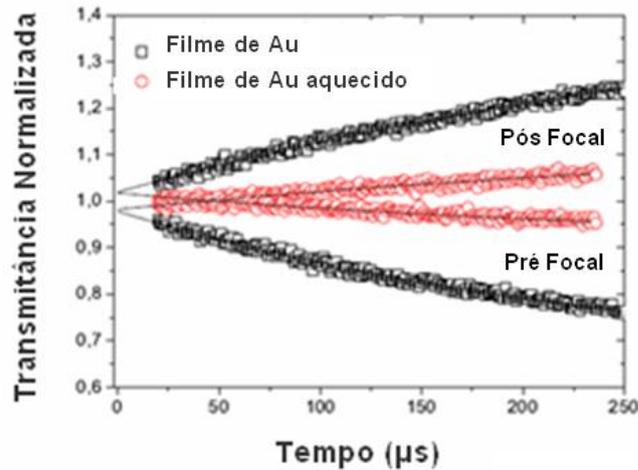


Figura 54: Evolução temporal do sinal normalizado do TM-EZ scan para as posições pré-focal (curvas crescentes) e pós-focal (curvas decrescentes) da amostra referente a amostra com filme de Au de espessura de 6nm (curva preta) e após tratamento térmico a 600⁰C e 4 minutos (curva vermelha).

Pela extrapolação das curvas (Figura 54) da evolução temporal da transmitância para $t=0$, a variação da transmitância normalizada pico-vale foi estimada $\Delta T_{pv} = 0,0427$ para filmes antes do aquecimento e $\Delta T_{pv} = -0,035$ para os filmes aquecidos. Subtraindo destes valores, o valor da transmitância normalizada pico-vale do substrato $\Delta T_{pv} = 0,018$, obtém-se o índice de refração não-linear $n_2 = +4,41 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ para a amostra com o filme de 6 nm antes do aquecimento e $n_2 = -4,27 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ após do aquecimento.

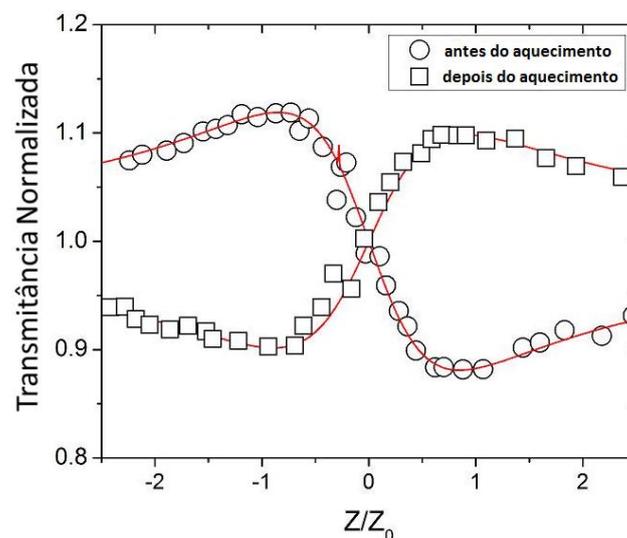


Figura 55: Curvas normalizadas de transmissão para a amostra com filme de Au de espessura de 6nm antes (círculo aberto) e após (quadrado aberto) tratamento térmico a 600⁰C e 4 minutos.

A Figura 55 mostra a inversão da forma da curva do Z-scan para $t=0$ antes e depois do aquecimento de onde pode se inferir uma inversão do valor do sinal do índice de refração não-linear. Este mesmo comportamento foi observado com os filmes de espessuras 10 nm e 20 nm (Tabela 5).

Espessura nominal do filme depositado	6 nm	10 nm	20 nm
	n_2 (cm²/W)	n_2 (cm²/W)	n_2 (cm²/W)
Antes do aquecimento	$(4,4 \pm 0,5) \times 10^{-12}$	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-11}$	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
Depois do aquecimento	$(-4,3 \pm 0,5) \times 10^{-12}$	$(-1,0 \pm 0,5) \times 10^{-11}$	$(-1,2 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
	Altura (nm)	Altura (nm)	Altura (nm)
Antes do aquecimento	$6,4 \pm 1,1$	$18,1 \pm 2,5$	$19,1 \pm 2,2$
Depois do aquecimento	$15,7 \pm 3,3$	$24,1 \pm 3,5$	$46,1 \pm 4,4$
	α_2 (cm/W)	α_2 (cm/W)	α_2 (cm/W)
Antes do aquecimento	$(-7,6 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(-3,8 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(-1,2 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
Depois do aquecimento	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	$(6,5 \pm 0,2) \times 10^{-7}$

Tabela 5: Valores de n_2 e α_2 para 3 diferentes espessuras de filmes de Au (6nm, 10nm and 20nm) em substratos de soda-lime antes e depois do aquecimento a 600°C por 4 minutos. Substratos de soda-lime apresentaram valores de $n_2 = 3,0 \times 10^{-16}$ cm²/W, que esta de acordo com o obtido por Ghaleen et al⁴⁹.

A inversão de sinal do índice de refração não-linear e da absorção não-linear para os filmes de ouro sobre substratos de vidro antes e depois do aquecimento mostrou estar relacionado à modificação morfológica induzida pelo tratamento térmico. No filme fino de ouro não tratado termicamente as bandas de energias estão muito próximas possibilitando uma grande quantidade de transições interbanda dos elétrons da banda-d para a banda de condução sp^{50} . Após o aquecimento, nanopartículas são formadas e observa-se um deslocamento para o azul na absorção linear (redução do comprimento de onda de ressonância) que está associada a uma energia de gap maior em relação a de antes do aquecimento. Devido ao fato da energia de gap ter sido aumentada, as transições interbanda se tornam reduzidas e as transições intrabanda, referente aos elétrons livres na banda de condução, se tornam predominantes.

Yoshihiko Takeda e colaboradores⁵¹ mostraram que a inversão do sinal do índice de refração não-linear (parte real da função dielétrica não-linear) e da absorção não-linear (parte imaginária da função dielétrica não-linear) esta associada a contribuição interbanda (elétrons ligados) e intrabanda (elétrons livres) predominantes antes e depois do aquecimento respectivamente.