

5 Fabricação das Nanopartículas e montagem experimental

5.1. Deposição de Filmes Metálicos nas Fibras

A montagem experimental do sensor proposto neste trabalho utiliza fibras ópticas (do tipo multimodo padrão) com nanopartículas de metais depositadas na face. A formação das nanopartículas foi realizada através de dois procedimentos diferentes. O primeiro procedimento envolveu deposição (térmica ou por *sputtering*) de um filme metálico na face da fibra seguida por aquecimento. O segundo procedimento envolveu a fabricação das nanopartículas através de reações químicas. Nos dois casos, é necessário que as fibras ópticas estejam previamente preparadas para receber a deposição de metal na face.

5.1.1. Preparação das Fibras

A preparação inicial das fibras ópticas é constituída de algumas etapas. Primeiramente, é preciso retirar o revestimento que protege a fibra e na sequência limpar a parte desprotegida com álcool para retirar os resíduos dessa proteção. O passo seguinte é usar um clivador para fazer um corte transversal na ponta da fibra. Em seguida, colocam-se as fibras em um suporte. Se o processo de deposição dos filmes for o de evaporação ou o de *sputtering*, as fibras serão colocadas dentro do equipamento que realizará a deposição do filme metálico. Caso a deposição das nanopartículas seja o processo químico, as fibras que estão no suporte serão mergulhadas na solução de nanopartículas, após um procedimento de limpeza. Ambos os processos serão apresentados a seguir.

5.1.2. Deposição de Filmes Metálicos por Evaporação

A técnica de deposição de filmes finos através da evaporação consiste de colocar o metal a ser evaporado em uma superfície que está ligada a dois eletrodos. Por conta do efeito Joule, quando a corrente elétrica atravessar a superfície onde o metal está apoiado, esta esquentará e, por consequência, irá fazer com que o metal evapore. No equipamento utilizado, as faces das fibras ópticas devem estar posicionadas na direção contrária ao fluxo do vapor metálico. Esse vapor de metal irá entrar em contato com a face da fibra e condensará, formando assim o filme metálico. A espessura alcançada para o filme é determinada pelo tempo em que a fibra é exposta ao vapor metálico. Para este trabalho, a espessura desejada para o filme fino metálico (de ouro ou de prata) foi de 6 nm. Esse procedimento é feito no Laboratório de Filmes Finos, na PUC-Rio. A figura 10 mostra o equipamento utilizado para a realização da deposição do filme fino de metal nas faces das fibras ópticas.



Figura 10: Câmara de vácuo onde são depositados os filmes finos de metal na face das fibras ópticas.

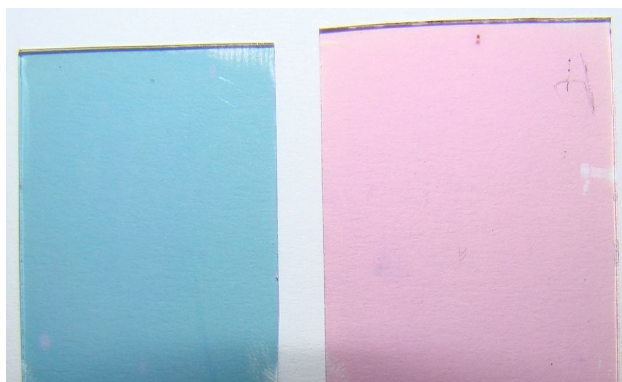
5.1.3. Deposição de Filmes Metálicos por *Sputtering*

Esta técnica é realizada no laboratório do DEMa / PUC - Rio. A deposição foi feita pelo método de *sputtering*. Nos experimentos realizados nessa dissertação, foram utilizados filmes finos de ouro de 6nm de espessura na face da

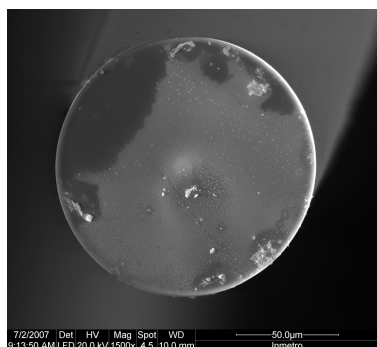
fibra óptica. O primeiro passo para realizar a deposição dos filmes finos metálicos é colocar as fibras ópticas dentro do equipamento com suas faces viradas para cima, já que na parte superior encontra-se uma folha de ouro. Após isso, fecha-se o equipamento e programa-se a máquina para fazer vácuo em seu interior. Essa etapa dura aproximadamente 20 minutos. Depois, aplica-se uma diferença de potencial entre as partes superior e inferior do equipamento e abre-se a válvula para que gás argônio entre no ambiente onde estão as fibras ópticas e a folha de ouro. Após alguns segundos, tempo que varia de acordo com a espessura desejada para o filme, desfaz-se a diferença de potencial e o vácuo no interior da câmara, e fecha-se a entrada de argônio para que as fibras possam ser retiradas do equipamento.

O que acontece no interior da câmara é que a tensão ioniza os átomos de Argônio. Esses, por sua vez, irão subir e se chocar com a folha de ouro, liberando átomos de ouro no ambiente. Ainda devido à tensão aplicada, os átomos de ouro liberados migrarão para a parte inferior da câmara onde encontrarão as faces das fibras e formarão o filme fino desejado. Observa-se também que todo o interior da câmara acaba sendo coberto por uma camada de ouro também.

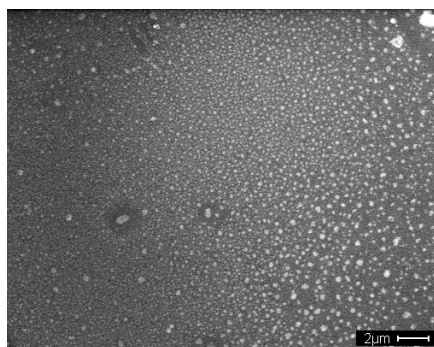
Em ambos os processos (evaporação e sputtering) o resultado é um filme fino metálico na face da fibra que para se converterem em nanopartículas devem receber um tratamento térmico por alguns minutos em uma temperatura acima dos 400°C. Nesse processo, o filme, que tem tonalidade azul, passa a ter coloração rosa. Na figura 11, as nanopartículas, produzidas através do aquecimento de um filme fino de ouro de espessura igual a 6nm por 4 minutos à 600°C, podem ser vistas como pontos brancos na face da fibra óptica e estão distribuídas de forma aleatória. Isso significa que não existe um controle sobre o formato ou tamanho das nanopartículas e também se toda a face da fibra onde elas estarão localizadas terá nanopartículas ou se em apenas uma parte é que as nanopartículas estarão depositadas. Para melhorar o entendimento, foi feita a caracterização dessas nanopartículas depositadas em um substrato vítreo. O resultado é mostrado na figura 12⁵⁸.



(a)



(b)



(c)

Figura 11: (a) Imagem de um filme fino de ouro depositado em um substrato de vidro antes e depois do tratamento térmico. (b) Imagem de nanopartículas metálicas na ponte de uma fibra óptica feitas por um SEM. Cortesia de Lídia Ágata de Sena (INMETRO). (c) Imagem ampliada.

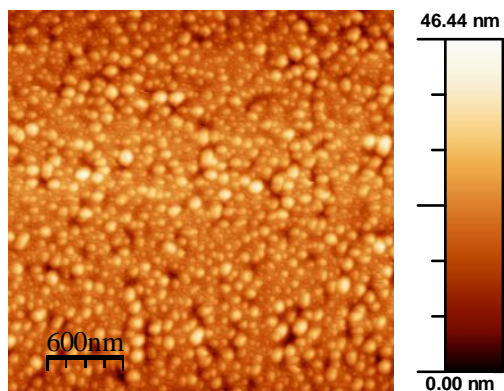


Figura 12: Imagem feita por AFM de um substrato de vidro com nanopartículas depositadas⁵⁸.

A figura 12 mostra uma imagem feita por Microscopia de Força Atômica (em inglês, AFM) de um substrato de vidro com nanopartículas feitas através do aquecimento de um filme fino de ouro de espessura igual a 6nm depositado por evaporação térmica (ou por sputtering). Por essa imagem é possível ver que as nanopartículas são aproximadamente esféricas. A figura 13, mostra um histograma, referente à imagem retratada na figura 12, que contém a distribuição do tamanho das nanopartículas. Nesse caso, a maioria das nanopartículas tem tamanho entre 27,5nm e 30,0 nm.

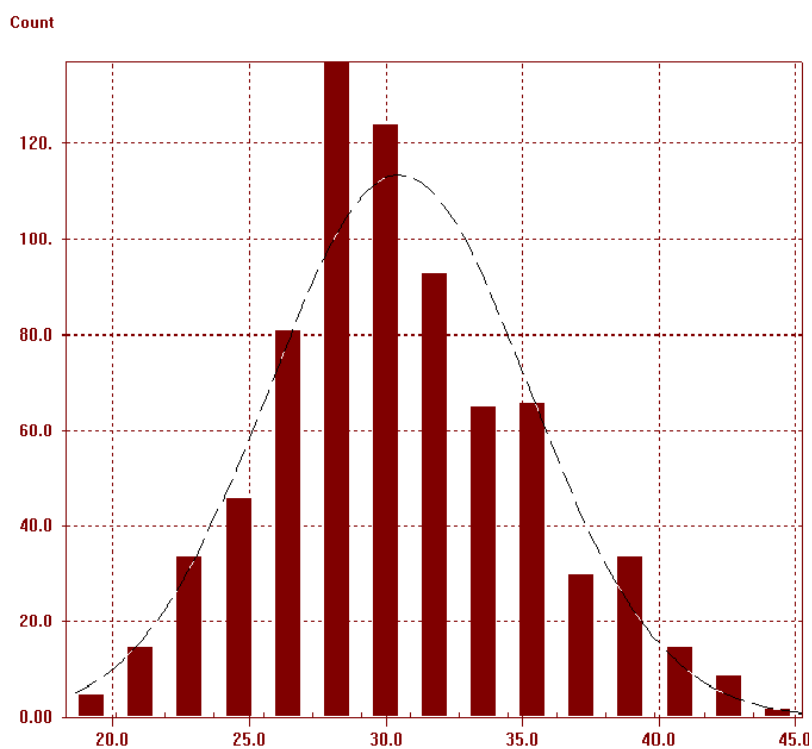


Figura 13: Histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas. Em pontilhado, um ajuste gaussiano⁵⁸.

O fato de não haver controle sobre o tamanho e a forma das nanopartículas pode fazer com que os testes tenham resultados com alguma diferença, visto que há uma dependência do valor do comprimento de onda LSPR com esses dois fatores⁸. Sendo assim, buscou-se uma forma alternativa de produção das nanopartículas que nos proporciona o controle desejado sobre seu formato e tamanho.

5.1.4. Deposição Química de Nanopartículas

A técnica de deposição química das nanopartículas se diferencia das outras duas técnicas discutidas acima pelo fato de que não é necessário realizar um tratamento térmico nas fibras. Neste caso, as nanopartículas já estarão depositadas nas faces das fibras. Além disso, existe o controle do tamanho e do formato das nanopartículas produzidas. Vários grupos de pesquisa já trabalham com nanopartículas depositadas na fibra óptica por esse processo, dentre os quais está o trabalho desenvolvido por Shao et al.^{59,60}. O estudo feito pelos autores foi em torno de um biossensor a fibra óptica com nanopartículas depositadas em uma parte intermediária da fibra óptica anteriormente atacada com HF. Esta parte da fibra está imersa em uma solução orgânica e os dados são obtidos através das ondas evanescentes provenientes da transmissão direta da luz branca.

O procedimento implementado no laboratório do Prof. Dr. Alexandre G. Brolo na *University of Victoria*, no Canadá e já foi tema de vários trabalhos. Em um deles, Brolo et al.⁶¹ usaram essas nanopartículas para um estudo de Espectroscopia Raman.

O processo de fabricação de nanopartículas através de reações químicas utilizado por Brolo et al. é constituído por 3 (três) etapas:

I) Limpeza

A fibra é enxaguada com água deionizada e aquecida à 110°C para secar. Para eliminar as eventuais impurezas que restaram, a fibra ainda é imersa em um banho de solução Água Régia por 20 (vinte) minutos e enxaguado com água deionizada. Depois disso, colocam-se as fibras mais uma vez a 110°C para secar.

II) Fabricação da solução de nanopartículas de ouro

a) Nanopartículas de ouro de 13 nm:

i) 500ml de uma solução de 1mM (milimolar) de $HAuCl_4$ foi fervida com agitação e então 50ml de citrato de sódio 38,8 mM foi adicionada. A cor da solução mudou instantaneamente do amarelo para o incolor.

ii) Agitando e aquecendo, utilizando um prato quente, continuamente por 10 minutos, a cor da solução muda para um vermelho-vinho. Depois desse período o aquecimento foi interrompido, mas a agitação continuou por mais 15 minutos para completar a reação.

iii) Para melhorar a longevidade da solução de ouro coloidal preparada, a mesma foi colocada em um frasco de cor âmbar a 4°C.

b) Partículas de ouro de 40nm e 50nm:

Para produzir nanopartículas de ouro de 40nm, é necessário realizar outra reação química para obter-se uma solução de nanopartículas de 40 nm. O procedimento de síntese das nanopartículas⁶² é o seguinte:

1 – Uma solução 0.01% (massa/volume) de $HAuCl_4 \cdot H_2O$ em 100ml de água é aquecida até começar a ferver.

2 - 1ml of 1% (massa/volume) citrato trissódico di-hidratado é adicionado à solução que está começando a ferver. É necessário que a mistura esteja em um prato quente para ser constantemente agitada.

3 - Em aproximadamente 25 segundos, a cor da solução irá mudar de amarelo para azul.

4 – Aproximadamente 70 segundos após mudar a cor para azul, novamente a cor da solução mudará, dessa vez para um vermelho escuro, indicando a formação das nanopartículas esféricas.

5 – A solução permanece em fervura por mais 5 minutos para a completa redução do cloreto de ouro.

6 – A solução de nanopartículas de ouro de 40 nm produzidas, se conservada à 4°C é utilizável por alguns meses.

Para produzir uma solução de nanopartículas de ouro com tamanho igual à 50nm, deve-se repetir o processo feito para produzir nanopartículas de tamanho igual a 40nm alterando apenas a quantidade de citrato trissódico da mistura de 1ml para 0,75ml, respeitando as proporções citadas anteriormente.

III) Deposição das Nanopartículas

i) O primeiro passo após a limpeza é mergulhar as pontas das fibras em uma solução, conhecida por solução piranha, por 10 minutos para remover algum material orgânico que tenha sobrado. Essa solução consiste de uma mistura 4:1 (v:v) de H_2SO_4 concentrado e H_2O_2 30%. As fibras são então enxaguadas com H_2O seguida por MeOH.

ii) Uma vez limpas, as fibras são postas numa solução 10% de MPTMS (3-mercaptopropil trimetoxisilano) em MeOH. As fibras ficam imersas por 2 horas (figura 14). Na seqüência, elas são removidas dessa solução e enxaguadas com MeOH seguido de H_2O , e então postas para secar no nitrogênio.



Figura 14: Fibras ópticas imersas na solução etanólica 10%(v:v) de MPTMS.

iii) Feito isso, as fibras são postas na solução de nanopartículas de ouro por 1 hora (figura 15) para o completo auto-arranjo das nanopartículas formando uma monocamada de nanopartículas. Após, as fibras são removidas dessa solução e enxaguadas com água. Estas fibras ficam mergulhadas na água quando não são imediatamente utilizadas.

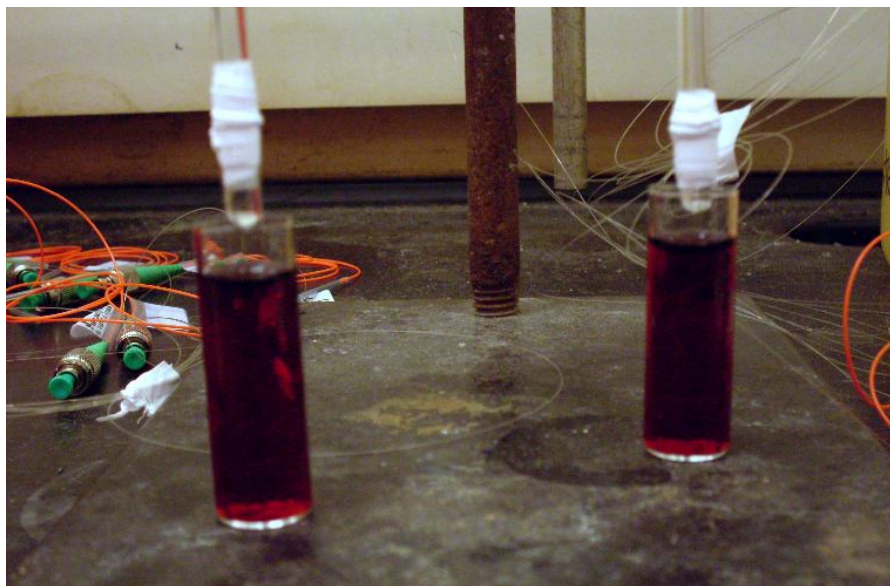


Figura 15: Fibras ópticas mergulhadas na solução de nanopartículas.

iv) Para adicionar mais camadas de nanopartículas, basta repetir os processos ii e iii.

A figura 16 mostra um esquema de como fica a face da fibra óptica depois do processo de deposição.

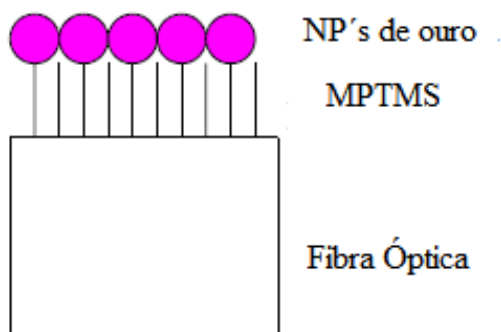


Figura 16: Esquema da fibra óptica com nanopartículas (NP's) depositadas na face.

Após a deposição, uma fibra com nanopartículas na face foi levada ao *Raman Microscopy Laboratory, University of Victoria*, para que fossem feitas algumas imagens no microscópio SERS, fabricado pela Renishaw.

A imagem 17(a) mostra a face de uma fibra com 4 camadas de nanopartículas de 13nm depositadas. Pode-se observar que a face da fibra fica completamente preenchida, ao contrário dos procedimentos descritos

anteriormente, e que, em algumas partes, há pequenos aglomerados de nanopartículas.

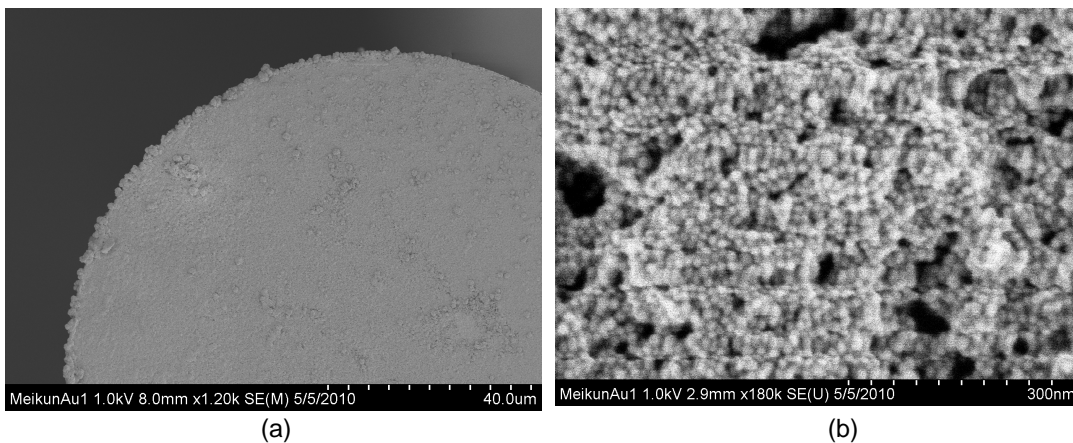


Figura 17: (a) Imagem da face de uma fibra óptica com 4 camadas de nanopartículas depositadas e (b) imagem ampliada.

Portanto, após analisar as imagens, constatou-se que esse procedimento de fabricação de nanopartículas fornece grande controle sobre fatores importantes para a realização de experimentos (formato e tamanho) que se baseiam em LSPR

5.2. Montagem Experimental

Como visto anteriormente, o presente trabalho irá se basear na Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada. O sistema utilizado vai analisar o sinal que é refletido pelas nanopartículas. Para realizar as medidas, três tipos de configurações foram usadas. A figura 18 mostra estas configurações.

Basicamente, as três configurações são baseadas no mesmo princípio. Nas configurações mostradas nas figuras (18-a) e (18-b), luz branca vinda da fonte de luz passa pela fibra óptica, atravessa o acoplador e chega às nanopartículas onde parte é refletida. Essa parte então retorna, passa pelo acoplador novamente e chega até o espectrofluorímetro, na configuração (a), ou no analisador espectro-óptico da configuração (b). O espectrofluorímetro utilizado é fabricado pela PTI, modelo 810 e o OSA é o modelo AQ-6315A fabricado pela ANDO. Já a configuração (c) tem uma pequena diferença em relação aos outros dois. A luz branca atravessa a fibra óptica (braço 1) e é dividida entre os braços 2 e 3 do

acoplador. O braço 2 não tem nanopartículas e está mergulhado em uma substância com o mesmo índice de refração do núcleo da fibra. A razão pela qual se faz isso é que o sinal refletido por esse braço vai interferir com o sinal vindo do outro braço que contém as nanopartículas, o que é ruim para a coleta de dados já que é uma fonte de ruído.

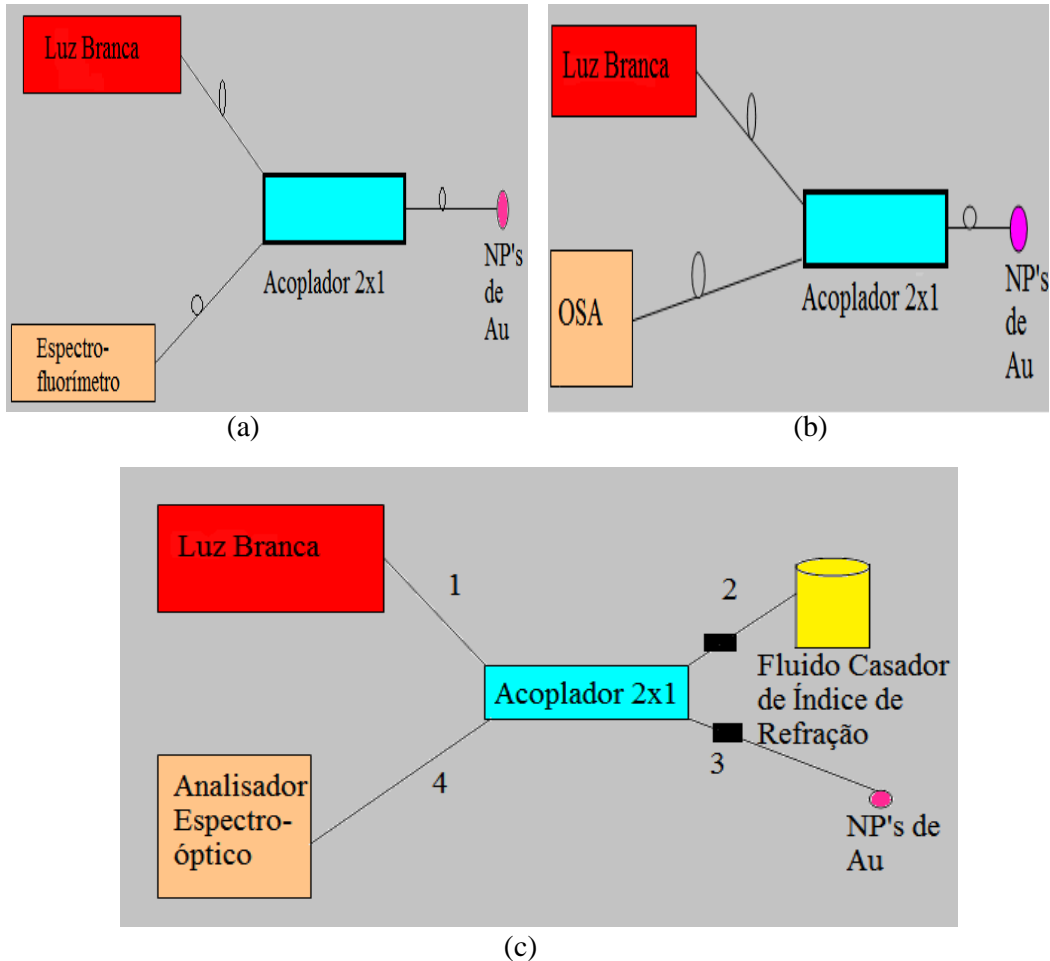


Figura 18: Esboço das três diferentes configurações utilizadas para realizar as medições. Os quadrados pretos em (c) representam os conectores utilizados.

O braço 3 do acoplador, que possui as nanopartículas, é que vai fornecer o sinal a ser detectado no analisador de espectros (OceanOptics® USB 4000). A luz é refletida pelas nanopartículas, atravessa o acoplador e passa pelo braço 4 e chega no detector.

O motivo pelo qual utilizamos a configuração (c) é a necessidade de usarmos fibras ópticas com conectores para poder utilizar o analisador de espectro

USB 4000. Essa configuração é a única cujo acoplador que possuía as entradas compatíveis com esses conectores.

As medições feitas utilizando o analisador de espectros USB4000® têm como principal vantagem o fato de fornecer o espectro da luz em tempo real. Entretanto, se por um lado economiza-se tempo durante o processo, por outro temos que ter bastante cuidado com o ambiente onde se faz as medições pois o equipamento capta bastante ruído. Isso se deve porque a sensibilidade do aparelho é muito alta.

O software utilizado para a coleta de espectros foi o Spectra Suite®, que acompanha o analisador de espectros.

As fibras utilizadas são fibras do tipo multimodo padrão (diâmetro do núcleo igual a $62,5\mu m$), fabricadas pela J-Fiber.

Uma vantagem de se usar uma configuração experimental que analisa a luz refletida pelas nanopartículas é o fato de que o braço do acoplador onde estão localizadas as nanopartículas pode ser manuseado livremente e também é uma configuração que pode ser construída de forma compacta. Outra vantagem é que o elemento sensor esta na ponta da fibra óptica, cujo núcleo mede $62,5\mu m$. Além disso, é possível a realização de sensoriamento remoto, ou seja, tanto a fonte de luz quanto o analisador espectro-óptico podem estar há uma distância grande do meio a ser interrogado. Os resultados dos testes obtidos fazendo uso das configurações apresentadas serão apresentados a seguir.