

1 Introdução

Desde os tempos antigos a presença da nanotecnologia na natureza vem se revelando em diversas áreas da ciência. Consta na literatura que, há 4000 anos A.C., os egípcios criaram o elixir de ouro que continha partículas de ouro com tamanhos variando entre 1 nm e 100 nm e que seria capaz de estimular a mente e restaurar a juventude¹. Os Chineses também já se utilizavam da nanotecnologia ao usarem o nanquim, que era constituído de uma solução aquosa contendo nanopartículas (NPs) de carvão¹. O colorido presente nos vitrais das igrejas medievais européias era fruto de um material composto de vidro com nanopartículas de ouro. A famosa Taça de Lycurgus do século IV d.C. exibe uma cor verde quando a luz é refletida e vermelha sob a luz transmitida. Este fenômeno ocorre devido ao fato de que a taça é formada por nanopartículas metálicas embebidas no vidro¹. Séculos mais tarde, Michael Faraday mostrava uma grande preocupação com o que ocorria com as propriedades dos materiais quando as dimensões eram muito reduzidas, relatando a síntese e a mudança na coloração de soluções aquosas contendo colóides de ouro com a variação do tamanho². Com isto, podemos variar a coloração de uma solução contendo NPs de ouro alterando somente o tamanho das partículas que formam o composto.

Nas últimas décadas, tem havido um grande interesse no estudo de materiais nanoestruturados com propriedades muito específicas e aplicações diversas. Entre estes, as nanopartículas metálicas surgem como objetos promissores para aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia. Este crescente interesse pode ser atribuído ao fato de que materiais em estados nanométricos apresentam propriedades físicas e químicas distintas das propriedades do material que o constitui em tamanho macroscópico (*bulk*). Devido à dependência do tamanho e da morfologia com relação às propriedades, a investigação de NPs abre uma gama de aplicações em muitos setores na medicina e na indústria, como por exemplo,

sensores baseados em ressonância de plasmon³, sensores biológicos^{4,5} e aplicações em envolvendo lasers⁶.

Desta maneira, a fabricação e a manipulação das NPs metálicas de modo a promover o controle da forma e do tamanho são extremamente importantes. Com o avanço da ciência e da tecnologia, tem sido possível fabricar e caracterizar NPs metálicas através de vários métodos de síntese e caracterização. NPs fabricadas sobre matrizes vítreas vem sendo demonstradas como grandes potenciais na produção de dispositivos ópticos. Devido a suas propriedades dielétricas e a seu baixo custo, a soda - lime conhecida também como “vidro de janela”, surge como alternativa barata e eficiente para ser utilizada como substrato na fabricação de filmes finos com nanopartículas de ouro. R.J. Warmack e colaboradores apresentaram um método físico barato e rápido de fabricação sobre a soda - lime que consistia no aquecimento de filmes finos de ouro a temperaturas altas por espaços curtos de tempo⁷. Tais pesquisas envolvendo NPs de ouro sobre matrizes vítreas foram estendidas para fibras ópticas possibilitando a criação de sensores capazes, por exemplo, de detectar a mudança do índice de refração do meio⁸. O uso de diversas técnicas de fabricação de nanopartículas e de fibras ópticas possibilita a criação de componentes vítreos variados. Além do mais, o uso de fibras ópticas permite uma produção de dispositivos em larga escala e baixo custo, uma vez que tanto a deposição do metal, quanto o processamento para produção de nanopartículas metálicas podem ser realizados em várias fibras ao mesmo tempo.

Quanto à caracterização óptica de NPs metálicas, no campo da física, especialmente na área de óptica, técnicas como espectroscopia UV-Vis e varredura Z-Scan têm sido utilizadas no estudo das propriedades ópticas lineares e não-lineares de amostras volumétricas (*bulk*) e colóides compostos por NPs metálicas. Uma das propriedades mais importantes que as nanopartículas metálicas possuem é a Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*), exibido com uma banda de extinção no visível. A banda LSPR é sensível a mudanças no índice de refração próximo à nanopartícula metálica, provocando deslocamentos no espectro de extinção. A mais notável manifestação do confinamento de propriedades ópticas em nanopartículas metálicas em vidros é a aparência da LSPR, que realça

fortemente as respostas lineares próximo do comprimento de onda de ressonância. Mudanças no meio em que se encontram as nanopartículas levam a um deslocamento na banda de absorção, permitindo que sensores de LSPR sejam utilizados para diversas aplicações, tais como: detecção de líquidos e gases específicos, mudanças na temperatura ou umidade e sensores biológicos.

As propriedades ópticas não-lineares das NPs têm sido foco de estudo em muitas partes do mundo, especialmente no caso em que o material é um metal nobre. Busca-se, portanto, aplicações futuras em processamento de sinal tais como limitação óptica (optical limiting)⁹, sensores catalíticos¹⁰ e outras aplicações baseadas em óptica não-linear¹¹. Materiais que apresentam não-linearidade óptica alta são utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos, optoeletrônicos e fotônicos, tais como lasers, sensores, amplificadores, moduladores e chaves ópticas, voltados para aplicações na indústria, na medicina, nas telecomunicações e em diversas outras áreas. Em particular, materiais ópticos que apresentam propriedades não-lineares de terceira ordem grandes e respostas rápidas são interessantes para o desenvolvimento de chaves ópticas ultra-rápidas, empregadas em sistemas ópticos de transmissão e processamentos de dados, por exemplo. A fabricação de tais dispositivos requer materiais com alta não-linearidade que podem ser obtidos em meios contendo NPs metálicas. O alto valor da susceptibilidade não-linear de terceira ordem é devido ao aumento do campo local causado pela oscilação coletiva dos elétrons de condução. Em filmes finos, um dos efeitos causados pelo confinamento dos elétrons é a mudança nas relações entre as constantes dielétricas das NPs e do meio, esta diferença é a responsável pelo aumento do campo elétrico local dentro da NP. Este aumento do campo local acarreta mudanças nas características ópticas não-lineares destes filmes.

Ganeev e colaboradores¹² investigaram os parâmetros ópticos não-lineares de soluções coloidais de Ag, Au, Pt, Cu e Co, usando a técnica de varredura z. Melo e colaboradores¹³ reportaram a evidência da alta não-linearidade e da variação do índice de refração não-linear (n_2) com a espessura de filmes finos de óxido de níquel. Wang e colaboradores¹⁴ reportam uma inversão no sinal do índice de refração e absorção de um filme nanométrico de ouro com o aumento da intensidade incidente. O autor mostrou que, à medida que a intensidade do laser aumenta, ocorrem mudanças nos mecanismos de absorção da luz pelo material, ocasionando a mudança de sinal verificada. A mudança no sinal da componente

de absorção óptica não-linear é descrita por Piredda e colaboradores¹⁵, onde o autor descreve uma mudança no sinal da absorção não-linear em função da concentração do metal, para experimentos realizados na ressonância com laser com pulsos de duração de picossegundos. No presente trabalho, fizemos uso da técnica TM-EZ scan para a medida do índice de refração não-linear e absorção não-linear das amostras contendo NPs fabricadas pelo aquecimento de filmes finos com diferentes espessuras à 600°C por 4 minutos.

A dissertação está organizada da seguinte forma: No capítulo 2 serão abordadas as propriedades ópticas (Seção 2.3) e eletrônicas (Seção 2.2) em NPs metálicas, como também uma breve revisão sobre o coeficiente de extinção de Mie (2.3.1). Ainda no capítulo 2 será deduzido o campo dentro e fora da NP na seção 2.3.2, que aborda o conceito de campo dipolar e aproximação quase-estática do campo sobre a partícula. Na seção 2.3.3 utilizaremos os resultados obtidos na seção 2.3.2 para a construção da constante dielétrica de Maxwell-Garnett (MG) determinada a partir do modelo de MG para partículas metálicas (Seção 2.3.3). O capítulo 2 é finalizado com os resultados de simulação obtidos através do software Maple 14. No capítulo 3 será abordado o conceito de não-linearidade de terceira ordem como também das grandezas não-lineares (índice de refração não-linear e absorção não-linear). Na seção 3.3, veremos a técnica utilizada para medir o índice de refração não-linear e absorção não-linear. No capítulo 4 serão mostrados os resultados experimentais e foi dividido em quatro partes: fabricação, caracterização morfológica e processamento de imagens, caracterização óptica linear e caracterização óptica não-linear. Os códigos e cálculos complementares necessários para compreensão de algumas partes do texto são expostos no capítulo 5. A conclusão do trabalho é discutida no capítulo 6 e as referências bibliográficas no capítulo 7.