

ANDERSON DE JESUS PEREIRA

**SUBSTRATOS VÍTREOS COM NANOESTRUTURAS
METÁLICAS PARA APLICAÇÕES SERS**

**Tese apresentada à Universidade Federal de
Viçosa, como parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção
do título de *Doctor Scientiae*.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P436s
2016
Pereira, Anderson de Jesus, 1979-
Substratos vítreos com nanoestruturas metálicas para
aplicações SERS / Anderson de Jesus Pereira. – Viçosa, MG,
2016.

xvi, 105f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jorlandio Francisco Felix.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.98-105.

1. Espectroscopia de Raman. 2. Vidro. 3. Nanopartículas.
4. Nanotecnologia. 5. Materiais nanoestruturados. 6. Monte
Carlo, Método. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Física. Programa de Pós-graduação em Física. II. Título.

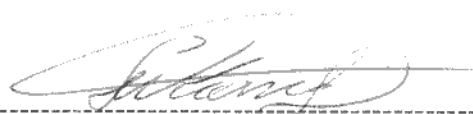
CDD 22 ed. 543.57

ANDERSON DE JESUS PEREIRA

**SUBSTRATOS VÍTREOS COM NANOESTRUTURAS METÁLICAS PARA
APLICAÇÕES SERS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

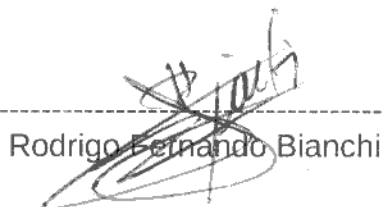
APROVADA: 25 de agosto de 2016.



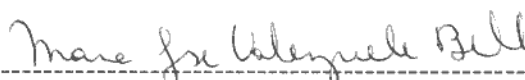
Sukarno Olavo Ferreira



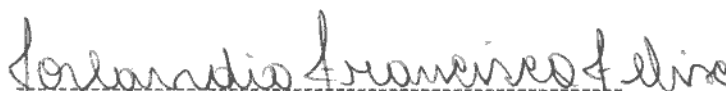
Márcio Santos Rocha



Rodrigo Fernando Bianchi



Maria José Valenzuela Bell



Jorlandio Francisco Felix
(Orientador)

Aos meus pais, João e Madalena, a meus irmãos, Jan, Ronivon, Alessandro e Lilian. À minha amada esposa Edilaine.

*“Que minha coragem seja maior que o meu medo e minha força seja tão grande quanto
minha fé.”*

Autor desconhecido

Agradecimentos

Aos meus pais, João e Madalena, meus irmãos, Jan, Ronivon, Alexsandro e Lilian que sempre me apoiaram.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Ao Prof. Luciano de Moura Guimarães, pelos valorosos ensinamentos em Microscopia Raman e ainda por manter em pleno funcionamento o Laboratório de Espectroscopia Raman.

Ao Prof. Renê Chagas da Silva pelos ensinamentos em Microscopia Eletrônica de Varredura.

A todos os estudantes da pós-graduação, em especial a turma da sala 102, com os quais passei bons momentos e aos meus amigos de laboratório, Henrique e Joaquim.

Ao meu orientador, Prof. Jorlandio Francisco Felix, pela paciência, motivação e cordialidade. Obrigado por acreditar em mim e aceitar me orientar neste trabalho de Tese.

Ao meu coorientador, Prof. Ricardo Schneider, a quem devo muito pela realização deste trabalho.

À minha amada esposa Edilaine, agradeço pelo amor, compreensão, companheirismo e por sempre ter aquela palavra de otimismo, me fazendo levantar e seguir em frente.

À CAPES pela bolsa concedida.

À FUNASA pela ajuda financeira na compra dos reagentes dos vidros.

Por fim agradeço a Deus pelo Dom da vida e por me possibilitar vivenciar todas essas coisas.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1 Vidros	4
2.2 Espectroscopia Raman	6
2.3 Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície-SERS	11
2.3.1 Mecanismo Eletromagnético para o efeito SERS	12
2.3.2 Mecanismo Químico para o efeito SERS	18
2.3.3 Fator de amplificação (EF) SERS	20
2.4 Técnicas de Caracterização	21
2.4.1 Espectroscopia de absorção UV-VIS	21
2.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	22
2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
2.4.4 Difração de raios X (XRD)	26
2.5 Caracterização morfológica de interfaces	28
2.5.1 Rugosidade e Hipótese de Escala de Family-Vicsek	28
2.5.2 Morfologia de <i>Mounds</i> e a Função correlação altura-altura	32

2.6	Modelos para crescimento de filmes finos	36
2.6.1	Modelo de deposição aleatória (DA)	36
2.6.2	Modelo de deposição com relaxação	37
2.6.3	Modelo com recusa ou Modelo de Kim-Kosterlitz	39
2.6.4	Modelo de Wolf-Villain	41
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
3.1	Experimental	44
3.1.1	Síntese dos substratos vítreos borofosfato dopado com íons metálicos	44
3.2	Equipamentos e métodos de medidas	46
3.2.1	Espectrômetro Raman	46
3.2.2	Espectrômetro de absorção	47
3.2.3	Microscopia de Força Atômica	47
3.2.4	Espectroscopia de Raios-X	48
3.2.5	Microscópico Eletrônico de Varredura	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	Substratos vítreos dopado com íons de prata	49
4.1.1	Medidas de absorção de água	50
4.1.2	Medidas UV-vis	52
4.1.3	Análise de formação das nanoestruturas na espuma de prata	56
4.1.4	Aplicação: SERS na espuma de prata	59
4.1.5	Análise de formação das nanoestruturas de prata nos vídros borofosfato com 15% de Al ₂ O ₃	63
4.1.6	Aplicação: SERS na lâmina de vidro com 15% de Al ₂ O ₃	63
4.2	Substratos vítreos dopado com íons de cobre	65
4.2.1	Espectro de Absorção UV-visível	66
4.2.2	XRD das amostras vítreas borofosfato dopadas com íons de cobre	67
4.2.3	Espectroscopia Raman das amostras vítreas borofosfato dopadas com íons de cobre	68

4.2.4	Análise de formação das nanoestruturas de cobre	70
4.2.5	Aplicação: SERS no vidro borofosfato dopado com íons de cobre . . .	73
4.2.6	Fator de amplificação SERS EF	76
4.3	Formação de <i>Mounds</i> nos substratos vítreos nanoestruturados	78
4.3.1	Rugosidade do substrato SERS-ativo borofosfato e Intensidade SERS .	81
4.3.2	Distância média entre as nanoestruturas de Cobre e Intensidade SERS .	82
4.4	Simulações de Monte Carlo	84
4.4.1	Modelo WV e efeito de uma barreira cinética	85
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	91
A	DEDUÇÃO DA REGRA DA BARREIRA CINÉTICA	94
B	ARTIGO PUBLICADO	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de um (a) composto cristalino hipotético e (b) a forma vítrea do mesmo composto [18].	5
2.2	Esquema da temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico V com a temperatura T [22].	5
2.3	Processos de espalhamento da luz num material. Em (a) é representado o espalhamento Rayleigh, em (b) o espalhamento Raman Stokes e em (c) o anti-Stokes. O processo (d) é um exemplo de processo Raman ressonante.	9
2.4	Diagramas de Feynman para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes. A interação do elétron com a radiação cria um par elétron-buraco que é espalhado inelasticamente por fônons e, logo após, se recombina emitindo radiação espalhada. Figura adaptada da ref [30].	10
2.5	Esquema de uma oscilação de plasmon de superfície para uma nanopartícula metálica esférica no limite $2R \ll \lambda$ (fora de escala nesta Figura). T é o período de uma oscilação completa do campo elétrico.	14
2.6	Modelo de rugosidade da superfície: uma cadeia de semicilindros metálicos de raio R . Modelo adotado na referência [43].	16
2.7	(a) A amplificação média ω sobre a superfície do semicilindros metálicos mostrados na Fig. 2.6, para diferentes valores da razão $d/2R$, com $2R = l = 30$ nm e d o espaço entre semicilindros, variando de $4R$ para $2R$ e em (b) amplificação local nas fendas entre os semicilindros com o espaço d entre os semicilindros, variando de $2R$ para $1, 2R$. Neste regime os semicilindros se interceptam e a rugosidade da superfície diminui. Figura retirada da referência [43].	17

2.8	Diagrama típico de níveis de energia para uma molécula adsorvida em uma superfície metálica. Os orbitais ocupados e vazios da molécula são alargados por ressonância devido à interação com os estados eletrônicos do metal; A ocupação dos orbitais é definida pela energia do nível de Fermi. Excitações de transferência de carga possíveis são mostradas na Figura pelas setas (b) e (c). Figura adaptada da referência [47].	19
2.9	Diagrama de energia mostrando a variação do nível de Fermi (gaussiana à esquerda e ao longo da reta diagonal) de acordo com o potencial aplicado (eixo das abscissas) e os orbitais de fronteira da piridina (Py) adsorvida em eletrodo de prata. E_{ct} é a energia da transição de transferência de carga metal-adsorbato, e LDS é o estado local de densidade do metal. Figura retirada da referência [47].	20
2.10	Esquema de um AFM apresentando os principais componentes.	23
2.11	Relação da força entre ponta e amostra e regimes de operação.	23
2.12	Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.	25
2.13	Esquema de difração de Bragg em uma família de planos cristalinos separados por uma distância d	26
2.14	Esquema de superfície em modelos.	28
2.15	Evolução temporal da rugosidade para o modelo EW e dependência da rugosidade e do tempo de saturação com o tamanho do sistema.	29
2.16	Ilustração do processo de colapso para as curvas da rugosidade mostradas na Fig. 2.15.	31
2.17	Ilustração de partículas livres sobre terraços.	33
2.18	Ilustração esquemática de uma seção transversal de um degrau numa superfície e o potencial associado com a difusão da partícula sobre o degrau.	34
2.19	Comportamento da função de correlação altura-altura para superfícies que não apresentam os <i>mounds</i> e para superfícies com formação de <i>mounds</i>	35
2.20	Esquema ilustrativo do modelo de deposição aleatória.	36
2.21	Rugosidade para o modelo de deposição aleatória em $1 + 1d$	37
2.22	Ilustração do modelo de deposição aleatória com relaxação superficial.	38

2.23	Rugosidade para o modelo EW em diferentes tamanhos de rede e colapso das curvas. Evolução da rugosidade e do tempo de saturação com o tamanho do sistema.	38
2.24	Perfil de altura gerado para o modelo de deposição aleatória e para o modelo EW.	39
2.25	Esquema ilustrativo do modelo KK, considerando $m = 1$	40
2.26	Rugosidade para o modelo KK em diferentes tamanhos de rede e colapso das curvas. Evolução da rugosidade e do tempo de saturação com o tamanho do sistema.	40
2.27	Ilustração do modelo de Wolf-Villain (WV).	41
2.28	Rugosidade e comprimento característico para o modelo WV em $1 + 1d$ e $2 + 1d$.	42
2.29	Função de correlação altura-altura para o modelo WV em $1 + 1d$ e $2 + 1d$	42
2.30	Perfil do modelo WV em $2 + 1d$	43
3.1	Espectrômetro Renishaw In Via micro-Raman System.	46
3.2	Espectrômetro JOEL JSM-6010LA. Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFV.	48
4.1	Representação esquemática do processo <i>bottom-up</i> (a) amostra vítrea dopada com íons de metais de transição, (b) íons de metais de transição migram para a superfície da lâmina de vidro com o tratamento térmico sendo reduzidos para o estado metálico sob atmosfera de hidrogênio.	50
4.2	Aumento de massa (absorção de água) para vidros não dopados com diferentes concentrações de Al_2O_3 em função do tempo. Pó do vidro (granulometria < 325 mesh) borofosfato em atmosfera controlada por solução saturada de NaCl ($UR \approx 75\%$). Amostras realizadas em triplicata. As barras indicam o desvio padrão para cada medida.	51
4.3	Espectro de absorção UV-vis da solução com a espuma de prata com 3 % de Al_2O_3 , tratadas durante 5 minutos à $200^\circ C$. Concentração 0,8 g/L da amostra em água. Por (a) 0 horas (b) 24 horas.	52
4.4	Espectros de absorção UV-vis após 24 horas para solução aquosa (0,8 g/L) do pó do vidro do sistema borofosfato dopados com Al_2O_3 (% em mol) (a) 15% (b) 10% e (c) 5%. Pó do vidro (granulometria < 325 mesh) com tratamento térmico a $200^\circ C$ durante 5 minutos em atmosfera de gás hidrogênio para todas as amostras.	54

4.5	Espectro de absorção Uv-vis para lâminas (0,2 mm de espessura) de vidros do sistema borofosfato com diferentes quantidades de Al ₂ O ₃ (em % mol) (a) 15, (b) 10, (c) 5 e (d) 0. Tratamento térmico a 200 °C durante 5 minutos em atmosfera de gás hidrogênio para todas as amostras.	55
4.6	Imagens de MEV para a amostra espuma de prata com íons Ag ⁺ , (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente por 2 minutos à 200 °C.	56
4.7	Imagens de MEV para a amostra espuma de prata. Tempos de tratamento (a) e (b) 10 min e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. (c) e (d) 15 min e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. Todas as amostras tratadas a 200°C.	57
4.8	Imagens de MEV para a amostra espuma de prata. Tempos de tratamento (a) e (b) 30 s e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. (c) e (d) 2 min e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. Todas as amostras tratadas a 350°C.	58
4.9	Imagens de MEV para a amostra espuma de prata. Tratamento térmico à 200°C durante 10 min e ampliações de (a) 10000× e (b) 70000×. Em (c) e (d) tratamento térmico à 350°C durante 5 min e ampliações de 10000× e 70000×, respectivamente.	59
4.10	Espectro SERS do CV (10 ⁻⁶ mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície da amostra espuma de prata tratada termicamente por 0, 2, 5, 10 e 15 minutos à 200°C.	60
4.11	Espectro SERS do CV (10 ⁻⁶ mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície da amostra espuma de prata tratada termicamente por 0,5, 2, 4, 5 minutos à 350°C.	61
4.12	Espectro SERS do CV (10 ⁻⁶ mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície da amostra espuma de prata tratada termicamente à 200°C (por 10 minutos) e 350°C (por 5 minutos).	62
4.13	Imagens de MEV para o vidro borofosfato com 15% de Al ₂ O ₃ . Em (a) 5 minutos à 200 °C e em (b) 5 minutos à 240 °C e ampliação de 70000×.	63
4.14	Espectro SERS do CV (10 ⁻⁶ mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro borofosfato com 15% de Al ₂ O ₃ tratado termicamente por 0, 2, 5 e 8 minutos à 200°C.	64

4.15	Espectro SERS do CV (10^{-6} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro borofosfato com 15% de Al_2O_3 tratado termicamente por 0, 1, 2 e 5 minutos à $350^{\circ}C$	65
4.16	Espectros de absorção UV-vis para amostra do sistema borofosfato dopada com 10% de Al_2O_3 e 3% de íons Cu^{+} . Amostra (a) tratada termicamente durante 15 min à $400^{\circ}C$ sobre fluxo de H_2 ; (b) 5 min à $400^{\circ}C$ sobre fluxo de H_2 ; (c) vidro dopado com Cu não tratado termicamente; (d) amostra não dopada após 60 min à $400^{\circ}C$ e (e) da amostra não dopado e não tratada termicamente. Gráfico interno: 15 min à $400^{\circ}C$ e os espectros foram recolhidos a cada 15 minutos até 105 minutos sob ar laboratorial.	66
4.17	Análise XRD da amostra em pó para vidro de 10% de Al_2O_3 dopado com íons de cobre tratado termicamente a (a) 60 min à $400^{\circ}C$ em atmosfera de gás hidrogênio e (b) dopado sem tratamento térmico. As linhas verticais indicam o padrão XRD para Cu^0 (linhas azuis). JCPDS (Cu^0): 04-0836.	68
4.18	Análise Raman do vidro de 10% Al_2O_3 dopado com cobre (lâmina) (a) vidro sem tratamento térmico e (b) 60 min ($400^{\circ}C$), sob $H_2(g)$. Detalhe: ampliação para a amostra (b) na região de 120 cm^{-1} à 450 cm^{-1} . As linhas verticais indicam as posições inalteradas.	69
4.19	Imagens de MEV dos vidros dopados de cobre tratados termicamente à $400^{\circ}C$ durante (a) 0 min (não tratado), (B) 5 min, (C) 10 min, (d) 15 min, (e), 20 min e (f) 30 min. As Figuras em inserção mostram um elevado aumento da imagem de MEV a partir do qual as nanopartículas de cobre podem ser vistas (escala = 500 nm).	71
4.20	Imagens de MEV do vidro borofosfato dopado com cobre tratado termicamente à $400^{\circ}C$ durante 30 minutos.	72
4.21	Esquema (a) mostra a lâmina de vidro borofosfato sem tratamento térmico incorporando os íons de cobre, (b) íons de cobre que migram para a superfície da lâmina de vidro tratada termicamente e sendo reduzida sob atmosfera de hidrogênio para formar estruturas metálicas de cobre nanométricas.	73
4.22	Espectro da RB (10^{-9} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro borofosfato dopado com íons Cu^{+} tratados termicamente por 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos à $400^{\circ}C$ usando a linha de <i>laser</i> 785 nm.	74

4.23	Espectro da RB (10^{-9} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro borofosfato dopado com os íons Cu^+ tratados termicamente por 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos à 400°C e sobre uma lâmina de vidro comum, usando a linha de <i>laser</i> 514,5 nm.	75
4.24	Espectro da RB (10^{-9} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro dopado com íons Cu^+ tratadas termicamente por 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos à 400°C usando a linha de <i>laser</i> 633 nm.	76
4.25	Espectro SERS da rodamina B sobre sobre as nanopartículas de cobre do vidro borofosfato para as melhores amplificações com linha (a) 632,8 nm e (b) 514,5 nm. As barras de erro indicam um desvio padrão dos dados, tal como calculado a partir de medições feitas em cinco pontos diferentes da amostra. Para cada local foram seleccionados os picos Raman da rodamina B mais intensos.	77
4.26	Intensidade SERS versus tempo de tratamento térmico para o modo 1645 cm^{-1} de RB sobre os substratos de cobre borofosfato ativos utilizando as linhas de <i>laser</i> (a) 514,5 nm e (b) 632,8 nm.	78
4.27	Imagens AFM do vidros borofosfato dopado com íons de cobre pós-tratamento térmico à 400°C durante (a) 0 min (não tratado termicamente), (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 30 min.	79
4.28	(a) Imagem AFM do substrato de vidro borofosfato tratado termicamente à 400°C , durante 30 minutos. (b) Perfil de altura ao longo das retas mostradas em (a)	80
4.29	(a) Evolução da rugosidade em função do tempo de tratamento térmico das amostras vítreas borofosfato dopada com íons de cobre e (b) variação da intensidade SERS em função da rugosidade da superfície vítrea do substrato.	81
4.30	(a) Função de correlação altura-altura para o substratos SERS-ativos borofosfatos tratados termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. (b) Evolução temporal do comprimento característico.	83
4.31	Ilustração de um degrau multicamadas ascendente e descendente, contendo $L + 1$ sítios.	85
4.32	Ilustração do Modelo WV generalizado com número de passos de difusão $n_s = 2$ em $1 + 1d$	86
4.33	Evolução da interface com (a) $n_s = 1$ e (b), $n_s = 10$, em $d = 1 + 1$ dimensões.	87
4.34	Morfologia das superfícies geradas pelo modelo WV com barreira em $2 + 1d$	88
4.35	Função de correlação altura-altura para o modelo WV com barreira em $2 + 1d$	89

4.36	Evolução temporal da rugosidade para o modelo WV com barreira em substratos bidimensionais em rede (a) quadrada, com tamanho $L = 128$	90
A.1	Ilustração de uma rede discreta unidimensional contendo $L + 1$ sítios.	94
A.2	Ilustração de um degrau multicamadas ascendente contendo $L + 1$ sítios.	95
A.3	Ilustração de um degrau multicamadas descendente contendo $L + 1$ sítios.	96

RESUMO

PEREIRA, Anderson de Jesus, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2016. **Substratos vítreos com nanoestruturas metálicas para aplicações SERS**. Orientador: Jorlandio Francisco Felix. Coorientadores: Ricardo Schneider e Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo.

Filmes finos metálicos nanoestruturados têm despertado considerável interesse devido à sua capacidade de produzir Ressonância de Plasmons de Superfície (SPR), tornando-os versáteis para aplicação em espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS). Os metais usados, geralmente, são prata, ouro, cobre e níquel uma vez que a SPR desses metais estão localizados na região do visível. Neste trabalho, foi sintetizado e caracterizado um material híbrido, constituído de nanopartículas de prata ou cobre autossuportadas sobre um substrato vítreo ativo à base de fosfato, para aplicação na espectroscopia SERS. Os precursores das nanoestruturas de prata ou cobre foram introduzidos como íon na composição do vidro ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), na forma de AgNO_3 ou Cu_2O , respectivamente. O tamanho e a forma das nanopartículas formadas possuem dependência com a temperatura e o tempo de tratamento térmico. Para verificação da sensibilidade dos substratos vítreos à umidade, medidas de absorção de água foram realizadas em função de várias concentrações de Al_2O_3 . Os resultados mostraram que os substratos vítreos SERS ativos sintetizados com 15% de Al_2O_3 não absorvem água e as nanopartículas não são removidas em solução. Usando a molécula cresil-violeta (CV) como molécula teste, foi possível obter uma amplificação da ordem de 10^5 para os substratos vítreos borofosfatos dopado com íons Ag^+ . Os substratos dopados com íons de cobre foram avaliados quanto a atividade SERS, usando como molécula teste a rodamina B (RB). Estes substratos vítreos SERS ativos exibiram fatores de amplificação SERS (EF) de 10^7 e 10^8 , para as linhas de *laser* 514,5 nm e 632,8 nm, respectivamente, com uma excelente reprodutibilidade. A rugosidade da superfície dos substratos vítreos com as nanoestruturas de cobre aumenta com o tempo de tratamento térmico. A intensidade SERS apresenta a mesma tendência, atingindo um máximo de amplificação para a amostra tratada durante 20 minutos. Para o tratamento durante 30 minutos, nota-se uma diminuição na intensidade. Os processos cinéticos de difusão e adsorção, responsáveis pela formação de auto-arranjos de nanoestruturas de cobre (*mounds*) sobre superfície dos vidros borofosfatos, foram estudados usando o método Monte Carlo Cinético, implementando uma barreira cinética que aparece quando a partícula executa uma difusão intercamada no modelo Wolf-Villain (WV). Este modelo foi capaz de reproduzir o comportamento da rugosidade em função do tempo de tratamento térmico obtido experimentalmente, medido através do expoente de crescimento β e do expoente dinâmico z .

ABSTRACT

PEREIRA, Anderson de Jesus, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2016. **Vitreous substrates with metallic nanostructures for SERS applications.** Adviser: Jorlandio Francisco Felix. Co-advisers: Ricardo Schneider and Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo.

Nanostructured thin metallic films have attracted considerable interest due to its ability to produce surface plasmon resonance (SPR), making them versatile for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) applications. A variety of metals are commonly used include silver, gold, copper and nickel since the SPR these metals are located in the visible region. In this work, we were synthesized and characterized a hybrid material, composed of silver or copper nanoparticles auto supported onto phosphate based active glass substrate, which are suitable to SERS spectroscopy. The precursors of the silver or copper nanostructures were introduced as ions in the glass composition ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) as AgNO_3 or Cu_2O , respectively. The size and shape of the formed nanoparticles have a dependence with the temperature and time of thermal treatment. For check the humidity sensitive of the vitreous substrates, water absorption measurements were performed as a function of several Al_2O_3 concentrations. The results showed that the vitreous substrates SERS active synthesized with 15% Al_2O_3 do not absorb water and the nanoparticles are not removed in water solution. Using the cresyl violet molecule (CV) in ethanol as the model molecule, was possible to obtain an SERS amplification of 10^5 for vitreous borophosphates substrates doped with silver ions. The substrates doped with copper ions were evaluated for SERS activity, using the rhodamine B (RB) as the model molecule. These vitreous SERS active substrates exhibited SERS enhancement factor (EF) of 10^7 and 10^8 , for laser lines 514,5 nm and 632,8 nm, respectively, with an excellent reproducibility. The surface roughness of the vitreous substrates with copper nanostructures increases with the thermal treatment time. The SERS intensity shows the same tendency, reaching a maximum amplification to the sample treated for 20 minutes. For annealing during 30 minutes, a decrease in intensity is noted. The kinetic processes of diffusion and adsorption, responsible for the formation of copper nanostructures self-arrangements (mounds) on the surface of borophosphatos glasses, were studied using the Kinetic Monte Carlo method, implementing a kinetic barrier that appears when the particle performs an interlayer diffusion in Wolf-Villain model (WV). This model was capable of reproduce the behavior of the roughness as a function of the thermal treatment time obtained experimentally, measured by growth exponent β and dynamic exponent z .

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Vidros fosfatos e borofosfatos são objeto de intenso estudo, devido às suas características únicas que permitem aplicações, desde a medicina à materiais fotônicos. Adicionalmente, essas classes de vidros são transparentes na região do ultravioleta ao infravermelho médio do espectro eletromagnético, possuem baixa dispersão e índices de refração relativamente baixos. Em especial, os vidros fosfatos tem sido usados para diversas aplicações, por exemplo, como materiais hospedeiros de íons de terras raras no desenvolvimento de *lasers* [1], como condutores iônicos e na transmissão de dados óticos [2]. Além disso, vidros borofosfatos são boas alternativas para vidros de silicato comuns em aplicações biomédicas, devido à sua biocompatibilidade e sua maior estabilidade química, quando comparado com os vidros fosfatos ou borato puros [3, 4]. Assim, devido às suas características especiais, os vidros borofosfatos são um importante grupo de materiais vítreos com várias aplicações na medicina como, por exemplo, na reparação e reconstrução óssea [5].

Compostos baseados em fósforo e boro permitem ainda a obtenção de vidros em temperaturas de processamento consideravelmente baixas (<1200 °C) em relação, por exemplo, ao vidro de sílica pura (>2000 °C). Por outro lado, vidros baseados unicamente em P_2O_5 ou B_2O_3 não despertam interesse tecnológico, pois apresentam baixa resistência química, ou seja, são atacados pela umidade do ar em poucos minutos. A mistura P e B em vidros fornece uma nova classe de vidros denominados borofosfatos. Estes vidros apresentam considerável sensibilidade à umidade atmosférica, mas resistência superior aos vidros P_2O_5 e B_2O_3 puros.

O aumento na resistência química do sistema borofosfato e germanofosfato pode ser alcançada pela adição de íons de metais trivalentes (M^{3+}) [6, 7]. Outra propriedade importante dos vidros fosfatos e borofosfato é sua elevada capacidade de dissolução de metais de transição na forma de sais e/ou óxidos. Tal característica permite a síntese de novos materiais híbridos baseados em vidros boro/germanofosfatos. Estes vidros, quando dopados com metais de transição,

formam pelo processo *bottom-up*, substratos vítreos ativos para crescimento de nanopartículas (NPs) metálicas autossuportadas.

Os vidros com nanoestruturas metálicas obtidos pelo processo *bottom-up*, apresentam ressonância de plasmons de superfície (SPR), possibilitando aplicações em óptica, fotônica, armazenamento de dados magneto-óptica, microscopia e células solares, bem como para a fabricação de sensores para a detecção de moléculas bioativas [8, 9]. Uma das aplicações dos filmes nanoestruturados muito estudada é na Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS). Esta técnica se baseia na indução de um campo eletromagnético reforçado pelas nanoestruturas metálicas, devido à sua forte interação com a luz visível através da excitação de SPR.

Atualmente, sistemas que possuem nanopartículas metálicas tem sido desenvolvidos utilizando vários métodos físicos e químicos. Em geral, esses métodos são baseados em fenômenos de auto-montagem e auto-organização e levam em consideração aspectos como qualidade, rapidez, reprodutibilidade e o custo da preparação. Nos métodos físicos, conhecidos como *top down*, as partículas maiores são reduzidas em partículas menores até que fiquem na escala nanométrica desejada. Um dos métodos frequentemente utilizado, é o de evaporação de um metal por aquecimento ou por ablação a *laser* de alta intensidade, formando um feixe de átomos que são depositados sobre uma superfície [10, 11]. Nanoestruturas metálicas com formas, tamanhos e distâncias bem definidas são obtidas usando a técnica de litografia por feixe de elétrons (*e-beam lithography*) e litografia por ultravioleta (*UV lithography*) [12, 13, 14]. Estes métodos têm despertado o interesse de diversos pesquisadores pela possibilidade de controlar o tamanho, a forma e distância entre essas nanoestruturas. Embora estes métodos se apresentem eficientes na produção de substratos com boas características para aplicações em SERS, elas requerem pessoal altamente qualificado e instrumentação com elevados investimentos, implicando num elevado custo de produção.

Nos métodos químicos, conhecidos como *bottom up*, a formação das NPs é, geralmente, devida a agentes redutores [15, 16]. Em materiais vítreos, o processo *bottom-up* baseia-se na migração de íons de metais de transição, geralmente, Ag^+ e Cu^{2+} para a superfície do substrato vítreo, onde sofrem redução em atmosfera redutora e posterior nucleação, com crescimento/coalescência das nanopartículas na superfície do substrato vítreo ativo. A morfologia do nanofilme pode ser controlada variando os parâmetros de tratamento térmico, como a temperatura, o tipo de gás redutor e o tempo de tratamento térmico [15].

Neste trabalho foi sintetizado e estudado o vidro borofosfato dopado com íons de prata ou cobre, que atuaram como meio de crescimento de nanopartículas de metais de transição. Pelo processo *bottom-up*, foi possível obter um substrato vítreo ativo para aplicação na espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS). A caracterização do sistema vítreo e do material híbrido foi realizada por meio de difração de raios-X pelo método do pó (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), Raman e de absorção

óptica (OA).

O estudo da morfologia da superfície do substrato vítreo borofosfato com nanopartículas de cobre foi realizado por AFM. Uma morfologia caracterizada por nanoestruturas tridimensionais auto-arranjadas, comumente chamados de *mounds* é observada. Dessa forma, através do perfil de altura da superfície das nanoestruturas das amostras e da função de correlação altura-altura, calculamos a distância média entre as nanoestruturas de cobre que formam os *mounds*. Calculamos também a rugosidade apresentada pela superfície, dada pelo desvio padrão das alturas.

A Tese está organizada em 5 Capítulos e 2 anexos. No Capítulo 2, apresentaremos os fundamentos básicos empregados na caracterização das amostras vítreas. Ainda no Capítulo 2, faremos uma revisão do estudo da rugosidade cinética, onde faz-se uma abordagem sucinta sobre rugosidade, a formação de estruturas auto-arranjadas (como as observadas nos filmes vítreos), a função de correlação altura-altura e a descrição de alguns modelos para crescimentos de filmes finos. No Capítulo 3, discutimos os procedimentos experimentais adotados na síntese dos vidros SERS ativos borofosfatos, assim como os procedimentos de caracterização. No Capítulo 4 descrevemos os resultados experimentais e a abordagem teórica do crescimento das nanopartículas com um modelo de simulação de Monte Carlo para formação dos *mounds* e sua relação com os dados experimentais. No Capítulo 5 apresentamos nossas conclusões e perspectivas. No apêndice A é apresentada a dedução da expressão da barreira cinética implementada ao modelo WV.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, inicialmente, faremos uma descrição de vidros e o conceito de transição vítrea. Discutiremos os princípios teóricos das técnicas experimentais usadas na caracterização dos substratos vítreos sintetizados neste trabalho, como a Espectroscopia Raman, a Espectroscopia de Absorção, a Microscopia de Força Atômica e a Microscopia Eletrônica de Varredura. Faremos uma descrição dos princípios teóricos que envolvem a Espectroscopia SERS. Na última seção faremos uma revisão do estudo teórico da rugosidade cinética, onde faz-se uma abordagem sobre rugosidade, a formação de estruturas auto-arranjadas (como as observadas nos filmes vítreos desse trabalho), a função de correlação altura-altura e a descrição de alguns modelos para crescimentos de filmes finos.

2.1 Vidros

O vidro é um material importante para a humanidade e é considerado um dos materiais mais antigos, conhecidos desde a antiguidade. Ele possui diversas aplicações, desde objetos de decoração à aplicações em tecnologia de ponta. Nos últimos tempos o vidro tem despertado grande interesse nos pesquisadores e os esforços têm-se concentrado no estudo de novos materiais, a partir de vidros modificados, procurando-se otimizar as propriedades já estabelecidas.

As primeiras definições de vidro se baseiam no conceito de viscosidade de sólidos. Dizemos que um líquido que está sendo resfriado se torna um vidro quando a viscosidade ultrapassa 10^{13} poise (1 poise igual a 10^{-1} N.m⁻².s) e o vidro possui a estrutura aleatória do líquido a partir do qual foi obtido por resfriamento [17]. Com novos estudos sobre vidros, novas definições surgiram [18, 19, 20], definindo vidro como um sólido amorfo ou não-cristalino, que não

possui ordem translacional a longo alcance, característica de um cristal. Nestas definições de vidro identificamos o uso frequente das expressões sólido não-cristalino, sólido amorfo. Tais expressões são usualmente utilizadas como sinônimas.

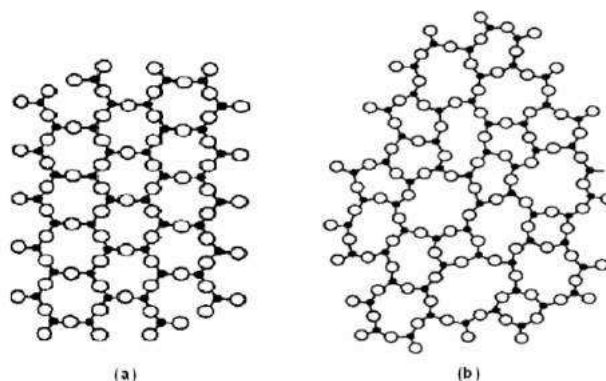


Figura 2.1: Representação esquemática de um (a) composto cristalino hipotético e (b) a forma vítrea do mesmo composto [18].

No entanto, para Gupta [21], essas expressões não podem ser tomadas como sinônimas. Ele divide um sólido não-cristalino, do ponto de vista da termodinâmica, em duas ordens distintas: vidros e sólidos amorfos. De acordo com esta divisão, temos que um vidro é um sólido não-cristalino quando este apresenta o fenômeno de transição vítrea, e logo, sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibem a transição vítrea.

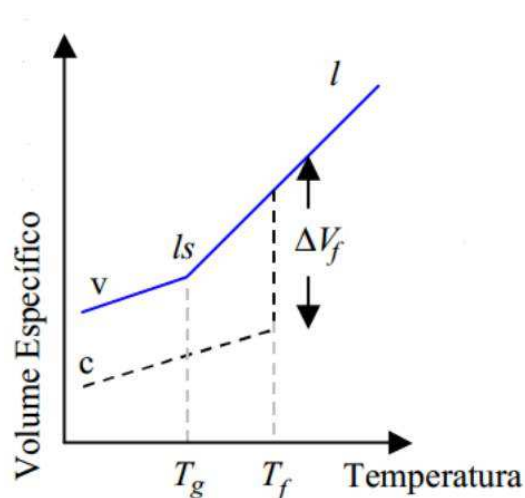


Figura 2.2: Esquema da temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico V com a temperatura T (l : líquido; ls : super líquido; v : vidro; c : cristal)[22].

Quando um material no estado líquido (material fundido) é lentamente e gradualmente resfriado, ocorre uma redução progressiva no seu volume específico, até que se atinja um estado de equilíbrio, em que sólido e líquido passam a coexistir ao mesmo tempo, à temperatura de fusão T_f , que se mantém constante, enquanto a transformação líquido-sólido ocorre. Neste estágio, dependendo da taxa de resfriamento, pode-se obter o material em sua forma cristalina, onde há uma forte redução no volume específico ΔV_f , conforme esquematizado na Fig. 2.2. Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico, com formação do cristal.

Por outro lado, se o líquido é resfriado a uma taxa muito elevada não haverá tempo para ocorrer à cristalização, obtendo-se um líquido super resfriado. Durante a redução da temperatura deste líquido super resfriado, o volume continua diminuindo, com um aumento contínuo em sua viscosidade até que atinge um valor de $\approx 10^{13}$ Pa.s, em T_g , onde o líquido super resfriado se solidifica rapidamente, formando o vidro, e a taxa de redução do volume específico com a temperatura se iguala a da fase cristalina. A temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva de volume específico versus temperatura, culminando com o valor da viscosidade comentado anteriormente, é dita temperatura de transição vítrea (T_g). A partir desta temperatura, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino.

2.2 Espectroscopia Raman

As primeiras evidências experimentais científicas do espalhamento de luz são atribuídas aos estudos de Tyndall. Ele estudou este fenômeno e constatou que a luz era dispersada após atravessar um meio coloidal, ao verificar que um feixe de luz proveniente de uma janela deixava um rasto retilíneo após atravessar uma sala cheia de fumo ou poeira. Em 1869, observou a luz espalhada por partículas de aerossol e constatou em suas medidas, que a luz branca incidente é espalhada com cor azulada se as partículas de aerossol fossem pequenas, da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação visível (entre 10^{-7} e 10^{-6} m), levando-o a compreender o motivo da coloração azul do céu. Trabalhando com partículas espalhadoras ainda menores, em 1899, Lord Rayleigh deduziu a teoria, conhecida como lei de Rayleigh, na qual mostrou teoricamente que a intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda. Mie, por volta de 1908, buscando entender as cores mostradas por partículas metálicas em solução, derivou uma teoria para partículas de tamanhos maiores ou aproximadamente iguais, ao comprimento de onda da radiação visível [23, 24, 25].

Novas pesquisas sobre o espalhamento da luz surgiram com Adolf Smekal em 1923. Ele previu teoricamente a existência de bandas laterais no espectro da luz monocromática espalhada por um sistema de dois níveis de energia quantizado [26]. Este efeito foi confirmado experimentalmente em 1928 por C. V. Raman e seu aluno Krishnan ao observar que uma pequena parte de uma luz monocromática mudava de cor ao atravessar um líquido purificado. Esta descoberta deu a Raman o Nobel em física em 1931 e seu nome foi sugerido para nomear o efeito que, então, ficou conhecido como efeito Raman [27].

Os primeiros trabalhos experimentais usando a espectroscopia Raman se limitavam à obtenção e comparação de espectros e, em alguns casos, à atribuição das frequências aos modos vibracionais. O aparato experimental utilizado era rudimentar, utilizando o Sol como fonte de radiação e chapas fotográficas como detectores. O desenvolvimento da espectroscopia Raman pouco avançou nas primeiras décadas após a constatação do efeito. Até 1950, a técnica convencional para obtenção dos espectros Raman consistia na utilização da radiação em 435,8 nm, de arcos de mercúrio, para excitação dos espectros, e de espectrógrafos com prismas como elemento dispersor, com detecção fotográfica [26].

O grande avanço na espectroscopia Raman se deu com a descoberta do *Laser* de Hélio-Neônio em 1961, que passou a ser associado aos espectrômetros Raman como fonte de excitação, e mais tarde ao aprimoramento na detecção dos espectros com o uso de detectores multi-canais (CCD - Charge Coupled Deviser) e ao acoplamento de microscópio ao espectrômetro. Tais avanços possibilitaram o surgimento de novas técnicas como o efeito Raman ressonante, o efeito Raman intensificado por Superfície (SERS), efeito Raman inverso, espalhamento Raman anti-Stokes Coerente (CARS), entre outros [28].

O espalhamento Raman, do ponto de vista clássico, pode ser explicado como uma oscilação do vetor momento de dipolo elétrico induzido na molécula pelo campo elétrico oscilante da radiação incidente, com sobreposição de frequências como:

$$\vec{p} = \bar{\alpha}\vec{E}, \quad (2.1)$$

onde

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (2.2)$$

é o vetor campo elétrico oscilante da radiação incidente de frequência ν_i e amplitude \vec{E}_0 . O tensor $\bar{\alpha}$ é conhecido como polarizabilidade e descreve a facilidade de se deslocar a polarização eletrônica e produzir um momento de dipolo induzido pela ação do campo elétrico externo.

O tensor polarizabilidade é função das distâncias interatômicas de coordenadas normais q_k que variam com as vibrações do sistema, como osciladores harmônicos do tipo $q_k = q_{k0} \cos(2\pi\nu_v t)$, associado aos modos normais de vibração de frequências ν_v e amplitude vibracional q_{k0} . Esta dependência pode ser expressa em um desenvolvimento em série de Taylor, em termos das

coordenadas normais q_k como:

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2!} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_{0,0} q_k q_l + \dots \quad (2.3)$$

onde $\bar{\alpha}_0$ é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e a derivada parcial é a taxa com qual $\bar{\alpha}$ muda com relação a q_k , também na posição de equilíbrio.

Para pequenas vibrações podemos considerar a equação da polarizabilidade até primeira ordem e, então, substituímos a equação 2.3 e 2.2 na equação 2.1. Logo, teremos:

$$\vec{p} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_i t) + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_k} \right)_0 q_{k0} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_i t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.4)$$

e levando em conta que

$$2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b) \quad (2.5)$$

temos:

$$\vec{p} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_i t) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_k} \right)_0 q_{k0} \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_i - \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_i + \nu_v)t] \}, \quad (2.6)$$

Assim, quando uma radiação monocromática incide numa amostra dois tipos de espalhamento são observados: espalhamento elástico e inelástico. O primeiro representa a luz espalhada com a mesma frequência da luz incidente, sendo descrito pelo primeiro termo da equação 2.6, conhecido como espalhamento Rayleigh e que corresponde a maior parte da luz espalhada. Já o espalhamento inelástico corresponde à parte da luz espalhada com frequências menores ou maiores que a radiação incidente, comumente conhecida como espalhamento Raman, as quais podem ser de dois tipos: Stokes e anti-Stokes. O espalhamento Stokes está associado ao segundo termo da equação 2.6, onde aparecem as radiações espalhadas com frequências $\nu_i - \nu_v$ e anti-Stokes às radiações de frequência $\nu_i + \nu_v$. Para que estas frequências sejam possíveis, implicando na atividade Raman da molécula, é necessário que tenhamos, de acordo com a equação 2.6, a variação da polarizabilidade com o deslocamento da coordenada normal em torno da posição de equilíbrio, ou seja, é necessário que $\left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$ [29].

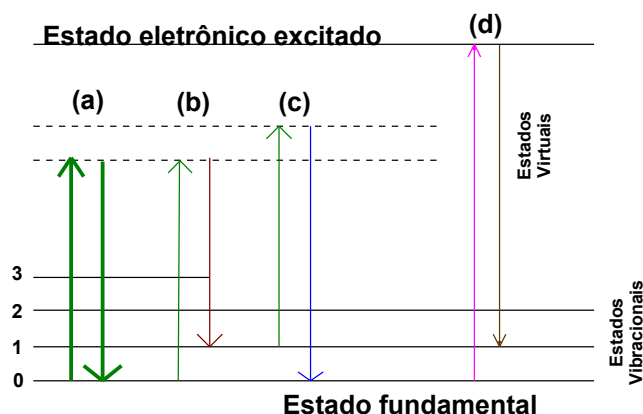


Figura 2.3: Processos de espalhamento da luz num material. Em (a) é representado o espalhamento Rayleigh, em (b) o espalhamento Raman Stokes e em (c) o anti-Stokes. O processo (d) é um exemplo de processo Raman ressonante.

Como visto na seção anterior, o espalhamento Raman consiste no espalhamento inelástico da radiação, como resultado da perda ou ganho de energia proveniente da interação do fóton incidente com a amostra. Os mecanismos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da Fig. 2.3. No espalhamento Rayleigh (Fig. 2.3 (a)) a amostra é excitada pelo fóton incidente, passando do estado fundamental de energia para um estado intermediário instável (um nível vibracional virtual) e, ao retornar, decai para o mesmo nível inicial, emitindo um fóton sem modificação de frequência. Se ao retornar, a amostra decai para um estado vibracional excitado de energia $h\nu_v$ (Fig. 2.3 (b)), o fóton espalhado terá energia $h\nu_i - h\nu_v$, menor que a energia do fóton incidente. Por outro lado, se o fóton encontra a molécula já num estado excitado e ao decair for para o estado fundamental (Fig. 2.3 (c)), então teremos um fóton espalhado com energia $h\nu_i + h\nu_v$, maior que a energia do fóton incidente. Estes processos correspondem aos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes, respectivamente [29]. Quando a energia da radiação incidente ou espalhada coincide com um gap eletrônico do material em estudo, o espalhamento Raman é intensificado, podendo ser amplificado até 10^5 vezes em relação ao espalhamento Raman convencional. Este fenômeno é denominado espalhamento Raman Ressonante e está representado na Fig. 2.3 (d) [28].

Em mecânica quântica dizemos que um *quantum* de radiação incidente é aniquilado e um quantum de radiação espalhado é originado através da criação (processo Stokes) ou aniquilação (processo anti-Stokes) de algum tipo de excitação como, por exemplo, magnons, plasmons e fônons, sendo os fônons o tipo de excitação mais comumente observado no espectro Raman de materiais.

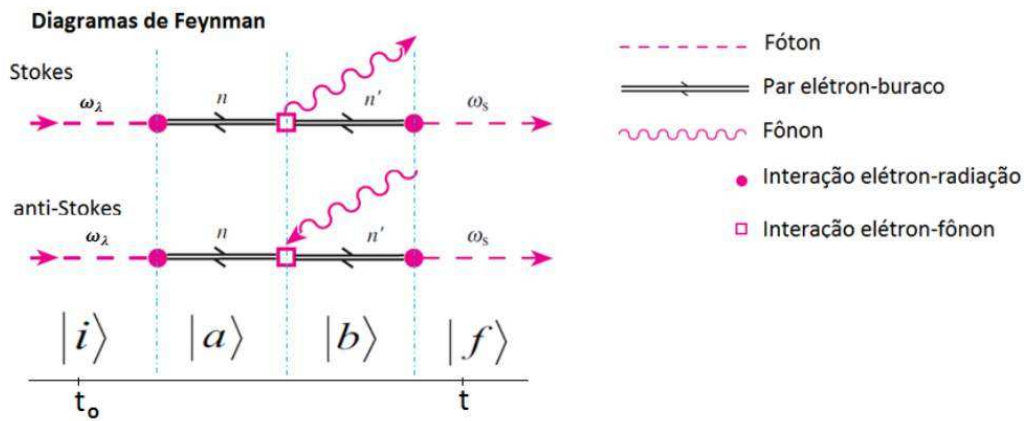


Figura 2.4: Diagramas de Feynman para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes. A interação do elétron com a radiação cria um par elétron-buraco que é espalhado inelasticamente por fônons e, logo após, se recombina emitindo radiação espalhada. Figura adaptada da ref [30].

A Fig. 2.4 mostra o diagrama de Feynman para os processos envolvidos no espalhamento Raman de primeira ordem do sistema composto por fótons, elétrons e fônons. O sistema num estado quântico inicial é denotado por $|i\rangle = |n_i, n_e = 0, m, \theta_0\rangle$, onde n_i denota o número de fótons incidentes, n_e o número de fótons espalhados, m o número de fônons e θ_0 o estado eletrônico fundamental. Os fótons incidentes de frequência ν_i interagem com a amostra, criando um par elétron-buraco, levando o elétron do material a algum nível excitado θ_c , determinando o estado quântico intermediário denotado por $|a\rangle = |n_i - 1, 0, m, \theta_c\rangle$. O elétron neste estado intermediário, ao ser espalhado inelasticamente, cede parte de sua energia para criar um fônon ou recebe energia de um fônon aniquilado, levando o sistema a outro estado intermediário $|b\rangle = |n_i - 1, 0, m \pm 1, \theta_c\rangle$, onde o sinal (+) corresponde ao processo Stokes (criação de fônons) e (-) o processo anti-Stokes (destruição de fônons). Desse estado quântico o elétron decai, recombina com o buraco e volta ao seu estado fundamental θ_0 , emitindo um fóton.

Se a energia do fóton espalhado for igual à incidente, ocorreu o espalhamento elástico ou Rayleigh. Se por outro lado, a energia do fóton espalhado for menor que a do incidente (espalhamento Stokes), significa que antes de decair, o elétron excitado interagiu com o material criando um fônon, excitando assim o material a um estado vibracional superior, descrito por $|f\rangle = |n_i - 1, 1, m + 1, \theta_c\rangle$. Além disso, o sistema já estando num estado vibracional excitado, pode passar por um estado vibracional mais baixo (espalhamento anti-Stokes) descrito por $|f\rangle = |n_i - 1, 1, m - 1, \theta_c\rangle$, em que houve aniquilação de um fônon. Em qualquer caso, a diferença entre as energias incidente e espalhada correspondem a níveis distintos de energia vibracional para a substância que se estuda, possibilitando um entendimento sobre sua estrutura molecular ou cristalina.

2.3 Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície-SERS

A espectroscopia Raman muito avançou nos últimos anos e novas técnicas surgiram quando novas tecnologias foram acopladas aos espectrômetros. O uso do *laser* como fonte de excitação, o aprimoramento das técnicas de detecção com o uso de detectores multicanais (CCD, "*Charge Coupled Device*"), o acoplamento de microscópicos, entre outras conquistas, abriram novas possibilidades de estudo e atualmente muitas pesquisas tem sido feitas. A espectroscopia Raman apresenta a possibilidade de obter informações em nível molecular e atômico, sem nenhuma preparação das amostras, sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas. Os espectros podem ser obtidos em frações de segundo e sem nenhuma interferência destrutiva na amostra.

Uma limitação da espectroscopia Raman está relacionada à baixa eficiência do espalhamento Raman, apresentando um sinal Raman que, em geral, pode ser muito fraco e a presença da fluorescência em algumas amostras, ofuscando o espectro e impossibilitando sua análise. A baixa seção de choque, da ordem de 10^{-30} a 10^{-28} $\text{cm}^{-2} \cdot \text{srd}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ reflete o fato do espalhamento Raman ser muito pequeno, sendo extremamente difícil observar o espectro Raman de determinadas amostras, principalmente, de monocamadas de moléculas adsorvidas em interfaces lisas, onde o número de moléculas adsorvidas é da ordem de 10^{13} - 10^{14} moléculas. cm^{-2} .

Os primeiros trabalhos que buscaram superar esta limitação foram realizados por Fleischmann e colaboradores [31]. Sabendo que a intensidade Raman depende (entre outros fatores) do número de espalhadores, Fleischmann e colaboradores obtiveram espectros de Hg_2Cl_2 e Hg_2Br_2 adsorvidas em eletrodos de mercúrio. Estas moléculas, mesmo tendo alta seção de choque, apresentaram intensidades Raman baixas. Em um trabalho posterior [32], usando uma solução aquosa de piridina (5×10^{-2} mol \cdot dm³), Fleischmann buscou aumentar o número de moléculas de piridina adsorvidas em um eletrodo de prata, aumentando a área superficial deste eletrodo eletroquimicamente pela formação de rugosidade na superfície do eletrodo, aplicando vários ciclos de oxidação-redução. Ele obteve o espectro da piridina com apreciável aumento da relação sinal/ruído, com uma intensificação no sinal com fator da ordem de 10^6 , o que foi inicialmente atribuído ao aumento da área superficial do eletrodo pelo tratamento eletroquímico.

Novas pesquisas desenvolvidas por diferentes grupos [33, 34], e de forma independente, mostraram que o fator de intensificação apresentado por Fleischmann, não podia ser explicado apenas pelo aumento da área superficial dos eletrodos. A contribuição por aumento de área, avaliada eletroquimicamente, seria apenas de uma a duas ordens de grandeza. Desta forma, outros mecanismos de intensificação foram propostos afim de elucidar o efeito que ficou conhecido como SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*).

Atualmente, sabe-se que o efeito SERS ocorre, principalmente, para moléculas adsorvidas em metais como Au, Ag e Cu, os quais estão como nanopartículas metálicas em meio coloidal ou depositadas em uma superfície, ou ainda, em eletrodos poli ou monocristalinos, cuja superfície tenha passado por uma séria de ciclos de oxidação-redução em um sistema eletroquímico. Existem dois mecanismos principais que procuram explicar o aparecimento do efeito SERS, a saber, o eletromagnético e o molecular. O mecanismo eletromagnético baseia-se no fato de que a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal é devido à ressonância com o plasma de superfície das nanoestruturas metálicas. Esse mecanismo explica a ocorrência de intensificações a longas distâncias e o espectro obtido deve ser similar àquele obtido com moléculas em solução. Já o mecanismo químico leva em consideração as modificações na polarizabilidade molecular devido a interações entre o adsorbato e a superfície com a formação de complexos de transferência de carga.

Os dois mecanismos constituem-se fenômenos independentes e de efeito multiplicativo, ambos contribuindo para a intensificação total. Embora não haja consenso sobre a contribuição relativa de cada um [33, 34, 35], a intensificação gerada pelos dois mecanismos combinados pode chegar a várias ordens de grandeza [35] e é descrita pela equação abaixo:

$$I_{SERS}(v_s) = N\sigma_{ads}^R |A(v_L)|^2 |A(v_S)|^2 I(v_L) \quad (2.7)$$

N determina o número de moléculas envolvidos no processo e σ_{ads}^R representa o aumento da seção de choque Raman das moléculas em contato com a superfície nanoestruturada. Estes termos estão associados aos mecanismos químicos. $A(v_L)$ e $A(v_S)$ representam os fatores de intensificação devido à radiação de excitação de intensidade $I(v_L)$ e a radiação espalhada, respectivamente, e estão associados aos mecanismos eletromagnéticos.

Embora o efeito SERS tenha sido identificado pela primeira vez usando eletrodos, outros tipos de superfícies podem ser empregadas como, por exemplo, colóides e filmes metálicos obtidos por técnicas de deposição a vácuo, vidros dopados com prata [15], etc. Além disso, em outros metais como ouro, cobre, platina e paládio, o efeito SERS tem registrado grandes intensidades. Outra característica muito importante dessa técnica é que o seu efeito não é característico apenas em interfaces metal-eletrólito, podendo existir também em interfaces metal-gás, metal-vácuo e sólido-sólido [36].

2.3.1 Mecanismo Eletromagnético para o efeito SERS

O mecanismo eletromagnético para o efeito SERS é baseado na intensificação do campo elétrico próximo às superfícies metálicas nanoestruturadas devido a ressonância com plasma de

superfície. As teorias relacionadas a este modelo explicam a seletividade do efeito SERS em relação ao metal utilizado como substrato e a razão pela qual há uma dependência da atividade SERS com a rugosidade metálica.

Os fatores de intensificação $A(\nu_L)$ e $A(\nu_S)$ para uma molécula situada a uma distância (l) de uma esfera de raio (R), sujeita a um campo elétrico atuante E_M é dada pela equação [35]:

$$A(\nu_{L \text{ ou } S}) = \frac{E_M(\nu_{L \text{ ou } S})}{E_0(\nu_{L \text{ ou } S})} \approx \frac{\varepsilon(\nu_{L \text{ ou } S}) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu_{L \text{ ou } S}) + 2\varepsilon_m} \left(\frac{R}{R+l} \right)^3 \quad (2.8)$$

onde R é muito menor que o comprimento de onda da radiação de excitação, $\varepsilon(\nu_{L \text{ ou } S})$ é a função dielétrica do metal associada à radiação de excitação ou espalhada, respectivamente, ε_m é a constante diétrica do meio e E_0 o campo elétrico associado à radiação incidente. Assim, a intensificação SERS, via efeito eletromagnético, depende tanto da radiação incidente quanto da radiação espalhada, como:

$$|A(\nu_L)|^2 |A(\nu_S)|^2 \approx \left| \frac{\varepsilon(\nu_L) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu_L) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\nu_S) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\nu_S) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \left(\frac{R}{R+l} \right)^{12} \quad (2.9)$$

Na equação 2.9 verifica-se que ocorrerá intensificação quando tanto o campo elétrico da radiação incidente, quanto o campo elétrico da radiação espalhada estiverem em ressonância com o plasma de superfície. Para os metais como Ag, Au, Cu a intensificação é atingida quando a rugosidade superficial é tal que $\varepsilon(\nu_L) \approx -2\varepsilon_m$. Logo, a intensificação vai variar conforme a forma, o tamanho, e as características dielétricas das superfícies nanoestruturadas. Também fica claro que a intensificação não depende do contato direto da molécula com o metal, embora seja extremamente dependente da distância entre eles.

Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR)

Uma oscilação de plasma em um metal é uma excitação coletiva do gás de elétrons de condução. O *quantum* associado a essa oscilação recebe o nome de plasmon. Podemos excitar um plasmon incidindo luz com um determinado ângulo em uma interface metal-dielétrico, com a luz propagando-se através do meio com alto índice de refração (dielétrico) como, por exemplo, um prisma de vidro ou quartzo, para o meio com baixo índice de refração (geralmente filmes finos de Au, Ag ou Cu). Quando a luz atinge o filme metálico, sobre condições ideais de acoplamento, ela interage com os elétrons livres do condutor e o resultado é a oscilação coletiva desses elétrons em ressonância com a onda eletromagnética. A ressonância entre a oscilação de cargas

superficiais e o campo eletromagnético da luz incidente constituem os chamados *ressonância de plasmon superficiais* (SPR).

Por outro lado, se esta ressonância está limitada num pequeno volume, tal como numa nanopartícula metálica, temos a *ressonância de plasmon de superfície localizada* (LSPR). Neste caso, temos um campo elétrico fortemente centrado na superfície das nanoestruturas destes metais, oscilando no tempo, com a frequência da luz incidente. Ao contrário da SPR que necessita de técnicas especiais de casamento de índice de refração [37], o efeito LSPR das nanopartículas metálicas podem ser estimulado diretamente.

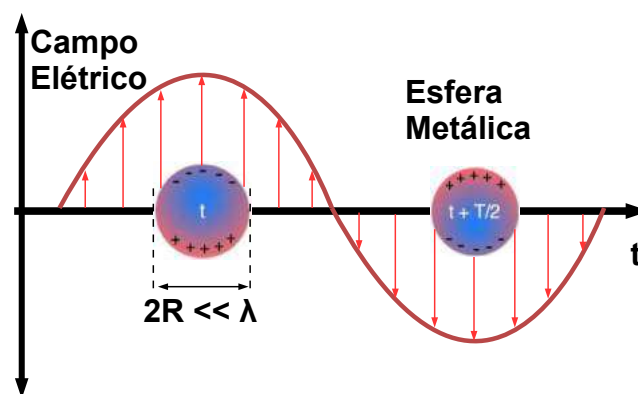


Figura 2.5: Esquema de uma oscilação de plasmon de superfície para uma nanopartícula metálica esférica no limite $2R \ll \lambda$ (fora de escala nesta Figura). T é o período de uma oscilação completa do campo elétrico.

Como mostrado na Fig. 2.5, quando os elétrons do metal são excitados pela luz incidente, eles oscilam (excitados pelo campo externo) uniformemente por todo o volume da partícula metálica (oscilação dipolar). O deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao centro da nanopartícula metálica cria uma densidade de carga na superfície desta que, por sua vez, cria uma força restauradora. Isto faz com que a ressonância ocorra para uma frequência específica, que depende da composição, do tamanho e da forma das nanopartículas metálicas [38, 39].

As propriedades ópticas de nanopartículas metálicas, especialmente aquelas dos metais nobres como Au, Ag e Cu, apresentam diferenças notáveis comparadas com as respostas ópticas dos mesmos materiais *bulk*, devido LSPR. Geralmente, as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas são expressas em termos da seção de choque de extinção σ_{ext} , que para o raio da nanoesfera metálica muito menor que o comprimento de onda da luz incidente ($2R \ll \lambda$), é dada por [40]:

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi V}{\lambda} (\varepsilon_m)^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (2.10)$$

onde V é o volume da partícula (considerada esférica); ε_m é a constante dielétrica do meio (assumida independente da frequência); ε_1 e ε_2 correspondem aos componentes real e imaginária, respectivamente, da função dielétrica do metal, tal que $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ e λ o comprimento de onda da luz excitante.

A secção de choque de extinção expressa na equação 2.10 de um plasmon de superfície é dependente do material (ε), do volume (V) da partícula e da constante dielétrica do meio (ε_m) e leva em conta a soma das contribuições das oscilações de todos os multipolos eletromagnéticos excitados pela radiação. Os plasmons multipolares de grau maior que o dipolo são não-radiativos e por isso, não contribuem para a intensificação SERS [41].

Se a parte imaginária da constante dielétrica da partícula metálica ε_2 for pequena ou fracamente dependente da frequência, a equação 2.10 apresentará um máximo quando $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$, onde ω é a frequência de ressonância em que ocorre esta maximização da extinção. A dependência de ε_1 com a frequência e, por outro lado, a fraca dependência de ε_2 , são as condições favoráveis à LSPR encontradas nos metais com comportamento similar ao modelo de gás de elétrons livre, como Ag, Au e Cu.

Nestes metais, as nanoestruturas comumente utilizadas para observação do efeito SERS estão no intervalo entre 5-100 nm e estes tamanhos permitem a ressonância com o plasmon de superfície na região do visível e, sendo assim, o uso de radiações excitantes facilmente acessíveis para obter espectros Raman. Além disso, o confinamento do plasma superficial em uma pequena região modifica a frequência de ressonância, tornando possível, pelo controle do tamanho das partículas sintetizadas, sintonizar a frequência de ressonância para uma intensificação máxima de acordo com a frequência da radiação incidente [15]. No limite inferior de tamanhos, para nanoestruturas metálicas com tamanhos da ordem 5 nm, a intensidade da extinção pelo plasmon de superfície diminui fortemente. O tamanho destas partículas é menor que o livre caminho médio dos elétrons nos metais em geral, diminuindo rapidamente a condutividade efetiva da partícula e a distância de separação de cargas pela ressonância com a radiação excitante.

Efeito da interação de um conjunto de partículas

O estudo da contribuição do efeito eletromagnético, baseado apenas na ressonância de plasmon de partículas esféricas, tratadas como objetos metálicos nanométricos e isolados, tem se mostrado bastante diferente do que é observado experimentalmente em sistemas SERS ativos, elucidando que SERS é um efeito coletivo que aparece nas superfícies compostas de estruturas que interagem. Em geral, nos arranjos de partículas mais utilizados, principalmente para

eletrodos ativados por ciclos de oxidação-redução e depósitos de nanopartículas em substratos sólidos, como os substratos SERS ativos vítreos desenvolvidos neste trabalho, o que se observa são partículas com separações muito pequenas e mesmo interagindo diretamente.

Acredita-se que a proximidade entre duas partículas metálicas possibilite obter no interstício entre elas, regiões de grande intensificação do campo elétrico, gerando intensos sinais SERS de moléculas localizadas nestas regiões. Estas regiões, conhecidas como "*hot spots*", possibilitariam obter o espectro Raman de uma única molécula [42].

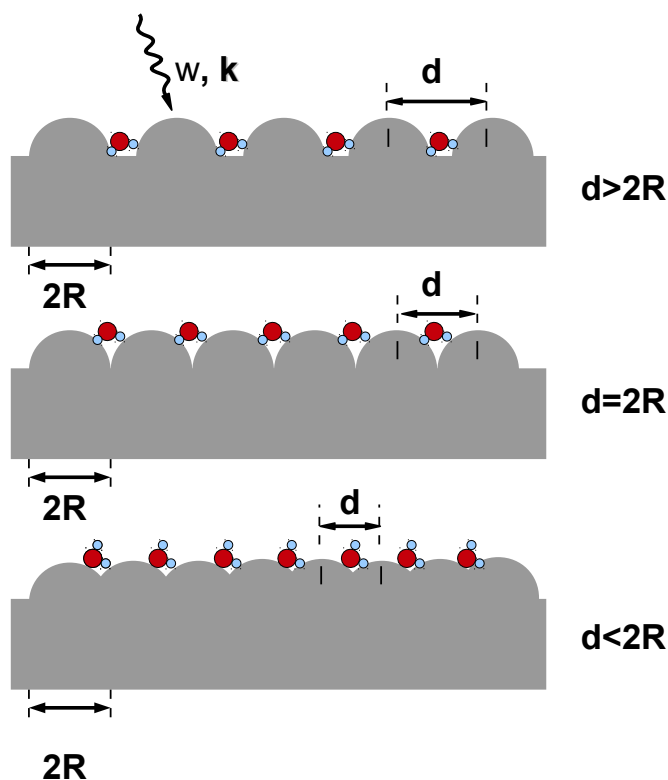


Figura 2.6: Modelo de rugosidade da superfície: uma cadeia de semicilindrios metálicos de raio R . Modelo adotado na referência [43].

Os "*hot spots*" estão, em muitos casos, relacionados à interação com duas partículas (dímeros) em sistemas coloidais, mas há modelos teóricos [43, 44] que acreditam que podem ser também produzidos por excitações coletivas, com relação indireta com a topologia e a distância das nanoestruturas metálicas. Nestes modelos os efeitos de interação foram incluídos, tomando um par ou uma cadeia de pequenas esferas ou cilindros metálicas como modelo de uma superfície rugosa (Fig.2.6).

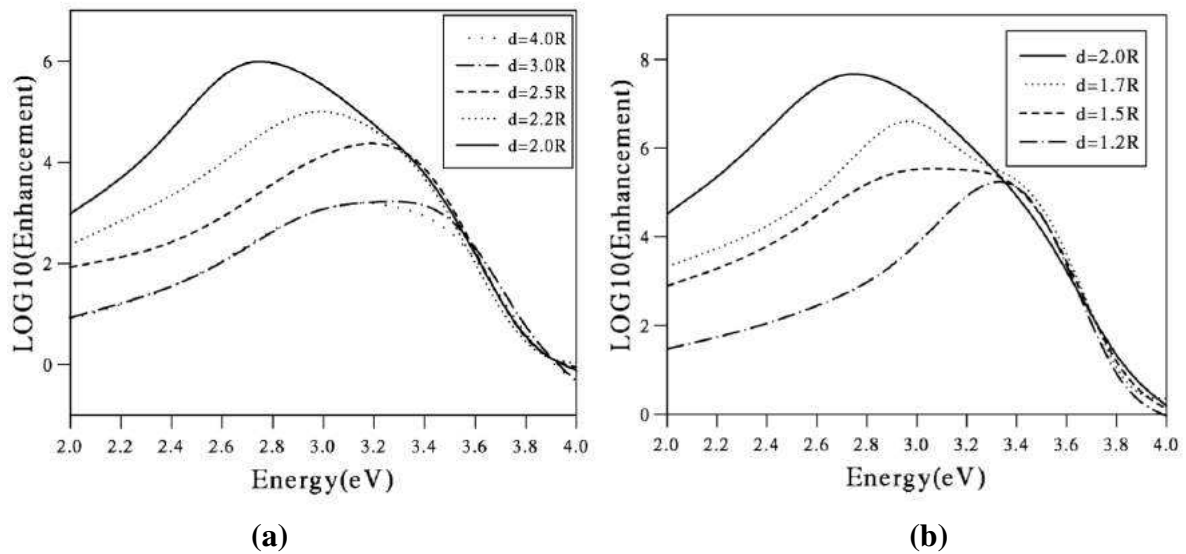


Figura 2.7: **(a)** A amplificação média ω sobre a superfície do semicilindros metálicos mostrados na FIG. 2.6, para diferentes valores da razão $d/2R$, com $2R = l = 30$ nm e d o espaço entre semicilindros, variando de $4R$ para $2R$ e em **(b)** amplificação local nas fendas entre os semicilindros com o espaço d entre os semicilindros, variando de $2R$ para $1, 2R$. Neste regime os semicilindros se interceptam e a rugosidade da superfície diminui. Figura retirada da referência [43].

Assumindo que moléculas ativas em Raman são adsorvidas na superfície de semicilindros de prata (Fig. 2.6), García-Vidal e colaboradores [43], calcularam a amplificação média no sinal eletromagnético sobre a superfície de cilindros. Isto foi feito para diferentes valores da razão $d/2R$ como função da energia do fóton incidente.

Na Fig. 2.7 **(a)**, podemos ver que a amplificação média cresce partindo de 10^3 para cilindros "isolados", até 10^6 para o caso $d = 2R$, onde os cilindros estão juntos. Nota-se também que as interações tornam-se importantes quando os cilindros metálicos estão afastados de aproximadamente 3 vezes o raio individual do cilindro, aumentado rapidamente para valores d menores que $3R$. É notável a mudança para baixas frequências da máxima amplificação SERS. A interação mútua das partículas produz absorção de luz para energias muito mais baixas do que a energia de ressonância de plasma superficial da prata que é, aproximadamente, 3.3 eV. Este acoplamento eletromagnético é responsável pela melhoria na amplificação SERS.

A Fig. 2.7 **(b)** mostra a amplificação local nas fendas (Fig. 2.6) formadas nas junções dos cilindros (ao invés da amplificação média mostrado na Fig. 2.7 **(a)**) para diferentes valores da razão $d/2R$ com $d \leq 2R$. Com a diminuição da rugosidade, variando de $d = 2R$ para $d = 1, 2R$, o máximo é deslocado para azul e a amplificação reduz fortemente. Isto sugere que em uma superfície rugosa não uniforme em que diferentes tipos de fendas coexistem, a amplificação medida total será regida pelo sinal Raman vindo de moléculas situadas em locais que apresentam o máximo de rugosidade.

Assim, fica claro que a organização da distribuição de estruturas tridimensionais metálicas, o tamanho, a forma e as distâncias entre elas são parâmetros importantes na qualidade da intensificação do sinal. Sendo assim, podem-se utilizar sistemas auto-organizados para a obtenção de estruturas metálicas para estudo de SERS e de "hot spots". Neste trabalho foram obtidas nanoestruturas auto-organizadas de Ag e Cu a partir do processo *bottom-up*. A distância, o tamanho e forma das nanoestruturas podem ser controladas durante o processo de síntese destas nanoestruturas como será descrito na seção 3.1.1.

2.3.2 Mecanismo Químico para o efeito SERS

O mecanismo eletromagnético é responsável por grande parte da intensificação do sinal Raman observado. A intensificação prevista pela ressonância de plasma de superfície é da ordem de $10^4 - 10^5$ vezes, em média, para uma superfície de Ag, Au ou Cu. Essa intensificação corresponde a 1 – 2 ordens de grandeza menor do que se tem observado experimentalmente para estes substratos SERS em média. Isto indica a existência de outros fatores envolvidos no fenômeno. Além do mais, somente o mecanismo eletromagnético não poderia explicar a especificidade molecular do efeito SERS, pois os efeitos eletromagnéticos não preveem qualquer dependência com a estrutura molecular, respondendo apenas às propriedades dos substratos metálicos. Um exemplo para essa dependência é a verificação de que o espectro SERS de CO em eletrodo de Ag é cerca de 200 vezes mais intenso do que o espectro de N₂, enquanto a seção de choque Raman das duas moléculas livres é praticamente igual [45]. Esta dependência com relação à estrutura eletrônica da molécula adsorvida, bem como de sua interação química com os átomos da superfície para o efeitos SERS são descritos pelo chamado mecanismo químico.

O mecanismo químico se deve à formação do complexo de transferência de carga, devido a interações metal adsorbato, causando modificações na polarizabilidade das moléculas adsorvidas. Esse mecanismo exige o contato com a superfície e, por isso, é atribuído às intensificações de curto alcance, correspondendo a pelo menos duas ordens de grandeza e é altamente dependente da natureza química das moléculas adsorvidas, da geometria da molécula, da variação da geometria de adsorção durante a aquisição dos espectros [46] e do potencial aplicado, levando a uma enorme quantidade de informações experimentais.

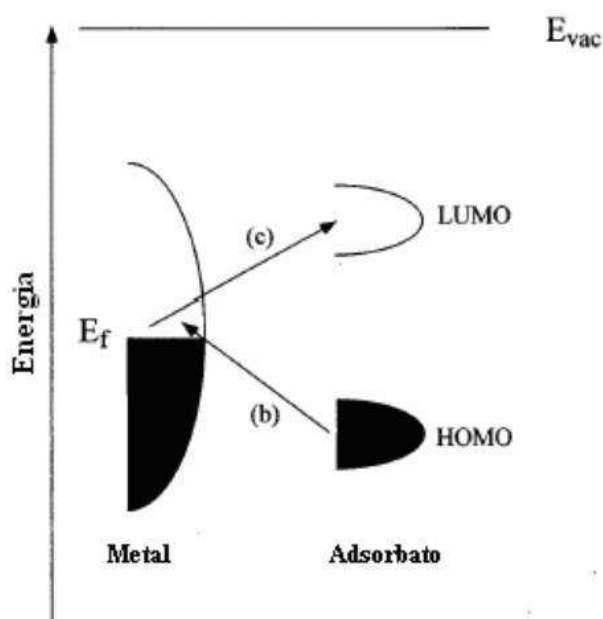


Figura 2.8: Diagrama típico de níveis de energia para uma molécula adsorvida em uma superfície metálica. Os orbitais ocupados e vazios da molécula são alargados por ressonância devido à interação com os estados eletrônicos do metal; A ocupação dos orbitais é definida pela energia do nível de Fermi. Excitações de transferência de carga possíveis são mostradas na Figura pelas setas (b) e (c). Figura adaptada da referência [47].

O tratamento teórico relacionado ao mecanismo químico de intensificação é semelhante ao realizado para o efeito Raman ressonante. Quando uma molécula é adsorvida sobre a superfície metálica SERS-ativa, os níveis eletrônicos da mesma interagem com os elétrons do metal, causando uma perturbação nos estados eletrônicos do adsorbato, alargando a distribuição energética dos níveis eletrônicos do mesmo. Dependendo da proximidade entre os níveis de energia dos orbitais de fronteira da molécula e do nível de Fermi do metal, transições de transferência de carga do tipo molécula-superfície metálica podem ocorrer, conforme diagrama da Fig. 2.8. Se, além disso, a energia da radiação excitante se aproxima da energia de uma transição eletrônica do complexo de transferência de carga, ocorre um aumento na intensidade do espalhamento Raman. Esse fenômeno ocorre, geralmente, com transições intensas do tipo transferência de carga em complexos, levando a uma intensificação de várias ordens de grandeza quando a frequência do *laser* de excitação entra em ressonância com a transição. Assim, o mecanismo molecular para o efeito SERS propõe que a intensificação se deve a um caso particular de efeito Raman Ressonante devido a transições do tipo metal-adsorbato.

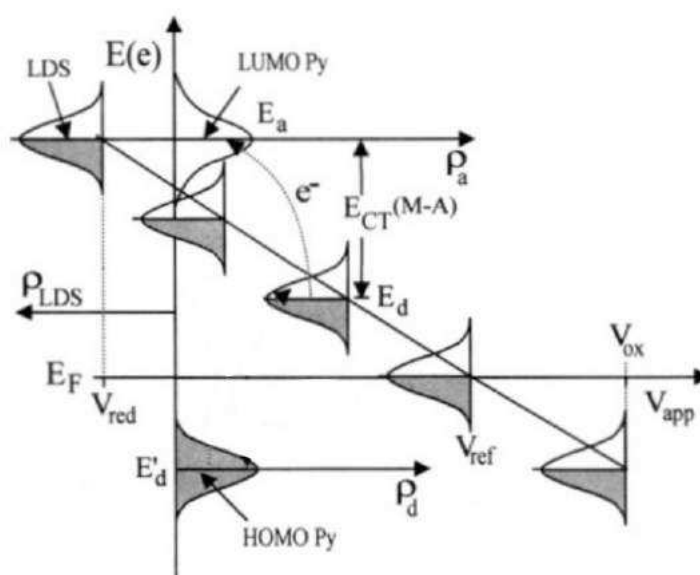


Figura 2.9: Diagrama de energia mostrando a variação do nível de Fermi (gaussiana à esquerda e ao longo da reta diagonal) de acordo com o potencial aplicado (eixo das abscissas) e os orbitais de fronteira da piridina (Py) adsorvida em eletrodo de prata. E_{ct} é a energia da transição de transferência de carga metal-adsorbato, e LDS é o estado local de densidade do metal. Figura retirada da referência [47].

Uma evidência prática desse mecanismo para o efeito SERS de moléculas adsorvidas sobre eletrodos SERS-ativos montados em sistemas eletroquímicos é a possibilidade de variar as transições de transferência de carga de forma controlada. Tal efeito pode ser alcançado variando-se o potencial aplicado ao eletrodo, variando desta forma, a energia de Fermi do metal, conforme podemos notar na Fig. 2.9 e, conseqüentemente, a intensificação das diversas transições eletrônicas.

2.3.3 Fator de amplificação (EF) SERS

Um importante parâmetro para caracterização do efeito SERS é a determinação do fator de intensificação (EF) SERS, especialmente para aplicações práticas e para efeito de comparação com cálculos teóricos. Diversos estudos estão concentrados em medidas rigorosas dos fatores de amplificação SERS sobre condições específicas, tais como a morfologia do substrato, o tipo de adsorbato usado e sua concentração, o comprimento de excitação da linha de *laser*, entre outros fatores [48, 49, 50, 51]. Uma expressão experimentalmente acessível para o cálculo do fator EF é definida como:

$$EF = \frac{(I_{SERS}/N_{SERS})}{(I_{vol}/N_{vol})} \quad (2.11)$$

onde I_{SERS} é a intensidade do pico de uma banda no espectro SERS e I_{vol} é a intensidade Raman normal para esta banda. N_{SERS} é o número médio de moléculas adsorvidas no volume de dispersão, responsáveis pela intensidade nos espectros SERS e N_{vol} é o número médio de moléculas no volume de dispersão Raman convencional.

A equação 2.11 corresponde a uma razão entre as intensidades de uma banda nos espectros SERS e no Raman normal, normalizados pelo número de espalhadores responsáveis pelas intensidades observadas. Os valores I_{SERS} e I_{vol} são obtidos em condições experimentais que correspondam às mais próximas possíveis, que inclui as linhas de *laser* usadas, as potências incidentes, as lentes objetivas usadas na focalização, o detector, o número de acumulações, o tempo de exposição, entre outros fatores.

Os espectros Raman normal são, em geral, obtidos em solução, de modo que N_{vol} é facilmente obtido considerando o número de moléculas contidos no volume confocal ($V_{confocal}$) gerado pelo *laser* que excita a amostra. Desta forma, temos que $N_{vol} = C_R \times V_{confocal}$, onde C_R é a concentração da molécula usada na obtenção do espectro Raman.

A técnica SERS é uma técnica espectroscópica de superfície, que se baseia majoritariamente no campo intensificado nas proximidades de uma nanopartícula metálica. Dessa forma, uma expressão semelhante, $N_{SERS} = C_{SERS} \times V_{confocal}$ para cálculo de N_{SERS} não resultaria em dados corretos. A expressão a considerar deve levar em conta o número de moléculas adsorvidas que de fato contribuem para a intensificação SERS e, além disso, o número de nanoestruturas responsáveis pela intensificação do campo elétrico. Na seção 4.2.5, é discutido em detalhes o método para o cálculo de N_{SERS} , considerado neste trabalho e, assim como o fator de amplificação EF.

2.4 Técnicas de Caracterização

2.4.1 Espectroscopia de absorção UV-VIS

Espectroscopia de absorção refere-se a técnica espectroscópica que mede a absorção da radiação eletromagnética por átomos ou moléculas como uma função da frequência ou do comprimento de onda, devido à sua interação com uma amostra. Trataremos aqui de absorção na faixa do ultravioleta e visível, isto é, absorção de luz com comprimento de onda (λ) que varia de 180 a 800 nm.

A quantidade de radiação absorvida por uma amostra é a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I . A quantidade de luz transmitida é expressa em termos de sua transmitância definida como:

$$T = \frac{I(l)}{I_0} \quad (2.12)$$

Podemos quantificar a adsorção também em termos da chamada adsorbância, que se relaciona com a transmitância como:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (2.13)$$

Uma expressão mais conveniente para a intensidade da luz, neste caso, é obtida através da lei de Lambert-Beer, $I(l) = I_0 \exp(-\alpha l)$ que diz que a fração de luz absorvida por unidade de comprimento l de um meio é a mesma, quantificado pelo seu coeficiente de absorção α , ou seja, estabelece que adsorbância é diretamente proporcional ao caminho l que a luz percorre na amostra como segue:

$$A = \frac{\alpha l}{\log_e 10} = 0.434 \alpha l \quad (2.14)$$

2.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) é um instrumento, capaz de medir a topografia tridimensional da superfície da amostra e fornecer uma variedade de informações como dureza, rugosidade, elasticidade, entre outras características, com precisão a nível nanométrico. Desenvolvido por Gerd Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber em 1986 [52], o AFM combina os princípios do microscópio de tunelamento (STM), desenvolvidos por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM (*International Business Machines Corporation*) de Zurich em 1982 [53] com o perfilômetro Stylus, equipamento usado para medir o perfil de superfície.

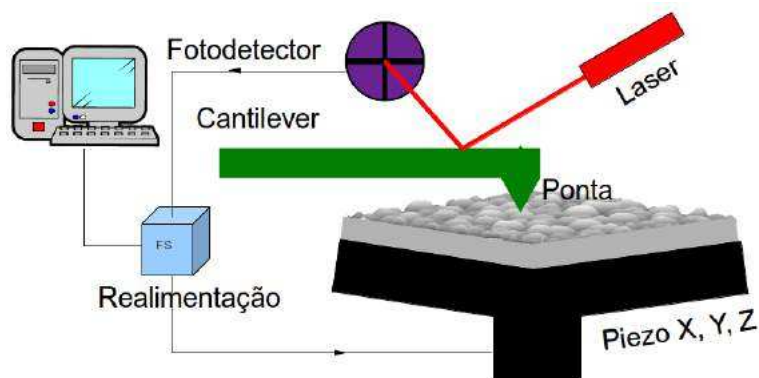


Figura 2.10: Esquema de um AFM apresentando os principais componentes.

A Fig. 2.10 é o esquema de um AFM, apresentando os principais componentes. Ele possui um braço (cantilever) e uma ponta com diâmetro na ordem de nanômetros na sua extremidade. Quando esta ponta se aproxima da superfície da amostra há uma interação causada por forças entre estes dois objetos. A força sentida pela ponta é transmitida para o cantilever, deformando-o. Para determinar esta deformação é usado um sistema de detecção composto por um feixe de *laser*, que incide sobre o cantilever, e pela matriz de fotodiodos que coleta o sinal do feixe refletido do cantilever. O sinal coletado é monitorado pelo sistema de controle e os dados obtidos são gravados e processados pelo computador, gerando uma imagem. A amostra é montada sobre um estágio piezoelétrico, dispositivo responsável pela distância e movimentação relativa entre ponta/amostra que pode ser movido com precisão nanométrica em todas as três direções ortogonais.

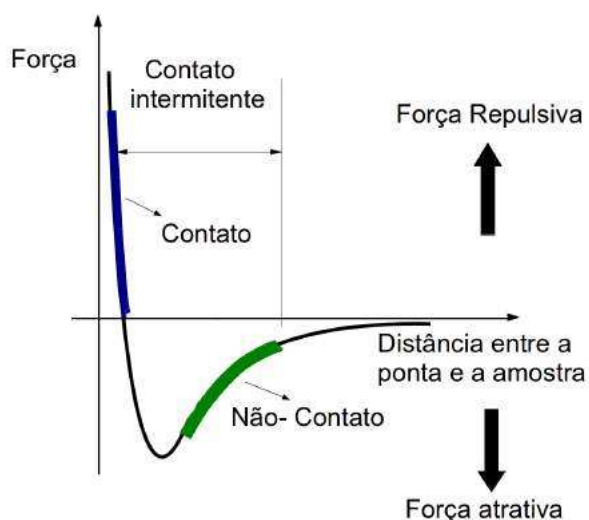


Figura 2.11: Relação da força entre ponta e amostra e regimes de operação.

Os modos de operação do AFM estão relacionados ao regime de força entre a ponta e a superfície da amostra, como representado na 2.11. Os três modos básicos são: não-contato (domínio de forças atrativas), contato (domínio de forças repulsivas) ou semi-contato (trabalha nas duas regiões).

No modo AFM de não-contato a ponta entrange com a superfície da amostra devido à forças atrativas de Van der Waals, sem tocá-la. À medida em que se aproxima a ponta da superfície, o aumento nas forças atrativas é acompanhado do aumento de forças repulsivas, que surgem das interações eletrônicas. Quando a distância entre os átomos é da ordem de angstroms pode-se dizer que, a partir daí, os átomos da ponta e da amostra estão em "contato" e as forças repulsivas passam a dominar. A operação na região de forças repulsivas é denominada contato.

No modo AFM de contato intermitente (tapping mode) a operação se dá em ambas as regiões de forças. O cantilever oscila com frequência próxima à sua frequência natural durante a varredura. Assim, a ponta "toca" na amostra de forma intermitente.

2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma ferramenta que possui grande potencial para o estudo da morfologia de materiais. Ele fornece informações bastante detalhadas das características microestruturais de materiais devido a sua capacidade de produzir imagens em alta resolução e ampliação (até 300.000X). Detectores de raios-X característicos emitidos pela amostra, resultante da interação dos elétrons primários com a superfície, permite ainda a realização de análise química da amostra na região de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão.

A Fig. 2.12 esquematiza o princípio básico de funcionamento do MEV. Ele é composto por uma coluna ótico-eletrônica em vácuo composto pelo canhão de elétrons, pelo sistema de lentes eletromagnéticas; pela unidade de varredura, sistemas de detectores e pelo sistema de visualização da imagem.

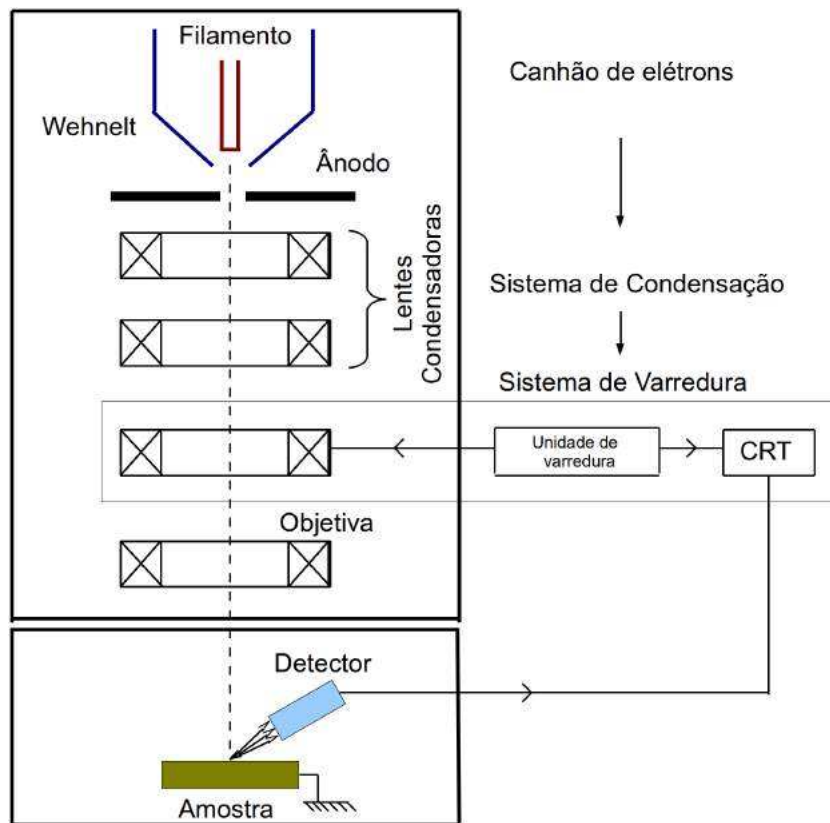


Figura 2.12: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Elétrons primários gerados em um filamento de tungstênio por efeito termo-iônico com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores são emitidos em todas as direções. Estes elétrons são focalizados para o interior do canhão pelo cilindro de Wehnelt (cilindro que envolve o filamento) que se mantém polarizado negativamente, através de uma resistência variável. Estes elétrons gerados sob alto vácuo são então acelerados por uma diferença de potencial entre o filamento e o ânodo, que varia entre 0,3 keV a 30 keV. O cilindro de Wehnelt e o ânodo funcionam, portanto, como um sistema de lentes eletrostáticas tendo como resultado a produção de um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro focalizado num ponto chamado de entrecruzamento ("*crossover*"), próximo ao orifício do ânodo.

O ajuste do diâmetro do feixe de elétrons "proveniente do entrecruzamento" e seu percurso é corrigido na coluna ótico-eletrônica por um conjunto de três lentes eletromagnéticas. As duas primeiras alinham e colimam o feixe de elétrons primários o máximo possível, e última conhecida como objetiva atua no sentido de reduzir aberrações esféricas e ajustar o foco do feixe antes desse atingir amostra. Logo acima da objetiva, um par de bobinas eletromagnéticas são as responsáveis pela varredura das amostras pelos elétrons, defletindo o feixe na direção x e y.

Na câmara da amostra o feixe de elétrons incidentes interage com os átomos da amostra

até uma profundidade que pode variar até dezenas de micrômetros, dependendo da natureza da amostra. Dessa interação são emitidos elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc, os quais são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos. Dessas radiações, os elétrons secundários e os retroespalhados são os utilizados para a formação das imagens. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

2.4.4 Difração de raios X (XRD)

A técnica de raios-X é uma ferramenta poderosa para investigação experimental da estrutura de materiais sólidos cristalinos e policristalinos sob análise, fornecendo diversas informações como a estrutura cristalina, fases, textura, tamanho médio de grãos, tensão, etc. Também pode-se estudar a estrutura cristalina através da incidência de ondas de elétrons, fótons ou neutrons.

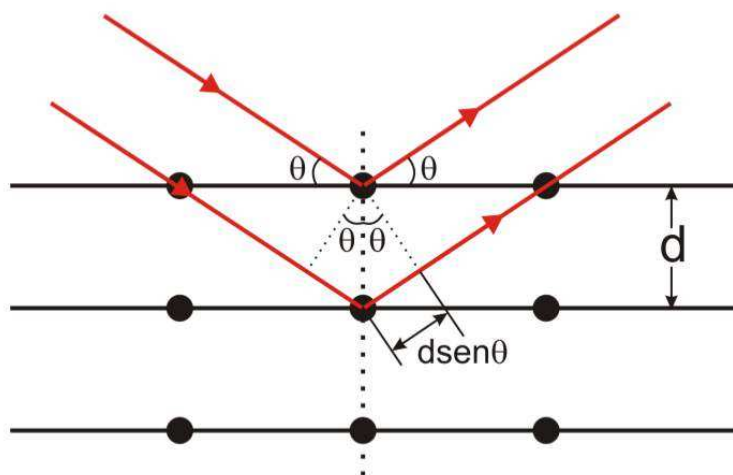


Figura 2.13: Esquema de difração de Bragg em uma família de planos cristalinos separados por uma distância d .

A Fig. 2.13 representa os átomos de um cristal, em estruturas organizadas em um ambiente estável, dipostos de forma periódica formando planos. Eles apresentam um parâmetro de rede cujo valor é comparável com o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente. Tal fato

é uma condição necessária para que ocorra o fenômeno da difração, ocorrendo interferências construtivas entre ondas espalhadas por cada átomo, em determinadas direções.

Para explicar o fenômeno da difração, Bragg considerou um cristal formado por planos paralelos de átomos separados por uma distância d (Fig. 2.13) como semi-espelhos, refletindo de forma especular em qualquer um dos sucessivos planos. Logo os raios que são transmitidos no plano de incidência podem ser refletidos em planos que estão abaixo e as reflexões em planos sucessivos dão origem um padrão de interferência construtiva.

Os raios refletidos por planos vizinhos se interferem de maneira construtiva quando a diferença de caminho entre os eles é igual a múltiplos inteiros de comprimento de onda. Pela Fig. 2.13 temos que a diferença de caminho entre os raios é de $2d \sin(\theta)$. Portanto, a interferência construtiva ocorre quando:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.15)$$

que corresponde à condição de Bragg da difração de raios-X por um cristal, válida para comprimentos de onda com $\lambda \leq 2d$. A equação fornece as posições angulares dos padrões de interferência construtivas dos feixes difratados em termos do comprimento de onda λ do feixe incidente e da distância interplanar dos planos cristalográficos. Quando esta equação é satisfeita, para um dado ângulo θ , um pico de interferência construtiva é observado.

Para uma estrutura cristalina cúbica a distância interplanar se relaciona com o parâmetro de rede a do cristal segundo a equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.16)$$

que, substituindo na equação 2.15, obtemos:

$$\frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \lambda \quad (2.17)$$

Variando o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento para um comprimento de onda fixo podemos, pela lei de Bragg, encontrar as distâncias interplanares para as famílias de planos do cristal, determinando assim a estrutura do cristal, uma vez que a relação de Bragg é uma característica específica de cada estrutura cristalina.

2.5 Caracterização morfologia de interfaces

A morfologia da superfície dos substratos vítreos SERS ativos desempenham um papel crucial na performance desses substratos. Características como rugosidade, tamanho, forma e distribuição espacial das nanoestruturas estão diretamente relacionados à sua eficiência SERS.

A teoria de escala dinâmica, utilizada na investigação da morfologia de uma superfície, fornece uma importante ferramenta para a determinação das propriedades de crescimento desses substratos. A rugosidade W , definida pelo desvio padrão das alturas, é uma das propriedades de superfície que pode ser utilizada para a caracterização da morfologia dos substratos, possibilitando assim, conhecer a dependência da intensidade SERS com a rugosidade.

Outra quantidade básica para a caracterização da morfologia de superfície e sua dinâmica é a função de correlação altura-altura. Superfícies que apresentam estruturas tridimensionais auto-arranjadas, comumente chamados de *mounds*, são analisados pela função de correlação altura-altura. Esta função é uma ferramenta valiosa para determinar o tamanho médio dos grãos/nanoestruturas e a distância média entre eles. Os substratos SERS sintetizados neste trabalho apresentam nanoestruturas tridimensionais, auto-arranjados sobre a superfície da matriz vítrea borofosfato. Portanto, o estudo da função de correlação altura-altura nos possibilitará encontrar o tamanho médio dessas nanoestruturas e a distância média entre elas e como estes parâmetros relacionam-se com o fator de amplificação da intensidade SERS. Nas seções a seguir definimos os conceitos de rugosidade e da função de correlação altura-altura, bem como essas quantidades podem ser estudadas dinamicamente.

2.5.1 Rugosidade e Hipótese de Escala de Family-Vicsek

Em modelos de crescimento, definimos a superfície a partir do conjunto de partículas do agregado que estão mais altos em cada coluna, conforme esquematizado na Fig. 2.14.

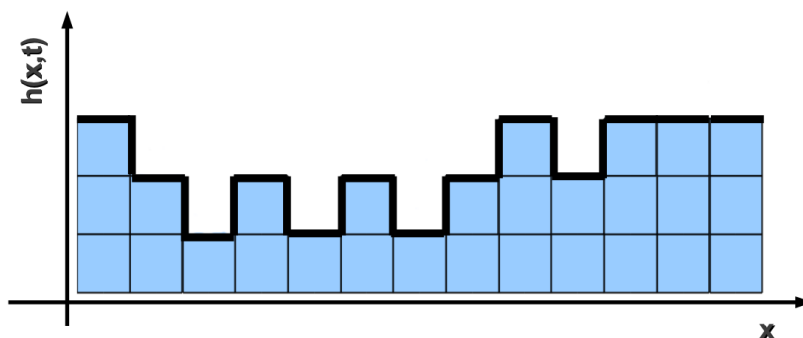


Figura 2.14: Esquema de superfície em modelos.

Estas partículas formam um conjunto discreto de alturas $\{h(x, t)\}$, para o sítio x da rede, no tempo t .

A rugosidade W dessa superfície é definida pelo desvio padrão das alturas

$$W(L, t) = \langle ([h(x, t) - \bar{h}(t)]^2)^{1/2} \rangle, \quad (2.18)$$

onde $\bar{h}(t)$ é a média sobre diferentes alturas, a barra superior denota uma média dos desvios $h(x, t) - \bar{h}(t)$ sobre todas as posições e $\langle \dots \rangle$ denota a média sobre as diferentes amostras. Em geral, assumimos uma condição inicial com interface plana, definida por $h(x, t = 0) = 0$ e, portanto, com rugosidade nula [54].

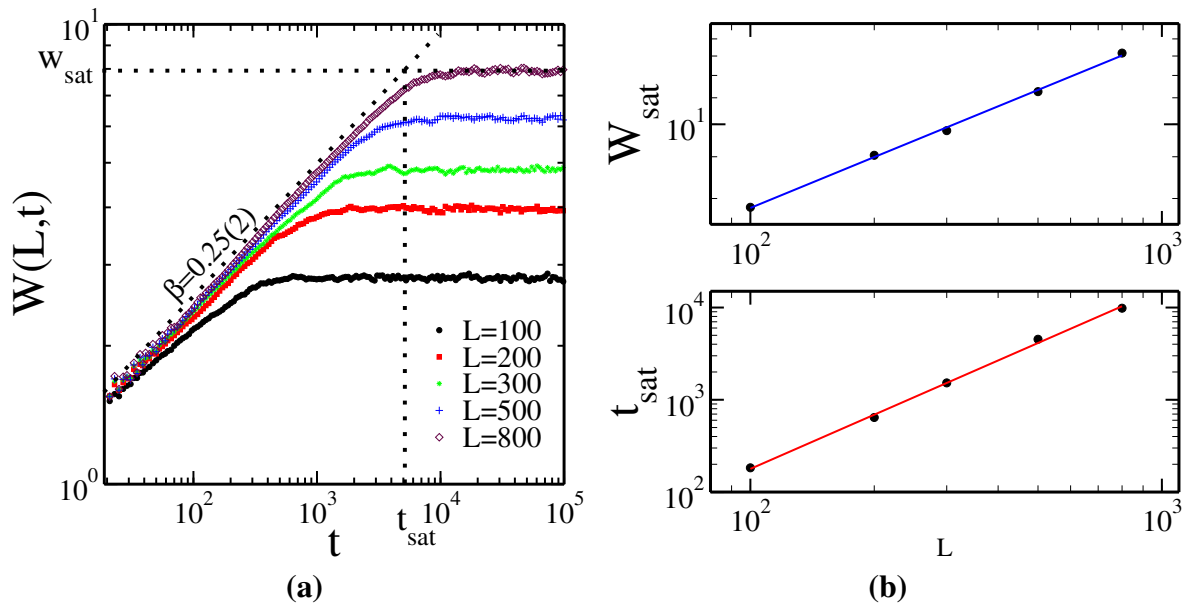


Figura 2.15: **(a)** Evolução da rugosidade em função do tempo para diferentes tamanhos do sistema, $L = 100; 200; 300; 500; 800$ em $d = 1 + 1$ dimensões. **(b)** Dependência da rugosidade e do tempo de saturação com o tamanho L do sistema, e ajustes em lei de potência que fornecem os expoentes de rugosidade $\alpha = 0.50(2)$ e dinâmico $z = 2.0(2)$, respectivamente.

Na Fig. 2.15 temos a evolução temporal da rugosidade da interface a medida que partículas são depositadas, obedecendo um modelo de crescimento conhecido como DARS, que será descrito na seção 2.6.2. Podemos notar pela equação 2.18 ou pela Fig. 2.15 que W depende da escala (L) a partir da qual se observa o sistema e por quanto tempo (t) ela é medida.

Neste trabalho, calculamos a rugosidade da superfície dos substratos vítreos borofosfatos com as nanoestruturas de cobre, através da equação 2.18, mantendo o tamanho de rede L (área da superfície analisada no substrato vítreo) constante. Dessa forma, analisamos como a rugosi-

dade da superfície dos substratos vítreos variavam com o tempo de tratamento térmico.

Ainda na Fig. 2.15, observamos que, em geral, a evolução temporal da rugosidade exhibe dois regimes distintos, separados por um tempo denominado tempo de saturação t_{sat} . No início, para $t \ll t_{sat}$ a rugosidade aumenta como lei de potência dada por

$$W(L, t) \sim t^\beta, \quad (2.19)$$

caracterizado pelo expoente β , comumente chamado de *expoente de crescimento*. Para $t \gg t_{sat}$, o regime de crescimento cede lugar a um de saturação quando a rugosidade alcança um valor estacionário w_{sat} , ou seja;

$$W(L, t) \simeq w_{sat}. \quad (2.20)$$

Este valor estacionário, w_{sat} , pode ser estimado conforme mostrado na Fig. 2.15 (a). Em 2.15(b) observa-se que w_{sat} é função do tamanho L da rede com uma lei de potência dada por

$$w_{sat} \sim L^\alpha, \quad (2.21)$$

em que α é denominado *expoente de rugosidade*.

De forma semelhante, estima-se o valor t_{sat} , que também depende do tamanho L da rede e segue uma lei de potência dada por

$$t_{sat} \sim L^z, \quad (2.22)$$

com z denominado *expoente dinâmico*.

A dinâmica da evolução temporal da rugosidade é explicada definindo um comprimento de correlação lateral ϵ_\perp (perpendicular à direção de crescimento da interface) que cresce em lei de potência dada por

$$\epsilon_\perp \sim t^{1/z}, \quad (2.23)$$

e define a distância de influência das alturas de sítios vizinhos em relação a um sítio de referência. No início do processo de deposição, há pouca correlação entre os sítios da rede. Porém, à medida em que o processo de deposição avança, um aumento do comprimento de correlação é observado.

Para um sistema finito, o comprimento de correlação ϵ_\perp não pode crescer indefinidamente, porque está limitado pelo tamanho do sistema. Quando ele atinge o tamanho do sistema, a interface inteira torna-se correlacionada, resultando na saturação da rugosidade.

Os expoentes α , β e z não são independentes, e existe uma forma de relacioná-los através do colapso das curvas da Fig. 2.15 (a), em uma simples curva, como mostrado na Fig. 2.16. Desta forma estaremos determinando uma relação entre os expoentes.

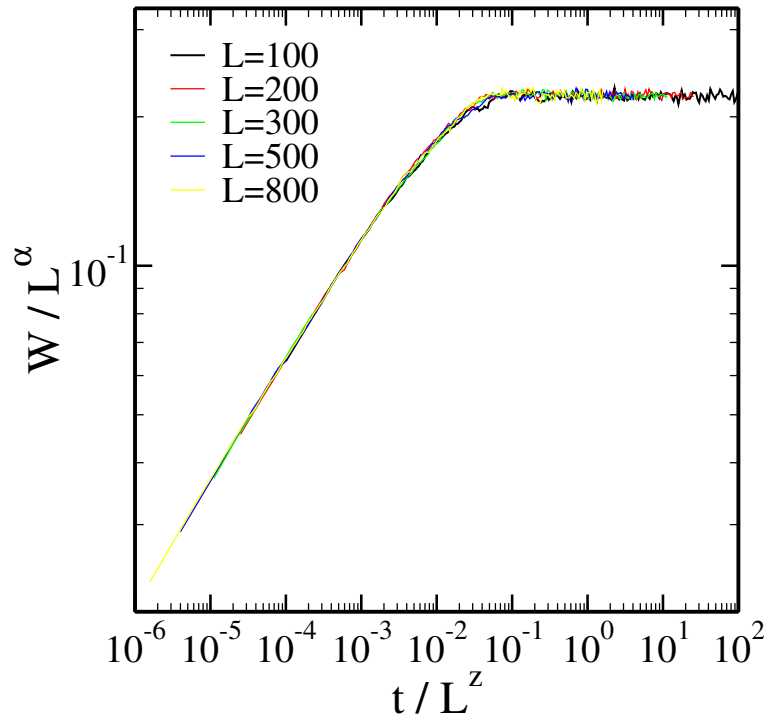


Figura 2.16: Ilustração do processo de colapso para as curvas da rugosidade mostradas na Fig. 2.15.

Na Fig. 2.16 obtemos o colapso dos dados da Fig. 2.15(a). Usando as relações 2.20, 2.21 e 2.22, plotamos $W(L, t)/L^\alpha$ como função de t/L^z . Dessa forma, retiramos a dependência em L da rugosidade e do tempo de saturação. O resultado é que as curvas passam a saturar no mesmo valor e no mesmo tempo característico. Portanto, $W(L, t)/w_{sat}$ é função de t/t_{sat} , ou seja,

$$\frac{W(L, t)}{w_{sat}} = f\left(\frac{t}{t_{sat}}\right) \quad (2.24)$$

em que $f(x)$ é uma função de escala com $x = t/t_{sat}$. De fato, usando as equações 2.21 e 2.22 encontramos a relação de escala de Family-Vicsek [55].

$$W(L, t) = L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right). \quad (2.25)$$

A forma de $f(x)$ é evidenciada na Fig. 2.16 na qual podem ser identificados uma lei de potência para $x \ll 1$ e saturação para $x \gg 1$. Assim, a forma apropriada para a função de escala é

$$f(x) \sim \begin{cases} x^\beta & \text{para } x \ll 1 \\ const. & \text{para } x \gg 1 \end{cases} \quad (2.26)$$

A partir dessa relação obtemos a conexão entre os expoentes α , β e z . Ao aproximarmos do ponto de *crossover* (t_{sat}, w_{sat}) pela esquerda na Fig. 2.15(a) e usando 2.19 e 2.22 encontramos que

$$W(t_{sat}) \sim t_{sat}^\beta \sim L^{\beta z}. \quad (2.27)$$

Pela direita, usando 2.21 obtemos

$$W(t_{sat}) \sim L^\alpha. \quad (2.28)$$

Das relações 2.27 e 2.28 concluímos que

$$z = \frac{\alpha}{\beta}, \quad (2.29)$$

é válida para qualquer processo de crescimento que obedeça a relação de escala 2.25.

2.5.2 Morfologia de *Mounds* e a Função correlação altura-altura

A capacidade única em obter informações de forma rápida de moléculas de um analito em concentrações muito baixas *in situ* em ambientes aquosos, utilizando SERS para detecção, faz com que essas técnicas espectroscópicas apresentem um interesse considerável. Além disso, uma melhor compreensão do efeito aliado às melhorias nas técnicas de instrumentação faz com que a utilização de SERS se torne uma técnica muito simples.

É observado em diversas técnicas de crescimento de cristais que, em geral, as superfícies se apresentam rugosas, devido à flutuações no feixe das partículas oriundas das fontes e, principalmente, devido à instabilidades cinéticas. A presença de degraus (descontinuidade dos terraços), ver Fig. 2.17, influenciam no processo de difusão e causam instabilidades que podem produzir grandes estruturas em superfícies altamente regulares. Uma causa fundamental de instabilidade é a denominada barreira de Ehrlich-Schowobel (ES) [56, 57] que dificulta a difusão entre camadas. Experimentos mostram que uma partícula depositada sobre um terraço inferior que encontra um degrau, exibe uma preferência em ligar-se a ele. O mesmo não é observado quando uma partícula se aproxima da borda difundindo-se pelo terraço superior. Ao aproximar-se dele, a partícula é refletida, gerando uma tendência de movimento para o interior.

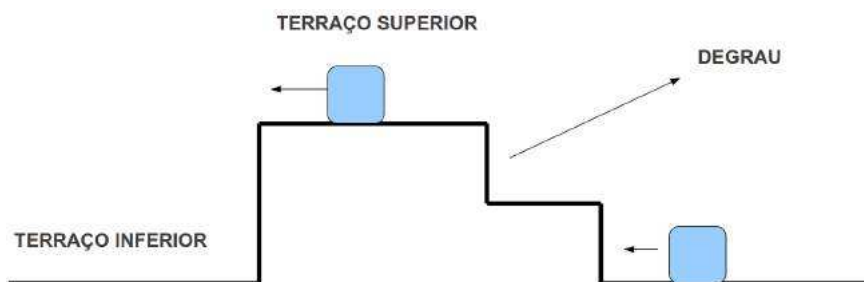


Figura 2.17: Ilustração de partículas livres sobre terraços. A partícula à esquerda aproxima-se da borda de um terraço superior onde encontra uma barreira de potencial.

A presença dessa barreira pode ser compreendida por meio de uma representação esquemática de um modelo microscópico simples, ilustrado na Fig. 2.18. No quadro (a) dessa Figura, observamos que para a partícula (representada pelo círculo pontilhado) descer o degrau, ela deve romper a ligação com a partícula à esquerda e passar por uma região com poucas coordenações onde não há uma partícula à direita que auxilie no processo de difusão. A ausência dessa partícula à direita da borda ocasiona um aumento e uma assimetria no potencial da rede (quadro (b)) e gera uma probabilidade maior dela se mover para a esquerda do que para a direita. Se a partícula possui energia suficiente para vencer essa barreira de potencial, ela saltará para a camada inferior e formará três ligações com seus vizinhos, (quadro (c)) correspondendo ao potencial mínimo da rede representado no quadro (d).

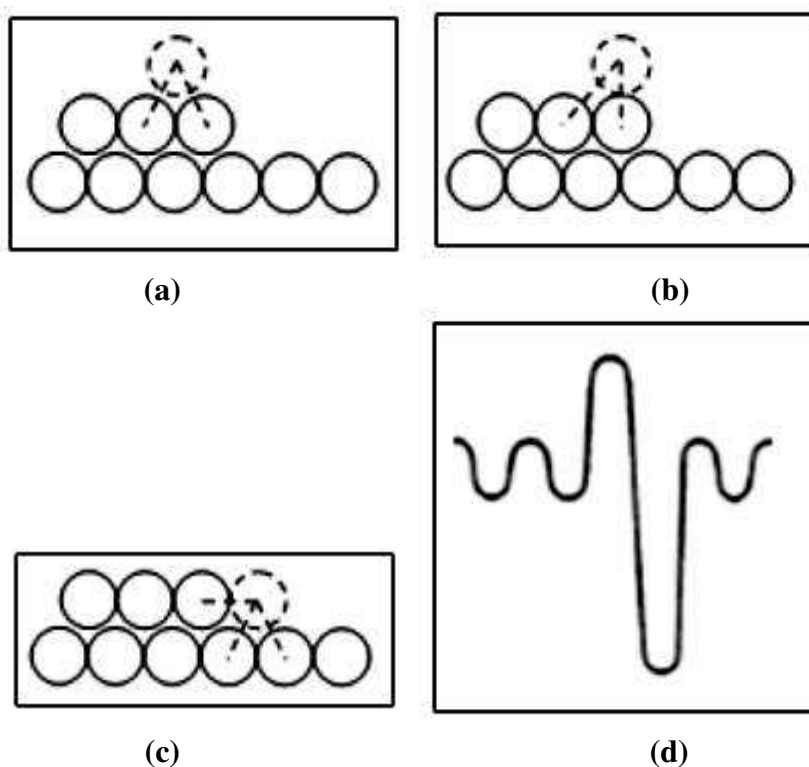


Figura 2.18: Ilustração esquemática de uma seção transversal de um degrau numa superfície e o potencial associado com a difusão da partícula sobre o degrau. Figura retirada de referência [54]

A existência da barreira de potencial ES nas bordas dos degraus causa instabilidades no movimento das partículas, levando a desestabilização do crescimento camada por camada e a formação de *mounds* [58], caracterizados por estruturas tridimensionais auto-arranjadas, com arranjos (quase) periódicos e regulares. O mecanismo que causa essa instabilidade é devido à dificuldade que uma partícula tem em difundir através da borda de um degrau para uma camada mais baixa. A probabilidade dela permanecer na mesma camada ou em uma superior, é maior. Isso gera um fluxo médio de átomos no terraço com sentido ascendente - migração para os terraços superiores. Essas correntes ascendentes desestabilizam uma superfície lisa e, consequentemente, pequenas flutuações de alturas são amplificadas por essa corrente na superfície. Esta instabilidade, conhecida como instabilidade de Villain [58], foi alvo de intensas pesquisas sendo observada em um número considerável de estruturas tanto experimentais [59, 60, 61, 62, 63], quanto de simulações computacionais [64, 65, 66, 67].

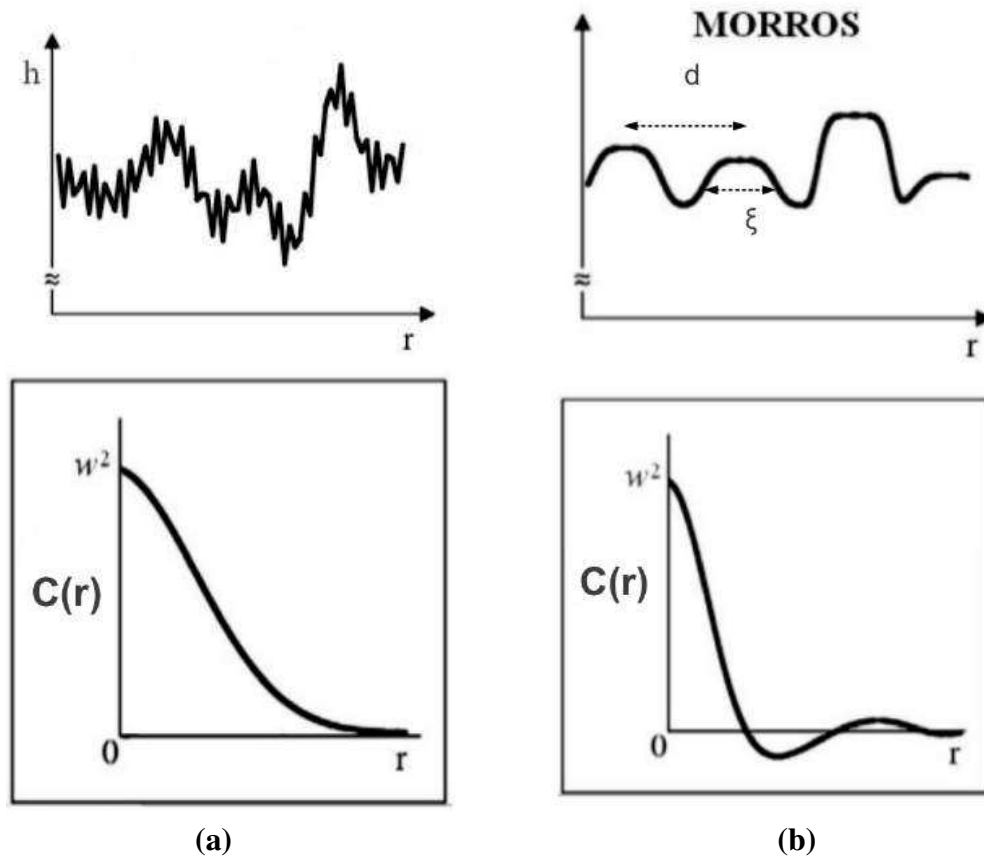


Figura 2.19: Em (a) mostramos o comportamento da função de correlação altura-altura para superfícies que não apresentam os *mounds* e em (b) para superfícies com formação de *mounds*. Figuras modificadas de referência [69].

Uma quantidade básica usada para a caracterização da dinâmica de formação de *mounds* em superfícies é a função de correlação altura-altura [68] definida como

$$\langle C(r, t) \rangle = \langle \tilde{h}(x+r, t) \tilde{h}(x, t) \rangle_x, \tag{2.30}$$

em que $\langle \dots \rangle \equiv$ média sobre amostras, $\tilde{h}(x, t)$ é medido em relação a altura média da superfície, ou seja, $\tilde{h}(x, t) = h(x, t) - \bar{h}(t)$ e $\langle \dots \rangle_x$ representa a média sobre a superfície. A rugosidade da superfície é dada por $W = \sqrt{C(0)}$ e o primeiro zero de $C(r)$, denotado por ξ , é um comprimento característico da superfície, que mede em média a largura dos *mounds* presentes na interface.

Para superfícies que não apresentam *mounds*, $C(r)$ apresenta comportamento monotonicamente decrescente com r , como ilustrado na Fig. 2.19 (a). Quando as superfícies são interfaces caracterizadas pela presença de *mounds* (Fig. 2.19 (b)), $C(r)$ apresenta inicialmente um rápido decaimento, porém para $C(r) > \xi$ o comportamento passa a ser oscilatório em torno de

$C(r) = 0$, e o primeiro máximo de $C(r)$ fornece a distância média d entre os *mounds*.

2.6 Modelos para crescimento de filmes finos

2.6.1 Modelo de deposição aleatória (DA)

O modelo de deposição aleatória é o mais simples de ser implementado. Nesse modelo, uma posição é escolhida aleatoriamente sobre o substrato, especificando o sítio onde a partícula será depositada. Estas fixam-se ao sítio escolhido, ou seja, apenas acrescentando em 1 a altura do sítio, conforme esquematizado na Fig. 2.20

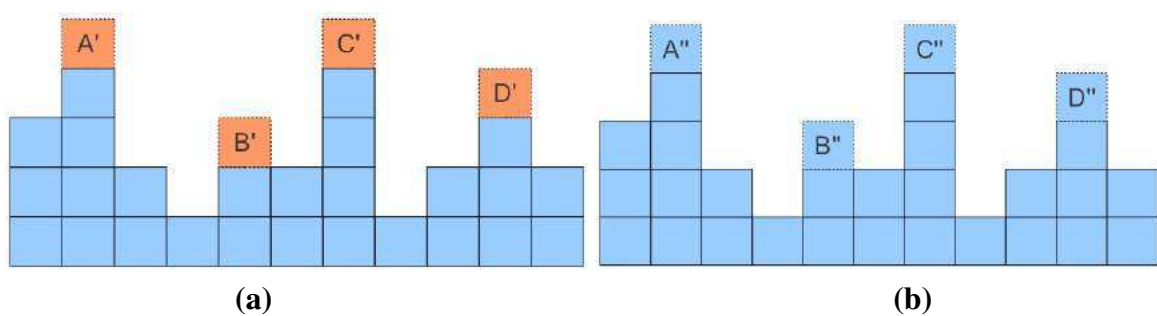


Figura 2.20: Esquema ilustrativo do modelo de deposição aleatória. (a) A', B', C' e D' são as partículas depositadas. (b) A'', B'', C'', e D'' são as partículas já fixadas a interface.

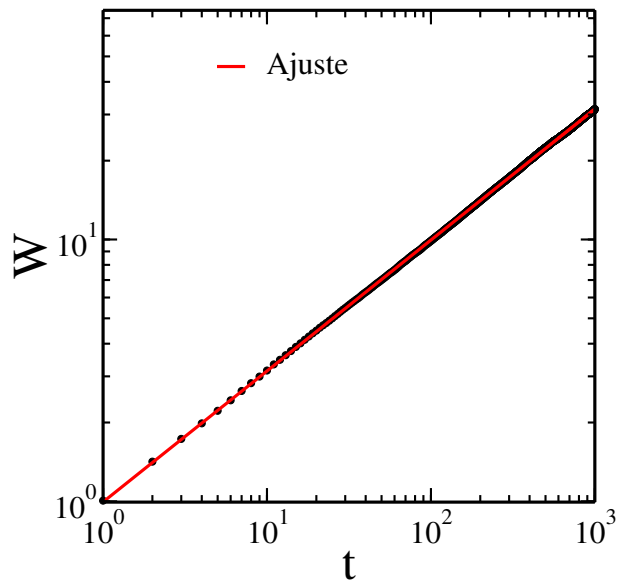


Figura 2.21: Gráfico da evolução temporal da rugosidade indicando o expoente de crescimento $\beta = 0.5001(3)$ em $d = 1 + 1$ dimensões para um sistema de tamanho linear $L = 500$ com média feita sobre 100 amostras.

As alturas das colunas crescem independentemente uma das outras. Isto faz com que o sistema seja totalmente decorrelacionado e, dessa forma, a rugosidade da interface cresce indefinidamente conforme podemos observar pela Fig. 2.21, nunca alcançando um valor estacionário, conforme discutido na seção 2.5.1. Os valores dos expoentes α (*expoente de rugosidade*) e z (*expoente dinâmico*) não são definidos para este modelo. O modelo de deposição aleatória é definido pelo seu expoente de crescimento $\beta = 1/2$.

2.6.2 Modelo de deposição com relaxação

As regras de crescimento do modelo de deposição com relaxação (DARS) é ilustrado na Fig. 2.22. Nesse modelo, um sítio i é sorteado sobre o substrato onde ocorre a deposição da partícula. Se o sítio sorteado for um mínimo local, ou se as alturas dos primeiros vizinhos forem iguais ($h_i = h_{i-1} = h_{i+1}$), a partícula é fixada imediatamente; caso contrário, permitimos que ela relaxe, procurando a posição de menor altura dentre os primeiros vizinhos do sítio sorteado ($i - 1, i + 1$).

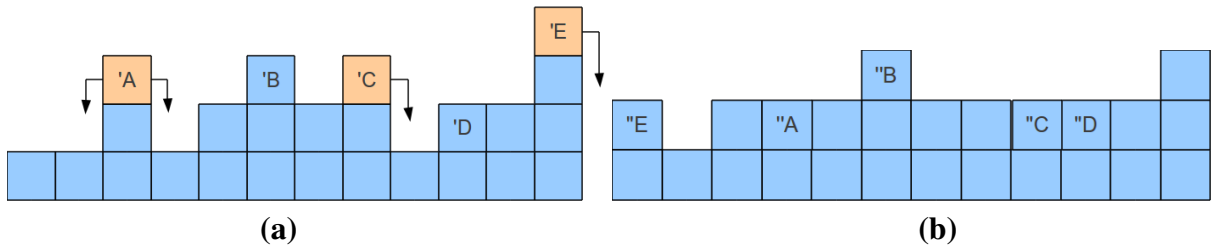


Figura 2.22: Esquema ilustrativo do modelo de deposição aleatória com relaxação superficial. (a) 'A', 'B', 'C', 'D' e 'E' são as partículas depositadas. Note que 'A', 'C' e 'E' irão procurar um mínimo local. 'A' possui igual chance de ir para esquerda ou direita. Os vizinhos de 'E' são os sítios $L + 1$ e $L - 1$, com o sítio $L + 1$ igual ao sítio 1 pela condição de contorno. (b) "A", "B", "C", "D" e "E" são as partículas já fixadas a interface.

A evolução temporal da rugosidade para o modelo em $d = 1 + 1$ pode ser observada na Fig. 2.23 (a), com intervalos de tempos que podem ser divididos como segue: $t \ll t_{sat}$ no qual a rugosidade cresce obedecendo a lei de potência com expoente de crescimento $\beta = 0.25(2)$ e $t \gg t_{sat}$ onde as correlações laterais levam a saturação da rugosidade do sistema.

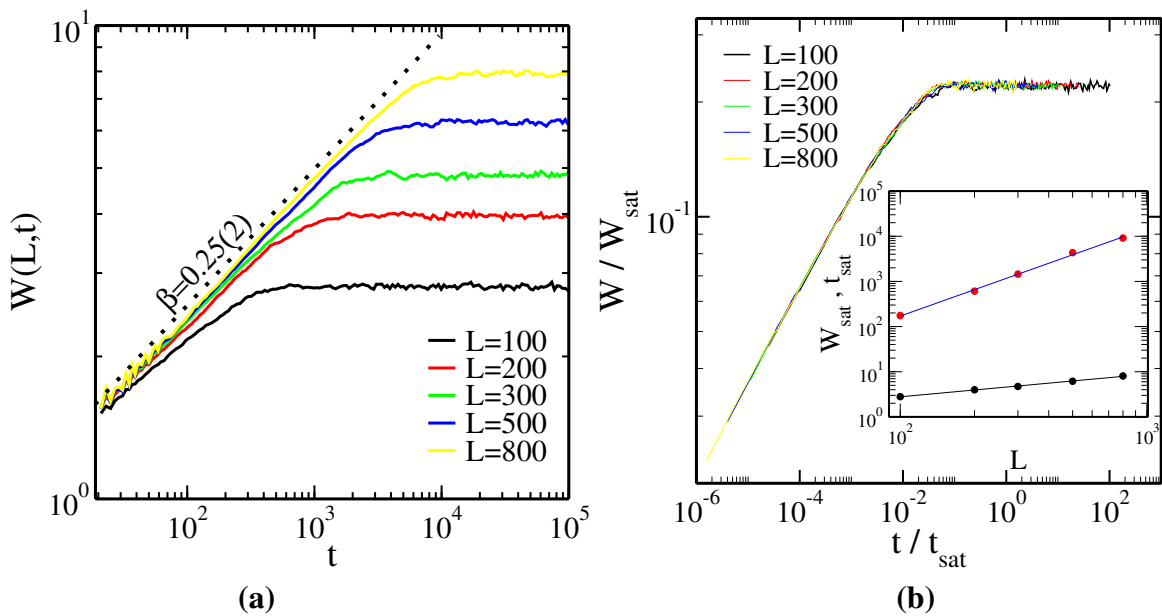


Figura 2.23: (a) Evolução da rugosidade em função do tempo para diferentes tamanhos de sistema, $L = 100; 200; 300; 500; 800$ em $d = 1 + 1$ dimensões com média sobre 300 amostras. (b) Colapso das curvas mostradas em (a) usando $\alpha = 0.50(2)$ e $z = 2.0(2)$. No destaque mostramos a dependência da rugosidade e do tempo de saturação com o tamanho do sistema, e ajustes em lei de potência que fornecem os expoentes de rugosidade $\alpha = 0.50(2)$ e dinâmico $z = 2.0(2)$, respectivamente.

Podemos observar também que a rugosidade e o tempo de saturação, W_{sat} e t_{sat} , aumentam à medida em que aumentamos o tamanho L da rede. O gráfico na inserção da Fig. 2.23 (b) mostra a dependência de ambos em relação ao tamanho do sistema, cujas inclinações fornecem o expoente de rugosidade $\alpha = 0.50(2)$ e o expoente dinâmico $z = 2.0(2)$, respectivamente. Com os valores de α e z , usando a equação 2.25 mostramos na Figura principal 2.23(b) o colapso das curvas da Fig. 2.23 (a) para os diferentes tamanhos do sistema. O comportamento da rugosidade obedece à relação de escala de Family-Vicsek e os valores obtidos para os expoentes α , β e z estão de acordo com valores encontrados em outros trabalhos [55, 70, 71].

A introdução das correlações laterais fazem com que a rugosidade não cresça indefinidamente como no caso da deposição aleatória. Ela atinge um regime de saturação e, além disso, o perfil da interface é mais suave, o que pode ser observado comparando as Fig. 2.24 (a) e (b), obtido após $t = 200$ passos de tempo, sendo um passo de tempo igual à deposição de 200 partículas, ou seja, uma monocamada.

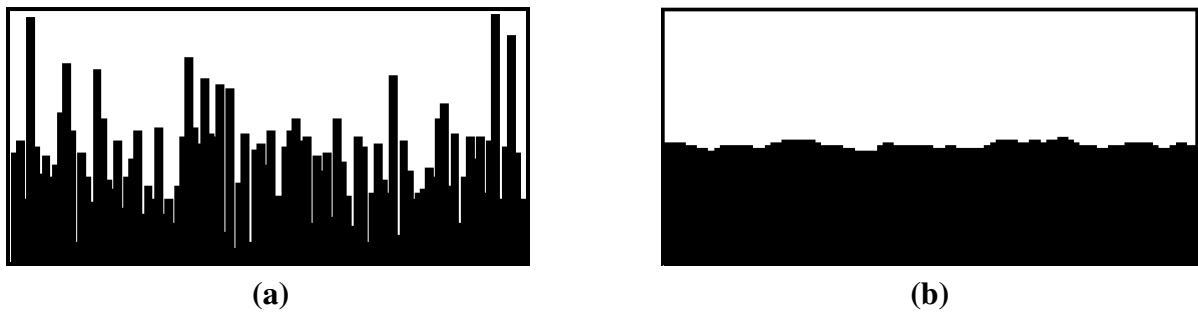


Figura 2.24: (a) Perfil gerado para deposição aleatória e (b) para deposição aleatória com relaxação das partículas em redes de tamanho $L = 100$, após $t = 200$ passos de tempo.

2.6.3 Modelo com recusa ou Modelo de Kim-Kosterlitz

As regras do modelo conhecido como deposição aleatória com recusa (DAR) ou modelo KK, introduzido por Kim e Kosterlitz [72] em 1989, é ilustrado na Fig. 2.25. Uma partícula é depositada aleatoriamente num sítio i . Quando a condição de restrição de diferença de altura $|\Delta h| \leq m$, entre o sítio escolhido e seus primeiros vizinhos for satisfeita, essa partícula é depositada na coluna do sítio sorteado. Caso contrário, ela é rejeitada.

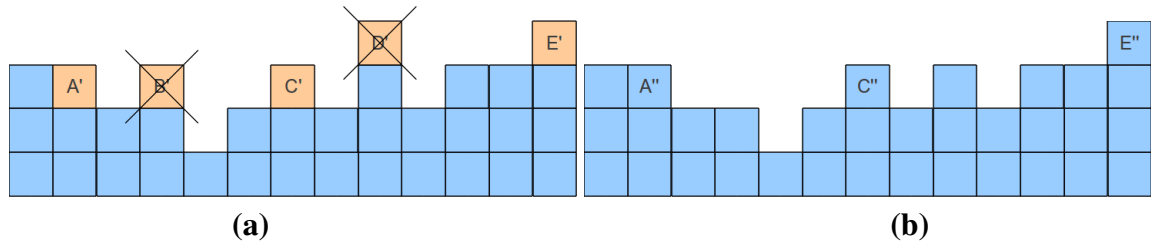


Figura 2.25: Esquema ilustrativo do modelo KK considerando $m = 1$. (a) A', B', C', D' e E' são as partículas depositadas. Note que B' e D' são recusadas. (b) A'', C'' e E'' são as partículas já inseridas a interface.

O modelo simula a evaporação imediata de partículas que são depositadas num sítio correspondente a um máximo local. Isso é feito através da recusa de deposição de partículas quando a diferença de altura máxima entre primeiros vizinhos ultrapassa este valor m .

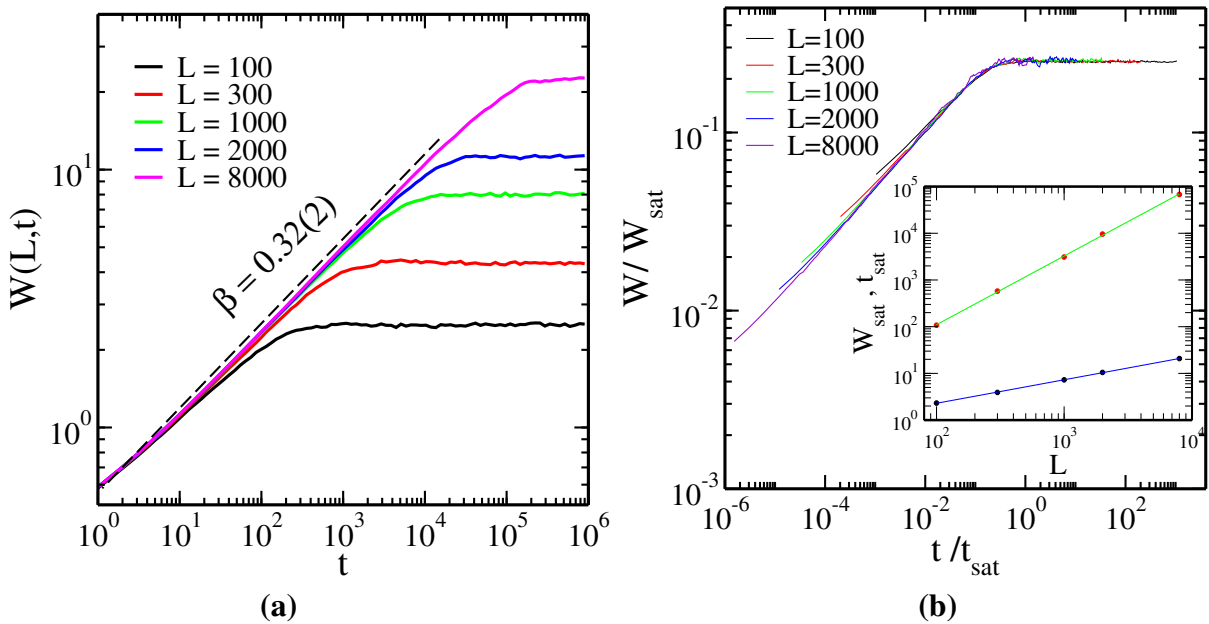


Figura 2.26: (a) Evolução da rugosidade em função do tempo para diferentes tamanhos do sistema, $L = 100; 300; 1000; 2000; 8000$ em $d = 1 + 1$ dimensões com média sobre 300 amostras. (b) Colapso das curvas mostradas em (a) usando $\alpha = 0.50(2)$ e $z = 1.49(3)$. No destaque mostramos a dependência da rugosidade e do tempo de saturação com o tamanho do sistema, e ajustes em lei de potência que fornecem os expoentes de rugosidade $\alpha = 0.50(2)$ e dinâmico $z = 1.49(3)$, respectivamente.

Na Fig. 2.26 (a) mostramos a evolução temporal da rugosidade para diferentes tamanhos de rede bem como uma lei de potência que determina o expoente de crescimento $\beta = 0.32(2)$

(linha tracejada). No detalhe da Fig. 2.26 (b) mostramos a dependência da rugosidade e do tempo de saturação com o tamanho do sistema, e os ajustes em lei de potência cujas inclinações fornecem o expoente de rugosidade $\alpha = 0.50(2)$ e o expoente dinâmico $z = 1.49(3)$, respectivamente.

Com os valores de α e z , usando a equação 2.25 mostramos na Figura principal 2.26(b) o colapso das curvas da Fig. 2.26 (a) para os diferentes tamanhos L do sistema. Tais valores estão próximos aos encontrados por Kim e Kosterlitz [72] ($\alpha \approx 0.50$, $\beta \approx 1/3$ e $z \approx 3/2$).

2.6.4 Modelo de Wolf-Villain

O modelo conhecido como WV foi proposto por Wolf e Villain [73]. O objetivo ao propor o modelo era simular processos de deposição de vapor, nos quais as forças de ligação na superfície são predominantes, como ocorre no processo de crescimento por epitaxia por feixe molecular (MBE).

Neste modelo, as partículas são depositadas aleatoriamente num sítio i e procuram dentre os sítios i e seus vizinhos, maximizar a energia de ligação, ou seja, as partículas difundem para o local onde o número de ligações é maior. Quando isso não é possível, ela permanece fixa ao sítio de deposição, conforme ilustrado na Fig. 2.27

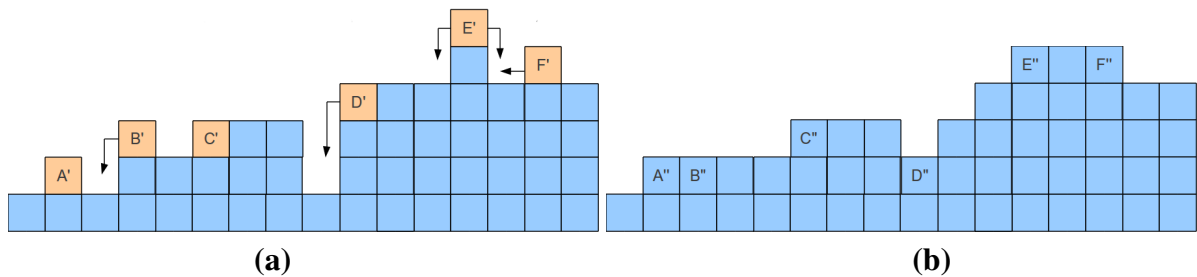


Figura 2.27: Esquema ilustrativo do modelo de deposição aleatória com difusão: Modelo de Wolf-Villain (WV). (a) A', B', C', D', E' e F' são as partículas depositadas. Note que B', D', E' e F' estão livres para difundir. E' possui igual chance de ir para esquerda ou direita. (b) A'', B'', C'', D'', E'' e F'' são as partículas já fixadas a interface.

A evolução temporal da rugosidade e do comprimento característico para o modelo WV em $d = 1 + 1$ e $2 + 1$ dimensões é mostrada na Fig. 2.28 (a) e (b), respectivamente. Em 2.28(a) usamos uma rede de tamanho linear $L = 1024$. O expoente de crescimento encontrado em nossas simulações para tempos relativamente curtos foi $\beta = 0.37$ e o valor do expoente dinâmico $z = 4.1$.

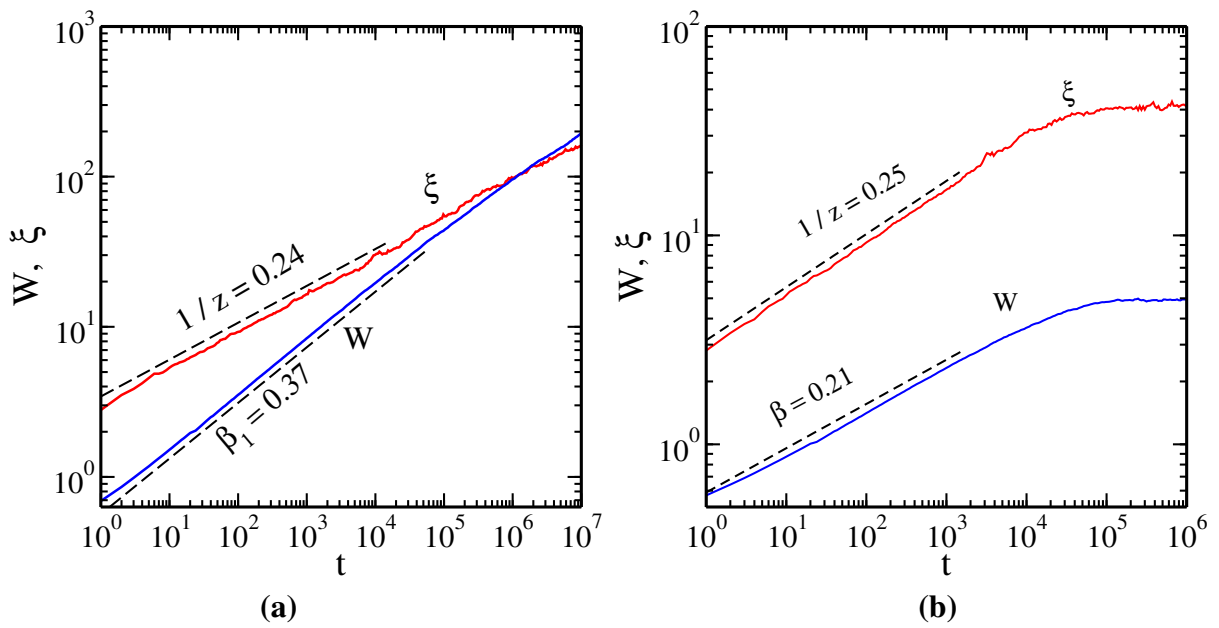


Figura 2.28: Evolução temporal da rugosidade e do comprimento característico para o modelo WV em (a) $d = 1 + 1$ e (b) $2 + 1$ dimensões na rede de tamanho linear $L = 1024$ e $L = 128$, respectivamente.

Na Fig. 2.28 (b) temos W e ξ para $d = 2 + 1$ em uma rede quadrada de tamanho linear $L = 128$. O expoente de crescimento β obtido foi $\beta = 0.21$ e para o expoente dinâmico $z = 4$. Kotrla *et al.*[74] encontraram $\beta = 0.20$ e em um trabalho posterior Smilauer e Kotrla encontraram o expoente $\beta = 0.22$.

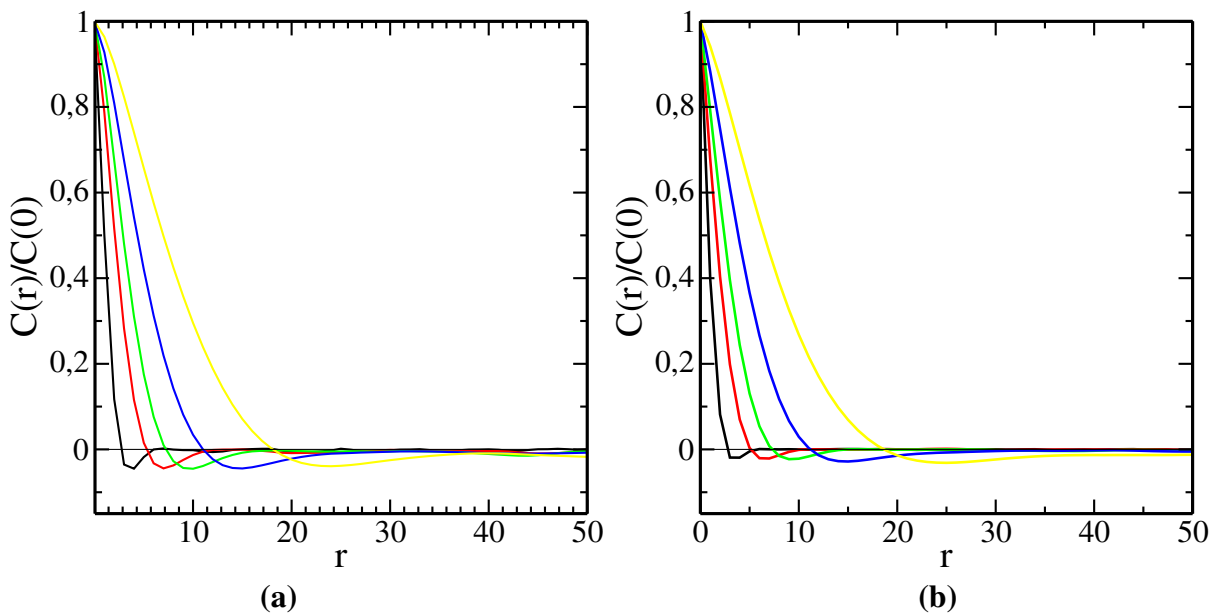


Figura 2.29: Função de correlação altura-altura para o modelo WV em (a) $d = 1 + 1$ e (b) $2 + 1$ dimensões na rede de tamanho linear $L = 1024$ e $L = 128$, respectivamente, com $t \approx 1, 10, 40, 200, 1.5 \times 10^3$.

A função de correlação altura-altura, para o modelo WV é mostrada na Fig. 2.29 (a) e (b), para os diferentes tempos do processo de crescimento em $d = 1 + 1$ e $2 + 1$ dimensões, respectivamente. Os gráficos apresentam inicialmente um rápido decaimento e para $C(r) > \xi$ observamos que o comportamento não é oscilatório em torno de $C(r) = 0$, o que implica na ausência de superfícies auto-arranjadas que constituem a formação de *mounds*. Isto pode ser observado na Figura 2.30, em que geramos o perfil da superfície em $d = 2 + 1$ dimensão. O que se observa são platós e vales separados por grandes degraus.

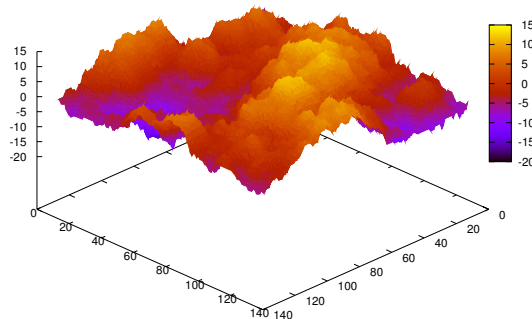


Figura 2.30: Perfil do modelo WV em $d = 2 + 1$ dimensão na rede de tamanho linear $L = 128$, após 10^5 passos de tempo.

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais usados na obtenção dos substratos vítreos borofosfatos. Além disso, são apresentadas as especificações dos equipamentos e os procedimentos de medidas usados na caracterização dos substratos vítreos estudados.

3.1 Experimental

3.1.1 Síntese dos substratos vítreos borofosfato dopado com íons metálicos

A parte experimental é baseada na fabricação das matrizes vítreas ativas com conhecida capacidade de crescimento de filmes metálicos nanoestruturados autossuportados [15]. O mecanismo utilizado consiste em um processo *bottom-up* em que o precursor do filme é introduzido na própria composição deste substrato na forma de sais ou óxidos.

Vidros do sistema borofosfato com capacidade de crescimento de nanopartículas metálicas foram desenvolvidos pela substituição do GeO_2 , que possui elevado custo, pelo ácido bórico (H_3BO_3), que apresenta um custo muito inferior. Neste caso, o H_3BO_3 é convertido a óxido de boro (B_2O_3) devido a temperatura de fusão ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$). Para a síntese dos vidros borofosfatos a razão molar de fosfato monobásico de sódio (NaH_2PO_4) e ácido bórico foi fixada em $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3 = 2$. A proporção molar de óxido de alumínio Al_2O_3 foi variada em 0%, 3%, 5%, 10% e 15%. Para obtenção das nanopartículas de cobre os vidros borofostato foram dopadas (em % molar) com 3% do precursor óxido de cobre (Cu_2O). As nanopartículas de prata foram obtidas com a dopagem da matriz vítrea do vidro borofosfato com 3% (em mol) de nitrato de prata (AgNO_3).

Em uma síntese típica, a massa total de 2 g dos reagentes precursores foi pesada e homogeneizada em um almofariz de ágata por 10 min e depois transferidos para um cadinho de platina (95%Pt-5%Au) com tampa. Em seguida, o cadinho é transferido para um forno resistivo (EDG 1800P), pré-aquecido à 1050 °C (para as amostras com 3% ou 10% de Al_2O_3) ou 1200 °C (para as amostras com 15% de Al_2O_3) e deixado para fusão durante 1 hora. Após a fusão, o vidro fundido é vertido em um molde de grafite à temperatura ambiente (≈ 20 °C).

Nanoestruturas de prata foram obtidos sobre a superfície dos vidros borofosfato dopado com prata, pelo tratamento térmico, em um forno pré-aquecido a temperatura de 200 °C ou 350 °C e mantidas por 0, 5, 1, 2, 3, 4, 5, 10 ou 15 minutos em atmosfera de gás hidrogênio dentro de um reator de tubo de vidro com fluxo constante (50 mL/min). Para os vidros dopados com cobre o tratamento térmico foi realizado à 400 °C com fluxo constante (100 mL/min) de gás hidrogênio por 0, 5, 10, 15, 20 ou 30 minutos.

Testes de absorção de água foram feitos, para avaliar a estabilidade dos vidros. As amostras vítreas do sistema borofosfato não dopado, com diferentes proporções molares de Al_2O_3 , foram trituradas e expostas à umidade em um dessecador (recipiente fechado), que possui a umidade relativa (UR) controlada por uma solução saturada de NaCl (\approx UR 75 % a 25 °C) por 24 horas.

Vidros borofosfatos dopados com íons de prata e com 3% de Al_2O_3 (% em mol), foram triturados e expostos à umidade relativa (UR) controlada por 24 horas. O gel obtido após a exposição à umidade foi exposto a aquecimento para secagem e expansão em temperatura controlada, variando da temperatura ambiente (22-25 °C) à 400 °C, conforme a Tabela 3.1.

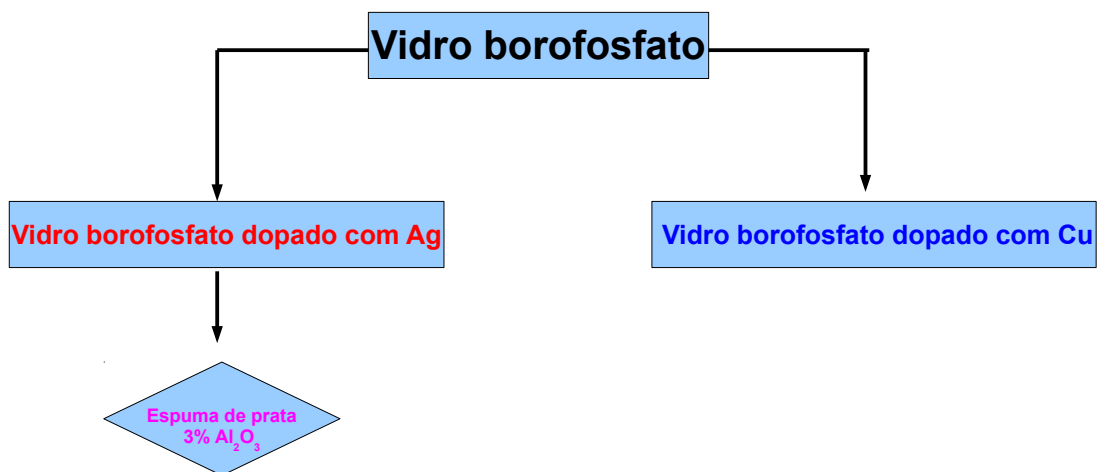
Tabela 3.1: Tabela da variação de temperatura, taxa e tempo para obtenção do gel expandido.

$T_{inicial}(^{\circ}C)$	$T_{final}(^{\circ}C)$	taxa($^{\circ}C/min$)	t(min)
22-25	50	1	60
50	100	1	60
100	125	1	60
125	150	1	60
150	175	2	60
175	200	2	60
200	250	2	60
250	300	2	60
300	350	2	60
350	400	2	240

A expansão do gel com a temperatura deu origem a amostras com características de uma

espuma (gás disperso em sólido). Posteriormente, essas amostras foram tratadas termicamente a 200 °C e à 350 °C, durante 0, 2, 4, 5, 10, e 15 minutos em atmosfera de gás hidrogênio, dentro de um reator de tubo de vidro com fluxo constante (50 mL/min). Assim obtivemos as amostras que nomeamos como espuma de prata.

Os substratos vítreos borofosfatos desenvolvidos nesse trabalho podem, portanto, ser resumidos como segue:



3.2 Equipamentos e métodos de medidas

3.2.1 Espectrômetro Raman



Figura 3.1: Espectrômetro Renishaw In Via micro-Raman System. Laboratório de Microscopia Raman da UFV.

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente usando um sistema de micro-Raman Renishaw inVia com as fontes de excitação 514,5 nm, 632,8 nm e 785 nm e os espectros foram coletados por meio de uma câmera CCD.

A evolução da atividade SERS dos substratos vítreos borofosfatos dopada com íons Ag^+ foi realizada usando como molécula padrão uma solução de cresil-violeta em etanol 10^{-6} mol/L. Sobre a superfície dos vidros gotejamos a solução de cresil-violeta e esperamos secar. Em seguida, as medidas Raman foram obtidas usando o espectrômetro Renishaw In Via micro-Raman System (Fig. 3.2) equipado com *laser* de argônio 514,5 nm, objetiva 50X e potência de excitação 0,05 mW. A linha de base foi extraída de todos os espectros, usando interpolação cúbica como linha de base, seguido de normalização pelo tempo de aquisição e potência do *laser*. Escolhemos a linha de *laser* argônio 514,4 nm baseado na proximidade do pico de absorção para as nanoestruturas de prata.

Para as amostras vítreas borofosfato dopada com íons Cu^+ , as medidas foram realizadas com o *laser* 514,5 nm e a potência do *laser* usada foi 0,03 mW, ao passo que para o *laser* de 785 nm e 632,8 nm, a potência usada foi 0,04 mW. O feixe de *laser* foi guiado através de um filtro de linha e focada com uma objetiva de microscópio de 50X (resultando em um ponto de *laser* de cerca de $1 \mu\text{m}$ e $0,8 \mu\text{m}$ de diâmetro no plano focal, para o *laser* 514,5 nm e *laser* 632,8 nm, respectivamente) em uma amostra montada sobre um estágio de translação xyz. Várias medidas foram feitas para alcançar uma média para cada amostra.

A rodamina B (RB), escolhida como molécula padrão, foi adquirida a partir de Sigma Aldrich. Os vidros borofosfatos dopados com 1,5% Cu_2O foram gotejados com solução etanólica ($V = 5 \mu\text{L}$) contendo 10^{-9} M RB e em seguida posta para secagem.

3.2.2 Espectrômetro de absorção

Neste trabalho, o equipamento utilizado para caracterizar a absorção molecular na região do UV-Vis foi um espectrofotômetro da marca PG instruments modelo T80+ com passo de 0,1 nm e ar como linha de base, no intervalo de 190 nm a 800 nm.

3.2.3 Microscopia de Força Atômica

Neste trabalho foi escolhido o modo de operação contato intermitente, o que minimiza os possíveis danos à superfície da amostra quando comparado com o modo contato, sem perder resolução na qualidade das imagens. A caracterização morfológica das amostras deste trabalho

foram feitas em um Ntegra Prima SPM. As varreduras compreenderam 5 diferentes regiões de cada filme, produzindo imagens de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ com 512 pixels x 512 pixels. A partir dessas imagens fez-se o estudo da rugosidade dos filmes e dos padrões gerados via teoria de escala dinâmica e da função de correlação altura-altura, respectivamente, abordadas no Capítulo 5.

3.2.4 Espectroscopia de Raios-X

As estruturas cristalográficas dos vidros borofosfatos foram avaliados por raios X medidos de difração de pó (XRD). Os padrões de XRD foram registados utilizando o Bruker D8 Discover Difractômetro equipado com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram obtidos em ângulos entre 25° e 80° ($\theta - 2\theta$).

3.2.5 Microscópio Eletrônico de Varredura



Figura 3.2: Espectrômetro JOEL JSM-6010LA. Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFV.

A superfície das amostras foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) JEOL JSM-6010LA em modo de elétrons secundários (ES) na tensão de aceleração de 15 kV. A distância de trabalho utilizada foi de 10 mm.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos em quatro seções os resultados obtidos neste trabalho. Na primeira seção descrevemos os resultados e discussões para as amostras vítreas borofosfato dopado com íons de prata. Na segunda seção apresentamos os resultados e discussões para as amostras vítreas borofosfato dopada com íons de cobre. O estudo da rugosidade, da distância entre as nanoestruturas de cobre e a relação entre esses parâmetros e o efeito SERS são discutidos na terceira seção. Na última seção descreveremos os resultados de simulações de Monte Carlo (modelo WV com barreira cinética), a formação dos *mounds* e sua concordância com os dados experimentais.

4.1 Substratos vítreos dopado com íons de prata

Os substratos vítreos com as nanoestruturas metálicas são obtidas pelo processo *bottom-up*. O processo de crescimento de nanoestruturas metálicas usando a metodologia *bottom-up*, baseia-se na migração dos íons (termicamente ativada) de metais de transição (Ag^+ , Cu^{2+}), redução dos íons pelo gás redutor (nucleação) e crescimento/coalescência das nanopartículas na superfície do substrato vítreo ativo.

A representação esquemática do processo *bottom-up* é apresentada na Fig. 4.1. A Fig.4.1 (a) mostra o vidro contendo os íons de metais de transição, sem tratamento térmico. Após o tratamento térmico, (veja Fig. 4.1 (b)) os íons migram em direção à superfície do vidro, sendo reduzidos para o estado metálico sob atmosfera de hidrogênio e, assim, formando as nanoestruturas por nucleação e crescimento/coalescência dessas nanopartículas.

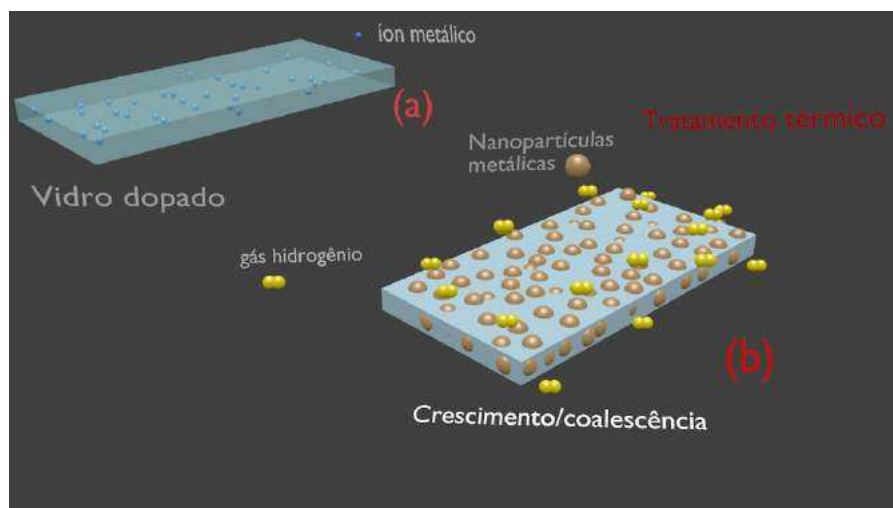


Figura 4.1: Representação esquemática do processo *bottom-up* (a) amostra vítrea dopada com íons de metais de transição, (b) íons de metais de transição migram para a superfície da lâmina de vidro com o tratamento térmico sendo reduzidos para o estado metálico sob atmosfera de hidrogênio.

A morfologia, o tamanho e a distância das nanoestruturas metálicas pode ser controlada variando os parâmetros de tratamento térmico, o tipo de gás redutor e o tempo de tratamento térmico [15]. Vidros germanofosfatos [75], oxifluoretos [8, 9] e óxidos apresentam a mesma dependência com temperatura e tempo de tratamento térmico.

4.1.1 Medidas de absorção de água

A síntese de vidros fosfatos, boratos, borofosfatos ou germanofosfatos é experimentalmente realizada em um só passo. No entanto, os vidros baseados em fosfatos/boratos possuem considerável sensibilidade à umidade [6, 7]. Normalmente alguns minutos de exposição à atmosfera do laboratório são suficientes para o ataque da umidade à matriz vítrea. Os vidros anteriormente estudados pelo grupo [15] eram preparados com a adição de 3% Al_2O_3 e apresentavam, ainda, a limitação de serem sensíveis à umidade, necessitando assim cuidado adicional no preparo e armazenamentos destes materiais.

Quando os vidros do sistema borofosfato com 3% de Al_2O_3 são imersos em água, ocorre a remoção das AgNPs sobre a superfície do substrato vítreo. Desta forma, o substrato vítreo ativo, quando utilizado em espectroscopia SERS, fica restrito à obtenção de espectros Raman de moléculas dissolvidas em solventes apolares, que não removem ou sofram reação com o

substrato. A impossibilidade de utilização da água (solvente polar) como solvente, restringe as aplicações para AgNPs imobilizadas, pois a remoção das AgNPs aconteceria rapidamente. Outro ponto importante é a limitação em aplicações deste sistema para reações catalíticas, pois existe considerável dificuldade de recuperação das AgNPs do meio reacional.

No presente trabalho foram avaliadas duas condições para o sistema borofosfato: *i*) matriz vítrea sensível à umidade, absorvendo água e formando um gel e *ii*) matriz vítrea que não absorve água quando exposta à umidade. O desenvolvimento de uma matriz que não apresente reação química com a umidade é particularmente interessante para aplicações em SERS, pois a manipulação do substrato e estabilidade serão facilitadas.

A matriz borofosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{--H}_3\text{BO}_3$) foi modificada com a adição de íons trivalentes, íon alumínio Al^{3+} , para obtenção de um vidro quimicamente mais resistente. Inicialmente, vamos discutir as propriedades do vidro não dopado com íons metálicos e avaliar o efeito da adição do íon Al^{3+} na capacidade de absorção de água.

Medidas de absorção de água foram feitas para os vidros borofosfatos não dopado com íons metálicos. Vidros com 0%, 5%, 10% e 15% de Al_2O_3 , que correspondem a 0%, 10%, 20% e 30% de íons Al^{3+} , respectivamente, foram triturados e colocadas em contato com uma atmosfera com $\text{UR}(\%) \approx 75\%$, num dessecador. Cada medida foi feita em triplicata, usando três vidros de relógio, contendo em cada um $\approx 0.1\text{g}$ do vidro.

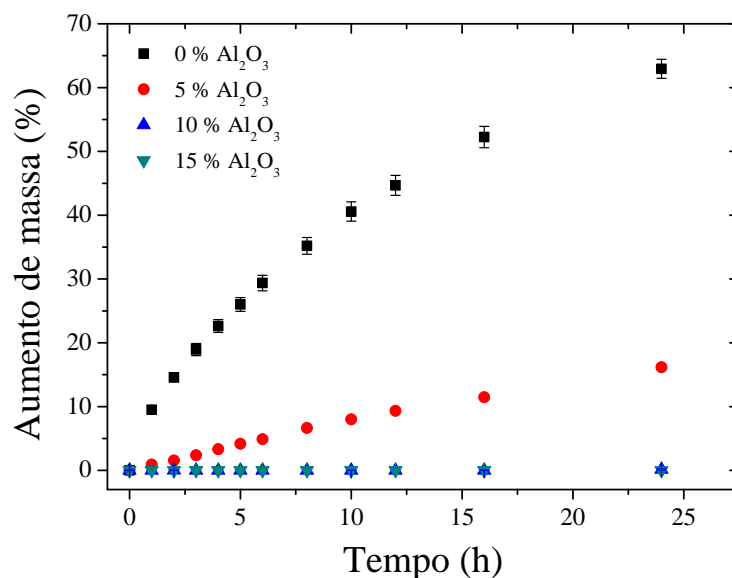


Figura 4.2: Aumento de massa (absorção de água) para vidros não dopados com diferentes concentrações de Al_2O_3 em função do tempo. Pó do vidro (granulometria < 325 mesh) borofosfato em atmosfera controlada por solução saturada de NaCl ($\text{UR} \approx 75\%$). Amostras realizadas em triplicata. As barras indicam o desvio padrão para cada medida.

A Fig. 4.2 apresenta o aumento de massa em função do tempo para vidros sintetizados, com diferentes quantidades de Al_2O_3 .

Como podemos notar pela Fig. 4.2, vidros com 10% e 15% de Al_2O_3 não apresentam absorção de água (aumento da massa) após 24 horas de exposição. Estes vidros se apresentam mais resistentes quimicamente, mesmo quando expostos durante longos períodos à umidade. Logo, são mais adequados à aplicações SERS de moléculas em solução. Além disso, não necessitam de cuidados especiais de manipulação e armazenamento. A ausência de íons de alumínio (0% Al_2O_3) ou em pequenas quantidades (5% Al_2O_3) ainda permitem a reação, indicando um vidro menos resistente quimicamente.

4.1.2 Medidas UV-vis

Uma análise de remoção das nanoestruturas de prata em água foi feita para a amostra espuma de prata, que possui 3% de Al_2O_3 . Para isso, foi triturado a amostra tratada termicamente por 5 minutos à 200 °C. Em seguida, foi preparado uma solução de concentração 0,8 g/L do pó da amostra em água. Medidas UV-vis para a solução foram feitas imediatamente após a preparação da solução. A solução foi deixada em repouso por 24 horas e nova media UV-vis foi realizada.

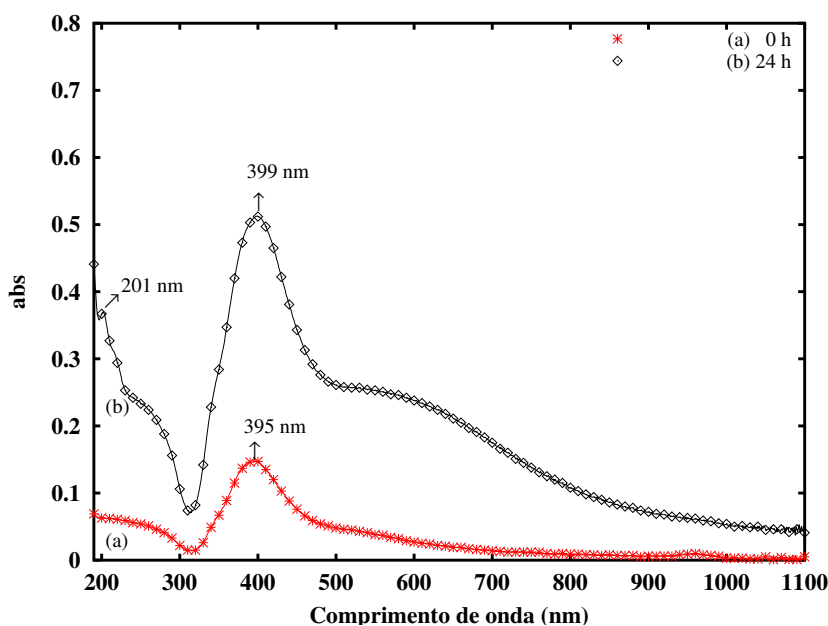


Figura 4.3: Espectro de absorção UV-vis da solução com a espuma de prata com 3 % de Al_2O_3 , tratadas durante 5 minutos à 200°C. Concentração 0,8 g/L da amostra em água. Por (a) 0 horas (b) 24 horas.

A Fig.4.3 apresenta o espectro de absorção UV-vis [76] para as nanopartículas obtidas com 5 minutos de tratamento à 200 °C em solução aquosa. A posição em 315 nm é atribuída a transições interbanda na prata metálica. Para metais nobres, como a prata, estas transições ocorrem entre a banda d mais energética, para banda de condução (orbitais vazios hibridizados sp) [77]. Transições interbanda são características inerentes ao material (nanopartículas de Ag^0) não sendo afetadas pela geometria e tamanho das nanopartículas [78]. Por outro lado, transições intrabanda sofrem deslocamento para maiores comprimentos de onda com o aumento do tamanho das nanopartículas sendo a convergência para um comportamento de *bulk* quando em um raio crítico de 10 - 20 nm.

O pico máximo de absorção (λ_{max}) apresenta uma mudança de 395 nm da amostra com 0 hora 4.3(a)) para 399 nm para amostra com 24 horas (Fig. 4.3 (b)). Mudanças na intensidade, forma e posição da banda de ressonância de plamon de superfície (SPR) são atribuídas a mudanças morfológicas e crescimento das nanopartículas. As mudanças morfológicas apresentam dependência com a temperatura, exposição a luz e o tempo [79, 80] tornando a estabilização das nanopartículas um importante passo para sua aplicação. O alargamento da banda de absorção para partículas esféricas que possuem um único pico simétrico entre 390 nm - 402 nm observado na Fig. 4.3 (a) e (b) e é atribuído a mudanças da geometria esférica para piramidal [81, 82].

A intensidade de absorção observada na Fig. 4.3 é ≈ 3 vezes maior para a amostra com 24 horas de imersão em água em comparação com a amostra recém preparada. Este resultado indica a remoção das nanopartículas de prata obtidas pelo processo *bottom-up* sobre o substrato pela água e sua dependência com o tempo. Tempos maiores implicam numa maior quantidade de partículas removidas. Desta forma, estes substratos do sistema borofosfato com 3% de Al_2O_3 , tornam-se inviáveis para aplicação SERS de moléculas dissolvidas em água, pois a remoção das AgNPs aconteceria rapidamente. Além disso, estes substratos possuem considerável sensibilidade à umidade, com notável absorção de água, conforme observamos na Fig. 4.2, tornando-os instáveis para aplicação SERS em curto intervalo de tempo.

Com o objetivo de de analisar a remoção das nanopartículas metálicas em água, agora para os vidros borofosfatos dopados com íons de prata e com diferentes proporções molares de Al_2O_3 , vidros com 5, 10 e 15% de Al_2O_3 foram triturados e, em seguida, tratados termicamente à 200 °C, durante 5 min. A remoção das nanopartículas em água foi avaliada pela preparação de soluções de 0,8 g/L do pó dos vidros tratados termicamente. As soluções foram deixadas em repouso por 24 horas, período muito superior ao necessário para remoção das AgNPs observado nos vidros sem ou com 3% de Al_2O_3 . Após este período medidas UV-vis foram feitas para as soluções.

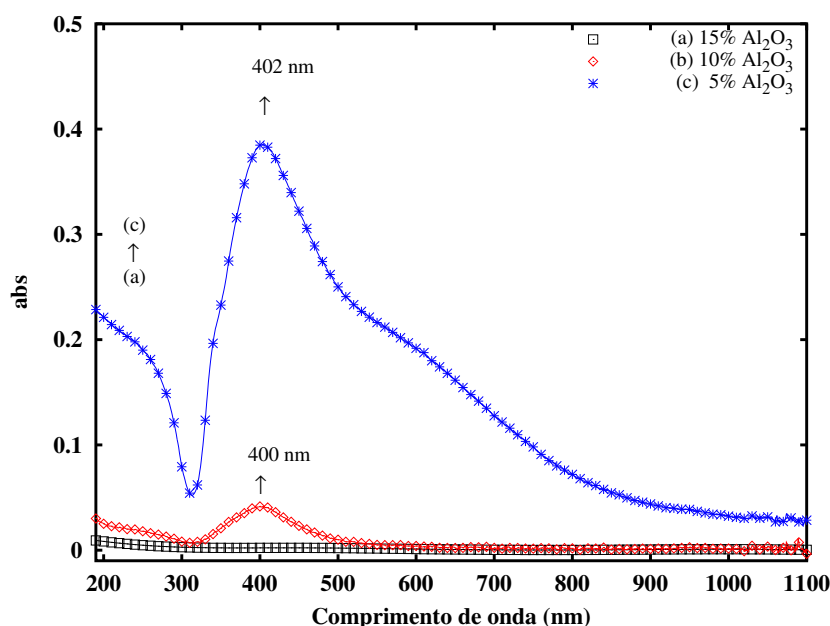


Figura 4.4: Espectros de absorção UV-vis após 24 horas para solução aquosa (0,8 g/L) do pó do vidro do sistema borofosfato dopados com Al_2O_3 (% em mol) (a) 15% (b) 10% e (c) 5%. Pó do vidro (granulometria < 325 mesh) com tratamento térmico a 200 °C durante 5 minutos em atmosfera de gás hidrogênio para todas as amostras.

O vidro borofosfato com 10% de Al_2O_3 (Fig. 4.4 (b)) não apresenta absorção de água quando exposto a umidade (veja Fig. 4.2), mas permite a remoção das AgNPs quando imerso em solução aquosa, que pode ser confirmado pelo aparecimento do pico de SPR característico de AgNPs em solução. A inserção de 5% de Al_2O_3 (Fig. 4.4 (a)) fornece um vidro com pouca ou nenhuma capacidade de retenção de nanopartículas na superfície, como pode ser observado pelo intenso pico de SPR das AgNPs, removidas do substrato e dispersas em solução. Entre as composições avaliadas o vidro com 15% de Al_2O_3 apresenta resistência química adequada ao ataque da umidade e não permite a remoção das AgNPs em solução aquosa, fato confirmado pela ausência do pico de SPR das AgNPs após 24 horas de imersão do pó do vidro em água (Fig. 4.4 (a)).

Espectros de absorção UV-vis foram feitos para as lâminas de vidro borofosfato dopada com íons de prata e tratadas termicamente à 200 °C, durante 5min. Os espectros foram obtidos para lâminas com espessura 0,2 mm e com (% em mol) 0, 5, 10 e 15% de Al_2O_3 , respectivamente, e são mostrados na Fig. 4.5.

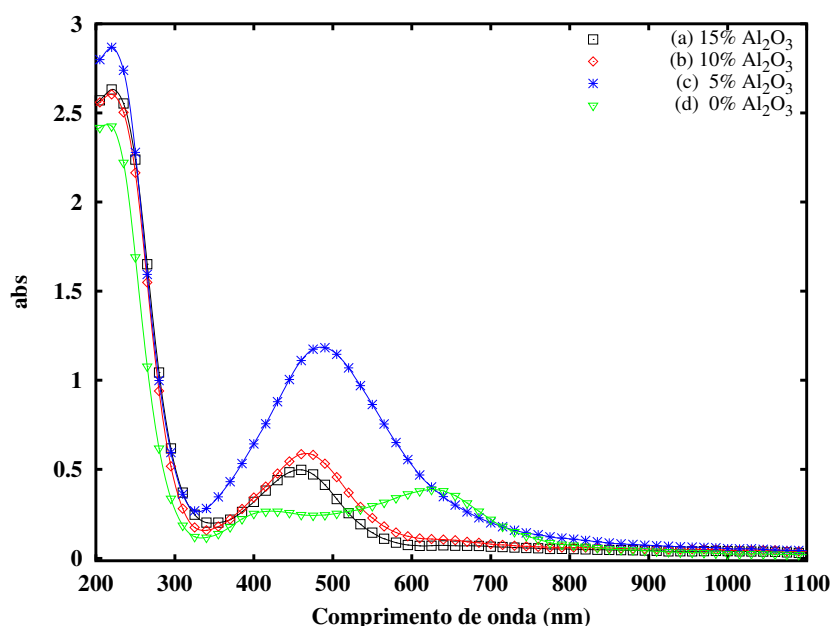


Figura 4.5: Espectro de absorção Uv-vis para lâminas (0,2 mm de espessura) de vidros do sistema borofosfato com diferentes quantidades de Al_2O_3 (em % mol) (a) 15, (b) 10, (c) 5 e (d) 0. Tratamento térmico a 200 °C durante 5 minutos em atmosfera de gás hidrogênio para todas as amostras.

O intenso pico observado na Fig. 4.5 é referente a banda de SPR de AgNPs característico de partículas esféricas. A mudança no formato do pico de absorção SPR está relacionado à formação de nanopartículas com formatos diferentes do formato esférico [75]. A redução da intensidade do pico de absorção para amostras com elevada concentração de alumínio está relacionada à formação de uma rede vítrea mais rígida que dificulta a migração dos íons Ag^+ .

Podemos observar que o aumento na concentração de Al_2O_3 para 15%, implica na estabilidade do substrato vítreo borofosfato SERS ativo. Após 24 horas de imersão do pó do vidro em água não se constata a remoção das AgNPs na superfície da matriz vítrea, fato observado pela ausência do pico de SPR das AgNPs (Fig. 4.4 (c)). Isto possibilita o uso do substrato vítreo em espectroscopia SERS de moléculas dissolvidas em água (solvente polar). Além do mais, o vidro com 15% de Al_2O_3 apresenta resistência química adequada ao ataque da umidade, não absorvendo água (Fig. 4.2) e não necessitando de cuidados especiais de manipulação e armazenamento.

4.1.3 Análise de formação das nanoestruturas na espuma de prata

A presença das AgNPs na superfície da amostra espuma de prata foi analisado por imagens de MEV. As amostras tratadas termicamente com diferentes temperaturas (200 °C e 350 °C), durante diferentes tempos, apresentam nanoestruturas de prata com tamanhos e formas que variam com estes parâmetros. Esta dependência nos permite ter o controle do tamanho e forma das nanopartículas sintetizadas.

A Fig. 4.6 apresenta as imagens de MEV da superfície dos substratos. Se as amostras não são tratadas termicamente, não ocorre a formação das nanoestruturas de prata, como podemos observar na Fig. 4.6 (a). O tratamento térmico em atmosfera de gás hidrogênio é condição necessária para a formação das AgNPs na superfície do substrato. Quando o tratamento térmico é realizado à temperatura de 200 °C, durante 2 minutos, ocorre a formação de AgNPs (Fig. 4.6 (b)), formando AgNPs muito pequenas sobre a superfície dos substratos.

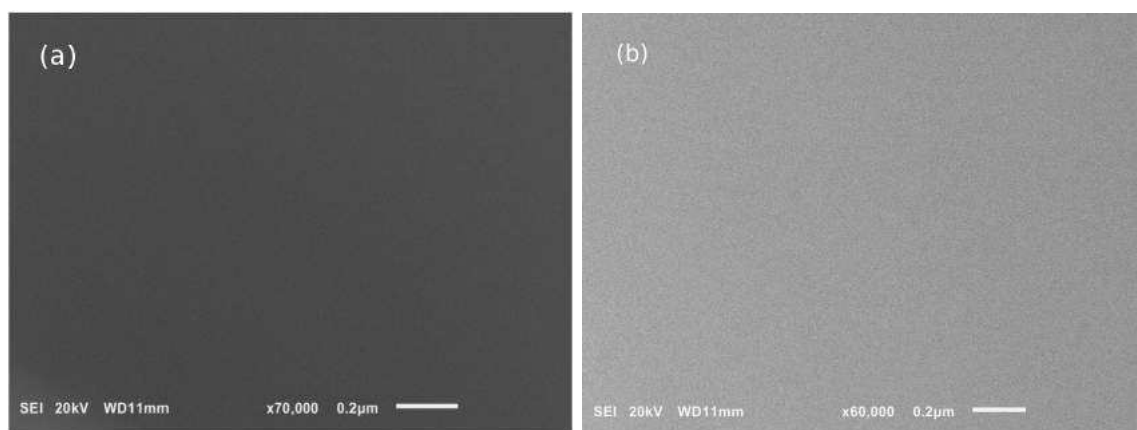


Figura 4.6: Imagens de MEV para a amostra espuma de prata com íons Ag^+ , (a) sem tratamento térmico e (b) tratado termicamente por 2 minutos à 200 °C.

Na Fig. 4.7 temos as imagens de MEV da superfície do substrato, onde observamos as nanoestruturas de prata obtidas pelo processo *bottom-up* à temperatura de 200 °C, durante 10 e 15 minutos. A morfologia das nanoestruturas são predominantemente esféricas com tamanho médio de cerca de 80 nm. Nas Fig. 4.7 (a) e 4.7 (b), observamos que as nanoestruturas estão bem distribuídas sobre a superfície da matriz vítrea. Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 15 minutos, notamos nas Fig. 4.7 (c) e 4.7 (d) a formação de lacunas, devido à baixa coalescência das nanoestruturas.

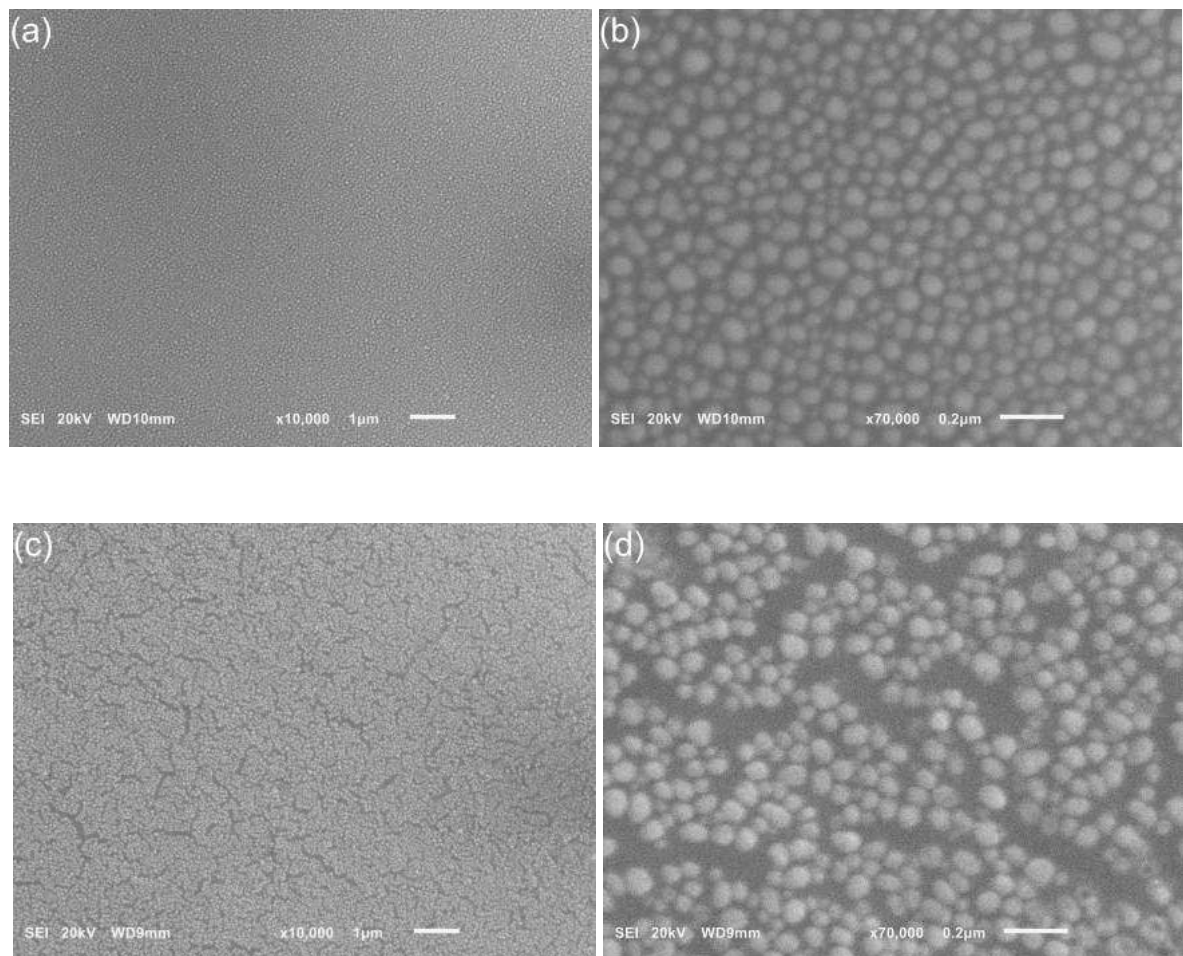


Figura 4.7: Imagens de MEV para a amostra espuma de prata. Tempos de tratamento (a) e (b) 10 min e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. (c) e (d) 15 min e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. Todas as amostras tratadas a 200°C.

As imagens de MEV da amostra espuma de prata com 0,5 e 2 minutos de tratamento à 350 °C são mostradas na Fig. 4.8. Notamos que as nanoestruturas de prata não são interligadas, mas formam ilhas, formando um padrão de nanoestruturas de prata distribuídas sobre a superfície do substrato. O tamanho médio das nanopartículas de prata na superfície do substrato variam com o tempo de tratamento como podemos observar pela Fig. 4.8 (b) e 4.8(d). Para tempos curtos os tamanhos das nanopartículas na superfície são menores. Para tempos mais longos, mais e mais íons de Ag^+ migram para a superfície, formando ilhas, que ao nuclearem e coalescerem formam nanoestruturas maiores.

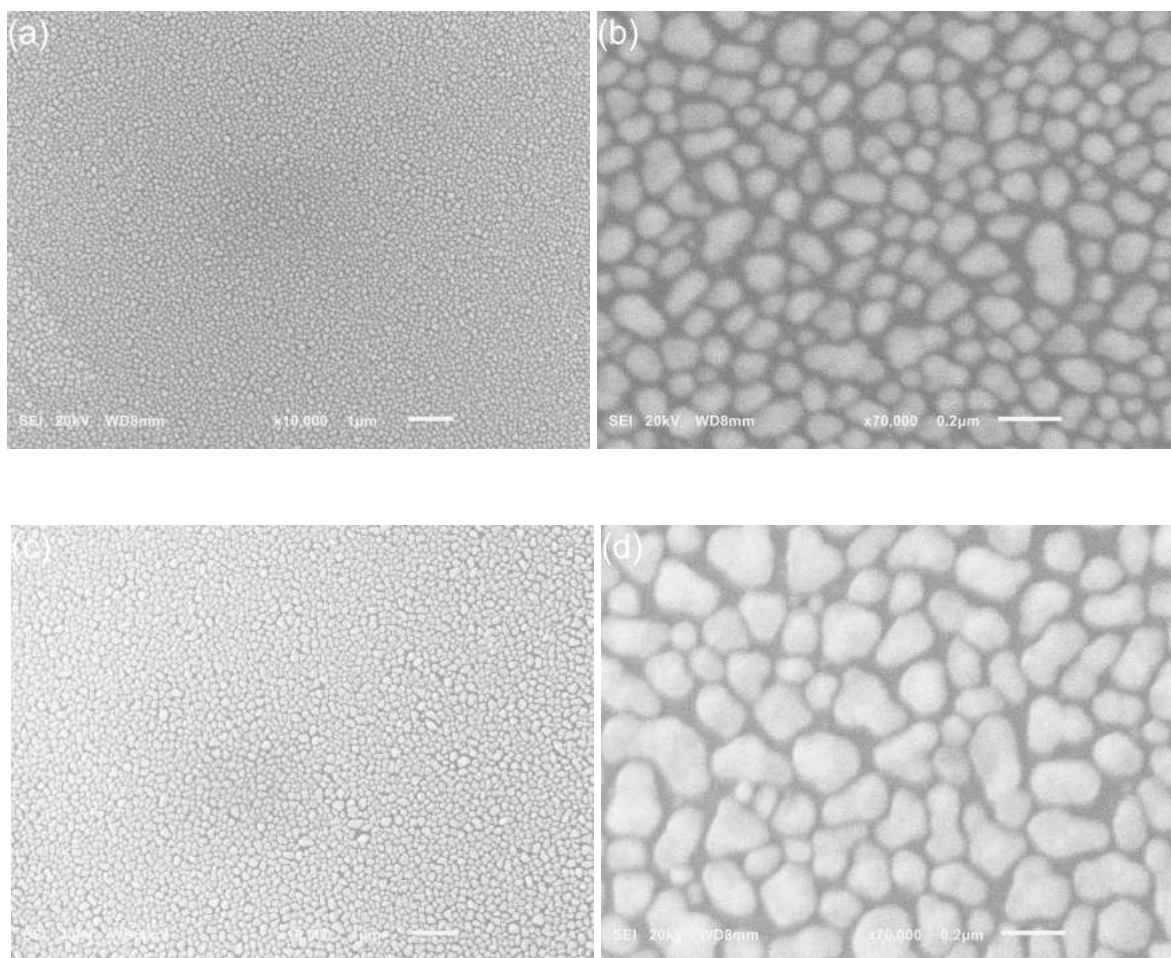


Figura 4.8: Imagens de MEV para a amostra espuma de prata. Tempos de tratamento (a) e (b) 30 s e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. (c) e (d) 2 min e ampliação de 10000× e 70000×, respectivamente. Todas as amostras tratadas a 350°C.

Como veremos na próxima seção, os substratos que apresentaram maiores intensidades SERS foram os substratos tratados termicamente durante 10 minutos à 200 °C e durante 5 minutos à 350 °C. As imagens de MEV desses substratos são mostrados nas Fig. 4.9 (b) e 4.9 (d), respectivamente. Podemos notar, em ambas as imagens, que as nanoestruturas estão bem distribuídas sobre a superfície do substrato e apresentam formas predominantemente esféricas. Apesar do menor tempo de tratamento térmico da amostra tratada à temperatura de 350 °C (5 minutos), é possível notar tamanhos maiores para as nanoestruturas de prata, quando comparado às amostras tratadas à 200 °C, durante 10 minutos. Isto indica a influência da temperatura no tamanho das nanoestruturas. Com maiores temperaturas, mais e mais íons de Ag^+ migram para a superfície do amostra, formando ilhas que ao coalescerem originam nanoestruturas com tamanhos maiores.

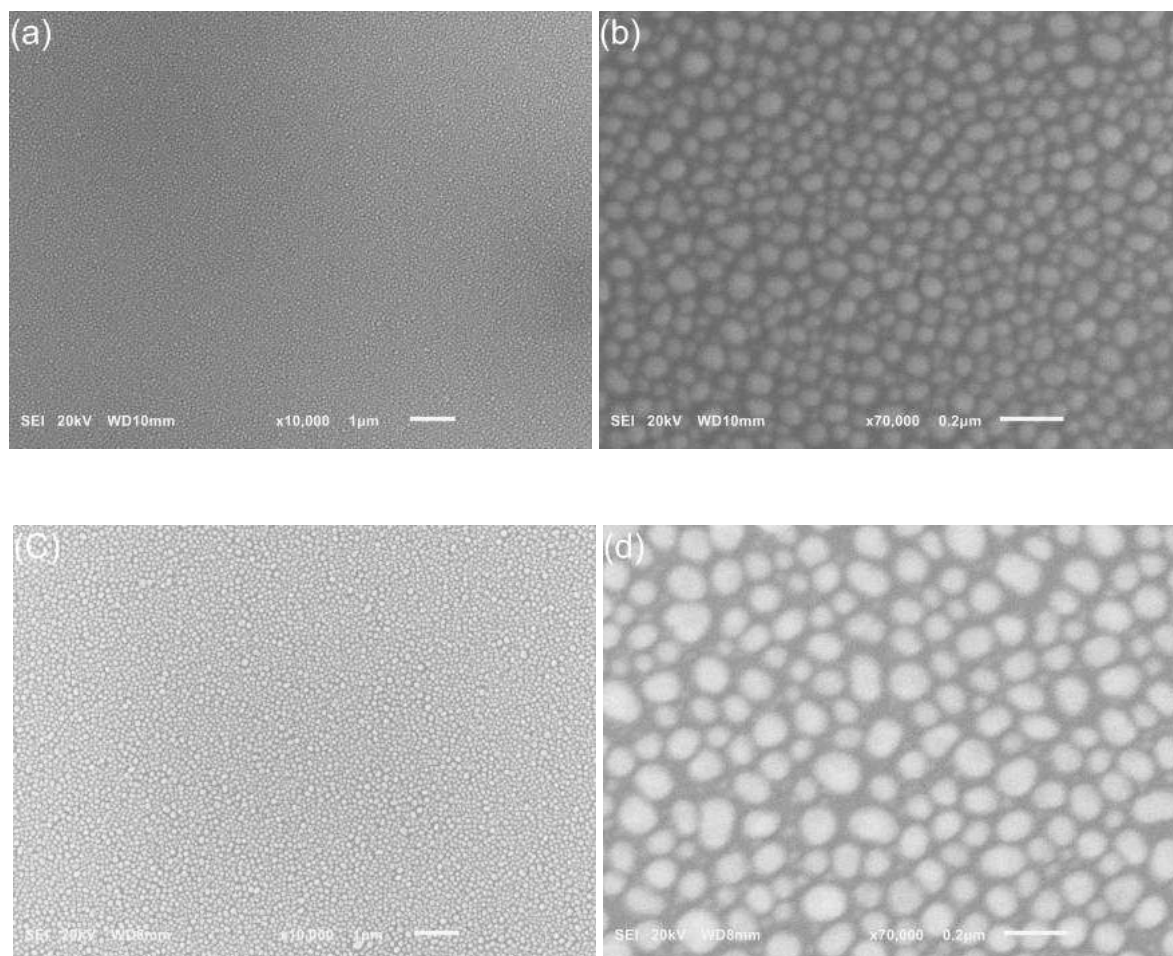


Figura 4.9: Imagens de MEV para a amostra espuma de prata. Tratamento térmico à 200°C durante 10 min e ampliações de (a) 10000× e (b) 70000×. Em (c) e (d) tratamento térmico à 350°C durante 5 min e ampliações de 10000× e 70000×, respectivamente.

4.1.4 Aplicação: SERS na espuma de prata

As amostras espuma de prata foram avaliadas com relação a sua atividade SERS, utilizando o corante cresil violeta (CV) em uma concentração de 10^{-6} M (em etanol), que foi gotejado sobre a superfície do substrato e deixado secar. O espectro SERS do CV adsorvido na superfície do substrato com as nanoestruturas de prata, tratados termicamente à 200 °C e com diferentes tempos (0, 2, 5, 10 e 15 minutos) é mostrado na Fig. 4.10. O sinal SERS para o CV de maior intensificação foi encontrado para a molécula adsorvida na amostra com 10 minutos de tratamento térmico. Quando aumentamos o tempo de tratamento térmico para 15 minutos, notamos uma

diminuição na intensidade do sinal SERS. Analisando a Fig. 4.7 (c) e (d), podemos notar que as nanoestruturas, submetidas à tratamento térmico durante 15 minutos à 200 °C, apresentam tamanhos e formas menos regulares e estão distribuídas de uma forma não homogênea sobre a superfície da amostra, com formação de lacunas, quando comparadas às amostras tratadas à 10 minutos, o que justifica a diminuição na intensidade SERS. As amostras que apresentam as nanoestruturas auto-arranjadas de forma homogênea sobre a superfície da matriz vítrea corresponde a maiores intensidades SERS.

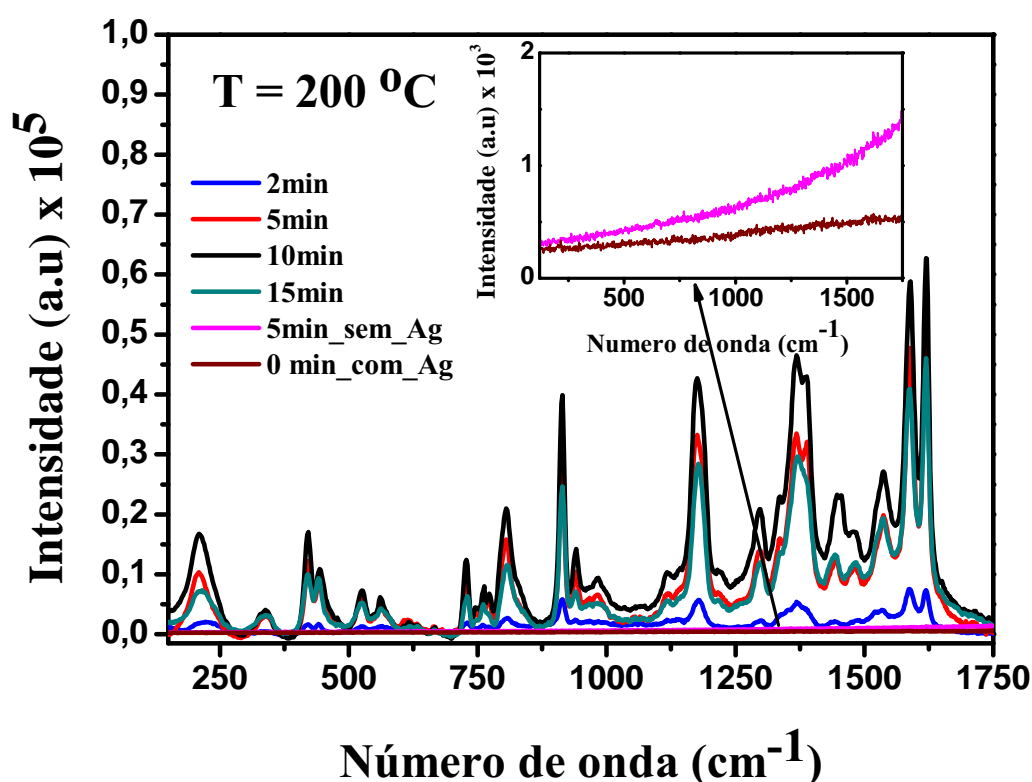


Figura 4.10: Espectro SERS do CV (10⁻⁶ mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície da amostra espuma de prata tratada termicamente por 0, 2, 5, 10 e 15 minutos à 200°C.

Em destaque na Fig. 4.10, temos o espectro SERS da amostra de CV adsorvido sobre o substrato dopado com íons de prata, porém sem tratamento térmico (0min-com-Ag), além do espectro do CV adsorvido no substrato tratado termicamente por 5 minutos, porém sem prata (5min-sem-Ag). Dessa forma, não é possível observar as bandas características da molécula de CV. O efeito SERS não ocorre para as moléculas de CV adsorvidas sobre estas amostras. Isto ocorre devido a ausência das nanoestruturas metálicas de prata.

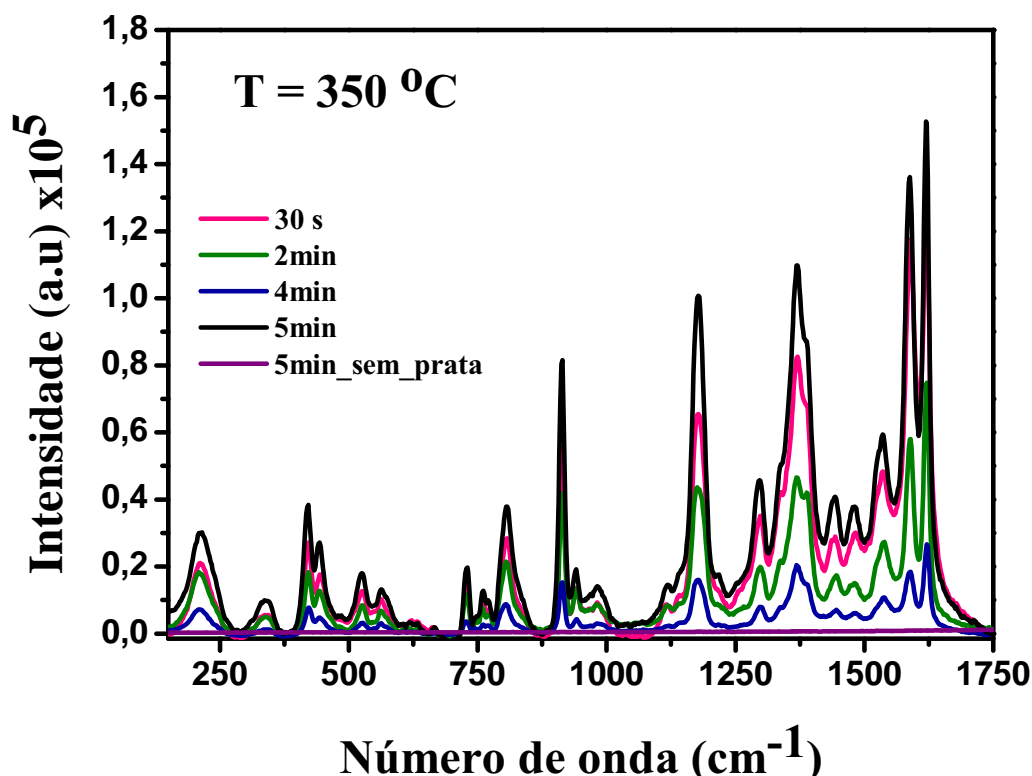


Figura 4.11: Espectro SERS do CV (10^{-6} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície da amostra espuma de prata tratada termicamente por 0,5, 2, 4, 5 minutos à 350°C.

A Fig. 4.11 mostra o espectro SERS da molécula de CV sobre as nanoestruturas de prata obtidas a 350 °C tratadas termicamente por 0,5, 2, 4 e 5 minutos. A maior intensidade SERS para o CV foi observado para o substrato tratado termicamente por 30 segundos e 5 minutos. Nas Fig. 4.8 (b) e (d) observamos um aumento no tamanho das nanoestruturas quando aumentamos o tempo de tratamento térmico de 30 segundos para 2 minutos. Apesar do aumento das nanoestruturas, notamos uma diminuição na intensidade do sinal SERS do CV. Isto provavelmente está relacionado à forma das nanopartículas. Podemos notar na Fig. 4.8 (d) que apesar de termos nanoestruturas com tamanhos maiores, elas se apresentam com diferentes morfologias.

Nas Fig. 4.9 (b) e (d) observamos as imagens de MEV das amostras tratadas termicamente à 200 °C, durante 10 minutos e à 350 °C, durante 5 minutos, respectivamente. Estes substratos SERS ativos apresentaram maiores intensidades SERS para a molécula de CV, conforme é visto na Fig. 4.12, com maior intensidade para a amostra tratada termicamente à 350 °C, durante 5 minutos.

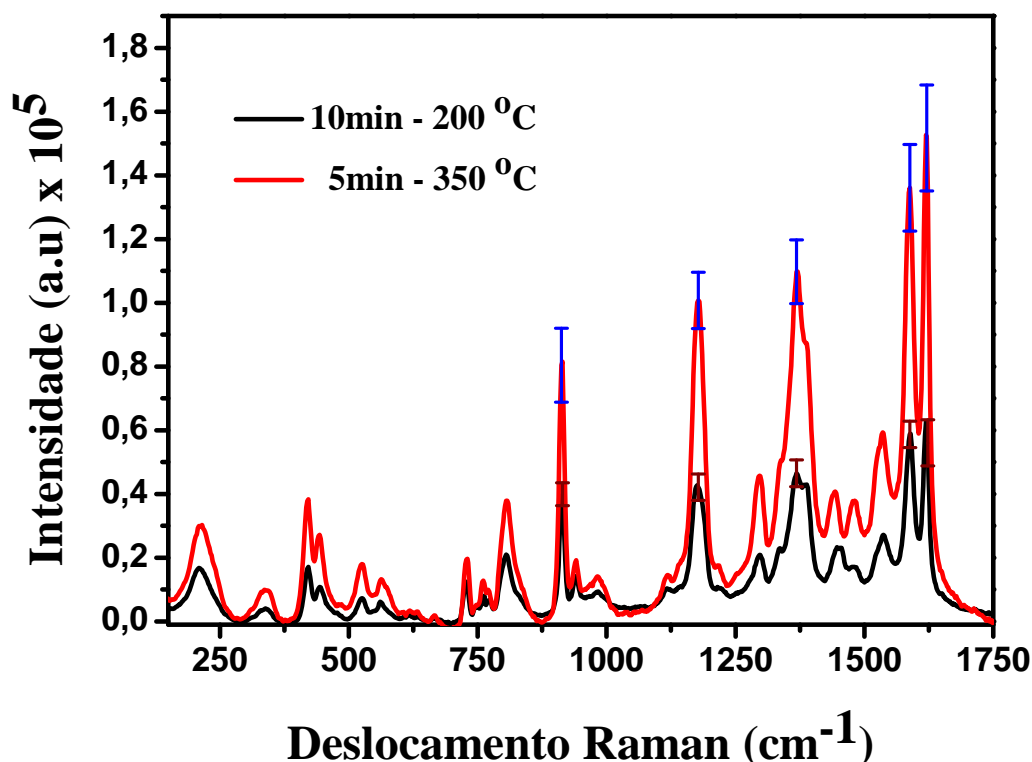


Figura 4.12: Espectro SERS do CV (10^{-6} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície da amostra espuma de prata tratada termicamente à 200°C (por 10 minutos) e 350°C (por 5 minutos).

Devido à maior temperatura, este substrato SERS ativo apresentou nanoestruturas com tamanhos maiores (apesar de menor tempo de tratamento), quando comparado à amostras tratadas termicamente à 200 °C, durante 10 minutos. Isto deve-se ao aumento na taxa de migração de íons metálicos para a superfície do substrato com o aumento da temperatura. As nanoestruturas em formas predominantemente esféricas e distribuídas de forma auto-arranjadas sobre a superfície do substrato, e com tamanho ideal, se apresentam como características ótimas para maior atividade SERS [15].

Uma análise estatística foi feita para os substratos que apresentaram melhor amplificação no sinal SERS (5min - 350 °C e 10 min - 200 °C). Foram efetuadas usando os espectros tomados em cinco pontos diferentes, selecionados numa área representativa sobre a superfície do substrato, considerando alguns picos notáveis no espectro. Conforme podemos notar pelos desvios nos espectros da Fig. 4.12, concluímos que estes substratos SERS ativos apresentam excelente reprodutibilidade. Além disso, podem ser sintetizados em um único passo e de forma rápida. Observa-se que é necessário apenas 30 segundos de tratamento térmico à 350 °C para obtermos um substrato SERS com excelente amplificação no sinal Raman de moléculas adsorvidas.

4.1.5 Análise de formação das nanoestruturas de prata nos vidros borofosfato com 15% de Al_2O_3

O aumento da quantidade de íons Al^{3+} ainda permite a migração e então o crescimento de nanopartículas, conforme pode ser notado na Fig. 4.13 e já confirmado pela Fig. 4.5, que apresenta o espectro de absorção Uv-vis para lâminas de vidros obtidos com diferentes quantidades de óxido de alumínio. Estas nanopartículas se distribuem homogêaneamente sobre a superfície do vidro, mantendo formas predominantemente esféricas. Tem seu tamanho controlado pela temperatura e pelo tempo de tratamento, além disso, como já vimos, não são sensíveis à umidade, não são removidas em medidas SERS de moléculas em solventes polares como a água e não necessitam de cuidados especiais de armazenamento.

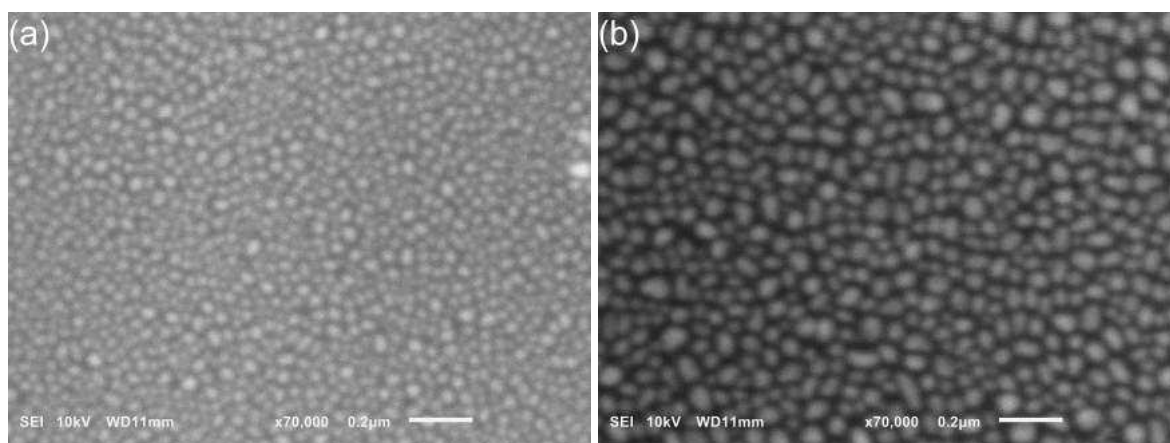


Figura 4.13: Imagens de MEV para o vidro borofosfato com 15% de Al_2O_3 . Em (a) 5 minutos à 200 °C e em (b) 5 minutos à 240 °C e ampliação de 70000 \times .

4.1.6 Aplicação: SERS na lâmina de vidro com 15% de Al_2O_3

Como já foi mostrado nas seções 4.1.1 e 4.1.2, vidros borofosfatos com 15% de Al_2O_3 não apresentam absorção de água, mesmo quando expostos durante longos períodos à umidade. Estes vidros se apresentam mais resistentes quimicamente e, além disso, o aumento da concentração de Al_2O_3 não influenciou no crescimento das nanopartículas metálicas pelo processo *bottom-up* (Fig. 4.13), possibilitando a síntese de substratos vítreos ativos para crescimento de NPs metálicas autossuportadas, que não são removidas quando em solução aquosa, mesmo após longos períodos de tempo. Portanto, estes substratos apresentam características altamente

desejáveis à aplicação SERS.

Uma concentração de 10^{-6} M (em etanol) da molécula CV foi usada para avaliar a atividade SERS dos substratos vítreos borofosfatos. A Fig. 4.14 mostra o espectro SERS da molécula de CV sobre o substrato vítreo borofosfato SERS ativo com 15% de Al_2O_3 , que foram tratados termicamente por 0 (sem tratamento térmico), 2, 5 e 8 minutos, à 200°C . O sinal SERS para o CV de maior intensificação foi encontrado para a molécula adsorvida na amostra com 8 minutos de tratamento térmico. Comparando com a maior intensidade observada para o substrato espuma de prata (Fig. 4.10), obtido com tratamento térmico durante 10 minutos à 200°C , notamos que houve um aumento na intensidade SERS do substrato vítreo borofosfato. Portanto, estes substratos vítreos borofosfatos, além de estáveis quimicamente, apresentam melhores intensidades SERS quando tratados à temperatura de 200°C e com excelente reprodutibilidade, conforme podemos notar pelo desvio nas medidas SERS.

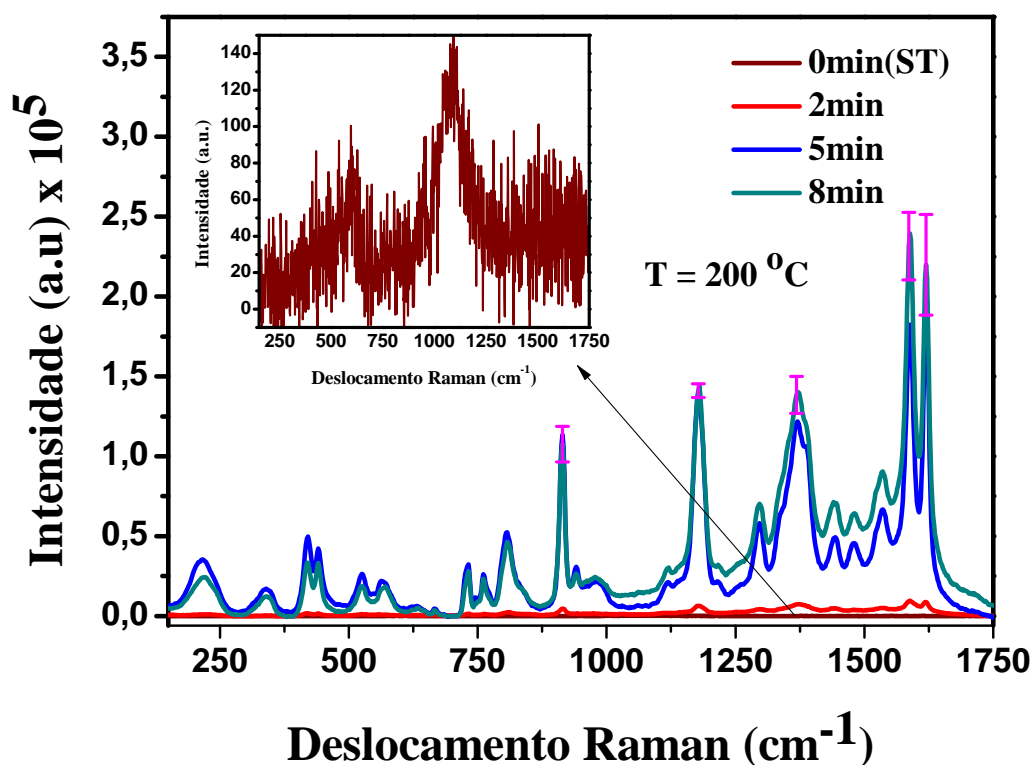


Figura 4.14: Espectro SERS do CV (10^{-6} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro borofosfato com 15% de Al_2O_3 tratado termicamente por 0, 2, 5 e 8 minutos à 200°C .

A Fig. 4.15 mostra a atividade SERS da molécula CV para os substratos vítreos borofosfatos SERS ativos que foram tratados termicamente à 350°C , durante 0 (sem tratamento), 1, 2 e 5

minutos. Notamos a diminuição na intensidade SERS à medida em que aumentamos o tempo de tratamento térmico, indicando que maiores intensidades são alcançadas para tempos mais curtos de tratamento térmico.

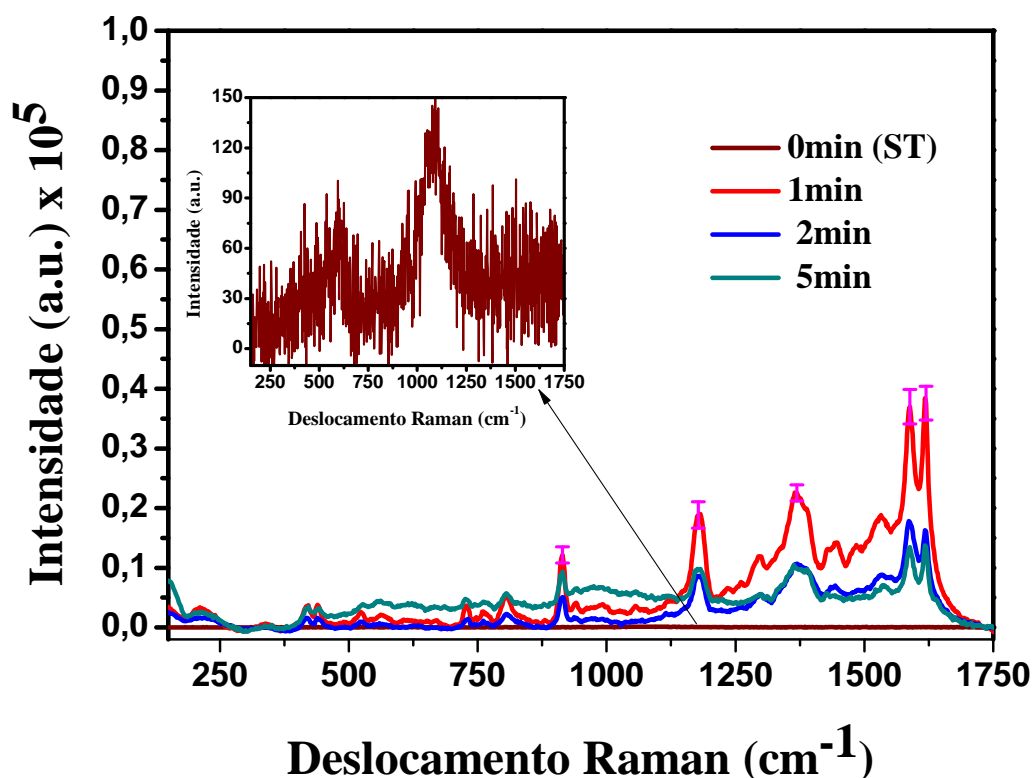


Figura 4.15: Espectro SERS do CV (10^{-6} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro borofosfato com 15% de Al_2O_3 tratado termicamente por 0, 1, 2 e 5 minutos à 350°C .

4.2 Substratos vítreos dopado com íons de cobre

Nanoestruturas de cobre podem ser obtidas sobre a superfície do vidro borofosfato, pelo processo *bottom-up*, assim como foi obtido as AgNPs, apenas substituindo o precursor nitrato de prata (AgNO_3) pelo precursor óxido de cobre (Cu_2O). Portanto, além da facilidade de síntese, em apenas um passo, esse método inovador, permitem-nos sintetizarmos substratos vítreos SERS ativos com diferentes nanopartículas metálicas, como Ag e Cu, que são os metais mais usados em SERS.

4.2.1 Espectro de Absorção UV-visível

Na Fig. 4.16 temos o espectro de absorção UV-vis para o vidro borofosfato de cobre, contendo 10% de Al_2O_3 e 3% de íons Cu^+ . Medidas UV-vis foram feitas para o vidro borofosfato dopado com íons de cobre, com 15 e 5 minutos de tratamento de tratamento térmico à 400 °C, sobre atmosfera de hidrogênio (H_2) (Fig. 4.16 (a) e (b), respectivamente), assim como para a amostra não tratada termicamente (Fig. 4.16 (c)). O espectro de absorção UV-vis, também foi medido para a amostra vítrea borofosfato não dopada com íons de cobre, tratada termicamente durante 60 minutos à 400 °C (Fig. 4.16 (d)) e não tratada termicamente (Fig. 4.16 (e)). No gráfico interno à Fig. 4.16, temos os espectros UV-vis para o vidro borofosfato dopado com íons de cobre e tratados termicamente durante 15 minutos à 400 °C. Os espectros foram obtidos à cada 15 minutos até 105 minutos, sob ar laboratorial.

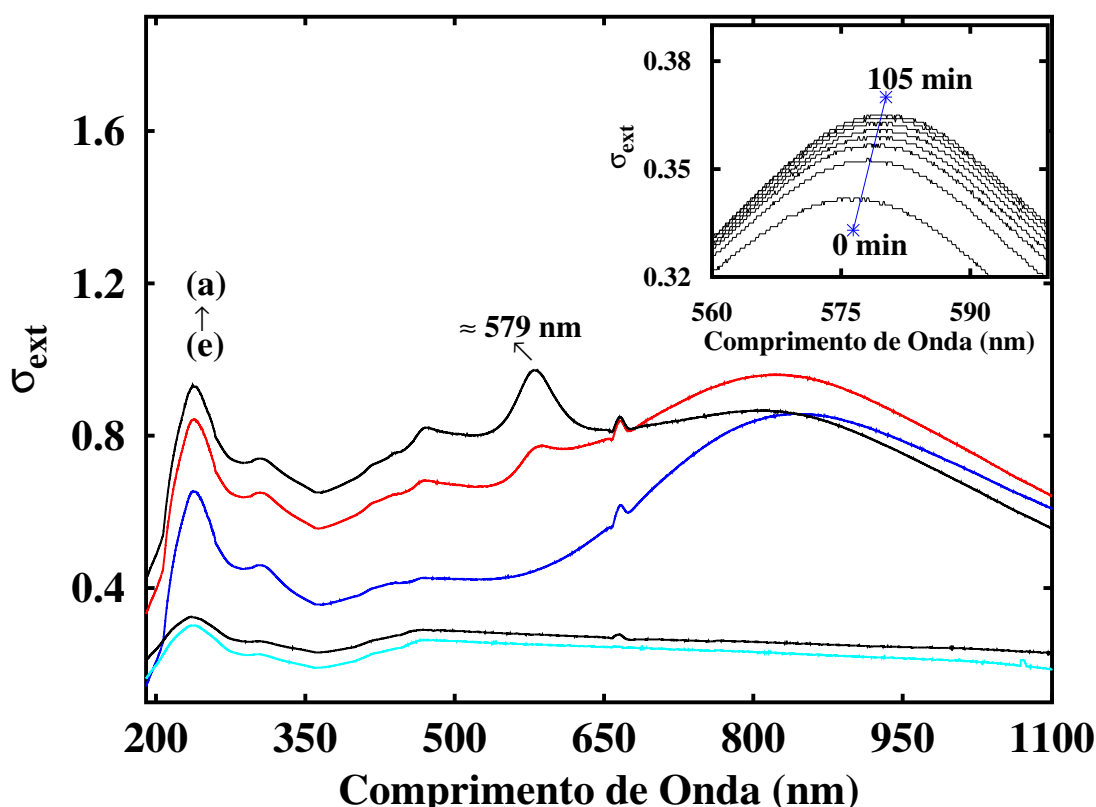


Figura 4.16: Espectros de absorção UV-vis para amostra do sistema borofosfato dopada com 10% de Al_2O_3 e 3% de íons Cu^+ . Amostra (a) tratada termicamente durante 15 min à 400 °C sobre fluxo de H_2 ; (b) 5 min à 400 °C sobre fluxo de H_2 ; (c) vidro dopado com Cu não tratado termicamente; (d) amostra não dopada após 60 min à 400 °C e (e) da amostra não dopado e não tratada termicamente. Gráfico interno: 15 min à 400 °C e os espectros foram recolhidos a cada 15 minutos até 105 minutos sob ar laboratorial.

A larga banda de absorção centrada em 838,2 nm é referente a sobreposição dos picos ${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g}$, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ e ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ em coordenação octaédrica distorcida para os íons Cu^{2+} [83, 84].

O tratamento térmico, em atmosfera redutora de hidrogênio, permite a formação de cobre metálico sobre a superfície do vidro borofosfato. Os espectros ópticos mostram uma intensa ressonância de plasmon de superfície (SPR) com pico centrado em 579 nm (Fig. 4.16 (a)), que está ausente no espectro da amostra não tratada termicamente, porém, dopada (Fig. 4.16 (c)). Além disso, pode-se observar um aumento do pico de SPR com o tempo de tratamento térmico de 5 minutos (Fig. 4.16(b)) para 15 minutos (Fig. 4.16 (a)). Podemos observar também pelas Fig. 4.16 (d) e (e) que o tratamento térmico não tem nenhum efeito sobre o perfil dos espectros para as amostras dopadas.

O SPR de CuNPs obtidos em solução é relatada entre 550 nm e 615 nm [85, 86]. CuNPs imobilizadas em matriz vítrea mostram um pico SPR de CuNP em ≈ 560 nm [87]. O gráfico interno na Fig. 4.16 mostra a evolução da banda SPR para o vidro borofosfato dopado tratado termicamente, quando CuNPs são expostas ao ar. Os espectros foram coletados a cada 15 minutos, no intervalo de tempo de 0 à 105 min, a temperatura ambiente. Esta inserção mostra um desvio para o vermelho (partindo de 576,5 nm para 580,2 nm) e um aumento na intensidade da banda de absorção de SPR, o qual tem sido relacionada com a formação de uma camada de óxido de cobre [88].

4.2.2 XRD das amostras vítreas borofosfato dopadas com íons de cobre

Na Fig. 4.17 temos o padrão de raios-X para o pó do vidro borofosfato com 10% de Al_2O_3 . O padrão de raios-X para o pó do vidro borofosfato dopado com íons de cobre e tratado termicamente durante 60 minutos à 400 °C, em atmosfera de gás hidrogênio (H_2) é mostrado na Fig. 4.17 (a). O padrão de raios-X para o pó do vidro borofosfato sem tratamento térmico é mostrado na Fig. 4.17 (b).

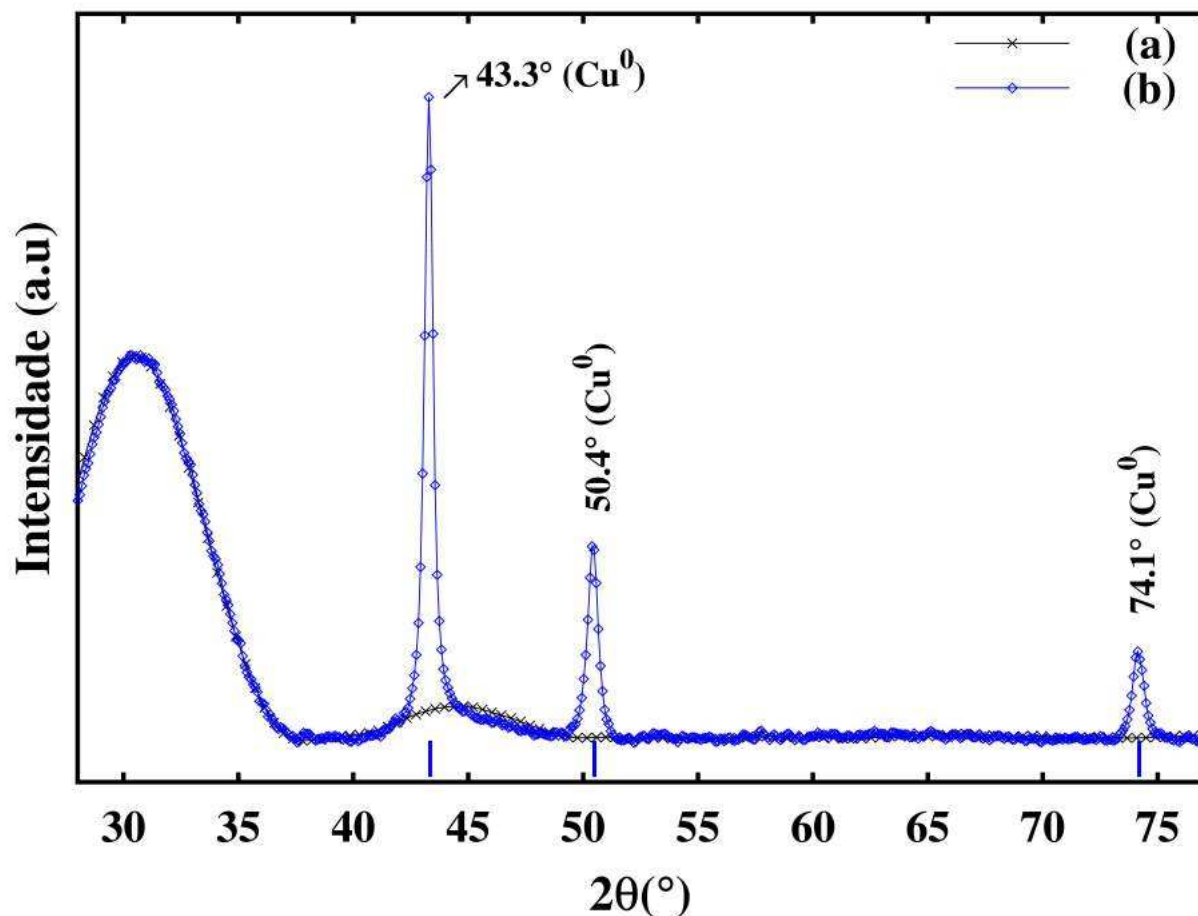


Figura 4.17: Análise XRD da amostra em pó para vidro de 10% de Al_2O_3 dopado com íons de cobre tratado termicamente a (a) 60 min à 400°C em atmosfera de gás hidrogênio e (b) dopado sem tratamento térmico. As linhas verticais indicam o padrão XRD para Cu^0 (linhas azuis). JCPDS (Cu^0): 04-0836.

A presença do filme de cobre metálico é confirmada pelos três picos característicos XRD associados com os planos cristalinos (111)(43.3°), (200)(50.4°) e (220)(74.1°). Os picos são indexados com base no arquivo JCPDS: 04-0836. Na amostra sem tratamento térmico (4.17(a)) é observada apenas uma banda larga característica de materiais vítreos [89].

4.2.3 Espectroscopia Raman das amostras vítreas borofosfato dopadas com íons de cobre

O espectro Raman das amostra vítreas borofosfatos com 10% Al_2O_3 , dopada com íons de

cobre são mostradas na Fig. 4.18. A Fig. 4.18 (a) mostra o espectro Raman do vidro borofosfato dopado com íons de cobre sem tratamento térmico e a Fig.4.18 (b) representa o espectro Raman para a amostra vítrea borofosfato dopada e tratada termicamente durante 60 minutos à 400 °C, em atmosfera de hidrogênio (H_2).

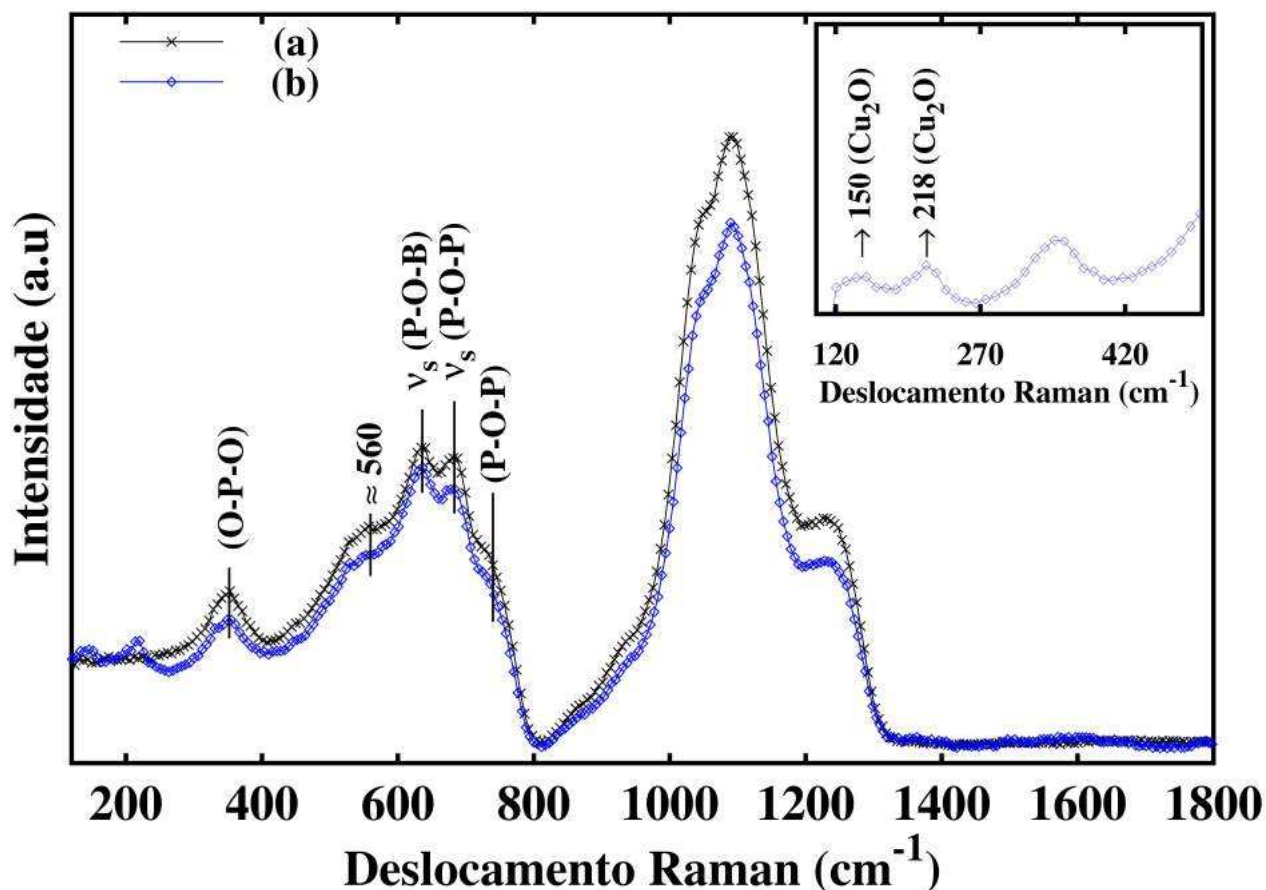


Figura 4.18: Análise Raman do vidro de 10% Al_2O_3 dopado com cobre (lâmina) (a) vidro sem tratamento térmico e (b) 60 min (400 °C), sob $H_2(g)$. Detalhe: ampliação para a amostra (b) na região de 120 cm^{-1} à 450 cm^{-1} . As linhas verticais indicam as posições inalteradas.

As bandas características do vidro borofosfato são mostradas na Fig. 4.18 (a). A banda em 353 cm^{-1} é atribuída a movimentos de flexão em cadeias O-P-O [90]. A banda larga em $\approx 560\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo relacionado ao movimento de cátions e da configuração da cadeia [90].

A adição de boro para o vidro $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ divide a banda P-O-P que se estende a cerca de 700 cm^{-1} , de modo que os picos são atribuídos ao alongamento P-O-B de grupos contendo fósforo e boro [91, 92]. Para o vidro borofosfato de sódio, estudado neste trabalho, a banda em 636 cm^{-1} é atribuída a P-O-B, a banda de 683 cm^{-1} é atribuída a $\nu_s(\text{P-O-P})$ e o ombro a 741 cm^{-1} é atribuída a ligações P-O-P [92]. A banda Raman larga entre 850 e 1250 cm^{-1} é atribuída a sobreposição Raman de complexo de $\nu_s(\text{PO}_3)$ e ao estiramento simétrico/assimétrico de alongamento do grupo PO_2 [90, 92].

A 4.18(b) mostra o espectro Raman do vidro dopado com cobre após o tratamento térmico durante 60 minutos à $400\text{ }^\circ\text{C}$. A partir desta Figura, pode-se observar as bandas características do substrato de vidro e dois picos a 150 cm^{-1} ($\Gamma_{15}^{(1)}(\text{LO})$) e 218 cm^{-1} ($2\Gamma_{12}^-$) atribuídos a Cu_2O , formado pela exposição ao ar das CuNPs, criando uma camada de óxido nativo muito fina. O modo fônon em 150 cm^{-1} é inativo em Raman e o pico em 218 cm^{-1} é um overtone de segunda ordem de inativos Γ_{12}^- modo phonon (em 109 cm^{-1}) que não foi observado [93]. A fração da fase Cu_2O é tão pequena que não pode detectada por XRD (Fig. 4.17), mas é detectável por espectroscopia de Raman, que é uma técnica poderosa que pode ser utilizada para obter informação química das superfícies [94].

4.2.4 Análise de formação das nanoestruturas de cobre

Na Fig. 4.19 temos as imagens de MEV do substrato vítreo borofosfato dopado com cobre. As nanoestruturas de Cu^0 foram obtidas pelo pós-tratamento térmico dos vidros à $400\text{ }^\circ\text{C}$, em fluxo de hidrogênio constante, durante diferentes tempos. Em um substrato de vidro, o tratamento térmico à $400\text{ }^\circ\text{C}$ leva a um deslocamento dos íons na direção da superfície do vidro borofosfato, sendo reduzidos para o estado metálico sob a atmosfera de hidrogênio. Processos cinéticos subsequentes como difusão, nucleação e coalescência dão origem à formação das nanoestruturas metálicas de cobre auto-arranjadas na superfície do vidro.

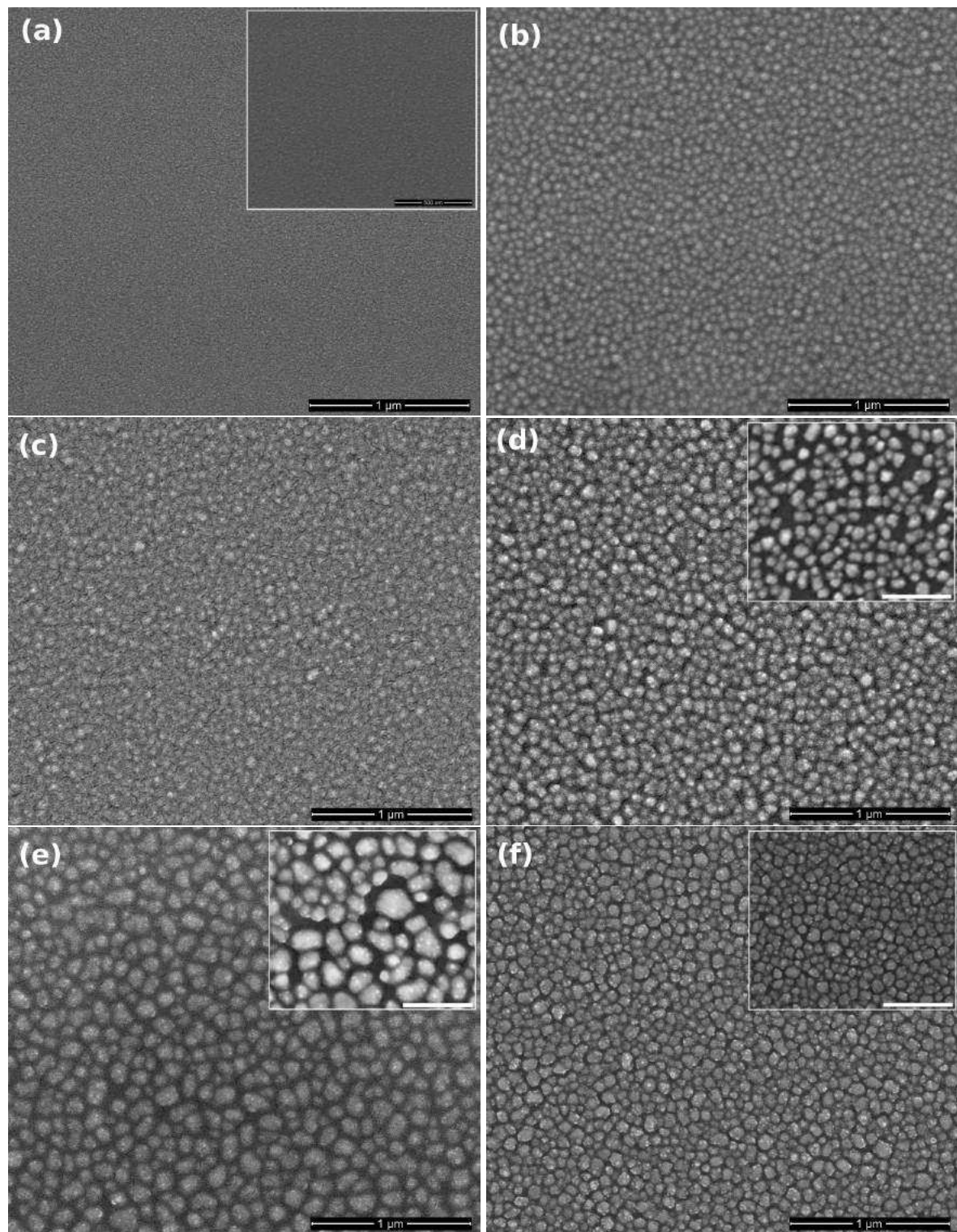


Figura 4.19: Imagens de MEV dos vidros dopados de cobre tratados térmicamente à 400 °C durante (a) 0 min (não tratado), (B) 5 min, (C) 10 min, (d) 15 min, (e), 20 min e (f) 30 min. As Figuras em inserção mostram um elevado aumento da imagem de MEV a partir do qual as nanopartículas de cobre podem ser vistas (escala = 500 nm).

O tratamento térmico à 400 °C foi feito durante os tempos (a) 0 min (não tratado), (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 minutos, (e), 20 min e (f) 30 min. Os detalhes nas imagens de MEV, mostram imagens obtidas em alta ampliação (escala de 500 nm) e nos permitem observar uma diferença no tamanho das CuNPs e também na distância entre elas. Tempos menores de tratamento térmico resultam em tamanhos de CuNPs menores. Para a amostra de referência (não tratada termicamente) (Fig. 4.19 (a)) as CuNPs não são observadas por MEV.

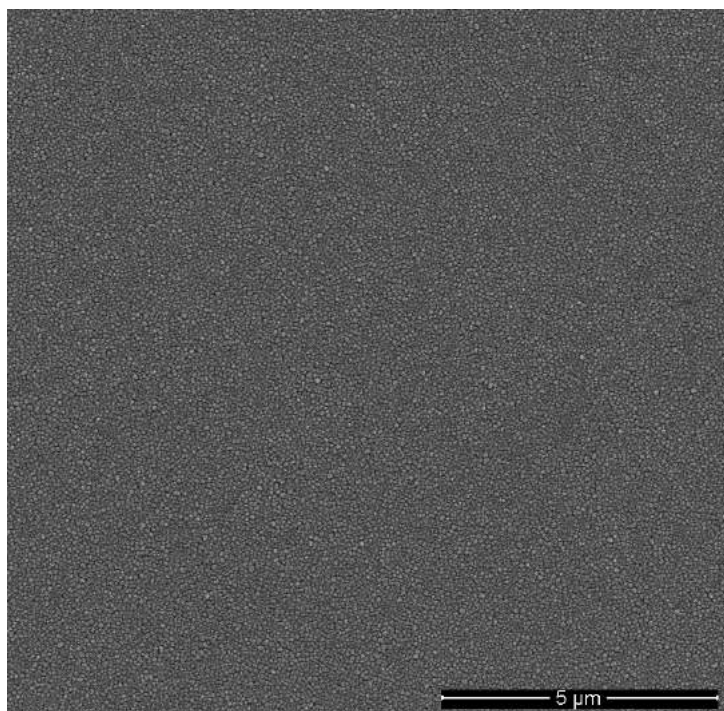


Figura 4.20: Imagens de MEV do vidro borofosfato dopado com cobre tratado termicamente à 400 °C durante 30 minutos.

A Fig. 4.20 mostra a imagem MEV de uma área maior (escala de 5 μm) da superfície do substrato vítreo tratado termicamente por 30 minutos. Para o vidro borofosfato dopado com cobre e tratado termicamente durante 5 minutos à 400 °C (Fig. 4.19 (a)), não é possível observar a formação das nanoestruturas de cobre, presentes sobre toda a superfície do substrato. O tempo de tratamento térmico, para a temperatura fixa (400 °C), a partir de 5 minutos até 30 minutos, faz com que aumente o tamanho das nanopartículas e diminua a distância entre elas. As nanoestruturas de cobre formam uma cobertura sobre a superfície do substrato, que para tempos mais longos, tendem a formar um nanofilme quase contínuo sobre a superfície do vidro, de forma a refletir a radiação eletromagnética, fazendo com que as amostras se assemelhem a cobre metálico *bulk*.

4.2.5 Aplicação: SERS no vidro borofosfato dopado com íons de cobre

Os substratos vítreos borofosfato dopado com íons Cu^+ foram avaliados quanto a atividade SERS, usando como molécula teste a rodamina B (RB), em concentração 10^{-9} mol/L (em etanol). As bandas SPR, obtidas na Fig. 4.16 (a), indicam a linha de *laser* 632,8 nm, como a que deve apresentar melhor amplificação na intensidade SERS, devido a proximidade da banda SPR, observada em 579 nm.

Substratos SERS ativos baseados em nanoestruturas de cobre tem sido vistos como uma boa alternativa para os metais nobres (prata, ouro, platina), devido a sua baixa toxicidade, por apresentarem excelentes propriedades ópticas e por serem muito mais baratos.

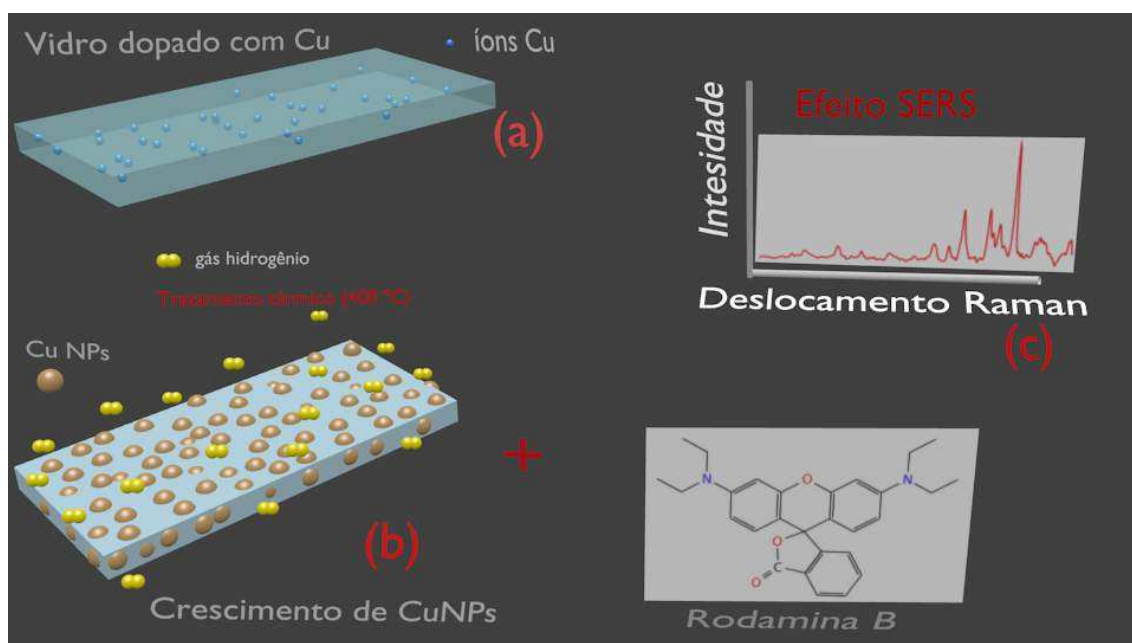


Figura 4.21: Esquema (a) mostra a lâmina de vidro borofosfato sem tratamento térmico incorporando os íons de cobre, (b) íons de cobre que migram para a superfície da lâmina de vidro tratada termicamente e sendo reduzida sob atmosfera de hidrogênio para formar estruturas metálicas de cobre nanométricas e (c) efeito SERS para rodamina B observada sobre as nanoestruturas de cobre obtido pelo processo *bottom-up*.

A fim de confirmar a linha de excitação de *laser* de maior amplificação para a atividade SERS, a solução de RB foi depositada na superfície do vidro borofosfato com as CuNPs (Fig.4.21(a)) e os espectros Raman (Fig.4.21 (c)) foram medidos com os comprimentos de onda de 514,5 nm (verde), 632,8 nm (vermelho) e 785 nm (NIR). A linha de *laser* 785 nm, não deu origem a qualquer sinal detectável em SERS como pode ser observado na Figura 4.22.

Este resultado é justificado, pela distância do comprimento de onda de excitação da panda SPR, observada em 579 nm, conforme visto na Fig. 4.16 (a).

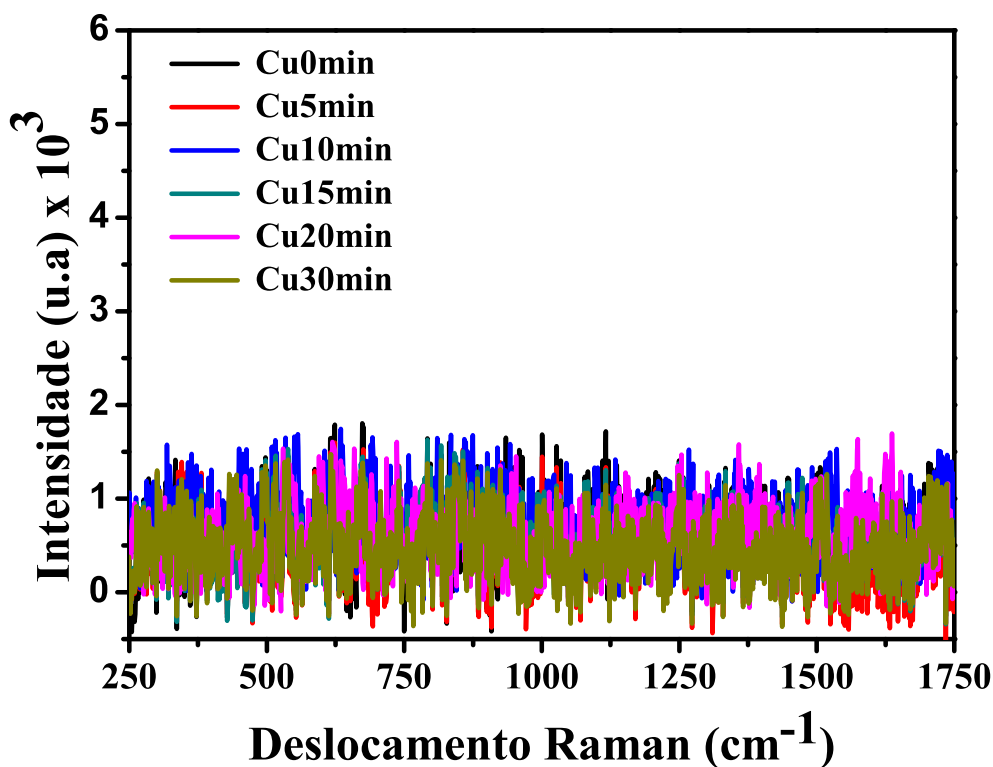


Figura 4.22: Espectro da RB (10^{-9} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro borofosfato dopado com íons Cu^+ tratados termicamente por 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos à 400°C usando a linha de *laser* de 785 nm.

Por outro lado, a atividade SERS é observada para as linhas de *laser* 514,5 nm e 632,8 nm. A Fig. 4.23 representa os espectros SERS da RB, de concentração 10^{-9} mol/L (em etanol), depositado sobre a superfície do vidro borofosfato dopado com os íons Cu^+ e tratados termicamente por 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos à 400°C e sobre uma lâmina de vidro comum, quando excitada com a linha de *laser* 514,5 nm. Podemos notar que a intensidade SERS aumenta à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, até 20 minutos. Para tempos maiores que 20 minutos notamos a diminuição na intensidade SERS.

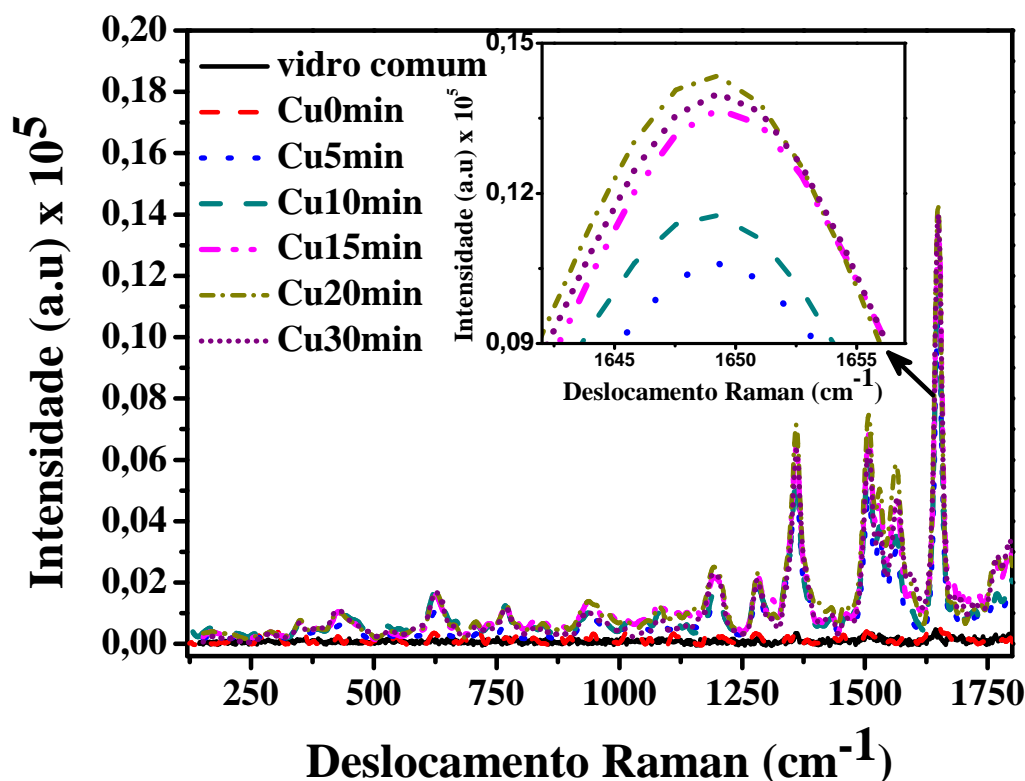


Figura 4.23: Espectro da RB (10^{-9} mol/L) em solução de etanol depositado sobre as superfícies do vidro borofosfato dopado com os íons Cu^+ tratados termicamente por 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos à 400°C e sobre uma lâmina de vidro comum, usando a linha de *laser* de 514,5 nm.

Usando a linha de *laser* 632,8 nm (veja Fig. 4.24), observamos o mesmo comportamento da intensidade SERS na linha de *laser* 514,5 nm. A intensidade aumenta para tempos de tratamento térmico até 20 minutos, e diminui para novos aumentos. Este efeito pode ser explicado pela banda SPR. Conforme vimos na Fig. 4.16 (a) e (b), notamos que há um aumento do pico de SPR com o tempo de tratamento térmico, sobretudo devido aos "hot spots", associados a estreitas fendas nos intertícios das CuNPs para alguns tempos de tratamentos térmicos, como veremos na seção 4.3.2. No entanto, como esperado, os resultados mostram que a linha de *laser* 632,8 nm de excitação resulta em sinais SERS muito mais fortes do que a linha de *laser* 514,5 nm. Isto é justificado pela maior proximidade da banda SPR, observada em 579 nm, da linha de *laser* de excitação. O gráfico interno na Fig. 4.24 mostra o espectro Raman para RB em dois substratos diferentes: substrato convencional de vidro e feito de vidro borofosfato dopado com íons Cu^+ , porém não tratado termicamente. Para estes substratos não observamos qualquer atividade SERS, devido a ausência das nanoestruturas de cobre.

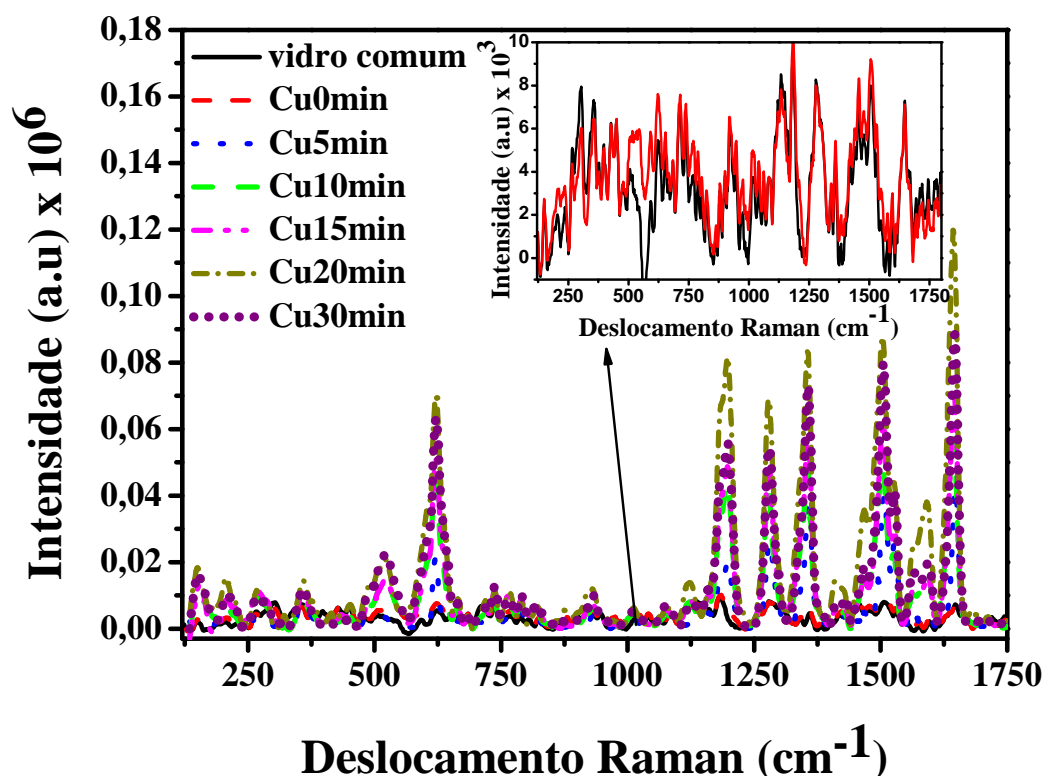


Figura 4.24: Espectro da RB (10^{-9} mol/L) em solução de etanol depositado sobre a superfície do vidro dopado com íons Cu^+ tratadas termicamente por 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos à 400°C usando a linha de *laser* de 633 nm.

4.2.6 Fator de amplificação SERS EF

Neste trabalho, estimamos o fator de amplificação SERS (EF) do vidro dopado com íons Cu^+ considerando a equação descrita por Zhang et al. [48] e Xue Liu et al [49] como:

$$EF = \frac{(I_{SERS}/N_{SERS})}{(I_{vol}/N_{vol})} \quad (4.1)$$

onde I_{SERS} é a intensidade do pico SERS, I_{vol} é o pico de intensidade Raman normal, N_{SERS} é o número médio de moléculas adsorvidas no volume de dispersão para as medições SERS, N_{vol} é o número médio de moléculas no volume de dispersão Raman. A banda que representa o estiramento do grupo funcional $C = O$, com pico centrado em 1645 cm^{-1} foi selecionada para o cálculo de EF.

Neste caso, partindo do princípio de que as moléculas são distribuídos uniformemente sobre os substratos, o número de moléculas sonda que contribuem para o sinal pode ser estimada por:

$$N = N_A \times C \times \frac{V_{droplet}}{A_{spot}} \times A_{laser} \quad (4.2)$$

onde N_A é a constante de Avogadro, C é a concentração do RB utilizado, $V_{droplet}$ é o volume da gota de RB, A_{spot} é a área do spot formado pela gota de RB, e A_{laser} é a área do spot do *laser*. Uma amostra para a medição do Raman normal foi preparado pelo gotejamento de $5 \mu L$ de RB (0,1 M) em solução etanólica sobre um substrato de vidro convencional.

Os EFs estimados para o modo de 1645 cm^{-1} foram $\approx 5,7 \times 10^7$ e $\approx 1,5 \times 10^8$ para os *lasers* 514,5 nm e 632,8 nm, respectivamente. O EF para a linha de *laser* 632,8 nm é uma ordem de magnitude mais elevada do que para 514,5 nm. Este comportamento pode ser explicado empregando SPR, que ocorre na vizinhança da superfície do metal, especialmente nos cantos e bordas estreitas das nanoestruturas, nos "hot spots"[48, 49]. Como pode ser visto na Fig. 4.16, a banda de absorção SPR está centrada a cerca de 579 nm, o que é mais próxima da linha de *laser* 632,8 nm do que a linha de *laser* 514,5 nm, isto é, o comprimento de onda de 632,8 nm é mais próximo do pico de absorvância dos vidros borofosfato dopado com íons Cu^+ .

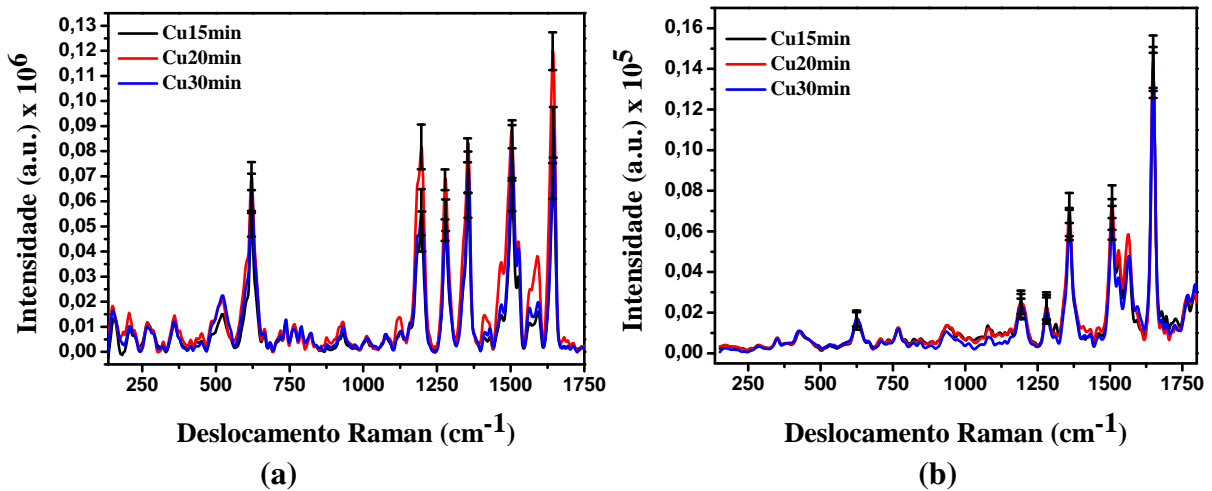


Figura 4.25: Espectro SERS da rodamina B sobre as nanopartículas de cobre do vidro borofosfato para as melhores ampliações com linha (a) 632,8 nm e (b) 514,5 nm. As barras de erro indicam um desvio padrão dos dados, tal como calculado a partir de medições feitas em cinco pontos diferentes da amostra. Para cada local foram selecionados os picos Raman da rodamina B mais intensos.

A fim de mostrar a reprodutibilidade espectral da amplificação SERS dos substratos fabricados, uma análise estatística do sinal SERS, (para as linhas de *laser* 632,8 e 514,5 nm) foi efetuada usando os espectros tomados em cinco pontos diferentes, selecionados numa área representativa sobre a superfície do vidro. Conforme podemos notar pelos desvios nos espectros das Fig. 4.25 (a) e (b), nossos substratos vítreos SERS ativos apresentam boa reprodutibilidade,

em ambas as linhas de excitação.

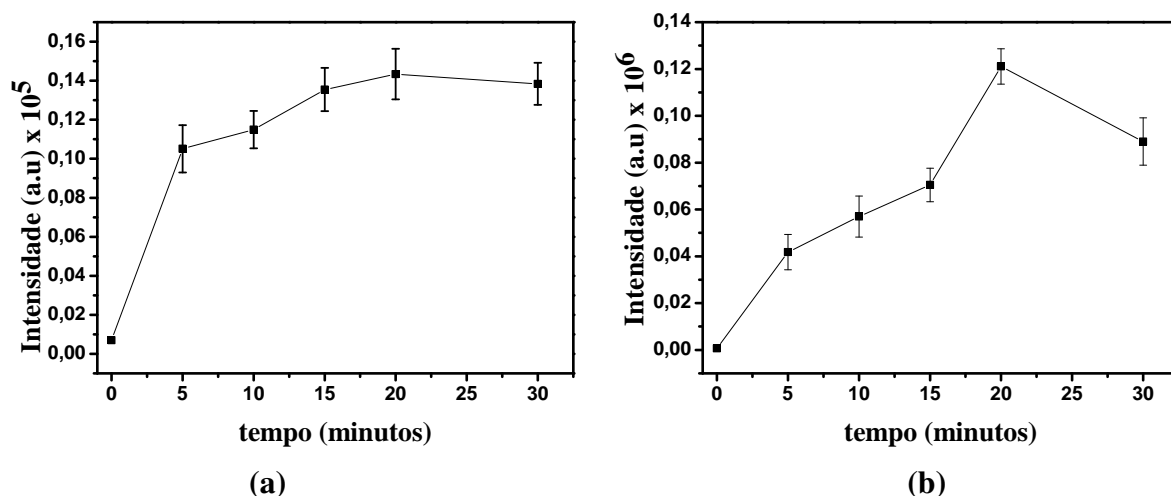


Figura 4.26: Intensidade SERS versus tempo de tratamento térmico para o modo 1645 cm⁻¹ de RB sobre os substratos de cobre borofosfato ativos utilizando as linhas de *laser* (a) 514,5 nm e (b) 632,8 nm.

A Fig. 4.26 mostra a análise estatística do sinal SERS para o modo vibracional de estiramento do grupo C=O em 1645 cm⁻¹, para todos os tempos de tratamento térmico avaliados. A incerteza/desvio mostrado na Fig. 4.25 e 4.26, provavelmente estar relacionado a uma deposição RB não uniforme sobre a superfície do substrato.

É importante enfatizar que depois de ser mantido em ar ambiente durante mais de 3 meses, o EF SERS e as propriedades morfológicas das CuNPs do vidro borofosfato não se alteraram. Esta é uma forte evidência de que as CuNPs dos vidros borofosfato possuem excelente estabilidade em ar. Além disso, não encontramos nenhuma mudança significativa no sinal Raman atribuído às bandas da RB quando foram utilizados os vidros borofosfatos, como pode ser comprovado no gráfico interno da Fig. 4.23. Isto sugere que os nossos vidros borofosfatos não afetam as moléculas que são fisicamente adsorvidas na superfície do substratos.

4.3 Formação de *Mounds* nos substratos vítreos nanoestruturados

Uma característica típica observada na morfologia das interfaces geradas por diversas técnicas de crescimento de filmes finos, como as observadas na superfície dos vidros borofosfato é a formação de *mounds*, que surgem devido a barreiras cinéticas. A barreira dificulta o movimento

descendente das partículas, induzindo tendências nas difusibilidades das partículas.

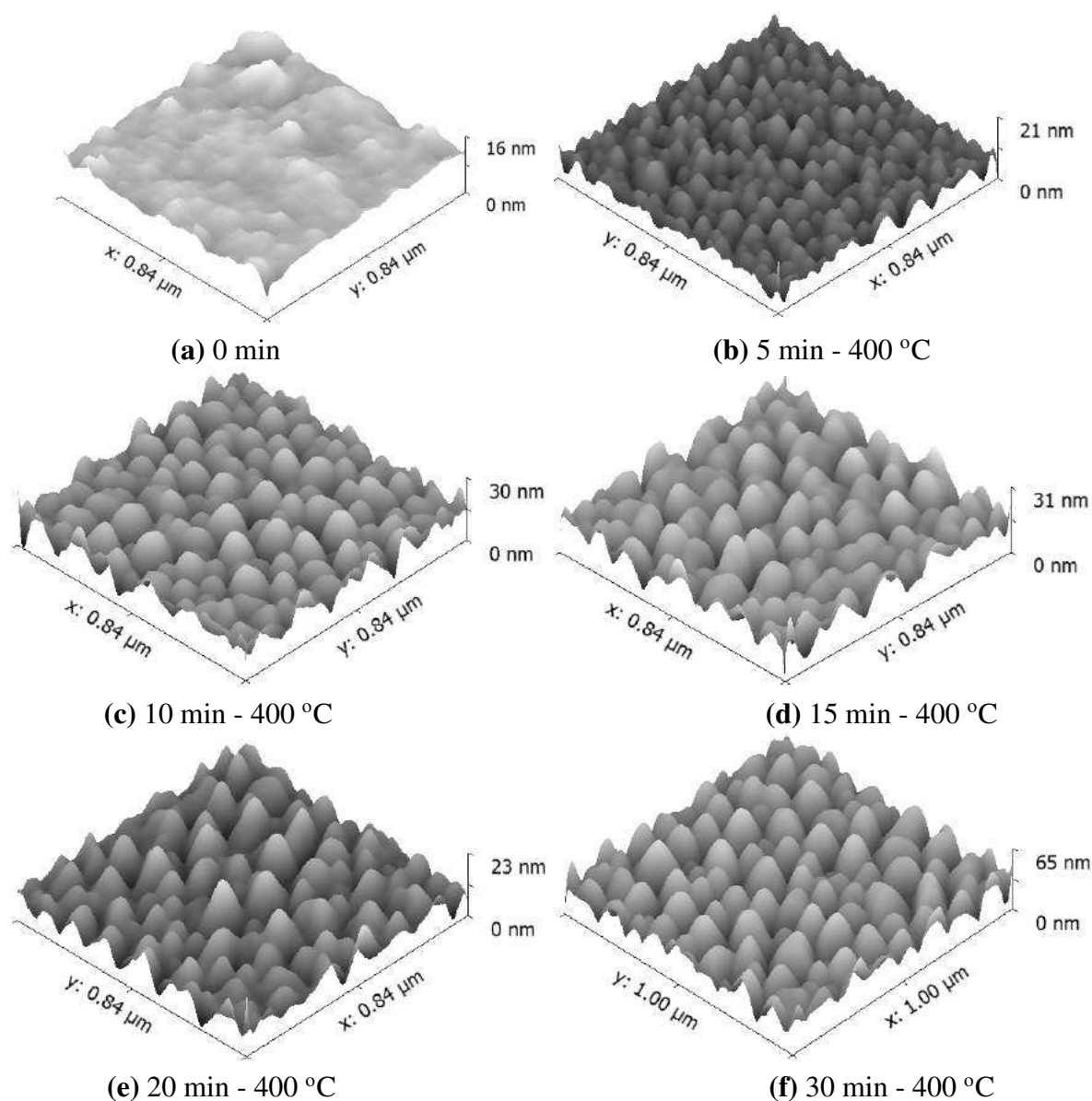


Figura 4.27: Imagens AFM do vidros borofosfato dopado com íons de cobre pós-tratamento térmico à 400 ° C durante (a) 0 min (não tratado termicamente), (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 30 min.

Uma vez que as imagens de MEV da Fig. 4.19 não permitem a obtenção de informações referentes à profundidade e, portanto, das dimensões das nanoestruturas formadas, foram obtidas imagens da superfície dos vidros borofosfato pós-tratamento térmico, através de microscopia de força atômica (AFM), como mostra a Fig. 4.27. O tratamento térmico leva a um deslocamento dos íons na direção da superfície do vidro borofosfato através do processo *bottom-up*. A atmosfera de hidrogênio leva a redução dos íons de cobre na superfície da matriz vítrea e processos

cinéticos como difusão, nucleação e coalescência dão origem à formação de nanoestruturas metálicas, tridimensionais e auto-arranjadas, comumente chamadas de *mounds*, com um comprimento de escala, ou "*wavelength*" (d), o qual descreve a distância média entre os *mounds* e um comprimento característico ξ , que mede em média a largura/tamanho dos *mounds* presentes na superfície.

Tempos maiores correspondem a um número maior de íons que migram para superfície do vidro e, conseqüentemente, formam nanoestruturas metálicas maiores. Assim podemos observar variações nas distâncias e nos tamanhos das nanoestruturas com o tempo de tratamento térmico. Tempos menores de tratamento térmico resultam em tamanhos de CuNPs menores, com podemos observar comparando as Fig. 4.27 (b) e 4.27 (f).

Podemos notar pela imagem AFM do vidro borofosfato não tratado termicamente (Fig. 4.27 (a)), a ausência das nanoestruturas metálicas tridimensionais, ou seja, sem a formação das CuNPs, como observado também nas imagens de MEV da Fig. 4.19 (a).

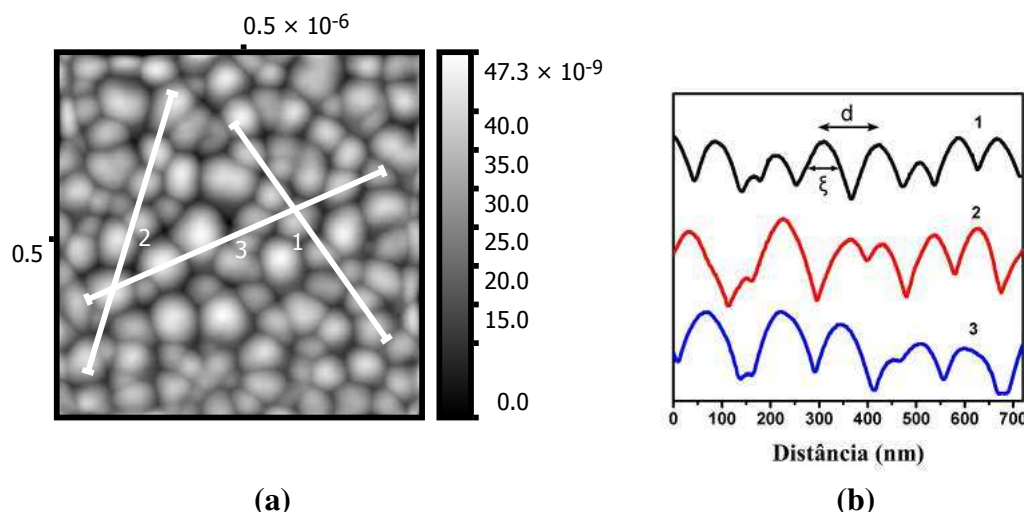


Figura 4.28: (a) Imagem AFM do substrato de vidro borofosfato tratado termicamente à 400 °C, durante 30 minutos. (b) Perfil de altura ao longo das retas mostradas em (a).

De modo semelhante ao observado nas imagens obtidas por MEV, nota-se, nas imagens de AFM, uma boa distribuição espacial das CuNPs na superfície do vidro. Uma análise do perfil do vidro borofosfato tratado termicamente à 400 °C, durante 30 minutos, ao longo das retas 1, 2 e 3 é mostrado na Fig. 4.28 (b). Podemos observar a formação dos *mounds*, que apresentam alturas da ordem de 50 nm, tamanhos da ordem de 100 nm e distância entre *mounds* da ordem de 150 nm.

A caracterização morfológica da superfície nanoestruturada do vidro demonstra a formação de fendas finas, apesar de não haver uma homogeneidade quanto a separação entre os *mounds*, como se pode observar na Fig. 4.28 (b). A presença destas fendas leva a uma alta concentração

do campo elétrico local nesta região, devido ao acoplamento dos modos de excitação de plasmon de superfície das nanopartículas individuais, como previsto em diversos trabalhos, tanto teóricos [43, 44], quanto experimentais [15, 16].

4.3.1 Rugosidade do substrato SERS-ativo borofosfato e Intensidade SERS

As variações de altura da superfície dos vidros borofosfato com as CuNPs foram tomadas pelas medidas AFM que forneceram como resultado um perfil de alturas $h(x)$, com pode ser visto na Fig 4.28 (b). As varreduras compreenderam 5 diferentes regiões de cada filme, numa área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ com 512 pixels x 512 pixels. A partir dos perfis de altura das amostras estudamos a rugosidade W dos filmes vítreos borofosfato com CuNPs, considerando a equação 2.18, descrita na seção 2.5.1.

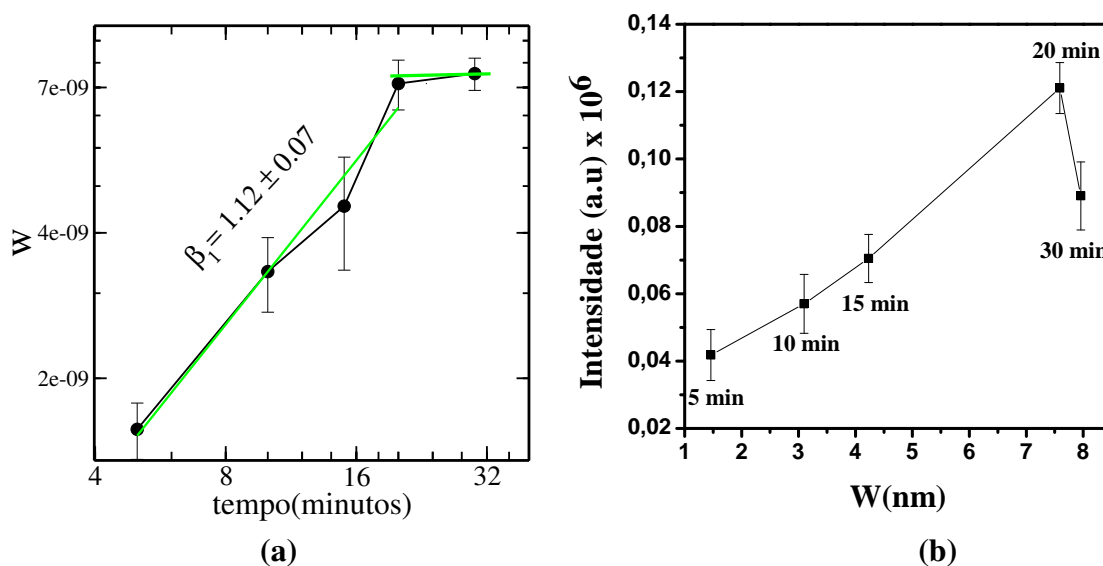


Figura 4.29: (a) Evolução da rugosidade em função do tempo de tratamento térmico das amostras vítreas borofosfato dopada com íons de cobre e (b) variação da intensidade SERS em função da rugosidade da superfície vítrea do substrato.

O gráfico da Fig. 4.29 (a) mostra a variação da rugosidade da superfície do vidro borofosfato em função do tempo de tratamento térmico à 400°C . Podemos notar o aumento na rugosidade à medida em que aumentamos o tempo de tratamento, variando de 0 minutos até 20 minutos. Este aumento da rugosidade se deve ao aumento das dimensões das nanoestruturas com o tempo de tratamento térmico, como já constatado pelas imagens de MEV e AFM. Para tempos maiores que 20 minutos notamos uma acentuada queda na taxa de variação da rugosidade, com aparente

tendência à saturação, o que indica o início da formação de um filme sobre a superfície do vidro. Isto pode ser observado quando aumentamos o tempo de tratamento térmico de 20 minutos para 30 minutos.

Para a observação do efeito SERS faz-se necessária uma rugosidade na superfície metálica. Rugosidades maiores, possuem nanoestruturas com dimensões maiores, fendas mais profundas (maior número de regiões "hot spots") e maior área de adsorção de moléculas. Estes fatores contribuem para amplificação do sinal SERS.

A Fig. 4.29 (b), mostra a variação na intensidade SERS dos substratos vítreos borofosfato SERS ativos em função da variação da rugosidade. Notamos o aumento na intensidade SERS à medida em que aumenta-se a rugosidade dos substratos, tratados termicamente até 20 minutos. No entanto, para a amostra tratada durante 30 minutos à 400 °C, nota-se uma diminuição na intensidade, o que reforça nossa previsão de que há início de formação de um filme sobre a superfície do vidro. Isto mostra, como já sabemos, que a rugosidade não é o fator determinante para a amplificação na intensidade Raman. Outros fatores devem ser analisados, como as distâncias entre as nanoestruturas, o tamanho, a forma, entre outros parâmetros que contribuem para os plasmon de superfície localizado e às regiões de "hot spots".

Assumindo a hipótese de escala $W \sim t^\beta$, o comportamento exibido pela rugosidade pode ser dividido em dois regimes (veja Fig. 4.29 (a)). No primeiro, definido no intervalo entre $t = 0$ min e 20 min, W cresce com $\beta_1 = 1.12 \pm 0.07$. A seguir, para $t > 20$ minutos, um novo comportamento surge, com grande queda na taxa de variação da rugosidade, e uma aparente tendência à saturação.

4.3.2 Distância média entre as nanoestruturas de Cobre e Intensidade SERS

Com o perfil de altura (obtido por AFM) para as amostras vítreas borofosfatos dopadas com íons de cobre e tratadas termicamente durante diferentes tempos, calculamos a função de correlação altura-altura, definida na seção 2.5.2, usando a equação 2.30. A rugosidade da superfície é dada por $W = \sqrt{C(0)}$ e o primeiro zero de $C(r)$, denotado por ξ , é um comprimento característico da superfície, que mede em média a largura/tamanho dos *mounds* ($2R$) à altura média da superfície. Quando as superfícies são interfaces caracterizadas pela presença de *mounds* (Fig. 4.28), $C(r)$ apresenta inicialmente um rápido decaimento, porém, para $C(r) > \xi$ o comportamento passa a ser oscilatório em torno de $C(r) = 0$, e o primeiro máximo de $C(r)$ fornece a distância média d entre os *mounds*.

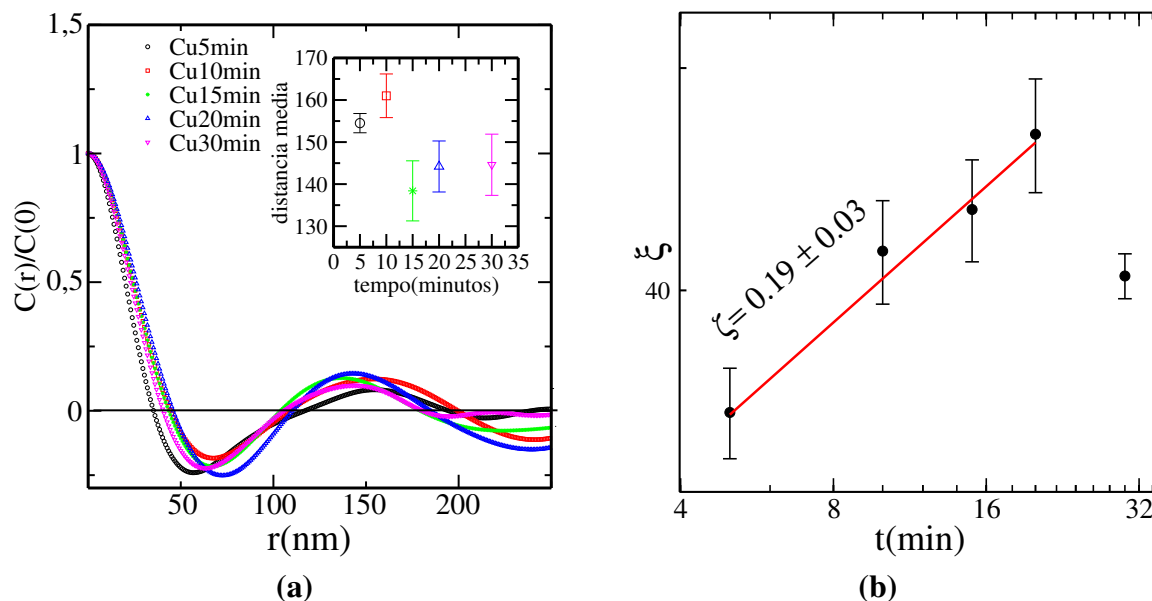


Figura 4.30: **(a)** Função de correlação altura-altura para o substratos SERS-ativos borofosfatos tratados termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. **(b)** Evolução temporal do comprimento característico.

A função de correlação para os substratos SERS-ativos borofosfatos (veja Fig. 4.30 (a)) nos fornece o tamanho médio $\xi = 2R$ das CuPNs no plano de altura média do substrato e a distância média d entre elas, para os diferentes tempos de tratamento térmico à 400 °C. No interior da Fig. 4.30 (a), temos as distâncias médias entre os *mounds* obtidas para os substratos vítreos borofosfatos dopados com íons de cobre. É observado que quando o tempo de tratamento térmico é aumentado para tempos maiores que 15 minutos, ocorre uma diminuição nas distâncias entre os *mounds*. A partir de 20 minutos não se observa grandes aumentos nas distâncias entre os *mounds*, indicando o início da formação de um filme sobre a superfície da matriz vítrea. Na Fig. 4.30 (b) temos a evolução do comprimento característico ξ que determina a largura $2R$ das CuNPs no plano de altura média do substrato vítreo borofosfato. Podemos notar que ξ cresce com $\xi \sim t^{1/z}$, onde $1/z = 0.19 \pm 0.03$, considerando o tempo de tratamento térmico até 20 minutos.

A fim de analisarmos as regiões nos intertúscios entre as CuNPs e as interações entre elas, calculamos a razão $d/2R$ entre a distância média d das CuNPs e o tamanho médio $2R$ no plano de altura média. Sabemos que se $d \cong 2R$, temos as nanoestruturas interligadas ou muito próximas. Se $d > 2R$, então as CuNPs estão afastadas e, por outro lado, se $d < 2R$, temos CuNPs se interceptando.

García-Vidal e colaboradores [43], num modelo teórico calcularam a amplificação média no sinal eletromagnético, considerando a superfície de semicilindros metálicos de prata como superfície SERS, conforme visto na seção 2.3.1 de revisão. Isto foi feito para diferentes valores da razão $d/2R$, como função da energia do fóton incidente (veja a Fig.2.7 (a)). Eles observa-

ram, mantendo o tamanho/largura ($2R$) dos semicilindros constante, e variando a distância d entre os semicilindros, que a amplificação média no sinal eletromagnético cresce partindo de 10^3 para cilindros "isolados", a um máximo, correspondendo à 10^6 para o caso $d = 2R$, onde os semicilindros estão juntos. Concluíram que as interações tornam-se importantes quando os semicilindros metálicos estão afastados de, aproximadamente, 3 vezes o raio individual do semicilindro, aumentado rapidamente para valores d menores que $3R$ e, assim, atingindo seu máximo em $d = 2R$, onde a razão $d/2R$ tende ao valor unitário .

Tabela 4.1: Tabela da variação do tempo de tratamento térmico, Intensidade SERS e da razão $d/2R$.

tempo (minutos)	Intensidade (a.u) x 10^6	d/2R
5	0.04	4.41
10	0.06	3.92
15	0.07	3.20
20	0.12	3.06
30	0.09	3.61

Na Tabela 4.1, calculamos a razão entre a distância média (d) entre os *mounds* e o tamanho médio ($2R$) das CuNPs no plano de altura média. Comparamos esta razão com as intensidades SERS obtidas para os substratos vítreos borofosfatos dopado com cobre, com os diferentes tempos de tratamento térmico. Os dados experimentais mostram que temos $d > 2R$ para todos os tempos de tratamento térmico, e que a razão $d/2R$ diminui quando aumentamos o tempo de tratamento térmico de 5 minutos até 20 minutos. No entanto, quando aumentamos o tempo de tratamento térmico para 30 minutos, é notável um aumento no seu valor. Estes dados experimentais corroboram com os resultados teóricos encontrados por García-Vidal et al. [43]. Nossos resultados mostram que o menor valor para esta razão corresponde à amostra vítrea borofosfato tratado termicamente por 20 minutos à 400 °C, há maior interação entre as partículas e maior número de regiões de "hot spot", o que justifica o maior amplificação SERS, encontrado.

4.4 Simulações de Monte Carlo

Os processos cinéticos de difusão e adsorção, responsáveis pela formação de auto-arranjos de nanoestruturas de cobre (*mounds*) sobre superfície dos vidros borofosfatos, foram estudados usando o método Monte Carlo Cinético. Com o objetivo de compreendermos o processo cinético da difusibilidade das partículas, que leva ao surgimento dos *mounds* nos vidros borofosfatos, um modelo de crescimento foi simulado computacionalmente em $d = 2 + 1$ dimensão,

considerando o efeito de uma barreira cinética no modelo com difusão limitada proposto por Wolf e Villain (WV). Este modelo de formação de *mounds* foi proposto como meu trabalho de dissertação de mestrado [95], onde verificamos que ao adicionarmos uma barreira cinética (que simulava barreira de Ehrlich-Schowebel) no modelo WV, obtínhamos a formação de estruturas tridimensionais auto-arranjadas.

4.4.1 Modelo WV e efeito de uma barreira cinética

O modelo WV não gera os *mounds*, como foi visto na seção 2.6.4. No entanto, se implementarmos o modelo, adicionando as regras usuais, um barreira cinética entre planos, obteremos as estruturas tridimensionais auto-arranjadas. A barreira é implementada adicionando as regras usuais dos modelos WV, a probabilidade de movimento entre planos dependente da diferença de altura Δh entre eles. A probabilidade da partícula se mover para um sítio vizinho ou ser refletida para sua posição inicial, envolve a solução de uma caminhada aleatória unidimensional com bordas absorventes [96]

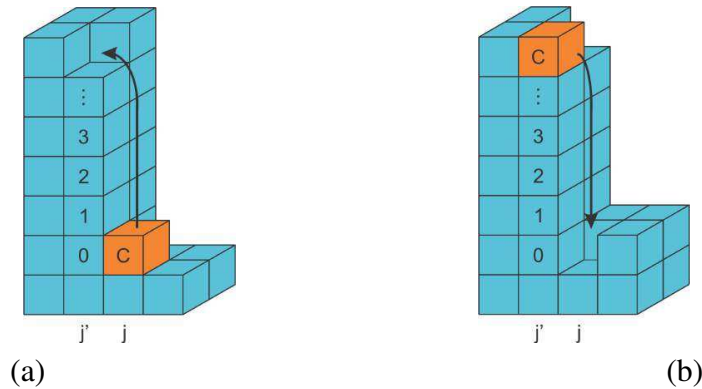


Figura 4.31: Ilustração de um degrau multicamadas (a) ascendente e (b) descendente, contendo $L + 1$ sítios. A partícula inicialmente em um sítio j tenta a difusão para um sítio j' para assumir a posição indicada pela seta.

A probabilidade resultante da difusão através do degrau, tanto para movimento ascendente quanto para movimento descendente e dada por

$$P_{\delta h}(i, i') = \begin{cases} 1, & \text{se } |\Delta h| < 2 \\ \frac{1}{|\Delta h|}, & \text{se } |\Delta h| \geq 2 \end{cases} \quad (4.3)$$

em que $\Delta h = h(i) - h(i')$ é a diferença de altura (tamanho do degrau), com i denotando o sítio onde a partícula está e i' o sítio para onde a partícula irá tentar se mover. A dedução dessa

expressão é detalhada no apêndice A.

A probabilidade de difusão entre planos é eficientemente implementada com uma listagem sempre atualizada, com informações referentes a cada partícula, como sua posição na rede, sua altura no substrato e seu número de coordenação lateral. O processo de difusão se repete até que n_s tentativas de difusão sejam concluídos e uma nova partícula seja fixada irreversivelmente ao substrato [97]. Com n_s passos de difusão uma partícula terá uma mobilidade l , com l sendo a distância entre o sítio no qual a partícula foi depositada e o sítio escolhido para fixar-se irreversivelmente.

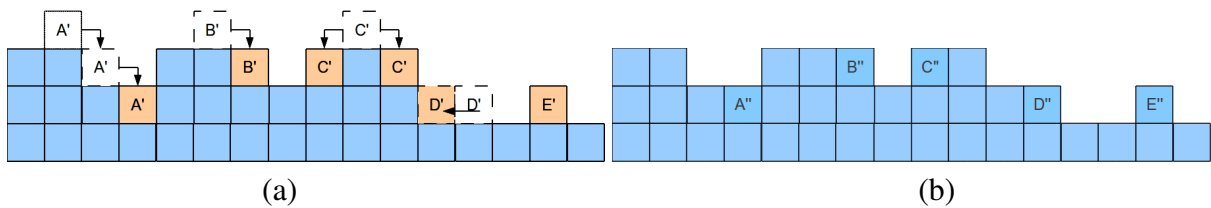


Figura 4.32: (a) Esquema ilustrativo do Modelo WV com barreira, com número de passos de difusão $n_s = 2$ em $d = 1 + 1$ dimensões. (a) As partículas A', B', C', D' e E' são as partículas difundindo-se na superfície. (b) A'', B'', C'', D'' e E'' são as partículas A, B, C, D e E já estáveis a interface.

O modelo é definido em um substrato d -dimensional de tamanho linear L . A cada sítio i associamos uma variável $n_i(t)$ que representa o número de coordenações que uma partícula possuirá ao ser adicionada a esse sítio. A condição inicial é dada por $h_i(t) = 0$ e $n_i(t) = 0$, isto é, a interface é lisa em $t = 0$. As regras de evolução são definidas conforme descrito a seguir:

- i*- Uma partícula é depositada ao acaso em um sítio i ;
- ii*- Verifica-se qual entre os $2d + 1$ sítios (o de deposição e seus $2d$ primeiros vizinhos) possui número máximo de coordenação. Esse é escolhido como candidato a sítio de crescimento;
- iii*- A difusão da partícula para o sítio i' , candidato a sítio de crescimento, ocorre com probabilidade dada pela equação 4.3.
- iv*- Se a partícula difunde para i' e $n_{i'}$ não é máximo ou o número de passos de difusão é menor que n_s , retornamos a *ii*.
- v*- Cessados os n_s passos de difusão ou encontrado um sítio com número máximo de coordenação, a partícula fixa-se irreversivelmente ao substrato, e acrescentamos uma unidade a altura do sítio escolhido.

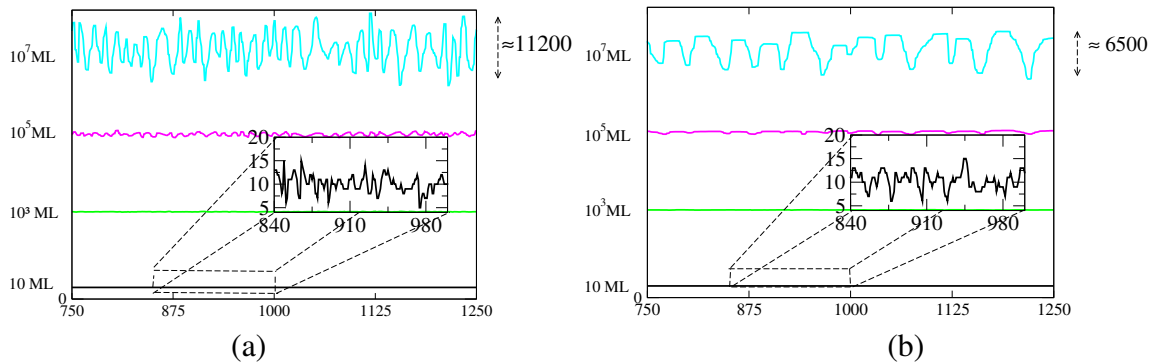


Figura 4.33: Evolução da interface com (a) $n_s = 1$ e (b), $n_s = 10$, em $d = 1 + 1$ dimensões.

A Fig. 4.33 (a) e (b) mostra a evolução da superfície para o modelo em $1 + 1d$ com o tempo de deposição. O tempo é dado em monocamada (ML), ou seja, uma unidade de tempo (t), corresponde a deposição de $L = 2^{12}$ partículas, onde L é o tamanho linear da rede. Esta superfície corresponde à região da rede que vai de 750 à 1250, tendo assim, 500 sítios de uma rede de tamanho linear $L = 2^{12}$. As barreiras cinéticas dependentes da diferença de altura produzem estruturas de *mounds* auto-arranjados, com morfologia quase periódicas, como podemos observar de forma mais evidente na Fig. 4.33 (b). Podemos observar também, que a estrutura em *mounds* auto-arranjados não é evidente nos instantes iniciais do processo de crescimento do modelo, como observado nos detalhes das Fig. 4.33 (a) e (b).

Para as superfícies da Fig. 4.33 (a), a partícula teve uma tentativa de difusão na rede ($n_s = 1$), resultando numa menor probabilidade de difusão, quando comparado com $n_s = 10$ (Fig. 4.33 (b)). O aumento da probabilidade de difusão gera *mounds* menos acentuado, com menores alturas e com maior largura/tamanho, como pode ser notado comparando as Fig. 4.33 (a) e (b).

A morfologia das interfaces para o modelo em $d = 2 + 1$ dimensão é mostrada na Fig. 4.34. As interfaces foram obtidas após a deposição de 10^3 ML, 10^4 ML e 10^6 ML em redes de tamanho linear $L = 128$. O perfil de alturas foi tomado em relação a altura média.

A Fig. 4.34 (a) e (b) mostra a evolução da interface com o tempo de deposição, para $t = 10^3$ e 10^6 ML, respectivamente, com $n_s = 1$. Podemos notar a diminuição do número de *mounds* formados sobre a interface, com o tempo de deposição. Isto deve-se a nucleação e coalescência dos *mounds*. Comparando as Fig. 4.34 (a) e (c) e Fig. 4.34 (b) e (d), é possível observar que o aumento no número de passos para $n_s = 10$, tem como resultado a suavização da interface, com formação de *mounds* menos acentuados e em menor número. Isto se deve à maior probabilidade de difusão e à coalescência dos *mounds*, respectivamente. Consequentemente, temos

a diminuição da rugosidade. Além disso, os *mounds* ficam mais largos e mais evidentes. Com o aumento do número de passos n_s , aumentam as chances de que partículas vençam a barreira cinética implementada ao modelo WV, gerando um fluxo líquido de partículas descendentes que difundem para terraços inferiores.

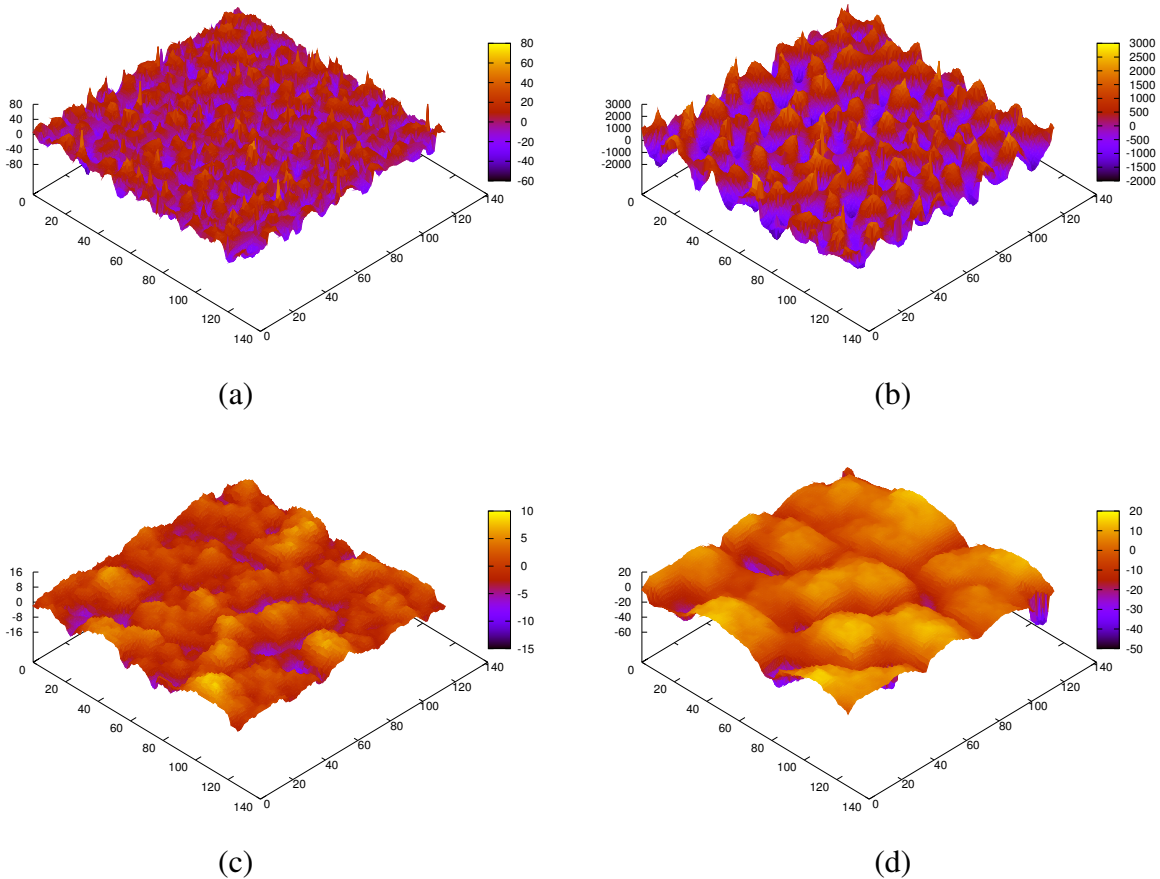


Figura 4.34: Morfologia das superfícies geradas pelo modelo WV com barreira em $d = 2 + 1$ dimensões. Morfologia gerada após a deposição de $10^3 ML$ em (a) e $10^6 ML$ em (b), considerando $n_s = 1$. Morfologia gerada após a deposição de $10^3 ML$ em (c) e $10^4 ML$ em (d), com $n_s = 10$.

A função de correlação para o modelo é mostrada na Fig. 4.35. Em (a) e (b) apresentamos a função de correlação altura-altura, obtida usando $n_s = 1$ e $n_s = 10$ em tempos distintos do processo de crescimento do substrato. As oscilações da função correlação altura-altura em torno de zero corresponde ao aspecto de formação de *mounds* regulares. No interior das Fig. 4.35 (a) e (b), temos a evolução da distância média d entre os *mounds* com o tempo. É observado que a distância cresce monotonicamente com o tempo. Para os substratos vítreos borofosfato dopado com íons de cobre, é observado que as distâncias entre os *mounds* não cresce monotonicamente,

como no modelo (Fig. 4.30 (a)). Percebe-se a diminuição na distância entre os *mounds*, com o aumento no tempo de tratamento térmico de 10 minutos para 15 minutos. A partir de 20 minutos não se observa grandes aumentos nas distâncias entre os *mounds*, indicando o início da formação de um filme sobre a superfície da matriz vítrea.

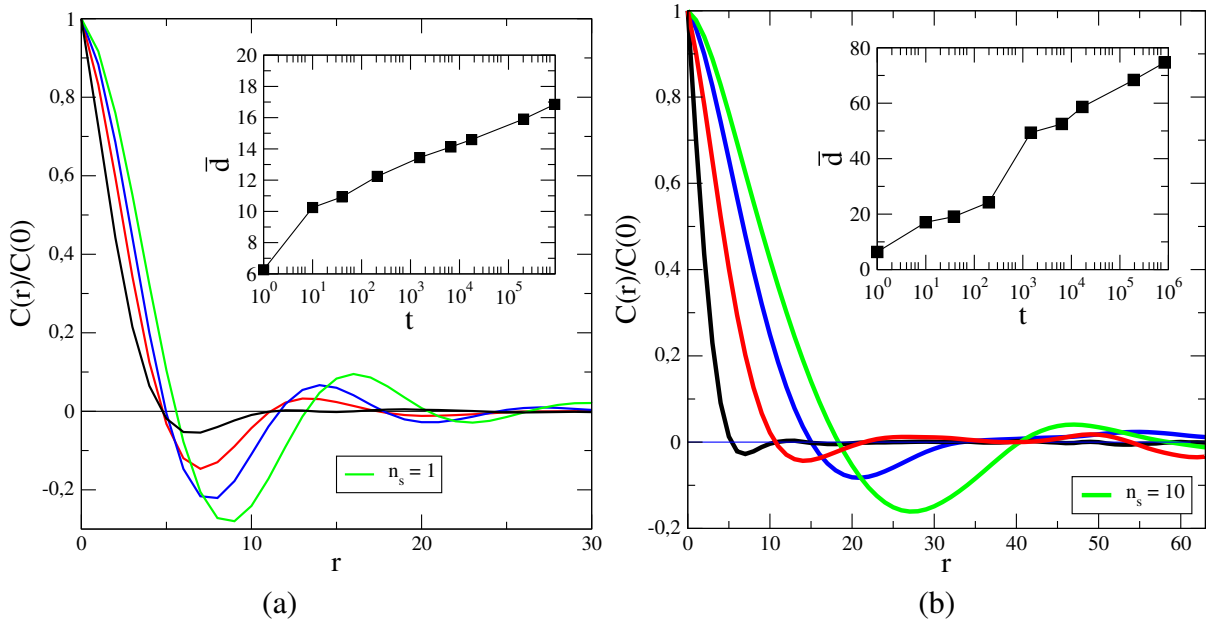


Figura 4.35: Função de correlação altura-altura para o modelo WV com barreira em substratos bidimensionais. Função de correlação altura-altura com $n_s = 1$ em (a) e $n_s = 10$ em (b) e $t \approx 40, 1.5 \times 10^3, 1.7 \times 10^4, 8.7 \times 10^5$.

A evolução da rugosidade para o modelo WV com barreira cinética em $d = 2 + 1$ é mostrado na Fig. 4.36 (a). Podemos observar a diminuição da rugosidade à medida em que aumentamos n_s . O aumento na probabilidade de difusão das partículas geram superfícies mais suaves e, conseqüentemente, com menores rugosidades. O expoente de crescimento β para o intervalo destacado na Fig. 4.36 (a), varia de acordo com o número de passos. Para $n_s = 10$, temos um crescimento, que depois de um transiente inicial, é caracterizado pelo expoente de crescimento $\beta_{10} = 1.03(1)$.

O comprimento característico ξ , que mede a largura média dos *mounds*, cresce como $\xi \sim t^{1/z}$, com $1/z = 0.20 \pm 0.02$, para $n_s = 10$, até $t \approx 10^4$ ML. Para tempos maiores, o comprimento característico ξ tende a ficar constante.

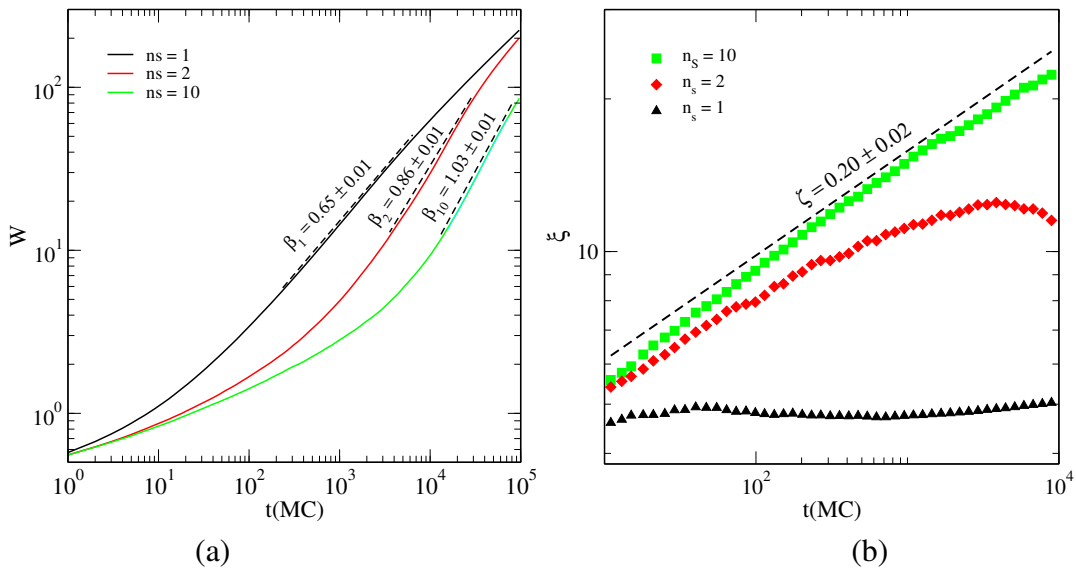


Figura 4.36: Evolução temporal da rugosidade para o modelo WV com barreira em substratos bidimensionais em rede (a) quadrada, com tamanho $L = 128$.

Os resultados experimentais da evolução temporal da rugosidade dos substratos vítreos borofosfatos dopados com cobre (Fig. 4.29 (a)), nos diferentes tempos de tratamento térmico, assim como a evolução da rugosidade do modelo proposto, após um transiente inicial de tempo, mostram que a rugosidade cresce como $W \sim t^\beta$, caracterizado pelo expoente de crescimento β . O expoente de crescimento β encontrado para os substratos vítreos borofosfatos dopado cobre foi $\beta = 1.03 \pm 0.01$, conforme observamos na Fig. 4.29 (a). O expoente de crescimento β para o modelo proposto, varia com o número de passos n_s . Para $n_s = 10$, encontramos o expoente $\beta = 1.12 \pm 0.07$ (Fig. 4.36 (a)), que está em bom acordo com o expoente β das amostras vítreas, obtido experimentalmente.

O comprimento característico ξ que mede a largura/tamanho médio dos *mounds* nos vidros borofosfatos dopado com íons de cobre, para tempos de tratamento térmico de 5 minutos até 20 minutos, cresce obedecendo a lei de potência $\xi \sim t^{1/z}$, com $1/z = 0.19 \pm 0.03$, conforme pode ser observado na Fig. 4.30 (b). No modelo proposto, podemos notar a mesma lei de potência, para $n_s = 10$. O expoente $1/z$ obtido no modelo foi $1/z = 0.20 \pm 0.02$ (Fig. 4.36 (b)). Também para este expoente encontramos uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos. Estes resultados foram obtidos para as amostras vítreas dopada com íons de cobre. No entanto, acreditamos que há reprodutibilidade destes resultados, quando analisados para as amostras vítreas dopadas com íons de prata.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foi desenvolvido um substrato SERS ativo baseado em vidros borofosfato, por um método inovador, com baixo custo e de síntese rápida, em apenas um passo. Nanoestruturas de cobre ou prata podem ser obtidas sobre a superfície do vidro borofosfato pelo processo *bottom-up*. Podemos obter substratos SERS ativos baseados em AgNPs ou CuNPs, apenas substituindo o dopante (AgNO_3 ou Cu_2O), durante a síntese do vidro borofosfato. Portanto, com esse método, é possível sintetizar substratos vítreos SERS ativos com diferentes nanopartículas metálicas, como Ag e Cu, que são os metais mais usados em SERS.

As AgNPs ou CuNPs permanecem imobilizados sobre a superfície do vidro borofosfato. Adicionalmente, o tamanho das nanopartículas imobilizadas pode ser controlado simplesmente pelo tempo e/ou temperatura de tratamento térmico. As imagens de MEV mostram o aumento no tamanho das nanoestruturas metálicas com o aumento da temperatura e/ou do tempo de tratamento térmico das amostras. O controle sobre esses parâmetros nos permite obter substratos vítreos borofosfatos SERS ativos que apresentam excelente amplificação SERS.

Medidas de absorção de água mostram que os substratos vítreos borofosfatos SERS ativos sintetizados com 15% de Al_2O_3 , não absorvem água, mesmo após 24 horas expostos à umidade. Estes substratos SERS ativos são mais resistentes quimicamente, mesmo quando exposto a longos períodos à umidade. Portanto, são adequados à aplicações SERS de moléculas em solução. Além disso, não necessitam de cuidados especiais de manipulação e armazenamento.

Os espectros de absorção UV-vis mostram que as AgNPs e CuNPs, presentes na superfície dos vidros borofosfatos, não são removidas em água para as amostras vítreas sintetizadas com 15% de Al_2O_3 . Após 24 horas de imersão do pó do vidro em água não se constatou a remoção das AgNPs da superfície da matriz vítrea. Portanto, os substratos vítreos borofosfatos SERS ativos, sintetizados com 15% de Al_2O_3 , apresentam resistência química adequada ao ataque da umidade e não permite a remoção das AgNPs e CuNPs em solução aquosa, ou seja, estes substratos vítreos SERS ativos apresentam características altamente desejáveis à aplicação SERS,

entre outras.

Os substratos vítreos borofosfatos SERS ativos, apresentaram excelente amplificação do efeito SERS, tanto para as substratos vítreos com a AgNPs, quanto para os substratos vítreos com CuNPs. Usando a molécula cresil-violeta (CV) como molécula teste, em concentração 10^{-6} mol/L (em etanol), foi possível obter uma amplificação da ordem de 10^5 para os substratos vítreos borofosfatos dopado com íons de prata, quando comparado com a intensidade Raman obtida da solução 10^{-6} mol/L da molécula CV, numa lâmina de vidro comum.

Os substratos vítreos borofosfato dopado com íons Cu^+ foram avaliados quanto a atividade SERS, usando como molécula teste rodamina B (RB), em concentração 10^{-9} mol/L (em etanol). O cálculo do fator de amplificação (EF) para os substratos vítreos borofosfatos dopado com íons de cobre exibiram fatores de amplificação SERS (EF) elevados, dependendo do tempo de tratamento térmico. Os fatores de amplificação EF encontrados foram 10^7 e 10^8 , para as linhas de laser 514,5 nm e 632,8 nm, respectivamente, com uma excelente reprodutibilidade. Além disso, não encontramos mudanças significativas no número de onda Raman atribuídos a RB quando usamos diferentes substratos SERS ativos, indicando que as nanoestruturas de cobre não alteram as moléculas fisicamente adsorvidas sobre a superfície das mesmas.

O perfil de altura de imagens de AFM da superfície dos substratos vítreos borofosfatos com as nanoestruturas de cobre foram utilizadas para determinar a rugosidade e a morfologia da superfície. Foi observado que a morfologia da superfície do vidro é caracterizada pela presença de nanoestruturas metálicas auto-arranjadas, chamados genericamente de *mounds*, com um comprimento de escala característico, (ou "*wavelength d*"), o qual descreve a separação entre eles. Esta morfologia é atribuída à barreiras que causam um desequilíbrio entre o fluxo de partículas ascendente e descendente durante o processo de difusão.

A rugosidade da superfície dos substratos vítreos borofosfatos com as nanoestruturas de cobre aumentam à medida em que aumentamos o tempo de tratamento térmico das amostras, variando de 0 minutos até 20 minutos. Este aumento da rugosidade se deve ao aumento das dimensões das nanoestruturas com o tempo de tratamento térmico, constatado pelas imagens de MEV e AFM. Para tempos de tratamento térmicos maiores que 20 minutos, observa-se que rugosidade tende a ficar constante, indicando o início da formação de um filme metálico sobre a superfície do vidro. A intensidade SERS aumenta com o aumento da rugosidade, atingindo maior amplificação para a amostra tratada termicamente durante 20 minutos. Para a amostra tratada durante 30 minutos à 400 °C, nota-se uma diminuição na intensidade, o que reforça nossa previsão de que há início de formação de um filme sobre a superfície do vidro.

Pela função de correlação altura-altura e pelo perfil de altura de imagens de AFM da superfície dos substratos vítreos borofosfatos com as nanoestruturas de cobre, calculamos as distâncias médias (*d*) entre os mounds e a largura/tamanho ($2R$) dos mesmos, para os substratos vítreos tratados termicamente, durante diferentes tempos. Analisando a razão $d/2R$, foi possível con-

cluir, com base no trabalho de García-Vidal e colaboradores, que a amostra tratada com 20 minutos à 400 °C, possui maior interação entre as partículas e maior número de regiões de "hot spot", devido ao acoplamento dos modos de excitação de plasmon de superfície das nanopartículas individuais, o que justifica a maior amplificação SERS encontrada.

Os processos cinéticos de difusão e adsorção, responsáveis pela formação de auto-arranjos de nanoestruturas de cobre (*mounds*) sobre superfície dos vidros borofosfatos, foram estudados usando o método Monte Carlo Cinético, implementando uma barreira cinética que aparece quando a partícula executa uma difusão intercambiada no modelo Wolf-Villain (WV). Os resultados experimentais da evolução temporal da rugosidade dos substratos vítreos borofosfatos dopados com cobre, nos diferentes tempos de tratamento térmico, assim como, a evolução da rugosidade do modelo proposto, após um transiente inicial de tempo, mostram que a rugosidade cresce como $W \sim t^\beta$, caracterizado pelo expoente de crescimento β . O expoente de crescimento β encontrado para os substratos vítreos borofosfatos dopado cobre foi $\beta = 1.03 \pm 0.01$. O expoente de crescimento β para o modelo proposto, varia com o número de passos n_s . Para $n_s = 10$, encontramos o expoente $\beta = 1.12 \pm 0.07$, que está em bom acordo com o expoente β das amostras vítreas, obtido experimentalmente. O comprimento característico ξ que mede a largura/tamanho médio dos *mounds* nos vidros borofosfato dopado com íons de cobre, para tempos de tratamento térmico de 5 minutos até 20 minutos, cresce obedecendo a lei de potência $\xi \sim t^{1/z}$, com $1/z = 0.19 \pm 0.03$. No modelo proposto, podemos notar a mesma lei de potência, para $n_s = 10$. O expoente $1/z$ obtido no modelo foi $1/z = 0.20 \pm 0.02$.

Apêndice A

DEDUÇÃO DA REGRA DA BARREIRA CINÉTICA

Apresentamos neste apêndice a dedução da equação 4.3, para difusão entre camadas.

Consideremos uma rede discreta unidimensional contendo $L + 1$ sítios, representada pela Fig. A.1.

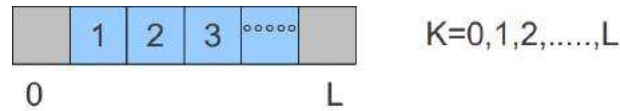


Figura A.1: Ilustração de uma rede discreta unidimensional contendo $L + 1$ sítios.

Para um caminhante aleatório C com probabilidade de passos para direita e esquerda $p_+ = p_- = 1/2$, respectivamente, temos a solução da referência [96] (equações 2.8 e 2.9):

$$q(0|k) = \frac{L - k + w/(w + 1)}{L + \rho/(1 - \rho) + w/(w + 1)} \quad (\text{A.1})$$

e

$$q(L|k) = \frac{k + \rho/(1 - \rho)}{L + \rho/(1 - \rho) + w/(w + 1)} \quad (\text{A.2})$$

em que $q(0|k)$ é a probabilidade do caminhante C estando na posição k alcançar 0, e $q(L|k)$ é a probabilidade do caminhante C estando na posição k alcançar L . Quando a partícula salta para os contornos é refletida ou absorvida com respectivas probabilidades ρ e $(1 - \rho)$ na origem e w

e $(w - 1)$ em L .

Vamos considerar primeiramente o caso de uma partícula ao difundir em um degrau ascendente de altura $\Delta h = h_{j'} - h_j$, sendo $h_{j'}$ a altura da partícula na posição $k = L$ e h_j a altura da partícula na posição $k = 0$, conforme a Fig. A.2(a).

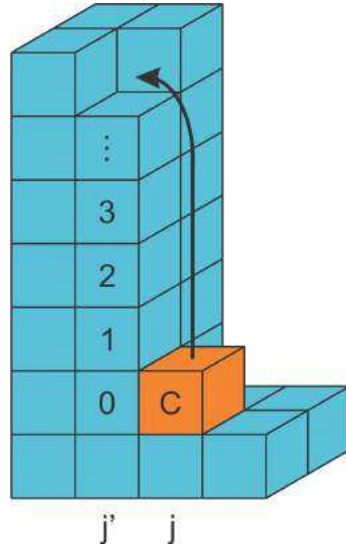


Figura A.2: Ilustração de um degrau multicamadas ascendente contendo $L + 1$ sítios. A partícula inicialmente em um sítio j tenta a difusão para um sítio j' para assumir a posição indicada pela seta.

Consideremos o salto inicial da partícula para a posição “1”, em sua caminhada em direção ao sítio j' de acordo com as regras do modelo WV ou DT. A partir da posição “1” a partícula inicia um passeio aleatório sem tendência ao longo do degrau, até retornar à sua posição original ou cruzar todo o degrau. Para este caso, consideremos novamente a Fig.A.1.

A probabilidade da partícula ser refletida em $k = 0$ é $P_{ref} = 0$ e a probabilidade de ser absorvido é $P_{abs} = 1$, logo $\rho = 0$.

A probabilidade da partícula ser refletida em $k = L$ é $P_{ref} = 0$ e a probabilidade de ser absorvida é $P_{abs} = 1$, logo $w = 0$.

Quando a partícula é absorvida em $k = 0$, retorna a posição de origem e quando é absorvida em $k = L$, cruza o degrau e fixa-se no topo do degrau (no sítio j'). Para encontrar a solução temos $k = 1$, $L = \Delta h$, $\rho = 0$ e $w = 0$ na expressão A.2.

$$P_{\delta h} = \frac{1}{\Delta h} = \frac{1}{h_{j'} - h_j} \quad (\text{A.3})$$

Vamos agora encontrar a probabilidade da partícula descer um degrau tomando por base a Fig. A.3. Note que desta vez $\Delta h < 0$.

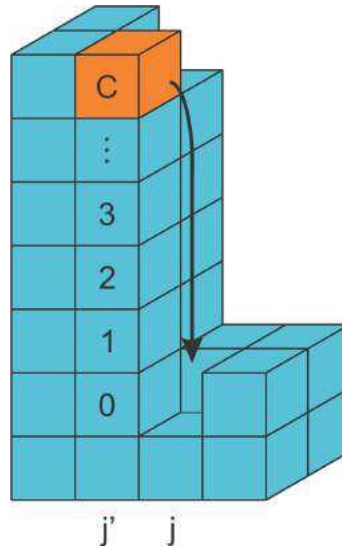


Figura A.3: Ilustração de um degrau multicamadas descendente contendo $L + 1$ sítios. A partícula inicialmente em um sítio j tenta a difusão para um sítio j' para assumir a posição indicada pela seta.

Aqui, novamente consideremos que a partícula mova-se para a posição $h_j - 1$. A partir da posição $k = L - 1$ a partícula inicia um passeio aleatório sem tendência ao longo do degrau, até retornar à sua posição original ou cruzar todo o degrau.

Portanto, na equação A.1, fazendo $k = L - 1$ e $L = |\Delta h|$, $\rho = 0$ e $w = 0$ chegamos

$$P_{\delta h} = \frac{1}{|\Delta h|} = \frac{1}{|h_{j'} - h_j|} \quad (\text{A.4})$$

As equações A.3 e A.4 são iguais, portanto para essa regra não importa se a difusão é ascendente ou descendente e podemos escrever

$$P_{\delta h}(i, i') = \begin{cases} 1, & \text{se } |\Delta h| < 2 \\ \frac{1}{|\Delta h|}, & \text{se } |\Delta h| \geq 2 \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Apêndice B

ARTIGO PUBLICADO

Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties

Anderson J. Pereira,[†] Joaquim P. Gomes,[†] Guilherme F. Lenz,[‡] Ricardo Schneider,^{*,‡} Juliano Alexandre Chaker,[§] Paulo Eduardo Narciso de Souza,^{||} and Jorlandio Francisco Felix^{*,†,||}

[†]Department of Physics, Universidade Federal de Viçosa-UFV, Viçosa, MG 36570-000, Brazil

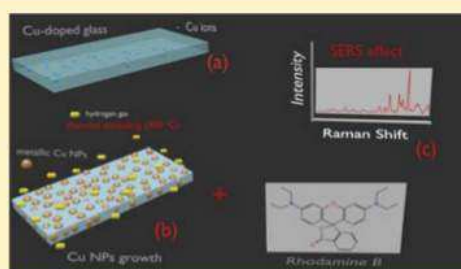
[‡]Department of Chemistry, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, PR 85902-490, Brazil

[§]Institute of Chemistry, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70904-970, Brazil

^{||}Institute of Physics, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: We demonstrate air-stable copper-doped nanostructured borophosphate samples, which were prepared by a facile, low cost, and green synthesis method. The thermal annealing, in a reducing hydrogen atmosphere, enables the formation of metallic copper nanostructures, which was confirmed by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and optical absorption. The optical spectra show a main intense surface plasmon resonance (SPR) band centered at 579 nm. The shapes of the nanostructures, morphology, and thickness of the copper nanostructures coating are chosen to be suitable for SERS applications. These samples exhibited very high SERS enhancement factors (EF), depending on thermal annealing time, with excellent reproducibility. The estimated EFs have been found in the range between 10^7 and 10^8 .



INTRODUCTION

Additionally, Cu-based substrates are very favorable because of improved physical stability compared to Ag-based systems.⁵

Referências Bibliográficas

- [1] R. K. Brow; *Review: the structure of simple phosphate glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **28**, 263-264, 2000.
- [2] J. J. Hudgens, R. K. Brow, D. R. Tallant, S. W. Martin; *Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **223**, 21-31, 1998.
- [3] F. ElBatal, S. Ibrahim, A. Abdelghany; *Optical and FTIR spectra of NdF3-doped borophosphate glasses and effect of gamma irradiation*. J. Mol. Struct. **1030**, 107-112, 2012.
- [4] B. Kumar, T. Sankarappa, M. P. Kumar, S. Kumar; *Electronic transport properties of mixed transition metal ions doped borophosphate glasses*. J. Non-Cryst. Solids. **355**, 229-234, 2009.
- [5] J. Clément, J. Planell, G. Avila, S. Martínez; *J. Mater. Sci.: Mater. Med. Indirect selective laser sintering of apatite wollastonite glass ceramic*. **10**, 729-732, 1999.
- [6] R. K. Brow; *Nature of alumina in phosphate glass: I, properties of sodium aluminophosphate glass*. Journal of the American Ceramic Society, **76**, 913-918, 1993.
- [7] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner; *Nature of alumina in phosphate glass: II, structure of sodium aluminophosphate glass*. Journal of the American Ceramic Society, **76**, 919-928, 1993.
- [8] R. Schneider, W. H. Schreiner, P. A. Santa-Cruz; *Hybrid assembly of double nanofilm as active media for photonic devices*. J. Lumin., **136**, 172-177, 2013.
- [9] S. R. Santana, F. S. L. Borba, G. G. Pedrosa, P. A. S. Cruz, R. L. Longo; *Silver diffusion and clustering in oxyfluoride glasses investigated by molecular dynamics simulations*. J. Comput. Aided. Mater. Des., **12**, 101-110, 2005.

- [10] S. Hamad, G. K. Podagatlapalli, M. A. Mohiddon, S. V. Rao; *Surface enhanced fluorescence from corroles and SERS studies of explosives using copper nanostructures*. Chem. Phys. Lett., **621**, 171-176, 2015.
- [11] A. A. Kowalska, A. Kaminska, W. Adamkiewicz, E. Witkowska, M. Tkacz; *Novel highly sensitive Cu-based SERS platforms for biosensing applications*. J. Raman Spectrosc., **46**, 428-433, 2015.
- [12] M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets, W. Hill; *Periodically structured metallic substrates for SERS*. Sensors and Actuators B, **51**, 285-291, 1998.
- [13] W. Yue, Z. Wang, Y. Yang, L. Chen, A. Syed, K. Wong, X. Wang; *Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering*. J. Micromech. Microeng., **22**, 125007, 2012.
- [14] S. K. Jha, Z. Ahmed, M. Agio, Y. Ekinici, J. F. Lffler; *Deep-UV Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering of Adenine on Aluminum Nanoparticle Arrays*, J. Am. Chem. Soc., **134**, 1966-1969, 2012.
- [15] R. Schneider, J. F. Felix, L. G. Moura, P. C. Morais; *One step fabrication of glass-silver core-shell fibers: silver-doped phosphate glasses as precursors of SERS substrates*. Journal of Materials Chemistry C, **2**, 9021, 2014.
- [16] A. J. Pereira, J. P. Gomes, G. F. Lenz, R. Schneider, J. A. Chaker, P. E. N. Souza, J. F. Felix; *Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties*. J. Phys. Chem. C, **120**, 12265-12272, 2016.
- [17] C. Kittel; *Introdução à Física do Estado Sólido*. Oitava Edição, 2006.
- [18] R. H. Doremus, *Glass Science*, John Wiley Sons, Inc, NY, 1973.
- [19] J. E. Shelby; *Introduction to glass science and technology*. RCS Paperbacks, 1997.
- [20] D. R. Secrist, J. D. Mackenzie; *Identification of Uncommon Non-crystalline Solids as Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, **48**, 487, 1965.
- [21] P.K. Gupta, *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids*. Journal of Non-Crystalline Solids, **195**, 158-164, 1996.
- [22] L. F. N. do Nascimento, *Condutividade Elétrica de vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de íons Alcalinos*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, 2000, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- [23] W. Hayes, R. Loudon, *Scattering of light by crystals*, John Wiley Sons, 1978.
- [24] P. Reimer, R. Weissleder; *Development and experimental use of receptor-specific MR contrast media*. *Radiology*, **36**, 153, 1996.
- [25] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson; *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. *J. Phys. D: Appl Phys*, **36**, 167, 2003.
- [26] O. Sala; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Unesp, 1996.
- [27] C. V. Raman, K. S. Krishnan; *A new type of secondary radiation*. *Nature*, **121**, 2, 1928.
- [28] D. A. Long; *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley and Sons, 2002.
- [29] J. R. Ferraro, K. Nakamoto e C. W. Brown; *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, 2003.
- [30] P. Y. Yu, M. Cardona; *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer, Fourth Edition, (2010).
- [31] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan; *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. *J. Chem. Soc. Com.*, **80**, 163-166, 1973.
- [32] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. *Periodically structured metallic substrates for SERS*. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 285-291, 1974.
- [33] D. L. Jeanmaire , R. P. Van Duyne. *Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode*. *J. Electroanal chem.*, **84**, 1-20, 1977.
- [34] M. G. Albrecht, J. A. Creighton; *Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode*. *J. Chem. Soc.*, **99**, 5215-5217, 1977.
- [35] G. A. Baker, D. S. Moore. *Progress in plasmonic engineering of surface-enhanced Raman-scattering substrates toward ultra-trace analysis*. *A. Bio. chem.*, **282**, 1751-1770, 2005.
- [36] J. C. Tsang, J. R. Bradley, J. S. Murday. *Coverage dependence of Raman scattering from pyridine adsorbed to silver/vacuum interfaces*. *Pages Phys. Rev. Lett.* **70**, 861-865, 1980.
- [37] S. A. Maier; *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer, 2007

- [38] K. Lance Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz; *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*. The Journal of Physical Chemistry B, **107**, 668-677, 2003.
- [39] S. Link, M. A. El-Sayed; *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals International*. Reviews in Physical Chemistry, **19**, 409,2000.
- [40] S. Link ,M. A. El-Sayed. *Size and temperature dependence of the Plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles*. J. Phys Chem B (Washington) **103**, 4212-4217, 1999.
- [41] M. Moskovits; *Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective*. J Raman Spectrosc (Sussex), **36**, 485-496, 2005.
- [42] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld; *Surface-enhanced Raman scattering and biophysics*. J. Phys. Condens. Matter. **14**, 597-624, 2002.
- [43] F. J. García-Vidal, J. B. Pendry; *Collective Theory for Surface Enhanced Raman Scattering*. Phys. Rev. Lett. **77**, 2314, 1996.
- [44] M. Xu, M. J. Dignam, *Raman scattering by high-density dispersions. III. Calculation of Raman intensities for molecules physisorbed on linear chains of spherical particles*. J. Chem. Phys. **100**, 197 (1994).
- [45] Z. Q. Tian , B. Ren ,D. Y. Wu. J Phys Chem B., **106**,9477-9483, 2002.
- [46] P. Kambhampati, C. M. Child, M. C. Foster, A. Campion. *Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures*. Journal of Chemical Physics., **108** 9463-9483, 1998
- [47] J. C. Rubim, P. Corio, M. C. C. Ribeiro, M. Matz. *On the chemical mechanism of surface enhanced Raman scattering: experiment and theory*. J. Phys. Chem. **99**, 15765, 1995.
- [48] L. Zhang, X. Lang, A. Hirata, M. Chen; *Wrinkled Nanoporous Gold Films with Ultrahigh Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement*. ACS Nano, **5**, 4407-4413, 2011.
- [49] X. Liu, Y. Shao, Y. Tang, K. F. Yao; *Highly Uniform and Reproducible Surface Enhanced Raman Scattering on Air-stable Metallic Glassy Nanowire Array*. Sci. Rep. **4**, 5835, 2014.
- [50] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin; *Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study*. J. Phys. Chem. C. **111**, 13794-13803, 2007.

- [51] M. D. Vyskovská, V. Prokopec, M. Clupek, P. Matejka; *Comparison of SERS effectiveness of copper substrates prepared by different methods: what are the values of enhancement factors*, *Jornal of Raman Spectroscopy*, **43**, 181-186, 2012.
- [52] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber; *Atomic force microscope*. *Physical Review Letters*. **56**, 930, 1986.
- [53] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel; *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy* *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57, 1982.
- [54] A. L. Barabasi, H. E. Stanley; *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [55] F. Family, T. Vicsek; *Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model*. *J. Phys. A*, **18**, 75, 1985.
- [56] R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey; *Step Motion on Crystal Surfaces*. *J. Appl. Phys.*, **37**, 3682, 1996.
- [57] G. Ehrlich, F. G. Hudda; *Atomic view of surface self-diffusion: Tungsten on Tungsten*. *J. Chem. Phys.*, **44**, 1039, 1996.
- [58] J. Villain; *Continuum models for crystal growth from atomic beams with and without desorption*. *J. de Physique*, **1**, 19, 1991.
- [59] H.J.Ernest, F. Fabre, R. Folkerts, J. Lapujoulade; *Observation of a growth instability during low-temperature molecular-beam epitaxy*. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 112, 1994.
- [60] K. Turner, R. Koch, M. Weber, K. H. Rieder; *Dynamic evolution of pyramid structures during growth of epitaxial Fe(001) films*. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1767, 1995.
- [61] J. K. Zuo, J. F. Wendelken; *Evolution of mound morphology in reversible homoepitaxy on Cu(100)*. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2791, 1997.
- [62] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes, B. R. A. NEeves; *Characterization of CdTe quantum dots grown on Si(111) by hot wall epitaxy*. *J. Applied*, **93**, 1195, 2003.
- [63] S. O. Ferreira, F. F. Leal, T. E. Faria, J. E. Oliveira, P. Motisuke, E. Abramof; *Characterization of CdTe Thin Films Grown on Glass by Hot Wall Epitaxy*. *Brazilian Journal of Physics*, **36**, 317, 2006.
- [64] F. F. Leal, S. C. Ferreira, S. O. Ferreira; *Modelling of epitaxial film growth with an Ehrlich-Schwoebel barrier dependent on the step height*.

- [65] P. Smilauer, D. Vvedensky; *Coarsening and slope evolution during unstable epitaxial growth*. Phys. Rev. B, **52**, 14263, 1995.
- [66] M. Siegert; *Coarsening Dynamics of Crystalline Thin Films*. Phys. Rev. Lett, **81**, 5481, 1998.
- [67] Lei-Han Tang, P. Smilauer, D. D. Vvedensky; *Noise-assisted mound coarsening in epitaxial growth*. Eur. Phys. J., **2**, 409, 1998.
- [68] M. V. R. Murty, B. H. Cooper; *Influence of step edge diffusion on surface morphology during epitaxy*. Surface Science, **539**, 91, 2003.
- [69] J. W. Evans, P. A. Thiel, M. C. Bartelt; *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2d islands and 3d mounds*. Surface Science, **61**, 128, 2006.
- [70] F. D. A. A. Reis; *Relaxation to states and dynamical exponents in deposition models*. Phys A, **316**, 250, 2002.
- [71] A. Chame, F. D. A. A. Reis; *Scaling of local interface with of statistical growth models*. Surface Science **553**, 145, 2004.
- [72] J. M. Kim, J. M. Kosterlitz; *Growth in a restricted solid-on-solid model*. Phys.Rev.Lett, **62**, 2289, 1989.
- [73] D.E. Wolf, J.Villain; *Growth with surface diffusion*. Europhysics Letters, **13**, 389, 1990.
- [74] M. Kotrla, A. C. Levi, P. Smilauer; *Roughness and nonlinearities in (2 + 1)- dimensional growth-models with diffusion*. Europhysics. Lett, **20**, 25, 1992.
- [75] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marz; *Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges*. Journal of Materials Chemistry, **18**, 1724, 2008.
- [76] C. Noguez; *Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment*. J. Phys. Chem., **111**, 3806-3819, 2007.
- [77] J. Lafait, S. Berthier, C. Andraud, V. Reillon, J. Boulenguez; *Physical colors in cultural heritage: surface plasmons in glass*. Comptes Rendus Physique, **10**, 649-659, 2009.
- [78] R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin; *Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation*. Nature, **425**, 487-490, 2003.
- [79] V. V. Pinto, M. J. Ferreira, R. Silva, H. A. Santos, F. Silva, C. M. Pereira; *Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: effect of the synthesis and storage conditions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **64**, 19-25, 2010.

- [80] G. P. Lee, Y. Shi, E. Lavoie, T. Daeneke, P. Reineck, U. B. Cappel, D. M. Huang, U. Bach; *Light-driven transformation processes of anisotropic silver nanoparticles.*, **7**, 591175921, 2013.
- [81] M. Tsuji, S. Gomi, Y. Maeda, M. Matsunaga, S. Hikino, K. Uto, T. Tsuji, H. Kawazumi; *Rapid transformation from spherical nanoparticles, nanorods, cubes, or bipyramids to triangular prisms of silver with PVP, citrate, and H₂O₂.* Langmuir, **28**, 8845-8861, 2012.
- [82] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán; *Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges.* Journal of Materials Chemistry, **15**, 1724-1737, 2008.
- [83] B. S. Bae, M. C. Weinberg; *Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum.* J. Non-Cryst. Solids, **168**, 223-231, 1994.
- [84] I. Ardelean, S. Cora; *FT-IR, Raman and UV-VIS spectroscopic studies of copper doped 3 Bi₂O₃-B₂O₃ glass matix.* J. Mater. Sci.: Mater. Electron, **19**, 584-588, 2008.
- [85] D. Deng, Y. Jin, Y. Cheng, T. Qi, F. Xiao; *Copper Nanoparticles: Aqueous Phase Synthesis and Conductive Films Fabrication at Low Sintering Temperature.* ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 3839-3846, 2013.
- [86] T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-Blanc, M. C. Dang; *The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method.* Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol, **2**, 025004, 2011.
- [87] J. Zhang, J. Sheng; *Formation and optical properties of copper nanoclusters in a silicate glass.* Int. J. Hydrogen Energy, **34**, 3531-3534, 2009.
- [88] K. P. Rice, E. J. Walker, M. P. Stoykovich, A. E. Saunders; *Solvent-Dependent Surface Plasmon Response and Oxidation of Copper Nanocrystals.* J. Phys. Chem. C, **115**, 1793-1799, 2011.
- [89] R. Vijayakumar, G. Venkataiah, K. Marimuthu; *Structural and luminescence studies on Dy³⁺ doped boro-phosphate glasses for white LEDs and laser applications.* J. Alloys Compd., **652**, 234-243, 2015.
- [90] A. Mogus-Milankovic, A. Gajovic, A. Santic, D. Day; *Structure of sodium phosphate glasses containing Al₂O₃ and/or Fe₂O₃.* Part I. J. Non-Cryst. Solids, **289**, 204-213, 2001.
- [91] M. Scagliotti, M. Villa, G. Chiodelli; *Short range order in the network of the borophosphate glasses: Raman results.* J. Non-Cryst. Solids, **93**, 350-360, 1987.

- [92] L. Koudelka, P. Mosner, M. Zeyer, C. Jäger; *Structure and properties of mixed sodium lead borophosphate glasses*. J. Non-Cryst., Solids, **351**, 1039-1045, 2005.
- [93] H. Solache-Carranco, G. Juarez-Diaz, M. Galvan-Arellano, J. Martinez-Juarez, G. Romero-Paredes, R. Pena-Sierra; *Raman scattering and photoluminescence studies on Cu₂O*. 5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, 2008.
- [94] Y. S. Gong, C. Lee, C. K. Yang; *Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films*. J. Appl. Phys., **77**, 5422, 1995.
- [95] A. J. Pereira, *Efeito de uma barreira cinética em modelos de crescimento de interfaces com mobilidade limitada*, Dissertação de Mestrado, DPF, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- [96] M. A. EL-Shehawey; *Absorption probabilities for a random walk between two partially absorbing boundaries*. J. Phys. A , Math. Gen, **33**, 9005, 2000.
- [97] F. F. Leal, T. J. Oliveira, S. C. Ferreira; *Kinetic modelling of epitaxial film growth with up- and downward step barriers*. J. Stat. Mech, **32**, 09018, 2001.