

*DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2010
PRÉMIO ORDEM DOS ENGENHEIROS*

**REVESTIMENTOS DECORATIVOS PELO EFEITO
SPR OBTIDO PELA ADIÇÃO DE Au A MATRIZES
DIELÉCTRICAS**

N.M. Figueiredo⁽¹⁾, F. Vaz⁽²⁾, L. Cunha⁽²⁾, A. Cavaleiro^{(1)*}

(1) Universidade de Coimbra, Dept. Eng. Mecânica, Rua Luís Reis dos Santos, 3030-788 Coimbra, Portugal

(2) Centro de Física, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal

*albano.cavaleiro@dem.uc.pt

ABSTRACT: The deposition of thin films consisting of metallic clusters embedded in dielectric matrixes can originate a strong SPR (Surface Plasmon Resonance) signal that has a wide range of applications, being the subject of an intense research nowadays. The main idea of this research work was to utilize the strong extinction of light that arises in these systems in certain zones of the visible spectrum for decorative coatings. Nanocomposite coatings consisting of Au clusters embedded in a WO_3 or Al_2O_3 matrix were prepared by reactive sputtering with different Au contents. The higher the Au contents in the coatings the larger the nanoparticles were. By further annealing these samples at increasing temperatures, the Au segregation in the matrix was promoted. Both events permit to determine the SPR peak position along with its shape and intensity and, consequently, the optical properties of the coatings. Moreover, the thermal treatments also influenced the optical characteristics of the matrix, e.g. the refractive index was increased, leading to the redshifting of the SPR position. Thus, the final results attained in the SPR peak shape, intensity and position for each case were mainly due to a combined effect between the Au cluster size and the refractive index of the oxide matrix.

By varying the three major experimental parameters, the oxide matrix, the Au composition and the annealing temperature, it was possible to achieve nanocomposite coatings of WO_3+Au and $AlO+Au$ with different colours by tailoring the SPR peak shape and position.

Keywords: SPR, Color, Au Clusters, WO_3 , Al_2O_3

RESUMO: A SPR (ressonância dos plasmões de superfície) originada pela introdução de nanopartículas metálicas em matrizes dieléctricas possui um elevado leque de aplicações, sendo alvo de uma actividade intensa de investigação. De modo a tirar partido da forte extinção da luz em certas gamas do visível que estes sistemas proporcionam, foi objectivo deste trabalho desenvolver revestimentos nanocompósitos com efeito SPR para aplicações decorativas. Para tal, recorreu-se à técnica de pulverização catódica reactiva para depositar os revestimentos nanocompósitos consistindo em nanopartículas de Au dispersas em matrizes de WO_3 e Al_2O_3 . Por outro lado, pela aplicação de tratamentos térmicos pós-deposição foi promovido o crescimento das nanopartículas de Au.

A incorporação crescente de diferentes teores em Au na matriz permitiu a presença de nanopartículas com tamanhos maiores. Além disso, os tratamentos térmicos influenciaram com sucesso o crescimento das nanopartículas de Au na matriz, permitindo alterar a posição, forma e intensidade dos picos de SPR e, consequentemente, a coloração obtida para as amostras. Contudo, também as propriedades estruturais e dieléctricas da matriz foram afectadas pela temperatura de recozimento, como por exemplo um aumento do índice de refração que promoveu um deslocamento da posição dos picos de SPR para o “vermelho” (sistema W-O+Au). Nos resultados alcançados houve por isso um efeito combinado entre o crescimento das nanopartículas e a variação do índice de refração da matriz. Através da variação de três parâmetros, matriz, composição química e temperatura de recozimento, foi possível depositar revestimentos nanocompósitos de WO_3+Au e $AlO+Au$ com diferentes cores pelo ajuste dos picos de SPR das nanopartículas de Au.

Palavras chave: SPR, Cor, Nanopartículas de Au, WO_3 , Al_2O_3

1. INTRODUÇÃO

O mercado dos revestimentos decorativos tem atraído um crescente interesse por parte das empresas e instituições de investigação por diversas razões. Em primeiro lugar, tem havido chamadas sucessivas de atenção por vários organismos mundiais para o impacto ambiental nefasto de certas tecnologias, como o uso de banhos de electrodeposição, o que coloca alguma pressão sobre as empresas para que passem a utilizar métodos “amigos do ambiente”. Em segundo lugar, os métodos convencionais de deposição estão limitados ao TiN, TiN dopado (com Al, Mg ou C), ZrN ou ZrN dopado (e.g. com C) [1] e mais recentemente a alguns oxinitretos de Ti e Zr [2, 3], soluções que dão origem a uma paleta de cores limitada. Deve ser salientado que estes sistemas são os únicos que possuem simultaneamente cores intrínsecas e elevada resistência ao desgaste e à oxidação. Em terceiro lugar, os filmes finos que são capazes de apresentar um leque de cores em todo o espectro visível são baseados em fenómenos interferenciais [4]. Quando estes materiais são utilizados em serviço, apresentam problemas de alteração de cor, principalmente quando os componentes estão sujeitos ao desgaste ou à corrosão. Assim, o desenvolvimento de novos revestimentos decorativos à base do efeito “Surface Plasmon Resonance” ou SPR surge como uma janela de oportunidades que se abre na indústria decorativa.

Os plasmões (“plasmons”) são excitações colectivas dos electrões de condução nos metais [5]. Dependendo das condições fronteira, é geralmente efectuada a distinção entre os plasmões de volume, no plasma 3D (“Bulk Plasmons”), plasmões de superfície propagantes, em filmes e superfícies 2D (“Propagating Surface Plasmons”), e plasmões de superfície localizados, em nanopartículas (NPs) (“Localized Surface Plasmons”) [6]. Devido à sua natureza longitudinal, os plasmões de volume não podem ser excitados pelo campo transversal dos fotões. Quanto aos plasmões de superfície propagantes, propagam-se ao longo das superfícies metálicas, na interface entre o metal e um meio dieléctrico, do mesmo modo que num guia de onda. Sob certas condições, estes plasmões podem ser excitados pela luz incidente [6]. Os plasmões de superfície localizados das NPs ocorrem quando a geometria do metal proíbe a propagação dos plasmões de superfície. Neste caso a componente eléctrica do campo electromagnético da luz exerce uma força nos electrões de condução e desloca-os das suas posições de equilíbrio para criar cargas não compensadas à superfície da nanopartícula. Como o principal efeito responsável pela força de restauro é a polarização à superfície da nanopartícula, estas oscilações são denominadas “plasmões de superfície localizados” e possuem frequências de ressonância bem definidas - as denominadas frequências LSPR (“Localized Surface Plasmon Resonance”) [6, 7]. As frequências de ressonância dos plasmões de superfície são fortemente determinadas pela função dieléctrica do metal, pelos diferentes tamanhos e formas das nanopartículas, bem como pela função dieléctrica do meio envolvente [5, 8].

A utilização de nanopartículas de metais nobres em materiais cerâmicos remonta à Idade Média, onde eram usados sob a forma de precipitados na criação de vidros decorativos. As

LSPRs destas nanopartículas absorviam preferencialmente certos comprimentos de onda da luz visível, originando o característico vidro vermelho e vidro amarelo devido à presença de NPs de Au e Ag, respectivamente [8].

Os filmes finos onde são incorporadas nanopartículas metálicas têm interesse para as indústrias electrónica, do vidro, dos detectores/sensores químicos, biológica, da catálise, dos semicondutores e de computadores. As propriedades de maior interesse são ópticas, catalíticas, conductividade eléctrica/térmica, antibacteriológicas/antibióticas, cor, fotocatalise, efeitos fotocromico e electrocromico, fotoluminescência, variação da SPR e aumento da reactividade [9]. O efeito das LSPRs, em particular, tem sido utilizado recentemente para surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), sensores químicos e biológicos, diagnósticos e tratamentos biomédicos, células fotovoltaicas, litografia e obtenção de imagens em campo próximo, nano-guias-de-onda, aparelhos de óptica não linear, heat assisted magnetic recording (HAMR) e em tesouras ópticas [8]. O objectivo principal nesta área é a produção de nanopartículas com um tamanho e forma específicos quer colocadas na superfície quer incorporados dentro de uma matriz (ou até mesmo uma combinação de ambos), distribuídos uniformemente.

Os metais utilizados devem possuir electrões de condução capazes de ressonar com a luz incidente num comprimento de onda apropriado. Os principais metais que satisfazem esta condição são o ouro, a prata, o cobre, o alumínio, o sódio e o índio. Contudo, na maioria das aplicações, as superfícies do metal devem estar livres de óxidos e sulfetos e não devem reagir com outras moléculas após a exposição ao ambiente líquido ou gasoso em questão. De entre os metais referidos, o sódio é muito reactivo, o cobre e o alumínio possuem sinais de SPR muito alargados e a prata é susceptível à oxidação. O Au é o metal mais prático para estas aplicações já que é resistente à oxidação e a reacções com contaminantes atmosféricos. As matrizes utilizadas nestes processos são principalmente óxidos metálicos, o que leva a um leque muito grande de possibilidades. Os substratos utilizados como base são também eles muitos e variados, desde vidros até metais e plásticos [9].

Os filmes com nanopartículas metálicas podem não ser termicamente estáveis após deposição; logo, podem ser induzidas alterações morfológicas pela aplicação de tratamentos térmicos [10]. Através da difusão atómica podem ocorrer mudanças significativas na forma e no tamanho médio das nanopartículas, podendo mesmo ser originada a formação de filmes metálicos superficiais.

No presente estudo é feita uma revisão bibliográfica ao assunto dos filmes decorativos à base de SPR, pela introdução dos conceitos chave teóricos e também pela apresentação de alguns casos particulares estudados pelos autores no âmbito de um projecto de investigação ligado ao tema, que abrangeu o estudo dos seguintes sistemas: nanopartículas de Au e Ag dispersas em matrizes dielectricas de W-O, Al-O, Ti-O, Sn-O e Al-N. Através da incorporação de diferentes teores de Au ou Ag sob a forma de nanopartículas, de tamanho variável, numa matriz dieléctrica, foi possível provocar a absorção preferencial de luz em certos comprimentos de onda do visível,

originando assim diferentes colorações. O crescimento dos cristais de Au ou Ag foi promovido pela aplicação de tratamentos térmicos a temperaturas crescentes. Neste artigo foram abordados exclusivamente os casos das matrizes W-O e Al-O com incorporação de Au.

2. PROPRIEDADES ÓPTICAS

A excitação de plasmões de superfície localizados (ou LSPs) em nanopartículas metálicas origina dispersão e/ou absorção intensa da luz que, por sua vez, resulta na diminuição da transmissão óptica. Esta diminuição é conhecida como extinção, e é dada pela soma da absorção e da dispersão da luz. A força da dispersão e absorção da luz varia enormemente com o comprimento de onda. No caso de nanopartículas metálicas estes efeitos devem-se principalmente à excitação e relaxamento dos LSPs. O pico de extinção correlaciona-se com o pico de LSP, que é função da geometria e composição da nanopartícula e da constante dielétrica do meio circundante. A excitação dos LSPs também resulta num forte confinamento dos fótons incidentes, com o consequente aumento acentuado da intensidade do campo próximo, que está particularmente relacionado com a forma da nanopartícula [11].

Para partículas não esféricas, como as cilíndricas, o comprimento de onda da ressonância depende da orientação do campo eléctrico e, portanto, são possíveis dois modos de oscilação, transversal e longitudinal. Além disso, quando as nanopartículas estão suficientemente próximas ocorrem interações entre as partículas vizinhas, de tal forma que os modelos para partículas isoladas deixam de ser válidos. Neste artigo será brevemente discutido, numa primeira fase, as propriedades de dispersões diluídas (teoria de Mie), sendo a seguir analisadas as propriedades dos sistemas mais concentrados, como os filmes finos, recorrendo-se a uma teoria simples do meio efectivo (Maxwell-Garnett).

2.1. Dispersões diluídas

As propriedades ópticas de dispersões de partículas esféricas com um raio R podem ser previstas pela teoria de Mie [12], através de expressões para a secção transversal de extinção C_{ext} . Para partículas muito pequenas com função dielétrica complexa (dependente da frequência) $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, dispersas num meio com constante dielétrica ϵ_m a secção transversal de extinção pode ser expressa como:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad (1)$$

A origem das fortes cores apresentadas pelas pequenas partículas encontra-se na Eq. 1, que prevê a existência de um pico de absorção quando:

$$\epsilon' = -2\epsilon_m \quad (2)$$

Numa partícula de metal pequena (comparada com o comprimento de onda da luz incidente), o dipolo criado pelo campo eléctrico da luz induz uma polarização à superfície que age como força de restauro para os electrões livres.

A largura de uma SPR isolada é determinada principalmente pelo amortecimento do plasmão. Para os materiais maciços a constante de amortecimento Γ_p é a frequência de colisões entre os electrões, $\gamma_\infty = v_F/l_\infty$, onde l_∞ é o percurso livre médio dos electrões de condução no material maciço (para o Au $l_\infty = 42$ nm [5]). Para o caso de nanopartículas com tamanho inferior ao percurso livre médio dos electrões a frequência de colisões passa a ser dependente do raio da nanopartícula: a constante de amortecimento, que é o inverso do tempo de colisão para os electrões de condução, é aumentada devido às colisões adicionais com as fronteiras da nanopartícula [12]. A seguinte expressão foi proposta para nanopartículas esféricas de Au [13]:

$$\hbar\Gamma_p(R) = \hbar\Gamma_p(\text{maciço}) + \frac{g v_F}{R} = 0,0244 + 0,922 \frac{g}{R} \quad [\text{eV}] \quad (3)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi, g é um factor geométrico da ordem da unidade e R é o raio da nanopartícula em nanómetros. Para o factor geométrico foi proposto na literatura um valor de $g \approx 0,7$ [14]. A intensidade da ressonância é inversamente proporcional a Γ_p e directamente proporcional ao volume da partícula (R^3). Assim, a teoria prevê que a intensidade da banda SPR diminua e o seu alargamento aumente com a diminuição do tamanho da nanopartícula.

A extensão da teoria de Mie para partículas esféricas, aplicada a meios em que há absorção de luz, foi desenvolvida por vários autores, e.g. Quinten and Rostalski [15]. Por outro lado, para calcular o espectro de extinção de partículas alongadas (nanovarões), é necessário ter em consideração a orientação da partícula em relação ao campo eléctrico oscilante. A expressão correspondente foi derivada por Gans [16], e foi desenvolvida uma relação empírica entre o aspecto geométrico e o comprimento de onda da ressonância longitudinal do plasmão [17]. Para outras geometrias a teoria de Mie não foi ainda implementada satisfatoriamente.

2.2. Filmes finos

Quando a fracção volúmica das nanopartículas metálicas é elevada, as equações anteriores deixam de ser válidas. Nestas condições, a forma mais simples de descrever a resposta óptica do sistema é recorrendo às teorias do meio efectivo. Tais teorias fornecem-nos expressões para calcular a constante dielétrica efectiva do material compósito, que posteriormente pode ser utilizada para determinar o coeficiente de absorção e, também, a transmissão e reflexão do compósito. De entre as várias teorias do meio efectivo a mais utilizada é a de Maxwell-Garnett ou MG [18], que pode ser derivada de vários modos [19, 20, 21].

A constante dielétrica efectiva ϵ_m de uma suspensão de pequenas partículas esféricas de raio R dispersas num meio com constante dielétrica ϵ_h é dada pela equação de Clausius-Mossotti [5, 7]:

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h} = \frac{f}{R^3} \alpha \quad (4)$$

onde α é a polarizabilidade da partícula, $f = (4\pi/3)nR^3$ é a fracção volúmica das partículas metálicas e n é o número de partículas por unidade de volume. Para tamanhos de partículas

muito menores que o comprimento da radiação incidente, pode utilizar-se o valor electrostático para a polarizabilidade:

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} R^3 \quad (5)$$

Onde ε é a constante dieléctrica do material esférico. Quando se substitui (5) em (4) obtém-se a fórmula de MG habitual:

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} \quad (6)$$

Esta equação, na qual o raio da partícula não aparece explicitamente, é válida apenas para $R \ll \lambda$.

A constante dieléctrica do metal maciço pode ser calculada em termos da susceptibilidade eléctrica (χ) com base em duas componentes, uma relativa às transições intrabanda, dos electrões de condução, e outra devido às transições interbanda, de bandas inferiores para a banda de condução ou da banda de condução para níveis superiores desocupados [5, 7]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) + \chi^L(\omega) \quad (7)$$

A primeira componente pode ser calculada recorrendo-se ao modelo de Drude [5, 7]:

$$\chi^D = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_p} \quad (8)$$

onde Γ_p é a constante de amortecimento. Como já foi referido, para tamanhos de partículas pequenos esta constante deverá ser corrigida, de acordo com a Eq. (3).

A componente relativa às transições interbanda pode ser calculada com base na adição de termos Lorentzianos (que contemplam a força de restauro dos electrões) [5, 11]:

$$\chi^L = \sum_j \frac{f_j \omega_p^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \quad (9)$$

O termo f_j foi adicionado porque a força de cada absorção varia consideravelmente entre transições atómicas diferentes (devido à variação na probabilidade da transição quântica), sendo que para cada electrão $\sum_j f_j = 1$ [22].

Os parâmetros dos osciladores podem ser obtidos por ajuste a dados experimentais, sendo tipicamente utilizados 3-5 osciladores para ajustar as funções dieléctricas dos metais nobres na região Visível (Vis) e infravermelho próximo (NIR).

Partindo de $\varepsilon_m = (n_m + ik_m)^2$ pode-se então calcular a transmitância T da radiação com frequência ω através do filme com espessura h [7, 12, 22]:

$$T_{\text{filme}} = \frac{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{R^2 e^{-\alpha h} + e^{\alpha h} - 2R \cos(\zeta + 2\psi)} \quad (10)$$

em que R é a reflectância para incidência normal:

$$R = \frac{(n_m - 1)^2 + k_m^2}{(n_m + 1)^2 + k_m^2} \quad (11)$$

α é o coeficiente de absorção:

$$\alpha = \frac{\omega \text{Im}(\varepsilon_m)}{c n_m} \quad (12)$$

e ζ e ψ são parâmetros definidos por:

$$\zeta = 4\pi n_m \frac{h}{\lambda} \quad (13)$$

$$\psi = \tan^{-1} \frac{2k_m}{n_m^2 + k_m^2 - 1} \quad (14)$$

Tendo-se calculado a transmitância do filme, através da equação (10), pode-se finalmente determinar o espectro de absorvância:

$$A = -\log T \quad (15)$$

3. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

3.1. Curta revisão bibliográfica

Têm sido produzidos sistemas nanocompósitos de nanopartículas metálicas e matrizes dieléctricas por vários métodos, como melt quenching [23], implantação iónica [24], sol-gel [2], litografia [9], deposição química em fase vapor assistida por aerossóis [9] e pulverização catódica (sputtering) [26]. Em particular, a deposição de filmes finos compósitos de nanopartículas de Au incorporadas em matrizes de WO_3 pode ser efectuada por deposição de laser pulsado [27], deposição química em fase vapor assistida por aerossóis (AACVD) [28], pulverização catódica por magnetron com fonte de corrente contínua (DC) [29], pulverização catódica por magnetron com fonte RF [30] e co-pulverização catódica [31]. Por outro lado, têm sido produzidos filmes finos de $\text{Au}+\text{Al}_2\text{O}_3$ para aplicações ópticas por implantação iónica de Au em Al_2O_3 amorfo [32], técnicas de sol-gel [25, 33], co-sputtering por magnetron com fonte de radiofrequência (RF) a partir de alvos de Au e Al_2O_3 [25, 34], co-pulverização catódica por magnetron de um alvo de Al_2O_3 incrustado com Au e até mesmo pela deposição simultânea de nanopartículas de Au por deposição iónica de baixa energia (LECBD) e de alumina por evaporação com um canhão de electrões [35].

De entre estas técnicas, a pulverização catódica pode ser uma excelente alternativa devido ao seu baixo custo, à simplicidade do processo, à flexibilidade nos materiais (facilmente permitindo diferentes combinações de metais e matrizes dieléctricas) e à boa controlabilidade na distribuição de tamanhos das nanopartículas [26].

3.2. Procedimento experimental

No presente artigo irão ser apresentados 2 sistemas nanocompósitos à base de Au nanométrico disperso em matrizes óxidas: Au@Al-O e Au@W-O. O processo de deposição escolhido para a deposição dos filmes nanocompósitos foi a pulverização catódica reactiva por magnetron utilizando fonte de corrente pulsada. Em particular, foi utilizado o processo de co-pulverização pela dopagem do alvo metálico com o elemento Au de duas formas distintas: num caso foram feitos dois rasgos circulares de forma a poderem ser feitas inserções de tiras de Au na zona de erosão do alvo (Fig. a) e, noutro caso, foram simplesmente colados pedaços de Au perto da

zona de erosão do alvo (Fig 1 b)). A primeira abordagem permitiu uma área superficial de Au na zona de erosão do alvo mais reduzida, sendo utilizada para o sistema Au@Al-O, caso onde a taxa de deposição do composto óxido é muito baixa (ver Tabela 1), e a segunda abordagem foi utilizada para o sistema Au@W-O.

Os alvos utilizados foram de tungsténio (99,999%) e alumínio (99,999%) puros com $15 \times 15 \times 1 \text{ cm}^3$ sendo utilizado como gás reactivo oxigénio puro (99,999%). O gás inerte utilizado foi árgon puro (99,999%). No caso do W-O foram utilizadas três tiras de Au com as dimensões $\sim 20 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$, originando uma área superficial total de 180 mm^2 . Quanto ao Al-O, foram inseridas lateralmente duas tiras de Au com $\sim 20 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ e $\sim 10 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$, respectivamente, originando uma área superficial total de 30 mm^2 .



Fig. 1. a) imagem do alvo de alumínio com duas inserções de Au perto da zona de erosão do alvo e b) imagem do alvo de tungsténio com duas tiras de ouro coladas junto à zona de erosão do alvo.

Os filmes foram depositados em dois tipos de substrato diferentes: silício (100) e quartzo, para o sistema W-O e silício (100) e vidro para o sistema Al-O. O procedimento de limpeza dos substratos consistiu em lavagem por ultrassons em banhos sucessivos de acetona (10 minutos) e álcool (10 minutos).

Antes de cada deposição foi atingida uma pressão última inferior a $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, sendo as superfícies dos substratos limpas com um canhão de iões. O procedimento de limpeza consistiu primeiro em 10 minutos de aquecimento por bombardeamento electrónico seguido de 10 minutos de erosão por bombardeamento com iões Ar^+ .

Durante a deposição, para o sistema Au@W-O foi utilizada uma fonte d.c. com corrente pulsada, com uma frequência de 250 kHz e uma largura de pulso de 1456 ns, e para o sistema Au@Al-O foi utilizada a mesma fonte com uma frequência de 100 kHz e uma largura de pulso de 2016 ns. Para ambos os casos a potência do alvo foi fixada nos 900 W (correspondendo a uma densidade de potência de 4 W.cm^{-2}) e foi utilizada uma pressão de trabalho de $\sim 0,55 \text{ Pa}$. O porta substratos foi mantido com a rotação constante de 20 r.p.m.. Em nenhum caso foi aplicada polarização de substrato ou efectuado aquecimento intencional do mesmo. A mistura de gases utilizada possuía uma razão molar O_2 :Ar de $\sim 0,25$ e $\sim 0,67$ para o Au@Al-O e o Au@W-O, respectivamente, valor que permitia trabalhar em regime composto (alvo completamente oxidado).

Todos os filmes foram sujeitos a tratamentos térmicos pós-deposição. A estratégia consistiu em recozer e caracterizar as amostras em tratamentos térmicos sucessivos. Para tal foi utilizado um forno horizontal e atmosfera inerte de Ar. As temperaturas utilizadas para os tratamentos variaram entre os 300°C e os 500°C . Em cada tratamento, a taxa de aquecimento até ao patamar isotérmico foi de $30^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo utilizado um período isotérmico de 60 min, findo o qual as resistências eram desligadas sendo o arrefecimento subsequente efectuado de forma não forçada.

3.3. Técnicas de caracterização

A espessura e a morfologia dos filmes foi avaliada por microscopia electrónica de varrimento de alta resolução (HR-SEM) recorrendo-se a um Philips modelo XL30-FEG. A composição química elementar dos filmes foi estudada por microsonda electrónica (EPMA) com espectrómetros por dispersão angular de comprimento de onda (WDS) num CAMECA modelo Camebax SX50. A tensão de aceleração utilizada foi de 5 kV e a corrente foi de 20 nA. As composições químicas foram calculadas como sendo a média aritmética de quatro medidas realizadas aleatoriamente à superfície da amostra. As medições foram efectuadas em área. A estrutura dos filmes foi analisada por difracção de raios-X (XRD) utilizando um difractómetro Philips modelo X'Pert com um goniómetro PW 3020/00, sendo o anticátodo de Cobalto ($K_{\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$) e o colimador e monocromador de grafite. Para os ensaios foi utilizada uma corrente de 40 kV e uma intensidade de 35 mA. A extensão de aquisição foi definida entre os 25° e os 65° , com um passo de $0,025^\circ$ e 2 segundos de tempo de aquisição por passo. A fenda utilizada foi de $1,16^\circ$ e a máscara de 10 mm. A geometria escolhida foi a incidência rasante com $\alpha = 2^\circ$. Sempre que foi efectuado qualquer tratamento matemático aos difractogramas foi primeiramente removida a componente de difracção resultante da radiação $k_{\alpha 2}$. Os parâmetros dos picos de difracção como a sua posição ($2\theta_0$), intensidade e largura a meia altura (FWHM) foram avaliados após desconvolução dos picos de XRD assumindo funções Voigt.

As propriedades ópticas dos filmes (transmitância, reflectância e absorvância) foram analisadas através de um espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu modelo UV 3101 PC. A fenda utilizada possuía uma largura de 1 nm. Todas as medições foram feitas na gama de valores 200-900 nm, com passo de 1 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Taxa de Deposição e Composição Química

Variando o número de tiras de Au no alvo, foi possível obter amostras com diferentes teores em Au. Constatou-se que a taxa de deposição aumentou de forma crescente com o incremento de Au no alvo, o que se deve à maior taxa de ejeção do Au em relação ao óxido metálico para as condições de deposição escolhidas. Contudo, no presente artigo irá apenas ser analisado em detalhe um filme de cada série (WO+Au e AlO+Au) com idêntica fracção volúmica de Au, apesar de serem referidos resultados globais para cada sistema. Os re-

sultados de espessura e taxa de deposição para as amostras estudadas podem ser consultados na Tabela 1.

Tabela 1. Configurações de deposição utilizadas para os vários sistemas e espessuras dos filmes medidas por SEM.

Ref.	Área do alvo relativa Au/M (%)	t_{dep} (min)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
WO-0	0	20	367	18,4
WO-11a	0,34	15	335	22,3
WO-11b	0,34	5	100 ^a	-
AIO-0	0	180	1000	5,6
AIO-8a	0,06	41	400	9,7
AIO-8b	0,06	11	100 ^a	-

^a valores estimados com base na taxa de deposição calculada anteriormente.

O teor em Au nas amostras foi determinado pelo número de tiras de Au colocadas no alvo (Tabela 2). Para o caso do W-O, tendo em consideração a baixa afinidade do Au com os elementos disponíveis (W e O) e a elevada reactividade do sistema W-O, previa-se que se obtivesse uma estrutura mista composta por uma matriz de óxido (WO_x) com agregados de Au. A razão W/O parecia confirmar esta expectativa já que, para além de sugerir a presença do composto WO_3 (com a provável presença de algum oxigénio em excesso na rede), com o aumento de Au nos filmes ela mantinha-se constante, ou seja, aparentemente não existia nenhum elemento da matriz que estivesse a ser substituído preferencialmente pelo Au. Contudo, no caso particular do sistema Al-O verificou-se que a razão Al/O decresceu acentuadamente com a incorporação de Au, sugerindo a substituição atômica de alguns Al da rede amorfa por Au (já que o teor em oxigénio se manteve aproximadamente constante em todos os casos). De facto, uma análise por XPS mais aprofundada a este sistema permitiu concluir que tal se verificava, i.e. para amostras com teor em Au superior a 8% at. foram detectadas ligações Au-O associadas à coordenação Au_2O_3 [36]. Não sendo comum encontrar

na literatura qualquer composto estabilizado com ligações Au-O, a baixa reactividade do Al em relação ao O, aliada à semelhança entre o Al e o Au em termos de valências e raios iónicos, poderá em parte explicar a possível integração do Au na rede de Al_2O_3 amorfo, por substituição de alguns Al.

Tabela 2. Composição química de amostras dos sistemas W-O+Au e Al-O+Au obtida por EPMA e correspondente fracção volúmica de Au.

Ref.	% atómica (EPMA)			f_{Au}^b	M/O
	Au	M ^a	O		
WO-0	0	20,7	79,3	0	0,26
WO-11	10,6	19,4	70,0	0,12	0,28
AIO-0	0	36,2	63,8	0	0,57
AIO-8	7,6	28,7	63,7	0,13	0,45

^a M designa W ou Al, consoante o sistema.

^b considerando $\rho(Au) = 19,3 \text{ g/cm}^3$, $\rho(Al_2O_3) = 3,7 \text{ g/cm}^3$ e $\rho(WO_3) = 6,2 \text{ g/cm}^3$.

4.2. Estrutura

Na literatura tem sido referido que o WO_3 possui estrutura triclinica até aos 17°C, monoclinica dos 17°C aos 320°C, ortorrômbica dos 320°C aos 720°C e tetragonal acima dos 720°C [37]. De notar, no entanto, que é comum a coexistência das fases monoclinica e triclinica do WO_3 à temperatura ambiente [38]. O Al_2O_3 pode existir com a fase termodinamicamente estável α -alumina, bem como com outros polimorfos meta-estáveis. Contudo, para deposições em que a temperatura do substrato se encontre abaixo dos 300°C os filmes de alumina são amorfos [39].

Todas as amostras foram analisadas quanto à sua microestrutura antes e após os tratamentos térmicos. Na Figura 3 a) e b) podem ser consultados os difractogramas das amostras W-O+Au(11%) e Al-O+Au(8%), respectivamente, antes e após recozimentos a 300°C e a 500°C.

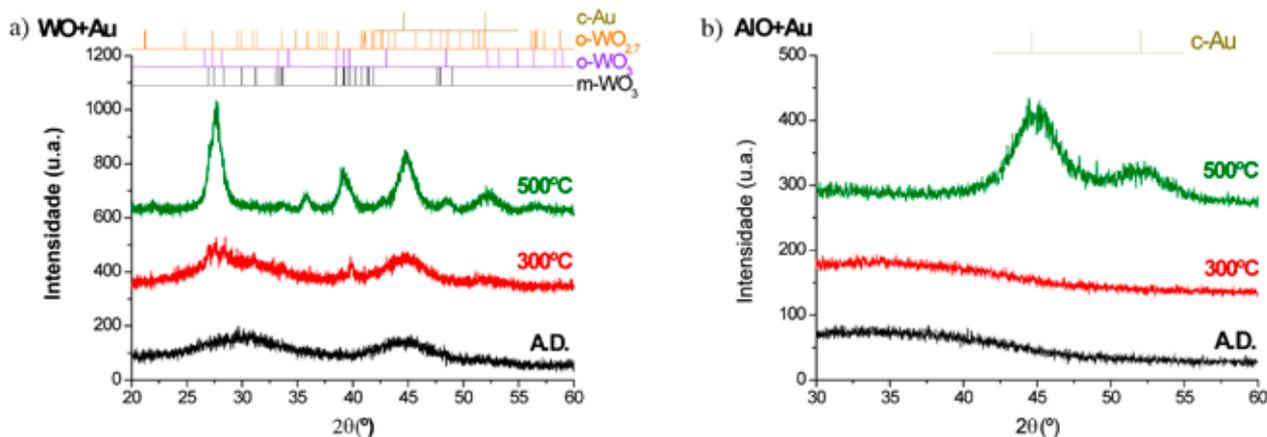


Fig. 2. Evolução dos difractogramas com a temperatura para o sistema: a) W-O+Au b) Al-O+Au.

No caso do sistema W-O+Au após deposição constatou-se a presença da fase quasi-amorfa ou nanocristalina do WO_3 em todas as amostras, com e sem Au. Com o aumento do teor em Au (até 11% at. Au) observou-se o aparecimento progressivo do pico (111) da fase cúbica do Au, sendo especialmente notória a sua presença para concentrações atômicas de Au supe-

riores a 7%. Isto é bem visível na Figura 2a) para a amostra contendo 11% at. de Au.

Após recozimento a 300°C começou a observar-se a cristalização da matriz. A fase que parece surgir é a monoclinica (ICDD 32-1395), embora também pudesse ser facilmente indexável a

fase triclinica (e.g. ICDD 83-0947). Foi possível observar um ligeiro estreitamento do pico de difracção (111) do Au. Com o aumento de temperatura para os 500°C todo o sistema cristalizou de forma mais notória, já que houve uma diminuição acentuada na largura dos picos tanto do Au como da matriz. A fase ortorrômbica do WO₃ é agora a mais provável de existir, contudo a co-existência desta fase com a monoclinica continua a ser uma possibilidade. A maior novidade que surge nos difractogramas a 500°C é o aparecimento de dois picos perto de 2θ = 21,5 e 35,8°. Não foi possível indexar estes picos a qualquer uma das fases alotrópicas do WO₃, ortorrômbica, monoclinica, triclinica, hexagonal ou mesmo tetragonal, podendo contudo ser facilmente atribuíveis a um composto ligeiramente substequiométrico em oxigénio (WO_{3-x}), como é o caso da fase ortorrômbica do WO_{2,7} (ICDD 81-2263). O aparecimento de uma fase WO_{3-x} pode justificar-se com base no procedimento utilizado para os recozimentos, já que foi utilizado ambiente inerte (ausência de O₂) e por isso terá sido promovida a libertação de alguns átomos de oxigénio. De notar que esta fase está mais presente no caso com as amostras com mais Au.

Quanto ao sistema Al-O+Au, constatou-se que a matriz Al-O é amorfa mesmo para as temperaturas mais elevadas de recozimento que foram testadas (1000°C). Independentemente do teor em Au testado (máximo de 11% at. Au) não foi visível qualquer pico de difracção do Au para recozimentos até 300°C. Tendo em consideração os elevados teores de Au estudados, as temperaturas de recozimento utilizadas e os resultados publicados em referências bibliográficas [40, 41], seria esperada a segregação do Au com a temperatura devido ao aumento de difusividade do metal. Contudo, a ausência de picos de difracção do Au no difractograma não podem negar a provável precipitação do Au, já que a existência de pequenas nanopartículas de Au com tamanhos inferiores a 2 nm não deverá ser detectável por XRD. Em alguns estudos teóricos e experimentais onde foram calculadas as estruturas de menor energia de nanopartículas de ouro com diâmetros inferiores a 1-2 nm (correspondentes a agregados com 20-200 átomos) verificou-se que estas nanopartículas eram amorfas em XRD [42, 43]. Por outro lado, o crescimento dos cristais de Au com a temperatura até tamanhos inferiores a 2 nm foi provado por espectroscopia de fotoelectrões por raios-X (XPS) [36]. Para os teores de Au estudados, só a 400°C foi possível detectar

cristais de Au por XRD, mas apenas para a amostra contendo 8% at. de Au, e a 500°C esta cristalização já foi evidente para todas as amostras contendo %at. de Au acima de 4%. Na figura 3 b) está exemplificado este comportamento para a amostra com 8% at. de Au.

A partir dos difractogramas efectuados foi possível determinar o tamanho das nanopartículas de Au e acompanhar a sua evolução com a temperatura através da aplicação da fórmula de Scherrer [44] ao pico do Au (111). Os resultados encontram-se compilados na Tabela 3.

Tabela 3. Evolução do tamanho dos cristais de Au (nm) com a temperatura.

Amostra	f _{Au}	Temperatura (°C)		
		A.D.	300	500
WO-11	0,12	2	3	7
AIO-8	0,13	-	-	3

Verificou-se que a ordem estrutural da matriz influencia fortemente a segregação do Au. A existência de ordem estrutural a longa distância na matriz cria zonas de migração preferencial para o Au se aglomerar (fronteiras de grão). Considerando um outro sistema estudado, o Ti-O+Au, para fracções volúmicas de Au semelhantes ao caso apresentado, verificou-se que a cristalização do Au foi detectada por raio-X a partir dos 300°C, temperatura a partir da qual também a matriz iniciou o seu processo de cristalização [45]. Apesar de no caso do Al-O não haver indícios de ordem estrutural a longo alcance, a 500°C a energia é suficiente para aumentar a mobilidade do Au e a sua segregação na matriz.

4.3. Propriedades Ópticas

Os espectros de transmitância das matrizes WO₃ e Al₂O₃ podem ser consultados na Figura 3 a) e b), respectivamente, antes e após os tratamentos térmicos aplicados (no eixo secundário são também apresentadas as curvas de absorvância). Verifica-se que os filmes de WO₃ apresentam boa transmitância, superior a 70%, o que está dentro dos valores de referência [46]. Com o recozimento a 300°C a transmitância aumenta para valores superiores a 80% devido a alterações no índice de

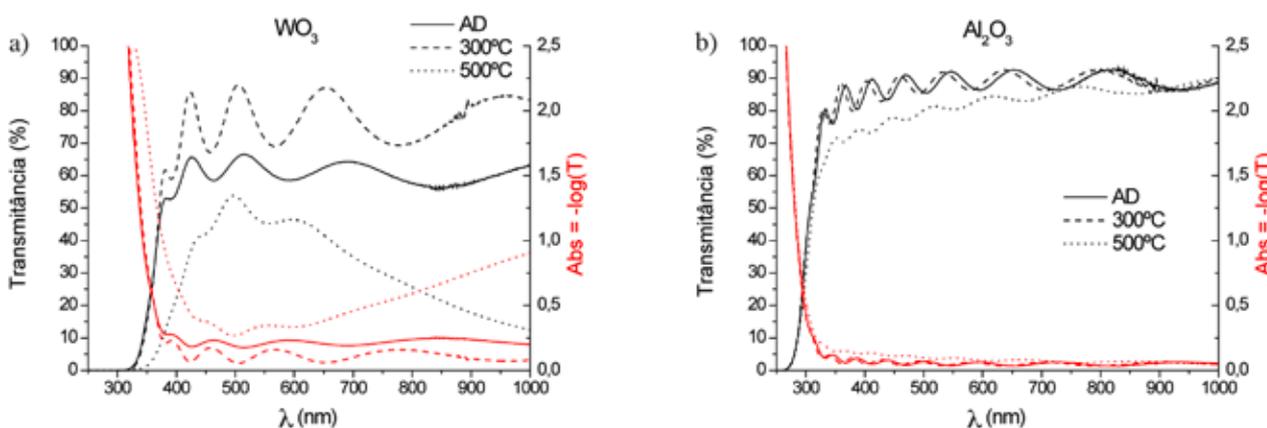


Fig. 3. Evolução dos espectros de transmissão e de absorvância da matriz com a temperatura: a) WO₃ b) Al₂O₃.

refracção, possivelmente provocadas por pequenas variações na densidade do sistema com origem na formação de diferentes estruturas do WO_3 [47]. Acima desta temperatura, especialmente a 500°C , começa a haver absorção de luz (aumento do coeficiente de extinção), provavelmente devido à presença de fases WO_3 subestequiométricas (WO_{3-x}), formadas devido à redução de W^{6+} a W^{5+} e W^{4+} com o tratamento térmico (libertação de oxigénio), e à formação de centros ópticos [48]. Quanto ao Al_2O_3 , verificou-se que os filmes apresentaram também boa transmitância, superior a 85%, encontrando-se dentro dos valores de referência [49]. Para qualquer tempe-

ratura utilizada esta matriz revelou sempre baixa absorção de luz. Houve, contudo, uma ligeira diminuição na transmitância para os 75% após os 500°C , que se deveu possivelmente a alterações da rugosidade superficial do filme. Como as matrizes utilizadas possuíam baixa absorção e os espectros de transmitância possuíam um padrão claro de interferências, qualquer que fosse a temperatura, foi possível determinar-se por análise reversa as constantes ópticas do filme (ver e.g. [7]). Optou-se por utilizar o método do envelope [50], devido à simplicidade de utilização. Estes resultados são a seguir apresentados na Figura 4.

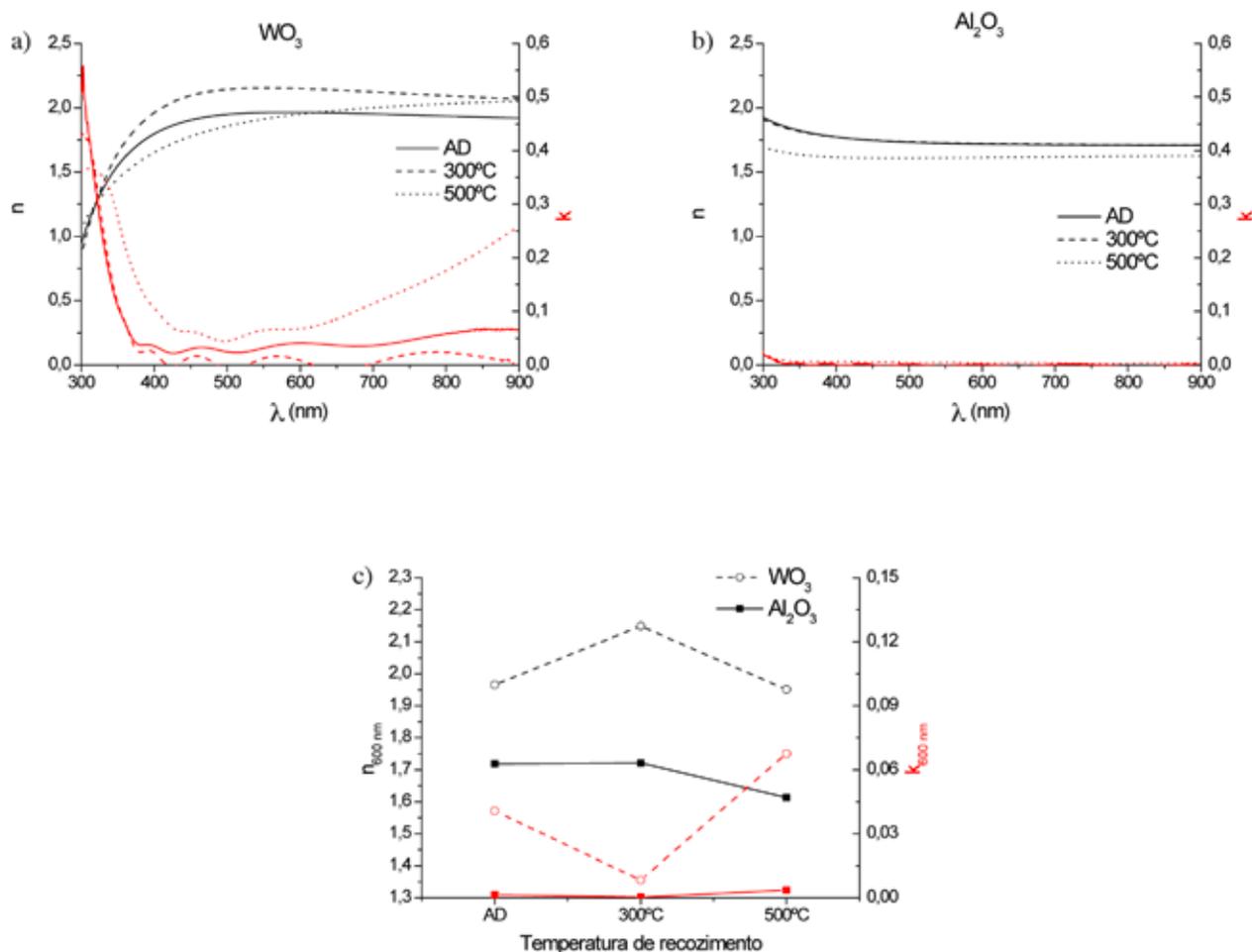


Fig. 4. Constantes ópticas da matriz determinadas a partir das curvas de transmitância: a) WO_3 b) Al_2O_3 c) valores para $\lambda = 600 \text{ nm}$.

Analisando a evolução do índice de refracção (Figura 4 c) da matriz WO_3 verificou-se um aumento significativo da parte real do índice de refracção aos 300°C (de $n \approx 1,98$ para $n \approx 2,15$), e um posterior decréscimo a 500°C (para $n \approx 1,95$),

com consequências significativas no posicionamento dos picos de SPR. Estes picos de absorção podem ser facilmente observados nas curvas de absorvância da Figura 5.

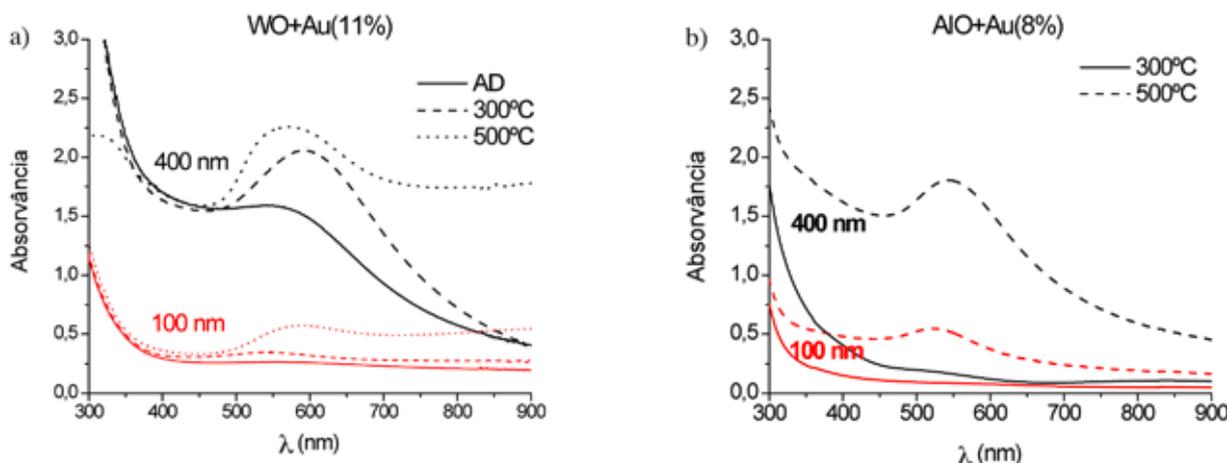


Fig. 5. Evolução das curvas de absorvância com a temperatura para o sistema: a) W-O+Au(11%) b) Al-O+Au(8%).

A presença do pico de extinção SPR é notória em ambos os sistemas, contudo para o sistema WO+Au isto acontece imediatamente após deposição devido à presença de nanopartículas de Au com aproximadamente 2 nm. Nota-se que tanto a 300°C como a 500°C o comprimento de onda correspondente ao máximo do pico de SPR segue a tendência de variação do índice de refração da matriz para comprimentos de onda próximos da ressonância, ou seja, aumenta e diminui significativamente aos 300°C e aos 500°C, respectivamente. Por outro lado, para a temperatura mais elevada (500°C) a contribuição para a extinção provocada pela matriz faz com que grande parte da luz com comprimentos de onda acima dos ~600 nm seja extinta. Como seria esperado, isto acontece de forma mais evidente para o caso da amostra mais espessa. Para o sistema AlO+Au o tamanho de nanopartículas ~3 nm só é alcançado aos 500°C, logo só neste patamar térmico é que é possível observar a presença de absorção por SPR (observável em partículas acima dos ~2 nm).

Para modelizar o comportamento óptico das amostras utilizou-se a teoria de Maxwell-Garnett, tendo sido utilizado como aproximação para a constante dielétrica da matriz os valores calculados por análise reversa para o composto puro, para cada temperatura (Figura 4). Para o caso do Au foi utilizada uma expressão analítica para a função dielétrica determinada por Rakic et al. em [51], obtida por ajuste de dados experimentais ao modelo de Drude-Lorentz. Contudo, de forma a ter em consideração os efeitos intrínsecos do tamanho das nanopartículas, este modelo foi corrigido relativamente à frequência de colisão entre os electrões através da equação (3). As dimensões das nanopartículas que foram utilizadas na simulação foram as determinadas a partir dos picos de difração de raios-X, apresentadas na Tabela 3. Após a determinação da função dielétrica efectiva foi calculado o espectro de transmitância com base na Eq. 10 (tendo em consideração a espessura de cada filme) e finalmente determinaram-se as curvas de absorvância de acordo com a Eq. 15. Os resultados destas simulações encontram-se na Figura 6.

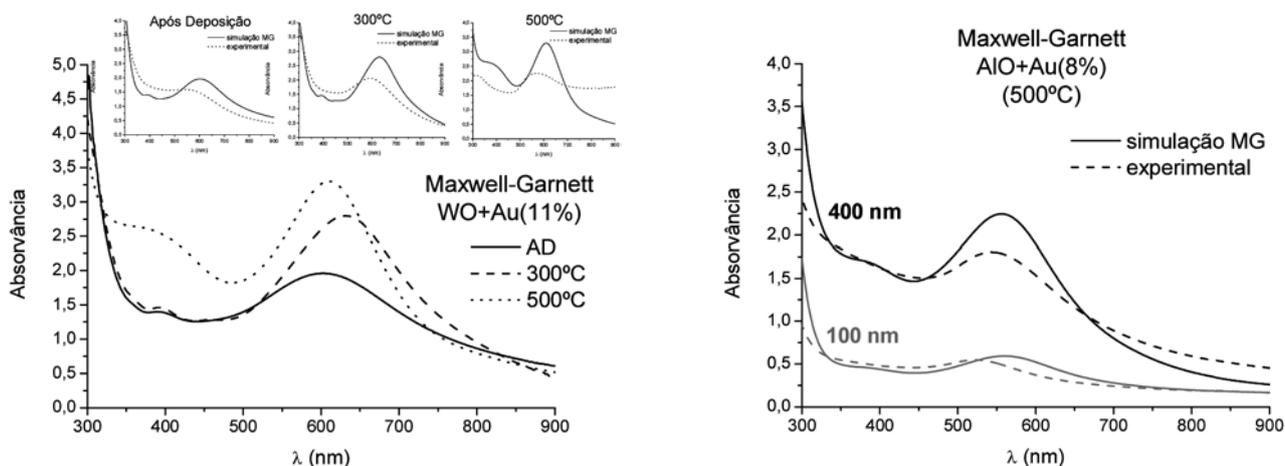


Fig. 6. Resultados das simulações MG para os sistemas: a) W-O+Au(11%) b) Al-O+Au(8%).

As simulações obtidas apresentaram boa concordância em termos de forma e posicionamento dos picos de absorvância, especialmente para o caso da alumina. Contudo, nas simulações foram observadas maiores intensidades do sinal SPR, com picos ligeiramente mais estreitos. Isto pode ser explica-

do atendendo a vários factores: em primeiro lugar as perdas de luz por dispersão difusa que ocorrem na primeira interface ar/filme devido à rugosidade do filme não são contempladas no cálculo da absorvância; em segundo lugar, na prática nem toda a fracção do Au estará sob a forma de nanopartículas

com a dimensão estimada, o que pode originar tanto a perda de intensidade como um alargamento do sinal de SPR. Observa-se claramente que a posição dos picos de SPR é muito mais afectada pela variação do índice de refração da matriz do que pelo tamanho das nanopartículas. Um outro ponto interessante nesta simulação é o facto de a curva a 500°C do sistema WO+Au possuir pouca ou nenhuma extinção para comprimentos de onda acima dos 600 nm, contrariamente ao que se observa no caso experimental. Este facto deve-se a ter sido utilizada na simulação a constante dieléctrica da matriz pura, caso onde a presença da fase WO_{3-x} é menor (segundo os difractogramas), e onde, portanto, a absorção por centros ópticos é inferior ao esperado no caso do filme com Au.

A evolução da cor dos revestimentos, para cada sistema, com a espessura e com a temperatura pode ser consultada na Tabela 4. Como seria esperado, o aparecimento de cor nos revestimentos só aconteceu quando o Au se encontrava sob a forma de nanopartículas de Au com tamanho superior a 2-3 nm. Para o sistema WO+Au(11%) foram obtidas cores imediatamente após a deposição de acordo com a detecção de nanopartículas de Au com tamanhos à volta dos 2 nm. Para o caso do sistema AlO+Au o aparecimento pronunciado de cor só foi conseguido aos 500°C, quando os cristais de Au possuíam dimensão a rondar os 3 nm. É de realçar o efeito da espessura na intensidade da cor. Além disso, para ambos os sistemas foi possível alcançar várias cores diferentes pela variação do teor em Au, permitindo, para a mesma matriz, precipitar tamanhos de nanopartículas diferentes.

Tabela 4. Evolução da cor dos revestimentos (à transmitância) com a temperatura.

Sistema	WO+Au (11%)		AlO+Au (8%)	
	400 nm	100 nm	400 nm	100 nm
AD				
300°C				
500°C				

4.4. Propriedades Mecânicas

A amostra de WO₃ pura apresenta dureza próxima dos 4 GPa, um valor relativamente baixo para a aplicação em vista, mas na gama de valores encontrados na literatura (e.g. [52] e [53]). Com a adição de Au, não existe uma variação significativa de dureza. Relativamente aos tratamentos térmicos, para a maioria das amostras parece haver um ligeiro aumento de dureza (~1GPa) com o recozimento a 300°C mantendo-se a mesma tendência após recozimento a 500°C (~1GPa). De um modo geral todos os revestimentos apresentam dureza próxima dos 4,5 GPa.

Os valores de dureza típicos de revestimentos de alumina depositados com temperaturas de substrato inferiores a 250°C variam entre 8-12 GPa [39]. Todos os revestimentos apresentaram valores de dureza nesta gama, com um ligeiro aumento para os filmes com maior teor em Au. Após o recozimento a 300°C verificou-se um aumento na dureza em cerca de 1,5-3,5 GPa, que se deverá ao menor coeficiente de expansão térmico que estes filmes devem ter relativamente ao substrato. Durante o aquecimento deverá ocorrer um processo de alívio de tensões, sendo introduzido um novo estado de tensões durante o arrefecimento. Neste caso, as tensões criadas serão de

compressão, o que explica os maiores valores de dureza obtidos para as amostras após recozimento a esta temperatura. A 500°C passou a haver alguma dispersão nos resultados de dureza devido à formação de zonas pontuais de delaminação. A presença das ligações frágeis Au-O, claramente detectadas por XPS, poderá originar pontos de libertação de oxigénio à medida que ocorre a rotura destas ligações e a segregação do Au com a temperatura. A libertação gasosa poderá ser responsável pela formação de bolhas e consequente degradação dos filmes. De entre os sistemas estudados os nitretos foram sem dúvida os mais promissores em termos de propriedades mecânicas. O sistema AlN+Au apresentou elevada estabilidade térmica em termos mecânicos e estruturais (até 1000°C) e durezas a rondar os 20 GPa, o que o torna num excelente candidato para as aplicações visadas.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi pretendido desenvolver um novo tipo de revestimentos decorativos, depositados por pulverização catódica reactiva, com base no efeito SPR de nanopartículas de Au dispersas em matrizes dieléctricas: WO₃ e Al₂O₃. Em termos globais, para cada matriz foram variados independen-

temente dois parâmetros: i) a quantidade de Au disposta no alvo, permitindo obter revestimentos com diferentes fracções volúmicas de Au e ii) a temperatura de recozimento, permitindo obter nanopartículas de Au com diferentes tamanhos. No presente estudo foram comparados dois sistemas com diferentes afinidades para o elemento Au, para a mesma fracção de Au incorporada (~0,13).

A matriz W-O tinha uma estrutura quasi-amorfa ou nanocristalina para temperaturas de recozimento até 300°C, tendo cristalizado como WO₃, com estrutura ortorrômbica, para as temperaturas mais elevadas. A presença de fases subtequiométricas em relação ao WO₃ foi constatada a 500°C, principalmente para as amostras com maior teor em Au. A evolução estrutural da matriz reflectiu-se nas suas propriedades dieléctricas, com consequências na variação da forma e posição do pico de absorção SPR. Por outro lado, para o caso da matriz Al-O foram detectadas por XPS ligações Au-O o que indicou, em conjunto com os resultados de EPMA, a possível integração do elemento Au na estrutura amorfa Al-O por substituição de átomos de Al. Além disso a matriz Al-O revelou-se sempre amorfa para qualquer temperatura, o que aparentemente dificultou a segregação do Au. Comparando as várias matrizes pode concluir-se que a presença de ordem estrutural a longo alcance facilita a segregação de Au, possivelmente devido à criação de zonas de migração preferencial para o Au (fronteiras de grão).

A incorporação crescente de diferentes teores em Au na matriz permitiu a formação de nanopartículas com tamanhos cada vez maiores. Os tratamentos térmicos promoveram também o crescimento das nanopartículas de Au na matriz, permitindo variações na forma dos picos de SPR. Contudo, também as propriedades estruturais e dieléctricas da matriz foram afectadas pela temperatura, com consequências na forma e no posicionamento dos picos de SPR. O aumento do índice de refração da matriz promoveu quer um deslocamento na posição dos picos de SPR para os comprimentos de onda mais elevados quer, também, o seu alargamento. Em boa concordância com a teoria, constatou-se que a influência do índice de refração do meio no posicionamento do pico de SPR é muito mais significativa do que a dimensão das nanopartículas, para a gama de tamanhos estudada.

O ajuste dos picos de SPR das nanopartículas de Au, conseguido através da variação dos três parâmetros, matriz, teor em Au e temperatura, permitiu obter revestimentos nanocompósitos de M-O+Au com cores diferentes. Pela utilização de matrizes com boas propriedades mecânicas e com índices de refração variável é possível antever um futuro colorido para esta tecnologia, ainda para mais se for utilizado um processo de co-deposição com controlo independente da matriz e das nanopartículas incorporadas, e.g. pela utilização de uma fonte de agregação gasosa para o caso das nanopartículas metálicas. Esta estratégia em particular, que está agora a ser implementada no CEMUC, irá permitir eliminar o procedimento pós-deposição (tratamentos térmicos).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho está inserido no projecto de investigação DECOMAT (PTDC/CTM/70037/2006), que só foi possível graças ao apoio e financiamento da FEDER, através do programa COMPETE - Programa Operacional Factores de Competitividade - e da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

REFERÊNCIAS

- [1] <http://www.pvd-coatings.co.uk/pvd-coatings-for-decorative-applications.htm>
- [2] Vaz, F. et. al, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 449
- [3] Carvalho, P., et al., *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 023715
- [4] Thelen, A., “*Design of Optical Interference Coatings*”, McGraw-Hill, New York, 1989
- [5] Kreibig, U., Vollmer, M., “*Optical Properties of Metal Clusters*”, Springer, Berlin, 1995
- [6] Khlebtsov, N.G., Dykman, L.A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 111 (2010) 1-35
- [7] Stenzel, O., “*The Physics of Thin Film Optical Spectra – An Introduction*”, Springer, Germany, 2005
- [8] Sarid, D., Challenger, W.A., “*Modern Introduction to Surface Plasmons – Theory, Mathematica Modeling and Applications*”, Cambridge University Press, UK, 2010
- [9] Walters, G., Parkin, I.P., *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 574-590
- [10] Skofronick, J.G., Phillips, W.B., *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4791
- [11] Temple, T.L., “*Optical properties of metal nanoparticles and their influence on silicon solar cells*”, University of Southampton, School of Electronics and Computer Science, Tese Doutoral, 2009
- [12] Bohren, C.F., and Huffman, D.R., “*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*”, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [13] Ung, T., et al., *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3441-3452
- [14] Baida, H. et al., *Nanoletters* 9 (2009) 3463-3469
- [15] Quinten, M., and Rostalski, J., *Part. Part. Syst. Character.* 13 (1996) 89-96
- [16] Gans, R., *Ann. Phys.* 47 (1915) 270
- [17] Link, S., et al., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3073
- [18] Maxwell-Garnett, J.C., *Philos. Trans. R. Soc. London* 203 (1904) 385
- [19] Yano, K., et al., *IEEE Trans.* 41 (1994) 1628

- [20] Tsuji, H., et al., *Ion Implantation Technology-94*, Elsevier, New York, (1995)
- [21] Tsuji, H., et al., *Nucl. Instrum. Methods B 141* (1998) 645
- [22] Fox, M., “*Optical Properties of Solids*”, Oxford University Press Inc., New York, 2001
- [23] Sasai, J., Hirao, K., *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 4548
- [24] Magruder, R.H. et al., *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1730
- [25] G. De, S. Bhattacharyya, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2816-2824
- [26] Figueiredo, N.M., Louro, C., Cavaleiro, A., artigo submetido a *Surf. Coat. Tec.* (2011)
- [27] Chen, B. et al., *Appl. Phys. A* 97 (2009) 489-496
- [28] Palgrave, R.G. et al., *Chem. Mater.* 19 (2007) 4639-4647
- [29] Veith, G.M. et al., *Catal. Today* 122 (2007) 248-253
- [30] Park, K.-W. et al., *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4690-4693
- [31] Park, K.-W. et al., *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2111-2115
- [32] Y. Takeda, O.A. Plaksin, H. Wang, K. Kono, N. Umeda, N. Kishimotoy, *Opt. Rev.* 13 (2006) 231-234
- [33] T. Ishizaka, S. Muto, Y. Kurokawa, *Opt. Commun.* 190 (2001) 385-389
- [34] S. Cho, S. Lee, S.-g. Oh, S.J. Park, W.M. Kim, B.-k C., M. Chung, K.B. Song, T.S. Lee, S.G. Kim, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 97-102
- [35] R. Antoine, M. Pellarin, B. Palpant, M. Broyer, B. Prével, P. Galletto, P.F. Brevet, H.H. Girault, *J. App. Phys.* 84 (1998) 4532-4536
- [36] Figueiredo, N.M., Carvalho, N.J.M, and A. Cavaleiro, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5793-5798
- [37] Woodward, P.M., Sleight, A.W., Vogts, T., *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1994) 1305-1315
- [38] Wetzig, K., Schneider, C.M., “*Metal based thin films for electronics*”, 2003
- [39] J.M. Schneider, W.D. Sproul, R.W.J. Chia, M.-S. Wong, A. Matthews, *Surface and Coatings Technology* 96 (1997) 262-266
- [40] J. Wang, W.M. Lau, Q. Li, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114303
- [41] S.H. Cho, S. Lee, D.Y. Ku, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, K.S. Lee, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 68-73
- [42] A. Sebetci, Z.B. Guvenç, *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* 13 (2005) 683-698
- [43] T.G. Schaaff, M.N. Shafigullin, J.T. Khoury, I. Vezmar, R.L. Whetten, W.G. Cullen, P.N. First, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7885-7891
- [44] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006
- [45] Torrell, M., et al., *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6536-6542
- [46] Wang, L. et al., *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 5063-5067
- [47] Yang, T.-S. et al., *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 2029-2037
- [48] Leftheriotis, G. et al., *Thin Solid Films* 384 (2001) 298-306
- [49] Khanna, A., et. al., *Surf, Coat. Tech.* 201 (2006) 1109-1116
- [50] Swanepoel, R., *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214-1222
- [51] Rakic et al., *Appl. Opt. vol. 37* (1998) 5271
- [52] Parreira, N.M.G. et al., *Thin Solid Films* 510 (2006) 191-196
- [53] Maillé, L. et al., *Thin Solid Films* 479 (2005) 201