

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

# ESTUDO DAS RESSONÂNCIAS DE *PLASMON* EM FILMES SILICATOS COM NANOPARTÍCULAS DE Ag INTERAGENTES<sup>1</sup>

**Thiago Menegotto**

Tese elaborada sob orientação do Dr. Flavio Horowitz e apresentada no Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Microeletrônica.

**Porto Alegre, 2011**

---

<sup>1</sup> Trabalho parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A minha esposa Adele;  
aos meus pais, Ivo e Elizabete;  
e a minha irmã Márcia.

## **Agradecimentos**

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior (CAPES) pelo suporte financeiro via a bolsa de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro nas atividades realizadas no laboratório.

Ao Prof. Flávio Horowitz pela orientação e discussão do trabalho. Ao Dr. Alexandre Michels pelos ensinamentos nos meus primeiros anos no Laboratório de Laser e Óptica.

Ao Prof. Ricardo Rego pelas valiosas discussões e pelo tempo dedicado ao trabalho. Aos colegas Júlio, Paulo, Ronaldo e Marcelo pela amizade e auxílio nas diversas tarefas de preparação dos filmes finos.

Aos demais colegas do Instituto de Física, que de uma forma ou outra, auxiliaram no trabalho, em especial ao grande amigo Fabiano Bernardi.

Aos colegas de apartamento (Douglas, Eduardo, Leandro, Fernando e Fabrício) pelos períodos de convivência após os dias de trabalho.

À minha esposa Adele, pela paciência e compreensão e por acreditar e mim mais do que eu mesmo acredito. Aos pais da Adele, Pedro e Marja, pela enorme ajuda durante todo o meu período de estudos em Porto Alegre.

À minha irmã Márcia e aos meus pais, Ivo e Elizabete, pôr serem a minha família e sempre me apoiarem.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	18
1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM MEIOS DIELETRICOS .....	21
1.1 Propriedades microscópicas versus macroscópicas .....	21
1.2 Métodos de produção de sistemas compósitos .....	23
1.3 Alguns resultados experimentais da literatura.....	24
2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS .....	27
2.1 Propriedades ópticas dos metais .....	27
2.1.1 Modelo de Drude .....	28
2.1.2 Modelo de Lorentz .....	30
2.1.3 Aplicações dos modelos de Drude e Lorentz para as propriedades dielétricas da prata.....	30
2.2 Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas .....	33
2.2.1 Resposta de uma esfera metálica a um campo elétrico .....	34
2.2.2 Teoria de Mie.....	35
2.3 Dispersão e absorção em meios compósitos .....	36
2.3.1 Modelo de Maxwell Garnett.....	36
2.3.2 Modelo de Bruggeman.....	40
2.3.3 Comparação entre as Teorias de Meio Efetivo .....	41
2.3.4 Interação dipolar entre partículas em sistemas bidimensionais .....	42
2.4 Efeitos de tamanho nas propriedades ópticas de nanopartículas. ....	46
2.4.1 Limitação do livre caminho médio dos elétrons em nanopartículas metálicas .....	47
2.4.2 Significado físico do parâmetro $A$ .....	48
2.4.3 Efeito do parâmetro $A$ nas propriedades ópticas do meio compósito.....	49
2.5 Modelo fenomenológico para as propriedades ópticas de meios efetivos .....	51

2.5.1	Descrição da função dielétrica de partículas interagentes com base no modelo de Lorentz .....	52
2.6	Resumo das contribuições para largura e posição do pico de ressonância de <i>plasmon</i> .....	57
2.6.1	Posição do pico de ressonância .....	58
2.6.2	Largura do pico de ressonância .....	58
3	CÁLCULO DA TRANSMISSIVIDADE E REFLETIVIDADE DE MULTICAMADAS .....	60
3.1	Tratamento Matricial .....	60
3.2	Transmissividade e refletividade de filmes sobre substratos .....	62
3.3	Programas e método de simulação e ajuste .....	63
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	65
4.1	Produção de filmes finos compósitos .....	65
4.1.1	Sistema de deposição de filmes por <i>sputtering</i> .....	65
4.1.2	A produção de filmes finos com nanopartículas .....	67
4.2	Caracterização das propriedades ópticas dos filmes .....	69
4.2.1	Espectrofotômetro de duplo feixe .....	69
4.3	Caracterização estrutural das amostras – Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	71
5	FILMES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SiO <sub>2</sub> .....	74
5.1	Os filmes de Ag em SiO <sub>2</sub> .....	74
5.2	Propriedades microscópicas .....	75
5.3	Propriedades ópticas .....	77
5.3.1	Deterioração dos filmes de nanopartículas .....	77
5.3.2	Previsão teórico-experimental para propriedades ópticas de partículas isoladas .....	84
5.3.3	Interação entre partículas – <i>A</i> imaginário .....	87
5.3.4	Interação entre partículas – parâmetro <i>B</i> .....	89
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	98
	REFERÊNCIAS .....	100

APÊNDICES.....	107
A. PROGRAMA DE SIMULAÇÃO NO MATLAB – MODELO DE DRUDE-LORENTZ .....	108
B. O CAMPO ELÉTRICO LOCAL DE LORENTZ NA DERIVAÇÃO DO MODELO DE MAXWELL GARNETT .....	112
C. EFEITO DO DIPOLO INDUZIDO NO CAMPO ELÉTRICO LOCAL EM SISTEMAS BIDIMENSIONAIS. ....	118
D. A RESSONÂNCIA DE <i>PLASMON</i> E O MODELO DE DRUDE.....	121
E. RESSONÂNCIA DE <i>PLASMON</i> PARA A FUNÇÃO DIELÉTRICA DE PARTÍCULAS INTERAGENTES.....	122
F. FUNÇÕES PARA SIMULAÇÃO E AJUSTE DAS PROPRIEDADES DOS FILMES .....	124
G. PROCESSO DE LIMPEZA DE SUBSTRATOS.....	127

## Relação de símbolos e abreviaturas

$A$  - parâmetro fenomenológico para limitação do livre caminho médio.

$A_i$  - parte imaginária do parâmetro fenomenológico  $A$

$A_r$  - parte real do parâmetro fenomenológico  $A$

$a$  - distância média entre as partículas

$B$  - parâmetro adimensional de acoplamento

$C_{abs}$  - o coeficiente de absorção

$C_{esp}$  - o coeficiente de espalhamento

CCD - *charged coupled device*

$\mathbf{D}$  - vetor deslocamento dielétrico

$d_j$  - espessura da camada  $j$

$E$  - energia do fóton

$\mathbf{E}$  - vetor de campo elétrico da onda eletromagnética

$\mathbf{E}_0$  - campo elétrico externo

$\mathbf{E}_{dip}$  - contribuição dos dipolos ao campo elétrico local

$\mathbf{E}_{loc}$  - campo elétrico local

$\mathbf{E}_i$  - campo elétrico no interior da partícula

$E_x, E_y, E_z$  - componentes do campo elétrico

$e$  - carga do elétron

$f$  - fator de preenchimento volumétrico de partículas no meio

$f_c$  - intensidade do oscilador de acoplamento

$f_j$  - intensidade do  $j$ -ésimo oscilador em um modelo de Drude-Lorentz

$k_c, k_{c,\parallel}, k_{c,\perp}$  - termos de acoplamento (dependem da direção do campo elétrico)

$j$  - índice para número inteiro

$\hbar$  - constante de Planck dividida por  $2\pi$

$l_\infty$  - livre caminho médio dos elétrons no metal *bulk*

MET – microscopia eletrônica de transmissão

$\mathbf{M}_j$  - matriz para a  $j$ -ésima camada

$m_e$  - massa do elétron

$m_{eff}$  - massa efetiva dos elétrons

$N$  - partículas metálicas por unidade de volume

$\tilde{N}$  - índice de refração complexo

$n$  - índice de refração

$\mathbf{P}$  - vetor de polarização elétrica

$\mathbf{p}$  - momento de dipolo elétrico

$R$  - raio das nanopartículas

$\mathbf{r}$  - vetor que descreve o deslocamento dos elétrons nos metais

$r$  - coeficiente de reflexão

$t$  - coeficiente de transmissão

VIS – região visível do espectro eletromagnético

$v_F$  - velocidade de Fermi dos elétrons

$\alpha$  - polarizabilidade estática da esfera

$\alpha_\perp$  - polarização efetiva das partículas na direção perpendicular ao plano

$\alpha_\parallel$  - polarização efetiva das partículas na direção paralela ao plano

$\delta_j$  - variação da fase da onda na camada  $j$

$\varepsilon$  - permissividade elétrica

$\varepsilon_0$  - permissividade elétrica do vácuo

$\varepsilon_{Ag}$  - função dielétrica da prata

$\varepsilon^{(b)}$  - contribuição de elétrons ligados para a função dielétrica



$\varepsilon_D$  - permissividade elétrica – modelo de Drude

$\varepsilon_{ef}$  - função dielétrica de meio efetivo

$\varepsilon^{(f)}$  - contribuição de elétrons livres para a função dielétrica

$\varepsilon_h$  - função dielétrica do meio hospedeiro ou que envolve as partículas

$\varepsilon_i$  - função dielétrica das partículas (ou inclusões)

$\varepsilon_L$  - permissividade elétrica – modelo de Lorentz

$\varepsilon_\infty$  - contribuição dos caroço atômico para a função dielétrica

$\Gamma_D$  - frequência de colisões – modelo de Drude

$\Gamma_L$  - frequência de colisões – modelo de Lorentz

$\lambda_{deBroglie}$  - comprimento de onda de de Broglie (para elétron)

$\eta$  - admitância do meio

$\omega$  - frequência

$\omega_0$  - frequência natural de oscilação

$\omega_c$  - frequência de acoplamento

$\omega_L$  - frequência de Lorentz

$\omega_p$  - frequência de plasma

$\omega_{SPR}$  - ressonância de *plasmon* de superfície da partícula.

$\rho$  - densidade de elétrons livres

$\rho_L$  - densidade de elétrons ligados

$\theta$  - ângulo de refração

$\mathfrak{R}$  - refletância

$\mathfrak{T}$  - transmitância

## RELAÇÃO DE FIGURAS

- Figura 2.1: Parte real (eixo esquerdo) e imaginária (eixo direito) da função dielétrica da Ag entre 250 nm e 850 nm. Os quadrados representam dados experimentais obtidos por Johnson e Christy [52]. A linha tracejada foi calculada com o modelo de Drude, considerando os parâmetros da seção 2.1.1 e a linha contínua com o modelo de Drude-Lorentz e o programa “LD.m” do Apêndice A. .... 32
- Figura 2.2: Partícula metálica na aproximação quasi-estática. .... 34
- Figura 2.3: Geometria de um meio compósito na descrição de Maxwell Garnett. .... 37
- Figura 2.4: Coeficientes de extinção calculados com o modelo de Maxwell Garnett para partículas de Ag imersas em: (a) ar, tendo o fator de preenchimento variado; (b) meios com índices de refração entre 1 e 3 e com fração volumétrica de metal é igual a 5 %. .... 40
- Figura 2.5: Comparação da densidade óptica de um compósito com 39% de prata em sílica (asteriscos) com cálculos teóricos. Observe que enquanto o modelo de Maxwell Garnett exagera no pico de ressonância, o modelo de Bruggeman não prevê nenhuma ressonância de *plasmon* (figura retirada da referência [59]). .... 42
- Figura 2.6: Contribuição para o campo elétrico local dos dipolos induzidos nas partículas: (a) se este estiver normal ao plano das partículas e (b) quando este estiver paralelo ao plano das partículas. O esquema inclui apenas metade das linhas de campo para um dos dipolos em cada caso por questões de clareza. .... 44
- Figura 2.7: Curvas teóricas para o coeficiente de absorção de um meio compósito formado por partículas de Ag em um meio com índice de refração 1,5 (tal qual SiO<sub>2</sub>). Demais parâmetros utilizados no cálculo são apresentados no interior da figura. .... 50
- Figura 2.8: (a) Acoplamento entre partículas para polarização perpendicular; e (b) paralela ao plano de partículas. .... 53
- Figura 3.1: Esquemática da propagação de um feixe em um filme com três camadas. .... 60
- Figura 3.2: Esquemática para ilustrar a contribuição do substrato na transmissividade da amostra. .... 63
- Figura 4.1: Seção transversal do sistema de *sputtering* utilizado no Laboratório de Óptica e Laser mostrando duas tulipas com seus respectivos obturadores. À direita, está apresentado um corte de uma tulipa, mostrando o alvo (catodo) onde é aplicada a tensão RF. Acima está o porta amostra giratório, que está aterrado assim como toda a câmara de vácuo. .... 66

- Figura 4.2: Filmes de: (a) Cr e (b) Ag. Ambos depositados por *sputtering* sobre SiO<sub>2</sub> nas mesmas condições, mostrando a diferença entre o crescimento dos filmes. Ambos os filmes foram produzidos no Laboratório de Espectroscopia Laser e Óptica de Filmes da UFRGS..... 68
- Figura 4.3: Representação esquemática de um espectrofotômetro de duplo feixe baseada em esquema do Handbook of Optics [73]. Explicação de funcionamento no texto..... 70
- Figura 4.4: Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão. .... 72
- Figura 4.5: Etapas de preparação de amostra em seção transversal para microscopia eletrônica de transmissão..... 73
- Figura 5.1: Representação das estruturas produzidas para o estudo da interação entre partículas. Em (a) está um filme de partículas de Ag enterrado em SiO<sub>2</sub>; em (b) está um filme com as partículas sobre uma superfície de SiO<sub>2</sub>..... 74
- Figura 5.2: Curva de calibração para a taxa de deposição da prata. As espessuras dos filmes para calibração da taxa de deposição foram medidas com um perfilômetro de contato (Ambios XP-2)..... 75
- Figura 5.3: Micrografias das amostras: (a) nanopartículas na interface da sílica, em vista lateral (a cobertura sobre as partículas é a cola utilizada na preparação da amostra); (b) nanopartículas enterradas em SiO<sub>2</sub> em vista planar. .... 76
- Figura 5.4: Histogramas de distribuição de tamanho das partículas para as amostras: sem cobertura de SiO<sub>2</sub>, paralelo (a) e perpendicular ao substrato (b); com cobertura de SiO<sub>2</sub>, paralelo (c) e perpendicular ao substrato (d). .... 77
- Figura 5.5: Evolução temporal da curva de transmitância da amostra com partículas envoltas por SiO<sub>2</sub>. .... 78
- Figura 5.6: Variação da posição e transmitância do pico com a idade da amostra. Os quadrados indicam a posição do pico enquanto os círculos preenchidos indicam a transmitância do pico. .... 79
- Figura 5.7: Hipóteses para a oxidação das partículas de Ag conservadas fora do vácuo, nas condições ambientais normais do Laboratório. Da esquerda para a direita estão representados os mecanismos 1), 2) e 3) discutidos no texto..... 80
- Figura 5.8: Hipótese 1) - oxidação das partículas de Ag leva a uma redução no raio médio das partículas: (a) partículas de Ag pura; (b) partículas de Ag com capa de óxido..... 80
- Figura 5.9: Simulação para a variação na absorbância para diferentes raios de partículas. Os parâmetros utilizados nessas simulações são:  $A = 0,6$ ;  $f = 0,15$ ;  $f_{AC} = 1$  e  $R$  é dado pela legenda. .... 82

- Figura 5.10: Variação do fator de preenchimento em função da oxidação das partículas considerando a hipótese 1): logo após preparação, a oxidação é desprezível e, meses depois, a espessura do meio efetivo fica reduzida. A distância média entre partículas não se modifica. .... 83
- Figura 5.11: Evolução da curva de transmitância da amostra com partícula na interface do SiO<sub>2</sub>, ou seja, expostas ao ar. .... 84
- Figura 5.12: Posição da ressonância de *plasmon* para partículas de prata de 2 nm de diâmetro (retirado da referência [61]). A linha tracejada indica a posição calculada com a teoria de Mie e os pontos são dados experimentais. .... 85
- Figura 5.13: (a) Transmitância e (b) refletância para as amostras de nanopartículas com ou sem cobertura de SiO<sub>2</sub>. .... 87
- Figura 5.14: Simulações (linhas contínuas) para refletância e transmitância das amostras de partículas de Ag (a) sem cobertura e (b) com cobertura de SiO<sub>2</sub>. No primeiro caso  $A = 0,52 + 0,40i$ , já no segundo  $A = 0,48 + 0,27i$  .... 89
- Figura 5.15: Espectrofotometria de transmitância mostrando o desdobramento da ressonância de *plasmon* em função da orientação da oscilação do campo elétrico no filme de partículas. .... 90
- Figura 5.16: Esquema para melhor visualizar a projeção do campo elétrico da polarização *p* no plano e na normal ao plano da camada de nanopartículas. .... 91
- Figura 5.17: Simulação para as propriedades ópticas do filme com cobertura de SiO<sub>2</sub> (24 meses): em preto considerando o termo  $B$  e, em azul, sobreposto,  $\text{Im}\{A\}$ .  $f$  – fator de preenchimento obtido no melhor ajuste (função da variação do raio das partículas);  $f_{\text{obj}}$  – termo de qualidade do ajuste,  $f_{\text{AC}}$  – intensidade do oscilador modificado, demais parâmetros seguem notação do texto. .... 92
- Figura 5.18: Simulação da componente do campo perpendicular para a ressonância de *plasmon* considerando os dados no interior da figura. .... 93
- Figura 5.19: Simulações da transmitância do filme tomadas em diversos momentos após sua preparação. .... 95

## RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 2.1: Parâmetros utilizados para simular as propriedades dielétricas da prata com as equações ( 8 ) a ( 10 ). $\omega$ e $\Gamma$ estão em unidade de energia (eV) e a constante $\hbar$ foi suprimida. $f$ é adimensional [51]......	32
Tabela 5.1: Parâmetros de simulação para as curvas de transmitância utilizando o modelo de $A$ complexo.....	96
Tabela 5.2: Parâmetros de simulação para as curvas de transmitância (parâmetro $B$ )...	96

## RESUMO

Neste trabalho, estudou-se o comportamento da ressonância de *plasmon* de superfície de camadas de nanopartículas metálicas de prata envoltas por dióxido de silício ou sobre superfícies desse material.

Os filmes produzidos tiveram suas propriedades estruturais caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, enquanto as propriedades ópticas foram investigadas por espectrofotometria. As nanopartículas apresentaram diâmetro médio de 8 nm e a ressonância de *plasmon* desses filmes estava deslocada em relação à previsão teórica do modelo de Maxwell Garnett. Esse deslocamento ocorreu em direções contrárias, dependendo se a direção do campo elétrico está paralela ou perpendicular ao plano de partículas, e foi atribuído à transferência estática de cargas e à interação dipolar entre as nanopartículas no sistema.

A transferência estática de cargas foi considerada com base em dados estabelecidos na literatura para prata envolta por SiO<sub>2</sub>, ao passo que duas abordagens foram utilizadas para simular a posição da ressonância de *plasmon* de tais filmes. Ambas abordagens estão inicialmente baseadas no modelo de Maxwell Garnett, mas considerando a função dielétrica do metal modificada pela interação dipolar entre as nanopartículas.

O primeiro modelo proposto adaptou o termo  $\text{Im}\{A\}$  – originalmente sugerido para descrever o deslocamento da ressonância de *plasmon* devido aos estados adsorvidos na superfície – para ajustar e simular as propriedades dos filmes produzidos. Esse modelo apresentou bons resultados para o campo elétrico paralelo ao plano das partículas, sobretudo para os filmes de nanopartículas de prata enterradas em SiO<sub>2</sub>. Entretanto, a posição do pico de ressonância para o campo elétrico ortogonal ao plano das partículas prevista pelo método com  $\text{Im}\{A\}$ , a incidências oblíquas da luz, não está em concordância com a posição da ressonância medida.

A segunda abordagem conectou o modelo de Maxwell Garnett à teoria dipolar de interação entre as partículas em sistemas bidimensionais, desenvolvida por Persson e Liebsch. Essa abordagem permitiu descrever corretamente a posição da ressonância de *plasmon*, tanto para acoplamento perpendicular, quanto paralelo do campo elétrico no

filme com nanopartículas e possibilitou relacionar as características estruturais da amostra aos parâmetros de simulação.

Os modelos também foram aplicados em uma amostra que apresentou significativa deterioração após sua produção. A comparação entre as simulações e os resultados experimentais foi bastante satisfatória, dentro das aproximações impostas pelo modelo utilizado, como distribuição uniforme de partículas idênticas. Isso indica que essas abordagens representam uma ferramenta muito útil para determinar o comportamento de dispositivos baseados em filmes finos com nanopartículas metálicas.

## ABSTRACT

In this work, the behavior of surface plasmon resonance from layers of silver nanoparticles embedded in silicon dioxide or on surfaces of silicon dioxide was studied.

Structural properties of the produced films were characterized by transmission electron microscopy, while the optical properties were studied with a spectrophotometer. Results showed average nanoparticle diameter of 8 nm and that the plasmon resonance was shifted with respect to the predicted theoretical value. This plasmon resonance shifted in opposite direction, depending if the direction of the wave electric field is parallel or perpendicular to the film. This shift was attributed to the static charge transfer and to the dipolar interaction between the nanoparticles in the sample.

The static charge transfer was considered by taking into account data from literature for Ag in SiO<sub>2</sub>, while two approaches were used to simulate plasmon resonance position. Both approaches were initially based in the Maxwell Garnett Model, but considering a modified dielectric function for the metal due to the dipolar interaction between the nanoparticles.

The first model suggested to use the term  $\text{Im}\{A\}$ , which was originally developed to describe shifts in plasmon resonance due to adsorbate surface states, in order to fit or simulate the properties of the films. This model showed good results especially for films with silver nanoparticles buried into silicon dioxide, when the electric field was parallel to its plane. But, the position of the peak when the field is perpendicular to the film plane, at oblique incident angles, was not in accordance with the measured peak position.

A second approach was developed aiming to connect Maxwell Garnett model to the theory of dipolar interaction between particles in bidimensional samples, developed by Persson and Liebsch. This approach allowed describing correctly the position of surface plasmon resonance for both, parallel or perpendicular coupling of electrical field in the film. It also allowed relating structural properties of the sample to the parameters of simulation.

The presented model was also applied for a sample which presented significative deterioration. Comparison between simulated and experimental results is satisfactory within the limitation of the applied model (uniform distribution of identical particles).



This indicates that this approach can represent a tool for predicting the behavior of devices based in thin films of metallic nanoparticles.

## INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados têm atraído muita atenção da comunidade científica devido à possibilidade de apresentarem características distintas de sua forma tradicional tanto nas escalas atômicas quanto nas macroscópicas [1-3]. Na área da óptica, há especial interesse em meios compósitos cujas propriedades possam ser controladas de forma a produzir materiais com características diferentes dos que já existem na natureza.

A produção desse tipo de material, além de constituir um belo exercício de física, pode proporcionar muitos avanços em diversos campos da tecnologia. São inúmeras as aplicações de materiais cujas propriedades ópticas podem ser sintonizadas, dependendo de sua estrutura microscópica.

A coloração de vitrais produzidos na idade média e de soluções coloidais de partículas metálicas é atribuída à interação da onda eletromagnética com os elétrons das partículas. Tal interação também é responsável pelo surgimento de propriedades que tem estimulado o interesse dos pesquisadores em viabilizar diversas aplicações desses materiais compósitos, abrangendo desde sensoriamento até a produção de filtros ópticos [2].

Um dos principais desafios do futuro está relacionado às mudanças climáticas e, nesse sentido, a energia solar constitui uma importante fonte de energia limpa. No entanto, é necessário reduzir os custos de produção das células fotovoltaicas utilizadas na geração de eletricidade a partir dessa fonte. Para atingir esse objetivo, nanopartículas metálicas podem ser úteis para melhorar a eficiência de células solares de filmes finos semicondutores<sup>2</sup>, devido ao aumento no acoplamento de radiação nesses sistemas [4]. Alguns trabalhos também foram publicados sobre aumento na eficiência de fotovoltaicos orgânicos [5,6].

No que se refere ao campo de sensoriamento, a sensibilidade da posição do pico de ressonância das partículas metálicas em função do índice de refração do meio que as envolve possibilita que sejam construídos sensores. Há interessantes trabalhos sobre

---

<sup>2</sup> As células fotovoltaicas convencionais são construídas com pastilhas de silício policristalino, enquanto as baseadas em filmes finos podem ser produzidas sobre substratos mais baratos, como vidro.

sensores plasmônicos de índice de refração aplicados à área biológica [7]. Outro estudo também sugere a utilização desses sensores em química [8].

No caso de soluções com partículas coloidais, sabe-se que há uma grande mudança em sua coloração caso, por algum motivo, as partículas dispersas se aglomerem. Dessa forma, foram produzidas soluções com partículas metálicas funcionalizadas, de forma a se agregarem na presença de determinadas sequências de DNA [9]. A técnica deu origem a um método extremamente sensível para esse tipo de análise.

Outra importante aplicação da ressonância de *plasmon* nas partículas está relacionada ao efeito Raman, o qual descreve o processo de espalhamento inelástico entre um fóton e uma molécula, devido aos seus modos de oscilação vibracional e rotacional [3]. Essa técnica, por apresentar respostas características para cada tipo de molécula, constitui um importante método analítico para detecção de moléculas nos mais diversos campos, desde a área forense até a detecção de poluentes. No entanto, uma das dificuldades da técnica provém do efeito Raman apresentar sinal muito menor do que a fluorescência. Por outro lado, sabe-se que o sinal Raman é proporcional à intensidade do feixe de radiação incidente. Nesse sentido, o aumento do campo local nas proximidades de estruturas metálicas constitui uma excelente forma de aumentar o sinal Raman de uma molécula. Alguns trabalhos descrevem aumento de  $10^{14}$  vezes do sinal de moléculas posicionadas nas proximidades de partículas metálicas [3,10].

O aumento do campo local próximo às partículas metálicas também pode apresentar grandes consequências para as propriedades ópticas não lineares desses materiais [11]. Em particular, este efeito é marcante para a interação óptica não linear de terceira ordem, a qual pode se manifestar como um índice de refração variável em função da intensidade da radiação incidente (Efeito Kerr Óptico), que depende do campo elétrico elevado à quarta potência. Dessa forma, a concentração do campo elétrico próximo às partículas metálicas pode levar a um aumento na não-linearidade óptica de tais sistemas, tornando-os candidatos à utilização em chaveamento completamente óptico (dispositivos opto-ópticos). Boyd e Sipe apresentaram uma descrição teórica bem fundamentada das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de meios compósitos [12].

Em suma, essa ampla gama de possibilidades para aplicações é o que têm impulsionado o desenvolvimento de sistemas compósitos e o estudo de suas propriedades.

Neste sentido, nanopartículas de prata em dióxido de silício têm apresentado papel importante. O primeiro motivo é o fato da transição interbanda da prata estar fora da região visível do espectro, o que a deixa em vantagem em relação ao ouro e ao cobre. O segundo refere-se ao fato do dióxido de silício ser muito comum em dispositivos, como é o caso das células fotovoltaicas.

Nesse sentido, o presente trabalho visa aperfeiçoar o entendimento das propriedades ópticas de filmes com nanopartículas de prata em dióxido de silício, sobretudo no que se refere ao modelamento das características experimentais. Para tal, esse tipo de sistema foi produzido, suas propriedades caracterizadas e, finalmente, a ressonância de *plasmon* de superfície em tal estrutura é modelada de forma a considerar a interação dipolar entre as nanopartículas do sistema

Este texto está estruturado considerando os seguintes tópicos: no Capítulo 1, faz-se uma apresentação geral das propriedades ópticas de partículas em meios dielétricos e relatam-se os estudos relacionados ao presente trabalho; o Capítulo 2 é dedicado à descrição detalhada dos modelos teóricos para função dielétrica dos materiais; no Capítulo 3, descreve-se sucintamente o Tratamento Matricial aplicado ao cálculo da transmissividade e refletividade de multicamadas; em seguida, no Capítulo 4 apresentam-se as técnicas experimentais utilizadas na preparação e análise das amostras; no Capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados desta tese; e finalmente, as conclusões e perspectivas deste trabalho estão no Capítulo 6.

# 1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM MEIOS DIELÉTRICOS

O objetivo deste capítulo é apresentar resumidamente alguns trabalhos da literatura sobre partículas metálicas em meios dielétricos.

## 1.1 Propriedades microscópicas versus macroscópicas

A possibilidade de testar algumas características físicas microscópicas de sistemas nanoestruturados é uma atividade relativamente recente no ramo científico, tendo se desenvolvido exponencialmente nos últimos 40 anos devido ao interesse em aplicações (nano)tecnológicas. Entretanto, quando se trata das propriedades macroscópicas induzidas por essas características microscópicas, como é o caso da percepção de cor, esses sistemas são conhecidos há muito tempo, mas não completamente entendidos.

Um exemplo interessante – e talvez uma das primeiras aplicações da nanotecnologia de que se tem notícia – é a utilização de nanopartículas metálicas em vidros para modificar sua coloração. O Cálice de Licurgo<sup>3</sup> [1,13], produzido pelos romanos no século IV d.C., é um dos artefatos mais citados por suas propriedades de mudar de coloração dependendo de como é visto - vermelho sob luz transmitida e verde sob luz refletida. A análise de parte do material desse cálice revelou a existência de cristais metálicos com tamanho médio de 70 nm formados por prata (Ag) e ouro (Au) [1]. Acredita-se que os romanos tenham produzido essa peça por acaso.

Caseri [14] cita que as primeiras fórmulas empíricas para produzir vidros coloridos, por meio de adição de determinados metais em sua preparação, datam de meados do século XVI, por Cassius. Nesse mesmo relato, faz-se referência aos primeiros trabalhos, por volta de 1570, envolvendo partículas de ouro em solução aquosa. Portanto, há muito tempo existe interesse na adição de metais a meios dielétricos, principalmente devido às suas características ópticas macroscópicas exóticas, as quais permitiram que esse tipo de sistema fosse utilizado, por exemplo, na produção de vitrais coloridos.

Outro exemplo de trabalho pioneiro na síntese e coloração de ouro coloidal é aquele realizado por Michael Faraday, no século XIX [14,15]. Faraday acreditava que a coloração avermelhada da solução coloidal era causada pela interação de partículas

---

<sup>3</sup> Este artefato está atualmente no Museu Britânico, em Londres.

extremamente pequenas de ouro com a luz de uma maneira diferente da que ocorre com o ouro *bulk*. Como ele não conseguiu demonstrar essa característica passou a duvidar do conhecimento que se tinha até então sobre a luz.

Em 1904, Kirchner e Zsigmondy perceberam que um nanocompósito de ouro coloidal em gel mudava de cor ao ser diluído em água [14]. Isso os levou a concluir que havia uma dependência da cor do composto com a distância entre as partículas.

No que se refere aos aspectos teóricos de sistemas nanocompósitos, a primeira análise detalhada das propriedades ópticas foi feita por Maxwell Garnett, no início do século passado [16,17]. Em seus trabalhos, as mudanças de cor das soluções foram atribuídas à alteração da fração volumétrica de metal ou à troca do meio no qual as partículas estão imersas. O modelo para a função dielétrica do meio efetivo desenvolvido nesses trabalhos constitui a principal modo de descrição das propriedades ópticas de meios compósitos, sendo utilizada na grande maioria dos artigos que tratam desse tipo de sistema.

O modelo de Maxwell Garnett é uma primeira ligação entre o mundo macroscópico e o microscópico no que se refere às propriedades ópticas. No entanto, espera-se que a função dielétrica das partículas também seja afetada quando seus tamanhos são reduzidos à escala nanométrica. A descrição desse efeito no modelo de Maxwell Garnett foi introduzida por Kreibig e Frangstein em 1969 [2,18], sendo posteriormente desenvolvida por outros autores [19,20]. Esses modelos serão tratados em detalhe no próximo capítulo

O modelo de meio efetivo de Maxwell Garnett também não é adequado quando se está tratando de sistemas bidimensionais de partículas com interação, como é o caso dos filmes finos. Nesse caso, a descrição teórica pode se tornar extremamente complexa, sobretudo quando as partículas encontram-se na interface [21,22]. Para sistemas envoltos por meios simétricos, Persson e Liebsch [23] introduziram uma discussão bem fundamentada do problema, que será abordada no próximo capítulo.

A falha do modelo de Maxwell Garnett em descrever sistemas bidimensionais surge da simplicidade com que o campo local (propriedade microscópica) foi tratado [24]. Isso não representa um problema, mas apenas uma limitação do modelo. Nesse trabalho, em particular na seção 2.5, faz-se uma proposta para preencher as lacunas entre a teoria de Persson e Liebsch [23] para interação entre partículas e o modelo de Maxwell Garnett.

## 1.2 Métodos de produção de sistemas compósitos

Podem-se dividir os métodos de síntese de partículas em dois grandes grupos. O primeiro grupo envolve a utilização de métodos químicos, normalmente para produção de soluções coloidais de partículas, as quais podem ser transferidas para filmes finos por *spin coating* ou *dip coating*. O segundo grupo envolve os métodos físicos de deposição em vácuo, tais como *sputtering* e evaporação térmica, além dos métodos de implantação iônica.

Geralmente, a matéria em forma de nanopartícula não está em um estado termodinâmico estável. Por isso, para evitar sua aglomeração, sobretudo na sua produção em líquidos por métodos químicos, elas devem ser estabilizadas.

A estabilização das partículas pode ser obtida pela adição de íons em sua superfície, de forma que a repulsão eletrostática evite a aglomeração; ou pela adsorção de polímeros, de forma que as partículas sejam separadas para estabelecer a concentração de equilíbrio dessas moléculas [15]. Dessa maneira, durante a formação das partículas, o seu tamanho médio pode ser controlado pela concentração do estabilizador adicionado.

O processo de produção de soluções coloidais de partículas está muito bem estabelecido na área da química. Atualmente, podem-se produzir partículas com diferentes formatos (esferas, prismas e cilindros) [1]. Para algumas aplicações, as partículas podem ser funcionalizadas para tirar melhor proveito das propriedades ópticas [9].

No caso de produção de materiais nanocompósitos por métodos físicos, pode-se utilizar o processo de co-deposição ou deposição alternada, ou seja, deposição direta do material sobre uma superfície [25]. O primeiro processo consiste em depositar simultaneamente dois materiais sobre um mesmo substrato, que normalmente é levado a tratamento térmico para promover a aglomeração em partículas do material disperso.

Já o segundo, utiliza favoravelmente algumas propriedades de crescimento de filmes finos para produzir diretamente as partículas sobre uma superfície. Basicamente, quando a interação entre os átomos do material que se está depositando é maior do que a interação com os átomos do substrato, obtém-se o regime de crescimento de ilhas sobre esse substrato [26]. Esse modo de crescimento dos filmes, conhecido como Volmer-Weber, é muito dependente da temperatura do substrato e da energia com que os átomos

chegam à superfície. Além disso, para a produção de partículas, é necessário interromper a deposição antes do limiar de percolação do filme.

Quando a técnica de implantação iônica é utilizada na produção de partículas, o meio hospedeiro deve ser dopado com os átomos de metais. Posteriormente, com o uso de tratamento térmico, promove-se a aglomeração dos átomos em partículas [27].

Além disso, é importante mencionar que nos últimos anos tem havido grande evolução nas técnicas de fabricação dessas estruturas nanométricas, sobretudo com a utilização de litografia de elétrons ou do feixe de íons focalizado [3,28,29]. Contudo, essas técnicas limitam a aplicação de meios compósitos, uma vez que não permitem que se produzam essas estruturas em superfícies grandes. Dessa forma, há apelo para a utilização das técnicas convencionais de produção de filmes finos na produção de partículas, sobretudo onde a aplicação requer baixos custos e compatibilidade com os métodos atuais de produção, como é o caso da otimização da eficiência de células solares.

### **1.3 Alguns resultados experimentais da literatura**

Desde que a teoria de Maxwell Garnett foi desenvolvida, muitos trabalhos experimentais foram feitos sobre propriedades ópticas de materiais nanoestruturados preparados pelas mais diversas maneiras.

Um dos primeiros autores a abordar a formação de ilhas de ouro em substratos (por evaporação térmica) e comparar seus resultados com as previsões de Maxwell Garnett foi Doremus, em 1966 [30]. Nesse trabalho, ele discute a influência da constante dielétrica do meio no modelo de Maxwell Garnett, já que uma das faces de suas partículas de Au está em contato com o substrato de vidro, enquanto que a outra parte está exposta ao ar. O autor obteve boa concordância ao comparar seus resultados experimentais com as previsões teóricas.

Produzindo camadas dessa mesma maneira, em 1977, Granqvist e Hunderi [31] consideraram a interação entre as partículas (utilizando fatores de depolarização efetivos), bem como o efeito de limitação no livre caminho médio e a formação de uma capa de óxido nas nanopartículas. Esses autores concluíram que o último efeito era irrelevante no espectro de transmitância, para o caso de nanopartículas de Au. Mais recentemente, em 2002, Gupta *et al.* [32] fizeram uma análise completa da dependência das propriedades ópticas lineares de camadas de partículas de Ag e Au, que foram



produzidas por evaporação térmica, com taxa de deposição, temperatura do substrato e espessura do filme. Outros autores ainda estudaram a dependência da ressonância de *plasmon* de superfície com o índice de refração do substrato e com a espessura efetiva de metal depositado [33].

Em 1973, Cohen e colaboradores [34] produziram partículas metálicas de Ag e Au em SiO<sub>2</sub> codepositados por *sputtering*, nas proporções volumétricas de 10% a 90%. Eles obtiveram um limiar de percolação, determinado através de medida de resistividade, para aproximadamente 60% de metal no filme. Os mesmos autores modificaram a teoria de Maxwell Garnett para tratar de partículas elipsoidais, de forma que pudessem obter boa concordância entre os resultados experimentais para absorvância e o previsto pela teoria.

Mandal e colaboradores [35,36] descreveram o efeito da distribuição de forma das partículas na ressonância de *plasmon* de superfície de filmes de Ag em SiO<sub>2</sub> por *sputtering* em alta pressão de argônio (Ar). Também observaram o desaparecimento da ressonância para partículas muito pequenas, formadas no caso em que o substrato foi mantido à temperatura de nitrogênio líquido durante a deposição. Cai *et al.* [37] produziram nanopartículas de Ag em SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel e estudaram a influência da variação do parâmetro de rede do metal na função dielétrica deste. Eles verificaram um deslocamento da ressonância para o vermelho devido à dilatação da rede. Também pelo método sol-gel, Martínez e colaboradores [38] fabricaram filmes do mesmo tipo e discutiram o efeito do tratamento térmico sobre a distribuição de tamanho das partículas.

O efeito da mudança no índice de refração do meio dielétrico que circunda as partículas também foi tema de alguns trabalhos. Xu e colaboradores [39] mostraram a possibilidade de deslocar-se para o infravermelho próximo a ressonância de plasmon de superfície de nanopartículas de Ag com o emprego de ZrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. Dakka *et al.* [40] estudaram o compósito de Ag em TiO<sub>2</sub> produzido por *cosputtering*. Esses autores verificaram problemas relacionados à estequiometria do óxido, o que provocou diminuição da transparência do meio e redução do índice de refração, levando a um deslocamento da ressonância de plasmon para menores comprimentos de onda.

Clusters de prata em silício amorfo, que se comporta como um dielétrico no infravermelho, foram estudados por Mertens *et al.* [41]. Eles obtiveram um pico de ressonância largo, provavelmente por causa da distribuição de tamanho, e centrado em

torno de 1400 nm. Os resultados obtidos para esse tipo de sistema por Stenzel et al. [42] mostraram ressonância de plasmon em torno de 800 nm atribuídos ao menor tamanho das partículas obtidas neste trabalho.

É importante mencionar ainda que existem alguns autores que produziram nanopartículas de prata em dielétricos menos convencionais. Por exemplo, Yang e colaboradores [43] depositaram filmes de BaTiO<sub>3</sub> contendo clusters de Ag usando ablação a laser. Posteriormente, os autores fizeram medidas da resposta não linear do sistema através da técnica de Z-scan.

Neste trabalho será dada ênfase ao entendimento das propriedades ópticas lineares de sistemas nanocompósitos formados por camadas de partículas de prata envoltas por SiO<sub>2</sub> ou sobre a superfície desse material, as quais são produzidas por deposição alternada pela técnica de *sputtering*. As propriedades desses sistemas serão modeladas numericamente utilizando duas possibilidades para adaptação do modelo de Maxwell Garnett, as quais consideram a interação entre partículas, sendo que uma dessas possibilidades foi recentemente publicada [44].

Essas abordagens para modelamento das propriedades ópticas podem tornar-se ferramentas extremamente úteis para prever o comportamento de dispositivos que utilizam camadas de partículas metálicas.

## 2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS

Neste capítulo, faz-se uma revisão teórica das propriedades ópticas dos materiais. O entendimento dessas propriedades é essencial para as simulações computacionais realizadas neste trabalho.

Inicia-se pela revisão dos modelos teóricos utilizados na descrição da função dielétrica de metais. Em seguida, aborda-se a interação do campo elétrico da luz com uma partícula metálica baseada nos aspectos fundamentais da teoria de espalhamento de Mie.

O capítulo também se preocupa em elucidar as propriedades efetivas dos meios compósitos, dando-se ênfase à teoria de Maxwell Garnett e aos aspectos básicos da interação dipolar entre partículas em filmes finos com alta densidade de partículas. Além disso, descrevem-se as propriedades ópticas de partículas metálicas sujeitas à limitação no livre caminho médio dos elétrons.

A parte final do capítulo é dedicada à apresentação dos modelos fenomenológicos utilizados para simular as propriedades ópticas dos camadas de partículas produzidos para este trabalho.

### 2.1 Propriedades ópticas dos metais

Embora o objeto de estudo desse trabalho sejam meios compósitos de nanopartículas metálicas, é muito importante compreender as propriedades ópticas dos metais *bulk*, uma vez que essas formam a base para o entendimento das principais características dessas nanopartículas.

Os metais são caracterizados por possuírem elétrons livres em sua banda de condução. Essa propriedade influencia fortemente a resposta desses materiais ao serem expostos a um campo eletromagnético, conferindo-lhes, por exemplo, alta condutividade elétrica [45].

O modelo de Drude procura descrever a resposta desses elétrons livres na presença de um campo elétrico que varia no tempo, como ocorre com a luz [3,13]. Nesse

caso, os elétrons oscilam completamente fora de fase em relação ao campo elétrico incidente, tornando negativa a constante dielétrica desses materiais. Essa característica é notada na alta refletividade que os metais apresentam.

A utilização de modelos analíticos para a dispersão dos metais constitui uma importante ferramenta para calcular numericamente as propriedades ópticas de meios compósitos [3,46]. Tendo em vista isso, a presente seção é dedicada à descrição da teoria da interação da onda eletromagnética com os metais, com o objetivo de determinar as modificações advindas da redução de seus volumes à escala nanométrica. Será dada ênfase a descrição das propriedades dielétricas da prata.

### 2.1.1 Modelo de Drude

Considere um elétron quase livre – como aqueles de um típico metal – sujeito a um campo elétrico  $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ ,<sup>4</sup> cuja frequência de oscilação é dada por  $\omega$ . Esse elétron estará sujeito a uma força decorrente desse campo elétrico. A equação de movimento do para a posição  $\mathbf{r}$  do elétron fica dada por [2,3,47]:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma_D \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (1)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron;  $\Gamma_D$  é o termo de amortecimento das oscilações (frequência de colisões) que está relacionado ao livre caminho médio,  $l_\infty$ , e a velocidade de Fermi dos elétrons,  $v_F$ , com

$$\Gamma_D = 2\pi \frac{v_F}{l_\infty}. \quad (2)$$

Esse termo é inversamente proporcional ao tempo médio entre colisões dos elétrons.

Uma possível solução para a equação (1), que descreve a oscilação de um elétron, é dada por  $\mathbf{r}(t)=\mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$ . Essa oscilação representa uma informação de como o elétron se desloca em relação ao caroço positivo do átomo devido ao campo elétrico  $\mathbf{E}(t)$  da luz incidente:

---

<sup>4</sup> A notação vetorial será representada pela fonte em negrito.

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\omega\Gamma_D)} \mathbf{E}(t). \quad (3)$$

Note que  $\mathbf{r}(t)$  está associado a um momento de dipolo,  $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ . Esse efeito pode ser considerado microscópico uma vez que é a resposta de apenas um átomo do metal ao campo elétrico oscilante. A resposta macroscópica é a polarização e é encontrada considerando a resposta coletiva dos átomos<sup>5</sup>:

$$\mathbf{P} = \rho \mathbf{p} = -\frac{\rho e^2}{m_e(\omega^2 + i\omega\Gamma_D)} \mathbf{E}, \quad (4)$$

onde  $\rho$  é a densidade de elétrons livres por unidade de volume.

Utilizando a conhecida relação do eletromagnetismo,  $\varepsilon_D \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega)$ , é possível determinar a função dielétrica do metal,

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_D)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2} + i \frac{\Gamma_D \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma_D^2)}, \quad (5)$$

onde  $\omega_p = \sqrt{\rho e^2 / (\varepsilon_0 m_e)}$  é a frequência de plasma, ou frequência de oscilação coletiva dos elétrons. A parte imaginária de  $\varepsilon_D(\omega)$  está relacionada à dissipação de energia.

No modelo de Drude, fótons de baixa energia são absorvidos pelas transições dentro da banda de condução do metal – conhecidas como transições intrabanda. Para energias menores que o correspondente à frequência de *plasmon*, o metal é bom refletor, enquanto para frequências acima da ressonância de *plasmon*, comporta-se como um dielétrico [48].

Para a prata, a frequência de plasma e a frequência entre colisões são  $\omega_p = 1,385 \cdot 10^{16} \text{ rad/s}$  e  $\Gamma_D = 1,65 \cdot 10^{14} \text{ rad/s}$ , respectivamente [2,49]. A aplicabilidade do modelo de Drude para a descrição da função dielétrica experimental da prata será discutida na seção 2.1.3.

---

<sup>5</sup> Embora o problema tenha sido pictoricamente ilustrado para um elétron por átomo, não foi imposta nenhuma restrição para utilizar um número maior de elétrons livres por átomo.

### 2.1.2 Modelo de Lorentz

O modelo de Lorentz procura estender o modelo de Drude, inserindo um termo de frequência de oscilação natural dos elétrons na equação ( 1 ). Essa frequência de oscilação natural equivale ao processo de transição interbanda, comum na região do visível para metais como ouro e cobre e ligeiramente deslocada para o ultravioleta no caso da prata [48]. A equação resultante é dada por:

$$m_{ef} \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_{ef} \Gamma_L \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + m_{ef} \omega_0^2 \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (6)$$

com o termo de oscilação natural do sistema na frequência  $\omega_0$ . Observa-se que a energia média necessária para promover uma transição interbanda é dada por  $E = \hbar \omega_0$ .

Na equação ( 6 ),  $m_{ef}$  representa a massa efetiva dos elétrons promovidos à banda de condução e é normalmente diferente daquela dos elétrons livres, representado por  $m_e$  na equação ( 1 ) [13,45]. O coeficiente de amortecimento ou frequência de colisões,  $\Gamma_L$ , também apresenta valores diferentes daqueles do modelo de Drude.

A derivação da função dielétrica para o modelo de Lorentz segue os mesmos passos do modelo de Drude, apresentados acima. Dessa maneira, verifica-se que a função dielétrica de Lorentz – que no presente caso é a contribuição interbanda para a função dielétrica no metal – é dada por

$$\varepsilon_L(\omega) = 1 - \frac{\omega_L^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\Gamma_D \omega}, \quad (7)$$

onde  $\omega_L = \sqrt{\rho_L e^2 / m_{ef} \varepsilon_0}$ , com  $\rho_L$  representando a densidade de elétrons ligados, é o análogo no modelo de Lorentz à ressonância de *plasmon* do modelo de Drude.

Tanto o modelo de Lorentz quanto o de Drude podem ser melhorados adicionando um termo constante em frequência,  $\varepsilon_\infty$ , que diz respeito à contribuição do caroço atômico positivo para a função dielétrica do metal [13].

### 2.1.3 Aplicações dos modelos de Drude e Lorentz para as propriedades dielétricas da prata

Uma vez apresentados os modelos para descrição das propriedades ópticas, é necessário discutir sua aplicabilidade para os materiais que se deseja estudar.

Na prática, metais como o Au e a Ag apresentam características tanto do modelo de Drude quanto do modelo de Lorentz [47,48]. As transições intrabanda podem ser descritas pelo primeiro modelo e correspondem à mudança de estado de um elétron dentro da mesma banda, saindo de um estado abaixo do nível de Fermi para outro acima. Já o segundo modelo descreve as transições interbanda, cuja energia mínima para a excitação do elétron pelo fóton é dada por  $\hbar\omega_0$ , em consonância com a equação (7).

No caso da prata, a energia de transição da banda “4d” para a “5sp” é da ordem de 4 eV e domina as propriedades dielétricas do material acima dessa energia na região do ultravioleta, como pode ser verificado na Figura 2.1. O efeito interbanda também influencia a frequência de plasma,  $\omega_p = \sqrt{\rho e^2 / (\epsilon_0 m_e)}$ , devido à contribuição positiva para  $\text{Re}\{\epsilon_{Ag}\}$ . Se a frequência de plasma for calculada com os parâmetros de estado sólido para a prata metálica, será  $\hbar\omega_p = 9,2\text{eV}$ , enquanto os resultados experimentais<sup>6</sup> indicam uma energia da ordem de 3,9 eV (Figura 2.1). Mesmo assim, para baixas energias na região do infravermelho, é possível utilizar o modelo de Drude para descrever suas propriedades ópticas [48]. Portanto, nessas condições pode-se separar a função dielétrica em duas componentes [50]:

$$\epsilon_{Ag}(\omega) = \epsilon^{(f)}(\omega) + \epsilon^{(b)}(\omega), \quad (8)$$

onde o primeiro termo se refere à contribuição dos elétrons livres e o segundo à contribuição dos elétrons ligados.

Nas simulações realizadas neste trabalho, a função dielétrica da prata é descrita por uma coleção de osciladores, na forma de um modelo híbrido Drude-Lorentz [51], ou seja, um modelo que considera tanto as contribuições de elétrons livres, quanto ligados. Os termos  $\epsilon^{(f)}$  e  $\epsilon^{(b)}$  são dados por:

$$\epsilon^{(f)}(\omega) = 1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_0 \omega} \quad \text{e} \quad (9)$$

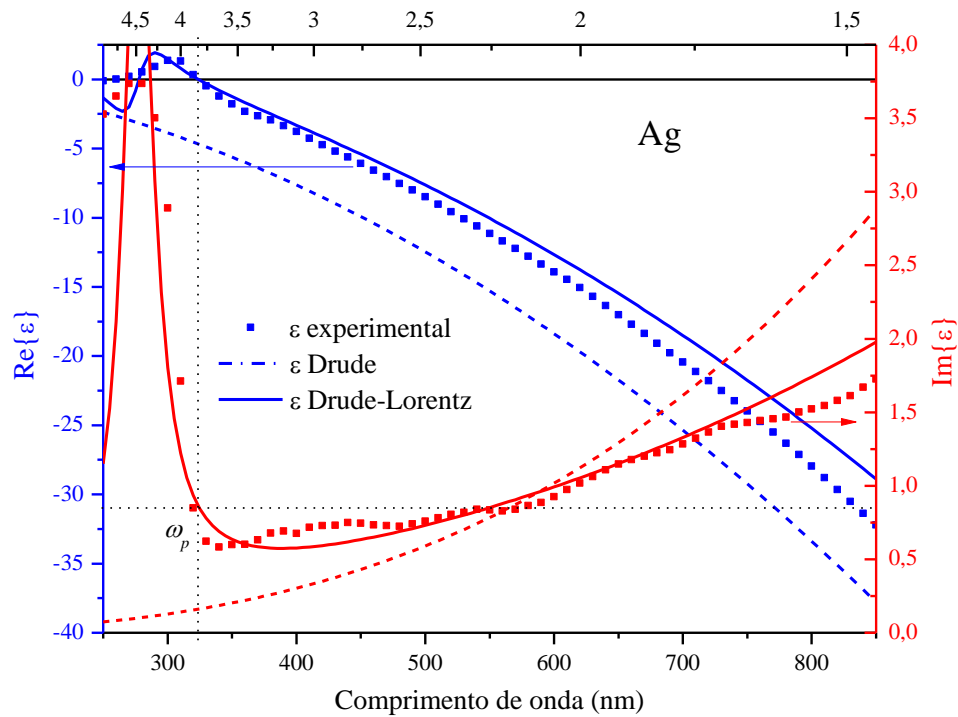
$$\epsilon^{(b)}(\omega) = \sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega}, \quad (10)$$

---

<sup>6</sup> A frequência de plasma pode ser identificada pela frequência na qual  $\text{Re}\{\epsilon\} = 0$ , que é a condição para a oscilação coletiva na presença do campo elétrico.

respectivamente.

As equações ( 9 ) e ( 10 ) são modificações do modelo de Drude (equação ( 5 )) e de Lorentz (equação ( 7 )). Em particular, o termo  $f_j$  descreve a intensidade do oscilador  $j$ -ésimo. As propriedades dielétricas da prata foram descrita com  $j=5$  osciladores de Lorentz e um de Drude [52]. Os parâmetros utilizados nos osciladores estão na Tabela 2.1.



**Figura 2.1:** Parte real (eixo esquerdo) e imaginária (eixo direito) da função dielétrica da Ag entre 250 nm e 850 nm. Os quadrados representam dados experimentais obtidos por Johnson e Christy [52]. A linha tracejada foi calculada com o modelo de Drude, considerando os parâmetros da seção 2.1.1 e a linha contínua com o modelo de Drude-Lorentz e o programa “LD.m” do Apêndice A.

**Tabela 2.1:** Parâmetros utilizados para simular as propriedades dielétricas da prata com as equações ( 8 ) a ( 10 ).  $\omega$  e  $\Gamma$  estão em unidade de energia (eV) e a constante  $\hbar$  foi suprimida.  $f$  é adimensional [51].

$\omega_p$	$f_0$	$\Gamma_0$	$\omega_1$	$f_1$	$\Gamma_1$	$\omega_2$	$f_2$	$\Gamma_2$
9,01	0,845	0,048	0,816	0,065	3,886	4,481	0,124	0,452
$\omega_3$	$f_3$	$\Gamma_3$	$\omega_4$	$f_4$	$\Gamma_4$	$\omega_5$	$f_5$	$\Gamma_5$
8,185	0,011	0,065	9,083	0,840	0,916	20,29	5,646	2,419

A Figura 2.1 apresenta uma comparação entre a parte real e imaginária da função dielétrica experimental da prata [52] e aquela obtida com o modelo de Drude-



Lorentz (função “LD.m” do Apêndice A). Para comparação, foram adicionado ainda os cálculos obtidos com a equação ( 5 ) (modelo de Drude) e os parâmetros fornecidos na seção 2.1.1.

Os resultados apresentados na Figura 2.1 indicam uma considerável diferença entre a curva teórica e os resultados experimentais quando o modelo de Drude é utilizado. Essa diferença é reduzida quando o modelo de múltiplos osciladores (Drude-Lorentz) é aplicado.

## 2.2 Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas

Podem-se dividir as propriedades ópticas de um sistema composto por nanopartículas metálicas em dois casos: quando uma partícula responde isoladamente ao campo elétrico da onda incidente; ou quando há uma resposta coletiva do sistema de partículas. Somente em sistemas de partículas muito diluídas, a resposta óptica do conjunto equivale à soma sobre a resposta de cada partícula isolada.

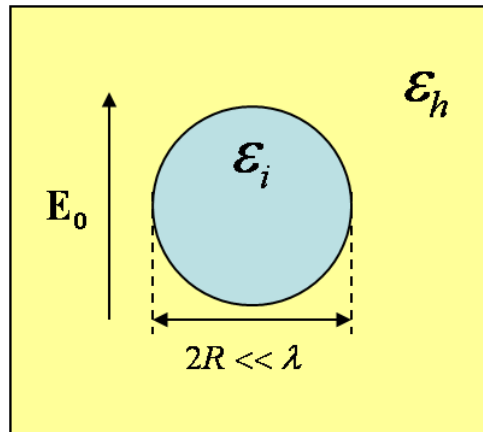
Esta seção procura desenvolver os aspectos principais das propriedades ópticas de nanopartículas metálicas isoladas na aproximação quase-estática para o campo elétrico. Conforme será evidenciado, nesta condição há o surgimento de uma ressonância de *plasmon* de superfície, que é uma frequência de oscilação coletiva dos elétrons nas partículas. Essa ressonância não está na mesma frequência do *plasma bulk* e é determinada pelas oscilações dos elétrons nas partículas.

Para partículas de metais nobres, a posição dessa ressonância no espectro, resulta em uma coloração característica desses sistemas. Essa coloração é consequência da extinção (absorção ou espalhamento) de luz nas partículas em determinada faixa do espectro eletromagnético visível.

As propriedades ópticas dos materiais que envolvem a partícula também exercem influência na interação da luz com o sistema. Além disso, nos casos em que há alta concentração de partículas, a interação entre elas afeta consideravelmente as características do sistema [23].

### 2.2.1 Resposta de uma esfera metálica a um campo elétrico

No regime quase-estático ( $R \ll \lambda$ ), pode-se facilmente descrever a resposta óptica de uma partícula metálica. Nesse caso, a partícula sob a ação do campo elétrico da onda percebe apenas uma variação temporal do campo, enquanto, espacialmente, este é constante (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** Partícula metálica na aproximação quasi-estática.

Para resolver esse problema de maneira semelhante àquela da seção 2.1, considera-se que as cargas positivas estão imóveis, enquanto que os elétrons da banda de condução podem mover-se livremente sob a influência do campo externo  $\mathbf{E}_0$ . Usando as condições de contorno adequadas na superfície da esfera, o campo  $\mathbf{E}_i$  no interior da mesma é dado por [2,24,53]

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}, \quad (11)$$

onde  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_h$  são, respectivamente, as constantes dielétricas da partícula metálica (inclusão) e do meio que as envolve (meio hospedeiro). Além disso, a polarizabilidade estática da esfera, definida pela equação  $\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_h \alpha \mathbf{E}_0$ , é dada por [2,3]:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}, \quad (12)$$

que é similar a equação de Clausius-Mossoti [53].

Tanto a polarizabilidade da equação ( 12 ) quanto o campo elétrico da equação ( 11 ) apresentam uma ressonância característica na condição em que  $|\varepsilon_i + 2\varepsilon_h| = 0$ . No caso em que a parte imaginária  $\text{Im}\{\varepsilon_i\}$  é pequena, a condição é simplificada para:

$$\text{Re}\{\varepsilon_i(\omega_{SPR})\} + 2\varepsilon_h(\omega_{SPR}) = 0, \quad (13)$$

que é a ressonância de *plasmon* de superfície da nanopartícula. Para um metal que possa ser descrito pelo modelo de Drude, a frequência de ressonância para as partículas isoladas no vácuo ( $\varepsilon_h = 1$ ) é função da frequência de *plasma*,  $\omega_p$ , apresentada na seção 2.1.1, sendo dada por:

$$\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}. \quad (14)$$

Nas proximidades da frequência  $\omega_{SPR}$ , o campo elétrico da equação ( 11 ) é aumentado, o que constitui a base de algumas aplicações discutidas na Introdução.

### 2.2.2 Teoria de Mie

A solução completa das equações de Maxwell para o problema da difração por uma esfera de material e tamanho arbitrários é dada pela Teoria de Mie. Para partículas metálicas, o coeficiente de extinção (absorção e espalhamento) pode ser calculado pela expansão em série dos campos envolvidos [2]. Os resultados obtidos são [48]:

$$C_{esp} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \right|^2; \quad (15)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}\{\alpha\} = 4\pi k R^3 \text{Im}\left\{ \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \right\}; \quad (16)$$

onde  $C_{esp}$  e  $C_{abs}$  são, respectivamente, o coeficiente de espalhamento e de absorção e, se somados, dão origem ao coeficiente de extinção;  $k = 2\pi/\lambda$ , é a magnitude do vetor de onda; e  $R$  é o raio das partículas.

Nas equações ( 15 ) e ( 16 ), pode-se perceber que a eficiência de espalhamento e absorção de luz pelas partículas aumenta na região do espectro próxima a ressonância da polarizabilidade, que é dada pela equação ( 13 ). Além disso, quando o tamanho da

partícula é muito menor que o comprimento de onda,  $R \ll \lambda$ , a absorção prevalece sobre o espalhamento, pois o primeiro varia com  $R^3$  enquanto o segundo com  $R^6$ . Outro efeito importante da dependência distinta com o tamanho das partículas entre absorção e espalhamento é a dificuldade de se identificar o sinal de partículas muito pequenas na presença de partículas grandes.

A parte real da função dielétrica do material da partícula  $\text{Re}\{\varepsilon_i(\omega)\}$ , além de determinar a posição do pico de ressonância pela equação ( 13 ), também influencia na largura do pico: quanto maior for a variação de  $\text{Re}\{\varepsilon_i(\omega)\}$  em função da frequência, mais estreito será o pico de ressonância. Por outro lado, quanto maior for a componente imaginária da função dielétrica da inclusão metálica,  $\text{Im}\{\varepsilon_i(\omega)\}$ , mais atenuado será o pico de ressonância. Naturalmente, essa última é uma consequência da perda de energia por absorção do material que compõem a partícula.

A posição da ressonância também é governada pela constante dielétrica do meio que circunda as partículas. Uma vez que a parte real da função dielétrica dos metais é negativa e, em módulo, decresce rapidamente para menores energias na região visível do espectro eletromagnético (no caso da prata, ver Figura 2.1), a condição de ressonância da equação ( 13 ) será satisfeita para valores maiores de comprimento de onda em função do aumento da função dielétrica  $\varepsilon_h$ . Fisicamente, esse efeito pode ser atribuído à diminuição da quantidade de cargas na superfície da partícula, devido à compensação pela polarização do meio. Uma quantidade menor de cargas na superfície significa menor força restauradora, o que provoca o deslocamento da ressonância para menores energias.

## 2.3 Dispersão e absorção em meios compósitos

Nesta seção, descrevem-se as principais teorias de meio efetivo. Primeiramente, apresenta-se o modelo de Maxwell Garnett e os principais aspectos do modelo de Bruggeman. Em seguida, uma comparação entre esses dois modelos é realizada. Por fim, procura-se entender e elucidar a natureza das interações entre partículas em sistemas bidimensionais com alto fator de preenchimento.

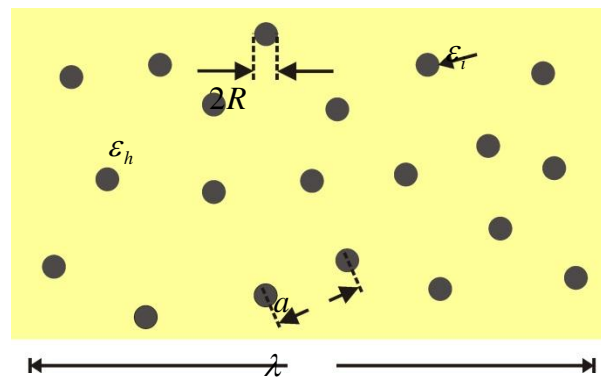
### 2.3.1 Modelo de Maxwell Garnett

A teoria de Maxwell Garnett procura explicar os fenômenos relacionados à interação das ondas eletromagnéticas com um meio composto por partículas metálicas

imersas em um dielétrico [16,17]. O trabalho de Maxwell Garnett publicado no início do século XX é pioneiro no tratamento das propriedades ópticas de tais sistemas com o intuito de entender a coloração de vidros dopados por partículas metálicas.

Para que a teoria de Maxwell Garnett possa ser aplicada, a primeira condição relevante é que as partículas possam ser consideradas esféricas, uniformes em tamanho, e que seu raio seja muito menor do que o comprimento de onda da radiação incidente, isto é:  $R \ll \lambda$  (Figura 2.3). Isso permite que a aproximação quasi-estática discutida na seção 2.2.1 seja aplicada para o campo elétrico em cada partícula.

A segunda aproximação importante se refere à distância média entre as partículas: ela deve ser muito maior do que o raio médio das partículas,  $a \gg R$ . Essa condição possibilita que cada partícula possa ser tratada como um dipolo puntiforme. A terceira e última aproximação está ligada às duas anteriores e requer que a distância média entre as partículas seja muito menor que o comprimento de onda da radiação,  $a \ll \lambda$ . Dessa maneira, a condição quasi-estática também pode ser aplicada para um conjunto de nanopartículas no cálculo da função dielétrica efetiva do meio composto. Essa última aproximação é o que diferencia o composto do tipo Maxwell Garnett do meio no qual as partículas interagem isoladamente com a luz [24].



**Figura 2.3:** Geometria de um meio composto na descrição de Maxwell Garnett.

Basicamente, as condições descritas acima podem ser resumidas na equação (Figura 2.3):

$$R \ll a \ll \lambda. \quad (17)$$

Ao observar que uma partícula metálica na presença de um campo elétrico oscilante emite radiação como se fosse um dipolo elétrico, Maxwell Garnett substituiu as partículas do modelo pelos seus dipolos puntiformes equivalentes. Considerando que o sistema possui  $N$  partículas metálicas por unidade de volume, a polarização total do sistema é dada por

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p}, \quad (18)$$

onde  $\mathbf{p}$  é o momento de dipolo elétrico médio, relacionado à polarizabilidade da partícula isolada, conforme equação (12). Esse momento de dipolo sofre a ação de um campo elétrico local ( $\mathbf{E}_{loc}$ ).

No caso de partículas aleatoriamente dispersas em um meio dielétrico, é possível mostrar que o campo local é função do campo externo ( $\mathbf{E}_0$ ) e da polarização total do sistema, dada pela equação (18):

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_h}. \quad (19)$$

A equação (19) caracteriza o campo local de Lorentz. Sua derivação é importante para o entendimento das propriedades ópticas dos sistemas compósitos e foi incluída no Apêndice B.

Uma onda eletromagnética que atravessa um meio com tais características “sente” uma constante dielétrica efetiva  $\epsilon_{ef}$  como função de  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_h$  e da fração volumétrica de um dos constituintes. Dessa forma, o vetor deslocamento dielétrico no meio compósito fica relacionado ao campo aplicado por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon_h\mathbf{E}_0 + \mathbf{P} = \epsilon_0\epsilon_{ef}\mathbf{E}_0. \quad (20)$$

As equações (18) a (20) permitem obter uma relação entre as constantes dielétricas dos constituintes e a constante dielétrica efetiva experimentada pela onda eletromagnética:

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_h}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_h} = f\zeta, \quad (21)$$

onde  $f$  representa a fração volumétrica ocupada pelas partículas no meio e

$$\zeta = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}. \quad (22)$$

A equação ( 22 ) indica que, para inclusões metálicas – as quais apresentam a parte real da constante dielétrica negativa – a parte real do denominador de  $\zeta$  pode tender a zero, o que mostra a existência de uma ressonância. Essa ressonância de *plasmon* fica um pouco deslocada<sup>7</sup> em relação àquela da equação ( 13 ):

$$\text{Re}(\varepsilon_i(\omega)) + \frac{2+f}{1-f} \varepsilon_h(\omega) = 0. \quad (23)$$

A teoria de Maxwell Garnett pode ser generalizada para partículas não esféricas. Para partículas elipsoidais, os resultados dependem da orientação destas, bem como do fator de forma [54]. Essa dependência na forma da partícula não será abordada neste trabalho.

Para finalizar essa seção, a Figura 2.4 mostra o resultado de simulações utilizando a equação ( 21 ). No eixo das ordenadas,  $\kappa$  representa o coeficiente de extinção, dado pelo módulo da parte imaginária do índice de refração, que é obtido extraindo a raiz quadrada da função dielétrica complexa:

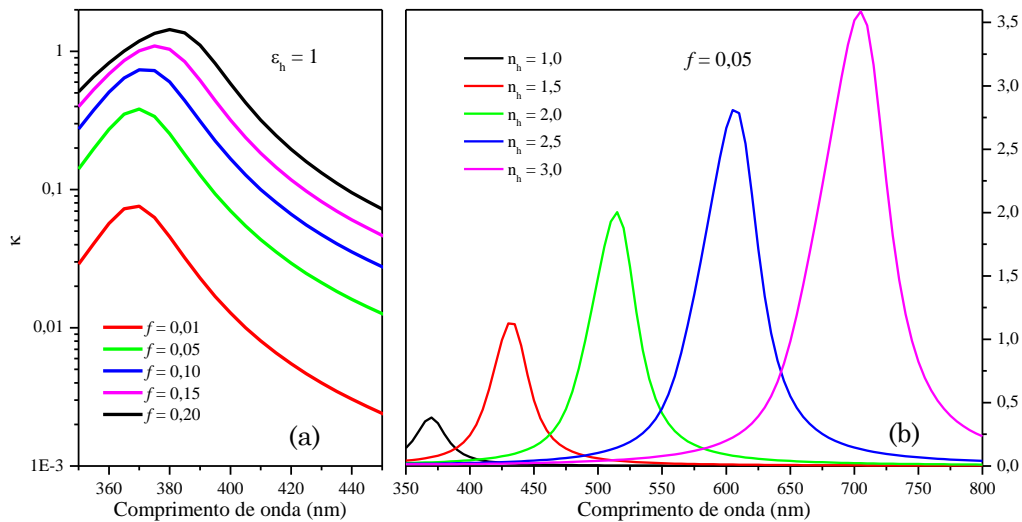
$$\tilde{N}_{ef} = n_{ef} - i\kappa_{ef} = \sqrt{\varepsilon_{ef}}. \quad (24)$$

Em todas as simulações da Figura 2.4, a prata foi considerada como o meio das inclusões metálicas. Sua função dielétrica é dada pelo modelo de Drude-Lorentz, discutido na seção 2.1.3.

Na Figura 2.4(a), o meio que envolve a partícula é considerado o ar, com  $\varepsilon_h \approx 1$ . Varia-se a fator de preenchimento de partículas metálicas entre 1 % e 20 %. Os resultados indicam uma pequena dependência da posição do pico de ressonância com o fator de preenchimento, conforme havia sido previsto com a equação ( 23 ).

---

<sup>7</sup> Como essa teoria é válida para  $f$  pequeno, a equação ( 23 ) adquire a forma da ( 13 ). Porém, como a teoria apresenta bons resultados se comparados aos experimentais mesmo para valores maiores de  $f$  [35], preferiu-se diferenciar as duas situações.



**Figura 2.4:** Coeficientes de extinção calculados com o modelo de Maxwell Garnett para partículas de Ag imersas em: (a) ar, tendo o fator de preenchimento variado; (b) meios com índices de refração entre 1 e 3 e com fração volumétrica de metal é igual a 5 %.

Na Figura 2.4(b), varia-se o índice de refração do meio que envolve as partículas de prata, dado por  $n_h = \sqrt{\epsilon_h}$ , e mantém-se o fator de preenchimento de metal em 5 %. Pode-se observar que ocorre um deslocamento do pico para maiores comprimentos de onda em função do aumento do índice de refração. Esse comportamento está de acordo com o que foi discutido na seção 2.2.2, em relação à diminuição das cargas na superfície da partícula com o aumento de  $\epsilon_h$ . Além disso, o deslocamento da ressonância também é acompanhado por um aumento na largura espectral da extinção.

### 2.3.2 Modelo de Bruggeman

O modelo de Bruggeman descreve sistemas nos quais o aumento significativo da razão volumétrica de um dos materiais torna-o tão abundante, que as partículas passam a fundir-se, formando redes desse material (limiar de percolação). No caso de sistemas compostos por metal e dielétrico, esse limiar é percebido quando a condutividade do material composto aumenta bruscamente.

A teoria de Bruggeman considera o meio composto formado por grãos dos dois materiais constituintes [55-57]. Esses grãos encontram-se aleatoriamente interdispersos. Portanto, uma única partícula de um dos constituintes encontra-se envolta por grãos de



ambos os materiais. Nesse ponto, pode-se fazer a aproximação de que cada grão de um material está envolto por um meio de constante dielétrica efetiva uniforme.

Se o referido grão estudado é considerado esférico, pode-se determinar o campo elétrico no seu interior como função de um campo aplicado  $\mathbf{E}_0$  utilizando a equação ( 11 ). Entretanto, deve-se substituir o  $\varepsilon_h$  por  $\varepsilon_{ef}$  :

$$\mathbf{E}_i = \frac{3\varepsilon_{ef}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{ef}} \mathbf{E}_0. \quad (25)$$

Portanto, o vetor deslocamento elétrico ( $\mathbf{D}_i$ ) pode ser escrito como:

$$\mathbf{D}_i = \varepsilon_i \frac{3\varepsilon_{ef}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{ef}} \mathbf{E}_0. \quad (26)$$

Nesse modelo, os constituintes não são tratados de maneira assimétrica, como ocorre no modelo de Maxwell Garnett. Desse modo, fazendo-se uma soma do campo sobre os grãos individuais, pode-se obter o vetor deslocamento elétrico médio no compósito, o qual está relacionado à constante dielétrica efetiva do meio:

$$\mathbf{D} = f_1 \mathbf{D}_1 + f_2 \mathbf{D}_2 = \varepsilon_{ef} \mathbf{E}_0, \quad (27)$$

onde  $f_1 + f_2 = 1$  são as frações volumétricas de cada um dos constituintes.

As equações ( 26 ) e ( 27 ) permitem determinar uma relação para a constante dielétrica do meio efetivo [24]:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{ef}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{ef}} = 0, \quad (28)$$

na qual se percebe facilmente a simetria entre os constituintes do meio compósito.

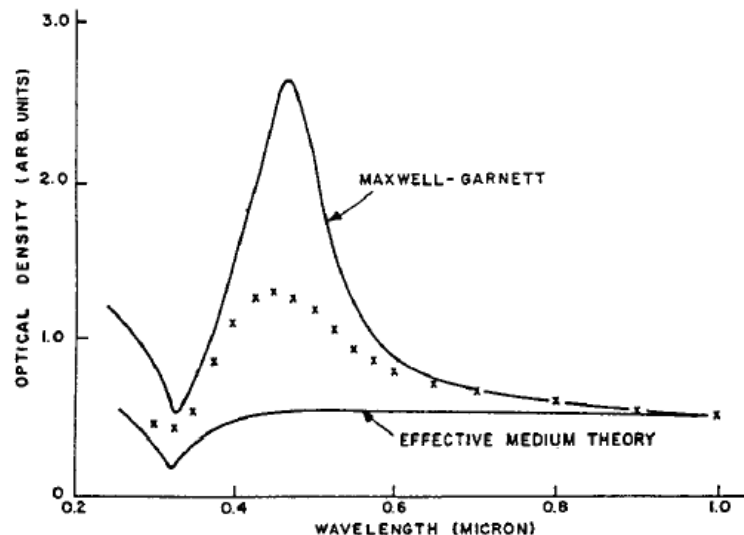
### 2.3.3 Comparação entre as Teorias de Meio Efetivo

A diferença mais importante entre o modelo de Maxwell Garnett e o modelo de Bruggeman reside no fato de o primeiro tratar os constituintes assimetricamente, ou seja, é necessário reescrever as equações quando se muda de um meio com partículas metálicas envoltas por um dielétrico para um sistema com partículas dielétricas envoltas em um contínuo metálico. Além disso, a teoria de Maxwell Garnett é comumente

utilizada para valores de  $f$  que extrapolam a condição de baixa concentração de inclusões, baseada na boa concordância que apresenta com os resultados experimentais [34].

A teoria de Bruggeman, por sua vez, trata ambos os constituintes da mesma forma. Entretanto, ao admitir que o campo elétrico em um grão é uniforme, o modelo de meio efetivo de Bruggeman faz aproximações muito grosseiras. Isso foi comprovado, na medida em que os resultados experimentais para o limiar de percolação diferem substancialmente daquele previsto pela teoria [58]. Contudo, esse modelo tem se demonstrado útil para descrições qualitativas do comportamento de um sistema compósito.

Da mesma maneira que o modelo de Maxwell Garnett, o modelo de Bruggeman prevê a localização da ressonância de *plasmon* de superfície, quando a razão volumétrica de um dos materiais é baixa. Porém, conforme esta vai aumentando, o modelo de Maxwell Garnett continua prevendo um pico de ressonância estreito, enquanto no modelo de Bruggeman a ressonância de *plasmon* espalha-se por uma banda de fraca intensidade (Figura 2.5) [59].



**Figura 2.5:** Comparação da densidade óptica de um compósito com 39% de prata em sílica (asteriscos) com cálculos teóricos. Observe que enquanto o modelo de Maxwell Garnett exagera no pico de ressonância, o modelo de Bruggeman não prevê nenhuma ressonância de *plasmon* (figura retirada da referência [59]).

### 2.3.4 Interação dipolar entre partículas em sistemas bidimensionais

Quando um material é depositado sobre uma superfície na forma de um filme, suas propriedades físicas são normalmente distintas daquelas da forma *bulk*. Isso

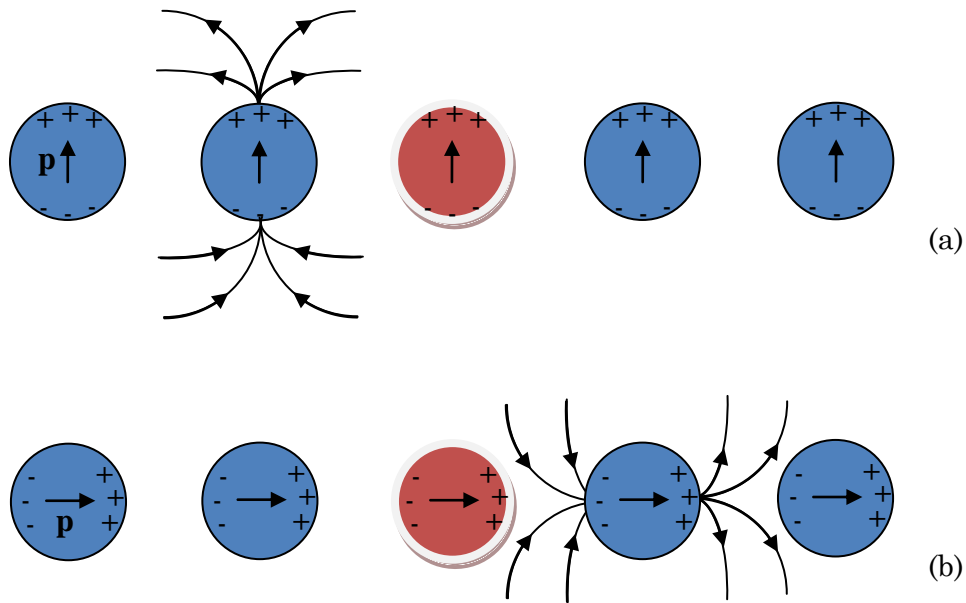
também ocorre em meios compósitos, formados de partículas metálicas dispersas em um meio dielétrico.

No que se refere às propriedades ópticas, em determinadas condições, pode-se estabelecer funções dielétricas efetivas para esse tipo de meio compósito. A utilização desses modelos de meio efetivo, como aquele de Maxwell Garnett (seção 2.3.1), são muito pertinentes quando se está tratando de meios volumétricos (3D). Entretanto, quando se produz um filme de material compósito, as teorias de meio efetivo têm de ser adaptadas para levar em conta a restrição dimensional imposta.

O objetivo desta seção é elucidar as limitações impostas à teoria de Maxwell Garnett quando o meio passa de volumétrica (3D) para um conjunto de partículas espalhadas em uma superfície (2D), como aquelas de partículas em camadas.

Na teoria de Maxwell Garnett, o campo elétrico local é calculado somando o campo externo e aquele induzido na superfície da esfera de Lorentz pela polarização do conjunto de partículas. A contribuição do campo gerado por cada dipolo-partícula para o campo elétrico local pode ser intuitivamente considerada nula, uma vez que os campos gerados tendem a se cancelar, conforme está demonstrado no Apêndice B.

No caso em que as partículas estão organizadas em um plano, há uma quebra de simetria no cálculo do campo local. A Figura 2.6, a qual representa uma seção transversal de um plano de partículas, procura esquematizar esse efeito. Na parte (a), os dipolos  $\mathbf{p}$  estão perpendiculares ao plano das partículas. Nesse caso, pode-se visualizar que esse campo gerado pelas partículas sobre aquela em destaque está no sentido oposto ao vetor do momento de dipolo, ou seja, se contrapõe as demais componentes do campo local. Por outro lado, na Figura 2.6(b) o campo está no mesmo sentido do vetor momento de dipolo, reforçando o campo local nessa direção.



**Figura 2.6:** Contribuição para o campo elétrico local dos dipolos induzidos nas partículas: (a) se este estiver normal ao plano das partículas e (b) quando este estiver paralelo ao plano das partículas. O esquema inclui apenas metade das linhas de campo para um dos dipolos em cada caso por questões de clareza.

Uma maneira simples de mostrar o que ocorre com a ressonância de *plasmon* nesse tipo de sistema em função dessa mudança do campo local foi apresentada por Persson e Liebsch [23]. Para tentar elucidar a descrição representada nesse artigo, escreve-se o campo local no sistema bidimensional como:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_A + \mathbf{E}_{dip}, \quad (29)$$

onde  $\mathbf{E}_A$  é dado pela equação (19), ou seja, representa o caso *bulk* (campo aplicado mais polarização do meio), e  $\mathbf{E}_{dip}$  é a contribuição dos dipolos ao campo local em sistemas bidimensionais, dado por:

$$E_z = -2U(a)p_z, \quad (30)$$

na direção normal ao plano, onde  $p_z$  representa o momento de dipolo de uma nessa direção; e

$$E_x = U(a)p_x, \quad (31)$$

na direção paralela ao plano de partículas.  $p_x$  representa o momento de dipolo de uma partícula nesse plano.

Nas equações ( 30 ) e ( 31 ),  $U(a) \propto a^{-3}$  é função da distância entre as partículas em uma rede quadrada de lado  $a$  e voltará a discussão nas próximas seções. A demonstração do cálculo dessas equações é apresentada no Apêndice C.

Os resultados da equação ( 30 ) – campo perpendicular ao plano de partículas – e da equação ( 31 ) – para o campo paralelo ao plano das partículas –apresentam as contribuições em sentidos opostos para o campo local previamente discutidas.

É interessante notar que o próprio momento de dipolo é função do campo local, portanto, pode-se escrever:

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_h \alpha \mathbf{E}_{loc}, \quad (32)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da partícula dada pela equação ( 12 ).

Utilizando as equações ( 29 ) e ( 30 ), percebe-se que o momento de dipolo na direção ortogonal ao plano fica dado por:

$$p_z = \varepsilon_0 \varepsilon_h \alpha [E_A - 2U(a)p_z], \quad (33)$$

a qual pode ser reescrita isolando  $p_z$  :

$$p_z = \varepsilon_0 \varepsilon_h \frac{\alpha}{1 + 2\varepsilon_0 \varepsilon_h U(a)\alpha} E_A. \quad (34)$$

Dessa equação pode-se extrair a polarização efetiva das partículas na direção perpendicular ao plano:

$$\alpha_{\perp} = \frac{\alpha}{1 + 2\varepsilon_0 \varepsilon_h U(a)\alpha}. \quad (35)$$

De maneira similar, substituindo as equações ( 29 ) e ( 31 ) na ( 32 ), pode-se mostrar que a polarização efetiva das partículas na direção paralela ao plano é dada por:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha}{1 - \varepsilon_0 \varepsilon_h U(a)\alpha}. \quad (36)$$

Persson e Liebsch [23] calcularam a posição da ressonância de *plasmon* em um sistema bidimensional de partículas no vácuo ( $\varepsilon_h = 1$ ). Para tal, utilizaram também a equação ( 12 ), para a polarizabilidade de uma partícula, e a fórmula do modelo de Drude Lorentz, dada pela equação ( 5 ). Dessa forma, mostraram que a posição das ressonâncias é dada por:

$$\omega_{SPR,\perp}^2 = \omega_{SPR}^2 \left( 1 + 2R^3 U'(a) \right), \quad (37)$$

para o campo elétrico perpendicular; e

$$\omega_{SPR,\parallel}^2 = \omega_{SPR}^2 \left( 1 - R^3 U'(a) \right), \quad (38)$$

para o campo elétrico paralelo ao plano. É importante lembrar que  $R$  é o raio das partículas e  $\omega_{SPR} = \omega_p / \sqrt{3}$  é a ressonância de *plasmon* da partícula isolada no ar. Além disso,  $U'(a)$  representa a função  $U(a)$ , pela equação ( C.11 ), dividida por uma constante e avaliada para as partículas no vácuo:

$$U'(a) = 4\pi U(a) \Big|_{\varepsilon_h=1} \approx \frac{4,5}{a^3}. \quad (39)$$

Em suma, as equações ( 37 ) e ( 38 ) indicam que há duas ressonâncias de *plasmon* em estrutura bidimensionais de partículas. Estas ressonâncias ficam deslocadas para maiores energias (menor comprimento de onda) e menores energias (maiores comprimentos de onda), respectivamente, quando o campo elétrico da onda está perpendicular e paralelo ao plano de partículas.

## 2.4 Efeitos de tamanho nas propriedades ópticas de nanopartículas.

Até a presente seção, este capítulo tratou as propriedades ópticas das nanopartículas metálicas como se fossem idênticas àquelas do material *bulk*. Entretanto, deve-se perguntar até que tamanho de partícula tal aproximação é válida.

A resposta a esta questão começou a ser elaborada há cerca meio século atrás, no trabalho de Fragstein e Römer [60], sendo mais tarde complementada por Kreibig e Fragstein [18] e Zaremba e Persson [19].

No que segue, apresenta-se o modelo fenomenológico utilizado para descrever a função dielétrica de nanopartículas e o tratamento que tem sido dado para esse modelo na literatura.

#### 2.4.1 Limitação do livre caminho médio dos elétrons em nanopartículas metálicas

Os elétrons da banda de condução dos metais, próximos ao nível de Fermi, mesmo sendo considerados elétrons livres, na prática possuem um livre caminho médio de propagação no material [45].

Como foi apresentado na equação ( 2 ) da seção 2.1.1, pode-se estabelecer uma relação entre a frequência de colisões dos elétrons em um metal, dada por  $\Gamma_D$ , e o livre caminho médio,  $l_\infty$ , entre colisões para os elétrons da banda de condução dos metais. Entretanto, no caso de nanoestruturas metálicas, se uma de suas dimensões for menor do que este livre caminho médio, o termo  $\Gamma_D$  deve ser modificado para considerar as colisões dos elétrons com as paredes da estrutura. Naturalmente, isso provoca o surgimento de propriedades distintas daquelas do meio *bulk*.

No caso da prata,  $l_\infty$  é da ordem de 50 nm [2]. Logo, para partículas menores que esse tamanho, o livre caminho médio e conseqüentemente a frequência entre colisões são modificadas. Neste caso, a frequência de colisões dos elétrons nas partículas metálicas em função de seu raio ( $R$ ) passa a ser dada por [2]:

$$\Gamma(R) = \Gamma_D + A \frac{v_F}{R}, \quad (40)$$

onde  $A$  é um parâmetro fenomenológico que foi introduzido por Kreibig e Fragstein [18]. A simples soma entre os termos de amortecimento, conforme apresentadas na equação ( 40 ), é uma conseqüência do comportamento das diversas componentes da frequência de colisão: fônons, impurezas, defeitos na rede e, nessa abordagem, inclui-se os efeitos de tamanho das partículas [2].

A dependência do segundo termo do lado direito da equação ( 40 ) com  $1/R$  também pode ser entendida como uma conseqüência da relação entre a superfície e o volume da partícula. Quanto menor o tamanho da partícula, maior é a fração de átomos totais que ocupam a sua superfície, ou seja, espera-se que a superfície tenha maior influência sobre as propriedades dielétricas da partícula.

Como foi discutido na seção 2.1.3 e apresentado na equação ( 8 ), a função dielétrica de alguns metais como a prata, pode ser dividida em duas componentes, uma para os elétrons livres e outra para aqueles ligados. Portanto, o principal efeito da limitação do livre caminho médio nas partículas está relacionado à modificação da contribuição de Drude (elétrons livres) para a função dielétrica. Dessa forma, este parâmetro pode ser rescrito como [2]:

$$\varepsilon_i(\omega, R) = \varepsilon_{i,bulk} + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + \Gamma_D^2} - \frac{1}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} \right) - i \frac{\omega_p^2}{\omega} \left( \frac{\Gamma(R)}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} - \frac{\Gamma_D}{\omega^2 + \Gamma_D^2} \right), \quad (41)$$

onde,  $\varepsilon_{i,bulk}$  é a função dielétrica do metal *bulk*. Os outros dois termos do lado direito da equação acima, se comparados ao modelo de Drude (equação ( 5 )), representam a substituição, em  $\varepsilon_{i,bulk}$ , da componente de elétrons livres por uma componente com a frequência de colisões corrigida pela limitação do livre caminho médio dos elétrons.

#### 2.4.2 Significado físico do parâmetro $A$

O parâmetro  $A$  vai além de indicar a intensidade do efeito de tamanho da partícula, conforme apresentado na equação ( 40 ). Esse parâmetro também contém informações sobre a interface entre o metal e o meio que o circunda. Portanto, pode-se dividi-lo em duas componentes [61]:

$$A = A_{size} + A_{interface}. \quad (42)$$

onde  $A_{size}$  é um termo que indica a magnitude do efeito de tamanho e é independente do meio que circunda a partícula e  $A_{interface}$  mostra a componente de interação dos elétrons da partícula com o meio no entorno.

Se for considerada uma superfície abrupta para as partículas, o que significa que os elétrons estão aprisionados em uma barreira de energia infinita, o termo  $A_{size}$  pode apresentar valores entre 0,1 e 1 [2,61]. Na teoria clássica para o espalhamento dos elétrons, o valor fica entre 0.75 e 1 [61], enquanto na abordagem quântica, para uma partícula com elétrons livres, o valor é de 0.25 [19]. Experimentalmente, o valor determinado em um feixe de partículas de prata em vácuo foi de 0.29 [61].



O termo  $A_{interface}$  está relacionado ao comportamento da interface da partícula com o meio. Normalmente, a interface da partícula com o meio não é abrupta. Há uma região de transição com propriedades mistas entre aquelas do metal e do meio dielétrico que a envolve. Um efeito que influencia em  $A_{interface}$  é a transferência dinâmica de cargas (na maioria das vezes por tunelamento com os estados da superfície), provocando flutuações na densidade de elétrons livres. Nesse caso, os elétrons ficam aprisionados por tempos curtos, da ordem de femtossegundos [62], nos estados de superfície. Esse efeito produz alargamento na banda de ressonância, uma vez que os elétrons que sofrem esse processo, ao retornarem para a partícula, ficam fora de fase em relação à oscilação de *plasmon*.

Outro efeito que se torna importante em partículas muito pequenas envoltas por meios dielétricos é a transferência permanente de cargas da partícula para este meio (mais precisamente para a sua superfície onde ficam aprisionadas em estados de menor energia nos átomos adsorvidos) [61,63]. Esse efeito, conhecido com transferência estática de cargas, modifica também a função dielétrica da partícula e do meio que a circunda, sendo responsável por uma redução permanente na densidade de elétrons livres que contribuem para a oscilação de *plasma*, uma vez que  $\omega_p \propto \sqrt{\rho}$  (equação ( 14 )). Portanto, a transferência permanente de cargas também influencia na posição da ressonância de *plasmon*, deslocando-a para menores energias.

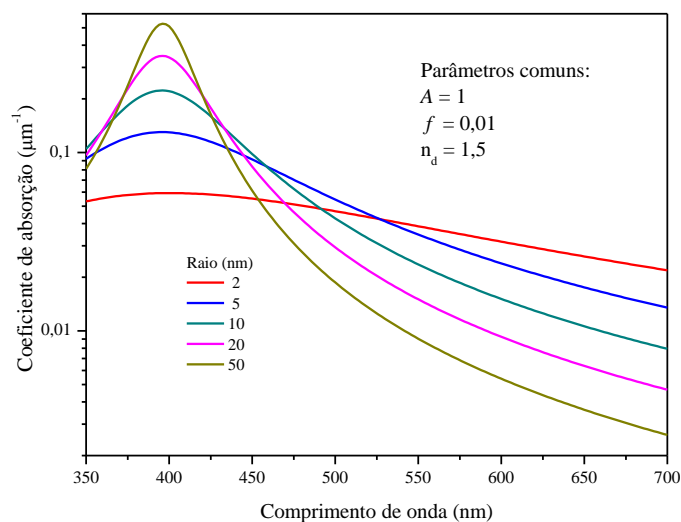
Na literatura, há uma ampla discussão do parâmetro  $A$ , sobretudo nos trabalhos de Kreibig e seus colaboradores (por exemplo, [2,61,64,65]). Em termos de valores, os experimentos relatados nos referidos trabalhos, indicam que  $A$  pode variar entre 0,25, para partículas de prata em vácuo, até da ordem de 3,0, para prata em silício com impurezas de oxigênio. No caso de Ag em SiO<sub>2</sub>, os valores relatados são de 1,3 quando estas estão completamente envoltas pelo meio, e de 0,6 quando as partículas estão sobre uma superfície do material [61].

### 2.4.3 Efeito do parâmetro $A$ nas propriedades ópticas do meio composto

Se o efeito de limitação do livre caminho médio, conforme introduzido pela equação ( 40 ), for utilizado na correção da função dielétrica das partículas metálicas, qual será o comportamento da ressonância de *plasmon* na teoria de meio efetivo?

A resposta desta questão é apresentada na Figura 2.7, onde estão as curvas de coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para diversos raios de partículas. Estas curvas foram simuladas utilizando o modelo de Maxwell Garnett (equação ( 21 )), com fator de preenchimento de 0,1 % e índice de refração do meio compósito em 1,5. Nesta figura está apenas a simulação da variação do raio, uma vez que seu comportamento é inverso ao da variação do parâmetro  $A$ .

Conforme apresentados na Figura 2.7, o tamanho das partículas metálicas influencia fortemente na largura do pico de ressonância de *plasmon*. Por outro lado, há pouca variação na posição da ressonância com a redução do tamanho das partículas (ou aumento do parâmetro  $A$ ). Essas duas características juntas permitem simular sistemas com certa dispersão de tamanho de partículas, carregando essa variação de tamanho sobre o parâmetro  $A$ .



**Figura 2.7:** Curvas teóricas para o coeficiente de absorção de um meio compósito formado por partículas de Ag em um meio com índice de refração 1,5 (tal qual  $\text{SiO}_2$ ). Demais parâmetros utilizados no cálculo são apresentados no interior da figura.

É importante notar que somente a dependência no tamanho das partículas, concentrada em  $A_{v_F}/R$  da equação ( 40 ), não é suficiente para descrever completamente os efeitos causados pela interface metal-dielétrico, sobretudo no que se refere à transferência estática de cargas para a sua superfície.

Uma maneira de superar essa limitação no modelo fenomenológico é introduzindo uma parte imaginária ao termo  $A$ :

$$A = A_r + iA_i. \quad (43)$$

Dessa forma, desloca-se a ressonância de *plasmon*, pois esse termo dará origem a uma contribuição para a parte real da função dielétrica de Drude (equação (5)):

$$\varepsilon_i(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - A_i(v_f/R)\omega + i(\Gamma_D + A_r(v_f/R))}. \quad (44)$$

O parâmetro  $A$  imaginário foi superficialmente introduzido por Pinchuk *et al.* [66] com a finalidade de descrever o deslocamento da ressonância de *plasmon* devido aos estados adsorvidos de superfície. Mais tarde, Gómez e colaboradores [67] utilizaram esse parâmetro na função dielétrica de partículas de prata em diversos solventes (água, acetona, metanol e etileno glicol) com o objetivo de analisar a dependência do *plasmon* com o momento de dipolo elétrico das moléculas desses solventes.

Neste trabalho, a parte imaginária de  $A$  será utilizada, pela equação (44) no modelo de Maxwell Garnett, de maneira fenomenológica para simular a interação entre partículas em filmes finos com alta fração volumétrica de metal (seção 5.3.3). Estes resultados já foram publicados [44]. Nas próximas seções, ficará evidente que esta abordagem pode ser melhorada ainda mais.

## 2.5 Modelo fenomenológico para as propriedades ópticas de meios efetivos

O modelo fenomenológico apresentado nesta seção faz parte do trabalho desenvolvido. Seu objetivo é fornecer subsídios para a simulação das propriedades ópticas de meios compósitos, sobretudo camadas de partículas com alta fração volumétrica, tendo como base os modelos teóricos discutidos nas seções anteriores deste capítulo.

Na seção 2.3.4 foi introduzido o modelo teórico desenvolvido por Persson e Liebsch [23] para a interação entre partículas em sistemas bidimensionais. Neste caso, as propriedades ópticas do sistema são influenciadas pela interação dipolar entre as partículas, o que caracteriza o aparecimento de duas bandas de absorção por *plasmon*: uma correspondente ao campo elétrico paralelo e outra ao campo elétrico normal ao

plano do conjunto de partículas. Esta situação ocorre em especial para o campo elétrico polarizado em  $p$  (no plano de incidência da luz), quando haverá uma componente do campo elétrico no plano das partículas e uma fora do plano para qualquer ângulo de incidência.

O fator predominante para o surgimento destes distintos picos de ressonância é o campo elétrico gerado pelos dipolos induzidos nas partículas. A contribuição desse campo para o campo local não se cancela em nenhuma das direções do campo aplicado (ver Apêndice C).

O modelo que será utilizado para simular as propriedades ópticas de camadas bidimensionais está baseado no modelo de Maxwell Garnett. Na descrição de um sistema 3-D, é comum que este modelo seja utilizado em conjunto com a função dielétrica do metal nas partículas dada por um modelo do tipo Drude ou Drude-Lorentz (seções 2.1). Além disso, quando as partículas se tornam menores que o livre caminho médio do elétron no metal, o termo de limitação do livre caminho médio dos elétrons é inserido (seção 2.4) [2].

O modelo de Maxwell Garnett não leva em consideração a interação dipolar entre as partículas. A proposta discutida aqui é introduzir uma função dielétrica modificada para as partículas metálicas, que contenha um termo de acoplamento entre elas. Na prática, é como se um conjunto de partículas metálicas, de função dielétrica  $\varepsilon_i(\omega)$ , e que interagem, pudessem ser descritas por um conjunto de partículas sem interação, mas com função dielétrica dada por  $\varepsilon_i(\omega) + \delta\varepsilon_i(\omega, R, a)$ . O termo  $\delta\varepsilon_i$  depende do raio,  $R$ , e da separação média das partículas,  $a$ . Portanto, o objetivo desta seção é determinar uma equação para o termo  $\delta\varepsilon_i$ .

### 2.5.1 Descrição da função dielétrica de partículas interagentes com base no modelo de Lorentz

Considerando um sistema ordenado de partículas, conforme apresentado na seção 2.3.4, distribuídos nos vértices de uma rede quadrada de lado  $a$ . Os elétrons da banda de condução que se movem nas partículas, além de estarem sujeitos ao campo elétrico da radiação incidente, também sofrem a força restauradora devido à polarização das partículas vizinhas.

A Figura 2.8 representa um corte de um sistema bidimensional e procura ilustrar o efeito da interação entre partículas. Qualitativamente, pode-se pensar como se esse fosse um sistema do tipo massa-mola. Nesse caso, a frequência de oscilação de *plasmon* (oscilação coletiva dos elétrons no interior das partículas) fica maior, pois a atração entre os elétrons e as cargas positivas de partículas adjacentes aumenta a constante dessa mola, no caso da polarização normal ao plano de partículas (ver Figura 2.8(a)); já no caso da polarização paralela ao plano das partículas, a constante da mola fica menor e o oposto ocorre (ver Figura 2.8(b)).

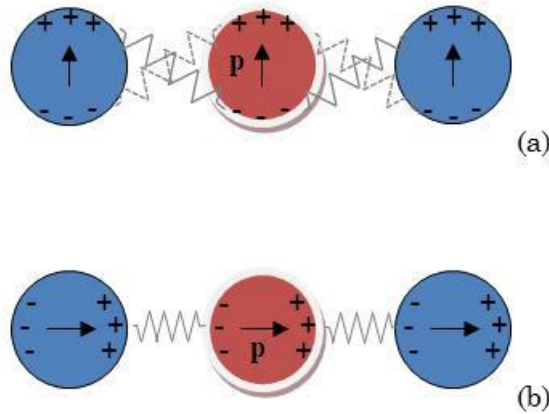


Figura 2.8: (a) Acoplamento entre partículas para polarização perpendicular; e (b) paralela ao plano de partículas.

Para descrever a função dielétrica da oscilação dos elétrons em uma partícula sob influência das partículas vizinhas, imagina-se um modelo modificado da equação de Drude<sup>8</sup> (equação ( 1 )):

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma(R) \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + (k_p \pm k_c) \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (45)$$

onde  $\Gamma(R)$  é dado pela equação ( 40 );  $k_p = m_e \omega_{SPR}^2$  é o termo de atração entre as cargas no interior da partículas, que resulta na frequência de ressonância de plasmon para a partícula isolada; e  $k_c = m_e \omega_c^2$  é um termo de acoplamento entre as oscilações dos

<sup>8</sup> Essa equação é similar àquela do modelo de Lorentz (equação ( 6 )), porém foi aplicada aos elétrons livres nas partículas.

elétrons em partículas vizinhas, que funciona como uma perturbação à ressonância de plasmon da partícula isolada.

Na equação ( 45 ), a escolha do sinal de  $k_c$  e de sua magnitude dependem da direção do campo elétrico da onda incidente. Há duas possibilidades para o acoplamento, sendo que o sinal negativo da constante de acoplamento descreve o caso do campo elétrico paralelo ao plano das partículas, ao passo que o sinal positivo descreve o caso do campo elétrico ortogonal ao plano das partículas.

É possível fazer um *ansatz* para a magnitude de  $k_c$  com base no modelo de Persson e Liebsch [23], que foi introduzido na seção 2.3.4. Em especial, observando as equações ( 37 ) e ( 38 ), pode-se verificar que o quadrado das novas ressonâncias de *plasmon* são deslocadas para lados opostos em relação à frequência da partícula livre por um fator duas vezes maior quando o acoplamento é perpendicular ao plano das partículas. Como,  $k_c \propto \omega_c^2$ , pode-se escrever que:

$$k_{c,\parallel} = k_c; \text{ e} \quad (46)$$

$$k_{c,\perp} = 2k_{c,\parallel}. \quad (47)$$

O termo de acoplamento paralelo carrega o sinal negativo do terceiro termo da equação ( 45 ), enquanto o termo de acoplamento perpendicular carrega o sinal positivo. Neste ponto, é importante introduzir a magnitude da frequência de acoplamento como:

$$\omega_c^2 = B^2 \omega_{SPR}^2 \left( \frac{R}{a} \right)^3, \quad (48)$$

onde  $B$  é uma constante adimensional, com valor estimado da ordem de 2,12 pela equação ( 39 );  $\omega_{SPR}$  é a ressonância da partícula isolada, apresentada pela equação ( 14 ), se esta estiver em vácuo, ou dada por:

$$\omega_{SPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_h}}, \quad (49)$$

no caso que a partícula estiver em meio de função dielétrica  $\varepsilon_h$  (para a demonstração, verificar o Apêndice D).

Nas simulações para as propriedades ópticas que serão apresentadas no Capítulo 5, o termo  $B$ , cujo valor estimado foi apresentado acima, é deixado como parâmetro de ajuste, uma vez que a distribuição das partículas não é ordenada e, também, o sistema bidimensional que se está estudando não está em vácuo. Essa última condição foi utilizada na determinação das equações ( 37 ) e ( 38 ).

A dependência da equação ( 48 ) com o raio dividido pela distância elevados ao cubo está de acordo com a teoria de Persson e Liebsch [23] e é esperada para interação dipolar entre partículas.

A descrição da ressonância de plasmon da partícula isolada (resultante da atração entre cargas no interior da partícula) é dada pelo modelo de Maxwell Garnett (seção 2.3.1), que será utilizado para descrever as propriedades ópticas do meio efetivo, como será visto a seguir. Dessa forma, o termo em  $k_p$  não deve ser levado diretamente em conta na equação ( 45 ), que deve ser reescrita como:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma(R) \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \pm k_c \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (50)$$

Apenas a perturbação dada pelo termo de acoplamento é mantida, sendo que esse parâmetro existe ( $B \neq 0$ ) apenas no caso em que há algum campo elétrico oscilante aplicado ao sistema. Isso equivale a dizer que apenas a solução da equação não homogênea do oscilador acima é tomada, uma vez que essa é a condição para a qual o sistema evolui após o transiente inicial e essa solução é governada pela campo elétrico da onda incidente.

Substituindo as equações ( 46 ) ou ( 47 ) na ( 50 ) e calculando as soluções para as equações resultantes de maneira similar ao que foi feito na seção 2.1.1, pode-se determinar as funções dielétricas das inclusões metálica dependendo da orientação do campo elétrico em relação ao filme de partículas:

$$\varepsilon_{i,\parallel}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(-\omega_c^2 - \omega^2) - i\Gamma(R)\omega}; \quad (51)$$

ou

$$\varepsilon_{i,\perp}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(2\omega_c^2 - \omega^2) - i\Gamma(R)\omega}, \quad (52)$$

e reescritas de forma a separar as partes real e imaginária:

$$\varepsilon_{i,\parallel}(\omega) = 1 + \omega_p^2 \left[ \frac{(-\omega_c^2 - \omega^2)}{(-\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} + \frac{i\Gamma\omega}{(-\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} \right]; \text{ ou} \quad (53)$$

$$\varepsilon_{i,\perp}(\omega) = 1 + \omega_p^2 \left[ \frac{(2\omega_c^2 - \omega^2)}{(2\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} + \frac{i\Gamma\omega}{(2\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} \right]. \quad (54)$$

As equações ( 53 ) e ( 54 ) podem ser utilizadas no modelo de Maxwell Garnett para determinar a função dielétrica do meio compósito. Entretanto, conforme foi mostrado na seção 2.1.3, uma boa prática para obter uma função dielétrica numérica para a prata muito próxima daquela experimental é utilizando uma coleção de osciladores [51].

A equação de movimento, apresentada em ( 45 ), refere-se a uma modificação no comportamento da oscilação dos elétrons livres em relação ao caso do metal *bulk*, dada pela equação ( 9 ), ao passo que não tem efeito sobre a componente de elétrons ligados (equação ( 10 )). Portanto, o termo de elétrons livres (equação ( 9 )) deve ser substituído pela equação ( 53 ) e inserido em ( 8 )<sup>9</sup>. O resultado dessa operação é dado por:

$$\varepsilon_{i,\parallel}(\omega) = \varepsilon_{Ag}(\omega) + \omega_p^2 \left\{ f_0 \frac{1}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + f_c \frac{(-\omega_c^2 - \omega^2)}{(-\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} \right\} + i\omega\omega_p^2 \left\{ f_0 \frac{\Gamma_0}{\omega^2(\omega^2 + \Gamma_0^2)} - f_c \frac{\Gamma(R)}{(-\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} \right\}; \text{ ou} \quad (55)$$

$$\varepsilon_{i,\perp}(\omega) = \varepsilon_{Ag}(\omega) + \omega_p^2 \left\{ f_0 \frac{1}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + f_c \frac{(2\omega_c^2 - \omega^2)}{(2\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} \right\} + i\omega\omega_p^2 \left\{ f_0 \frac{\Gamma_0}{\omega^2(\omega^2 + \Gamma_0^2)} - f_c \frac{\Gamma(R)}{(2\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} \right\}. \quad (56)$$

Pode-se observar nas equações ( 55 ) e ( 56 ) que a contribuição de elétrons livres (modelo de Drude) é subtraída da função dielétrica do *bulk* para depois ser incluída no

---

<sup>9</sup> As equações ( 53 ) e ( 54 ) descrevem uma função dielétrica modificada dos elétrons livres nas partículas em função da limitação do livre caminho médio e da interação entre partículas. Por isso, essas equação são utilizadas na equação ( 8 ). No caso do metal *bulk*, esse termo seria dado por ( 9 ), o qual deve ser retirado da função dielétrica.



segundo termo, que adicionalmente contém a interação entre as partículas no termo  $\omega_c^2$  (equação ( 48 )) e o efeito de limitação do livre caminho médio em  $\Gamma(R)$ , dado pela equação ( 40 ). O parâmetro  $f_c$  descreve a intensidade do oscilador de acoplamento entre partículas e sua determinação será discutida em seguida. Embora essas equações tenham sido apresentadas para o caso da prata, elas podem também ser válidas para outros metais.

Para finalizar esta seção, é importante esclarecer uma dúvida que pode surgir relativa à força restauradora para a separação de cargas dentro de cada partícula: pode-se perceber que não há um termo contemplando esse efeito na equação ( 45 ). Entretanto, analisando atentamente, pode-se observar que essa força daria origem a uma frequência para a oscilação dos elétrons na partícula livre, que equivaleria à ressonância da *plasmon* da partícula isolada. Contudo, a ressonância de *plasmon*, para uma partícula metálica de função dielétrica  $\varepsilon_i(\omega)$  envolta por um meio de constante dielétrica  $\varepsilon_h$  é determinada pela equação ( 13 ), que também está presente no denominador da equação de Maxwell Garnett (( 21 ) a ( 23 )). Dessa maneira, ela constitui uma característica do meio compósito (partículas metálicas mais o dielétrico) e não necessita ser levada em conta na função dielétrica da partícula.

Além disso, pode-se mostrar que a soma dos quadrados das frequências, conforme apresentadas nas equações ( 37 ) e ( 38 ), continuam válidas no modelo fenomenológico proposto (ver Apêndice E), sobretudo para o caso específico da prata.

## **2.6 Resumo das contribuições para largura e posição do pico de ressonância de *plasmon***

A possibilidade de modelar as propriedades ópticas dos sistemas é muito importante, sobretudo para impulsionar as aplicações almejadas. Nesse sentido, no decorrer deste capítulo, foram introduzidos diversos mecanismos que influenciam na posição e na largura da ressonância de *plasmon* em sistemas compósitos. O objetivo desta seção é sumarizar estes efeitos e apontar se serão e como serão utilizados parâmetros de ajuste para simular as propriedades ópticas experimentais dos filmes produzidos para este trabalho.

### 2.6.1 Posição do pico de ressonância

No caso de uma distribuição regular de partículas dispostas em um plano, pode-se considerar que os seguintes parâmetros influenciam na posição do pico de ressonância:

- 1) Constante dielétrica do meio que envolve a partícula e concentração de partículas – esses parâmetros estão diretamente contidos na equação ( 21 ) do modelo de Maxwell-Garnett. Ambos produzem deslocamento da ressonância para menores energias com seu aumento, conforme foi mostrado na seção 2.3.1;
- 2) Interação entre as partículas – podendo deslocar para menores energias, se o campo elétrico estiver paralelo ao plano, ou maiores energias, se estiver perpendicular. Esse termo é considerado em  $\omega_c$ , nas equações ( 55 ) e ( 56 ), que é deixado como parâmetro de ajuste via o termo  $B$  (equação ( 48 )). No modelo que considera o termo complexo  $A$  (seção 2.4.2), a interação entre partículas está inserida em  $\text{Im}\{A\}$ ;
- 3) Efeito de transferência permanente de cargas para a superfície da partícula – esse termo depende do raio da partícula e será tratado de dois modos: no parâmetro  $f_c$  (equações ( 55 ) e ( 56 )) e na mudança no valor da  $\omega_{SPR}$  (frequência de *plasmon* para a partícula isolada);
- 4) O modelo utilizado não considera mudança nas transições interbanda devido à transferência permanente de cargas, embora seja provável que ela ocorra na esteira da variação da densidade de elétrons livres, pois essa tende a afetar o nível de energia de Fermi.

### 2.6.2 Largura do pico de ressonância

No que se refere à largura do pico de ressonância, os principais parâmetros de influência são:

- 1) O tamanho da partícula e a transferência dinâmica de cargas, relacionada à interface entre partícula e o meio que a envolve, conforme foi discutido na seção 2.4. Ambos os parâmetros estão contidos no termo  $A$  das equações ( 37 ) e ( 38 ). Na referência [61], para partículas de Ag envoltas por  $\text{SiO}_2$ ,  $A=1,3$ ;
- 2) É pouco afetada pela mudança na densidade de elétrons livres;
- 3) Quando há interação entre as partículas, a desordem em sua distribuição no plano provoca alargamento das bandas de ressonância, tornando-as assimétricas [23];

4) Distribuição de tamanho das partículas.

Para o ajuste que será realizado nos dados experimentais da transmitância, os efeitos 1), 3) e 4) acabam sendo inseridos no parâmetro fenomenológico  $A$ .

### 3 CÁLCULO DA TRANSMISSIVIDADE E REFLETIVIDADE DE MULTICAMADAS

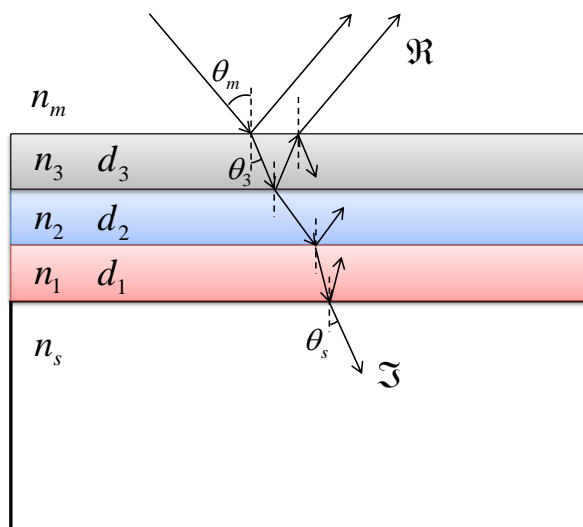
Neste capítulo, inicialmente, trata-se dos principais aspectos para o cálculo de transmissividade e refletividade de filmes finos pelo Tratamento Matricial. As equações mostradas neste capítulo serão utilizadas nos programas de simulação e ajuste das propriedades ópticas dos filmes finos produzidos. O método de ajuste está apresentado na última parte do capítulo.

#### 3.1 Tratamento Matricial

Calcular a transmissividade ou a refletividade de filmes finos com multicamadas envolve considerar muitos fatores. Dependendo da espessura dos filmes e do comprimento de coerência do feixe, pode ocorrer interferência entre as reflexões múltiplas em cada interface, o que pode tornar o problema complicado.

O Tratamento das Matrizes [68,69], cujas equações básicas serão apresentadas a seguir, consiste de um método geral para calcular a transmissividade e a refletividade nesse tipo de estrutura, quando há interferência entre os múltiplos feixes envolvidos.

Considere a Figura 3.1, na qual está apresentado um filme de três camadas sobre um substrato, de maneira similar ao que ocorre em uma das amostras estudadas neste trabalho.



**Figura 3.1:** Esquemática da propagação de um feixe em um filme com três camadas.

Nessa estrutura, os coeficientes de reflexão ( $r$ ) e de transmissão ( $t$ ) dependem do campo elétrico ( $E_m$ ) e magnético ( $H_m$ ) no meio de incidência, e são dados por:

$$r = \frac{\eta_m E_m - H_m}{\eta_m E_m + H_m}, \quad (57)$$

$$t = \frac{2\eta_m}{\eta_m E_m + H_m}, \quad (58)$$

onde  $\eta_m$  é a admitância do meio de incidência<sup>10</sup>.

A admitância,  $\eta$ , para qualquer um dos meios é dependente da polarização da onda em relação ao plano de incidência, e é dada por:

$$\eta = \begin{cases} \frac{n}{\cos \theta} & \text{pol. } p \\ n \cos \theta & \text{pol. } s \end{cases}, \quad (59)$$

com  $n$  representando o índice de refração do meio; e  $\theta$ , o ângulo de refração em cada meio, pode ser determinado pela Lei de Snell,

$$n_m \cos \theta_m = n_j \sin \theta_j, \quad (60)$$

e pelo conhecimento do ângulo de incidência  $\theta_m$ .

O cálculo dos campos elétrico e magnético no meio de incidência, apresentados nas equações (57) e (58), é realizado pelo produto das matrizes que identificam cada camada:

$$\begin{bmatrix} E_m \\ H_m \end{bmatrix} = \mathbf{M}_3 \mathbf{M}_2 \mathbf{M}_1 \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}, \quad (61)$$

onde

$$\mathbf{M}_j = \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix}, \quad (62)$$

---

<sup>10</sup> Neste caso, o ar é o meio de incidência. Entretanto, o substrato também poderia ser considerado meio de incidência, podendo resultar em valores diferentes para a refletividade.

é a matriz para a  $j$ -ésima camada. O termo  $\delta_j$  representa a variação da fase da onda na camada e é dado por:

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos(\theta_j). \quad (63)$$

A refletividade ( $\mathfrak{R}$ ) e a transmissividade ( $\mathfrak{T}$ ) para o filme sobre o substrato podem ser então calculadas com o conjunto de equações (57) a (63) e por:

$$\mathfrak{R} = |r|^2 \text{ e} \quad (64)$$

$$\mathfrak{T} = \frac{\eta_s}{\eta_m} |t|^2. \quad (65)$$

As equações acima podem ser estendidas para qualquer quantidade de camadas e também são válidas para quando o índice de refração complexo,  $\tilde{n}$ , ou seja, para meios absorvedores.

Em sistemas com alguma camada absorvedora, como é o caso dos filmes com nanopartículas, a transmissividade independe do lado da incidência na amostra (como ocorre com qualquer amostra), entretanto, a refletividade depende. No entanto, sua variação é contrabalançada por uma mudança em sentido oposto da absorbância dessa multicamada, de forma a manter a soma das três componentes unitária.

### 3.2 Transmissividade e refletividade de filmes sobre substratos

É importante observar que as equações apresentadas acima não consideram o efeito da segunda interface entre substrato e ar na transmissividade e refletividade.

Como a espessura dos substratos<sup>11</sup> utilizados na deposição dos filmes é da ordem de meio milímetro, não há interferência entre as múltiplas reflexões da luz proveniente do espectrofotômetro nas duas interfaces do substrato (ar/vidro e ar/multicamadas).

Na Figura 3.2, representa-se as diversas componentes que devem ser consideradas na situação em que o substrato não absorve luz. Nesse caso, o conhecimento de sua espessura não é importante e a transmissividade ou refletividade

---

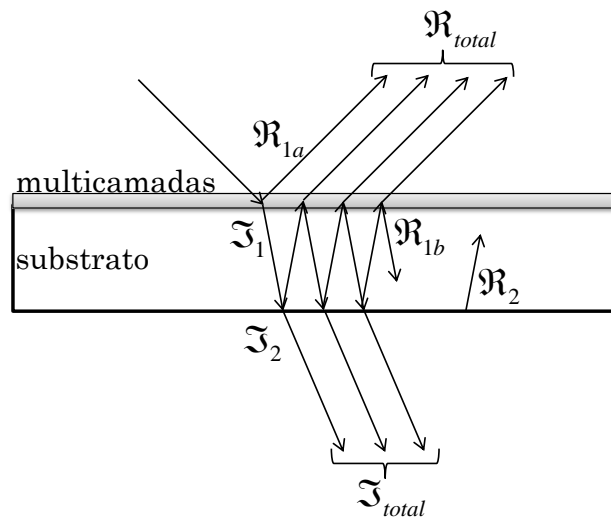
<sup>11</sup> Substratos utilizados são lâminas de microscópio de vidro borossilicato.

podem ser calculadas pela soma de uma progressão geométrica de razão menor que a unidade [70]. Portanto, pode-se mostrar que:

$$\mathfrak{R}_{total} = \mathfrak{R}_{1a} + \frac{\mathfrak{R}_2 \mathfrak{T}_1^2}{1 - \mathfrak{R}_2 \mathfrak{R}_{1b}} \text{ e} \quad (66)$$

$$\mathfrak{T}_{total} = \frac{\mathfrak{T}_1 \mathfrak{T}_2}{1 - \mathfrak{R}_2 \mathfrak{R}_{1b}}. \quad (67)$$

onde:  $\mathfrak{T}_1$  é a transmissividade da multicamada sobre o substrato;  $\mathfrak{R}_{1a}$  é a refletividade da multicamada pelo lado do ar;  $\mathfrak{R}_{1b}$  é a refletividade da multicamada pelo lado do substrato;  $\mathfrak{T}_2$  e  $\mathfrak{R}_2$  são, respectivamente, a transmissividade e refletividade da interface ar/substrato.



**Figura 3.2:** Esquemática para ilustrar a contribuição do substrato na transmissividade da amostra.

Nas equações ( 66 ) e ( 67 ),  $\mathfrak{T}_1$ ,  $\mathfrak{R}_{1a}$  e  $\mathfrak{R}_{1b}$  são calculados com as equações do Tratamento Matricial da seção 3.1, enquanto  $\mathfrak{T}_2$  e  $\mathfrak{R}_2$  são calculadas com as relações de Fresnel para a transmissão e reflexão de luz em uma interface.

### 3.3 Programas e método de simulação e ajuste

As equações apresentadas nas seções 3.1 e 3.2 descrevem o comportamento teórico de filmes multicamadas sobre substratos transparentes. Essas equações podem ser utilizadas para simular a propriedades ópticas experimentais de filmes.

Os programas apresentados no Apêndice F são exemplos daqueles utilizados para simular as propriedades ópticas dos filmes. Esses programas consideram os parâmetros de meio compósito conforme discutidos na Seção 2.6.

Para ajustar essas funções aos resultados experimentais ou para determinar a qualidade das simulações, considera-se uma função objetivo (ou de mérito),  $f_{obj}$ , que é dada por:

$$f_{obj} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m [\mathfrak{T}_{exp}(\lambda_j) - \mathfrak{T}_{calc}(x, \lambda_j)]^2, \quad (68)$$

onde  $m$  indica o total de pontos da curva de transmitância experimental, dada por  $\mathfrak{T}_{exp}$ ;  $\mathfrak{T}_{calc}$  é a transmissividade calculada para os parâmetros de entrada  $x$  (variáveis). Esses parâmetros dependem se o modelo utilizado é aquele do  $\text{Im}\{A\}$  (seção 2.4.3) ou aquele introduzido pela equação ( 55 ).

Se o objetivo for ajustar o modelo aos dados experimentais, a equação ( 68 ) deve ser minimizada. Para tal, utiliza-se uma função pronta no *Matlab*, que está descrita na referência [71]. Essa função é um algoritmo que eficientemente procura o valor mínimo de  $f_{obj}$  para os parâmetro  $\mathfrak{T}_{exp}$  e variando as entradas em  $x$  (Apêndice F).



## 4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo está voltado à descrição das técnicas experimentais utilizadas na produção e caracterização de filmes nanoestruturados. Na primeira parte é descrita a técnica de preparação de amostra e o sistema de deposição. Em seguida faz-se uma descrição das técnicas ópticas para caracterização das propriedades dos filmes. Finalmente, descreve-se sucintamente a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, utilizada na caracterização estrutural das partículas.

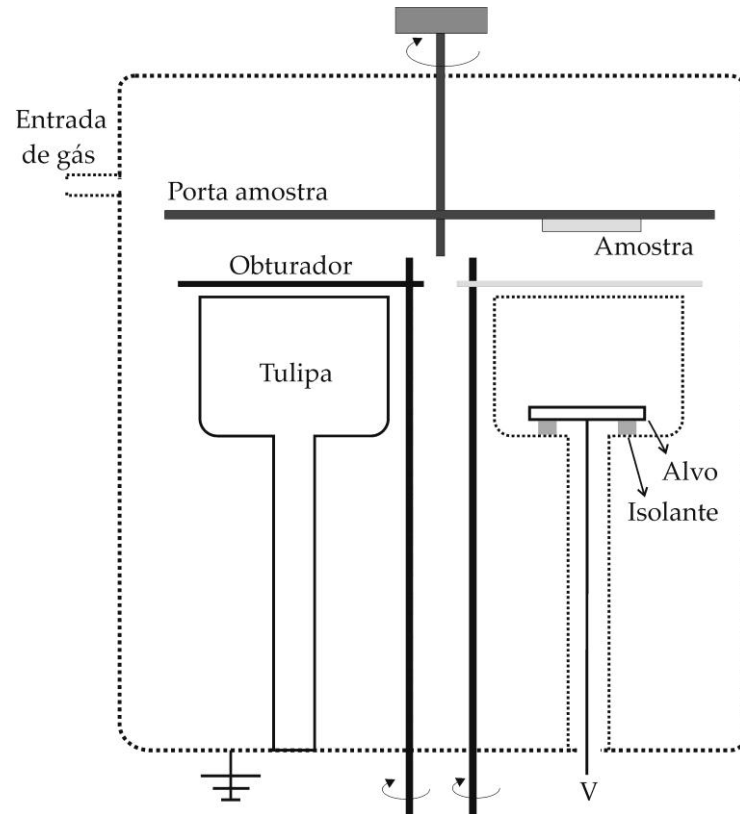
### 4.1 Produção de filmes finos compósitos

Foram produzidas pouco mais de uma centena de amostras nanoestruturadas formadas por um metal em um meio dielétrico ou, em alguns casos, semicondutor. Para tal, foram utilizadas as técnicas evaporação térmica e de *RF magnetron sputtering*. Essa seção busca descrever a metodologia e as técnicas empregadas somente para as amostras que foram mais profundamente estudadas, cujos resultados estão apresentados no Capítulo 5.

#### 4.1.1 Sistema de deposição de filmes por *sputtering*

A técnica de *sputtering* está baseada na formação de um plasma composto por elétrons e íons de argônio. Os íons de argônio são acelerados por uma diferença de potencial para um catodo (ou alvo), que é formado pelo material do qual se deseja produzir os filmes. Os átomos arrancados do alvo pelos íons são depositados nas superfícies ao entorno que constituem o anodo.

O termo *magnetron* indica o uso de campo magnético no alvo, produzido por um ímã posicionado sob o alvo (não mostrado na Figura 4.1). Essa configuração é utilizada por diversos motivos: para aumentar a taxa de deposição do filme; reduzir a pressão de gás (Ar) de operação, dentre outras [72].



**Figura 4.1:** Seção transversal do sistema de *sputtering* utilizado no Laboratório de Óptica e Laser mostrando duas tulipas com seus respectivos obturadores. À direita, está apresentado um corte de uma tulipa, mostrando o alvo (catodo) onde é aplicada a tensão RF. Acima está o porta amostra rotatório, que está aterrado assim como toda a câmara de vácuo.

O uso da técnica de *sputtering* associada a fontes de potência operando em radio frequência (RF)<sup>12</sup> permite a deposição tanto de metais, quanto de materiais dielétricos em substratos dielétricos. Isso não seria possível com fontes de tensões DC, uma vez que o alvo ou o substrato acabam ficando eletricamente carregados.

A Figura 4.1 mostra um esquema do sistema de deposição do Laboratório de Laser e Óptica. Esse sistema foi fabricado pela Leybold e utiliza uma configuração de eletrodos assimétricos: pode-se observar que o catodo (ou alvo) está posicionado no centro de uma estrutura blindada – chamada de tulipa pela semelhança com a flor – de modo a confinar o plasma, enquanto o anodo (onde fica a amostra) está aterrado assim como toda a estrutura restante da câmara.

Embora estejam representados apenas dois alvos na Figura 4.1, o sistema permite utilizar até três alvos e possui ainda um sistema de limpeza para substratos

<sup>12</sup> A frequência de operação nesse tipo de sistema é de 13,56 MHz, devido a regulamentações técnicas governamentais.

(*etcher*). Todos operados por duas fontes RF de potência máxima de 300 W. O diâmetro dos alvos utilizados é de 75 mm, que associados à distância de deposição de cerca de 200 mm, permitem obter filmes uniformes na área de uma lâmina de microscópio (75 mm por 25 mm) . Além disso, o sistema possui capacidade para carregar cinco amostras, as quais podem ser posicionadas sobre qualquer alvo durante o processo, para deposição em apenas uma fornada.

Para controlar a espessura dos filmes depositados, dois métodos são utilizados:

- 1) A espessura de metal depositado é monitorada com uma microbalança de quartzo. Esse método é aplicado para garantir a reprodutibilidade entre as espessuras de filmes em diferentes amostras.
- 2) a taxa de deposição (espessura depositada / tempo de deposição) é calibrada para determinadas condições – potência de *sputtering* e pressão de gás Ar. Neste caso, várias amostras-teste são preparadas em tempos definidos de deposição. Então, a espessura de cada filme é medida utilizando um perfilômetro de contato mecânico<sup>13</sup>. Para o material dielétrico, esse é o único controle utilizado, funcionando de maneira satisfatória. Já para a camada metálica, aplica-se também o método 1);

É importante notar que para um filme formado por partículas, deve-se tratar essa medida de espessura como uma espessura efetiva de material depositada, ou seja, a espessura que o filme teria caso fosse contínuo, sendo a densidade do material das partículas idêntica aquela do meio *bulk*. Entretanto, a calibração da taxa de deposição com o método 2) é realizada por extrapolação das espessuras de filmes contínuos para tempos menores de deposição (que dão origem camadas de partículas).

A deposição dos filmes é iniciada após a câmara ter sido evacuada a uma pressão menor do que  $1 \times 10^{-5}$  mbar. Nesse momento, a câmara é preenchida com um fluxo constante de argônio puro, de modo que atinja uma pressão de  $5 \times 10^{-3}$  mbar.

#### 4.1.2 A produção de filmes finos com nanopartículas

Na seção 1.2 foram apresentados alguns métodos para produzir sistemas compósitos com nanopartículas. Para este trabalho, a abordagem utilizada é a deposição alternada de camadas de metal e meio dielétrico. Dessa forma, caso o metal apresente

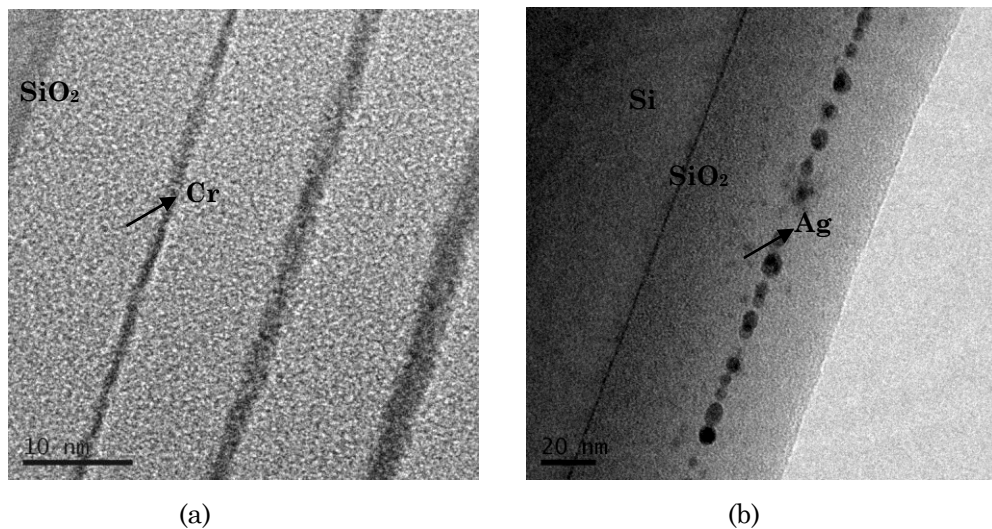
---

<sup>13</sup> Perfilômetro comercial marca Ambios Technology, modelo XP2.

crescimento de filme no modo de Volmer-Weber, ilhas serão formadas sobre a superfície, para pequenas espessuras de material depositado, antes da formação de filmes contínuos [26].

Entretanto, também há a possibilidade de crescimento do filme nos modos Frank-van der Merwe ou de Stranski-Krastanov, nos quais a interação dos átomos do filme e do substrato é maior do que a interação entre os átomos do filme [26]. Dessa forma, ocorre coalescência para espessuras de algumas poucas monocamadas de filme, ou seja, o filme fica contínuo e não forma partículas.

Na Figura 4.2, apresentam-se dois casos distintos de crescimento de filmes. No primeiro, cromo (Cr) é depositado sobre sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e, no segundo, prata é depositado sobre sílica, sendo que, em ambos os casos, é respeitada a mesma espessura em torno de 1 nm de metal (para a camada mais a esquerda de Cr na Figura 4.2(a)) e a mesma temperatura do substrato. Observa-se que o cromo formou um filme contínuo, indicando que o crescimento não é no modo Volmer-Weber, enquanto no caso da Ag são formadas partículas.



**Figura 4.2:** Filmes de: (a) Cr e (b) Ag. Ambos depositados por *sputtering* sobre  $\text{SiO}_2$  nas mesmas condições, mostrando a diferença entre o crescimento dos filmes. Ambos os filmes foram produzidos no Laboratório de Espectroscopia Laser e Óptica de Filmes da UFRGS.

Os principais resultados desse trabalho tratam de sistemas compósitos produzidos por deposição alternada de camadas de prata e de sílica. Os filmes de  $\text{SiO}_2$  e Ag são formados pelo desbaste dos íons de Ar em discos desses materiais com 99.99% de pureza.

Os filmes finos foram depositados sobre substratos de lâminas de microscópio (vidro borossilicato), silício e, quando conveniente, grades de cobre cobertas filmes autossustentados de carbono.

Os filmes produzidos sobre lâminas de microscópio são utilizados para caracterização óptica, enquanto os demais substratos são utilizados para microscopia eletrônica de transmissão.

O método de limpeza utilizado para os substratos de Si e de vidro são sumarizados no Apêndice G.

## **4.2 Caracterização das propriedades ópticas dos filmes**

As propriedades ópticas das amostras nanoestruturadas produzidas para a elaboração desse trabalho foram mensuradas em espectrofotômetros e em elipsômetros. O último foi utilizado como técnica auxiliar na verificação de índice de refração dos materiais depositados, em especial para comparação com as propriedades ópticas relatadas na literatura. Portanto, a técnica de elipsometria não será descrita aqui. O princípio de operação dos espectrofotômetros está descrito na próxima seção, uma vez que dessa técnica surgiram o cerne dos resultados experimentais deste trabalho.

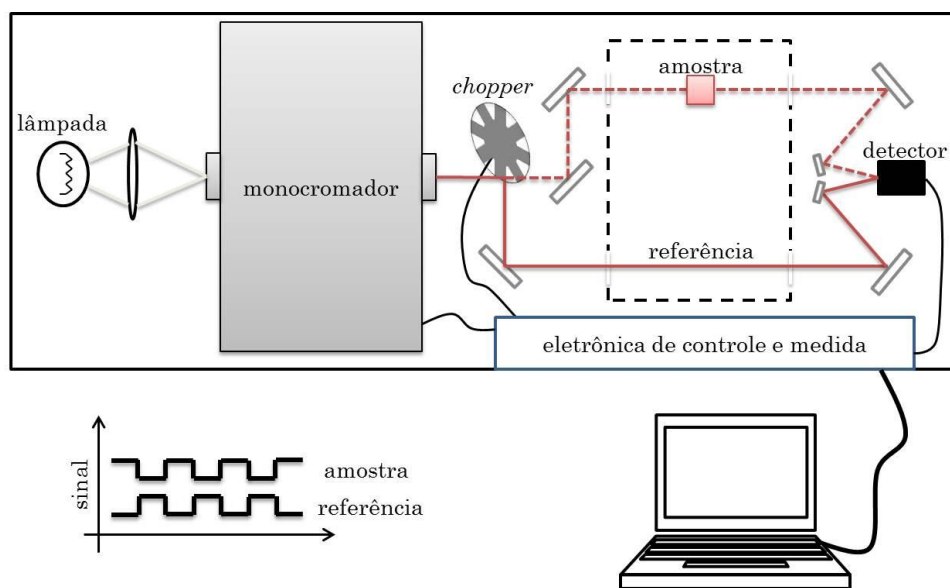
### **4.2.1 Espectrofotômetro de duplo feixe**

Para determinar a transmitância e refletância das amostras produzidas foi utilizado inicialmente um espectrofotômetro Cary 14 e, mais recentemente, um Cary 5000 da Varian. Os resultados apresentados no Capítulo 5 contêm informações obtidas com ambos os equipamentos.

Esses equipamentos constituem espectrofotômetros de duplo feixe, são robustos e de simples operação [73]. O uso de sistemas com duplo feixe é disseminado em função da possibilidade de eliminar flutuação do fluxo emitido pela fonte ou ocasionado no monocromador, uma vez que um sinal de referência é simultaneamente monitorado.

Os espectrofotômetros utilizam uma ou mais fontes com larga banda espectral. Normalmente, uma lâmpada de deutério para o ultravioleta (UV) e uma lâmpada halógena de tungstênio para a região do visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) do espectro. A radiação de uma dessas lâmpadas é focalizada na abertura da entrada de um

monocromador de grade de difração, para que uma parte estreita do espectro seja selecionada na abertura de saída. Essa fração do espectro é dividida por um *chopper* divisor de feixe: ora o *chopper* reflete a radiação para o caminho de referência, ora deixa a radiação ser transmitida para o caminho da amostra (ver Figura 4.3). Dessa forma, os sinais da amostra e referência estão completamente fora de fase, mas com a mesma frequência de modulação (tipicamente da ordem de alguns quilohertz). Finalmente, a radiação do caminho da amostra e da referência volta a ser combinada em um detector (fotomultiplicadora, para UV e VIS, ou fotocélula de PbS refrigerado, para o NIR).



**Figura 4.3:** Representação esquemática de um espectrofotômetro de duplo feixe baseada em esquema do Handbook of Optics [73]. Explicação de funcionamento no texto.

O sinal elétrico desse detector é processado por um amplificador síncrono (*lock-in*) de forma a obter a parte DC de cada sinal. Esse sinal é transformado, transferido e processado por um computador, para que se obtenham as informações de interesse, seja ela a transmitância ou a densidade óptica. Outras propriedades do material podem ser mensuradas como refletância difusa ou especular, desde que os acessórios adequados sejam utilizados no equipamento.

### 4.3 Caracterização estrutural das amostras – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para a determinação de propriedades estruturais de amostras nanoestruturadas, a utilização de técnicas de formação de imagem, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) são de fundamental importância. Com esse tipo de técnica, pode-se obter informação sobre a distribuição de tamanho de partículas nos filmes, estrutura cristalina, caracterização de defeitos, dentre outros. Além disso, podem-se utilizar os resultados estruturais para averiguar as estimativas feitas para espessura dos filmes com a calibração da taxa de deposição.

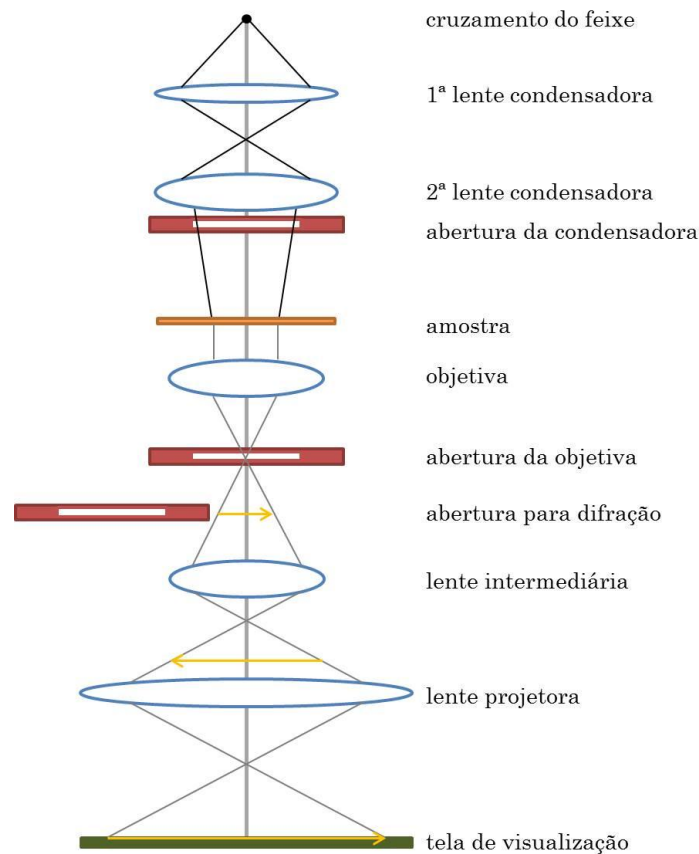
Imagens formadas por elétrons podem ser entendidas de maneira análoga às imagens formadas por luz (ou fótons). Entretanto, o comprimento de onda de de Broglie para os elétrons (dualidade onda partícula), desconsiderando efeitos relativísticos, é dado por [74]:

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{1,22}{\sqrt{E(eV)}}, (nm). \quad (69)$$

Isso implica que, para energias de algumas centenas de milhares de elétrons-volt, tipicamente utilizadas nesses equipamentos, seria possível resolver distâncias menores do que átomos!

Entretanto, isso não é possível. Há muitas limitações na construção das lentes para microscópios eletrônicos. Mas certamente, pode-se provar a estrutura de materiais nanocompósitos, em contraposição à radiação eletromagnética na região do VIS do espectro, a qual permite verificar propriedades coletivas do sistema – conforme foi mostrado seção 2.3.1, sobre o modelo de Maxwell Garnett.

A Figura 4.4 representa o arranjo típico de um MET. Os elétrons são arrancados de um filamento (não mostrados no esquema) e focalizados. A região do cruzamento funciona como uma espécie de fonte virtual de elétrons e está relacionada à coerência da fonte.



**Figura 4.4:** Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão.

As duas primeiras lentes e a abertura da 2ª condensadora são utilizadas para “iluminar” a amostra com um feixe aproximadamente colimado de elétrons. Ao chegarem à amostra uma série de eventos de interação desses elétrons com a matéria podem ocorrer resultando tanto de espalhamento elástico como inelástico. O resultado disso é que é formada uma distribuição não uniforme de elétrons saindo da amostra. Como a intensidade do feixe de elétrons incidente é aproximadamente uniforme, a distribuição espacial do espalhamento pode ser observada como uma imagem de contraste.

Após a formação da imagem da amostra, ela tem que ser ampliada. Isso é feito utilizando uma série de lentes intermediária e uma lente projetora. Então a imagem pode ser observada em uma tela fluorescente ou adquirida com uma câmera CCD.

As micrografias obtidas para esse trabalho utilizaram a infraestrutura do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Foram utilizados os microscópio de transmissão JEOL - JEM 1200ExII e o JEOL - JEM 2010 operando, respectivamente, em 80 keV e 200 keV.

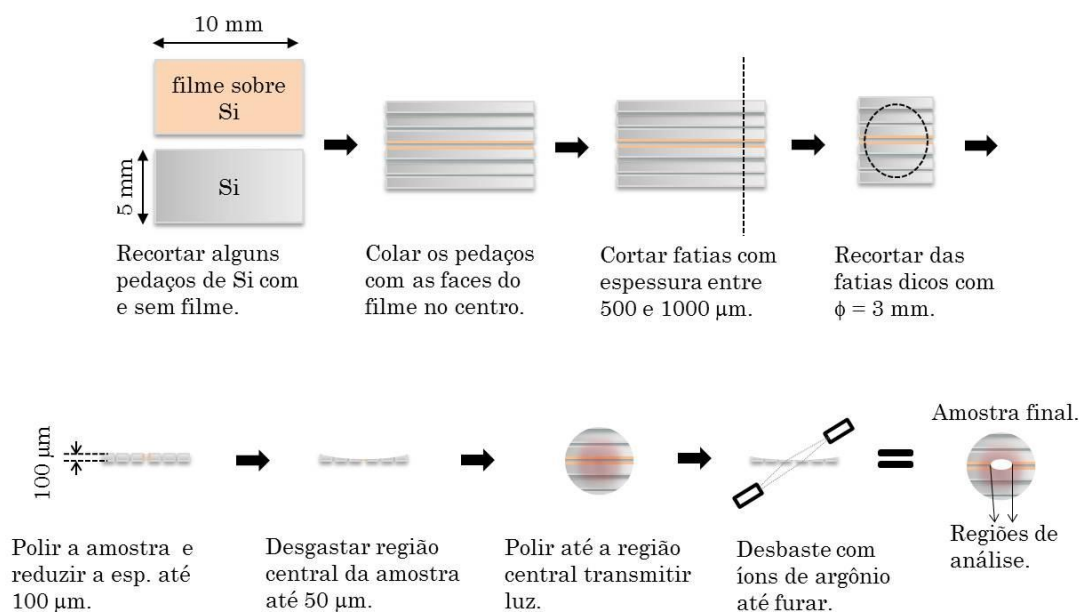


Para uma boa caracterização de amostras por MET, é necessário que essa seja muito fina (espessuras menores do que 200 nm). Dessa forma, a preparação das amostras é uma etapa crítica.

Quando se deseja obter uma micrografia para determinar a distribuição de partículas no plano, a preparação é simples: basta inserir uma grade de cobre com um filme autossustentado de carbono ao lado do substrato em que se está preparando o filme. Dessa forma, tem-se uma amostra com uma grande área para análise.

Por outro lado, quando se almeja obter informações sobre as propriedades do filme no sentido perpendicular ao filme (secção transversal), a preparação da amostra é um pouco mais complicada. A primeira condição é que o filme esteja depositado sobre um substrato de silício.

Nesse caso, a preparação da amostra está resumidamente apresenta na Figura 4.5: pedaços de silício contendo ou não a amostra são cortados e colados. Em seguida, cortam-se fatias do sanduiche resultante com espessura entre 500  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$ , das quais são retirados discos com diâmetro de 3 mm. Esses discos são desgastados até a espessura ficar em torno de 100  $\mu\text{m}$  e polidos até que sua região central deixe transmitir luz (essa região fica avermelhada). A etapa final da preparação da amostra é o desbaste com íons para produzir um buraco na região central da amostra.



**Figura 4.5:** Etapas de preparação de amostra em seção transversal para microscopia eletrônica de transmissão.

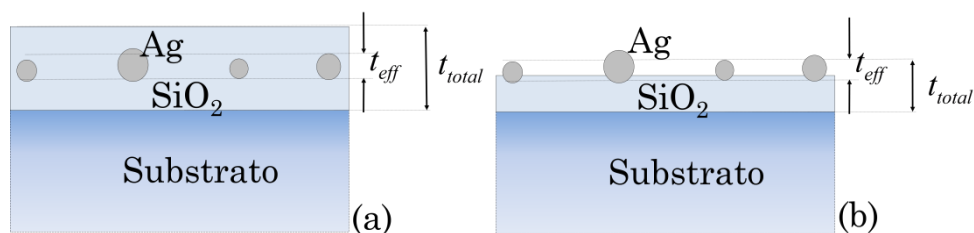
## 5 FILMES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM $\text{SiO}_2$

Este capítulo é subdividido em três tópicos: no primeiro, descrevem-se os filmes produzidos; no segundo, são apresentadas as propriedades estruturais do meio compósito (filmes de nanopartículas de Ag em  $\text{SiO}_2$ ); finalmente, as características ópticas são descritas e interpretadas com base nos aspectos teóricos discutidos no Capítulo 2 e em simulações computacionais (Capítulo 3 e Apêndice F).

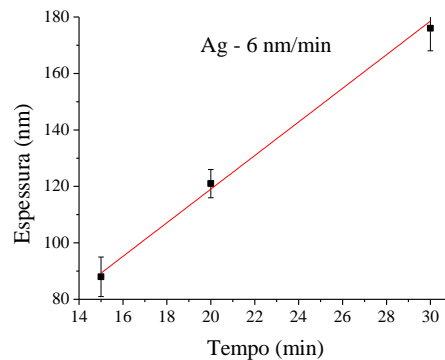
### 5.1 Os filmes de Ag em $\text{SiO}_2$

Foram produzidas, por *sputtering*, as estruturas apresentadas na Figura 5.1, as quais consistem de camadas de partículas de Ag enterradas em  $\text{SiO}_2$  ou sobre  $\text{SiO}_2$ .

As espessuras dos materiais depositados foram controladas de duas maneiras (*vide* seção 4.1): calibração das taxas de crescimento dos filmes em condições específicas de deposição; e acompanhamento da deposição com uma microbalança de quartzo. A taxa de deposição para uma potência de 200 W e pressão de Ar de 0,005 mBar é de 3 nm/min no caso da sílica. Para a prata, nessa mesma pressão de Ar, porém com potência no alvo de 25 W, a taxa de crescimento do filme é de aproximadamente 6 nm/min (ver Figura 5.2).



**Figura 5.1:** Representação das estruturas produzidas para o estudo da interação entre partículas. Em (a) está um filme de partículas de Ag enterrado em  $\text{SiO}_2$ ; em (b) está um filme com as partículas sobre uma superfície de  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 5.2:** Curva de calibração para a taxa de deposição da prata. As espessuras dos filmes para calibração da taxa de deposição foram medidas com um perfilômetro de contato (Ambios XP-2).

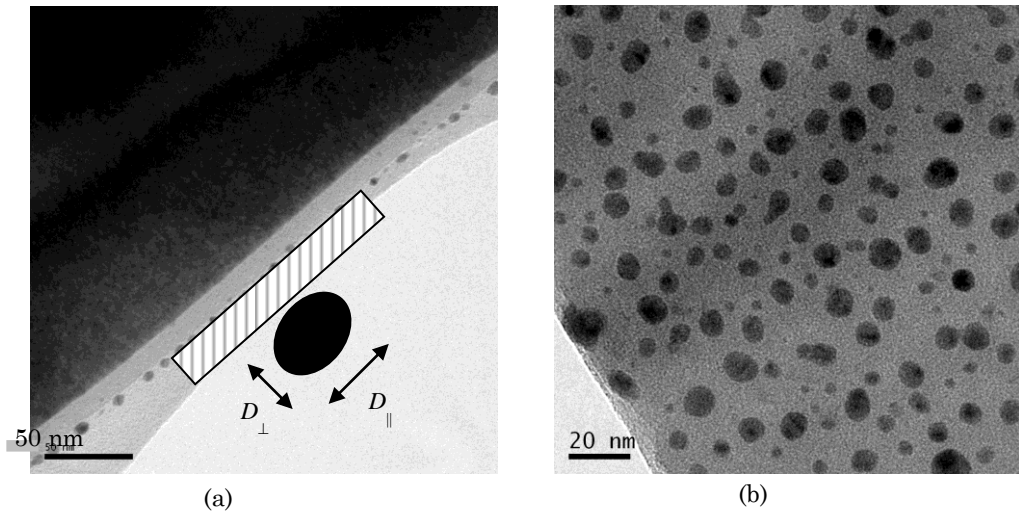
Cada camada de sílica e de prata, conforme apresentadas na Figura 5.1, foram depositadas em 5 minutos e em 12 segundos, respectivamente. Portanto, utilizando as taxas de crescimento descritas acima, tem-se espessuras depositadas da ordem de 15 nm para as camadas de  $\text{SiO}_2$  e 1,2 nm para as camadas de Ag. Esta última seria a espessura de prata depositada caso o filme fosse contínuo.

Conforme foi discutido na seção 2.3, os efeitos de ressonância de *plasmon* são sensíveis à concentração de partículas depositadas. Portanto, para garantir a reprodutibilidade no volume de prata depositada, foi inserida uma microbalança de quartzo para monitorar o crescimento do filme. Para ambas amostras, obteve-se o mesmo valor de massa que, dentro da resolução digital do equipamento de medida, indica um volume de prata depositado idêntico (dentro de uma incerteza de 5 %).

As amostras foram depositadas simultaneamente sobre substratos de vidro e de Si para caracterização óptica e por microscopia eletrônica de transmissão, respectivamente.

## 5.2 Propriedades microscópicas

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de modo a determinar a distribuição de tamanho das partículas e esfericidade destas. As micrografias na Figura 5.3 ilustram, respectivamente, uma vista lateral da amostra sem cobertura de  $\text{SiO}_2$  e uma vista de plano para a amostra com cobertura de  $\text{SiO}_2$ .

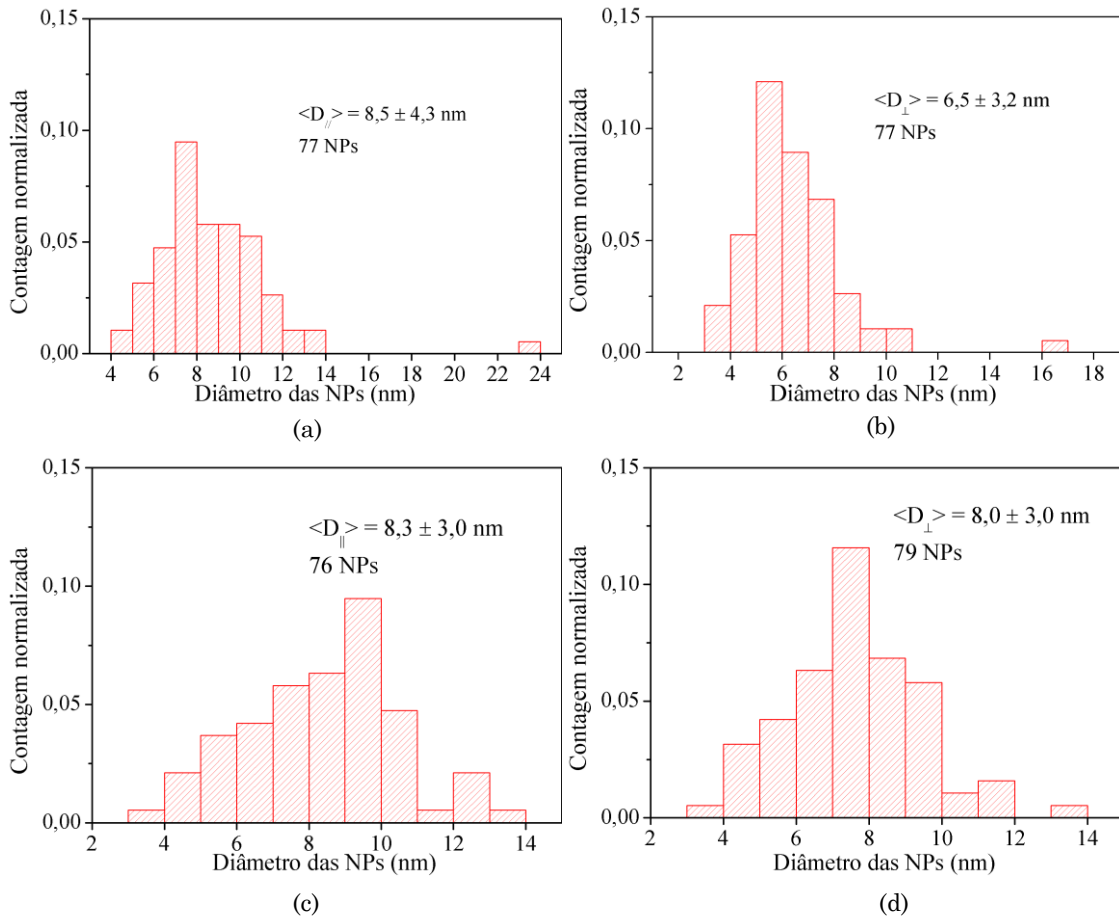


**Figura 5.3:** Micrografias das amostras: (a) nanopartículas na interface da sílica, em vista lateral (a cobertura sobre as partículas é a cola utilizada na preparação da amostra); (b) nanopartículas enterradas em  $\text{SiO}_2$  em vista planar.

Utilizando micrografias similares às aquelas apresentadas na Figura 5.3, foi determinado o diâmetro das partículas tanto na direção paralela ao substrato ( $D_{\parallel}$ ), quanto perpendicular ( $D_{\perp}$ ). Na Figura 5.4 estão os histogramas para a distribuição de tamanho das partículas.

No caso da amostra com partículas na superfície da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), estas se apresentam levemente esferoidais, com eixo maior paralelo ao substrato. Já na amostra quando as partículas estão enterradas em  $\text{SiO}_2$ , os resultados mostram partículas aproximadamente esféricas.

As micrografias também permitiram verificar a espessura dos filmes depositados, conforme apresentado no esquema da Figura 5.1. Para os filmes de partículas sem cobertura de  $\text{SiO}_2$ , tem-se uma espessura total da ordem de 20 nm, enquanto no filme de partículas enterradas em  $\text{SiO}_2$ , a espessura total é da ordem 33 nm. Esses resultados estão de acordo com as estimativas realizadas para as espessuras com a calibração da taxa de deposição (seção 5.2).



**Figura 5.4:** Histogramas de distribuição de tamanho das partículas para as amostras: sem cobertura de  $\text{SiO}_2$ , paralelo (a) e perpendicular ao substrato (b); com cobertura de  $\text{SiO}_2$ , paralelo (c) e perpendicular ao substrato (d).

### 5.3 Propriedades ópticas

Conforme foi discutido no Capítulo 2, a ressonância de *plasmon* de superfície em sistemas compósitos apresenta-se como uma absorção característica no espectro de transmitância desse tipo de material, localizada normalmente na região visível do espectro eletromagnético.

Nesta seção, serão discutidas as propriedades ópticas experimentais dos filmes produzidos e os resultados serão analisados com base nos modelos teóricos apresentados no Capítulo 2 e em simulações computacionais para tais modelos.

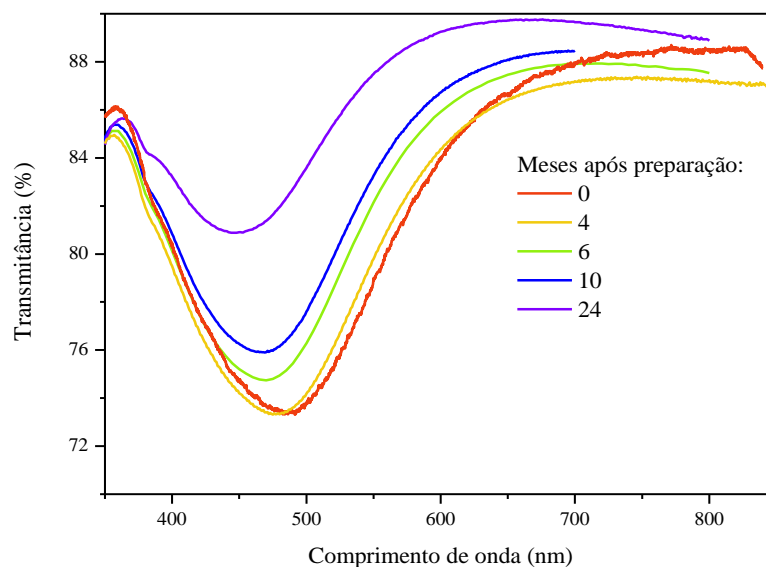
#### 5.3.1 Deterioração dos filmes de nanopartículas

A estabilidade de sistemas de partículas de prata em sílica já foi objeto de um recente trabalho de Hillenkamp *et al.* [75]. O comportamento descrito no presente trabalho é distinto do verificado no artigo de Hillenkamp e coautores, e deste modo

merece atenção. Além disso,  $\text{SiO}_2$  é um meio muito comum em dispositivos, como é o caso dos fotovoltaicos, onde também há interesse na aplicação de partículas de prata. Esta seção tem por principal objetivo complementar os resultados do trabalho da referência [75], com informações sobre o efeito da oxidação das partículas no fator de preenchimento e no raio médio das partículas metálicas, e as consequências dessas para as propriedades ópticas.

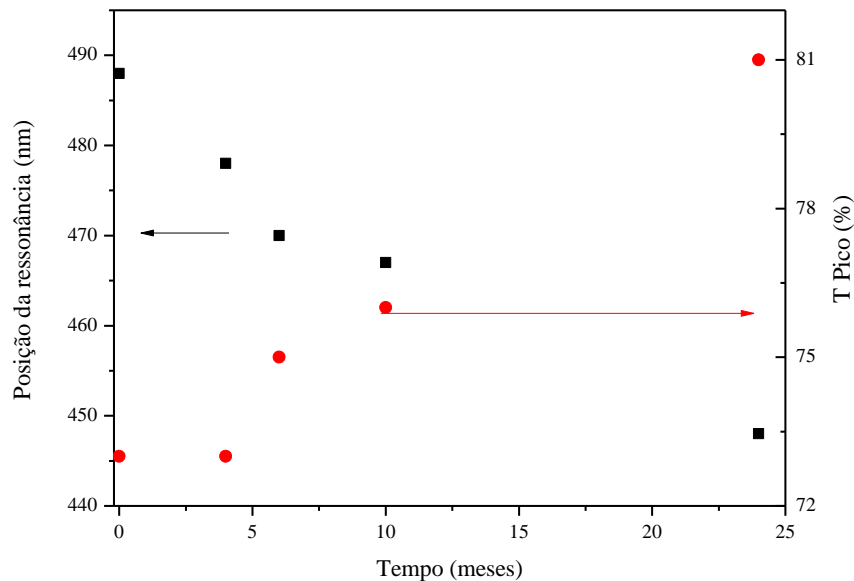
Na referência [75], o método de produção dos filmes é também um pouco diferente daquele utilizado neste trabalho: naquele caso, as partículas são pré-formadas em um feixe e separadas por massa (para garantir pouca dispersão de tamanho); além disso, a sílica é depositada no substrato concomitantemente às partículas por feixe de elétrons.

A Figura 5.5 mostra curvas de transmitância da amostra com uma camada de partículas enterradas em  $\text{SiO}_2$  em diversos períodos após sua preparação até 2 anos. É perceptível que há uma redução da absorbância das amostras (aumento da transmitância), além do deslocamento do pico ressonância para menores comprimentos de onda. Para conhecimento, a primeira medida foi realizada em um equipamento mais antigo de espectrofotometria (Cary 14 com acessório LUSI), que apresenta incerteza na medida de transmitância da ordem de 1 %, enquanto no equipamento mais novo (Cary 5000), a incerteza é uma ordem de grandeza menor.



**Figura 5.5:** Evolução temporal da curva de transmitância da amostra com partículas envoltas por  $\text{SiO}_2$ .

Na Figura 5.6 está mostrada a variação na posição do pico e o aumento da transmitância em função do tempo após a preparação da amostra. Ambas variam aproximadamente de maneira linear com o envelhecimento da amostra. Na referência [75], a ressonância desaparece quase completamente em menos de duas semanas após a preparação das amostras. Além disso, o pico de ressonância é deslocado para menores energias (maiores comprimentos de onda), em contraposição ao que foi observado neste trabalho.



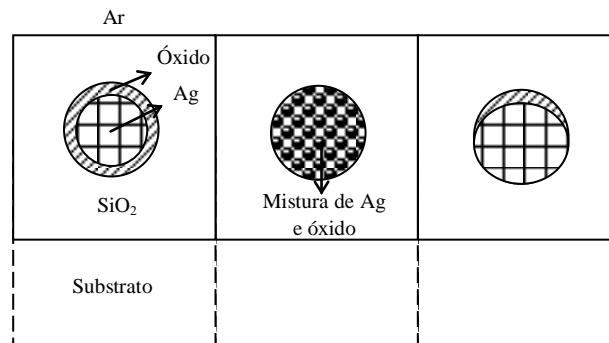
**Figura 5.6:** Variação da posição e transmitância do pico com a idade da amostra. Os quadrados indicam a posição do pico enquanto os círculos preenchidos indicam a transmitância do pico.

Com base nas curvas de transmitância apresentadas na Figura 5.5, *a priori*, três hipóteses para a oxidação das partículas podem ser consideradas, as quais estão representadas na Figura 5.7:

- 1) o primeiro mecanismo proposto é o da redução uniforme no raio das partículas de prata decorrente da formação e crescimento de uma capa de óxido de espessura uniforme. A base deste mecanismo seria uma instabilidade na interface entre  $\text{SiO}_2$  e a Ag ou difusão de oxigênio pela sílica até a superfície da partícula;
- 2) a segunda possibilidade seria a formação de óxido disperso no interior da partícula metálica. Dessa forma, a partícula teria reduzida sua característica

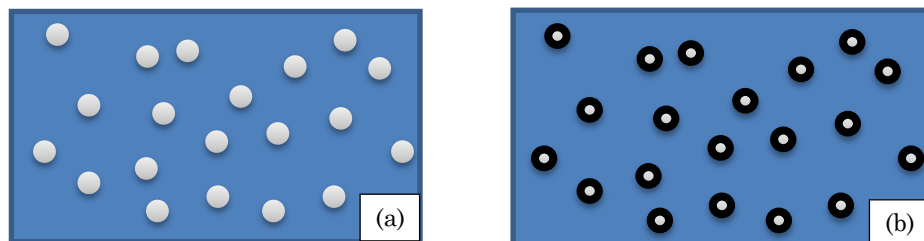
metálica, sem redução no raio da partícula. Essa possibilidade parece intuitivamente a menos provável;

- 3) a última hipótese seria de o óxido estar crescendo no formato de uma capa hemisférica na região da partícula mais próxima a interface com o ar. Essa hipótese envolve a difusão de oxigênio pelo  $\text{SiO}_2$  até a interface da partícula de Ag. A consequência seria a formação de uma partícula elipsoidal em crescente achatamento com o aumento da oxidação.



**Figura 5.7:** Hipóteses para a oxidação das partículas de Ag conservadas fora do vácuo, nas condições ambientais normais do Laboratório<sup>14</sup>. Da esquerda para a direita estão representados os mecanismos 1), 2) e 3) discutidos no texto.

A oxidação das partículas não deve reduzir consideravelmente o número de partículas que contribuem para o pico de ressonância, uma vez que deve ocorrer em todas as partículas simultaneamente (ver esquema na Figura 5.8, representado para a hipótese 1). Portanto, há uma redução na fração volumétrica sem perda de densidade de partículas (número de partículas por unidade de área) que contribuem para o *plasmon*.



**Figura 5.8:** Hipótese 1 - oxidação das partículas de Ag leva a uma redução no raio médio das partículas: (a) partículas de Ag pura; (b) partículas de Ag com capa de óxido.

<sup>14</sup> No laboratório, a umidade relativa do ar fica em torno de 60 % e a temperatura entre 15° C e 25° C.



A redução na fração volumétrica de prata na forma metálica é válida para qualquer uma das hipóteses de oxidação levantadas acima. À primeira vista, poder-se-ia pensar que esta seria a única responsável pela mudança no espectro de transmitância da amostra. Entretanto, em se tratando das hipóteses 1) e 3), é de fundamental importância avaliar o efeito da redução do raio médio das partículas, o qual influencia na transmitância via a mudança no parâmetro de amortecimento  $\Gamma(R)$  (equação (40))<sup>15</sup>.

Na Figura 5.9 são apresentadas simulações para a absorvância<sup>16</sup> de um filme com para diferentes tamanhos de partículas esféricas de prata em SiO<sub>2</sub> (hipótese 1). Essas simulações consideram uma estrutura com três camadas, similar àquela apresentada na seção Tratamento 3.1, sendo que o meio efetivo está entre duas camadas de sílica. Adicionalmente, supõe-se que a fração volumétrica de metal é preservada constante, que não há interação entre as partículas no meio e que a espessura do meio efetivo não varia. Essas aproximações iniciais são absurdas do ponto de vista experimental, pois significariam que o número de partículas está aumentando na amostra. Entretanto, nesse momento o objetivo é isolar os parâmetros de influência na variação da magnitude e posição do pico de ressonância de *plasmon*.

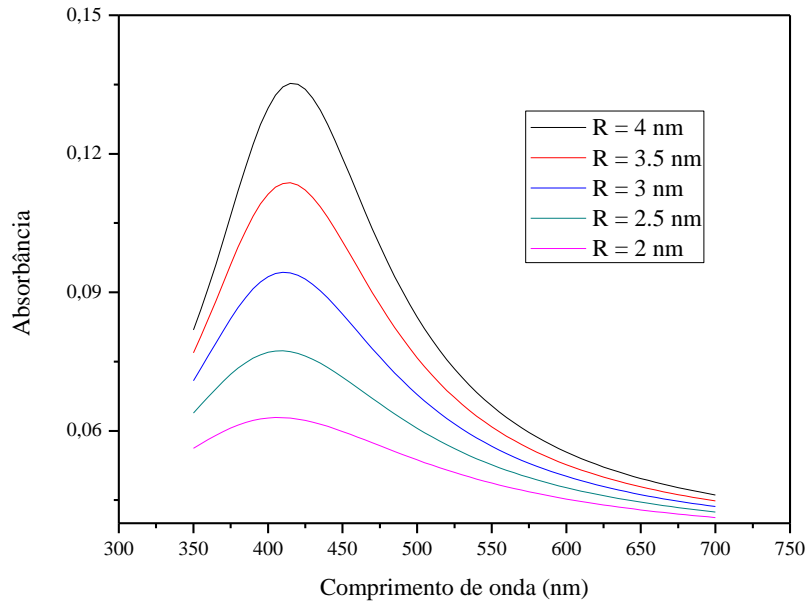
Portanto, conforme ilustrado na Figura 5.9, a consequência de variar apenas o raio das partículas é uma redução significativa da absorção pela ressonância de *plasmon*. A posição do pico não varia significativamente, em concordância com os resultados esperados para partículas isoladas [2].

Os resultados apresentados na Figura 5.9 se contrapõem à percepção inicial de que a variação da absorção da amostra poderia ser atribuída somente à redução do fator de preenchimento da prata na forma metálica. Essa percepção errônea para a relação entre fator de preenchimento de metal e absorção é causada pelas relações estabelecidas entre esses parâmetros para moléculas [76], mas não é válida nesse caso, como está evidenciado. Contudo, a suposta variação do raio das partículas metálicas não pode ser considerada isoladamente. Ela também está intrinsecamente relacionada a uma redução do fator de preenchimento de partículas no sistema.

---

<sup>15</sup> Na prática, a hipótese 1) não difere muito da 3), exceto pelo aumento da anisotropia entre as direções paralela e perpendicular ao filme no último caso. Além disso, o caso 2) também pode ser simulado considerando uma mudança na frequência de colisão dos elétrons  $\Gamma$ , mas que passaria a ser função da fração de óxido interdisperso na partícula.

<sup>16</sup> A absorvância é calculada com  $-\ln(\mathfrak{T})$ .



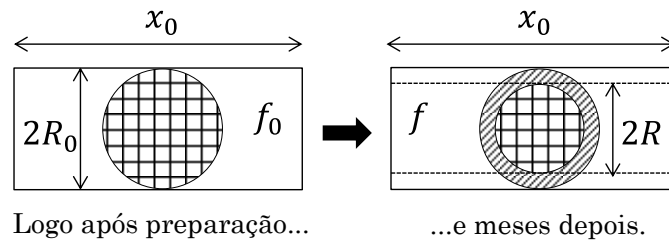
**Figura 5.9:** Simulação para a variação na absorbância para diferentes raios de partículas. Os parâmetros utilizados nessas simulações são:  $A = 0,6$ ;  $f = 0,15$ ;  $f_{AC} = 1$  e  $R$  é dado pela legenda.

Na descrição utilizada neste trabalho e também por outros autores (por exemplo, referências [77,78]), a espessura da camada do meio efetivo é considerada igual ao diâmetro médio das partículas de Ag no filme. Para a amostra discutida nessa seção, o diâmetro médio é de 8 nm. Portanto, espera-se que também haja redução na espessura dessa camada com a oxidação e aumento da espessura da camada de cobertura e suporte (filmes de SiO<sub>2</sub> inferior e superior).

A Figura 5.10 ilustra a mudança que ocorre na espessura do filme com a oxidação das partículas na hipótese 1. Nesse caso, as partículas têm seu volume reduzido com  $R^3$  e, uma vez que não ocorre mudança na distância entre as partículas no plano, a redução do volume total do meio efetivo é apenas proporcional a  $R$ , devido à redução na espessura ser proporcional ao diâmetro. Portanto, pode-se mostrar que fração volumétrica passa a ser dada por:

$$f = f_0 \left( \frac{R}{R_0} \right)^2, \quad (70)$$

onde  $f_0$  é a fração volumétrica de preenchimento quando as partículas possuem raio  $R_0$  (partículas não oxidadas). Para o filme de partículas produzido com cobertura de  $\text{SiO}_2$ , para  $R_0 = 4 \text{ nm}$ , a fração volumétrica é da ordem de 15 %.



**Figura 5.10:** Variação do fator de preenchimento em função da oxidação das partículas considerando a hipótese 1): logo após preparação, a oxidação é desprezível e, meses depois, a espessura do meio efetivo fica reduzida. A distância média entre partículas não se modifica.

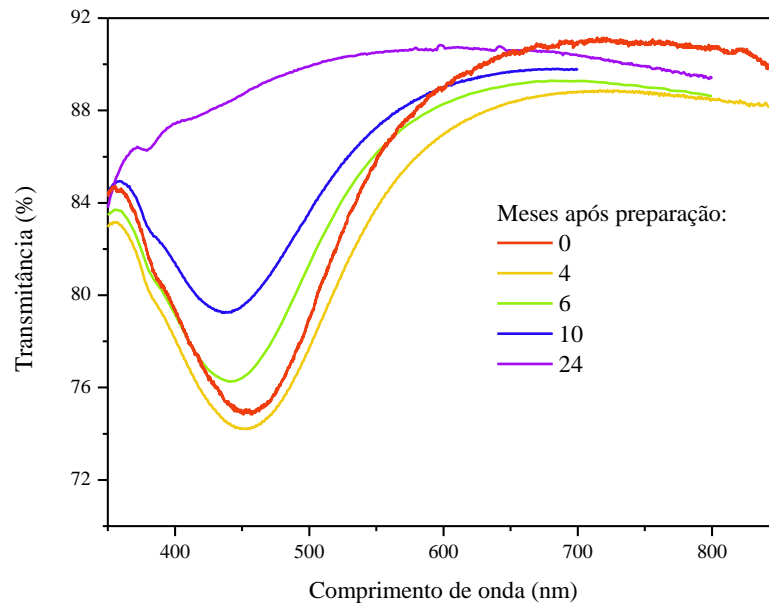
A equação (42) e os valores experimentais de  $R_0$  e  $f_0$  serão de suma importância para a modelagem das propriedades ópticas apresentadas nas próximas seções, nas quais a interação entre partículas passa a ser considerada.

É interessante finalizar essa seção apresentando evidências para o mecanismo que governa a deterioração dos filmes com partículas de prata. Isso pode ser feito analisando a evolução temporal da transmitância do filme sem cobertura de  $\text{SiO}_2$ , mostrado na Figura 5.11. Após dois anos de preparação da amostra, a ressonância desapareceu completamente, o que mostra que a proximidade das partículas com a superfície tem papel fundamental em sua oxidação, uma vez que, para este último filme, a deterioração foi mais rápida.

Dessa forma, pode-se concluir que, para o filme com partículas envoltas por  $\text{SiO}_2$ , a hipótese 3) de deterioração é a mais provável e a cobertura de cerca de 15 nm não é suficiente para conservar as partículas íntegras em condições ambientais normais, embora reduza a velocidade desse processo.

Para tentar esclarecer o que ocorre na deterioração dos filmes, buscaram-se informações na literatura sobre os mecanismos de oxidação de superfícies de prata [79,80]. A prata não é oxidada por  $\text{O}_2$  (oxigênio molecular) na temperatura ambiente, entretanto sofre formação dos óxidos  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{AgO}$  na presença de  $\text{O}_3$  (ozônio) [79]. Esse processo é acelerado quando há radiação ultravioleta [80]. Outra possibilidade para a

deterioração da prata seria por reação com compostos com enxofre ( $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{OCS}$ ) para formar sulfeto de prata [81]. Neste trabalho, não foram realizados experimentos para determinar qual mecanismo é dominante, o que poderia ser tema de investigação adicional.



**Figura 5.11:** Evolução da curva de transmitância da amostra com partícula na interface do  $\text{SiO}_2$ , ou seja, expostas ao ar.

### 5.3.2 Previsão teórico-experimental para propriedades ópticas de partículas isoladas

A questão que se deseja responder nessa seção é: qual deveria ser a posição da ressonância de *plasmon* para uma partícula isolada de Ag em  $\text{SiO}_2$  de diâmetro 8 nm?<sup>17</sup>

É muito importante responder a esta pergunta para complementar os parâmetros de entrada das simulações para a interação entre partículas, conforme será verificado a seguir.

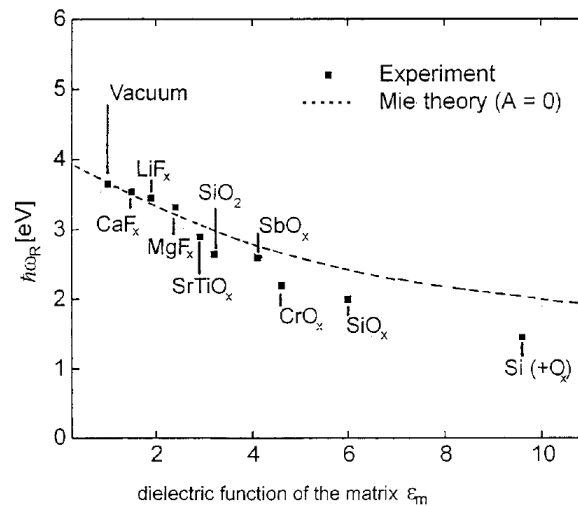
Procurando na literatura informações sobre partículas isoladas, pode-se encontrar um extenso trabalho de Kreibig e colaboradores [61]. Um resultado particularmente interessante está reproduzido na Figura 5.12, a qual apresenta a posição da ressonância de *plasmon* para partículas de prata de 2 nm de diâmetro envoltas por diversos meios. A distribuição de tamanho dessas partículas é estreita e

<sup>17</sup> Diâmetro médio das partículas determinado por MET (seção 5.2).

estas estão bem diluídas em cada um dos meios. Nesta situação, o deslocamento da posição do *plasmon* em relação à posição prevista pela teoria de Mie é atribuído à transferência permanente de cargas da partícula para a sua superfície (seção 2.4.2).

Na Figura 5.12, para Ag (diâmetro de 2 nm) em SiO<sub>2</sub>, a variação na ressonância ocorre entre 3 eV (calculada pela teoria de Mie) para cerca de 2.65 eV (resultado experimental). Em comprimento de onda no vácuo, isso equivale a um deslocamento de 413 nm para 468 nm.

Conforme foi discutido, a transferência permanente de cargas depende da relação superfície por volume da partícula, portanto, pode-se obter uma boa estimativa para o deslocamento no caso de partículas com diâmetro de 8 nm, já que nesse caso a redução na densidade de elétrons livres deve ser cerca de 4 vezes menor.



**Figura 5.12:** Posição da ressonância de *plasmon* para partículas de prata de 2 nm de diâmetro (retirado da referência [61]). A linha tracejada indica a posição calculada com a teoria de Mie e os pontos são dados experimentais.

Como parâmetro de entrada para as simulações é interessante estimar a variação na densidade de elétrons livres e a posição da ressonância de *plasmon* para as partículas de 8 nm. Sabe-se que  $\omega_{SPR}^2 \propto \rho$ , ou seja, o quadrado da frequência de *plasmon* é proporcional à densidade de elétrons livres. Portanto, pode-se escrever:

$$E_{Mie, \epsilon_h}^2 - E_{Exp, \epsilon_h}^2 = \hbar^2 (\omega_{Mie, \epsilon_h}^2 - \omega_{Exp, \epsilon_h}^2) = \hbar^2 \Delta \rho \frac{\omega_{Mie, \epsilon_h}^2}{\rho_{Mie, \epsilon_h}}, \quad (71)$$

onde  $E_{XXX, \varepsilon_h}$  representa a posição em energia da ressonância de *plasmon* das partículas envoltas por um meio de constante dielétrica  $\varepsilon_h$ ; os subscritos *Mie* e *Exp* indicam quantidades teóricas e experimentais, respectivamente; e  $\Delta\rho = \rho_{Mie, \varepsilon_m} - \rho_{Exp, \varepsilon_m}$  é a variação na densidade de elétrons livres após a transferência estática ou permanente de cargas.

No lado esquerdo da equação ( 71 ), o primeiro termo pode ser retirado do cálculo com a condição de Mie (equação ( 13 )), enquanto o segundo pode ser obtido de resultados experimentais para partículas com tamanho bem definido e baixa fração de preenchimento, como aqueles da referência [61].

A equação ( 71 ), se associada aos dados apresentados acima para partículas de prata de 2 nm de diâmetro envoltas por SiO<sub>2</sub>, permite estimar que  $\Delta\rho / \rho \approx 0,22$ , o que representa que houve uma redução maior que 20 % na densidade de elétrons.

Considerando a dependência com o inverso do raio da partícula, a equação ( 71 ) também permite estimar qual seria a variação na densidade de elétrons livres e na posição do pico de ressonância caso as partículas tivessem outros tamanhos. Por exemplo, para partículas com diâmetro de 8 nm em SiO<sub>2</sub>, espera-se que  $\Delta\rho / \rho \approx 0,05$  ou um quarto do valor para partículas de diâmetro 2 nm.

E a posição do pico de ressonância? Para partículas de 8 nm, ficaria em 2,9 eV (425 nm).

A redução da densidade de elétrons livres também provoca uma redução no valor de  $\omega_p$ , a ressonância de *plasma*, que será utilizada no cálculo da função dielétrica com a equação ( 56 ). Nas simulações, essa mudança será inserida no termo de intensidade do oscilador  $f_c$ , cujo valor de partida para as partículas será de 1. Dessa forma, pode-se verificar que:

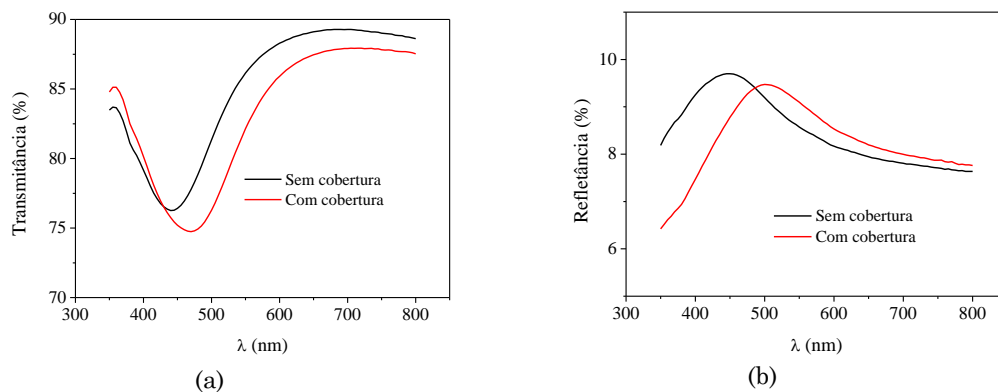
$$\omega_{p,particula}^2 = \frac{\rho_{Exp, \varepsilon_m}}{\rho_{Mie, \varepsilon_m}} \omega_{p,bulk}^2 = f_c \omega_{p,bulk}^2, \quad (72)$$

onde, mais uma vez, para as partículas de diâmetro 8 nm, pode-se verificar que  $f_c \approx 0.95$ .

### 5.3.3 Interação entre partículas – A imaginário

Os resultados apresentados nessa seção são a primeira proposta deste trabalho para simular as propriedades ópticas de filmes de partículas. Parte destes resultados foi publicada na revista *Applied Optics* [44].

Para as amostras com ou sem cobertura de SiO<sub>2</sub>, conforme descrição na seção 5.1, as curvas de transmitância e refletância obtidas experimentalmente<sup>18</sup> estão apresentadas na Figura 5.13. Pode-se observar que, no sistema sem cobertura de sílica, a ressonância se encontra em torno de 441 nm, enquanto no sistema com o filme de partículas imerso em SiO<sub>2</sub>, a ressonância está em 462 nm. Esse comportamento é previsto com base na equação ( 13 ): no caso do filme com partículas na interface a função dielétrica efetiva percebida é menor, o que torna a ressonância deslocada para menores comprimentos de onda do que no caso em que o filme está envolto por SiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.13:** (a) Transmitância e (b) refletância para as amostras de nanopartículas com ou sem cobertura de SiO<sub>2</sub>.

Para simular as propriedades ópticas desses filmes, considera-se o termo de interação entre partículas dado pela parte imaginária de  $A$  da equação ( 43 ).

O significado físico de  $\text{Im}\{A\}$  pode ser entendido considerando o acoplamento entre as partículas, de maneira similar ao que foi descrito pelas equações ( 46 ) e ( 47 ). Por exemplo, no caso do campo elétrico paralelo ao plano de partículas (incidência normal), a frequência da partícula isolada seria dada pela frequência de *plasmon*, que pode ser escrita como  $\omega_{SPR} = (k_{SPR}/m_e)^{1/2}$ , entretanto, essa frequência é modificada para  $\omega_{SPR,C} = [(k_{SPR} - k_C)/m_e]^{1/2}$ , devido às forças de interação com as partículas adjacentes,

<sup>18</sup> Os resultados apresentados aqui correspondem a medidas realizadas seis meses após a preparação da amostra.

quando estas estão próximas. A essa interação é atribuído o deslocamento da ressonância do valor de 425 nm (seção 5.3.2) para 462 nm, conforme foi evidenciado experimentalmente.

Portanto,  $\text{Im}\{A\}$  é responsável pelo deslocamento da ressonância e  $\text{Re}\{A\}$ , assim como mostrado na seção 2.4.1, descreve a modificação na constante de relaxação da partícula devido à limitação do livre caminho médio dos elétrons e modifica a largura do pico de ressonância.

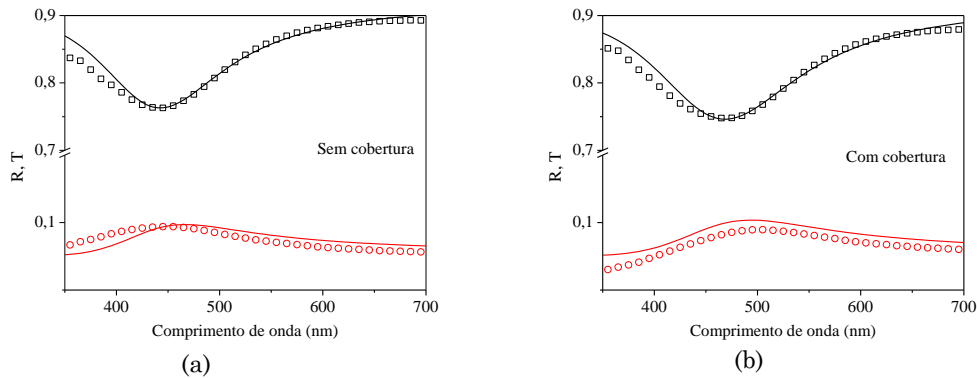
As simulações e os ajustes da transmitância e refletância são realizados utilizando funções numéricas escritas para o Matlab. Essas funções utilizam o formalismo de matriz característica (ou Teoria de Matrizes) para descrever as propriedades ópticas de cada camada do filme: por exemplo, no caso do filme com cobertura, há três camadas, sendo duas de  $\text{SiO}_2$  e uma do meio compósito de Ag mais  $\text{SiO}_2$ . Essa abordagem está muito bem apresentada na referência [69] e resumida na seção 3.1.

Na Figura 5.14 são apresentados os resultados das simulações para a transmitância (parte superior) e refletância (parte inferior) dos filmes de partículas de Ag sem e com cobertura de  $\text{SiO}_2$ . Essas simulações são baseadas em resultados para ajustes das curvas valorizando a posição do pico e a região mais à direita do espectro de transmitância.

Nos cálculos, as espessuras do meio efetivo são ajustadas para valores um pouco menores do que 8 nm, que corresponderiam aproximadamente ao diâmetro médio observado das partículas de prata por MET. As espessuras são 7,4 nm e 7,6 nm, respectivamente, para os filmes com partículas na superfície e enterradas. Além disso, no primeiro caso a função dielétrica do meio que envolve as partículas é considerada por uma média do índice de refração do ar e do  $\text{SiO}_2$ , ou seja,

$$\varepsilon_h = n_h^2 = \left[ \frac{1}{2}(n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{ar}}) \right]^2. \quad (73)$$





**Figura 5.14:** Simulações (linhas contínuas) para refletância e transmitância das amostra de partículas de Ag (a) sem cobertura e (b) com cobertura de  $\text{SiO}_2$ . No primeiro caso  $A = 0,52 + 0,40i$ , já no segundo  $A = 0,48 + 0,27i$ .

Na Figura 5.14 (a), as simulações apresentam boa concordância com os valores experimentais para a transmitância. Entretanto, a posição do pico na refletância não é tão bem descrita, ficando um pouco deslocado em relação ao observado. Acredita-se que isso ocorre devido à simplicidade com que a influência da interface  $\text{SiO}_2 / \text{ar}$  foi considerada. Isso fica evidenciado pela boa concordância, tanto em transmitância como em refletância, no caso do filme com cobertura de  $\text{SiO}_2$ , em Figura 5.14 (b).

O parâmetro  $\text{Im}\{A\}$ , embora pareça interessante para mostrar a viabilidade de simular as propriedades ópticas, carece de uma relação direta com as propriedades estruturais das amostras. Essa abordagem foi inserida na seção 2.5, com a utilização de um parâmetro  $B$  de ajuste (equação (48)), relacionado à teoria da Persson e Liebsch [23] para a interação entre as partículas em um sistema bidimensional.

### 5.3.4 Interação entre partículas – parâmetro $B$

A introdução do parâmetro  $B$  é muito útil, sobretudo para analisar a anisotropia entre as situações de campo elétrico paralelo e perpendicular ao filme de partículas. Portanto, além das medidas apresentadas anteriormente, medidas específicas para essa análise foram realizadas.

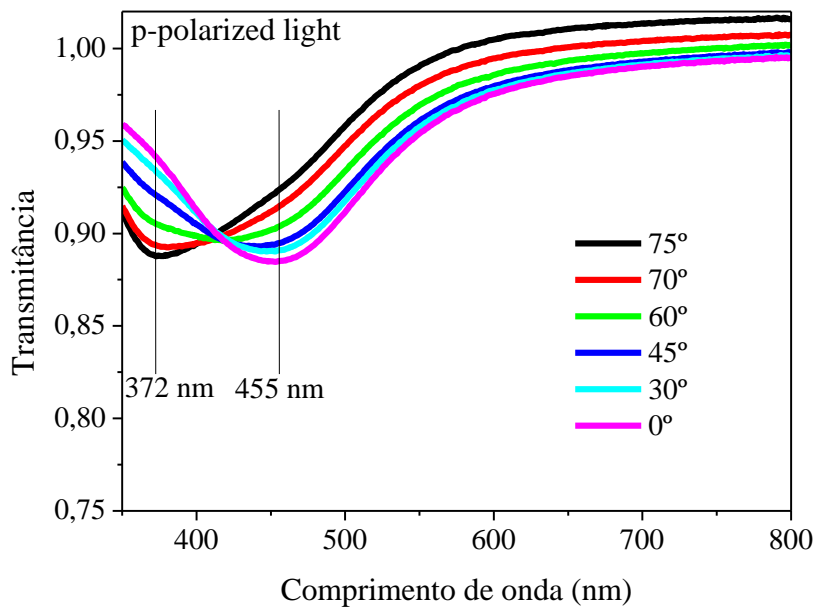
A Figura 5.15 apresenta a transmitância medida<sup>19</sup> para a amostra com partículas de prata enterradas em  $\text{SiO}_2$ . As medidas foram realizadas na polarização

<sup>19</sup> As medidas apresentadas na Figura 5.15 foram realizadas 2 anos após a preparação da amostra.

linear  $p$  do feixe em diversos ângulos de incidência. Os dados foram normalizados pelas transmitâncias do substrato sem filme, medidas nas mesmas condições.

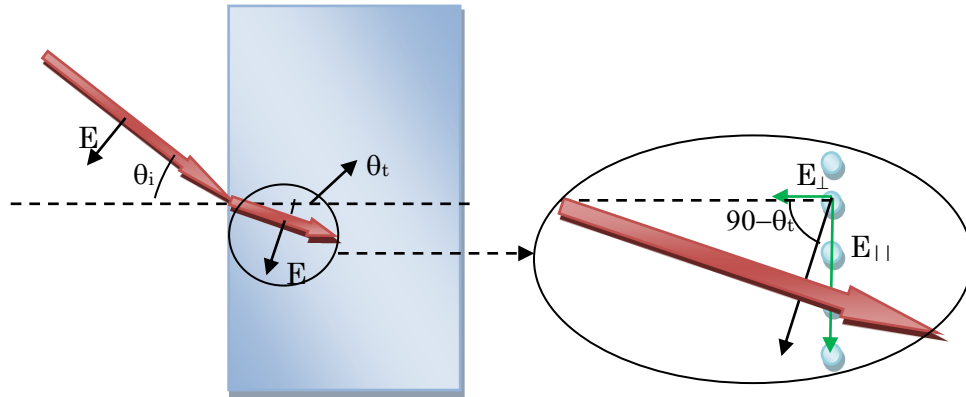
Quanto maior for o ângulo de incidência na polarização  $p$ , maior é a componente do campo elétrico ortogonal ao plano (Figura 5.16). Da mesma forma, observa-se um aumento do pico de absorção em 372 nm, que é atribuído ao acoplamento entre dipolos fora do plano das partículas, e a redução do pico de ressonância em 455 nm, devido ao acoplamento entre dipolos no plano das partículas.

Nessa seção, o objetivo é simular os espectros de transmitância com base no modelo da seção 2.5. Para comparação, os espectros também serão simulados utilizando o modelo com  $\text{Im}\{A\}$ , de maneira similar ao que foi apresentado na seção 5.3.3.



**Figura 5.15:** Espectrofotometria de transmitância mostrando o desdobramento da ressonância de *plasmon* em função da orientação da oscilação do campo elétrico no filme de partículas.

Para iniciar a análise, será utilizada a medida de transmitância em incidência normal (24 meses após a produção). Neste caso, somente o acoplamento entre as oscilações nas partículas no plano da amostra é relevante e a equação ( 55 ) dá a função dielétrica da prata.



**Figura 5.16:** Esquema para melhor visualizar a projeção do campo elétrico da polarização  $p$  no plano e na normal ao plano da camada de nanopartículas.

Os parâmetros deixados para ajuste são: o raio das partículas ( $R$ ); a limitação do livre caminho médio  $A$  (somente parte real); e o termo de interação entre as partículas  $B$  (da equação (48)).

Conforme discutido seção 5.3.1, o raio das partículas influencia no fator de preenchimento e também na transmitância da amostra. No caso da amostra com partículas cobertas por  $\text{SiO}_2$ , o diâmetro médio das partículas foi medido por 8 nm, enquanto a espessura de prata depositada ficou em 1,2 nm, conforme indicação da microbalança de quartzo. Isso implica que o fator de preenchimento  $f_0$  é da ordem de 15 % no momento em que a amostra foi preparada. Esse fator de preenchimento vai reduzindo com o envelhecimento da amostra. Esses dados são utilizados na equação (70) para estabelecer uma relação entre a variação do raio e o fator de preenchimento no programa de ajuste<sup>20</sup>.

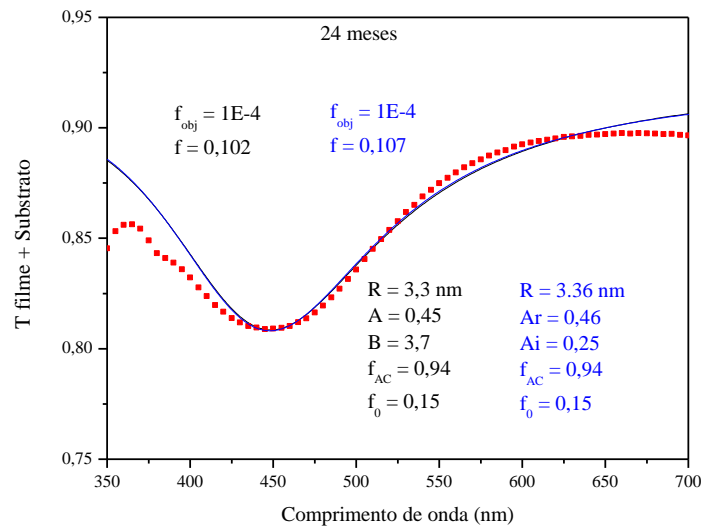
Outro parâmetro de entrada no modelo é a distância média entre as partículas, a qual, em primeira aproximação, independe do envelhecimento da amostra. De modo a simplificar, considera-se uma distribuição regular de partículas nos vértices de um quadrado cujo parâmetro de rede é dado pela distância média entre as partículas (primeiros vizinhos). Esse parâmetro é determinado utilizando  $f_0$  e considerando que a espessura do meio efetivo é dada pelo diâmetro médio das partículas. Para os dados de fator de preenchimento e raio fornecidos no parágrafo anterior, pode-se verificar que a distância média entre as partículas fica em torno de 15 nm, o que consistente com as observações por microscopia.

<sup>20</sup> Detalhes na seção 3.3.

O termo  $f_c$ , apresentado na equação ( 55 ), e que representa a intensidade do oscilador modificado, é utilizado em conformidade com a estimativa e discussão realizada na seção 5.3.2.

Para comparação, os parâmetros fornecidos acima também foram aplicados para as simulações considerando o termo  $A = Ar + i \cdot Ai$ , conforme descrito seção 5.3.3.

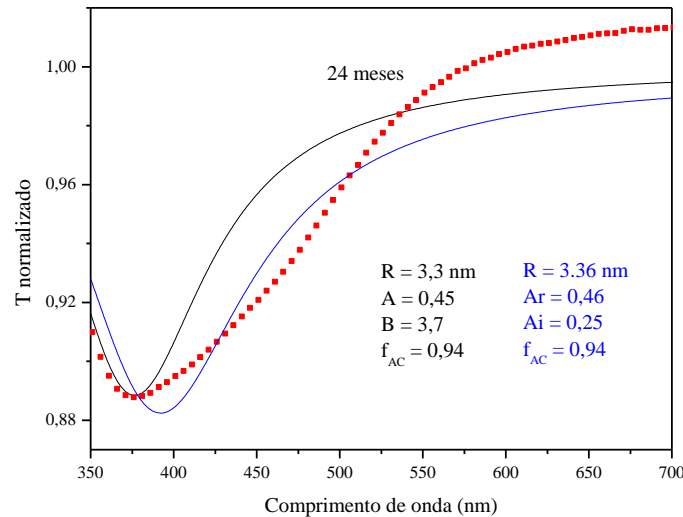
A Figura 5.17 apresenta as simulações para a curva de transmitância medida em 24 meses após a preparação da amostra. Em preto está a simulação considerando o termo  $B$ , ao passo que em azul está apresentada a simulação considerando o termo  $\text{Im}\{A\}$  (essas curvas estão sobrepostas).



**Figura 5.17:** Simulação para as propriedades ópticas do filme com cobertura de  $\text{SiO}_2$  (24 meses): em preto considerando o termo  $B$  e, em azul, sobreposto,  $\text{Im}\{A\}$ .  $f$  – fator de preenchimento obtido no melhor ajuste (função da variação do raio das partículas);  $f_{\text{obj}}$  – termo de qualidade do ajuste,  $f_{\text{AC}}$  – intensidade do oscilador modificado, demais parâmetros seguem notação do texto.

Ambos ajustes privilegiam o lado direito da posição do pico de ressonância. É importante comentar que a assimetria entre os picos é esperada em sistema de partículas não ordenadas, em acordo com o trabalho de Persson e Liebsch [23]. Sabe-se que o pico de ressonância para o modo paralelo ao plano de partículas possui uma cauda para a região de menores energias, enquanto, no pico para o modo normal, a cauda está para as regiões de maiores energias. No modelo utilizado, as curvas são Lorentzianas e, portanto, simétricas em relação ao centro do pico. Isso explica o fato de apenas uma metade do pico ser adequadamente simulada.

Os resultados da Figura 5.17 são similares na simulação da transmitância em incidência normal, com o campo elétrico paralelo ao plano das partículas. Entretanto, quando se calcula a posição do pico de ressonância para o campo elétrico ortogonal ao plano das partículas, o método que utiliza o termo  $A$  imaginário<sup>21</sup> prevê a posição errada da ressonância (Figura 5.18).



**Figura 5.18:** Simulação da componente do campo perpendicular para a ressonância de *plasmon* considerando os dados no interior da figura.

Observa-se que o raio médio das partículas, em 3,3 nm, e o fator de preenchimento (10 %) são consideravelmente menores do que aqueles sugeridos para o sistema logo após sua preparação. Isso vai de encontro com o previsto para a deterioração das partículas (seção 5.3.1).

A discrepância que existe entre os modelos para a simulação quando o campo elétrico está normal ao plano de partículas, apresentada na Figura 5.18, pode ser associada à perda no significado físico do modelo que considera o  $A$  complexo.

No modelo que utiliza o acoplamento entre as partículas como uma frequência de Lorentz, o significado físico é rapidamente obtido por analogia com a teoria de Persson e Liebsch, com as equações ( 37 ) e ( 38 ), as quais indicam um deslocamento proporcionalmente maior para a ressonância com o acoplamento perpendicular ao filme.

<sup>21</sup> No caso da simulação com  $A$  imaginário, a componente perpendicular ao plano de partículas foi calculada utilizando complexo conjugado de  $A$  nas simulações.

O parâmetro  $A$  (intensidade do efeito de tamanho) é consistentemente parecido para as simulações utilizando ambos os modelos. No entanto, seu valor em torno de 0,45 difere consideravelmente daquele determinado por *Kreibig et al.* (igual a 1,3) [61], no caso de partículas com 2 nm de diâmetro. Pode-se entender essa diferença com base na distribuição de tamanho de partículas: partículas maiores contribuem mais para o espectro de transmitância e deixam o pico mais estreito, dessa forma reduzindo o valor de  $A$ , uma vez que se considera somente o diâmetro médio nessas simulações.

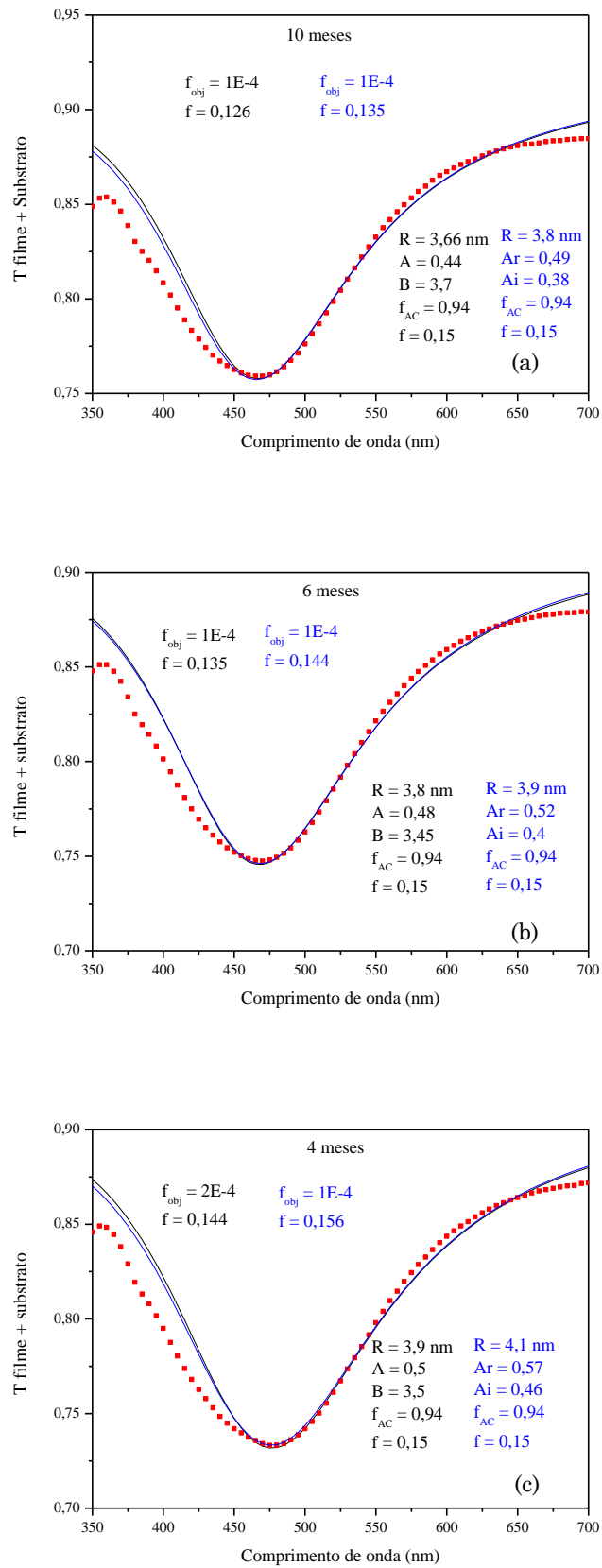
Comparando o valor obtido para o parâmetro  $B$  nos ajustes ( $B_{ajuste} = 3,7$ ) com aquele teórico ( $B_{teorico} = 2,12$ ), previsto na seção 2.5, percebe-se que o primeiro é significativamente maior. Este parâmetro é dependente do valor da ressonância para a partícula isolada ( $\omega_{SPR}$ ) utilizada no modelamento pela equação (48). No caso, foi utilizado o valor de 2,9 eV = 425 nm, com base na discussão da seção 5.3.2.

O parâmetro  $B$  foi ajustado considerando partículas com raio médio inicial de 4 nm. O fato das partículas constituírem uma distribuição pode ter contribuído para parte da diferença entre os valores obtidos, mas, além disso, a aproximação de distribuição ordenada de partículas para este sistema deve ser determinante para essa diferença.

Na Figura 5.19 são apresentadas as simulações para o mesmo filme, porém nos espectros de transmitância quando ele estava menos deteriorado (quatro, seis e dez meses após a preparação).

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os parâmetros utilizados nas simulações para as transmitâncias da Figura 5.19. Os resultados indicam um consistente aumento no raio das partículas quanto mais próximo à data de produção da amostra o espectro foi medido.

Nestas simulações, embora possa parecer contraditório em função do que foi discutido na seção 5.3.1 e a escolha da hipótese 3) como a mais provável para a deterioração das partículas, considera-se que essas têm seu raio uniformemente reduzido com o envelhecimento da amostra.



**Figura 5.19:** Simulações da transmitância do filme tomadas em diversos momentos após sua preparação.

Para introduzir no modelo partículas com formatos de esferoides oblatos, seria necessário realizar um estudo detalhado do processo de oxidação das partículas e os efeitos sobre sua forma, o que fugiu do escopo do trabalho. Além disso, a boa concordância obtida na previsão da posição dos picos para ambas direções de oscilação do campo elétrico servem de suporte a essa abordagem.

Tabela 5.1: Parâmetros de simulação para as curvas de transmitância utilizando o modelo de  $A$  complexo.

	4 meses	6 meses	10 meses	24 meses
<b>R (nm)</b>	4,1	3,9	3,8	3,7
<b>Ar</b>	0,57	0,52	0,49	0,46
<b>Ai</b>	0,46	0,40	0,38	0,25

Tabela 5.2: Parâmetros de simulação para as curvas de transmitância (parâmetro  $B$ ).

	4 meses	6 meses	10 meses	24 meses
<b>R (nm)</b>	3,9	3,8	3,7	3,3
<b>A</b>	0,50	0,48	0,44	0,45
<b>B</b>	3,5	3,5	3,7	3,7

No caso da utilização do  $A$  complexo, tanto a parte real quanto a imaginária apresentam redução em seus valores.

Os parâmetros  $A$  e  $B$  não variam tão significativamente nas simulações realizadas com o modelo do parâmetro  $B$ . Entretanto, é difícil afirmar que não há influência da capa de óxido no parâmetro  $A$ , via a componente  $A_{interface}$ , na equação ( 42 ). Entretanto, mesmo caso houvesse influência, não foi possível quantificá-la nessa análise.

De fato, é de se esperar que o parâmetro  $B$  não varie muito, pois depende das características estruturais da amostra. Nesse caso, pode-se pensar que ele desempenha o papel de fator de correção em relação ao caso das partículas uniformemente distribuídas.

A posição da ressonância em função da deterioração da amostra deve ser determinada pelo parâmetro  $R^3$  da equação ( 48 ). Como o raio é reduzido, a ressonância do sistema bidimensional é menos deslocada em relação àquela da partícula livre. Isso explicaria a mudança na posição do pico de ressonância sumarizada na Figura 5.6.



Quanto à magnitude da absorção pela ressonância de *plasmon*, esta é governada tanto pela variação no fator de preenchimento quanto pela redução no raio médio das partículas.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, as principais propriedades ópticas de meios compósitos, formados por partículas em meios dielétricos, foram revisadas. Foi dada ênfase aos filmes de partículas metálicas e a descrição da ressonância de *plasmon*, devido à sua iminente relevância em nanotecnologia.

Filmes de nanopartículas de prata foram produzidos em  $\text{SiO}_2$  e suas propriedades estruturais foram caracterizadas por MET, enquanto as propriedades ópticas foram investigadas por espectrofotometria.

Duas maneiras de simular as propriedades ópticas (transmitância e refletância) provocadas pela ressonância coletiva de elétrons nas nanopartículas de tais filmes foram introduzidas. Ambas baseadas no modelo de Maxwell Garnett e na modificação da função dielétrica do metal para levar em consideração a interação dipolar entre as nanopartículas.

O primeiro modelo proposto é uma adaptação do termo  $\text{Im}\{A\}$ , que foi originalmente concebido para descrever a influência de estados adsorvidos na superfície de nanopartículas na ressonância de *plasmon*, para ajustar e simular as propriedades dos filmes produzidos. Esse modelo apresentou bons resultados, sobretudo para o campo elétrico paralelo aos filmes de partículas de prata enterradas em  $\text{SiO}_2$ . Contudo, não há boa concordância para o campo elétrico ortogonal ao plano das partículas.

Em busca de significado físico para os parâmetros de simulação da interação dipolar entre as partículas nos filmes, a teoria de Persson e Liebsch e o modelo de Maxwell Garnett foram conectados. Um termo fenomenológico (tratado por  $B$ ) é utilizado para comparar o modelo teórico com os resultados experimentais.

Neste caso, o modelo foi aplicado em uma amostra que apresentou significativa deterioração após sua produção. A comparação entre as simulações e os resultados experimentais é bastante satisfatória, dentro das aproximações impostas pelo modelo utilizado (distribuição uniforme de partículas idênticas), o que indica que essa abordagem pode representar uma ferramenta muito útil para determinar o comportamento de dispositivos baseados em filmes finos de nanopartículas metálicas.

É possível visualizar alguns pontos que, pela relevância no campo de aplicações de dispositivos plasmônicos, deverão ser tema de atividades futuras na pesquisa com

camadas de nanopartículas. Em particular, no caso dos filmes com partículas de prata, seria importante compreender o processo dominante de sua deterioração, determinando se há formação de sulfeto de prata ou de óxido de prata. Para tal, podem-se utilizar as técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Emissão de Raios X Induzidos por Prótons (PIXE). Se o material formado na deterioração for o óxido de prata, pode-se forçar a oxidação da amostra com o isótopo de massa 18 do oxigênio, de forma a determinar a sua posição na estrutura com XPS ou por Espalhamento de Íons com Média Energia (MEIS). Esse estudo seria também fundamental para estabelecer métodos de proteger esses filmes do envelhecimento, além de possibilitar a determinação experimental da espessura da camada de óxido formada nas partículas para comparação com os valores obtidos nas simulações.

No que tange aos modelos utilizados nas simulações, sua generalização poderá ser considerada, tanto para descrever partículas com formatos esferoidais, quanto para possíveis mudanças nas transições interbanda do metal ocasionadas pela redução da densidade de elétrons livres. O modelo também poderá considerar o efeito da capa de dielétrico formada no entorno das partículas e seus efeitos para as propriedades ópticas nesses sistemas. Isso permitiria complementar os resultados obtidos nesse trabalho sobre o deslocamento da ressonância de *plasmon* devido à interação entre as nanopartículas.

## REFERÊNCIAS

[1] LIZ-MARZÁN, L.M. Nanometals: formation and color. **Material Today**, Kindlington, v. 7, n. 2, p. 26-31, fevereiro de 2004.

[2] KREIBIG, U.; VOLLMER, M. **Optical Properties of Metal Clusters**. Berlim: SPRINGER-VERLAG, 1995.

[3] MAIER, S.A. **Plasmonics: fundamentals and applications**. Bath: SPRINGER, 2007.

[4] BECK, F.J.; POLMAN, A.; Catchpole, K.R. Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 105, n. 11, p. 114310 7pp, junho de 2009.

[5] MORFA, A.J.; ROWLEN, K.L.; REILLY, T.H.; ROMERO, M.J.; LAGEMAAT, J. VAN DE Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 92, n. 1, p. 013504 3pp, janeiro de 2008.

[6] DUCHE, D.; TORCHIO, P.; ESCOUBAS, L.; MONESTIER, F.; SIMON, J.-JACQUES; FLORY, F.; MATHIAN, G. Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Marseille, v. 93, n. 8, p. 1377-1382, agosto de 2009.

[7] SEPÚLVEDA, B.; ANGELOMÉ, P.C.; LECHUGA, L.M.; LIZ-MARZÁN, L.M. LSPR-based nanobiosensors. **Nano Today**, Kidlington, v. 4, n. 3, p. 244-251, junho de 2009.

[8] MALYNYCH, S.; CHUMANOV, G. Coupled Planar Silver Nanoparticle Arrays as Refractive Index Sensors. **Journal of Optics A: pure and applied optics**, Bristol, v. 8, n. 4, p. S144-S147, março de 2006.

[9] BRUST, M.; KIELY, C.J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles : a short topical review. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 202, n. 2/3, p. 175- 186, abril de 2002.

[10] CHANEY, S.B.; SHANMUKH, S.; DLUHY, R.A.; ZHAO, Y.P. Aligned silver nanorod arrays produce high sensitivity surface-enhanced Raman spectroscopy substrates. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 87, n. 3, p. 031908, julho de 2005.

[11] DING, S.; WANG, X.; CHEN, D.J.; WANG, Q.Q. Optical percolation and nonlinearity of sputtered Ag island films. **Optics Express**, Washington, v. 14, n. 4, p. 1541-1546, fevereiro de 2006.

[12] SIPE, J.E.; BOYD, R.W. Nonlinear susceptibility of composite optical-materials in the Maxwell Garnett model. **Physical Review A**, Woodbury, v. 46, n. 3, p. 1614-1629, agosto de 1992.

[13] NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of Nano-Optics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

- [14] CASERI, W. Nanocomposites of polymer and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 21, n. 11, p. 705-722, julho de 2000.
- [15] SUGUNAN, A.; DUTTA, J. Nanoparticles for Nanotechnology. **Psi Jilid**, v. 4, n. 1/2, p. 50-57, 2004.
- [16] GARNETT, J.C.M. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, Londres, v. 203, n. 488-496, p. 385-420, janeiro de 1904.
- [17] GARNETT, J.C.M. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions - II. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, Londres, v. 205, n. 387-401, p. 237-288, janeiro de 1906.
- [18] KREIBIG, U.; FRAGSTEIN, C.V. The Limitation of Electron Mean Free Path in Small Silver Particles. **Zeitschrift für Physik**, Berlin, v. 224, n. 4, p. 307-323, março de 1969.
- [19] ZAREMBA, E.; PERSSON, B.N.J. Dynamic polarizability of small metal particles. **Physical Review B**, New York, v. 35, n. 2, p. 596-606, janeiro de 1987.
- [20] PINCHUK, A.; PLESSEN, G.V.; KREIBIG, U. Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 37, n. 22, p. 3133-3139, outubro de 2004.
- [21] BEDEAUX, D.; VLIENER, J. **Optical Properties of Surfaces**. London: Imperial College Press, 2004.
- [22] YAMAGUCHI, T.; YOSHIDA, S.; KINBARA, A. Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 21, n. 1, p. 173-187, março de 1974.
- [23] PERSSON, B.N.J.; LIEBSCH, A. Optical properties of two-dimensional systems of randomly distributed particles. **Physical Review B**, New York, v. 28, n. 8, p. 4247-4254, outubro de 1983.
- [24] GEHR, R.J.; BOYD, R.W. Optical Properties of Nanostructured Optical Materials. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 8, n. 8, p. 1807-1819, agosto de 1996.
- [25] SELLA, C.; CHENOT, S.; REILLON, V.; BERTHIER, S. Influence of the deposition conditions on the optical absorption of Ag-SiO<sub>2</sub> nanocermet thin films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 517, n. 20, p. 5848-5854, agosto de 2009.
- [26] KAISER, N. Review of the fundamentals of thin-film growth. **Applied Optics**, Washington, v. 41, n. 16, p. 3053-3060, junho de 2002.
- [27] LOPES, J.M.J.; ZAWISLAK, F.C.; FICHTNER, P.F.P.; PAPALÉO, R.M.; LOVEY, F.C.; CONDÓ, A.M.; TOLLEY, A.J. Formation of epitaxial  $\beta$ -Sn islands at the interface of SiO<sub>2</sub>/Si layers implanted with Sn ions. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 86, n. 19, p. 191914 3pp, maio de 2005.

- [28] LI, D.; QIN, L.; QI, D.-XIANG; GAO, F.; PENG, R.-WEN; ZOU, J.; WANG, Q.-J.; WANG, M. Tunable electric and magnetic resonances in multilayered metal / dielectric nanoplates at optical frequencies. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 43, n. 34, p. 345102 7pp, agosto de 2010.
- [29] OZBAY, E. Plasmonics : Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. **Science**, Washington, v. 311, n. 5718, p. 189-193, janeiro de 2006.
- [30] DOREMUS, R.H. Optical Properties of Thin Metallic Films in Island Films. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 37, n. 7, p. 2775-2781, junho de 1966.
- [31] GRANQVIST, C.G.; HUNDERI, O. Optical Properties of Ultrafine Gold Particles. **Physical Review B**, New York, v. 16, n. 8, p. 3513-3534, outubro de 1977.
- [32] GUPTA, R.; DYER, M.J.; WEIMER, W.A. Preparation and Characterization of Surface Plasmon Resonance Tunable Gold and Silver Films. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 9, p. 5264-5271, novembro de 2002.
- [33] WEIMER, W.A.; DYER, M.J. Tunable surface plasmon resonance silver films. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 79, n. 19, p. 3164-3166, novembro de 2001.
- [34] COHEN, R.W.; CODY, G.D.; COUTTS, D. Optical Properties of Granular Silver and Gold Films. **Physical Review B**, New York, v. 8, n. 8, p. 3689-3701, outubro de 1973.
- [35] MANDAL, S.K.; ROY, R.K.; PAL, A.K. Effect of Particle Shape Distribution on the Surface Plasmon Resonance of Ag-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 36, n. 3, p. 261-265, janeiro de 2003.
- [36] MANDAL, S.K.; ROY, R.K.; PAL, A.K. Surface Plasmon Resonance in Nanocrystalline Silver Particles Embedded in SiO<sub>2</sub> Matrix. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 35, n. 17, p. 2198-2205, agosto de 2002.
- [37] CAI, W.; HOFMEISTER, H.; DUBIEL, M. Importance of Lattice Contraction in Surface Plasmon Resonance Shift for Free and Embedded Silver Particles. **European Physics Journal: applied physics**, New York, v. 13, n. 2 p. 245-253, fevereiro de 2001.
- [38] MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G.; MARTÍNEZ, J.R.; ZARZOSA, G.O.; RUIZ, F.; SÁNCHEZ-LOREDO, M.G. Optical Absorption of Ag Particles Dispersed in a SiO<sub>2</sub> Amorphous Matrix. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v. 36, n. 2 p. 137-145, novembro de 2005.
- [39] XU, G.; QING, C; MING H. Wavelength multiplexing and tuning in nano-Ag / dielectric multilayers. **Applied Physics**, Berlin, v. 94, n. 2, p. 525-530, março de 2009.
- [40] DAKKA, A.; LAFAIT, J.; ABD-LEFDIL, M.; SELLA, C.; MAAZA, M. Optical Study of Ag-TiO<sub>2</sub> Nanocermet Thin Films Prepared by R.F. Co-Sputtering. **European Physics Journal: applied physics**, Courtaboeuf, v. 9, n. 2, p. 105-114, fevereiro de 2000.

- [41] MERTENS, H.; VERHOEVEN, J.; POLMAN, A.; TICHELAAAR, F.D. Infrared surface plasmons in two-dimensional silver nanoparticle arrays in silicon. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 85, n. 8, p. 1317-1319, agosto de 2004.
- [42] STENZEL, O. Optical Properties of Noble Metal Clusters in Ultrathin Solid Films. **Journal of Cluster Science**, New York, v. 18, n. 1, p. 169-193, março de 1999.
- [43] YANG, G.; WANG, W.; ZHOU, Y.; LU, H. Linear and Nonlinear Optical Properties of Ag Nanoclusters/BaTiO<sub>3</sub> Composite Films. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 81, n. 21, p. 3969-3971, novembro de 2002.
- [44] MENEGOTTO, T.; PEREIRA, M.B.; CORREIA, R.R.B.; HOROWITZ, F. Simple modeling of plasmon resonances in Ag/SiO<sub>2</sub> nanocomposite monolayers. **Applied Optics**, Washington, v. 50, n. 9, p. C27-C30, março de 2011.
- [45] KITTEL, C. **INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS**. Hoboken: John Wiley, 2005.
- [46] VIAL, A.; GRIMAULT, A.-S.; MACÍAS, D.; BARCHIESI, D.; de la CHAPELLE, M.L. Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. **Physical Review B**, New York, v. 71, p. 58416 7pp, fevereiro de 2005.
- [47] WOOTEN, F. **Optical Properties of Solids**. New York: Academic Press, 1972.
- [48] BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D.R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. New York: John Wiley, 1983.
- [49] MARKEL, V.A.; SHALAEV, V.M.; STECHEL, E.B.; KIM, W.; ARMSTRONG, R.L. Small Particle Composite. I. Linear Optical Properties. **Physical Review B**, Woodbury, v. 53, n. 5, p. 2425-2436, fevereiro de 1996.
- [50] EHRENREICH, H.; PHILIPP, H.R. Optical Properties of Ag and Cu. **Physical Review**, New York, v. 128, n. 4, p. 1622-1629, novembro de 1962.
- [51] RAKIC, A.D.; DJURISIC, A.B.; ELAZAR, J.M.; MAJEWSKI, M.L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. **Applied Optics**, Washington, v. 37, n. 22, p. 5271-5283, agosto de 1998.
- [52] JOHNSON, P.B.; CHRISTY, R.W. Optical Constants of the Noble Metal. **Physical Review B**, New York, v. 6, n. 12, p. 4370-4379, dezembro de 1972.
- [53] JACKSON, J.D. **Classical Electrodynamics**. New York: John Wiley, 1975.
- [54] XU, G.; TAZAWA, M.; NAKAO, P.J.I.N.S. Surface Plasmon Resonance of Sputtered Ag Films: Substrate and Mass Thickness Dependence. **Applied Physics A**, New York, v. 80, n. 7, p. 1535-1540, abril de 2005.

- [55] STROUD, D. Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. **Physical Review B**, New York, v. 12, n. 8, p. 3368-3373, outubro de 1975.
- [56] STROUD, D. The effective medium approximations: Some recent developments. **Supperlattice and Microstructures**, London, v. 23, n. 3/4, p. 567-573, março de 1998.
- [57] LANDAUER, R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 23, n. 7, p. 779-784, julho de 1952.
- [58] GRANNAN, D.M.; GARLAND, J.V.; TANNNER, D.B. Critical-Behaviour of the Dielectric-Constant of a Randon Composite Near the Percolation-Threshold. **Physical Review Letters**, Melville, v. 46, n. 5, p. 375-378, fevereiro de 1981.
- [59] GITTLEMAN, J.I.; ABELES, B. Comparison of effective medium and Maxwell-Garnett Predictions for Dielectric-Constants of Granular Metals. **Physical Review B**, New York, v. 15, n. 6, p. 3273-3275, março de 1977.
- [60] FRAGSTEIN, C. V; RÖMER, H. Über die Anomalie der optischen Konstanten. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, Berlin, v. 151, n. 1, p. 54-71, janeiro de 1958.
- [61] KREIBIG, U.; BOUR, G.; HILGER, A.; GARTZ, M. Optical Properties of Cluster-Matter: Influences of Interfaces. **Physica Status Solidi**, Berlin, v. 175, n. 1, p. 351-366, setembro de 1999.
- [62] LAMPRECHT, B.; LEITNER, A.; AUSSENEGG, F.R. Femtosecond decay-time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles. **Applied Physics B**, New York, v. 272, n. 2, p. 269 - 272, fevereiro de 1997.
- [63] KARTHIKEYAN, B. Fluorescent glass embedded silver nanoclusters: An optical study. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 103, n. 11, p. 114313 5pp, junho de 2008.
- [64] HILGER, A.; CÜPPERS, N.; TENFELDE, M.; KREIBIG, U. Surface and interface effects in the optical properties of silver nanoparticles. **European Physics Journal D**, New York, v. 10, n. 1, p. 115-118, abril de 2000.
- [65] PINCHUK, A.; HILGER, A.; PLESSEN, G.V.; KREIBIG, U. Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, Bristol, v. 15, n. 12, p. 1890-1896, dezembro de 2004.
- [66] PINCHUK, A.; KREIBIG, U.; HILGER, A. Optical properties of metallic nanoparticles : influence of interface effects and interband transitions. **Surface Science**, Amsterdam, v. 557, n. 1-3, p. 269-280, maio de 2004.
- [67] GÓMEZ, L.A.; ARAÚJO, C.B.D.; BRITO-SILVA, A.M.; GALEMBECK, A. Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles. **Applied Physics B**, New York, v. 92, n. 1, p. 61-66, julho de 2008.



- [68] DOBROWOLOLSKI, J.A. Optical Properties of Films and Coatings. In: M Bass, EWV Stryland, DR Willians, L Wolfe, Willian (Ed.); **Handbook of Optics II: fundamentals, techniques, & design**. New York: McGraw-Hill, 1995, p. 130.
- [69] MACLEOD, H.A. **Thin-film optical filters**. New York: CRC Press/Taylor & Francis, 1986.
- [70] FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: principles and applications**. San Francisco: Wiley, 2007.
- [71] LAGARIAS, J.C.; REEDS, J.A.; WRIGHT, M.H.; WRIGHT, P.E. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. **SIAM Journal of Optimization**, Filadélfia, v. 9, n. 1, p. 112-147, dezembro de 1998.
- [72] OHRING, M. **Materials science of thin films - deposition & structure**. London: Academic Press, 2001.
- [73] HENDERSON, B. Optical Spectrometers. In: M BASS, EWV STRYLAND, DR WILLIANS, L WOLFE, WILLIAN (Ed.); **Handbook of Optics II: devices, measurements and properties**. New York: McGraw-Hill, 1995, p. 28.
- [74] WILLIANS, D.B.; CARTER, C.B. **Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science**. New York: Springer, 2009.
- [75] HILLENKAMP, M.; DOMENICANTONIO, G.D.; EUGSTER, O.; FÉLIX, C. Instability of Ag nanoparticles in SiO<sub>2</sub> at ambient conditions. **Nanotechnology**, Bristol, v. 18, n. 1, p. 015702 4pp, janeiro de 2007.
- [76] MENZEL, R. **Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter**. Postdam: Springer Verlag, 2001.
- [77] TOUDERT, J.; BABONNEAU, D.; SIMONOT, L.; CAMELIO, S.; GIRARDEAU, T. Quantitative modelling of the surface plasmon resonances of metal nanoclusters sandwiched between dielectric layers: the influence of nanocluster size, shape and organization. **Nanotechnology**, Bristol, v. 19, n. 12, p. 125709 10pp, março de 2008.
- [78] VARGAS, W.E.; AZOFEIFA, D.E.; CLARK, N. Collective response of silver islands on a dielectric substrate when normally illuminated with electromagnetic radiation. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 41, n. 2, p. 025309 9pp, janeiro de 2008.
- [79] WATERHOUSE, G.I.N.; BOWMAKER, G.A.; METSON, J.B. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 183, n. 3/4, p. 191-204, novembro de 2001.
- [80] CHEN, Z.Y.; LIANG, D.; MA, G.; FRANKEL, G.S.; ALLEN, H.C.; KELLY, R.G. Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric corrosion of bare silver. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, Leeds, v. 45, n. 2, p. 169-180, abril de 2010.
- [81] ELECHIGUERRA, J.L.; LARIOS-LOPEZ, L.; LIU, C.; GARCIA-GUTIERREZ, D.; CAMACHO-BRAGADO, A.; YACAMAN, M.J. Corrosion at the Nanoscale : The Case of

Silver Nanowires and Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 24, p. 6042-6052, novembro de 2005.

[82] UNG, B.; SHENG, Y. Interference of surface waves in a metallic nanoslit. **Optics Express**, Washington, v. 15, n. 3, p. 1182-1190, fevereiro de 2007.

## **APÊNDICES**

## A. PROGRAMA DE SIMULAÇÃO NO MATLAB – MODELO DE DRUDE-LORENTZ

A função “LD.m” para cálculo da função dielétrica pelos modelos de Drude ou Drude-Lorentz de alguns metais foi retirada do fórum de usuários do Matlab. Essa função está baseada nas referências [51,82].

```
function varargout = LD(lambda,material,model)

% LD : Drude-Lorentz model for the dielectric constant of metals and
%      Debye-Lorentz model for the dielectric constant of pure water
%*****
%
% Program author:      Bora Ung
%                      Ecole Polytechnique de Montreal
%                      Dept. Engineering physics
%                      2500 Chemin de Polytechnique
%                      Montreal, Canada
%                      H3T 1J4
%                      boraung@gmail.com
%
% Date:                November 26, 2008
%*****
% DESCRIPTION:
% This function computes the complex dielectric constant (i.e. relative
% permittivity) of various metals using either the Lorentz-Drude (LD) or
% the Drude model (D). The LD model is the default choice since it
% provides a better fit with the exact values. The dielectric function of
% pure water is calculated with a 2-pole Debye model valid for microwave
% frequencies and a 5-pole Lorentz model valid for higher frequencies.
%
% Reference [1] should be used to cite this Matlab code.
%
% The Drude-Lorentz parameters for metals are taken from [2] while the
% Debye-Lorentz parameters for pure water are from [3].
%*****
%
% USAGE: epsilon = LD(lambda,material,model)
%
% OR: [epsilon_Re epsilon_Im] = LD(lambda,material,model)
%
% OR: [epsilon_Re epsilon_Im N] = LD(lambda,material,model)
%
% WHERE: "epsilon_Re" and "epsilon_Im" are respectively the real and
%        imaginary parts of the dielectric constant "epsilon", and "N"
%        is the complex refractive index.
%
% INPUT PARAMETERS:
%
% lambda ==> wavelength (meters) of light excitation on material.
%            Accepts either vector or matrix inputs.
%
% material ==> 'Ag' = silver
%              'Al' = aluminum
%              'Au' = gold
%              'Cu' = copper
%              'Cr' = chromium
%              'Ni' = nickel
%              'W'  = tungsten
%              'Ti' = titanium
%              'Be' = beryllium
%              'Pd' = palladium
%              'Pt' = platinum
%              'H2O' = pure water (triply distilled)
%
% model ==> Choose 'LD' or 'D' for Lorentz-Drude or Drude model.
```

```

%
%
% REFERENCES:
%
% [1] B. Ung and Y. Sheng, Interference of surface waves in a metallic
%       nanoslit, Optics Express (2007)
% [2] Rakic et al., Optical properties of metallic films for vertical-
%       cavity optoelectronic devices, Applied Optics (1998)
% [3] J. E. K. Laurens and K. E. Oughstun, Electromagnetic impulse,
%       response of triply distilled water, Ultra-Wideband /
%       Short-Pulse Electromagnetics (1999)
%
%*****
if nargin < 3, model = 'LD'; end % Lorentz contributions used by default
if nargin < 2, return; end

%*****
% Physical constants
%*****
twopic = 1.883651567308853e+09; % twopic=2*pi*c where c is speed of light
omegalight = twopic*(lambda.^(-1)); % angular frequency of light (rad/s)
invsqrt2 = 0.707106781186547; % 1/sqrt(2)
ehbar = 1.519250349719305e+15; % e/hbar where hbar=h/(2*pi) and e=1.6e-19

%*****
% Drude-Lorentz and Debye-Lorentz parameters for dispersive medium [2,3]
%*****
% N.B. Gamma and omega values are in eV, while f is adimensional.

switch material
case 'Ag'
    % Plasma frequency
    omegap = 9.01*ehbar;
    % Oscillators' strenght
    f = [0.845 0.065 0.124 0.011 0.840 5.646];
    % Damping frequency of each oscillator
    Gamma = [0.048 3.886 0.452 0.065 0.916 2.419]*ehbar;
    % Resonant frequency of each oscillator
    omega = [0.000 0.816 4.481 8.185 9.083 20.29]*ehbar;
    % Number of resonances
    order = length(omega);

case 'Al'
    omegap = 14.98*ehbar;
    f = [0.523 0.227 0.050 0.166 0.030];
    Gamma = [0.047 0.333 0.312 1.351 3.382]*ehbar;
    omega = [0.000 0.162 1.544 1.808 3.473]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Au'
    omegap = 9.03*ehbar;
    f = [0.760 0.024 0.010 0.071 0.601 4.384];
    Gamma = [0.053 0.241 0.345 0.870 2.494 2.214]*ehbar;
    omega = [0.000 0.415 0.830 2.969 4.304 13.32]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Cu'
    omegap = 10.83*ehbar;
    f = [0.575 0.061 0.104 0.723 0.638];
    Gamma = [0.030 0.378 1.056 3.213 4.305]*ehbar;
    omega = [0.000 0.291 2.957 5.300 11.18]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Cr'
    omegap = 10.75*ehbar;
    f = [0.168 0.151 0.150 1.149 0.825];
    Gamma = [0.047 3.175 1.305 2.676 1.335]*ehbar;
    omega = [0.000 0.121 0.543 1.970 8.775]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Ni'
    omegap = 15.92*ehbar;
    f = [0.096 0.100 0.135 0.106 0.729];
    Gamma = [0.048 4.511 1.334 2.178 6.292]*ehbar;
    omega = [0.000 0.174 0.582 1.597 6.089]*ehbar;
    order = length(omega);

```

```

case 'W'
    omegap = 13.22*ehbar;
    f = [0.206 0.054 0.166 0.706 2.590];
    Gamma = [0.064 0.530 1.281 3.332 5.836]*ehbar;
    omega = [0.000 1.004 1.917 3.580 7.498]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Ti'
    omegap = 7.29*ehbar;
    f = [0.148 0.899 0.393 0.187 0.001];
    Gamma = [0.082 2.276 2.518 1.663 1.762]*ehbar;
    omega = [0.000 0.777 1.545 2.509 1.943]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Be'
    omegap = 18.51*ehbar;
    f = [0.084 0.031 0.140 0.530 0.130];
    Gamma = [0.035 1.664 3.395 4.454 1.802]*ehbar;
    omega = [0.000 0.100 1.032 3.183 4.604]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Pd'
    omegap = 9.72*ehbar;
    f = [0.330 0.649 0.121 0.638 0.453];
    Gamma = [0.008 2.950 0.555 4.621 3.236]*ehbar;
    omega = [0.000 0.336 0.501 1.659 5.715]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'Pt'
    omegap = 9.59*ehbar;
    f = [0.333 0.191 0.659 0.547 3.576];
    Gamma = [0.080 0.517 1.838 3.668 8.517]*ehbar;
    omega = [0.000 0.780 1.314 3.141 9.249]*ehbar;
    order = length(omega);

case 'H2O'
    % Debye parameters (microwave frequencies)
    a = [74.65 2.988];
    tauj = [8.30e-12 5.91e-14]; % [sec]
    tauf = [1.09e-13 8.34e-15]; % [sec]
    nu = [0 -0.5];
    debye_order = length(a);

    % Lorentz parameters (infrared and optical frequencies)
    omegap = ehbar; % "virtual" plasma frequency
    f = [0 1.0745e-05 3.1155e-03 1.6985e-04 1.1795e-02 1.7504e+02];
    Gamma = [0 0.0046865 0.059371 0.0040546 0.037650 7.66167]*ehbar;
    omega = [0 0.013691 0.069113 0.21523 0.40743 15.1390]*ehbar;
    order = length(omega);

otherwise
    error('ERROR! Not a valid choice of material in input argument.')
end

end

%*****
% Debye model (pure water only)
%*****
switch material
case 'H2O'
    epsilon_D = ones(size(lambda));

    for kk = 1:debye_order
        epsilon_D = epsilon_D + a(kk)*...
            ((ones(size(lambda)) - i*tauj(kk)*omegalight).^(-1-nu(kk))) .*...
            (ones(size(lambda)) - i*tauf(kk)*omegalight).^(-1));
    end
otherwise

%*****
% Drude model (intraband effects in metals)
%*****
    epsilon_D = ones(size(lambda)) - ((f(1)*omegap^2) *...
        (omegalight.^2 + i*Gamma(1)*omegalight).^(-1));
end

%*****
% Lorentz model (interband effects)

```

```

%*****
switch model
    case 'D' % Drude model
        epsilon = epsilon_D;

    case 'LD' % Lorentz-Drude model
        epsilon_L = zeros(size(lambda));
        % Lorentzian contributions
        for k = 2:order
            epsilon_L = epsilon_L + (f(k)*omegap^2)*...
                ((omega(k)^2)*ones(size(lambda)) - omegalight.^2) -...
                i*Gamma(k)*omegalight).^(-1);
        end

        % Drude and Lorentz contributions combined
        epsilon = epsilon_D + epsilon_L;

    otherwise
        error('ERROR! Invalid option. Choose ''LD'' or ''D''')
end

%*****
% Output variables
%*****

switch nargout
    case 1 % one output variable assigned
        varargout{1} = epsilon;

    case 2 % two output variables assigned

        % Real part of dielectric constant
        varargout{1} = real(epsilon);

        % Imaginary part of dielectric constant
        varargout{2} = imag(epsilon);

    case 3 % three output variables assigned

        % Real part of dielectric constant
        varargout{1} = real(epsilon);

        % Imaginary part of dielectric constant
        varargout{2} = imag(epsilon);

        % Complex refractive index [2]: N = n + i*k
        varargout{3} = invsqrt2*(sqrt(sqrt((varargout{1}).^2 +...
            (varargout{2}).^2) + varargout{1}) +...
            i*sqrt(sqrt((varargout{1}).^2 +...
            (varargout{2}).^2) - varargout{1}));

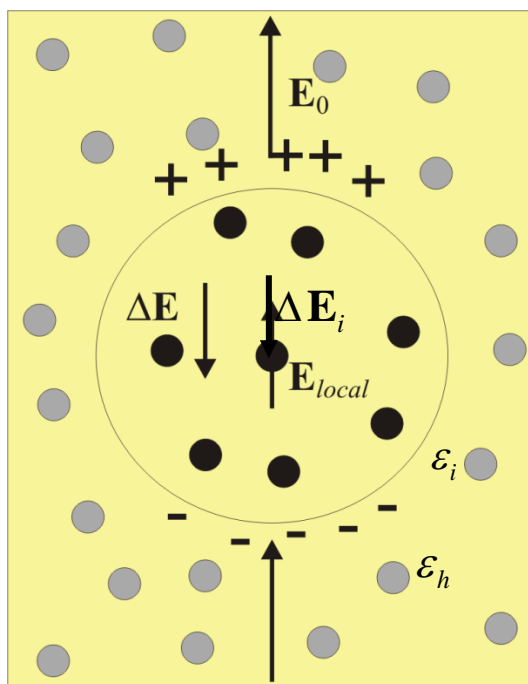
    otherwise
        error('Invalid number of output variables; 1,2 or 3 output variables.')
end

```

## B. O CAMPO ELÉTRICO LOCAL DE LORENTZ NA DERIVAÇÃO DO MODELO DE MAXWELL GARNETT<sup>22</sup>

O conceito da esfera de Lorentz é extremamente importante para a determinação do campo elétrico local ( $\mathbf{E}_{loc}$ ) nas partículas que compõem sistemas compostos. Seu entendimento é base para a derivação da função dielétrica do meio efetivo no modelo de Maxwell Garnett.

A Figura B.1 representa a esfera de Lorentz aplicada a meios particulados. O objetivo é determinar uma expressão analítica para o campo elétrico local em uma partícula devido ao campo elétrico externo ( $\mathbf{E}_0$ ). Para tal, divide-se a amostra em duas regiões: na primeira região estão as partículas situadas no interior da esfera de Lorentz, enquanto na segunda estão as partículas situadas fora dessa esfera.



**Figura B.1:** Aplicação do conceito da esfera de Lorentz a meios compostos. O significado de cada vetor de campo elétrico está descrito no texto.

Um a questão aberta no cálculo do campo local está justamente relacionado ao raio que esfera de Lorentz deve ter. A interpretação física desse parâmetro está

<sup>22</sup> O texto deste anexo está baseado nas referências [2,53].



relacionada à distância a partir da qual a partícula “percebe” o meio que a envolve como homogêneo.

A contribuição para o campo elétrico local devido à polarização de cada partícula no interior da esfera de Lorentz deve ser somada separadamente, enquanto para as partículas fora esfera, basta apenas considerar a polarização induzida na superfície da esfera.

Utilizando o Princípio da Superposição, o campo elétrico local na partícula, que representa a soma do campo elétrico externo com o campo elétrico induzido no meio, é dado por:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \Delta\mathbf{E} + \Delta\mathbf{E}_i, \quad (\text{B.1})$$

onde:

- $\Delta\mathbf{E}$  é o campo elétrico devido às cargas induzidas na superfície da esfera imaginária de Lorentz;
- $\Delta\mathbf{E}_i$  é o campo elétrico devido à  $i$ -ésima partícula dentro da esfera de Lorentz sobre a partícula do centro da esfera. Essa soma exclui o campo da partícula sobre ela mesma.

O campo elétrico  $\Delta\mathbf{E}$  no interior de uma esfera uniformemente polarizada – polarização  $P$  – é dado por:

$$\Delta\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_h}. \quad (\text{B.2})$$

Entretanto, pode-se escrever a polarização de um sistema composto por nanopartículas como função de sua densidade volumétrica,  $N$ , do campo local, e da polarizabilidade da partícula,  $\alpha$  (equação ( 12 )) :

$$\mathbf{P} = N\varepsilon_0\varepsilon_h\alpha\mathbf{E}_{local}. \quad (\text{B.3})$$

Observando a esfera de Lorentz de maneira macroscópica, o vetor deslocamento elétrico,  $\mathbf{D} = \varepsilon_0\varepsilon_h\mathbf{E}_0 + \mathbf{P} = \varepsilon_0\varepsilon_{ef}\mathbf{E}_0$ , permite relacionar a função dielétrica do meio efetivo com a sua polarização e o campo aplicado. Dessa forma, a equação acima pode ser reescrita na forma:

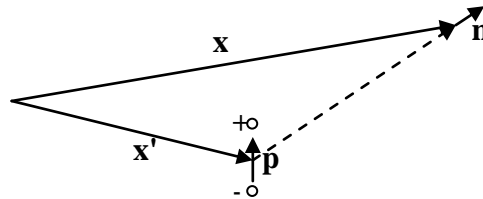
$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_{ef} - \varepsilon_h)\mathbf{E}_0. \quad (\text{B.4})$$

Finalmente, necessita-se determinar o termo  $\Delta\mathbf{E}_i$  da equação (B.1). Intuitivamente, pode-se perceber que este termo é nulo em sistemas volumétricos (3D), devido ao cancelamento entre os campos espalhados pelas diferentes partículas sobre a partícula do centro da esfera.

Sabe-se que cada partícula metálica, na presença de um campo elétrico externo, comporta-se como um dipolo elétrico puntiforme. O campo elétrico gerado por esse dipolo pode ser descrito por:

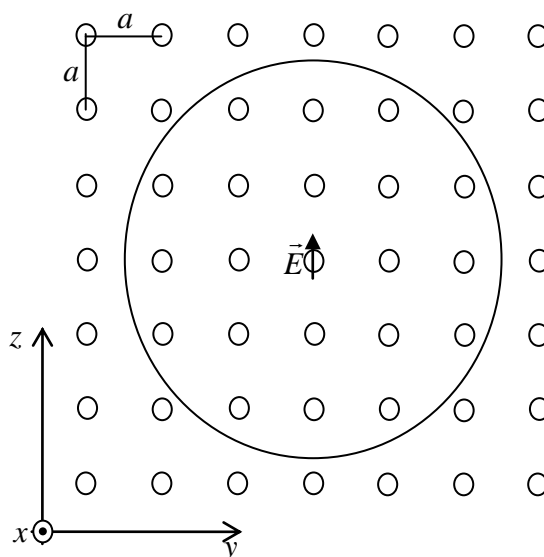
$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_h} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{p}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^3}, \quad (\text{B.5})$$

onde os parâmetros estão representados na Figura B.2.



**Figura B.2:** Esquematização dos parâmetros para a equação do campo elétrico de um dipolo.

As componentes do campo elétrico gerado por cada dipolo-partícula devem ser somadas no centro da esfera de Lorentz (Figura B.1). Se as partículas estiverem uniformemente distribuídas no meio, sem formação de aglomerações, pode-se considerar que um sistema com distribuição aleatória de partículas é similar a um sistema organizado, com partículas distribuídas nos vértices de um cubo de parâmetro unitário  $a$  (Figura B.3). No caso do sistema com distribuição aleatória de partículas, o parâmetro  $a$  equivaleria à distância média entre os primeiros vizinhos.



**Figura B.3:** Conjunto de partículas dispostas em uma rede cúbica de parâmetro  $a$ .

Pode-se imaginar que, introduzindo um termo de “ruído” na posição das partículas do sistema organizado, obtém-se um sistema com distribuição aproximadamente aleatória. Dessa forma, o campo elétrico que for calculado para um dos sistemas, valerá também para o outro.

Portanto, o problema a ser resolvido passa a ser calcular o campo elétrico em uma partícula no centro de uma esfera devido aos dipolos de cada uma das partículas no interior dessa esfera. A distribuição das partículas é aquela dada pela Figura B.3.

A polarização de cada partícula é dada por  $\mathbf{p}$  e, de modo a simplificar o problema, está apontando na direção do vetor unitário  $\mathbf{e}_z$ :

$$\mathbf{p} = p_z \mathbf{e}_z. \quad (\text{B.6})$$

Se a posição da origem é escolhida de maneira conveniente, pode-se descrever a posição de cada partícula em relação ao centro por um vetor na forma:

$$\mathbf{r} = ia\mathbf{e}_x + ja\mathbf{e}_y + ka\mathbf{e}_z, \quad (\text{B.7})$$

onde  $i$ ,  $j$  e  $k$  são números inteiros que podem assumir os valores positivos ou negativos. Observe que o valor  $(0,0,0)$  fica excluído por que é a própria partícula sobre a qual se deseja calcular o campo.

Nessas condições pode-se reescrever a equação ( B.5 ), para o campo elétrico do dipolo, na forma

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h} \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}) - \mathbf{p}r^2}{r^{5/2}}, \quad (\text{B.8})$$

onde  $r = |\mathbf{r}|$ . Além disso, utilizando as equações ( B.6 ) e ( B.7 ), tem-se que:

$$\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} = kap_z\mathbf{e}_z. \quad (\text{B.9})$$

Dessa forma, o primeiro termo da equação ( B.8 ) contribui para o campo elétrico em toda direções, uma vez que o vetor está na direção de  $\mathbf{r}$ , enquanto o segundo apenas contribui para o campo na direção de  $\mathbf{e}_z$ .

Devido à simetria da rede cubica em relação à orientação do dipolo, as componentes  $x$  e  $y$  do campo elétrico são idênticas e dadas por:

$$E_{x,y} = \frac{3p_z}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j,k} \frac{ik}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \frac{3p_z}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j,k} \frac{jk}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}}. \quad (\text{B.10})$$

No entanto, o somatório

$$\sum_{i,j,k} \frac{ik}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = 0, \quad (\text{B.11})$$

porque é realizado em índices simétricos. Portanto, tem-se que

$$E_x = 0 \text{ e } E_y = 0. \quad (\text{B.12})$$

Na prática, esse resultado pode ser visualizado como se o campo gerado nessas duas direções fosse cancelado por partículas que estão em posições diagonalmente opostas em relação ao centro.

A componente  $z$  do campo elétrico leva em conta as duas contribuições da equação ( B.8 ) e é dada por:

$$E_z = \frac{P_z}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j,k} \frac{3k^2 - (i^2 + j^2 + k^2)}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}}. \quad (\text{B.13})$$

Novamente por razões de simetria, pode-se observar que:

$$\sum_{i,j,k} \frac{i^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum_{i,j,k} \frac{j^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum_{i,j,k} \frac{k^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}}, \quad (\text{B.14})$$

então o primeiro e o segundo termo da equação ( B.13 ) se cancelam e

$$E_z = 0. \quad (\text{B.15})$$

Uma vez mostrado que o campo elétrico do sistema organizado da Figura B.3 é nulo, infere-se que  $\Delta \mathbf{E}_i = 0$ . Com base nisso, e reescrevendo a equação ( B.1 ), utilizando as equações ( B2 - B4 ), obtêm-se:

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_h \left[ 1 + \frac{3f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon_h) - f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)} \right], \quad (\text{B.16})$$

onde  $f = NV_i$  é o fator de preenchimento de partículas metálicas. A equação ( B.16 ) é uma versão mais clara da equação do modelo de Maxwell Garnett apresentado pela equação ( 21 ) na seção 2.3.1.

## C. EFEITO DO DIPOLO INDUZIDO NO CAMPO ELÉTRICO LOCAL EM SISTEMAS BIDIMENSIONAIS.

Este texto tem por objetivo apresentar os cálculos das componentes do campo elétrico geradas por um plano de dipolos. Para melhor entendê-lo, pode ser necessário ler o Apêndice B.

Quando as partículas estão dispostas em um sistema bidimensional, por exemplo, formando um filme com a espessura de apenas uma partícula, surgem componentes não nulas do campo elétrico gerado pelos dipolos induzidos. Dessa forma, em oposição ao que foi mostrado no Apêndice B para um sistema composto volumétrico,  $\Delta \mathbf{E}_i \neq 0$  nesse tipo de estrutura.

Para demonstrar essa diferença, procede-se de maneira semelhante ao que foi exposto no Apêndice B, mas supõe-se que as partículas estão nos vértices de uma célula unitária quadrada de lado  $a$ . Nesse caso, o vetor que indica a posição de cada partícula em relação a uma partícula central é dado por:

$$\mathbf{r} = ia\mathbf{e}_x + ja\mathbf{e}_y + 0\mathbf{e}_z, \quad (\text{C.1})$$

onde se considerado que o plano de partículas está em  $z = 0$ .

Além disso, é interessante dividir o problema em dois casos: o primeiro considerando o vetor do campo elétrico de excitação saindo ortogonalmente do plano das partículas, enquanto, no segundo, esse campo está paralelo ao plano das partículas.

A principal diferença entre esses dois casos é que haverá um momento de dipolo induzido ortogonal ao plano no primeiro; já, no segundo, o momento de dipolo induzido estará paralelo ao plano. O objetivo aqui é calcular a componente do campo elétrico local devido a esse conjunto de dipolos induzidos.

No primeiro caso, para o vetor de polarização do dipolo perpendicular ao plano, a equação (B.6) continua válida. Utilizando-a em conjunto com a equação (C.1), pode-se perceber que

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = 0. \quad (\text{C.2})$$

Dessa forma, substituindo a equação ( C.2 ) na ( B.8 ) percebe-se que as componentes  $\mathbf{E}_x$  e  $\mathbf{E}_y$  devido as dipolos são nulas no plano  $z=0$ . Por outro lado, o campo ortogonal ao plano devido a esses dipolos fica dado por:

$$E_z = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h} \sum_{i,j} \frac{-a^2(i^2 + j^2)p_z}{a^5(i^2 + j^2)^{5/2}} = -\frac{p_z}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j} \frac{1}{(i^2 + j^2)^{3/2}}. \quad (\text{C.3})$$

Para ilustrar o segundo caso, escolhe-se arbitrariamente uma direção para o vetor do campo elétrico aplicado, contanto que seja paralelo ao plano  $z=0$ . Supondo que  $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e}_x$ , ou seja, que o campo elétrico está na direção  $x$ , pode-se escrever o vetor do dipolo na forma:

$$\mathbf{p} = p_x \mathbf{e}_x. \quad (\text{C.4})$$

Utilizando-a com a equação ( C.1 ), tem-se

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = iap_x, \quad (\text{C.5})$$

o que resulta em um campo elétrico na direção de  $x$  dado por:

$$E_x = \frac{p_x}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j} \frac{3i^2 - (i^2 + j^2)}{(i^2 + j^2)^{5/2}} = \frac{1}{2} \frac{p_x}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j} \frac{1}{(i^2 + j^2)^{5/2}}. \quad (\text{C.6})$$

A componente  $y$  é dada por:

$$E_y = \frac{p_x}{4\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j} \frac{3ij}{(i^2 + j^2)^{5/2}} = 0. \quad (\text{C.7})$$

onde o último é obtido devido a simetria entre  $i$  e  $j$ .

Similarmente, a componente  $z$  também fica nula:

$$E_z = 0. \quad (\text{C.8})$$

Naturalmente, o segundo caso descrito acima, com uma polarização na direção  $x$ , também seria válido se ela estivesse na direção  $y$ , novamente sem produzir campo elétrico na direção de  $z$ .

Pode-se reescrever as equações para o campo elétrico dadas por ( C.3 ) na forma

$$E_z = -2U(a)p_z, \quad (\text{C.9})$$

e por ( C.6 ) como

$$E_x = U(a)p_x. \quad (\text{C.10})$$

Nessas equações,

$$U(a) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon_h a^3} \sum_{i,j} \frac{1}{(i^2 + j^2)^{3/2}} \quad (\text{C.11})$$

é função do parâmetro de rede que estabelece a distância entre as partículas. Percebe-se que nas equações ( C.9 ) e ( C.10 ) que esta componente do campo elétrico normal ao plano é cerca de duas vezes maior em módulo do que aquela paralela ao plano.

É ainda interessante notar que o somatório do lado direito da equação ( C.11 ) converge, conforme foi mostrado no referêcia [23], para:

$$\sum_{i,j} \frac{1}{(i^2 + j^2)^{3/2}} \approx 9,03. \quad (\text{C.12})$$



## D. A RESSONÂNCIA DE *PLASMON* E O MODELO DE DRUDE

A condição de Mie para a ressonância de *plasmon* de uma partícula metálica de função dielétrica  $\varepsilon_i$  é dada pela equação ( 13 ), que está repetida abaixo:

$$\text{Re}\{\varepsilon_i(\omega_{SPR})\} + 2\varepsilon_h = 0, \quad (\text{D.1})$$

onde  $\varepsilon_d$  é a constante dielétrica do meio que envolve a partícula. A dispersão desse meio dielétrico é considerada muito pequena nas proximidades da ressonância de *plasmon* ( $\omega_{SPR}$ ).

No caso de um metal, a contribuição de elétrons livres para a função dielétrica é dada pelo modelo de Drude (equação ( 5 )):

$$\varepsilon_i(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2} + i \frac{\Gamma_D \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma_D^2)}. \quad (\text{D.2})$$

Substituindo a equação ( D.2 ) na ( D.1 ), obtém-se a ressonância de *plasmon* ( $\omega_{SPR}$ ) da partícula em função dos parâmetros do modelo de Drude:

$$\omega_{SPR} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_h} - \Gamma_D^2}. \quad (\text{D.3})$$

Entretanto, para metais com elétrons livres  $\omega_p \gg \Gamma_D$ <sup>23</sup>, e a equação acima pode ser simplificada para:

$$\omega_{SPR} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_h}}, \quad (\text{D.4})$$

a qual resulta a equação ( 14 ),  $\omega_{SPR} = \omega_p / \sqrt{3}$ , quando  $\varepsilon_h = 1$ .

---

<sup>23</sup> Por exemplo, no caso da prata tem-se  $\omega_p = 1,385 \cdot 10^{16} \text{ rad/s}$  e  $\Gamma_D = 1,65 \cdot 10^{14} \text{ rad/s}$  [2,57].

## E. RESSONÂNCIA DE *PLASMON* PARA A FUNÇÃO DIELÉTRICA DE PARTÍCULAS INTERAGENTES

A função dielétrica dada por um modelo do tipo Drude-Lorentz, como é o caso de um sistema de partículas com acoplamento (seção 2.5), pode ser escrita como<sup>24</sup>:

$$\varepsilon_{i,\parallel}(\omega) = 1 + \omega_p^2 \left[ \frac{(\omega_c^2 - \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} + \frac{i\Gamma\omega}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + [\Gamma(R)\omega]^2} \right]. \quad (\text{E.1})$$

Substituindo essa equação na condição de ressonância de *plasmon* (equação (13)), tem-se como solução que:

$$\omega_{SPR,C}^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{2} \left( \Gamma^2 - \frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_h} \pm \sqrt{\left( \Gamma^2 - \frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_h} \right)^2 + 4(\Gamma\omega_0)^2} \right), \quad (\text{E.2})$$

onde  $\omega_{SPR,C}$  é a ressonância de no caso do sistema com acoplamento entre partículas (ou para qualquer meio com elétrons quase-livres); e  $\Gamma = \Gamma(R)$ .

Na aplicação que se faz do modelo para interação entre as partículas, é possível simplificar a equação (E.2), pois  $\omega_0 < \omega_p$  e  $\omega_p^2 \gg \Gamma^2$ <sup>25</sup>, portanto

$$\omega_{SPR,C}^2 = \omega_0^2, \text{ ou} \quad (\text{E.3})$$

$$\omega_{SPR,C}^2 = \omega_0^2 + \frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_h}. \quad (\text{E.4})$$

A última equação recai na equação (D.4) quando se faz o limite do sistema sem interação ( $\omega_c = 0$ ). Além disso, pode-se perceber o segundo termo do lado direito da equação constitui exatamente o condição de ressonância para a partícula isolada, dado por  $\omega_{SPR}$ , conforme derivado no Apêndice D.

<sup>24</sup> A equação (E.1) é uma adaptação da equação (53).

<sup>25</sup> Por exemplo, no caso da prata tem-se  $\omega_p = 1,385 \cdot 10^{16} \text{ rad/s}$  e  $\Gamma_D = 1,65 \cdot 10^{14} \text{ rad/s}$  [2,57]. Para  $A = 0,5$  e  $R = 4 \text{ nm}$ ;  $\Gamma(4 \text{ nm}) = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ rad/s}$ .

A equação ( E.3 ) é um tanto intrigante. Seria possível medir a frequência de acoplamento entre as partículas? O cálculo teórico prevê que no caso paralelo seria em  $1,3 \cdot 10^{15}$  rad/s (ou  $\lambda = 1400$  nm no vácuo), enquanto no caso perpendicular é da ordem  $1,9 \cdot 10^{15}$  rad/s (ou  $\lambda = 1000$  nm no vácuo). Nessa região é muito provável que estejam amortecidas pelo elevado valor de absorção. Além disso, o acoplamento deve estar otimizado na região do espectro em que ocorre a oscilação coletiva de elétrons.

## F. FUNÇÕES PARA SIMULAÇÃO E AJUSTE DAS PROPRIEDADES DOS FILMES

As funções 1 e 2, abaixo, representam exemplos de programas utilizados para ajustar as curvas de transmitância ou refletância do filme com partículas de prata enterradas em SiO<sub>2</sub>. No caso, essas funções ajustam o termo  $A$  complexo.

A função 1 apenas realiza os cálculos de transmissividade e refletividade, enquanto a função 2 calcula a função dielétrica efetiva com o modelo de Maxwell Garnett e o modelo de Drude modificado. A função 2 é utilizada com subprograma em 1.

### a) Função 1:

```
function f_obj=transml178_18(x)
% *****
% Configuração inicial

raio=x(1);           % raio médio das partículas em nm
f=0.15*(raio/4)^2;   % filling factor de base (para camada com t=0.008nm)
Ar=x(2);             % termo de ajuste Real (A)
Ai=x(3);             % termo de ajuste Imag(A)
teff=2*raio/1000;   % espessura da camada de meio efetivo (em micrometros)
a=raio/1000;        % raio médio das NPs (em micrometros)

f_AC=0.94;          % fator de peso para o oscilador modificado.

% *****
% Carrega arquivo com dados do filme com cobertura (compOnda, T, R);

load F1178_nov_2008_mod_2.txt;
compOnda=F1178_nov_2008_mod_2(:,1)/1000;
T1178=F1178_nov_2008_mod_2(:,2)/100;

% *****
% Índice de refração do meio efetivo calculada com a função MG_Drude para
% nanopartículas de Ag dispersas em SiO2;

[nAg1 nAg2]=MG_Drude_12(compOnda,f,Ar,Ai,a,f_AC);
nAg=nAg1-i*nAg2;

% *****
% Índice de refração da curva de dispersao do sio2 depositado conforme
% dispersão obtida por elipsometria

nR=1.4485+2.3456*10^(-3) ./ compOnda.^2;

% *****
% Índice de refração do substrato. (Modificado para melhor estimar T subs)

nsubs=(1.49760726+5.00958527*10^(-3) ./ (compOnda).^2)';

% *****
% Índices de refração

n0=nsubs;           % substrato
n1=nR;              % SiO2 depositado
n2=nAg;             % filme NPs Ag (espessura total)
n3=1;               % ar

% *****
% Espessuras

d_1s=(0.033-teff)/2; % espessura do filme de SiO2 superior
```

```

d_li=(0.033-teff)/2;      % espessura do filme de SiO2 inferior
d_2=teff;                % espessura do filme compósito

% *****
% Matriz característica para incidência normal

delta_1s=2*pi*n1.*d_1s./compOnda;
delta_li=2*pi*n1.*d_li./compOnda;
delta_2=2*pi*n2.*d_2./compOnda;

a=length(delta_2);
RMs=zeros(1,a);  TMs=zeros(1,a);
RMa=zeros(1,a);  TMa=zeros(1,a);

% Cálculo realizado para cada comprimento de onda
for j=1:a
    cosdelta_1s=cos(delta_1s(j));      sindelta_1s=sin(delta_1s(j));
    cosdelta_li=cos(delta_li(j));      sindelta_li=sin(delta_li(j));
    cosdelta_2=cos(delta_2(j));        sindelta_2=sin(delta_2(j));

%     Calculo com incidência no interior do substrato
    MC=[cosdelta_li i*sindelta_li/n1(j);i*sindelta_li*n1(j) cosdelta_li]...
        *[cosdelta_2 i*sindelta_2/n2(j);i*sindelta_2*n2(j) cosdelta_2]*...
        [cosdelta_1s i*sindelta_1s/n1(j);i*sindelta_1s*n1(j) cosdelta_1s]...
        *[1;n3];
    B=MC(1);          C=MC(2);
    Ajp=(n0(j)*B+C);   Ajm=(n0(j)*B-C);
    RMs(j)=(Ajm/Ajp)*(Ajm/Ajp)';
    TMs(j)=4*abs(n0(j)*n3/(Ajp*Ajp'));

%     Calculo com incidência pelo lado do ar
    MC=[cosdelta_1s i*sindelta_1s/n1(j);i*sindelta_1s*n1(j) cosdelta_1s]...
        *[cosdelta_2 i*sindelta_2/n2(j);i*sindelta_2*n2(j) cosdelta_2]*...
        [cosdelta_li i*sindelta_li/n1(j);i*sindelta_li*n1(j) cosdelta_li]...
        *[1;n0(j)];
    B=MC(1);          C=MC(2);
    Ajp=(n3*B+C);     Ajm=(n3*B-C);
    RMa(j)=(Ajm/Ajp)*(Ajm/Ajp)';
    TMa(j)=4*abs(n0(j)*n3/(Ajp*Ajp'));

end

% *****
% Calculo da transmissão do substrato com o ar

NUM=(n3+n0);          DEN=(n3-n0);
T30=abs((n0./n3).*(2*n3./NUM).^2);
R30=abs(DEN./NUM).^2;

% *****
% Transmittancia total

T=((T30.*TMa).*tau)./(1-(R30.*RMs).*tau2);

% *****
% Refletancia total

R=RMa+R30.*TMa.^2./(1-R30.*RMs);

f_obj=(T1178'-T)*(T1178-T')/length(T);

```

## b) Função 2:

```

function [nMG kMG]=MG_Drude_l2(lambda,f,Ar,Ai,a,fC)
% *****
% Parâmetros de entrada
% lambda -> comprimento de onda em micrometros
% A = Ar + i*Ai -> Parâmetro empírico que pode ser imaginário
% f -> fator de preenchimento
% a -> radio das partículas em micrometros
%
% *****

```

```

% Nesse programa é utilizada uma função para gerar a função dielétrica dos
% metais. Parâmetro da Prata utilizando o programa do Ung (site matlab)

[epsilon_Re epsilon_Im]=LD(lambda*10^(-6), 'Ag', 'LD');

% *****
% Limitação do livre caminho médio

c=3e14; % velocidade da luz (micrometros por segundo)
Omega=c./lambda; % frequência
OmegaP2=(2.28E15)^2; % quadrado da frequencia de plasmon para Ag
GammaInf=1.16E13; % frequência de relaxação bulk da Ag
A=Ar+Ai*i;
vf=0.0047*c; % velocidade de Fermi na Prata
GammaRed=GammaInf+A*vf/a; % frequência de relaxação da particula reduzida

% *****
% Cálculo da epsilon modificado do metal

DeltaEpsAgR=OmegaP2*(0.845./(Omega.^2+GammaInf^2)...
-fC./(Omega.^2+GammaRed^2));
DeltaEpsAgI=(OmegaP2./Omega).*(-0.845*GammaInf./(Omega.^2+GammaInf^2)...
+fC*GammaRed./(Omega.^2+GammaRed^2));
EpsAg=(epsilon_Re+DeltaEpsAgR)-i*(epsilon_Im+DeltaEpsAgI);

% *****
% Índice de refração da curva de dispersao do sio2 depositado conforme
% dispersão obtida por elipsometria

nSiO2=1.4485+2.3456*10^(-3)./lambda.^2;
EpsS=nSiO2.^2; % função dielétrica da sílica

% *****
% função dieletricas do meio efetivo por Maxwell Garnett

EpsMG=EpsS+3*f*EpsS.*(EpsAg-EpsS)./(EpsAg+2*EpsS-f*(EpsAg-EpsS));
NMG=sqrt(EpsMG); % Índice de refração do meio efetivo
nMG=real(NMG); kMG=-imag(NMG);

```

## G. PROCESSO DE LIMPEZA DE SUBSTRATOS

Descrição do processo de limpeza utilizado para os substratos de silício e para as lâminas de microscópio:

1. Lavagem em água deionizada (DI);
2. Solução de ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) + peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) na proporção (4:1) aquecida a  $120^\circ C$  por 10 min;
3. Lavagem em água DI por 5 min;
4. Solução de água DI ( $H_2O$ ) + hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) + peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) na proporção (4:1:1) aquecida a  $80^\circ C$  por 10 min;
5. Lavagem em água DI por 5 min;
6. Secagem com  $N_2$ .

No caso das lâminas de microscópio, antes de executar o processo descrito acima, faz-se uma cuidadosa seleção daquelas sem riscos em sua superfície e sem manchas internas do vidro.