

# FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANO-ANTENAS ÓPTICAS E SUAS APLICAÇÕES EM BIOSENSORES

PEA 5716-Componentes e Sistemas de Sensoriamento a Fibras Ópticas  
*Rina Huamnarayme Bustamante – N° USP 6923831*

## Resumo

Atualmente a nanoplasmonica molecular tem sido o foco de investigações intensivas para aplicações em biosensores. Um dos desafios dessa nova área está no controle da radiação espalhada por nanoantenas ópticas (NAOs) funcionalizadas. Neste contexto, o presente trabalho objetiva a fabricação e caracterização de NAOs usando técnicas de eletrodeposição em mascaras de alumina anódica porosa (AAP). A caracterização óptica das nanoantenas podem ser feitas por diferentes técnicas: Espectroscopia de absorção UV-vis, Microscopia Hiperespectral de Campo Escuro (MHCE), Espectroscopia Raman amplificada por superfície (ERAS) e Microscopia Óptica de Campo Próximo (MOCP). As aplicações mais relevantes das NAOs está na área de biosensores que devido a suas propriedades plasmônicas é capaz de detectar moléculas individuais.

## 1 INTRODUÇÃO

Desde que Heinrich Rudolf Hertz descreveu em 1887 a emissão de radiação eletromagnética das antenas tipo dipolo, um assunto pertinente tem sido fabricá-las de tal maneira que elas possam interagir com a luz em frequências ópticas. Nanoantenas ópticas (NAOs), análogos às antenas de rádio e microondas, são um novo conceito em óptica física por representarem uma tecnologia capaz de manipular e controlar a radiação óptica numa escala menor do que o comprimento da onda incidente [1]. De um modo geral, as NAOs são elementos ópticos que permitem redirecionar a propagação das ondas eletromagnéticas e transferir a sua energia em modos fortemente localizados [2].

Experimentalmente, a fabricação controlável destas NAPs requerem poderosas técnicas litográficas não-ópticas (técnicas “top-down”), tais como: litografia de feixe de elétrons, litografia de íons focalizados, litografia coloidal e litografia de nanoesferas. Com o auxílio destas técnicas litográficas avançadas podem ser fabricados objetos ópticos com resolução de poucos nanômetros, mas suas aplicações estão limitadas pelo alto custo dos equipamentos de laboratório. Neste sentido, os processos “bottom-up”,

que são de baixo custo e processamento escalonável, apresenta-se como uma alternativa viável para a fabricação de NAOs. Em particular, arranjos ordenados de nanovaras de prata e nanoesferas de níquel podem ser fabricados por deposição eletroquímica em nanoestruturas auto-organizadas de alumina anódica porosa (AAP) [3,4].

## 2 FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE AAP

O procedimento experimental para a obtenção das nanoestruturas de AAP passa por três estágios [4]:

a) As amostras são submetidas a um processo de desengorduramento sequencial em uma solução misturada de tricloretileno  $C_2HCl_3$ , acetona  $CH_3(CO)CH_3$  e isopropanol  $C_3H_8O(H_3C-HCOH-CH_3)$  fervido a uma temperatura de  $70^\circ C$  durante 10 minutos. Em seguida as amostras são submetidas a um processo de recozimento térmico a temperatura de  $500^\circ C$  em ambiente de nitrogênio ( $N_2$ ) durante 3 horas. Finalmente as amostras são eletropolidas numa célula eletrolítica contendo uma mistura de  $H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$  na proporção de 4:4:2 e aplicando uma corrente contínua de 95 mA por 7 minutos.

b) A anodização do Alumínio é realizada numa solução de 0.5M  $H_2C_2O_4$  a temperatura ambiente aplicando um potencial de 45V. As curvas cinéticas de anodização para temperaturas de  $15^\circ C$  e  $25^\circ C$  com suas respectivas zonas de anodização são mostrados na figura 1.

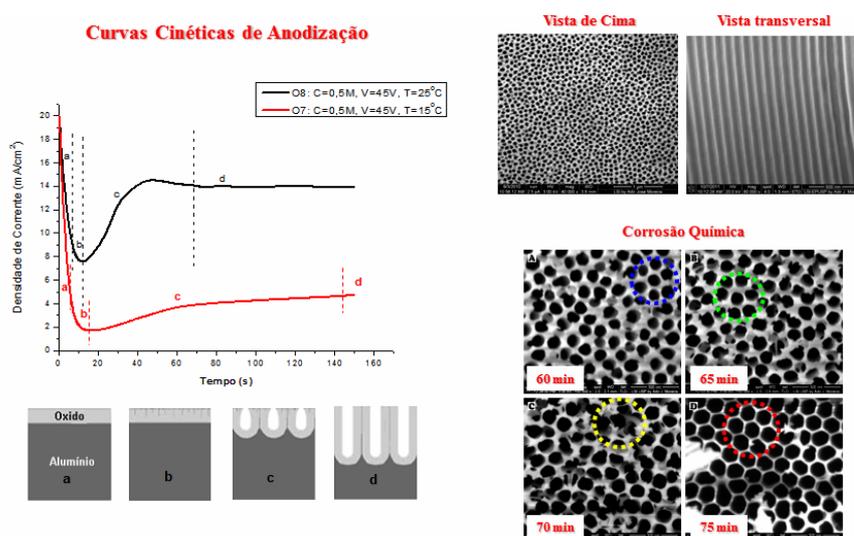


Figura 1. Curvas cinéticas de anodização (esquerda) e imagens MEV da AAP (direita) [4].

c) Após a anodização, as amostras são mergulhadas numa solução de 1M  $H_3PO_4$  por um período de 60 minutos com o objetivo de abrir os canais dos nanoporos (o processo é conhecido como corrosão química ou ataque químico). As imagens MEV são mostradas na figura 1.

## 2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS

Nanopartículas podem ser fabricadas por eletrodeposição de metais em mascaras de AAP [5]. Um ataque químico é necessário para afinar a camada barreira com o objetivo de acelerar o processo de deposição (a, b, c da figura 2). Existem três abordagens eletroquímicas para fabricar nanopartículas: aplicando corrente contínua, alternada ou pulsada.

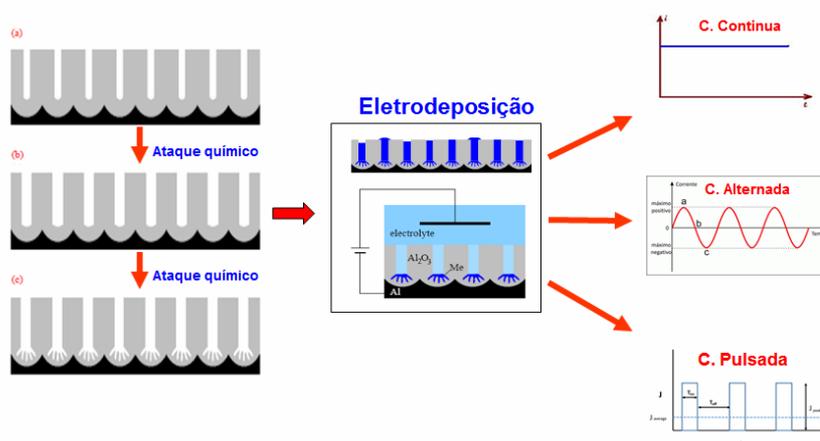


Figura 2. Diagrama esquemático do processo de eletrodeposição.

A diferença de aplicar corrente contínua ou alternada (vale também para pulsada) está na camada barreira, uma vez que a maior frequência à camada barreira torna-se mais condutor.

A figura 3 mostra uma galeria de nanopartículas. Nanoesferas de Ni fabricadas por eletrodeposição CA para um tempo de 2 min aproximadamente [5], bicamada de nanoesferas de Ag fabricadas por eletrodeposição CA com tempos pulsados [6]. Aumentando o tempo de deposição podem ser fabricados nanofios de estanho com comprimento controlável [7]. Usando a mesma técnica eletroquímica foi reportado a fabricação de nanoaneis de Bismuto periodicamente ordenado num substrato metálico [8].

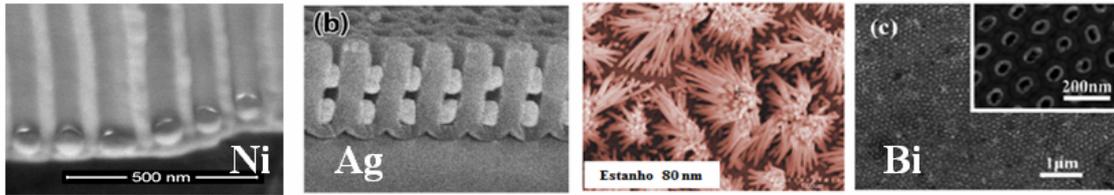


Figura 3. Galeria de Nanopartículas [5,6,7,8].

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

#### 3.1 Espectroscopia de Absorção UV-Visível

A espectroscopia de absorção UV-visível é uma técnica espectroscópica eletrônica que basicamente consiste na absorção de energia pela amostra (solução diluída de nanopartículas) quando uma onda eletromagnética incide sobre ela. Esta técnica fornece um espectro da absorbância versus a frequência da onda incidente (figura 4).

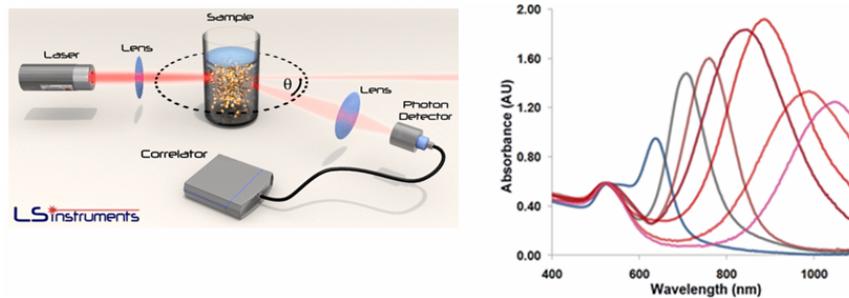


Figura 4

#### 3.2 Microscopia Hiperespectral de Campo Escuro

Esta técnica de caracterização óptica consiste numa fonte de iluminação que passa através de um diafragma anular, uma lente condensadora e utilizada para focalizar a radiação eletromagnética que passa pelo diafragma que vai diretamente para a amostra. A luz espalhada pela amostra e coletada por uma lente objetiva que vai para um sistema de imageamento espectral [9]. A figura 5a mostra uma imagem MEV de nanopartículas de ouro aglomeradas com diferentes geometrias (cilindros e triângulos). Já na figura 5b é mostrado a imagen hiperespectral de campo escuro das mesmas nanopartículas de ouro espalhadas, os pontos de cor amarelo representam nanopartículas como formato

cilíndrico, as pontos de cor verde e vermelho representam nanopartículas com formato triangular pequeno e grande respectivamente. Finalmente a figura 5c mostra o espectro de ressonâncias para as nanopartículas com formato cilíndrico. Observe que este espectro mostra picos ressonantes de nanopartículas individuais.

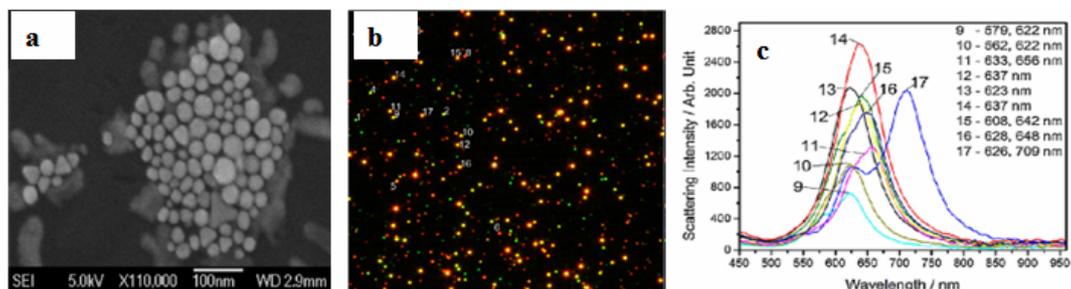


Figura 5. a) Imagem MEV de nanopartículas, b) Imagens hiperespectral e c) Espectro ressonante das nanopartículas com geometria cilíndrica [9].

### 3.3 Espectroscopia Raman amplificada por Superfície

A espectroscopia Raman amplificada por Superfície é uma técnica espectroscópica vibracional com substrato metálico nanoestruturado [10]. A amostra preparada para esta técnica consiste basicamente num substrato de nanoantenas funcionalizadas com moléculas prova. Quando uma radiação eletromagnética incide sobre o sistema dois fenômenos simultâneos acontece, o plasmônico devido à presença das nanoantenas e o vibracional devido as vibrações moleculares das moléculas prova (efeito Raman) [11]. A figura 6 mostra o espectro Raman das moléculas prova [BPE – trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene] num substrato de vidro (linha azul) e o espectro Raman das

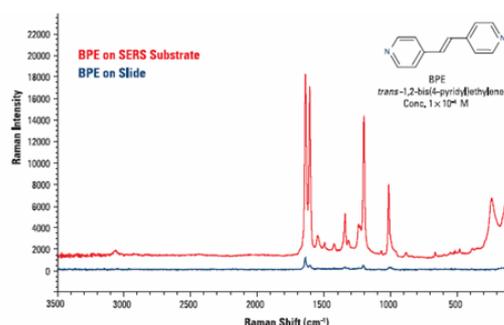


Figura 6. Espectro Raman das moléculas prova em substrato de vidro e NAs [11].

mesmas moléculas prova num substrato de nanoantenas metálicas (linha vermelha). Observe a intensificação do sinal devido a propriedades plasmônicas das nanoantenas. Esta técnica vibracional permite calcular a intensificação de campo próximo de uma nanoantena.

### 3.4 Microscopia Óptica de Campo Próximo

A técnica de microscopia óptica de campo próximo como o seu próprio nome diz permite mapear o campo próximo de uma nanoantena [12]. A disposição experimental esta mostrado na figura 7 (esquerda) e basicamente consiste em 4 módulos: 1-Sonda de fibra óptica, 2-sistema de varredura, 3-sistema de detecção e 4-sistema de excitação óptica. O elemento principal deste microscópio é a fibra óptica usada como sonda e o seu projeto permite detectar as variações de intensidade do campo próximo da nanoantena. A figura 7 (direita) é mostrado os principais elementos da sonda: A-campo próximo, B-campo distante, C-laser, D-fibra óptica, E-revestimento metálico, F-apertura e G-amostra.

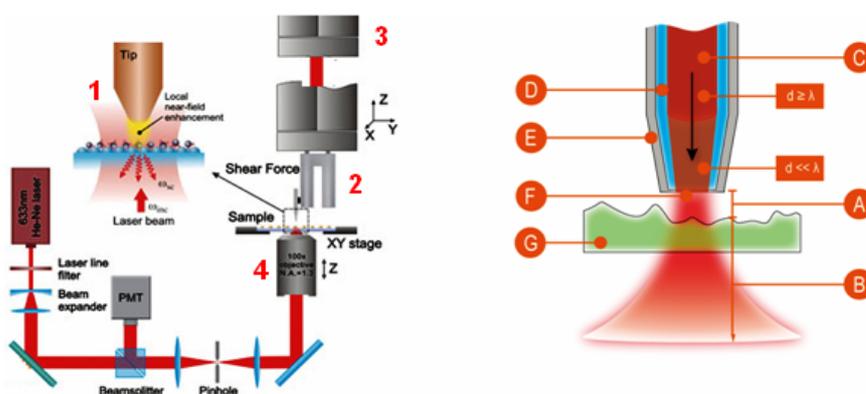


Figura 7. Disposição experimental do MOCP (direita) e elementos da sonda de fibra óptica [12].

A figura 8 mostra as disposições de trabalho da fibra óptica: **A:** a ponta de fibra óptica é usada para iluminar e coletar a radiação eletromagnética, **B:** a ponta de fibra óptica é usada para iluminar a amostra e um sistema externo é usado para coletar a luz refletida, **C:** Uma fonte externa é usada para iluminar a amostra e a ponta de fibra óptica é usada para coletar a luz refletida, **D:** A ponta de fibra óptica é usada para iluminar a amostra e um sistema externo para coletar a luz transmitida e **E:** Uma fonte externa de baixo é usada para iluminar a amostra e a sonda de fibra óptica é usada para coletar a luz transmitida.

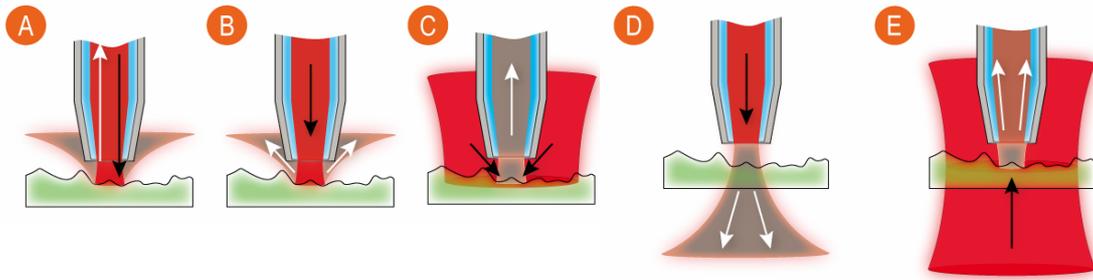


Figura 8. Configurações do modo de trabalho da sonda de fibra óptica.

A figura 9 mostra os campos próximo de nanocilindros de Silício com diâmetro fixo de 310 nm e comprimento variável de 610, 620, 630, 650 e 660 nm. A primeira fila representa a intensificação do campo elétrico e a segunda a intensificação do campo magnético, as regiões mais claras indicam maior intensificação [13].

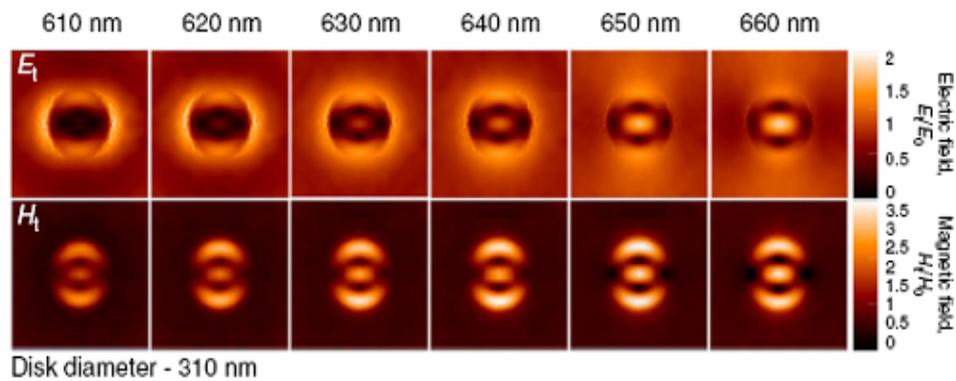


Figura 9. Campo próximo de nanocilindros de Silício com diâmetro fixo de 310 nm e altura variável [13].

#### 4 APLICAÇÕES EM BIOSENSORES: SENSOR DE GAS

Uma das aplicações mais interessantes das nanonatenas ópticas plasmônicas é na área de biosensores permitindo detectar até uma molécula individual [14]. A figura 10 mostra a configuração básica de um sensor de gás de Etilendiamina [15]. Uma imagen MEV do arranjo periódico de nanoantenas cilíndricas é mostrado na figura 10a junto com as medidas de transmissão ( $T = 1 - A$ ), a queda esta localizada na frequência de ressonância plasmônica da nanonatenas. Na figura 10b é mostrada a representação esquemática das nanoantenas sobre o substrato de Si-SiO<sub>2</sub> e campo próximo de vista frontal e transversal. Na figura 10c são mostradas medidas de transmissão das

nanoantenas plasmônicas funcionalizadas imersas em vapor de etilendiamina para vários períodos de tempo; o deslocamento das quedas no espectro de transmissão com o tempo de exposição permite inferir que o dispositivo detecta a presença de moléculas de Etilendiamina.

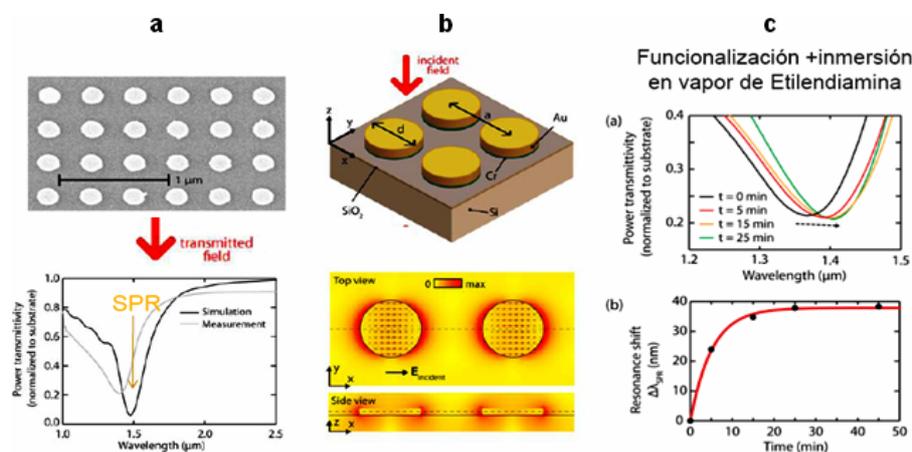


Figura 10. Sensor de gás: vapor de Etilendiamina [15].

## 5 CONCLUSÕES

Em resumo, nós mostramos que nanoantenas ópticas podem ser fabricadas por processos eletroquímicos CA usando mascaras de AAP. Diversas técnicas de caracterização permitiram estudar as propriedades plasmônicas das nanoantenas vistas nos picos ressonantes do espectro e também a técnica de microscopia óptica de campo próximo cuja sonda de fibra óptica permitiu mapear o campo próximo de uma nanoantena de silício individual. Por último, entre as varias aplicações das nanoantenas plasmônicas escolhimos o exemplo de um sensor de gás de Etilendiamina. Este sensor, devido à presença do gás, permitiu detectar as moléculas de gás mostradas nos deslocamentos das quedas nos espectros de transmissão das nanoantenas.

## REFERENCIA

- [1] T. Hanke, Tailoring Spatiotemporal Light Confinement in Single Plasmonic Nanoantennas, **Nano Letters** 12, 992, 2012.
- [2] L. Novotny and N. van Hulst, Antennas for light, **Nature Photonics** 5, 83, 2011.
- [3] W. Dickson, G. A. Wurtz, P. Evans, D. O'Connor, R. Atkinson, R. Pollard, and A. V. Zayats, Dielectric-loaded plasmonic nanoantenna arrays: A metamaterial with tuneable optical properties, **Phys. Rev. B** 76, 115411, 2007.
- [4] R. H. Bustamante et al., Fabrication of porous anodic alumina by single-step anodization: Influence of the molar concentration and effect of chemical etching, **ECS Transactions**, 39(1), 401, 2011.

- [5] R. H. Bustamante, *Disertação de mestrado*, 2012.
- [6] T. Kondo, *J. J. Appl. Phys.* 49, 025002, 2010.
- [7] J. Fang, *Nature Scientific Reports*, 5, 13379, 2015.
- [8] D. Yang, *Chem. Commun.*, 7110, 2009.
- [9] D. Grasseschi, *Micron* 69, 15, 2015.
- [10] K. B. Crozier, *IEEE Journal* 20, 7300311, 2014.
- [11] C. Muehlethaler, *Anal. Chem.*, 88, 152, 2016.
- [12] Frank de Lange, *Journal of Cell Science* 114, 4153, 2001.
- [13] A. E. Miroshnichenko, *Nature Cmmunications*, 6, 8069, 2015.
- [14] Na Liu, *Nature Materials*, 10, 631, 2011.
- [15] P.J. Rodríguez-Cantó, *Optics Express*, 19, 7664, 2011.