



Luis Gonzalo Baldeón Huanqui

**Detecção óptica de íons de metais pesados através
da espectrometria SPR com interfaces ouro-grafeno**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Física pelo programa
de Pós-graduação em Física, do Departamento de
Física da PUC-RIO.

Orientador: Prof. Tommaso Del Rosso

Rio de Janeiro,
maio de 2023



Luis Gonzalo Baldeón Huanqui

**Detecção óptica de íons de metais pesados através
da espectrometria SPR com interfaces ouro-grafeno**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-graduação em Física da PUC-RIO.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Tommaso Del Rosso

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Jorge Ricardo Mejía Salazar

INATEL

Prof. Quaid Zaman

University of Buner

Prof. André do Nascimento Barbosa

Departamento de Física - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 05 de maio de 2023

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Luis Gonzalo Baldeón Huanqui

Graduou-se em Física na Universidade de San Antonio Abad del Cusco-UNSAAC em 2020.

Ficha Catalográfica

Baldeón Huanqui, Luis Gonzalo

Detecção óptica de íons de metais pesados através da espectrometria SPR com interfaces ouro-grafeno / Luis Gonzalo Baldeón Huanqui; orientador: Tommaso Del Rosso. – 2023.

76 f.: il. color. ; 30 cm

1. Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2023.

Inclui referencias bibliografia

1. Física – Teses. 2. Espectroscopia de ressonância de plásmon superficial (SPR). 3. Interfaces ouro-grafeno. 4. Íons de metais pesados. 5. Sensoriamento ótico. I. Del Rosso, Tommaso. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Dedico esta dissertação para eles e elas
que se encontram abaixo e à esquerda

Agradecimentos

Eu quero agradecer a meu orientador Tommaso Del Rosso por seu tempo e paciência durante toda a etapa de mestrado. Foi ele o responsável por realizar o sonho de ter um mestrado em física.

Agradeço aos meus amigos do laboratório Mariana Gisbert, Guilherme Conças e Tahir por sua disponibilidade e por terem me ensinado e aconselhado durante esta etapa do mestrado.

Agradeço ao Laboratório do Prof. Marco Cremona por me permitir aprender a fazer deposições de ouro e, em especial, ao Rafael dos Santos por me ensinar a usar o equipamento de feixe de elétrons.

Agradeço ao Prof. Marcelo Maia da Costa por me permitir conhecer o Laboratório Van der Graaff e, em especial, ao André do Nascimento e à Thais Carvalho por sua ajuda em a transferência do grafeno.

Agradeço ao Departamento de Química por sua disponibilidade no uso de matérias de laboratório e, em especial, ao Jarol Miranda e Druval de Sá por sua colaboração.

Agradeço aos professores do Departamento de Física por todo o conhecimento transmitido durante o curso de Mestrado.

Agradeço a Alan Hipólito e Rina Bustamente por me receberem de braços abertos em minha chegada ao Brasil.

Agradeço aos professores da UNSAAC por sua contribuição em minha formação na área da Física, em especial para o Prof. Dr. Raul Chura, Prof. Ricardo Cáceres e Prof.^a Janet Rodríguez.

Agradeço à minha família, Ruben Baldeón e Clorinda Huanqui, a minha irmã Alejandra Carolina, que são minha motivação para lutar na vida e que, apesar da distância sempre estiveram me apoiando.

Agradeço a minhas avós Orfelinda Olivas e Isabel Barrientos, que são minhas segundas mães, meus avôs Leoncio Baldeón e Andres Huanqui, que estão no céu, e a todos meus familiares com quem compartilhei momentos inesquecíveis.

Agradeço aos meus padrinhos Dennis Ccori e Lucila Ponce por sempre estarem presentes com palavras de encorajamento e força.

Agradeço aos funcionários da secretaria da pós-graduação em Física da PUC-Rio, em especial Giselda Dias Da Silva e Marcia Arjona por toda a ajuda e atenção.

O presente trabalho foi realizado com apoio da coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Huanqui, Luis Gonzalo Baldeón; Del Rosso, Tommaso (Orientador). **Detecção óptica de íons de metais pesados através da espectrometria SPR com interfaces ouro-grafeno.** Rio de Janeiro, 2023. 76p. Dissertação de Mestrado- Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A espectroscopia de ressonância de plásmon superficial (SPR) é uma técnica óptica baseada na excitação coletiva dos elétrons livres de metais nobres, tradicionalmente utilizada em sensoriamento de analitos de diferente natureza. Neste trabalho foi otimizado o processo de fabricação de sensores plasmônicos baseados em filmes finos de ouro e interfaces ouro-grafeno. As plataformas de sensoriamento SPR foram usadas para a detecção de íons de metais tóxicos pesados de Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+} em concentrações de 0.1ppm até 1ppm. Os sensores baseados em interfaces ouro-grafeno, onde o grafeno foi crescido mediante o método CVD, demonstraram uma sensibilidade entre 3 até 6 vezes maior que os sensores constituídos por filmes finos de ouro, apontando para uma absorção química devida à transferência de elétrons do grafeno para os íons.

Palavras-chave

Espectroscopia de Ressonância de Plásmon Superficial (SPR), Interfaces ouro-grafeno, Íons de metais pesados, Sensoriamento Ótico.

Abstract

Huanqui, Luis Gonzalo Baldeón; Del Rosso, Tommaso. **Optical detection of heavy metal ions through SPR spectrometry with gold-graphene interfaces.** Rio de Janeiro, 2023. 76p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Surface plásmón resonance (SPR) spectroscopy is an optical technique based on the collective excitation of free electrons of noble metals, traditionally used in sensing different types of analytes. In this work the fabrication process of plásmónic sensors based on thin gold films and gold-graphene interfaces was optimized. SPR sensing platforms were used for the detection of toxic heavy metals ions Pb^{2+} , Hg^{2+} and Cd^{2+} in concentrations ranging from 0.1ppm to 1ppm. The sensors based on gold-graphene interfaces, where graphene was grown using the CVD method, demonstrated a sensitivity between 3 and 6 times greater than the sensor made of thin films of gold, pointing to a chemical absorption due to the transfer of electrons from the graphene to the ions.

Keywords

Surface Plásmón Resonance (SPR) Spectroscopy, Gold-graphene interfaces, Heavy metal ions, Optical sensing.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentos teóricos dos sensores ópticos baseados nos Poláritons de Plásmon Superficial (SPPs)	4
2.1	O índice de refração complexo de um meio	4
2.2	A função dielétrica do gás de elétrons livres: O modelo de Drude	5
2.3	Plásmon-Poláritons de Superfície (SPP)	10
2.4	Excitação dos SPPs	17
2.5	Princípio de funcionamento dos sensores SPR	19
2.6	Aprimoramento da sensibilidade dos sensores SPR mediante grafenos	23
3	Técnicas experimentais	28
3.1	Fabricação dos sensores SPR	28
3.1.1	Limpeza do substrato de vidro	28
3.1.2	Silanização dos substratos de vidro SF4	29
3.1.3	Deposição por feixe de elétrons	29
3.1.4	Deposição química em fase vapor do grafeno	32
3.1.5	Transferência de grafeno sobre os filmes finos de ouro	32
3.1.6	Preparação dos íons de metais pesados (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+})	34
3.2	O Espectrômetro SPR em configuração Krestchmann	34
3.2.1	Refletividade interna e ângulo de incidência	37
3.2.2	Software para o fit dos dados	39
4	Resultados Experimentais	42
4.1	Optimização da interface SF4/MPTS/Au dos dispositivos SPR	42
4.2	Caracterização dos dispositivos plasmônicos com interfaces planares SF4/MPTS/Au/grafeno	46
4.3	Sensoriamento óptico SPR dos HMI: Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+}	48
4.3.1	Sensoriamento SPR com interfaces SF4/MPTS/Au	49
4.3.2	Sensoriamento SPR com interfaces SF4/MPTS/Au/Grafeno	50

5 Conclusões	54
Referências	56

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representação do Modelo de Drude onde os elétrons (pontos azuis) representam o gás de partículas livres que colidem com os núcleos positivos (pontos vermelhos).	6
Figura 2.2: Função dielétrica $\epsilon(\omega)$ do ouro estimada pelo modelo de Drude (linha tracejada) e os dados experimentais obtidos por Johnson e Christy (linha sólida). Adaptada de [22].	8
Figura 2.3: Função dielétrica $\epsilon(\omega)$ do ouro estimado pelo modelo de Drude-Lorentz (linha tracejada) considerando a contribuição do elétron livre e as transições de interbandas junto com os dados experimentais obtidos por Johnson e Christy (linha sólida). Adaptada de [22].....	10
Figura 2.4: Dois meios semi-infinitos com funções dielétricas ϵ_1 e ϵ_2 separados por uma interface planar em $z=0$	11
Figura 2.5: Relação de dispersão dos SPPs numa interface metal-ar (linha vermelha), e a linha de luz (azul) correspondente a propagação livre de uma onda eletromagnética no ar.....	15
Figura 2.6: Representação gráfica dos SPPs numa interface metal-dielétrico. O campo elétrico perpendicular à interface decai exponencialmente em ambos meios com profundidade de penetração ($\delta_{1,2}$). Adaptada de [26].	16
Figura 2.7: Configurações para a excitação dos SPPs através de um prisma ótico: (a) geometria Otto e (b) geometria Kretschmann-Raether.	18
Figura 2.8: Relação de dispersão dos SPPs nas interfaces metal-ar (c) e metal-prisma (d), junto com as linhas de luz no prisma (b) e no ar (a).	19
Figura 2.9: (a) Esquema de um sensor ótico SPR. (b) Deslocamento da curva de refletividade do espectrômetro SPR depois da variação do índice de refração Δn do meio externo. Adaptada de [29].	20
Figura 2.10: (a) Curva de refletividade SPR na metade do máximo (HM) em função do tempo. (b) Curva de refletividade SPR típica do filme fino de ouro (49nm) em água deionizada. Adaptada de [21].....	23
Figura 2.11: Gráfico da curva teórica e as diferentes técnicas utilizadas para melhorar a sensibilidade dos sensores plasmônicos. Os pontos pretos representam	

as diferentes configurações experimentais utilizadas e a linha contínua representam o modelo teórico das resoluções dos sensores SPR. Adaptada de [12].	24
Figura 2.12: Ilustração esquemática da estrutura do sensor SPR com bicamada ouro-grafeno em água. As moléculas de água podem passar através dos domínios do grafeno policristalino, provocando a formação de um meio efetivo na interface Au/H ₂ O/SLG/H ₂ O, com um a espessura t_{eff} e um índice de refração complexo N_{eff} diferente do grafeno puro. Adaptada de [19].	25
Figura 2.13: Ilustração dos locais de absorção dos HMI sobre o grafeno em (a) “Top”, (b) ponte, (c) “Hollow” e (d) “Defect”. Adaptado de [20].	27
Figura 3.1: Esquemática do processo da fabricação do sensor SPR (a) limpeza do substrato de vidro (b) processo de hidroxilação (c) processo de silanização (d) deposição de filme fino de ouro.	29
Figura 3.2: a) Curva da intensidade de potência do equipamento e-beam (modelo Univex 450), em (b) os valores de parâmetros para a deposição de uma camada de Au com espessura de 49nm sobre SiO ₂ .	31
Figura 3.3: Equipamento Univex 450 utilizado na sala Limpa do Departamento de Física da PUC-Rio. (a) componentes internos da câmara, (b) câmara de vácuo e (c) controlador geral do equipamento.	31
Figura 3.4: Fotografia antes (a) e depois (b) do processo de corrosão do cobre usando cloreto de ferro FeCl ₃ .	33
Figura 3.5: Representação esquemática da transferência do grafeno sobre os dispositivos SPR com filme fino de ouro. O processo de corrosão do cobre (a)-(c), a transferência sobre o dispositivo SPR (d) e a remoção do PU usando THF (e).	33
Figura 3.6: Representação esquemática do sistema óptico SPR na configuração Kretschmann. Adaptada de [33].	36
Figura 3.7: : Fotografia do espectrômetro SPR na configuração Krestchmann instalado no laboratório <i>NanoLaserLab</i> no Departamento de Física da PUC-RIO. A mesa óptica está equipada com um laser ao comprimento de onda de $\lambda = 783\text{nm}$ e os seguintes dispositivos: (a) isolador ótico, (b) espelho, (c) atenuador metálico variável, (d) pinhole (diafragma), (e) detector de referencia, (f) polarizador linear, (g) controlador da plataforma rotatória, (h) osciloscópio, (i) DAQ, (j) bomba de fluxo em contínua, e um computador. Dentro da caixa preta tem o detector da	

potência refletida (e), o prisma de SF4 em contato com o sensor SPR e a célula de fluxo para a injeção dos analitos de interesse.....	37
Figura 3.8: Representação gráfica do prisma isósceles usado para o sensoriamento SPR. O ângulo incidente θ_{in} pode ser medido diretamente com o goniômetro e (θ_x) é o ângulo de incidência relacionado com θ_{in} usado pelo programa de elaboração de dados (Winspall software).....	39
Figura 3.9: Curva de refletividade SPR calculada pelo software Winspall para um sistema de três camadas: Vidro SF4, filme fino de ouro (49 nm; $-20.7 + i1.82$) e água deionizada com $\lambda = 783nm$	40
Figura 3.10: Curva de refletividade SPR (pontos pretos) e a curva simulada SPR linha continua usando Winspall 3.02 para um sistema de três camadas: Vidro SF4, filme fino de ouro (48.9 nm; $-20.7 + i1.82$) e água deionizada com $\lambda = 783nm$	41
Figura 4.1: Efeito de uma interface SF4/MPTS/Au com defeitos. Comparação entre as curvas experimental (pontos pretos) e teórica (linha continua vermelha) de refletividade SPR para um filme fino de ouro com espessura de cerca 51 nm depositado sobre SF4. As medidas foram efetuadas em água, com um comprimento de onda de excitação de 783 nm.	43
Figura 4.2: Imagens dos substratos de vidro SF4 antes (a) e depois do protocolo de limpeza (b) reportado na Seção 3.1.1.	44
Figura 4.3: Imagens da superfície dos substratos de vidros SF4 com SAM de MPTS sem (a) e com (b) tratamento final de banho com ultrassom em álcool (Protocolo mostrado na Seção 3.1.2.	45
Figura 4.4: Interface SF4/MPTS/Au sem defeitos. Comparação entre as curvas experimental (pontos pretos) e teórica (linha continua vermelha) de refletividade SPR para um filme fino de ouro com espessura de cerca 49 nm depositado sobre SF4. As medidas foram efetuadas em água, com um comprimento de onda de excitação de 783 nm,	45
Figura 4.5: Comparação da superfície de dois dispositivos SPR do tipo SF4/MPTS/Au/grafeno com diferentes qualidades. Em (a) o dispositivo SPR foi tratado por 8h em THF e em (b) o dispositivo SPR é tratado por 24h em THF....	46

Figura 4.6: Curva de refletividade para o sensor SF4/MPTS/Au (pontos vermelhos), sensor SF4/MPTS/Au/grafeno (pontos azuis) junto com o ajuste teórico obtido através do Software Winspall 3.02. (linha preta).	47
Figura 4.7: Curva de refletividade para o sensor SF4/MPTS/Au (a), (c), (e) e variação do ângulo de ressonância (b), (d), (f) em função das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} com $\lambda = 783$	50
Figura 4.8: Curva de refletividade para o sensor SF4/MPTS/Au/grafeno (a), (c), (e) e variação do ângulo de ressonância (b), (d), (f) em função das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} com $\lambda = 783nm$	52

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Frequência de plasma ω_p , frequência de colisão γ , e velocidade de Fermi v_f para os metais mais comuns usados para suportar a onda de plasma.....	8
Tabela 2.2: Valores das distâncias de propagação (L), e penetração (δ) para metal (prata e ouro) e ar em diferentes comprimentos de ondas.....	16
Tabela 4.1: Valores experimentais da espessura, a parte real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da função dielétrica para o sensor SF4/Au/grafeno caracterizada em água.	47
Tabela: 4.2: Valores experimentais da sensibilidade S, limite de detecção LOD, concentração linear C_L , ângulo de saturação θ_{sat} e a constante de afinidade (K) para a detecção das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} , usando sensor com interface SF4/MPTS.....	50
Tabela: 4.3: Valores experimentais da sensibilidade S, limite de detecção LOD, concentração linear C_L , ângulo de saturação θ_{sat} e a constante de afinidade (K) para a detecção das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} , usando sensor com interface SF4/MPTS.....	52
Tabela: 4.4: Comparação de diferentes arquiteturas de sensores, métodos de excitação e limite de detecção (LOD) reportados na literatura para a detecção dos ions Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} . CS = Chitosan; GO = grafeno oxidado; QCM = micro cristal de quartzo; TGA = ácido tioglicólico.....	52

Lista de abreviação

ATR	Reflexão total atenuada
Au	Ouro
Cd ⁺²	Íon de cádmio
Cu	Cobre
CVD	Deposição química em fase vapor
DFT	Teoria do funcional da densidade
FWHM	Largura à meia altura
Hg ⁺²	Íon de mercúrio
HMI	Íon de metal pesado
LOD	Limite de detecção
MPTS	3-mercaptopropileno
PA-SPR	Espectroscopia SPR amplificada por nanopartículas
Pb ⁺²	Íon de chumbo
PU	Poliuretano
SAM	Monocamada auto assemblada
SLG	Monocamada de grafeno
SPP	Poláriton de plásmon Superficial
SPR	Ressonância plásmon superficial
THF	Tetraidrofurano

1 Introdução

Os Plásmons-Polárítions de Superfície (SPP da acrossemia *Surface Plasmon Polaritons*) são ondas eletromagnéticas suportadas por excitações coletivas de elétrons livres, que se propagam em interfaces metal dielétrico na forma de campos evanescentes nos dois meios [1]. A espectroscopia de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR do inglês *Surface Plasmon Resonance*), é uma técnica espectroscópica baseada na excitação dos SPPs, amplamente usada nas últimas três décadas para o desenvolvimento de sensores óticos de interesse em química, biologia e medicina [2]–[4]. Os SPP foram observados pela primeira vez por Wood em 1902 [5]. Nesses primeiros experimentos, ele observou a presença de faixas claras e escuras no espectro da luz depois de incidir uma onda eletromagnética numa grade de difração metálica, efeitos que não podiam ao tempo ser explicados pela teoria da grade comum, e que foram assim chamados de anomalias de Wood. O primeiro tratamento teórico dessas anomalias é devido a Rayleigh, apresentado em 1907 [6]. Em 1938 Fano explicou a relação entre a teoria de Rayleigh e as observações de Wood, considerando uma onda eletromagnética superficial numa interface metal-dielétrica e introduzindo o conceito de polárítions, como uma quase-partícula que se origina do acoplamento entre as oscilações coletivas dos elétrones de condução num material com a luz [7]. A excitação óptica dos plásmons de superfície e a luz visível e infravermelho próximo, pode ser feito pelo método de acoplamento a prisma, observando o fenômeno de reflexão total atenuada (ATR, do Inglês *Attenuated Total Reflection*), como demonstrado por Otto e Kretschmann-Raether pela primeira vez em 1968 [8]. Em 1977 Pockrand e Swalen usaram pela primeira vez o fenômeno de ATR para a caracterização de monocamadas orgânicas em filmes finos no comprimento de onda do visível [9], e em 1982 Nylander e Liederg usaram pela primeira vez a espectroscopia SPR para a detecção de gases. Finalmente, em 1990 a indústria Biacore [10] lançou no mercado o primeiro espectrômetro SPR

comercial para determinar os parâmetros cinéticos de especificidade e afinidade das interações (bio-) moleculares.

O bio-sensoriamento é uma das aplicações maiores e mais importantes da plasmônica. Um dos parâmetros fundamentais do bio-sensor plásmonico baseado nos SPPs é a sensibilidade [11], que é a relação entre a mudança na saída do sensor e a mudança na concentração do analito, diretamente ligada a resolução do sensor e, em última análise ao limite de detecção (LOD) [12]. Para aumentar a sensibilidade foram propostos diferentes tipos de configurações experimentais de excitação e detecção, tais como modulação de amplitude, de comprimento de onda ou angular [13]–[15].

Em termos de resolução, que é a menor mudança no índice de refração do meio externo que produz uma mudança detectável na saída do sensor, foi demonstrado recentemente que os resultados experimentais atingiram o limite de resolução teórica para o bio-sensoriamento, pelos menos considerando as possíveis configurações experimentais de excitação e detecção do sinal SPR [12]. Assim, para aumentar a sensibilidade e resolução dos sensores SPR, resulta atualmente possível somente a investigação de novas estruturas alternativas de filmes finos suportando SPPs propagativos. Nesse sentido vale a pena lembrar a espectroscopia SPR amplificada por nanopartículas (PA-SPR, do Inglês *Particle Amplified SPR spectroscopy*) [16], e a plasmônica suportadas por grafenos [17]. Nesse último caso, foram propostos dois mecanismos físico-químicos para explicar o aumento da sensibilidade dos sensores. O primeiro mecanismo baseia-se na transferência de elétrons do grafeno monocamada (SLG, do Inglês *Single Layer Graphene*) para o filme fino de ouro, causando um aumento da frequência de plasma do metal, e uma consequente resolução amplificada [18]. O segundo mecanismo foi recentemente proposto pelo *NanoLaserLab* do Departamento de Física da PUC-Rio, onde foi demonstrado que moléculas de água podem se infiltrar entre o grafeno e o filme finos de ouro, provocando uma transferência de elétrons entre as moléculas de água, e os átomos de carbono e ouro [19]. A presença da água, contrariamente à quanto proposto em [18], provoca uma perda de elétrons livres das primeiras camadas atômicas do filme fino de ouro, gerando uma heterointerface Au/H₂O/SLG/H₂O que tem um índice de refração (parte real) e uma espessura maior que aqueles comumente associados ao SLG [19]. Os resultados experimentais demonstram

assim que a interação eletrônica do grafeno com o ambiente externo, de fato regula as propriedades de sensoriamento dos sensores baseados em SLG. Nesse sentido, são de particular interesse os resultados teóricos demonstrados recentemente por Ivan Shtepliuk et Al. [20], onde é prevista uma transferência de carga entre o SLG e íons de metais pesados (HMI, do Inglês *Heavy Metal Ions*) quais Hg^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} , provocando uma adsorção química dos analitos. Nesse cenário, espera-se que sensores SPR baseados em interface Au/SLG, possam ser caracterizados por uma alta sensibilidade na detecção dos HMI, que possivelmente poderiam formar um filme de íons dinâmico na superfície do grafeno. Essa possibilidade foi inicialmente investigada em parte na tese de Doutorado de Quaid Zaman [21], onde foi observado que a sensibilidade para os íons de Hg^{2+} em água é aumentada de uma ordem de grandeza quando interfaces Au/SLG são utilizadas em lugar de filmes homogêneos de ouro. Na mesma tese, estudos preliminares sobre a interação das estruturas com grafeno com os outros íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , apontaram para uma variação negativa do ângulo de ressonância plasmônica após a detecção dos analitos.

Impulsados pelas preocupações ambientais e de saúde, existe atualmente um forte impulso para o desenvolvimento de sensores comerciais rápidos e econômicos para a detecção dos HMI [22]. A exposição de esses elementos pode causar graves efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente em geral [23]. O presente trabalho de mestrado, teve assim os objetivos de aprender a fabricação de sensores SPR baseados em filmes de ouro e interfaces Au/SLG, como também verificar a reprodutibilidade nos resultados de sensoriamento ótico dos HMI em solução aquosa.

A dissertação está dividida em cinco capítulos, do qual o primeiro é a presente seção de Introdução. Os capítulos dois e três apresentam os fundamentos teóricos dos sensores SPR baseados na propagação de SPPs, e as técnicas usadas para o desenvolvimento experimental da pesquisa, respectivamente. O capítulo quatro é dedicado à apresentação e discussão dos resultados experimentais, seguido pelo quinto capítulo onde são reportadas as conclusões do trabalho.

2 Fundamentos teóricos dos sensores ópticos baseados nos Polárítos de Plásmo Superficial (SPPs)

Essa seção é dedicada aos fundamentos teóricos que regulam a interação entre ondas eletromagnéticas e os metais. Depois de introduzir o conceito de índice de refração complexo de um meio, usaremos os modelos de Drude e Drude-Lorentz para encontrar a função dielétrica dos metais o que nos dará uma melhor compreensão entre a interação das ondas eletromagnéticas e os metais. Mostraremos a propagação dos Plásmo-Poláríton de Superfície numa interface metal dielétrico mediante a aplicação das equações de Maxwell, para depois introduzir acoplamento com prisma para a excitação dos SPPs. Por fim, serão introduzidos os parâmetros fundamentais que descrevem as performances dos sensores óticos SPR.

2.1 O índice de refração complexo de um meio

A propagação de uma onda eletromagnética através de um meio transparente está descrita pelo índice de refração real n , que relaciona a velocidade da luz no vácuo c e a velocidade da luz no meio v acordo com[1]:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}}, \quad (2.1)$$

onde ϵ, μ são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio e ϵ_0, μ_0 são a permissividade e a permeabilidade do vácuo. Geralmente as propriedades magnéticas dos meios transparentes, na faixa de frequência visível, tem pouco efeito e podemos considerar que $\mu/\mu_0 \approx 1$, e

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_r}, \quad (2.2)$$

onde ϵ_r é definida como permissividade relativa.

No caso de meios não transparentes, a absorção e a refração de podem ser descritas por uma quantidade chamada índice de refração complexo, definido por meio da equação:

$$\tilde{n} = n + i\kappa. \quad (2.3)$$

Na equação (2.3) κ é chamado coeficiente de extinção, diretamente relacionado com o coeficiente de absorção $\alpha = 2\kappa\omega/c$ do meio, onde $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência angular, relacionada a frequência ν da onda. A parte real do índice de refração n , é relacionado ao comprimento de onda λ , o vetor de onda k , e a frequência angular ω através da seguinte equação:

$$k = n \frac{2\pi}{\lambda} = n \frac{\omega}{c}. \quad (2.4)$$

A equação anterior pode ser generalizada para o caso de um meio absorvente com vetor de onda k' e índice refração complexo \tilde{n}

$$k' = \tilde{n} \frac{2\pi}{\lambda} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c}. \quad (2.5)$$

Estendendo a relação (2.2) para meios com índice de refração complexos, podemos escrever que:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (2.6)$$

Combinando as equações (2.2), (2.3) e (2.6) encontramos:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa, \quad (2.8)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (2.9)$$

2.2

A função dielétrica do gás de elétrons livres: O modelo de Drude

As propriedades ópticas dos metais podem ser explicadas parcialmente através do modelo de Drude [1]. Como mostrado na Figura 2.1, este modelo considera os elétrons de condução de um metal (pontos azuis) como um gás de elétrons livres que colidem elasticamente com os núcleos positivos (pontos

vermelhos). O limite de validade deste modelo depende do tipo de metal e da faixa de frequências da radiação eletromagnética, por exemplo no caso de metais alcalinos, essa faixa se estende até o ultravioleta, enquanto que para metais nobres como Au, Cu, Ag as transições interbandas ocorrem em frequências do visível, limitando a aplicação do modelo para frequências menores.

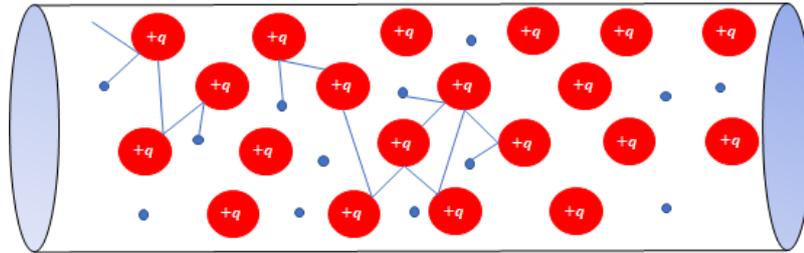


Figura 2.1. Representação do Modelo de Drude onde os elétrons (pontos azuis) representam o gás de partículas livres que colidem com os núcleos positivos (pontos vermelhos).

A densidade de elétrons livres N para metais como Au, Ag e Cu são da ordem de $10^{28} - 10^{29} m^{-3}$ [24], razão para a qual os metais tem alta condutividade térmica e elétrica. Em presença de um campo elétrico externo os elétrons são acelerados e sofrem colisões com os núcleos positivos com uma frequência de colisão $\gamma = 1/\tau$, onde τ é conhecido como o tempo de relaxação do gás de elétrons livres, que é tipicamente da ordem de $10^{-14} s$.

Neste cenário, a equação de movimento do elétron sujeito a um campo eletromagnético dependente do tempo $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ pode ser escrita como:

$$m_e \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} = -e \vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.10)$$

onde ω é a frequência angular da onda eletromagnética incidente e \vec{E}_0 é sua amplitude. O primeiro termo representa a aceleração do elétron, enquanto o segundo termo é a força de atrito devido a colisões com os núcleos positivos, no lado direito da equação temos a força exercida pelo campo elétrico. Substituindo $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$ em (2.10) obtemos:

$$\vec{x}(t) = \frac{e \vec{E}(t)}{m_e (\omega^2 + i\gamma\omega)}, \quad (2.11)$$

O deslocamento dos elétrons dá origem a uma polarização macroscópica $\vec{P}_x = -Ne\vec{x}$ dada por:

$$\vec{P}_x = -\frac{Ne^2\vec{E}(t)}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (2.12)$$

Usando a definição de deslocamento elétrico \vec{D} , temos:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}_x, \quad (2.13)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0\varepsilon\vec{E}, \quad (2.14)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right)\vec{E}. \quad (2.15)$$

Onde $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}$ é o quadrado da frequência de plasma, a função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ do gás de elétrons livres é expressada como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.16)$$

A equação (2.16) pode ser escrita como $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, onde ε_1 e ε_2 são as componentes real e imaginária da função dielétrica:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i\frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (2.17)$$

A expressão (2.17) nos permite estudar uma variedade de casos para diferentes regimes de frequências. Para $\omega \gg \omega_p$ a função dielétrica é prevalentemente real e positiva, assim a propagação da luz no metal é similar a propagação num material transparente dielétrico. Para $\omega \ll \omega_p$ a função dielétrica é um número complexo, pelo tanto o índice de refração também é complexo. O limite de validade do modelo de Drude é ilustrada na Figura 2.2, onde mostra-se a função dielétrica do ouro (Au) usando o modelo de Drude e os dados experimentais obtidos por Johnson e Christy [25]. Como se mostra na Figura. 2.2 a parte real da função dielétrica permanece negativa em todos os comprimentos de onda em que as frequências são menores que a frequência do plasma, tendo um ótimo acordo entre resultados teóricos e experimentais. No entanto, existe um desvio da parte imaginária nos comprimentos de onda visíveis, mais curtos a 650nm. A parte imaginária aumenta muito mais acentuadamente do que aquela prevista pela teoria de Drude, sendo a diferença

atribuída as transições interbandas dos elétrons, que provocam uma absorção da radiação eletromagnética nessas frequências. Na Tabela 2.1, reportamos os valores da frequência de plasma, taxa de colisão e velocidade de Fermi (v_F) [26] dos metais usados tradicionalmente na plasmônica.

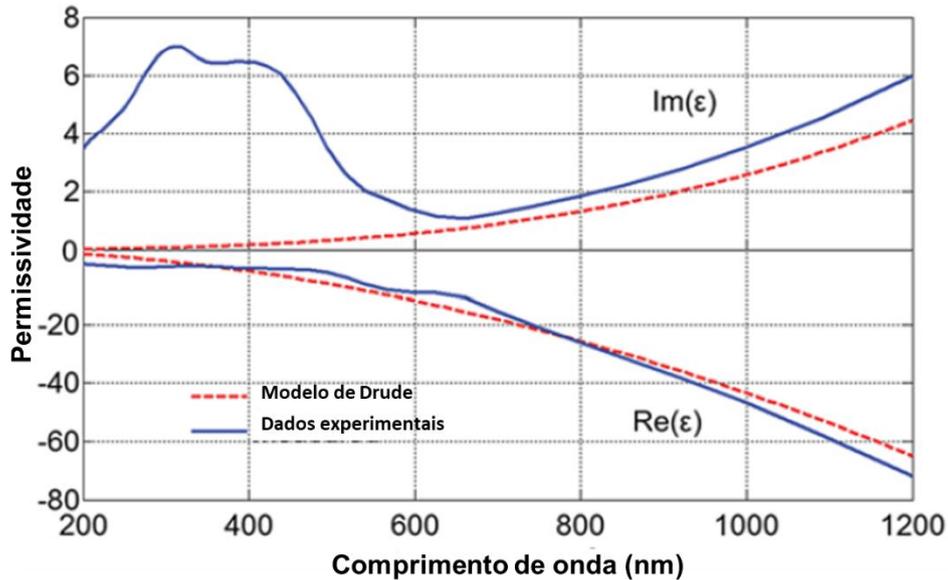


Figura 2.2: Função dielétrica $\epsilon(\omega)$ do ouro estimada pelo modelo de Drude (linha tracejada) e os dados experimentais obtidos por Johnson e Christy (linha sólida).

Adaptada de [22].

Tabela 2.1: Frequência de plasma ω_p , frequência de colisão γ , e velocidade de Fermi v_f para os metais mais comuns usados para suportar a onda de plasma.

Metal	$\omega_p(10^{15} s^{-1})$	$\gamma(10^{15} s^{-1})$	$v_F(10^6 ms^{-1})$
Ouro	13.72	0.11	1.40
Plata	13.68	0.03	1.39
Cobre	22.43	0.03	1.57
Alumínio	12.03	0.92	2.03

Para considerar as transições interbandas nos metais, levamos em consideração o modelo de Lorentz, onde o elétron é tratado como um oscilador harmônico. Nesse

modelo os elétrons estão ligados ao núcleo por uma força restauradora dada pela lei de Hook $\vec{F}_k = -k\vec{x}$.

Aplicando a segunda lei de Newton, a equação que governa este sistema é dada por:

$$m_e \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + m_e \omega_0^2 \vec{x} = -e\vec{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.18)$$

onde $\omega_0 = \sqrt{k/m_e}$ é a frequência natural dos elétrons ligados a núcleo. Resolvendo a equação (2.18) encontramos que a função dielétrica do metal é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (2.19)$$

onde $\tilde{\omega}_p^2 = \sqrt{\tilde{N}e^2/m_e \varepsilon_0}$. Para osciladores com múltiplas frequências de ressonâncias osciladores o modelo de Lorentz é expressado como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\tilde{\omega}_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega^2}. \quad (2.20)$$

Nesta equação ω_{0j} e γ_j são os termos de frequência e amortecimento de uma ressonância em particular, tanto os elétrons ligados como os elétrons livres contribuem nas propriedades ópticas de um metal e o modelo que considera ambas contribuições é chamado o modelo de Drude-Lorentz, onde a função dielétrica tem a seguinte expressão [24]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_j \frac{\tilde{\omega}_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega^2}. \quad (2.21)$$

Na Figura 2.3 mostra a parte real e imaginária da função dielétrica do ouro, a curva sólida representa a função dielétrica do ouro usando o modelo de Drude-Lorentz e a curva tracejada representa os resultados experimentais onde apenas uma transição interbandas foi considerada. Para um metal, geralmente existem múltiplas transições interbandas e, quando mais transições interbandas são consideradas na equação (2.20) os dados experimentais se ajustam melhor aos dados teóricos.

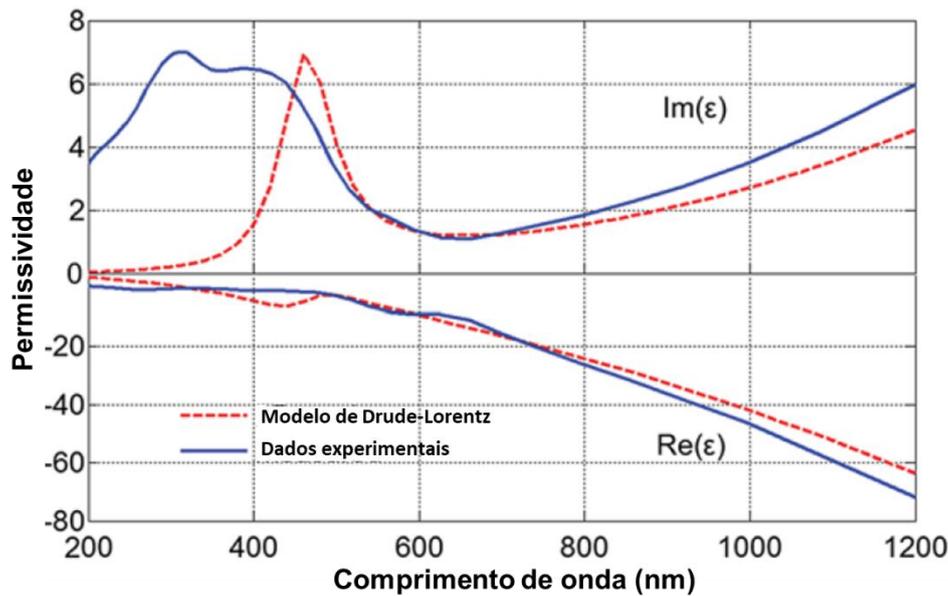


Figura 2.3: Função dielétrica $\epsilon(\omega)$ do ouro estimado pelo modelo de Drude-Lorentz (linha tracejada) considerando a contribuição do elétron livre e as transições de interbandas junto com os dados experimentais obtidos por Johnson e Christy (linha sólida). Adaptada de [22].

2.3 Plásmon-Polártons de Superfície (SPP)

Uma oscilação de plasma no volume de um metal (bulk) é uma excitação longitudinal coletiva de gás de elétrons de condução, que provoca uma onda eletromagnética longitudinal. O plásmon é um quantum da oscilação volumétrica do plasma, e sua existência foi demonstrada em experimentos de perda de energia eletrônica por Powell e Swan [9]. Oscilações coletivas do plasma dos elétrons livres podem, todavia, ser excitadas também na interface entre um meio dielétrico e um metal, gerando uma onda eletromagnética transversal com polarização predominante do tipo transversal-magnético (TM), chamada de Polárton de Plásmon Superficial (SPP).

Para deduzir as condições necessárias para a existência dos SPPs, vamos considerar dois meios semi-infinitos formando uma interface, caracterizados por as constantes dielétricas ϵ_1 ($z < 0$) e ϵ_2 e para ($z > 0$). A interface corresponde ao plano XY, ($z=0$) enquanto o plano XZ define o plano de propagação da onda eletromagnética com vetor de onda k , como é mostrado na Figura 2.4

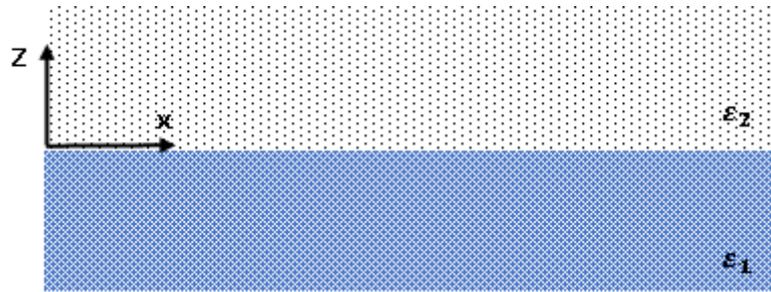


Figura 2.4: Dois meios semi-infinitos com funções dielétricas ϵ_1 e ϵ_2 separados por uma interface planar em $z=0$.

Na ausência de carga externa e densidade de corrente externas, em ambos meios semi-infinitos valem as equações de Maxwell

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0, \quad (2.22)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.23)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.24)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (2.25)$$

Combinando oportunamente as equações (2.24) e (2.25) encontramos a clássica equação de onda:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.26)$$

Uma possível solução da equação (2.26) tem a forma $\vec{E} = E(z)e^{i(\beta x - \omega t)}$, onde $\beta = k_x$ é chamada de constante de propagação da onda e corresponde à componente do vetor de onda na direção da propagação. Inserindo esta expressão em (2.26) temos:

$$\frac{\partial^2 E(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2)E(z) = 0, \quad (2.27)$$

onde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ é o vetor de onda no vácuo. Vale a pena frisar que uma mesma equação pode ser obtida para o campo magnético \vec{H} . Usando as equações (2.24) e

(2. 25), considerando também a direção de propagação, chegamos ao seguinte conjunto de equações acopladas:

$$E_x = -\frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad (2. 28)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega \mu_0 H_x, \quad (2. 29)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega \mu_0 H_y, \quad (2. 30)$$

$$i\beta E_y = i\omega \mu_0 H_z, \quad (2. 31)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon E_x, \quad (2. 32)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon E_y, \quad (2. 33)$$

$$i\beta H_y = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon E_z. \quad (2. 34)$$

Este sistema permite dois conjuntos de soluções com diferentes propriedades de polarização das ondas de propagação. O primeiro conjunto de soluções são os modos transversos magnéticos transversais (TM ou P), onde as componentes E_x , E_z e H_y são diferentes de zero, e o segundo conjunto de soluções define os modos transversos elétricos (TE ou S), com H_x , H_z e E_y diferentes de zero. Para o modo TM, o sistema de equações se reduz a:

$$E_z = -\frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} H_y, \quad (2. 35)$$

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) H_y = 0. \quad (2. 36)$$

Usando as soluções TM em ambos meios da Figura 2.4 temos:

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2. 37)$$

$$E_x(z) = \frac{iA_2}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.38)$$

$$E_z(z) = \frac{-A_2 \beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}. \quad (2.39)$$

para $z > 0$, e:

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.40)$$

$$E_x(z) = \frac{-iA_1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.41)$$

$$E_z(z) = \frac{-A_1 \beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}. \quad (2.42)$$

para $z < 0$.

Nas equações (2.37) e (2.42), k_1 e k_2 são as componentes perpendiculares do vetor de onda na interface dos dois meios. As condições de contorno dos campos eletromagnéticos em $z = 0$, implicam que as componentes paralelas a interface de E e H , e a componente perpendicular interface do vetor deslocamento elétrico D , devem ser contínuas, isto é:

$$E_x^1(z) = E_x^2(z), \quad (2.43)$$

$$H_y^1(z) = H_y^2(z), \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_1 E_z^1(z) = \varepsilon_2 E_z^2(z). \quad (2.45)$$

Usando as equações encontramos depois de algumas passagens matemáticas:

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.46)$$

Para que as soluções sejam reais, a equação (2.46) implica que $Re[\varepsilon_1] < 0$ e $\varepsilon_2 > 0$, ou vice-versa. Isso indica que as ondas de superfície com polarização TM existem apenas entre materiais com sinais opostos de sua permissividade dielétrica, ou seja, entre um condutor e um dielétrico. Usando a equação de onda TM temos ainda:

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad (2.47)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2. \quad (2.48)$$

Combinando essas duas últimas equações com a (2. 46) encontramos a relação de dispersão dos SPPs que se propagam numa interface metal-dielétrico:

$$k_{SPP} = \beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (2. 49)$$

Inserindo a equação (2. 16) em (2. 49) e considerando o espaço $\varepsilon_2 = 1$, a relação de dispersão para a interface ar-metal é:

$$\frac{\omega}{\omega_p} = \sqrt{\frac{1}{2} + \left(\frac{\beta c}{\omega_p}\right)^2} - \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{\beta c}{\omega_p}\right)^4}. \quad (2. 50)$$

A Figura 2.5 mostra o gráfico da curva de dispersão do SPP para uma interface metal-ar (linha vermelha) junto com a linha de luz $\omega = ck$ (linha azul), correspondente a propagação livre de uma onda eletromagnética. Quando a frequência aumenta a relação de dispersão se afasta sempre mais da linha da luz. E numa certa frequência (ω_{SP}), o vetor de onda do SPP se aproxima do infinito $k_{SPP} \rightarrow \infty$. Essa frequência é chamada a frequência de plásmon de superfície característica

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_d}}. \quad (2. 51)$$

A relação de dispersão do SPP está localizada à direita da linha de luz, o que indica que o plásmon de superfície tem um vetor de onda maior que a luz em propagação livre no meio incidente, indicando que os SPPs não podem ser excitados por uma radiação que se propaga nesse meio.

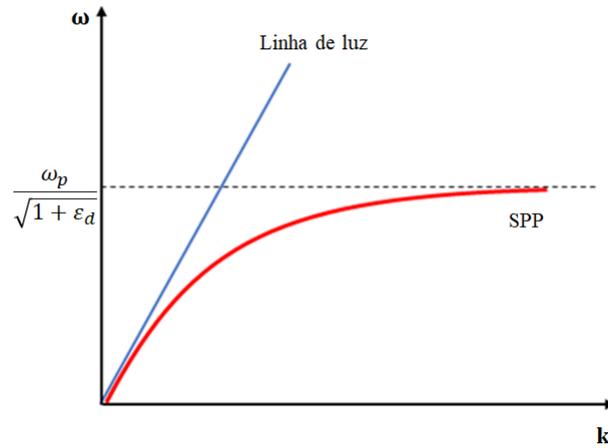


Figura 2.5: Relação de dispersão dos SPPs numa interface metal-ar (linha vermelha), e a linha de luz (azul) correspondente a propagação livre de uma onda eletromagnética no ar.

Considerando o meio 2 como dielétrico, a equação (2. 49) pode ser escrita na forma $k_{PPS} = k'_{PPS} + ik''_{PPS}$ com:

$$k'_{SPP} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{1r}\varepsilon_2}{\varepsilon_{1r} + \varepsilon_2}}, \quad (2. 52)$$

$$k''_{SPP} = k_0 \left(\frac{\varepsilon_{1r}\varepsilon_2}{\varepsilon_{1r} + \varepsilon_2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_{1i}}{2(\varepsilon_{1r})^2}, \quad (2. 53)$$

onde ε_{1r} e ε_{1i} são as componentes real e imaginária da função dielétrica do meio metálico. A distância de propagação (L) dos SPPs ao longo da interface pode ser obtido a partir da parte imaginária de k''_{SPP} que determina a absorção da onda de plasma propagante. Este comprimento de propagação é definido como a distância sobre a qual a intensidade do campo dos SPPs (proporcional ao quadrado do campo) diminui por um fator de $1/e$ [27], e é dado por $L = 1/2k''_{SPP}$, isto é:

$$L = \frac{1}{k_0} \left(\frac{\varepsilon_{1r} + \varepsilon_2}{\varepsilon_{1r}\varepsilon_2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{(\varepsilon_{1r})^2}{\varepsilon_{1i}}. \quad (2. 54)$$

Da mesma forma que a distância de propagação, a profundidade de penetração do campo eletromagnético em ambos meios $\delta_{1,2}$ pode ser definida como a distância da interface ao longo do eixo Z na qual a intensidade do campo eletromagnético decai por um fator de $1/e$ [27]:

$$\delta_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon_{1m} + \epsilon_2}{\epsilon_{1m}^2} \right)^{1/2}, \quad (2.55)$$

$$\delta_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon_{1m} + \epsilon_2}{\epsilon_d^2} \right)^{1/2}. \quad (2.56)$$

A Figura 2.6 mostra os SPP propagando-se em uma interface metal-dielétrico. A onda evanescente dos SPPs decai exponencialmente na direção z , além disso, pode-se observar que a profundidade de penetração no dielétrico é maior que no metal. Os valores da distância de propagação e profundidade de penetração para diferentes interfaces metal-ar são listados na Tabela 2.2.

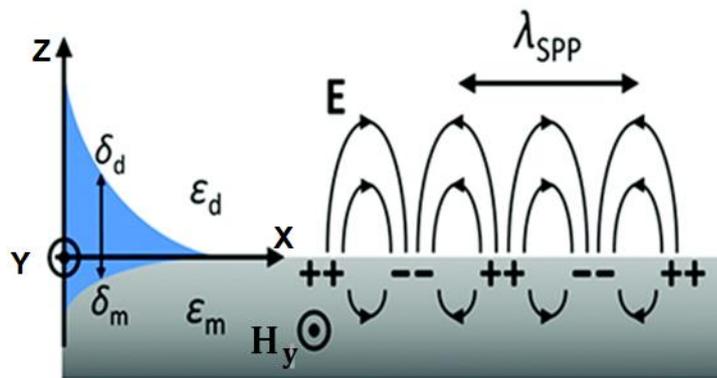


Figura 2.6: Representação gráfica dos SPPs numa interface metal-dielétrico. O campo elétrico perpendicular à interface decai exponencialmente em ambos meios com profundidade de penetração ($\delta_{1,2}$). Adaptada de [26].

Tabela 2.2: Valores das distâncias de propagação (L), e penetração (δ) para metal (prata e ouro) e ar em diferentes comprimentos de ondas.

Metal	Prata (Ag)	Ouro (Au)
$\lambda(\text{nm})$	630	850
$L(\mu\text{m})$	19	57
$\delta_1(\text{nm})$	24	29
$\delta_2(\text{nm})$	219	443

Para a definição da sensibilidade de um sensor ótico SPR, que será apresentada nas próximas seções, é conveniente expressar a parte real do vetor de onda do SPP em termos do comprimento de onda do SPP (λ_{SPP} indicado na Figura 2.6) e a parte real

do índice de refração efetivo do SPP, denominado de n_{SPP} . Esses parâmetros são ligados entre si através da seguinte relação:

$$k_{SPP} = \frac{2\pi}{\lambda_{SPP}} n_{SPP}. \quad (2.57)$$

2.4 Excitação dos SPPs

Como representado na Figura 2.5, a curva de dispersão dos SPPs encontra-se à direita da linha de luz do dielétrico (dado por $\omega = ck$). Por essa razão, a excitação dos SPPs por uma onda eletromagnética em propagação livre no meio dielétrico não é possível, e é necessário empregar técnicas alternativas para correspondência de fase tais como acoplamento através de prismas com alto índice de refração, ou grades de difração. Neste trabalho utilizaremos a técnica de acoplamento de prisma que é a técnica mais comumente usada para excitação dos SPPs. Nesse caso, para que a radiação eletromagnética incidente através do prisma não seja refletida completamente pelo meio metálico, em vez de um meio semi-infinito é necessário fabricar filmes finos metálicos com espessura nanométrica. Pois, é possível demonstrar através de contas eletromagnéticas, que para Ag ou Au, a espessura ótima para obter o melhor acoplamento plásmonico, é de cerca de 50nm [28].

As primeiras técnicas usando um prisma de alto índice de refração foram desenvolvidas por Otto [29] e Kretschmann-Raether [8] conforme mostrado na Figura 2.7 (a) e (b) respectivamente. Na geometria Kretschmann-Raether, o filme fino de metal está em contato com um prisma (dielétrico) que é iluminado com uma onda eletromagnética TM em um ângulo de incidência maior que o ângulo crítico, ou ângulo de reflexão total interna (ATR). Uma onda evanescente é gerada com um vetor de onda paralela à interface $k_{||} = n_p k_0 \sin\theta$, onde n_p é o índice de refração do prisma, que deve ser maior que o índice de refração do meio externo (ar, água, solvente orgânico). Dessa forma, para um certo ângulo de incidência chamado como ângulo SPR (θ_{SPR}) a componente do vetor de onda no prisma paralela à interface coincide com o vetor de onda do SPP (k_{SPP}), um mínimo é observado na intensidade da luz refletida pela interface. A condição de ressonância está dada por:

$$\vec{k}_0 n_p \sin \theta_{res} = \vec{k}_0 \sqrt{\frac{n_d^2}{\epsilon_m + n_d^2}}, \quad (2.58)$$

onde com os símbolos m e d são indicados o meio metálico e dielétrico, respectivamente. Na geometria Otto, o filme metálico é colocado próximo a um prisma onde ocorre a reflexão total interna. A onda evanescente fará um túnel através do ar e é acoplada ao SPP em determinado ângulo de ressonância que é mesmo para o da geometria Kretschmann-Raether.

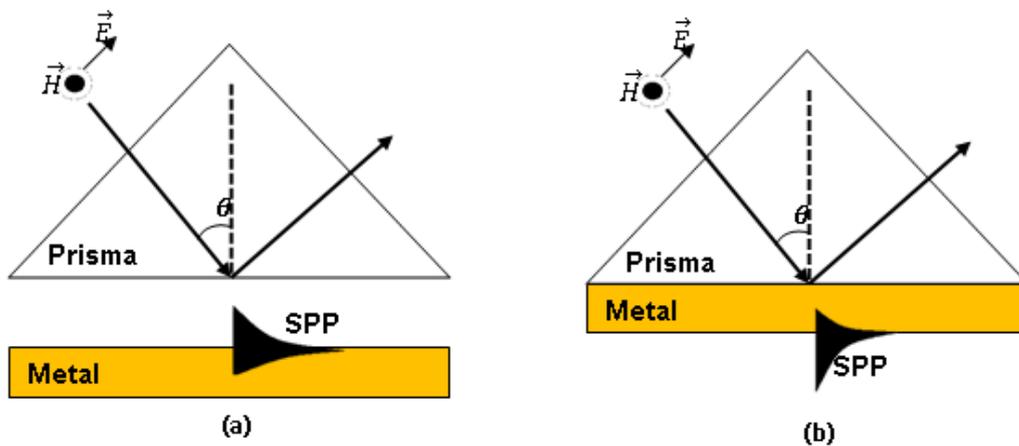


Figura 2.7: Configurações para a excitação dos SPPs através de um prisma ótico:

(a) geometria Otto e (b) geometria Kretschmann-Raether.

A Figura 2.8 mostra a relação de dispersão para a luz quando viaja no ar (a) cujo vetor de onda é menor que o vetor de onda na interface metal-ar (c). Quando a luz passa por um prisma com alto índice de refração, seu vetor de onda (b) é maior que o vetor de onda na interface metal-ar. A condição de ressonância se produz para um determinado ângulo de incidência, chamado ângulo SPR. Na figura é também representada a curva de dispersão dos SPPs na interface metal-prisma (d).

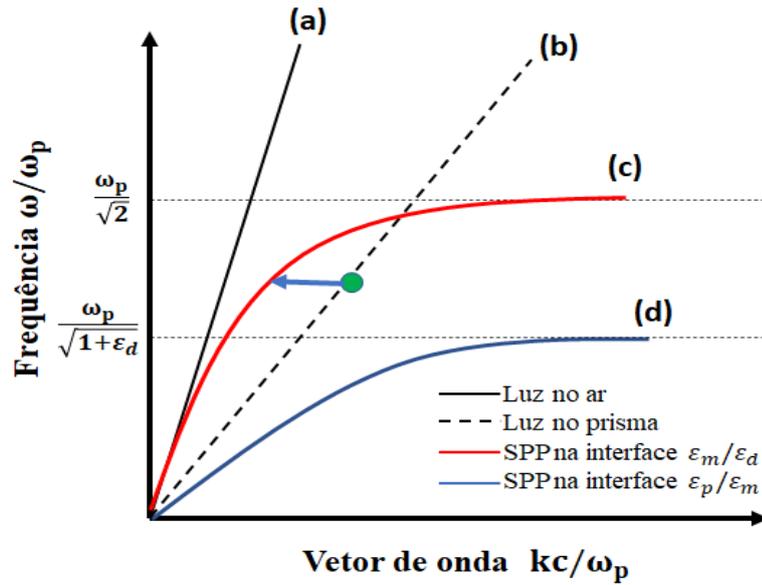


Figura 2.8: Relação de dispersão dos SPPs nas interfaces metal-ar (c) e metal-prisma (d), junto com as linhas de luz no prisma (b) e no ar (a).

2.5 Princípio de funcionamento dos sensores SPR

Os sensores SPR utilizam o campo evanescente no meio externo, conforme na Figura 2.9, para detectar mudanças físico-químicas que acontecem na interface metal-meio externo. Uma mudança no índice de refração do líquido externo, ou a ligação de moléculas na superfície externa do filme fino metálico, cria uma perturbação do campo evanescente, e da origem a uma mudança na constante de propagação do plásmão de superfície, conforme a equação (2.52).

A Figura 2.9 (a) mostra um esquema de um sensor ótico SPR baseado na modulação da intensidade do sinal refletido. A plataforma de sensoriamento consiste de uma fonte de radiação eletromagnética (geralmente uma fonte laser), um prisma para o acoplamento ótico, um detector, um substrato com o filme metálico e uma célula de fluxo, usada para colocar em contato o filme metálico com o analito a ser detectado (amostra gasosa ou amostra líquida). Para poder excitar o SPP, geralmente um polarizador linear TM é colocado na trajetória do feixe laser antes do prisma com alto índice de refração. Posteriormente, a potência da radiação eletromagnética refletida pelo prisma é medida pelo detector, variando o ângulo de incidência θ_{in} . É assim possível construir a curva de refletividade do sensor em função do ângulo de incidência, conforme a Figura 2.9 (b). Na mesma figura é

também mostrado como varia o espectro de refletividade quando houver uma mudança no índice de refração do meio externo, passando de n_s para $n_s + \Delta n$. A variação do índice de refração provoca um deslocamento da curva inteira de refletividade de ângulo $\Delta\theta_0$, conforme a equação (2. 57).

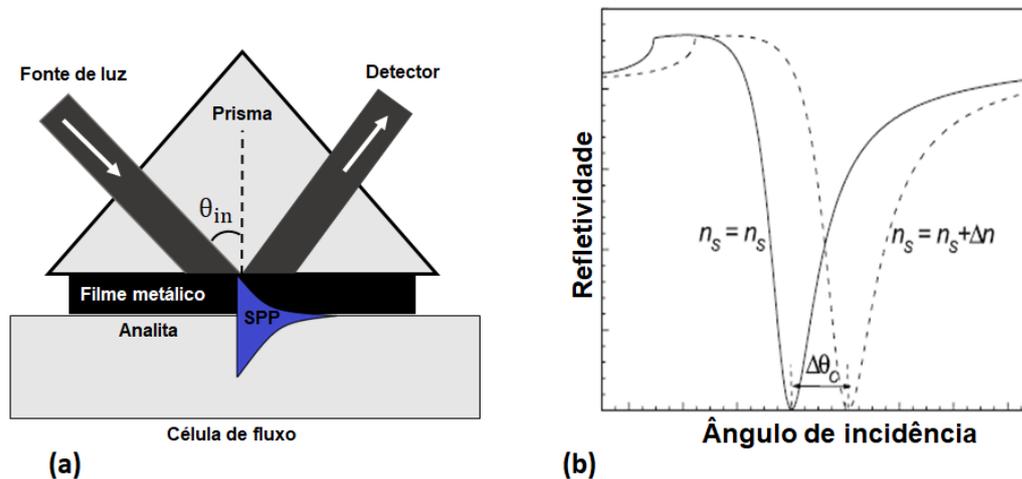


Figura 2.9: (a) Esquema de um sensor óptico SPR. (b) Deslocamento da curva de refletividade do espectrômetro SPR depois da variação do índice de refração Δn do meio externo. Adaptada de [29].

Quando a espectroscopia SPR é usada para detecção de moléculas específicas (os analitos), geralmente a superfície do sensor em contato com o meio externo líquido é funcionalizada com moléculas ligantes, que tem uma particular afinidade química com o analito a ser detectado. Neste caso, dependendo do tipo de interação entre os ligantes e o analito (ligação covalente, ligação eletrostático), pode-se formar um filme fino dinâmico de moléculas de analitos na superfície do sensor. Similarmente ao caso da variação do índice de refração do meio externo, também a formação do filme finos de analitos provoca um deslocamento angular da curva de refletividade SPR.

Cabe frisar que a espectroscopia SPR em configuração Kreschtmann pode ser alternativamente efetuada através da interrogação cromática no lugar da interrogação angular. Neste caso, em vez de usar um único comprimento de onda e variar o ângulo de incidência, o sensor é interrogado num ângulo de incidência fixo, mas variando o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente [8].

Outras configurações do sensoriamento ótico SPR preveem o uso de grades de difração no lugar do prisma para o acoplamento ótico [11] ou a modulação da fase do sinal refletido através de técnicas interferométricas, em lugar da clássica modulação de intensidade [30]. Em todos os casos, o desempenho do sensor SPR é definido principalmente por três parâmetros, a sensibilidade (S), a resolução (R_e), e o limite de detecção (LOD).

A sensibilidade (S) corresponde a razão entre a mudança na saída do sensor (refletividade, ângulo de ressonância, fase) e a mudança na grandeza física que altera o vetor de onda na ressonância, por exemplo o índice de refração do meio externo ou a concentração do analito a ser detectado. A resolução (R_e) define a menor mudança na saída do sensor que pode ser atribuída a uma variação da grandeza física que altera o vetor de onda de ressonância, que depende em última análise do ruído eletrônico do detector usado nas medidas. O limite de detecção (LOD) representa em vez a menor mudança que pode ser medida na grandeza física que altera o vetor de onda de ressonância, e depende dos parâmetros S e R_e .

A sensibilidade de um sensor SPR pode ser expressa de forma matemática através da seguinte relação:

$$S = \frac{\partial Y}{\partial n_{SPP}} \frac{\partial n_{SPP}}{\partial n_a} = S_{SPP} S_{na}, \quad (2.59)$$

em que Y é a saída do sensor escolhida pelo sensoriamento (refletividade, ângulo de ressonância ou fase), n_{SPP} é a parte real do índice efetivo do SPP definido na equação (2.59), e n_a representa o índice de refração do meio externo.

O primeiro termo representa a sensibilidade da saída do sensor a variação do índice efetivo do SPP, e depende exclusivamente da configuração experimental utilizada, ou seja, do método de acoplamento ótico (prisma, grade), da grandeza escolhida como saída do sensor (refletividade, ângulo de ressonância, fase), e do método de interrogação (angular, espectral). O segundo termo se refere a sensibilidade do índice efetivo do SPP com mudança no índice de refração, que é independente da configuração experimental, mas depende da natureza dos filmes finos que constituem o dispositivo SPR. Quando a variação do índice refração do meio externo (∂n_a) é uniforme em toda a extensão do campo eletromagnético dos SPPs, vale a relação:

$$S_{na} = \left(\frac{\partial n_{SPP}}{\partial n_a} \right) = \left(\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'_m + n_a^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.60)$$

onde ε'_m é a parte real da constante dielétrica do filme fino metálico.

No caso que o índice de refração do meio externo varie pela introdução de um analito de interesse, é oportuno expressar a sensibilidade em termos da concentração C desse último, através da relação [12]:

$$S = \frac{\partial Y}{\partial C} = \frac{\partial Y}{\partial n_a} \frac{\partial n_a}{\partial C}. \quad (2.61)$$

Nesse ponto, cabe frisar que a presença de um analito pode alterar o índice de refração volumétrico externo n_a , e criar um filme fino na superfície externa do dispositivo, particularmente quando essa última for funcionalizada com um ligante adequado. Nesse último caso, o termo S_{na} pode ser muito maior que do caso volumétrico, devido à alta concentração de moléculas ou analitos na região do campo evanescente associado ao SPP.

Como antecipado, a resolução R_e do sensor SPR determina a mínima variação da saída do sensor que pode ser atribuída a variação do índice de refração volumétrico ou localizado na superfície externa do dispositivo. Esse valor é estritamente ligado ao ruído eletrônico do detector usado nas medidas. Na presente dissertação, o método de sensoriamento utilizado é baseado na interrogação angular e a medida do deslocamento angular da curva de refletividade SPR.

Devido ao ruído eletrônico do detector que mede a potência da onda eletromagnética refletida pelo dispositivo SPR, o valor da refletividade R para qualquer ângulo de incidência fixo muda no tempo, e é caracterizado por um valor médio e uma desvio padrão δR , como representado na Figura 2.10 (a). Ao fim de obter a máxima sensibilidade do sensor, a medida do deslocamento angular devido à detecção do analito de interesse não é efetuada para o ângulo de ressonância, mas para um ângulo em correspondência de aproximadamente o 30% do valor máximo da refletividade, onde a derivada $dR/d\theta$ tem um alto valor. Essa situação é esquematizada na Figura 2.10(b), onde é evidenciado que a flutuação δR no entorno do valor de refletividade escolhido pelo sensoriamento é associada uma flutuação do ângulo de incidência correspondente $\delta\theta$, que corresponde a resolução R_e na configuração usada nesse trabalho para o sensoriamento ótico.

Outro parâmetro importante que podemos calcular é o limite de detecção (LOD) que está associado ao ruído de equipamento. A variação da curva de refletividade na metade máximo δR_{HM} em um ângulo fixo produz uma pequena variação angular $\delta\theta_{HM}$, portanto, podemos definir o LOD como [31]:

$$LOD = \frac{3\delta\theta_{HM}}{S_{\theta}}, \quad (2.62)$$

onde S_{θ} é a sensibilidade na interrogação angular.

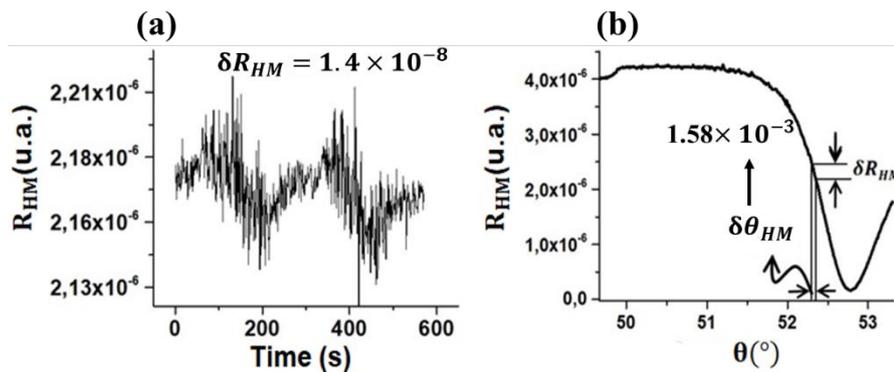


Figura 2.10: (a) Curva de refletividade SPR na metade do máximo (HM) em função do tempo. (b) Curva de refletividade SPR típica do filme fino de ouro (49nm) em água deionizada. Adaptada de [21].

Para entender a absorção dos íons de metais pesados sobre os sensores Au e Au/grafeno, os gráficos da mudança da curva de refletividade são estudados mediante a equação isotérmica de Langmuir, expressada matematicamente como [32]:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\theta_{max}KC}{1 + KC}, \quad (2.63)$$

onde $\Delta\theta$ é a variação angular SPR, $\Delta\theta_{max}$ é a variação angular SPR máxima em saturação, C é a concentração da solução e K constante de afinidade.

2.6 Aprimoramento da sensibilidade dos sensores SPR mediante grafenos

Os pontos na Figura 2.11 são relativos aos resultados experimentais de LOD, expressa em unidades de índice refração (RIU), para sensores SPR baseados em filmes finos de ouro em diferentes comprimentos de onda. Nos resultados

obtidos em (a), (d) e (h), foi usada a modulação de comprimento de onda e acoplamento prisma, em (b), (c), (e) e (f), foi usada a modulação angular e o acoplamento prisma, em (g) a detecção de fase heterogênea com acoplamento prisma, e em (i) a modulação angular e acoplamento com grade de difração. Como é evidente, os pontos experimentais, principalmente (f), são extremamente próximos a linha contínua preta, que representa o limite teórico de LOD dos sensores SPR. Os resultados mostram assim que não é mais possível aprimorar o desempenho dos sensores SPR através de diferentes esquemas de excitação e detecção dos SPPs. Nesse cenário, a única possibilidade para melhorar as performances dos sensores SPR é o uso de novas geometrias de filmes finos suportando as ondas de plasma. Nesse sentido, recentemente foi proposta a transferência de camadas de grafeno sobre filmes finos de ouro, dando começo a uma nova linha de pesquisa que pode ser definida como plasmônica suportada por grafenos [18].

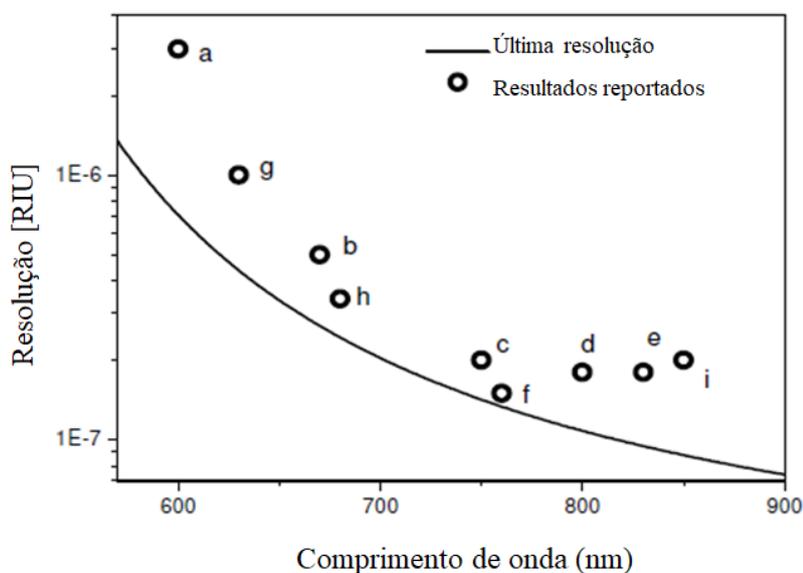


Figura 2.11: Gráfico da curva teórica e as diferentes técnicas utilizadas para melhorar a sensibilidade dos sensores plasmônicos. Os pontos pretos representam as diferentes configurações experimentais utilizadas e a linha contínua representam o modelo teórico das resoluções dos sensores SPR. Adaptada de [12].

Dessa forma, foi observado que a sensibilidade S dos sensores SPR para o comprimento de onda de 633 nm, passa de $125^{\circ}/\text{RIU}$ (filme fino de ouro) para $180^{\circ}/\text{RIU}$ depois da transferência de duas camadas de grafeno, diminuindo após a

transferência de uma terceira monocamada do material bidimensional [18]. O aumento da sensibilidade do sensor SPR com sistemas multicamadas Au-grafeno, foi atribuído a transferência de elétrons pelo grafeno para o filme fino de ouro, devido a diferença das energias de Fermi dos dois materiais, o que proporcionaria um aumento na frequência de plasma do metal.

Recentemente, resultados obtidos no *NanoLaserLab* do Departamento de Física da PUC-Rio, demonstraram que a origem do aumento da sensibilidade é diferente [19]. Quando os sensores SPR carregados por grafenos são colocados em água, as moléculas do líquido podem passar através dos defeitos relacionados as bordas dos cristais do material bidimensional, que é policristalino. Contas da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) demonstraram que vai assim se criar uma interface Au/H₂O /SLG/H₂O onde as primeiras camadas atômicas do filme fino de ouro podem trocar elétrons com as moléculas de água e os átomos de carbono do grafeno. A região onde acontece a transferência de carga, representa assim um filme fino efetivo que tem uma espessura t_{eff} e um índice de refração complexo $N_{eff} = n_{eff} + i k_{eff}$ diferente do grafeno puro, como representado na Figura 2.12. Os resultados teóricos mostram que quando as moléculas de água passam através do grafeno, elétrons são transferidos por esse último para a camada de ouro, contrariamente à quanto proposto nos modelos iniciais.

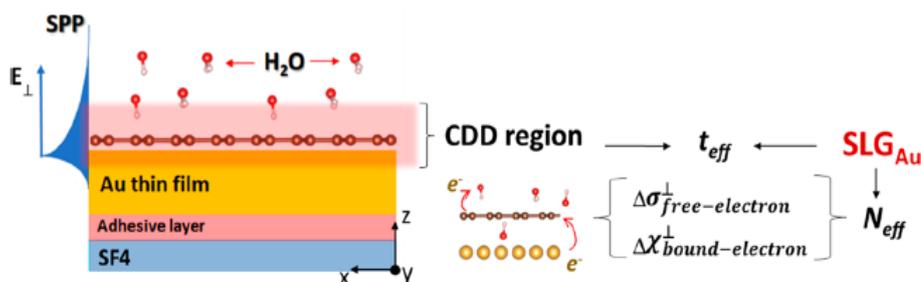


Figura 2.12: Ilustração esquemática da estrutura do sensor SPR com bicamada ouro-grafeno em água. As moléculas de água podem passar através dos domínios do grafeno policristalino, provocando a formação de um meio efetivo na interface Au/H₂O/SLG/H₂O, com um a espessura t_{eff} e um índice de refração complexo N_{eff} diferente do grafeno puro. Adaptada de [19].

Os resultados experimentais [19] mostram que o meio efetivo Au/H₂O/SLG/H₂O tem uma espessura de 1.9 nm, contra os 0.33 nm do grafeno puro, e uma parte real do índice de refração $n_{\text{eff}} = 2.3$. Concluimos assim que o aumento da sensibilidade dos sensores SPR com multicamadas ouro-grafeno deve ser atribuído à formação de um filme fino efetivo com alto índice de refração [33], e não ao aumento da frequência de plasma do metal.

Esses resultados recentes mostram também que os oportunos cálculos teóricos DFT são de extrema importância para entender o comportamento de sensores SPR baseados em materiais bidimensionais. Nesse sentido, são de particular interesse os resultados teóricos demonstrados recentemente por Ivan Shtepliuk et Al.[20], onde é prevista uma transferência de carga entre o grafeno e íons de metais pesados (HMI, do Inglês *Heavy Metal Ions*) Pb²⁺, Hg²⁺ e Cd²⁺ provocando uma adsorção química dos analitos. Nesse cenário, espera-se que sensores SPR baseados em interface Au/SLG, possam ser caracterizados por uma alta sensibilidade na detecção dos HMI, que possivelmente poderiam formar um filme de íons dinâmico na superfície do grafeno.

A interação entre os átomos dos metais pesados e o grafeno podem ser explicados com quatro locais de absorção, o local “Hollow” (H) onde o átomo do metal pesado fica no centro do anel hexagonal, o local “Bridge” (B) onde os átomos são colocados no centro de uma ligação C-C, o local “Top” (T) onde os átomos é absorvido diretamente no topo de um átomo de carbono e por último o local “Defect” (D) onde o átomo é absorvido no topo da vacância de carbono [20]. Essas configurações são ilustradas na Figura 2.13. Os resultados DFT reportados em [20] mostraram que os íons de Pb²⁺, Hg²⁺ e Cd²⁺ tem uma preferência de absorção nos locais ponte, topo e oco respectivamente.

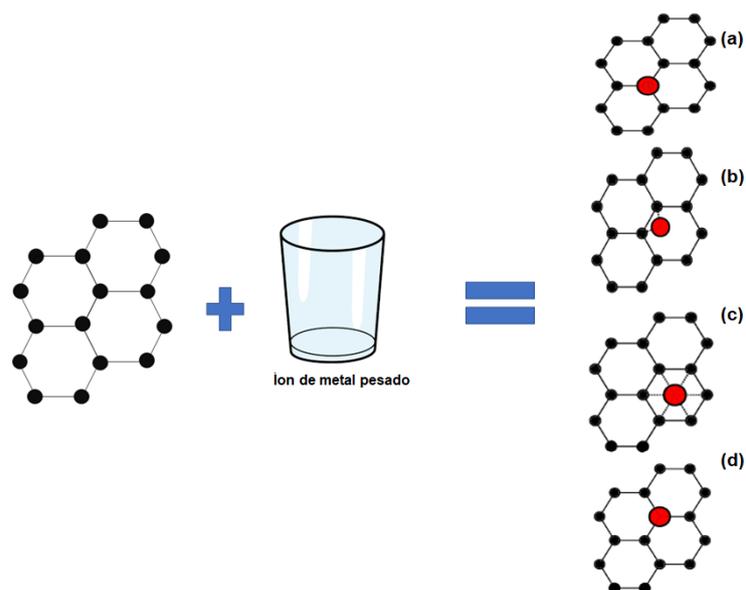


Figura 2.13: Ilustração dos locais de absorção dos HMI sobre o grafeno em (a) “Top”, (b) ponte, (c) “Hollow” e (d) “Defect”. Adaptado de [20].

3

Técnicas experimentais

Neste capítulo, apresentamos os métodos de fabricação das nossas amostras junto com as técnicas experimentais e os softwares usados para a relativa caracterização e o uso em sensoriamento ótico.

3.1

Fabricação dos sensores SPR

3.1.1

Limpeza do substrato de vidro

A limpeza dos substratos de vidro é um parâmetro importante que afeta as performances dos dispositivos SPR, e o erro associado à determinação da espessura e da função dielétrica dos diferentes filmes finos.

O protocolo de limpeza usados para os substratos de vidro SF4 sobre os quais é efetuada a deposição de filmes metálicos, é o seguinte:

- 1) Os substratos são limpos com esponja e sabão, e depois enxaguados com água corrente (da pia), água destilada e água deionizada.
- 2) Os substratos são colocados de forma vertical numa cubeta de teflon que contém água deionizada e colocada em banho de ultrassom por 10 minutos. Trocada a água destilada por água deionizada, mais um banho em ultrassom é aplicado por 10 minutos.
- 3) Os substratos são secados com jato de nitrogênio e transferidos em outra cubeta de teflon contendo 20ml de tricloroetileno. Um banho de ultrassom é aplicado por 10 min.
- 4) Colocar os substratos numa nova cubeta de teflon com 20ml de acetona e aplicar um banho em ultrassom por 10min.
- 5) Colocar os substratos em outra cubeta com 20ml de etanol e aplicar um banho em ultrassom por 10 minutos.
- 6) Secar os substratos com um jato de N₂ e colocá-los no forno á 100°C por 10 minutos.

3.1.2 Silanização dos substratos de vidro SF4

Os substratos são limpos com plasma de O_2 com uma potência de 200 W e pressão de 1.4mbar por 3 minutos. Este tratamento permite a ulterior limpeza do substrato e a ativação do SiO_2 adicionando grupos de hidroxila ($-OH$), o processo é chamado de hidroxilação como é mostrado na Figura 3.1 (b) [34]. Depois da formação do grupo hidroxilo ($-OH$) os substratos são submetidos ao processo de silanização para a formação de uma monocamada auto assemblada (SAM, do Inglês *Self Assembled Monolayer*) de (3-mercaptopropileno) trimetoxisilano (MPTS). O MPTS é usado como uma camada de adesão entre filmes finos metálicos e vidro devido à os grupos funcionais em ambos terminais da molécula [35]. Em um terminal, o grupo silano ($Si - OCH_3$) de MPTS reage com os grupos $Si-OH$, enquanto o outro terminal do MPTS se adere ao ouro depositado como é mostrado na Figura 3.1 (c) e (d) [36]. Para lograr o processo de silanização se submerge o vidro hidroxilizado numa cubeta de teflon contendo 2.5% de MPTS numa solução de etanol à temperatura ambiente por 2 h, seguido de enxague com etano e secado com nitrogênio e colocados no forno a $100^\circ C$ por 5 minutos.

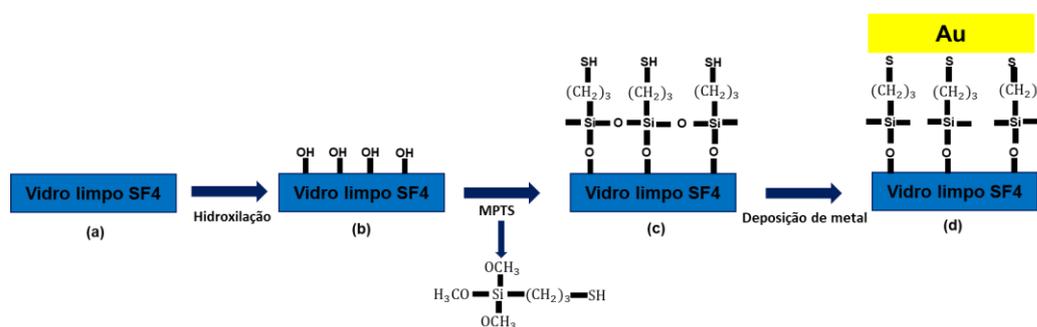


Figura 3.1: Esquemática do processo da fabricação do sensor SPR (a) limpeza do substrato de vidro (b) processo de hidroxilação (c) processo de silanização (d) deposição de filme fino de ouro.

3.1.3 Deposição por feixe de elétrons

A técnica de deposição em vácuo por feixe de elétrons (e-Beam, do Inglês *Electron Beam Deposition*) faz parte dos processos de deposição física por fase vapor (PVD, do Inglês *Physical Vapor Deposition*) de filmes finos. A deposição foi

realizada na sala Limpa do Departamento de Física da PUC-Rio, com o equipamento e-Beam modelo Univex 450. Nesse equipamento os elétrons são acelerados por alta tensão e guiados para atingir o material alvo usando um campo magnético. Um alto vácuo de até 10^{-6} Torr dentro da câmara é feito por uma bomba mecânica em série com uma bomba turbomolecular. O sistema é equipado com os sensores tipo Pirani e Penning que podem medir pressões desde 10^2 até 10^{-6} Torr dentro da câmara de deposição [36]. No interior da câmara de deposição encontra-se um estágio rotativo feito de cobre com vários cadinhos contendo diferentes materiais, permitindo que o sistema de feixe eletrônico evapore eventualmente mais materiais em seguida sem quebrar o vácuo. A espessura da camada depositada é medida com uma micro balança de quartzo (QCM, do Inglês *Quartz Crystal Microbalance*) com uma resolução de 0.01°A . O sistema Univex 450 nos permite controlar diferentes parâmetros de deposição, quais a taxa de deposição, a densidade e *Z-ratio* do material a ser depositado, o fator geométrico TF (do Inglês *Tooling Fator*), a máxima intensidade da corrente do feixe de elétrons, e o valor da espessura da deposição (espessura limite). A Figura 3.2 ilustra a curva de intensidade da potência (percentual do valor máximo do equipamento) em função do tempo e os valores dos parâmetros usados para uma deposição de ouro com espessura de 49 nm sobre SiO_2 . Inicialmente em $t=0$ não há corrente fornecida ao filamento. A corrente começa a aumentar durante 60s no intervalo “Rise Time 1” (RT1), até o valor chamado de “Soak Power 1” (SP1), nesse caso do 5%. A potência é mantida constante durante 60 s que é o tempo chamado de “Soak Time 1” (ST1), para permitir a vaporização de eventuais resíduos orgânicos na cima da superfície do alvo. No tempo de subida 2 (RT2) a potência aumenta novamente para “Soak Power 2” (SP2 = 10%) e permanece constante ao longo do “Soak Time 2” (ST2), para permitir a liquefação do alvo. Depois do ST2, a potência do feixe começa a aumentar até que a taxa de deposição lida pelo micro balança de quartzo não atinge o valor impostado, nesse caso de 0.1 nm/s. Depois de alguns segundos de evaporação do alvo na taxa desejada, abrimos o *shutter* da câmara para permitir a deposição de ouro sobre os substratos de vidro (SiO_2). A intensidade do feixe cai abruptamente a zero quando a espessura desejada (espessura limite) for atingida, e o *shutter* é fechado de novo de forma manual. Os substratos de SiO_2 são colocados num porta-substrato onde cabem quatro vidros de 2x2cm, como é mostrado na

Figura 3.3 (a), onde também pode-se observar os cadinhos contendo o alvo de ouro, a micro balança e o shutter.

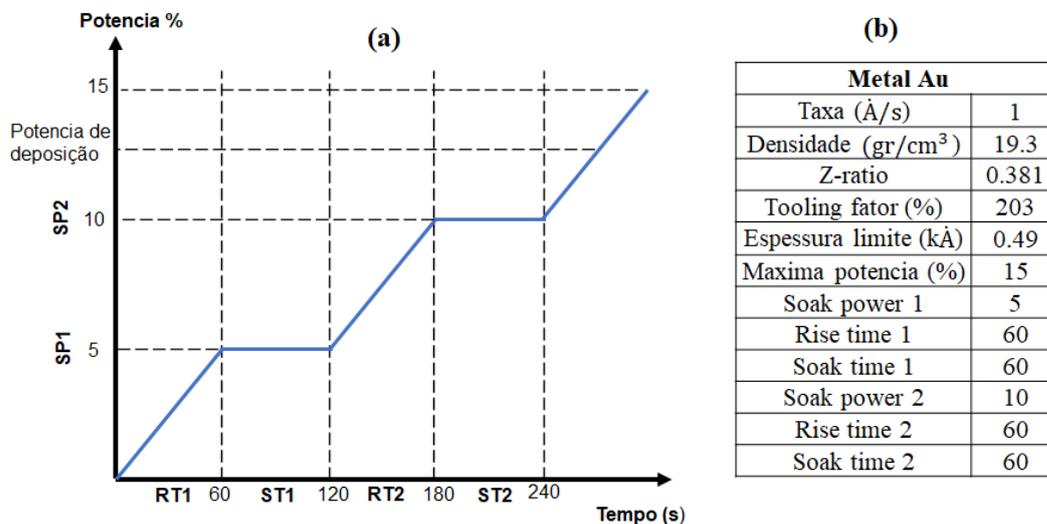


Figura 3.2: a) Curva da intensidade de potência do equipamento e-beam (modelo Univex 450), em (b) os valores de parâmetros para a deposição de uma camada de Au com espessura de 49nm sobre vidro (SiO₂).

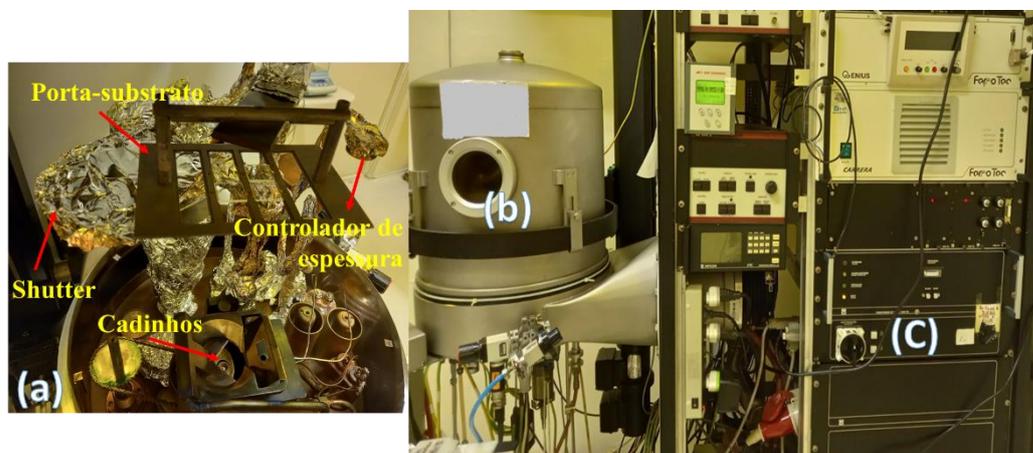


Figura 3.3: Equipamento Univex 450 utilizado na sala Limpa do Departamento de Física da PUC-Rio. (a) componentes internos da câmara, (b) câmara de vácuo e (c) controlador geral do equipamento.

3.1.4 Deposição química em fase vapor do grafeno

No Laboratório Van De Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio, as amostras de grafeno foram crescidas por colaboradores num sistema de CVD (do Inglês *Chemical Vapor Deposition*) usando filmes finos de cobre (Alpha Aesar, pureza ao 99.8%) como catalisador dentro de um forno tubular aquecido até uma temperatura de 1050°C. O procedimento experimental para o crescimento de grafeno começa com a limpeza das folhas de cobre usando acetona e álcool isopropílico com o objetivo de tirar resíduos e homogeneizar a superfície antes do recozimento. As folhas limpas de cobre são colocadas num reator tubular de quartzo com diâmetro interno de 2.5cm. O sistema é submetido a um fluxo de H₂ de 50 centímetros cúbicos padrão por minuto (sccm) numa atmosfera com uma pressão de base de 10⁻³ Torr gerado por a bomba mecânica. Após o forno é levado até a temperatura de trabalho de 1050°C, com uma taxa de aumento de 25°C por minuto. O crescimento acontece mediante a liberação de gás de metano (CH₄) com um fluxo de 5sccm por 20min, mantendo uma pressão de crescimento entre e 2 e 4 Torr. Finalmente as amostras são esfriadas rapidamente com uma taxa de 300°C/min mediante a abertura do forno.

3.1.5 Transferência de grafeno sobre os filmes finos de ouro

Para transferir o grafeno sobre um filme fino de ouro uma solução polimérica foi preparada por dissolução de poliuretano (PU), um polímero como resistência mecânica, flexibilidade e inercia química. O processo de transferência começa com fixar a folha de cobre crescido com grafeno em ambas faces em um de slide de vidro. Usamos um *spin coater* (3000rpm-30s) para depositar a camada de suporte (polímero). Deixamos a amostra por 10min à 50°C numa placa quente para vaporização do solvente tetraidrofurano (THF). A amostra é removida do slide e colocada numa solução de cloreto de ferro FeCl₃, com uma concentração de 0.13g/ml. O ataque químico ocorre por um tempo de aproximadamente de 30min para a remoção do cobre. Após a folha de cobre ser removida completamente, a amostra é deixada em água destilada por cerca de 1h, e nesse período a água destilada foi trocada três vezes. O grafeno com o polímero é extraído da água usando nosso filme fino de ouro. Depositado a camada de grafeno em nosso filme

fino de ouro, todo o conjunto é colocado numa placa quente e tratado a uma temperatura de 100°C durante 15min. Este tratamento térmico melhora a aderência do grafeno no substrato e elimina possíveis resíduos aquosos. Finalmente, para remover o PU usamos THF (30ml) por 8h. A Figura 3.5 mostra o esquema do processo de transferência a nosso sensor de ouro desde o crescimento de grafeno sobre as folhas de cobre (a) até a transferência sobre os dispositivos SPR com filme fino de ouro (e).

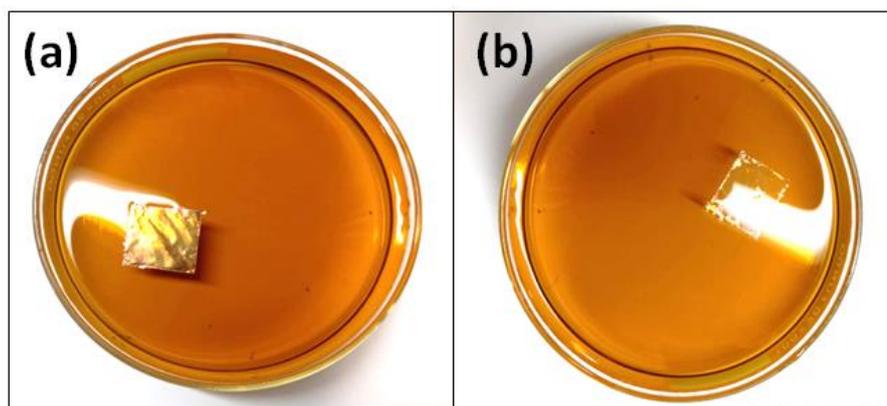


Figura 3.4: Fotografia antes (a) e depois (b) do processo de corrosão do cobre usando cloreto de ferro FeCl_3 .

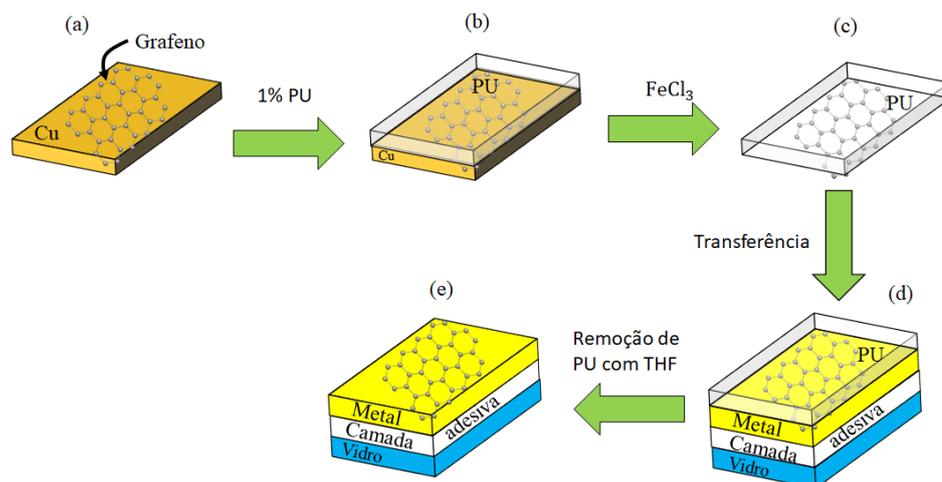


Figura 3.5: Representação esquemática da transferência do grafeno sobre os dispositivos SPR com filme fino de ouro. O processo de corrosão do cobre (a)-(c), a transferência sobre o dispositivo SPR (d) e a remoção do PU usando THF (e).

3.1.6

Preparação dos íons de metais pesados (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+})

As soluções dos íons de metais pesados de Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+} foram preparadas a partir de uma solução padrão de 1 ppm em água deionizada em um tubo Falcon de 50ml fornecido pelo Laboratório de Eletronalítica, Espectronalítica e Análise Elementar Aplicada (LEEA) do Departamento de Química da PUC-Rio. As concentrações menores de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 e 0.8 ppm, foram preparadas usando a equação:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (3.1)$$

Onde C_1 , V_1 representam a concentração e o volume da solução padrão, e C_2 , V_2 representam a concentração e o volume da solução desejada. Os novos volumes são transferidos para o tubo Falcon de 10ml e diluídos em água deionizada.

3.2

O Espectrômetro SPR em configuração Krestchmann

Para a caracterização ótica dos filmes finos de ouro foi usada a espectroscopia SPR baseada configuração Krestchmann em modulação angular, com o conjunto experimental mostrado na Figura 3.6. Para excitar os SPPs usamos um laser diodo com comprimento de onda 783 nm (Ondax U.S.A, model LM-783-PLR-75-1, 75 mW). O laser passa inicialmente por um isolador óptico e um atenuador metálico, para depois atingir uma lâmina de vidro que reflete cerca o 3% da potência luminosa, e transmite o restante 97%. A luz refletida chega a um fotodetector de referência (Model DET36A) que mede um valor proporcional a potência de entrada externa ao prisma (P_i^{ext}), relacionada ao feixe transmitido pela lâmina de vidro. O sinal eletrônico do detector de referência é enviado a uma placa de aquisição de dados da National Instruments modelo USB-611 (DAQ, do Inglês *Data Acquisition System*). A luz transmitida passa por um pinhole (diafragma) usado para alinhar o sistema óptico, e atinge um polarizador linear em configuração TM. O laser linearmente polarizado entra depois numa caixa preta, onde se encontram o prisma de acoplamento, o dispositivo SPR, o goniômetro para a rotação controlada, uma célula de fluxo para líquidos e um fotodetector para o sinal refletido. O feixe laser incide na face externa do prisma de vidro SF4 com um ângulo θ_i^{ext} e, depois de subir refração, incide na hipotenusa do prisma com um

ângulo de incidência interno θ_i^{int} . O sensor SPR é de um lado acoplado ao prisma mediante um líquido de acoplamento óptico com mesmo índice de refração do SF4 (Cargille Laboratories, USA), e do outro com uma célula de fluxo através de um O-ring. O prisma, o sensor SPR e a célula de fluxo são colocados numa plataforma rotatória com controle remoto da Sigma-Koki (Japão), com uma resolução angular mínima de 0.0025° . O líquido contendo o analito de interesse é fluxado no sistema através de uma bomba de fluxo contínuo da FutureChemistry (Netherland). A potência luminosa do sinal refletido pelo prisma (P_{out}^{ext}) é em fim medida por um fotodetector modelo PM100USB da ThorLabs (U.S.A), que envia o sinal elétrico para a placa DAQ. Os parâmetros externos (θ_i^{ext} , P_i^{ext} , P_{out}^{ext}) são enviados para um computador e elaborados através de um código em linguagem LabView. O mesmo código também permite o controle da base rotatória da Sigma-Koki, assim que é possível executar uma varredura da potência refletida pelo prisma para diferentes ângulos de incidência do feixe laser, e construir em tempo real uma curva de refletividade externa P_{out}^{ext}/P_i^{ext} em função de θ_i^{ext} .

O código consegue em fim de transformar os dados coletados para criar a curva de refletividade interna ao prisma de interesse, que é P_{out}^{int}/P_i^{int} em função de θ_i^{int} . Para converter os ângulos de incidência externos θ_i^{ext} nos ângulos de incidência internos ao prisma θ_i^{int} , e a refletividade externa na refletividade interna, é necessário conhecer o índice de refração do prisma isóscele de SF4 e o ângulo de base dele (chamado de ângulo α), e aplicar as equações descritas na seguinte seção 3.2.1, baseadas nos coeficientes de reflexão de Fresnel [37]. Para medir o ângulo de base α , é suficiente medir uma porção da curva de refletividade externa, e individuar o ângulo limite (de reflexão total) característico da interface prisma-meio externo.

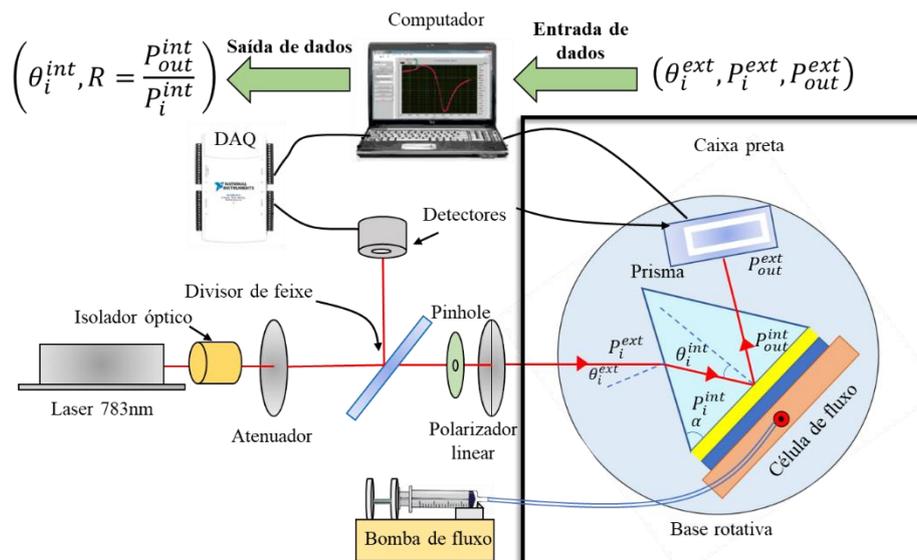


Figura 3.6: Representação esquemática do sistema óptico SPR na configuração Kretschmann. Adaptada de [33].

Na Figura 3.7 mostra-se as fotos do espectrômetro SPR presente no Laboratório *NanoLaserLab* do Departamento de Física da PUC-RIO, usado para as medidas apresentadas na presente Dissertação de Mestrado.

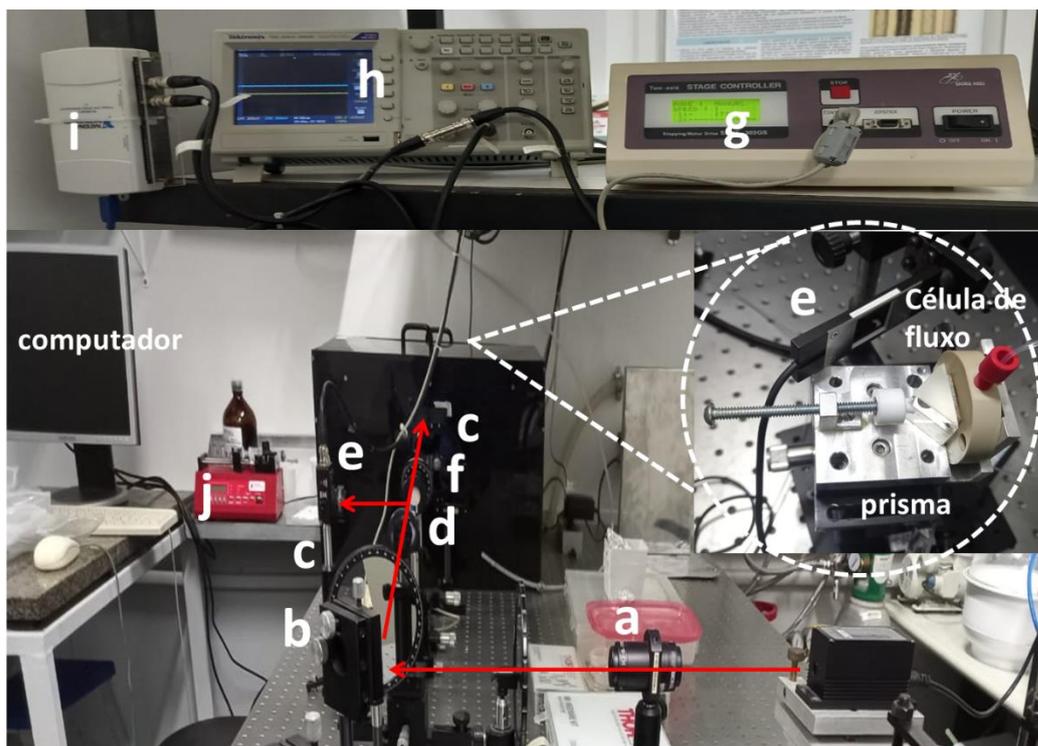


Figura 3.7: Fotografia do espectrômetro SPR na configuração Kretschmann instalado no laboratório *NanoLaserLab* no Departamento de Física da PUC-RIO.

A mesa óptica está equipada com um laser ao comprimento de onda de $\lambda = 783\text{nm}$ e os seguintes dispositivos: (a) isolador ótico, (b) espelho, (c) atenuador metálico variável, (d) pinhole (diafragma), (e) detector de referencia, (f) polarizador linear, (g) controlador da plataforma rotatória, (h) osciloscópio, (i) DAQ, (j) bomba de fluxo em contínua, e um computador. Dentro da caixa preta tem o detector da potência refletida (e), o prisma de SF4 em contato com o sensor SPR e a célula de fluxo para a injeção dos analitos de interesse.

3.2.1 Refletividade interna e ângulo de incidência

A Figura 3.8 representa um esquema do prisma isósceles com um ângulo de base α e índice de refração n_p usado para o acoplamento dos SPPs. Um feixe de luz incide sobre a superfície externa do prisma, formando um ângulo θ_{in}^{ext} em relação à linha perpendicular à interface. Este ângulo, chamado ângulo de incidência externo, pode ser medido diretamente depois de encontrar a situação correspondente a um ângulo de incidência de 0° . Essa última condição é obtida quando o feixe incidente passa pelo diafragma do espectrômetro (Figura 3.6) e, depois de ser refletido pelo prisma, volta atrás passando de novo pelo mesmo

diafragma. Devido à rotação da plataforma, o ângulo θ_{in}^{ext} muda de acordo com a equação $\theta_{in}^{ext} = 0.0025^\circ \times N_s$, onde N_s é o número de passos executados pela base giratória entorno do ângulo de referência de 0° . Os ângulos $(\alpha, \theta_x, \theta_i^{ext}, \theta_i^{int})$ definidos na Figura 3.8 estão relacionados entre se pelas seguintes equações:

$$\theta_x = \alpha - \theta_i^{ext}, \quad (3.1)$$

$$\alpha = \sin^{-1}\left(\frac{1}{n_p}\right) + \sin^{-1}\left(\frac{1}{n_p}\right) \sin \theta_i^{ext}, \quad (3.2)$$

$$\theta_i^{int} = \alpha - \sin^{-1}\left(\frac{1}{n_p} \sin(\alpha - \theta_x)\right), \quad (3.3)$$

$$\theta_x = \alpha - \sin^{-1}\left(\frac{1}{n_p} \sin(\alpha - \theta_i^{int})\right). \quad (3.4)$$

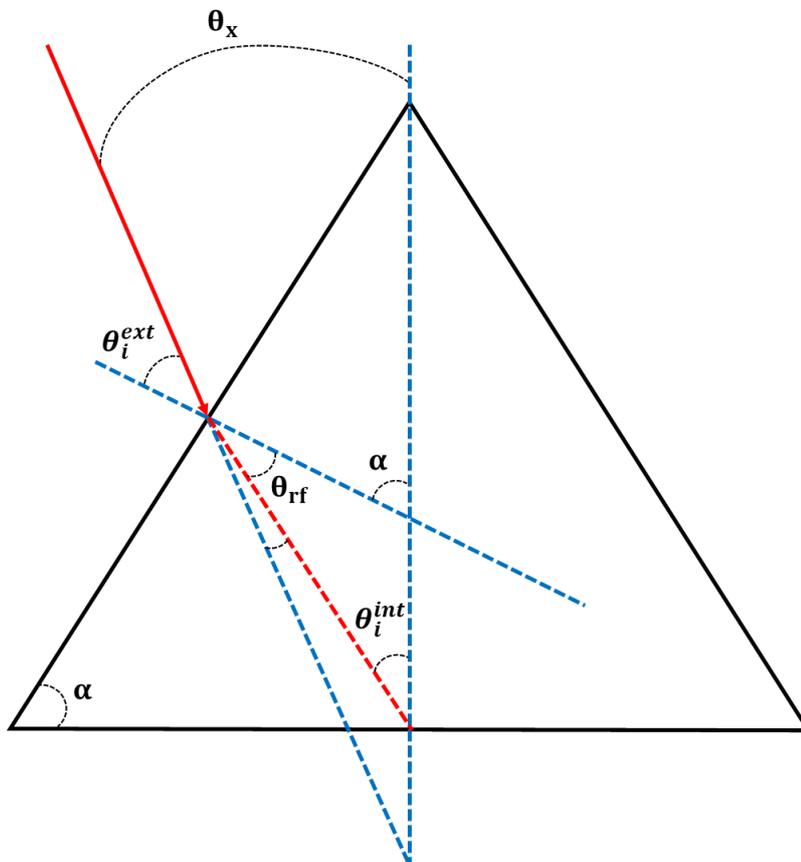


Figura 3.8: Representação gráfica do prisma isósceles usado para o sensoriamento SPR. O ângulo incidente externo ao prisma θ_i^{ext} pode ser medido diretamente com o goniômetro e (θ_x) é o ângulo de incidência relacionado com θ_i^{int} usado pelo programa de elaboração de dados (Winspall software).

Onde n_p é o índice de refração do prisma. O ângulo θ_x é o ângulo de incidência que é considerado por nosso software desenhado para análises de dados. A refletividade interna $R_{in}(\theta_x)$ do prisma depende de θ_x e pode ser expressado como o produto do fator de correção dependente do angulo $C(\theta_x)$ e a refletividade medida $R_M(\theta_x)$:

$$R_{in}(\theta_x) = C(\theta_x)R_M(\theta_x), \quad (3.5)$$

Aqui o fator de correção leva em conta a reflexão da luz quando passa pela base do prisma isósceles e é dado pela equação:

$$C(\theta_x) = \frac{\sin^4(\theta_{rf} + (\alpha - \theta_x))\cos^4(\theta_{rf} - (\alpha - \theta_x))}{\sin^2(2(\alpha - \theta_x))\sin^2(2\theta_{rf})}, \quad (3.6)$$

Onde:

$$\theta_{rf} = \sin^{-1}\left(\frac{1}{n_p}\sin(\alpha - \theta_x)\right). \quad (3.7)$$

3.2.2

Software para o fit dos dados

O programa Winspall 3.02 é um software para a simulação e fit dos espectros SPR baseado no formalismo de Fresnel [37]. O código foi desenvolvido pelo grupo do Prof. Knoll no Instituto Max Planck para pesquisa de polímeros [38]. Na Figura 3.10 é representava a curva de refletividade teórica simulada pelo software, correspondente a um comprimento de onda de 783nm, um prisma de vidro SF4 com índice de refração de 1.73, água deionizada como meio externo, e um filme fino de ouro com espessura de 49nm e constante dielétrica complexa ($\varepsilon = -20.7 + i1.82$). A curva de refletividade é composta por três elementos importantes: o ângulo crítico, a largura a meia altura e o ângulo de ressonância. A

posição do ângulo crítico (θ_c) depende exclusivamente da diferença das constantes dielétricas do prisma e do meio externo. Esses valores são conhecidos e, portanto, são fixos para um dado sistema. Por esse motivo, o ângulo crítico é um valor importante para validar o alinhamento correto da configuração experimental. O ângulo ressonância (θ_R) indica o acoplamento dos SPPs, enquanto a largura a meia altura depende da parte imaginária da constante dielétrica do metal.

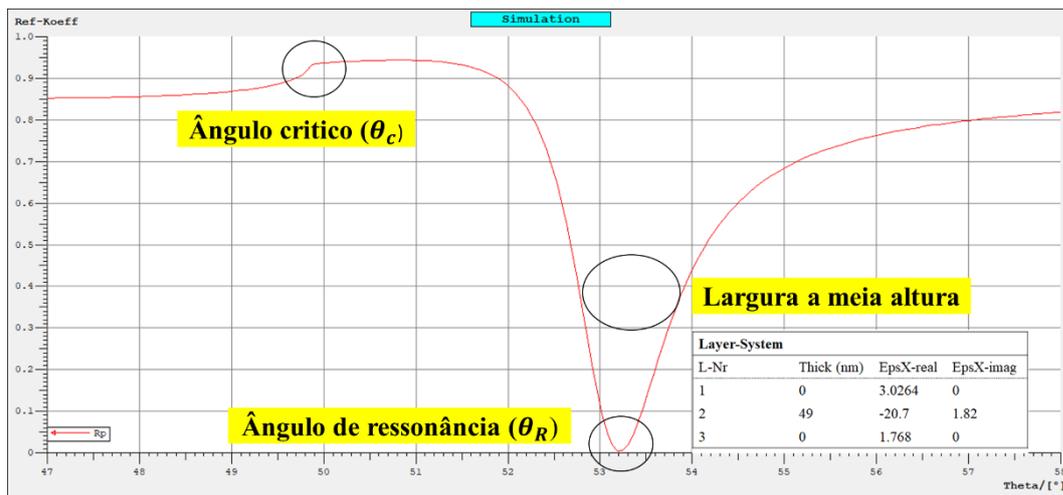


Figura 3.9: Curva de refletividade SPR calculada pelo software Winspall para um sistema de três camadas: Vidro SF4, filme fino de ouro (49 nm; $-20.7 + i1.82$) e água deionizada com $\lambda = 783\text{nm}$.

O software permite considerar diferentes parâmetros, como tipo de prisma (triangular, cônico, meio cilindro e hemisfério), comprimento de onda, polarização da luz, número de pontos de iteração e a geração de um sistema de camadas. Neste último é possível inserir a espessura das camadas e as constantes dielétricas de todos os materiais e meios envolvidos. Na Figura 3.11 mostra a imagem do espectro SPR simulado pelo software Winspall 3.02 (linha contínua) e a curva experimental (linha pontilhada) para um sistema de três camadas: prisma, filme fino de ouro (49nm) e água deionizada como meio externo em um comprimento de onda de 783nm com luz polarizada em modo TM. Ajustando a curva teórica e a curva experimental podemos encontrar a espessura de nosso filme e a constante dielétrica complexa de cada camada.

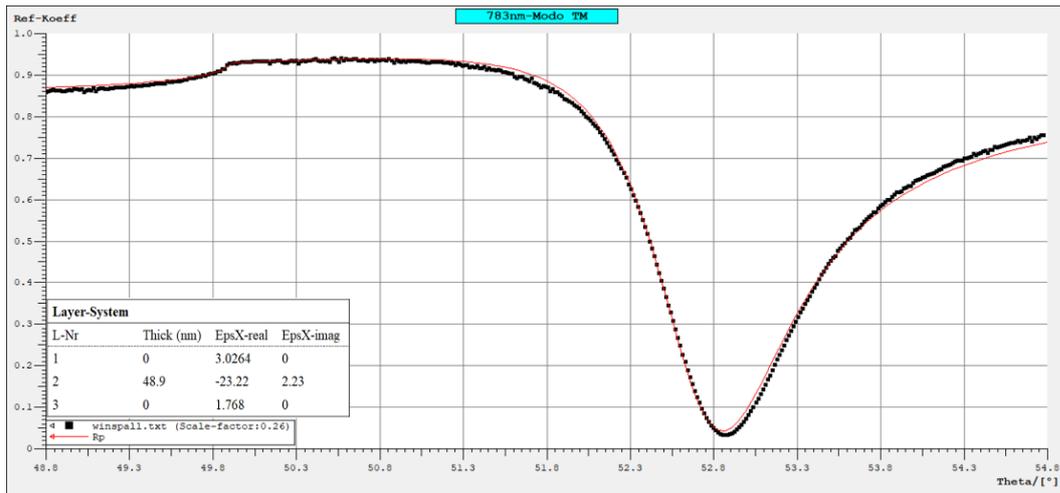


Figura 3.10: Curva de refletividade SPR (pontos pretos) e a curva simulada SPR linha continua usando Winsipall 3.02 para um sistema de três camadas: Vidro SF4, filme fino de ouro (48.9 nm; $-20.7 + i1.82$) e água deionizada com $\lambda = 783\text{nm}$.

4 Resultados Experimentais

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos ao longo da pesquisa. Cabe frisar que os primeiros seis meses da pesquisa foram focados na tentativa de fabricar dispositivos SPR com interfaces SF4/MPTS/ouro planas, um primeiro objetivo que foi alcançado com dificuldade devido a presença de resíduos macroscópicos do material orgânico MPTS na interface. Uma vez superado esse importante obstáculo, nós conseguimos fabricar e caracterizar via espectroscopia SPR os dispositivos planares plasmônicos com filmes finos de ouro, do qual medimos a espessura e a constante dielétrica complexa.

Outras dificuldades foram encontradas ao longo da pesquisa também na transferência dos grafenos monocamadas sobre os filmes finos de ouro, usando o protocolo descrito na Seção 3.1.5. Também nesse caso, a maior dificuldade foi obter interfaces Au/grafeno planas, devido a resíduos poliméricos macroscópicos encontrados depois da transferência.

Uma vez que esse obstáculo foi superado, conseguimos assim fabricar dispositivos planares com interfaces SF4/MPTS/Au/grafeno, que foram caracterizados via espectroscopia SPR.

Finalmente, os dispositivos baseados em filmes finos de Au e em bicamadas Au/grafeno foram usados para a detecção de íons de metais pesados de Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+} .

4.1 Otimização da interface SF4/MPTS/Au dos dispositivos SPR

A presença de sujeiras ou resíduos orgânicos macroscópicos de MPTS sobre os substratos de vidro SF4 produz um desvio nos parâmetros ópticos do sensor de ouro, em relação aos parâmetros característicos de interfaces planas.

A Figura 4.1 mostra a curva de refletividade de um sensor com interface SF4/MPTS/Au com presença de possíveis contaminantes. A espessura nominal do filme fino de ouro foi medida inicialmente usando um perfilômetro (Veeco Dektak

150), obtendo um valor médio de cerca 51 nm. Na Figura 4.1 também é possível comparar as medidas experimentais (pontos pretos) com a curva teórica (linha contínua vermelha) de refletividade de um filme plano de ouro com espessura de 50.6 nm e uma constante dielétrica relativa $\epsilon_r = -18.72 + i1.42$. Esses últimos valores apresentam um maior desvio com referência aos dados teóricos. O índice de refração do vidro SF4 no comprimento de onda de 783 nm ($n_{\text{SF4}} = 1.768$), foi obtido através da medida do ângulo crítico e é coerente com o banco de dados reportados em [25].

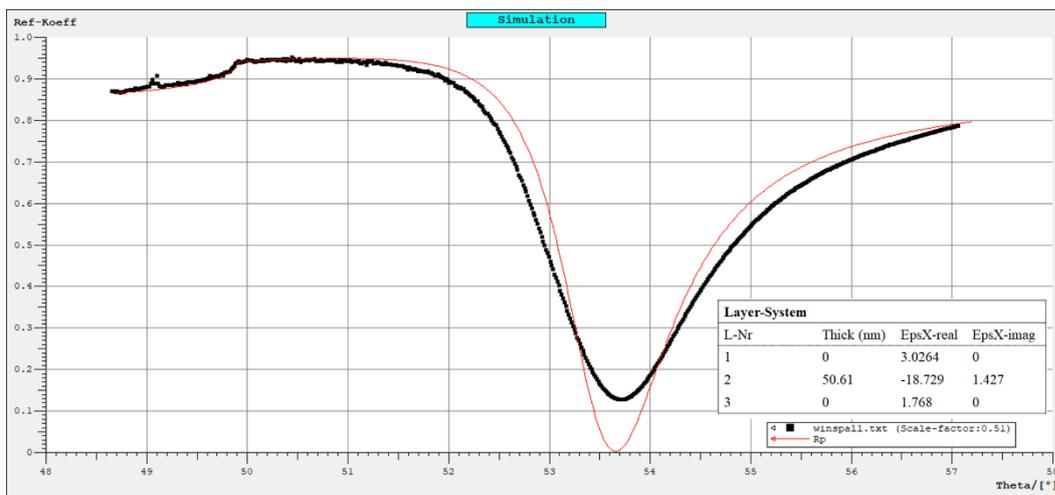


Figura 4.1: Efeito de uma interface SF4/MPTS/Au com defeitos. Comparação entre as curvas experimental (pontos pretos) e teórica (linha contínua vermelha) de refletividade SPR para um filme fino de ouro com espessura de cerca 51 nm depositado sobre SF4. As medidas foram efetuadas em água, com um comprimento de onda de excitação de 783 nm.

A presença de restos contaminantes sobre os substratos de vidro produz o alargamento da curva de refletividade, por sua vez, causa uma alteração nas propriedades óticas do filme fino. Para solucionar este problema, a superfície dos vidros SF4 foi observada num microscópio ótico (Motic BA210) antes e depois dos processos de limpeza em ultrassons e da silanização com o material orgânico MPTS. A Figura 4.2 mostra uma comparação entre as imagens óticas de um substrato de vidro SF4 antes Figura 4.1 (a) e depois Figura 4.1 (b) do processo da limpeza em ultrassons. As imagens mostram que as partículas de sujeira são removidas eficientemente do substrato de vidro através do protocolo reportado na

Seção 3.1.1, e que o alargamento da curva SPR experimental é provavelmente associado a defeitos criados no procedimento de silanização.

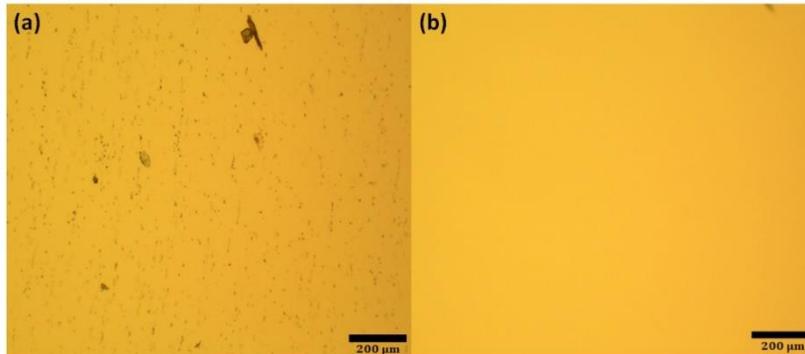


Figura 4.2: Imagens dos substratos de vidro SF4 antes (a) e depois do protocolo de limpeza (b) reportado na Seção 3.1.1.

Como explicado na Seção 3.1.2, o procedimento de silanização dos vidros SF4 deveria resultar numa monocamada auto organizada (SAM, do Inglês *Self Assembled Monolayer*) [35] de material orgânico uniforme, ao fim de garantir a adesão do filme fino de ouro na cima do vidro. A eventual presença de resíduos orgânicos em forma macroscópica, pode sim alterar a eficiência dos dispositivos SPR, causando um espalhamento do SPP durante a propagação. As primeiras medidas SPR sobre os dispositivos SF4/MPTS/Au (Figura 4.2), foram realizadas sobre dispositivos sujeitos a um protocolo de silanização incompleto, faltando a última etapa do protocolo, conforme relatado na Seção 3.2, que consiste num banho final em ultrassons em etanol de 10 minutos. Para comprovar o efeito dessa última etapa no protocolo de silanização, comparamos as imagens óticas da superfície de SF4 de dois substratos com SAM de MPTS, onde somente um dos substratos silanizados foi tratado com banho em ultrassom com álcool durante 10 minutos. A comparação das interfaces SF4/MPTS sujeitas a diferentes tratamentos, é mostrada na Figura 4.3.

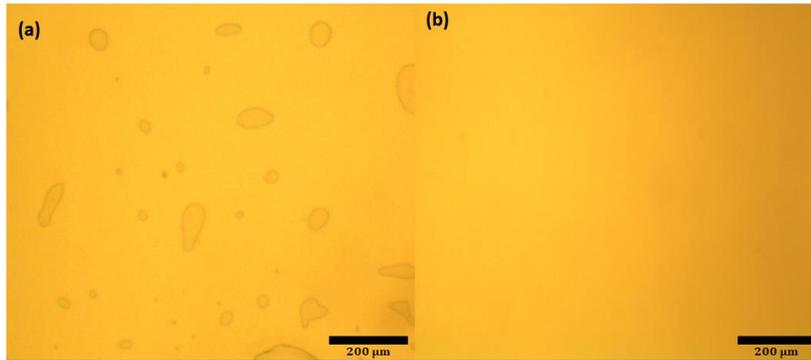


Figura 4.3: Imagens da superfície dos substratos de vidros SF4 com SAM de MPTS sem (a) e com (b) tratamento final de banho com ultrassom em álcool (Protocolo mostrado na Seção 3.1.2).

Como é evidente nas imagens, o tratamento final em ultrassom depois da deposição do filme fino de SF4, é fundamental para a eliminação de resíduos orgânicos macroscópicos (com tamanho médio de cerca 100 μm) de MPTS na superfície do vidro SF4. Para verificar o efeito desse tratamento nas performances dos dispositivos SPR com filme fino de ouro, esses últimos foram caracterizados através da espectroscopia SPR ao comprimento de onda de 783 nm, como mostrado na Figura 4.3. Nessa última figura, fica evidente uma ótima sobreposição entre a curva experimental (pontos pretos) e a curva teórica (linha contínua vermelha), obtida considerando um valor da constante dielétrica igual a $\epsilon_r = -23.22 + 2.23i$. Os valores são coerentes com os dados experimentais obtidos em [23,25].

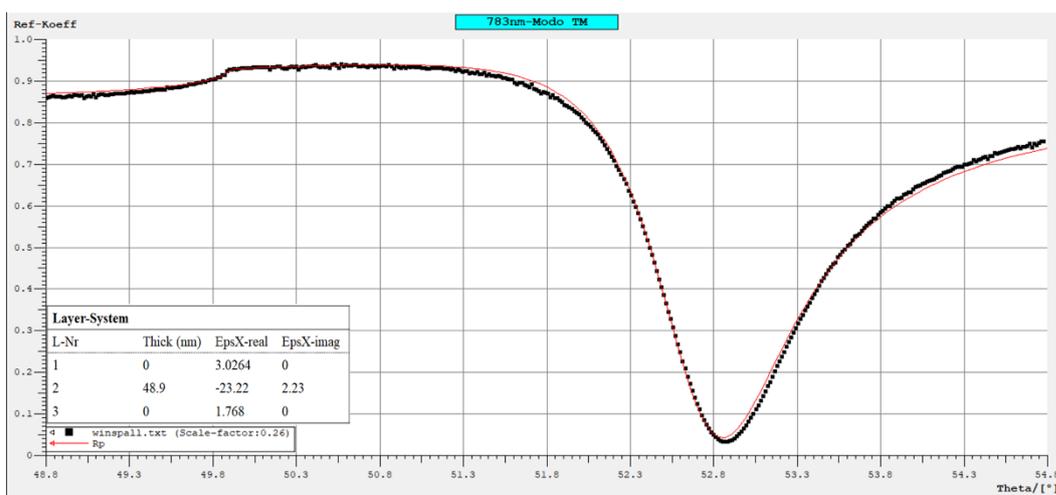


Figura 4.4: Interface SF4/MPTS/Au sem defeitos. Comparação entre as curvas experimental (pontos pretos) e teórica (linha contínua vermelha) de refletividade SPR para um filme fino de ouro com espessura de cerca 49 nm depositado sobre

SF4. As medidas foram efetuadas em água, com um comprimento de onda de excitação de 783 nm,

4.2 Caracterização dos dispositivos plasmônicos com interfaces planares SF4/MPTS/Au/grafeno

Como antecipado, a transferência da monocamada de grafeno sobre os filmes finos de ouro, conforme o protocolo detalhado na Seção 3.1.5, pode resultar numa contaminação de partículas poliméricas na interface Au/grafeno. A eventual contaminação resulta, como no caso dos dispositivos com camada única de ouro, num alargamento da curva de refletividade SPR devida a perda dos SPPs por espalhamento. A Figura 4.5, reporta a comparação entre as fotos da superfície externa de dois dispositivos SPR do tipo SF4/MPTS/Au/grafeno com diferentes qualidades. Na amostra representada no painel (a), é possível perceber a olho nu a presença de resíduos poliméricos em forma de partículas de cor preta. Por outro lado, no painel (b) é representada a foto de uma amostra com menor presença de resíduos poliméricos. Ao longo da pesquisa, nós percebemos que para eliminar os resíduos poliméricos em forma de partículas e obter amostras limpas, conforme mostrado na Figura 4.5 (b), é necessário aumentar o tempo de remoção do PU usando THF (30ml) por 24h, conforme relatado no protocolo da Seção 3.1.5.

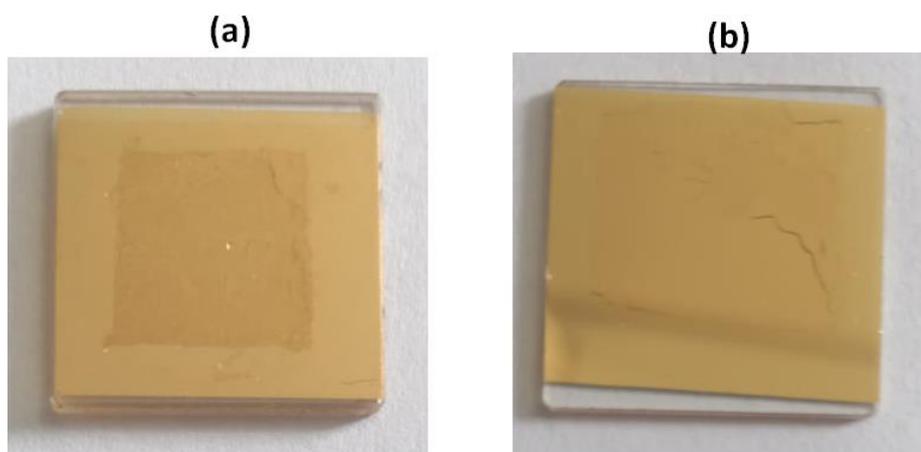


Figura 4.5: Comparação da superfície de dois dispositivos SPR do tipo SF4/MPTS/Au/grafeno com diferentes qualidades. Em (a) o dispositivo SPR foi tratado por 8h em THF e em (b) o dispositivo SPR é tratado por 24h em THF.

Os dispositivos SPR do tipo SF4/MPTS/Au/grafeno, sem defeitos de partículas poliméricas, foram analisados através da espectroscopia SPR ao comprimento de

onda de 783 nm. A curva típica experimental de refletividade, é reportada na Figura 4.6, junto com o ajuste teórico obtido através do Software Winspall 3.02. Para o filme fino de ouro, nos colocamos os valores de espessura e constante dielétrica medidos para dispositivos SPR contendo unicamente a camada de ouro, e depositados sobre vidros SF4 no mesmo ciclo de deposição. Para o ajuste da espessura t_{eff} e constante dielétrica efetiva (veja-se Seção teórica 2.6) $\epsilon_{\text{eff}} = N_{\text{eff}}^{1/2} = (n_{\text{eff}} + I k_{\text{eff}})^{1/2}$ do grafeno monocamada em contato com o filme fino de ouro e as moléculas de água, aproveitamos o algoritmo do Software Winspall para obter o melhor ajuste entre as curvas teóricas e experimentais. Os resultados obtidos são resumidos na Tabela 4.1.

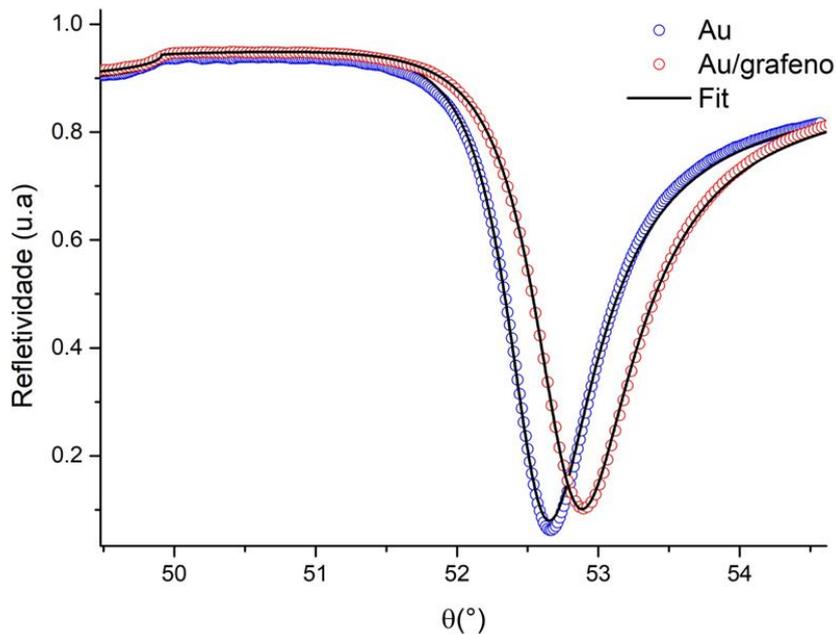


Figura 4.6: Curva de refletividade para o sensor SF4/MPTS/Au (pontos vermelhos), sensor SF4/MPTS/Au/grafeno (pontos azuis) junto com o ajuste teórico obtido através do Software Winspall 3.02. (linha preta).

Tabela 4. 1: Valores experimentais da espessura, a parte real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da função dielétrica para o sensor SF4/Au/grafeno caracterizada em água.

Camada	Espessura	ϵ_1	ϵ_2
SF4	0	3.022	0
Au	52.33	-24.67	1.69
Grafeno	1.06	6.76	2.84
Água	0	1.768	0

Conforme explicado na Seção teórica 2.6, a espessura t_{eff} resulta maior que a espessura típica de um grafeno suspenso (i.e 0.33 nm), e a parte real da constante dielétrica extraordinária (perpendicular ao plano de átomos de carbono) é maior que o valor teórico de 2.5 [39], conforme a quanto publicado recentemente pelo *NanoLaserLab* [19].

Concluimos assim, que conseguimos fabricar com sucesso dispositivos SPR do tipo SF4/MPTS/Au/grafeno sem defeitos que degradem as performances dos sensores. Os dispositivos SPR assim fabricados foram finalmente utilizados para o sensoriamento ótico de HMI, conforme reportado na próxima seção.

4.3

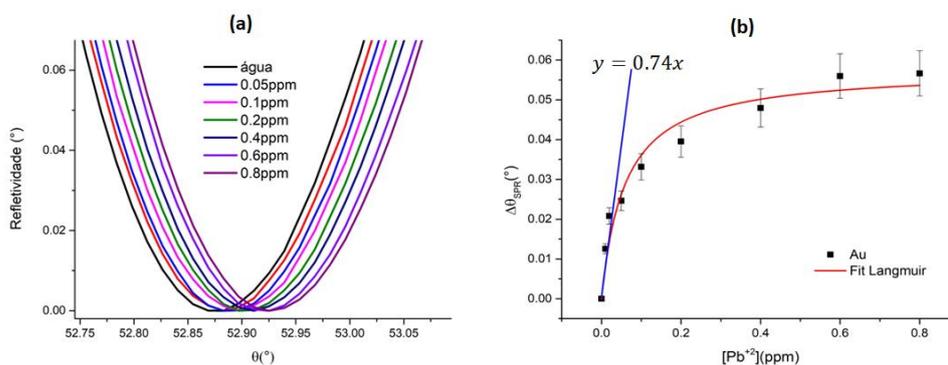
Sensoriamento ótico SPR dos HMI: Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+}

A espectroscopia SPR foi utilizada para o sensoriamento dos íons de metais pesados (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+}) em dois tipos de sensores: um sensor composto com um filme fino de ouro e outro sensor composto por um filme fino de ouro mais uma deposição de uma camada de grafeno. Os sensores foram inicialmente caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia SPR e o software Winspill 3.02 para encontrar os parâmetros óticos: a parte real e imaginária da função dielétrica e a espessura do filme fino de ouro. Para realizar este processo é injetado água deionizada na célula de fluxo como meio externo para fazer uma medida referencial dos parâmetros iniciais dos sensores. Conhecido os parâmetros óticos, o meio externo foi substituído por soluções de diferentes concentrações de íons de

metais pesados, variando de 0.01ppm até 0.8ppm. As soluções dos íons de metais pesados foram injetadas no sistema SPR usando o canal fluídico com uma taxa de fluxo de 0.2 ml/min. Após cada troca de solução, o sistema é limpo com uma injeção de 10ml de água deionizada. Para as distintas concentrações dos íons de metais pesados e gerado as curvas de refletividade, onde é possível fazer as análises da mudança do ângulo de ressonância como também encontrar os parâmetros de sensibilidade (S_θ) e limite de detecção (LOD).

4.3.1 Sensoriamento SPR com interfaces SF4/MPTS/Au

Apresentamos os resultados obtidos na espectroscopia SPR usada para a detecção de HMI na interface SF4/MPTS/Au. Na Figura 4.7 (a), (c), e (e) mostra as curvas de refletividade par as concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} , evidenciando o deslocamento da curva conforme o aumento das concentrações dos HMI. Os ângulos de ressonância medidos na água para cada concentração foi de 52.86° , 52.64° e 52.62° para Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} . Na figura (b), (d) e (f) mostra a variação do ângulo de ressonância em referência do ângulo medido na água para as concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} , cujas variações são ajustadas fazendo um Fit Langmuir, onde também é possível encontrar a resposta linear da sensibilidade do sensor, na interface SF4/MPTS/Au, com valores de $0.74(^\circ/ppm)$, $7.07(^\circ/ppm)$ e $1.87(^\circ/ppm)$ respectivamente para cada HMI que é mostrada na Tabela 4.2 junto o limite de detecção LOD, concentração linear C_L , ângulo de saturação θ_{sat} e a constante de afinidade (K).



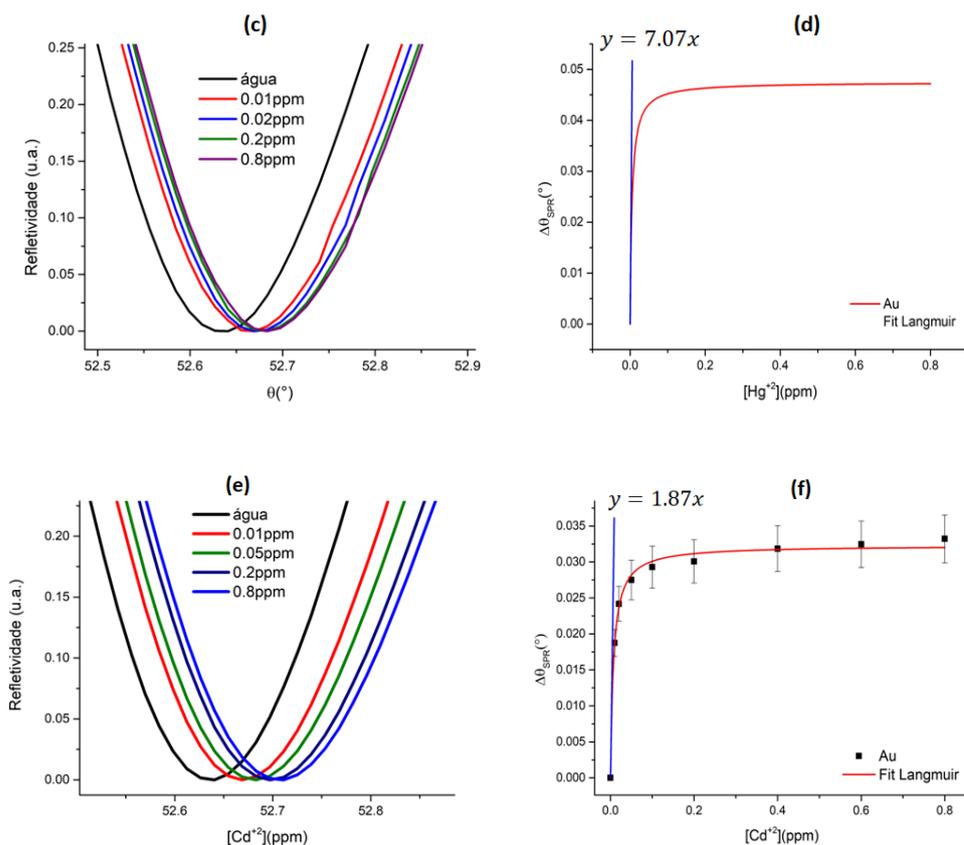


Figura 4.7: Curva de refletividade para o sensor SF4/MPTS/Au (a), (c), (e) e variação do ângulo de ressonância (b), (d), (f) em função das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} com $\lambda = 783 \text{ nm}$.

Tabela: 4.2: Valores experimentais da sensibilidade S , limite de detecção LOD , concentração linear C_L , ângulo de saturação θ_{sat} e a constante de afinidade (K) para a detecção das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} , usando sensor com interface SF4/MPTS/Au.

HMI	S ($^{\circ}/\text{ppm}$)	$\text{LOD}(\text{M})$	$C_L(\text{ppm})$	$\Delta\theta_{\text{max}}$	$K(\text{M}^{-1})$
Pb^{+2}	0.74	3.09×10^{-8}	1.26×10^{-2}	0.057	1.67×10^7
Hg^{+2}	7.07	3.34×10^{-9}	1.52×10^{-3}	0.047	1.95×10^8
Cd^{+2}	1.87	2.25×10^{-8}	2.13×10^{-3}	0.032	1.35×10^8

4.3.2 Sensoriamento SPR com interfaces SF4/MPTS/Au/Grafeno

O sensoriamento das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} usando o sensor com interface SF4/MPTS/Au/Grafeno é mostrada a Figura 4.8 (a), (c) e (d), devido

à transferência de uma camada de grafeno o ângulo de ressonâncias é maior que o ângulo de ressonância média na água com valores de 53.02° , 52.72° e 53.06° . Nos gráficos (b), (d) e (f) apresentam-se a variação do ângulo de ressonância para cada concentração dos HMI. Os valores da sensibilidade obtidos são $3.81^\circ/\text{ppm}$, $11.29^\circ/\text{ppm}$ e $4.42^\circ/\text{ppm}$ como se mostra na Tabela 4.3 onde também calculamos o valor do limite de detecção (LOD), concentração linear C_L , a mudança de θ_{max} no ângulo de saturação e a constante de afinidade K são mostrados na Tabela 4.3.

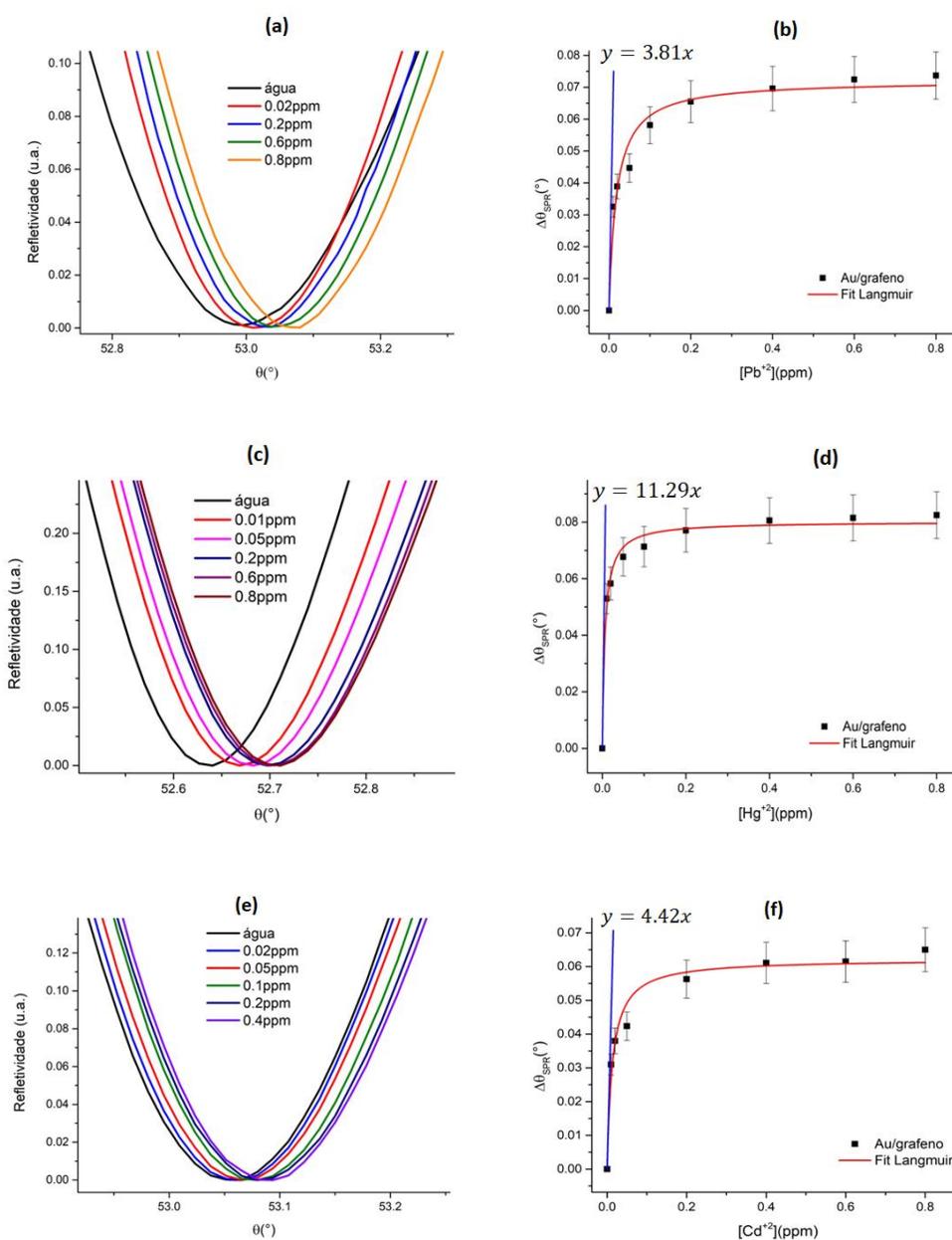


Figura 4.8: Curva de refletividade para o sensor SF4/MPTS/Au (a), (c), (e) e variação do ângulo de ressonância (b), (d), (f) em função das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} com $\lambda = 783$ nm.

Tabela: 4.3: Valores experimentais da sensibilidade S, limite de detecção LOD, concentração linear C_L , ângulo de saturação θ_{sat} e a constante de afinidade (K) para a detecção das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} , usando sensor com interface SF4/MPTS/Au

HMI	S (°/ppm)	LOD(M)	C_L (ppm)	$\Delta\theta_{max}$	K(M ⁻¹)
Pb ⁺²	3.81	6.01×10^{-9}	4.19×10^{-4}	0.072	5.48×10^7
Hg ⁺²	11.29	2.29×10^{-9}	2.04×10^{-3}	0.081	1.56×10^8
Cd ⁺²	4.42	9.53×10^{-9}	1.07×10^{-3}	0.062	7.5×10^7

Os resultados obtidos mostram um aumento na sensibilidade de 5.14, 1.59 e 2.36 vezes para os sensores com a interfaces SF4/MPTS/Au/Grafeno em comparação com os sensores com as interfaces SF4/MPTS/Au na detecção das concentrações de Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} . Isso demonstra o aprimoramento da sensibilidade do sensor mediante o uso de uma camada de grafeno como é reportada em [20]. Devido à maior sensibilidade interface SF4/MPTS/Au/Grafeno é de esperar o limite de detecção menor em comparação com os sensores baseados na interface SF4/MPTS/Au/Grafeno, esses valores são comparados com diferentes cálculos no limite de detecção reportados na literatura, considerando a arquitetura do sensor e o método de detecção como é mostrado na Tabela 4.4.

Tabela: 4.4: Comparação de diferentes arquiteturas de sensores, métodos de excitação e limite de detecção (LOD) reportados na literatura para a detecção dos ions Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2} . CS = Chitosan; GO = grafeno oxidado; QCM = micro cristal de quartzo; TGA = ácido tioglicólico.

HMI	Sensor	Método de detecção	LOD(M)	Seletividade	Referência
Pb ⁺²	Au/CS/GO	SPR	1.47×10^{-7}	Não	[40]

Pb ²⁺	Eletrodo planar	Voltametria	3.86×10^{-8}	Não	[41]
Pb ²⁺	Au	SPR	3.09×10^{-8}	Não	Neste trabalho
Pb ²⁺	Au/grafeno	SPR	6.01×10^{-9}	Não	Neste trabalho
Cd ²⁺	Eletrodo planar	Voltametria	8.27×10^{-8}	Não	[41]
Cd ²⁺	Au	SPR	8.89×10^{-7}	Não	[42]
Cd ²⁺	Au	SPR	2.25×10^{-9}	Não	Neste trabalho
Cd ²⁺	Au/grafeno	SPR	9.53×10^{-9}	Não	Neste trabalho
Hg ²⁺	QCM	Transdutor gravimétrico	4.98×10^{-6}	Sim	[43]
Hg ²⁺	TGA/Au	Transistor de efeito de campo	2.5×10^{-8}	Sim	[44]
Hg ²⁺	Au	SPR	4.46×10^{-9}	Não	Neste trabalho
Hg ²⁺	Au/grafeno	SPR	2.29×10^{-9}	Não	Neste trabalho

Da Tabela 4.4, nós podemos concluir que os sensores SPR com interfaces Au/grafeno apresentam o menor LOD reportado na literatura considerando diferentes transdutores óticos ou elétricos, o que significa que a interação entre os HMI e o material bidimensional, leva a uma significativa mudança das propriedades óticas das interfaces. De outro lado, cabe frisar que as heterointerfaces não apresentam uma resposta seletiva aos íons como outros trabalhos reportados na literatura, assim que os resultados do presente trabalho não indicam a possibilidade de desenvolver sensores Au/grafeno a ser usados em aplicações práticas, mas são de grande importância para confirmar experimentalmente os resultados teóricos DFT sobre a interação entre íons de metais pesados e grafenos puros.

5 Conclusões

Na presente dissertação de mestrado, atingimos o objetivo de fabricar sensores óticos SPR baseados em filmes finos de Au e interfaces Au/grafeno, bem como a caracterização dos filmes finos (espessura e índice de refração) utilizando a espectroscopia SPR baseada na configuração Krestchmann. Os sensores foram posteriormente utilizados para a detecção de íons de metais pesados de Pb^{2+} , Hg^{2+} e Cd^{2+} em diferentes concentrações.

Através de medidas de microscopia ótica e espectroscopia SPR, conseguimos entender que os eventuais resíduos orgânicos presentes nas diferentes interfaces dos dispositivos SPR (SiO_2/Au e Au/grafeno , grafeno/meio externo) são responsáveis para um alargamento das curvas de refletividade SPR, e uma incoerência entre os dados teóricos das constantes dielétricas do ouro e os dados obtidos experimentalmente. Os protocolos relativos as diferentes etapas de fabricação foram assim otimizadas ao fim de minimizar a presença dos possíveis resíduos orgânicos, quais os contaminantes inicialmente presentes no vidro, os aglomerados de MPTS e o polímero usado durante a transferência do grafeno, obtendo assim uma coerência entre os resultados teóricos e experimentais das constantes dielétricas dos diferentes filmes finos que constituem os sensores SPR.

Depois da otimização do processo de fabricação, os sensores constituídos por filmes finos de Au e por interfaces Au/grafeno foram utilizados para a detecção de íon de metais pesados (Pb^{+2} , Hg^{+2} e Cd^{+2}) em diferentes concentrações, de 0.1ppm até 1ppm. Ao estudar variação do ângulo de ressonância das curvas de refletividade, pudemos encontrar o parâmetro da sensibilidade e limite de detecção dos sensores. Os resultados mostraram que os sensores baseados em heterointerfaces apresentam uma sensibilidade e um limite de detecção entre 2 até 5 vezes maiores que dos sensores baseados em filmes finos de ouro sem grafeno. Em particular, o limite de detecção para os diferentes íons usando os sensores com heterointerfaces, varia entre 2.29×10^{-9} e 9.53×10^{-9} para os diferentes íons, valores de uma ordem de grandeza menores dos dados reportados na literatura usando métodos elétricos, eletroquímicos, ou sensoriamento SPR usando filmes

finos de ouro ou ouro funcionalizado com grafeno oxidado. Apesar das elevadas prestações dos sensores SPR do tipo Au/grafeno em termos de sensibilidade e limite de detecção, os sensores apresentados não apresentam seletividade para um específico íon de metal pesado. Nesse sentido, os resultados apresentados não são finalizados ao desenvolvimento de sensores de íons de metais pesados a ser usados em aplicações práticas, mas representam a primeira e única verificação experimental da interação entre grafeno e íons de metais pesados, como previsto do ponto de vista teórico na recente literatura.

Referências

- [1] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, vol. 13, no. 1. New York, NY: Springer US, 2007.
- [2] J. Homola, “Present and future of surface plasmon resonance biosensors,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 377, no. 3, pp. 528–539, Oct. 2003.
- [3] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, “Preliminary studies and potential applications of localized surface plasmon resonance spectroscopy in medical diagnostics,” *Expert Rev. Mol. Diagn.*, vol. 4, no. 4, pp. 527–537, Jul. 2004.
- [4] I. Poizot-Martin, C. Aquilina, R. Bouabdallah, M. C. Alessi, J. Sayag, and J. A. Gastaut, “[Acrosyndrome disclosing protein S deficiency in human immunodeficiency virus infection].,” *Ann. Med. Interne (Paris)*, vol. 143, no. 2, pp. 109–12, 1992, [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/b100321>
- [5] R. W. Wood, “On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum,” *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 18, no. 1, pp. 269–275, Jun. 1902, doi.
- [6] Lord Rayleigh, “On the dynamical theory of gratings,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 79, no. 532, pp. 399–416, Aug. 1907.
- [7] U. Fano, “The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld’s Waves),” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, no. 3, p. 213, Mar. 1941.
- [8] E. Kretschmann and H. Raether, “Radiative decay of non-radiative surface plasmons by light,” *Z. Naturforsch*, vol. 23, no. a, pp. 2135–2136, 1968.
- [9] I. Pockrand, J. D. Swalen, J. G. Gordon, and M. R. Philpott, “Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies,” *Surf. Sci.*, vol. 74, no. 1, pp. 237–244, May 1978.

- [10] U. Jönsson *et al.*, “Real-time biospecific interaction analysis using surface plasmon resonance and a sensor chip technology,” *Biotechniques*, vol. 11, no. 5, p. 620–627, 1991, [Online]. Available: <http://europepmc.org/abstract/MED/1804254>
- [11] J. Homola, I. Koudela, and S. S. Yee, “Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 16–24, Jan. 1999.
- [12] M. Piliarik and J. Homola, “Surface plasmon resonance (SPR) sensors: approaching their limits?,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 19, pp. 16505–17, Sep. 2009.
- [13] M. Piliarik, L. Párová, and J. Homola, “High-throughput SPR sensor for food safety,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 5, pp. 1399–1404, 2009.
- [14] M. Piliarik, L. Párová, and J. Homola, “High-throughput SPR sensor for food safety,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 5, pp. 1399–1404, Jan. 2009.
- [15] C. THIRSTRUP and W. ZONG, “Data analysis for surface plasmon resonance sensors using dynamic baseline algorithm,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 796–802, May 2005.
- [16] Q. Zaman *et al.*, “Two-color surface plasmon resonance nanosizer for gold nanoparticles,” *Opt. Express*, vol. 27, no. 3, p. 3200, Feb. 2019.
- [17] D. T. Nurrohman and N.-F. Chiu, “A Review of Graphene-Based Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensors: Current Status and Future Prospects,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 1, p. 216, Jan. 2021.
- [18] K. Chung *et al.*, “Enhancing the Performance of Surface Plasmon Resonance Biosensor via Modulation of Electron Density at the Graphene-Gold Interface,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 19, p. 1800433, Oct. 2018.
- [19] Q. Zaman *et al.*, “Water Diffusion Effects at Gold–Graphene Interfaces Supporting Surface Plasmon Polaritons,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 32, pp. 13905–13919, Aug. 2022.
- [20] I. Shtepliuk, N. M. Caffrey, T. Iakimov, V. Khranovskyy, I. A. Abrikosov,

- and R. Yakimova, “On the interaction of toxic Heavy Metals (Cd, Hg, Pb) with graphene quantum dots and infinite graphene.,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 3934, Jun. 2017.
- [21] T. De Doutorado and R. De Janeiro, “Quaid Zaman Surface Plasmon Resonance Spectroscopy for the Characterization of Nanoparticles , Organic Thin Film and 2-D Materials Quaid Zaman Surface Plasmon Resonance Spectroscopy for the Characterization of Nanoparticles , Organic Thin Film and 2-D Mat,,” no. May, 2019.
- [22] S. L. Ting, S. J. Ee, A. Ananthanarayanan, K. C. Leong, and P. Chen, “Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions,” *Electrochim. Acta*, vol. 172, pp. 7–11, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.026.
- [23] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, and K. N. Beeregowda, “Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals,” *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 7, no. 2, pp. 60–72, Jun. 2014, doi: 10.2478/intox-2014-0009.
- [24] Y. Li, *Plasmonic Optics: Theory and Applications*. SPIE, 2017.
- [25] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical Constants of the Noble Metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, Dec. 1972.
- [26] N. W. Ashcroft and M. N. David, *Solid state physics*. Orlando: Cornell University, 1976.
- [27] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [28] N. F. Murat *et al.*, “Enhancing SPR Response,” no. 2, pp. 244–247, 2016.
- [29] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Phys. A Hadron. Nucl.*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, Aug. 1968.
- [30] J. Homola, “Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species.,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 462–93, Feb. 2008.

- [31] I. Poizot-Martin, C. Aquilina, R. Bouabdallah, M. C. Alessi, J. Sayag, and J. A. Gastaut, “[Acrosyndrome disclosing protein S deficiency in human immunodeficiency virus infection],” *Ann. Med. Interne (Paris)*, vol. 143, no. 2, pp. 109–112, 1992, [Online]. Available: <http://europepmc.org/abstract/MED/1388339>
- [32] C. H. Bolster and G. M. Hornberger, “On the Use of Linearized Langmuir Equations,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 71, no. 6, pp. 1796–1806, Nov. 2007.
- [33] A. Shalabney and I. Abdulhalim, “Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors,” *Laser Photon. Rev.*, vol. 5, no. 4, pp. 571–606, Jul. 2011.
- [34] Q. Zaman *et al.*, “Dielectric-Loaded Waveguides as Advanced Platforms for Diagnostics and Application of Transparent Thin Films.,” *Langmuir*, vol. 37, no. 11, pp. 3248–3260, Mar. 2021.
- [35] I. Piwoński, J. Grobelny, M. Cichomski, G. Celichowski, and J. Rogowski, “Investigation of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers on Au(111) surface,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 147–153, Mar. 2005.
- [36] A. K. Mahapatro, A. Scott, A. Manning, and D. B. Janes, “Gold surface with sub-nm roughness realized by evaporation on a molecular adhesion monolayer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 15, p. 151917, Apr. 2006.
- [37] W. Knoll, “INTERFACES AND THIN FILMS AS SEEN BY BOUND ELECTROMAGNETIC WAVES,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 569–638, Oct. 1998.
- [38] M. Cardona, “Fresnel Reflection and Surface Plasmons,” *Am. J. Phys.*, vol. 39, no. 10, pp. 1277–1277, Oct. 1971.
- [39] M. Klintenberg, S. Lebègue, C. Ortiz, B. Sanyal, and O. Eriksson, “Evolving properties of two dimensional materials, from graphene to graphite,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 33, p. 335502, Mar. 2009.
- [40] S. B. D. Borah, T. Bora, S. Baruah, and J. Dutta, “Heavy metal ion sensing in water using surface plasmon resonance of metallic nanostructures,”

- Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 1, no. 1–2, pp. 1–11, Nov. 2015.
- [41] Z. ZOU *et al.*, “Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 134, no. 1, pp. 18–24, Aug. 2008.
- [42] Y. Zhang, M. Xu, Y. Wang, F. Toledo, and F. Zhou, “Studies of metal ion binding by apo-metallothioneins attached onto preformed self-assembled monolayers using a highly sensitive surface plasmon resonance spectrometer,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 2, pp. 784–792, May 2007.
- [43] H. Lou *et al.*, “The real-time detection of trace-level Hg²⁺ in water by QCM loaded with thiol-functionalized SBA-15,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 166–167, pp. 246–252, May 2012.
- [44] K. Chen *et al.*, “Hg(II) Ion Detection Using Thermally Reduced Graphene Oxide Decorated with Functionalized Gold Nanoparticles,” *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 9, pp. 4057–4062, May 2012.