

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE PRATA

Wendson Medeiros da Silva (Bolsista PIBIC/CNPq), Francisco Eroni Paz dos Santos (Orientador, Departamento de Física/UFPI),

Introdução

Materiais nanoestruturados têm sido extensivamente estudados devido às várias propriedades inerentes às suas dimensões nanométricas. Um interesse particular tem sido dado para o desenvolvimento de nanoclusters metálicos, como exemplo, Au, Ag e Cu, embebidos em uma matriz dielétrica, ocasionando altas susceptibilidades de terceira ordem e respostas ultrarápidas que tornam estes materiais candidatos a aplicações como processamento de sinais tais como limitação óptica [1], sensores catalíticos [2] e outras aplicações.

No estudo das propriedades ópticas dos metais, um dos fenômenos mais importantes é a excitação de plasmons que corresponde à oscilação coletiva de elétrons [3]. Além da forma e tamanho, a composição das nanopartículas, a função dielétrica do meio no qual elas estão inseridas, a concentração, o solvente, etc., são igualmente relevantes no estudo da absorção de plasmon superficial de nanopartículas metálicas.

Quando a radiação eletromagnética incide na nanoesfera metálica induz a formação de dipolos promovendo a polarização da esfera nanométrica. Portanto, no momento em que o campo elétrico atua na nanopartícula a nuvem de elétrons sofre um deslocamento em relação aos núcleos e as cargas positivas agem simultaneamente como uma força restauradora de origem Coulombiana fazendo com que os elétrons oscilem coerentemente [4].

Enfatizando essas características, nosso estudo foi analisar nanoestruturas de prata em filmes finos sobre diferentes tratamentos térmicos depositados pela técnica de sputtering, em colaboração com o grupo de Ciências de Materiais e Engenharia Química do Politécnico de Torino da Itália. Portanto seguimos estudos para verificar o comportamento da banda de ressonância de plasmon superficiais sob influência do tratamento térmico. Através da espectroscopia de absorção UV-Vis realizamos as análises e verificamos as propriedades ópticas para essas nanoestruturas.

Metodologia

Os filmes finos de nanoestrutura de prata depositados por sputtering foram analisado por espectroscopia UV-VIS analisando o comportamento das bandas de ressonância de plasmon superficial em função do tratamento térmico.

Espectroscopia de absorção UV-VIS: Quando a luz incide sobre uma substância uma parte é absorvida seletivamente pela substância conforme a sua estrutura molecular e atômica. Quando uma luz que tem energia igual à diferença entre a energia no estado fundamental e a energia no estado excitado incide sobre a substância, os elétrons no estado fundamental são transferidos para o estado excitado e parte da energia da luz correspondente àquele comprimento de onda é absorvida. Os elétrons excitados perdem energia pelo processo de radiação quente retornando ao estado fundamental inicial.

Resultados e Discussão

Analizamos filmes finos com nanoestruturas de prata finos depositados por *sputtering* para estudar o efeito das bandas de ressonância de plasma que passaram por diferentes tratamentos térmicos. Os filmes foram depositados sobre substratos de sílica em duas etapas. Inicialmente os filmes por depositados por Sputtering RF (Microcoat MS450) através de um bulk de prata sobre um substrato de sílica. A segunda foi a realização de um tratamento térmico por 1 hora em um forno em ambiente de ar. O processo de deposição é detalhado em [5]. Duas amostras com substrato de Infrasil foram preparadas: Ag1, tratamento térmico de 1 hora em 750 °C; Ag8, 8 horas em 650 °C.

Um terceira amostra Ag20 sobre um substrato de Pirex foi aquecida por 20 horas em 650 °C. O processo de aquecimento foi realizado em ambiente atmosférico e as amostras apresentam espessura de 1µm.

Depois de feito o tratamento térmico, as amostras foram colocadas no aparelho de UV-Vis para analisar o espectro de absorção e obtemos o seguinte resultado na figura 5:

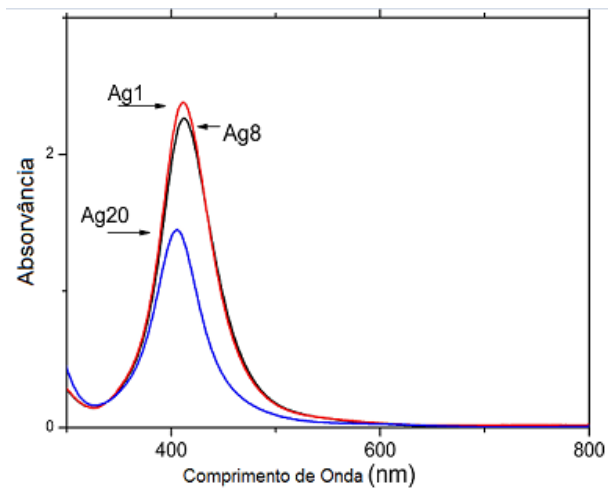


Figura 5: espectro de absorção UV-Vis, mostrando a ressonância de superfície de plasmon, característica de nanopartículas de prata ao redor de 400nm.

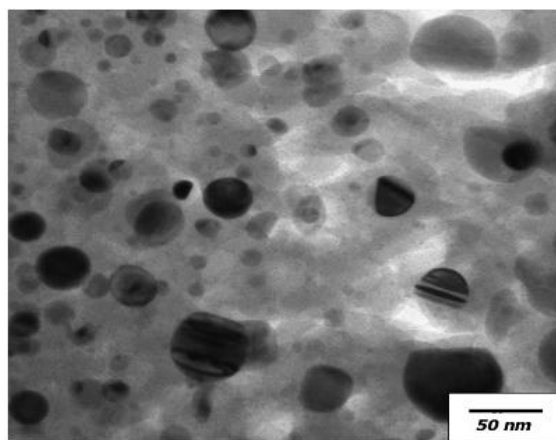


Figura 6: Imagem TEM de nanopartículas de prata depositadas sobre sílica para Ag8

O espectro de absorção linear óptico medido entre 300 nm e 800 nm é apresentando na

figura 5, de modo que é possível observar um pico de absorção devido a ressonância de plasma de superfície em torno de 400 nm. Como já discutido anteriormente a ressonância de plasma das nanopartículas depende do tamanho e da matriz na qual o filme é depositado; por isso observamos a diferença na figura 5, além disso podemos observar que a amostra Ag20 que foi submetida um maior tempo de tratamento térmico apresentou um grande deslocamento do pico de absorção em relação a Ag1 e Ag8 . Um microscópio eletrônico de alta resolução TECNAI SuperTWIN FEG (200 kV) equipado por Quanta 3D Focus Ion Beam foi usado na produção da imagens de microscopia da amostras e é apresentada na figura 6 com um distribuição de tamanho típica do diâmetro das nanopartículas no intervalo de de 5-50 nm.

Conclusão

Concluimos que a técnica de deposição por Sputtering é bastante interessante na produção de filmes finos de nanoestruturas. Verificamos que as bandas de ressonância de nossos filmes finos de nanopartículas de prata modificam-se em função do tratamento térmico, isto pode ser observado de acordo com o espectro de absorção do UV-Vis na qual verificamos mudanças na intensidade e a posição das bandas de ressonância de plasmon de acordo com o tempo e temperatura usada no tratamento térmico dos filmes finos. Essa mudança foi mais significativa foi observada na amostra de Ag20 e pela microscopia da amostra Ag8 observamos a formação das nanoestruturas. As m mudanças observadas no espectro de absorção podem ser atribuídas a modificação do tamanho de grão provocas pelo tratamento térmico uma vez que a banda de ressonância de plasmon superficial é altamente dependente da forma, tamanho de grão das nanoestruturas.

Apoio: UFPI.

Referências

- [1]H. Hirai; H. Wakabayashi; M. Komiyama; M. Bull. **Preparation of polymer-protected colloidal dispersions of copper.** *Chem. Soc. Jpn.*, 59:367, 1986.
- [2]K. Puenc.; W. Blau; A. Grund; C. Bubeck; G. Cardenas. Picosecond degenerate fourwave mixing in colloidal solutions of gold nanoparticles at high repetition rates. *Opt.Lett.*, 20:1613, 1995.
- [3]G. C. Papavassiliou. Optical-properties of small inorganic and organic metal particles. *Progressin Solid State Chemistry*, 12:185, 1979.
- [4]K. L. Kelly; E. Coronado; L.L. Zhao; G. C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. of Physical Chem. B.*, 107:668, 2003.
- [5] D. Chiaretta; D. Milanese; Y. Menke; M. Ferraris; F. Pirri. Structural and optical charac-terization of rf-sputtered metal cluster doped silica films. *J. Non-Cryst, Solid.*, 352:2548, 2006.

Palavras-chave: óptica, nanopartitulas de prata, espectroscopia UV-Vis.