Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Análise de compósitos de nanopartículas de prata em matriz polimérica como substratos SERS

Filipe Gomes de Lima

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto
de Física como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori (IF-USP)

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IFSC-USP)

Profa. Dra. Suelene Silva Piva (Mackenzie)

São Paulo

2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Lima, Filipe Gomes de

Análise de compósitos de nanopartículas de prata em matriz polimérica como substratos SERS. São Paulo, 2021.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Aplicada.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori

Área de Concentração: Física Aplicada

Unitermos: 1. Nanopartículas de prata; 2. SERS; 3. Filmes finos; 4. Compósito; 5. PMMA.

USP/IF/SBI-079/2021

University of São Paulo
Physics Institute

Analysis of silver nanoparticles in polymeric matrix composites as SERS substrates

Filipe Gomes de Lima

Supervisor: Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori

Dissertation submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori – Supervisor (IF-USP)

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IFSC-USP)

Profa. Dra. Suelene Silva Piva (Mackenzie)

São Paulo

2021

A todos que se esforçaram, entregando um pouco do seu tempo, para seu avanço e sua conclusão, dedico este trabalho. Quero expressar o respeito e carinho que sinto.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que compartilharam o infinito amor, dedicando suas vidas para que eu tivesse a oportunidade de ter a consciência de ser uma pessoa melhor – buscar espiritualmente alcançar suas grandezas. Suas lições, pelo exemplo, são as maiores que terei em vida.

À minha fantástica irmã, grande companheira de dores e alegrias.

A cada membro do Laboratório de Filmes Finos (LFF – IFUSP), destacando a professora Cecília Salvadori, o farol que manteve o trabalho no caminho correto. Aos companheiros de laboratório: Fernanda e Leonardo, pelos ensinamentos e auxílio na parte experimental; Raíssa, pela ajuda com o EDS e principalmente pela amizade; Robison, Roman e Wagner, pelo companheirismo. Agradeço a todos a amizade construída durante esse período. Muito obrigado!

À Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini e ao seu aluno de doutorado, Giordano Toscano Paganoto, que cederam espaço, tempo e auxílio no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP, por ajudar a obter os espectros SERS.

Ao Sr. Nildemar A. M. Ferreira – do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (IPEN – CCTN) – por auxiliar na obtenção das imagens através de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

As amostras iniciais utilizaram recursos do Laboratório de Análises de Materiais com Feixes Iônicos – LAMFI-USP, da Universidade de São Paulo. Agradeço a equipe do laboratório pela assistência aos experimentos.

Ao André Korek, pelo inestimável suporte durante a execução do projeto de pesquisa.

Agradeço, também, as agências de fomento que financiaram o Laboratório de Filmes Finos (LFF – IFUSP): FAPESP, CNPq, CAPES e FINEP.

Mais uma vez, a todos, muito obrigado!

“Ora, está longe de ser óbvio, de um ponto de vista lógico, haver justificativa no inferir enunciados universais de enunciados singulares, independentemente de quão numerosos sejam estes; com efeito, qualquer conclusão colhida desse modo sempre pode revelar-se falsa: independentemente de quantos casos de cisnes brancos possamos observar, isso não justifica a conclusão de que todos os cisnes são brancos.”

(POPPER, p.27, 2013)

RESUMO

LIMA, Filipe Gomes de. **Análise de compósitos de nanopartículas de prata em matriz polimérica como substratos SERS**. 2021. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

A partir de considerações tecnológicas e pesquisas desenvolvidas nos últimos anos, o escopo deste trabalho focalizou-se em analisar a morfologia de nanopartículas de prata, constituintes de um compósito formado por uma matriz de polimetilmetacrilato (PMMA), e na análise da resposta desses compósitos como substratos para espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS – *Surface Enhanced Raman Scattering*). Primeiramente, formou-se um filme fino de PMMA sobre um substrato de silício através da técnica de revestimento por centrifugação (*spin coating*). As nanopartículas se desenvolveram no interior desse polímero após implantação iônica utilizando arco catódico. No processo de formação das nanopartículas de prata, houve a nucleação e o crescimento espontâneos, após a implantação iônica em baixa energia (68,7 eV). Caracterizou-se, então, o compósito, por microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *transmission electron microscopy*), onde foi destacada a variação dos diâmetros das nanopartículas em função das dosagens de prata implantada. As doses analisadas nesse ensaio foram na faixa entre $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $8,39 \times 10^{16}$ átomos/cm². Através de medidas realizadas nas imagens de TEM, foram obtidos os diâmetros de Feret das nanopartículas de prata, construindo-se, assim, os histogramas para cada conjunto de dosagens analisadas. Esses histogramas revelaram a evolução do tamanho das nanopartículas em função da dosagem de prata implantada. Para substratos expostos a diferentes doses, alteraram-se também a densidade de nanopartículas por unidade de área, as distâncias entre primeiros vizinhos e suas morfologias. Os ensaios SERS foram realizados com o analito rodamina 6G a uma concentração de 10 µM. Os espectrogramas foram então obtidos para substratos com dosagens variando entre $2,42 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $8,39 \times 10^{16}$ átomos/cm². Submeteu-se também uma amostra de filme fino de prata nanoestruturado ao ensaio SERS, tratando-se de uma amostra de referência para o cálculo do fator de intensificação do sinal SERS. Os compósitos corresponderam à expectativa ao apresentarem o espectro da rodamina 6G, e, a partir do comparativo entre as amostras, os ensaios revelaram que a dose de $3,63 \times 10^{16}$ átomos/cm², dentro do conjunto avaliado, maximizou o sinal SERS em oito vezes em relação à referência, ocorrendo queda gradativa do sinal com o aumento da dosagem até valores próximos aos obtidos com a amostra referencial.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata. SERS. Filmes finos. Compósito. PMMA.

ABSTRACT

LIMA, F. G. Analysis of silver nanoparticle in polymeric matrix composites as SERS substrates. 2021. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Based on technological considerations and research developed in recent years, the scope of this work focused on analyzing the morphology of silver nanoparticles, constituents of a composite formed by a polymethylmethacrylate (PMMA) matrix, and on analyzing the response of these composites as substrates for surface enhanced Raman scattering (SERS). First, a thin film of PMMA has been formed on a silicon substrate using the spin coating technique. Nanoparticles have been developed inside the polymer after ionic implantation using cathodic arc. In the process of formation of silver nanoparticles, nucleation and growth of the nanoparticles takes place spontaneously, after the silver ion implantation at low energy (68.7 eV). Then the composite has been characterized by transmission electron microscopy (TEM), which has highlighted the variation in nanoparticle diameters as a function of the doses of implanted silver. The doses that have been analyzed in this assay were in the range between 0.41×10^{16} atoms/cm² and 8.39×10^{16} atoms/cm². Through measurements performed on the TEM images, the Feret diameters of the silver nanoparticles have been obtained, thus building the histograms for each set of analyzed dosages. These histograms have revealed the evolution of the size of the nanoparticles as a function of the implanted silver dosage. For substrates exposed to different doses, the density of nanoparticles per unit area, the distances between first neighbors and their morphologies have also changed. SERS assays have been performed with the analyte rhodamine 6G at a concentration of 10 μ M. The spectrograms have been obtained for substrates with dosages varying between 2.42×10^{16} atoms/cm² and 8.39×10^{16} atoms/cm². A nanostructured silver thin film sample has been also submitted to the SERS test, being a reference sample for the calculation of the SERS enhancement factor. The composite has met the expectation by presenting the spectrum of rhodamine 6G, and, from the comparison between the samples, the assay has revealed that the dose of 3.63×10^{16} atoms/cm², considering the evaluated set, has shown that the SERS signal can be eight times greater than the reference signal, with a gradual decrease in the signal with the increase in dosage until values close to those obtained with the reference sample.

Keywords: Silver nanoparticles. SERS. Thin Film. Composite. PMMA.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 SUBSTRATO SERS	12
1.2 COMPÓSITO DE NANOPARTÍCULA DE PRATA E POLÍMERO	14
1.3 IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA	15
1.4 ORGANIZAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN	18
2.2 PLASMÔNICA	22
2.3 SERS	25
2.3.1 Conceitos	25
2.3.2 Substrato	28
2.3.3 Fator de intensificação do sinal Raman	29
2.4 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 PREPARAÇÃO DO FILME FINO DE PMMA	32
3.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE PRATA	33
3.2.1 Plasma de arco catódico	33
3.2.2 Taxa de deposição	34
3.2.3 Medida das dosagens das amostras implantadas	35
3.3 PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DOS ÍONS DE PRATA	36
3.3.1 Medida da espessura do filme de PMMA	36
3.3.2 Medida da profundidade das nanopartículas de prata	37
3.3.3 Simulação para implantação de íons	37
3.4 RUGOSIDADE	38
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	38
3.5.1 Preparação das amostras	39
3.5.2 Tratamento de imagens	39
3.5.3 Diâmetro de Feret	39
3.5.4 Tratamento estatístico	40
3.5.5 Determinação da densidade de partículas e distância entre primeiros vizinhos	41
3.6 ENSAIOS SERS	42
3.6.1 Líquido sonda para análises por SERS	42
3.6.2 Análise SERS	42

3.6.3 Fator de intensificação dos sinais de espalhamento Raman	43
4 RESULTADOS	44
4.1 SIMULAÇÃO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA	46
4.2 PROFUNDIDADE DA FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	50
4.3 ALTERAÇÃO DE RUGOSIDADE DO PMMA COM A IMPLANTAÇÃO DE PRATA	52
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	54
4.4.1 Diâmetro das nanopartículas.....	55
4.4.2 Densidade de partículas	72
4.4.3 Distância entre partículas	72
4.5 SUBSTRATO SERS.....	73
4.5.1 Espectro em função da dosagem.....	74
4.5.2 Espectro da amostra de controle: filme fino de PMMA sem implantação iônica de prata	75
4.5.3 Espectro da amostra de controle: filme fino nanoestruturado de prata	76
4.6 CÁLCULO DO FATOR DE INTENSIFICAÇÃO	77
5 DISCUSSÃO	80
5.1 MORFOLOGIA DO COMPÓSITO	80
5.1.1 Morfologia das nanopartículas de prata.....	80
5.1.2 Arranjo estrutural das nanopartículas de prata.....	83
5.1.3 Alteração da rugosidade e uniformidade de superfície do PMMA	84
5.2 DINÂMICA DE FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	85
5.3 DIFUSÃO DA PRATA E A FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	87
5.4 ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE RODAMINA 6G PELO PMMA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	88
5.5 OTIMIZAÇÃO DA INTENSIDADE DE SINAIS SERS	89
6 CONCLUSÃO	91
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	93
REFERÊNCIA	94
APÊNDICE A – Confirmação de dosagem de prata	99

1 INTRODUÇÃO

Nanopartículas de prata apresentam aplicações múltiplas devido às suas propriedades bactericidas, elétricas e ópticas. Tais propriedades, intrinsecamente, como visto em Deepak (2017) e Nicolais e Carotenuto (2004), diferenciam-se das observadas quando o material está na forma de filmes ou de *bulks*. No contexto da nanotecnologia, há aplicações em variadas áreas, mas o foco, especificamente nesse trabalho, é o sensoriamento químico. Para tanto, discute-se a capacidade de nanopartículas de prata, constituintes de um compósito formado com uma matriz polimérica, de amplificar sinais provenientes do espelhamento Raman. Trata-se, resumidamente, de uma proposta de um novo substrato SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*), e, para tanto, deseja-se caracterizar o compósito e qualificá-lo comparativamente a um filme fino de prata nanoestruturado.

1.1 SUBSTRATO SERS

Observando indicações de alguns trabalhos, como os textos de Ferreira *et al.* (2012) e Gushiken *et al.* (2020), a espectroscopia Raman amplificada por superfície, ou SERS na sigla em inglês, potencialmente consegue detectar a presença de uma única molécula de um analito. Tal potencial estimulou novos trabalhos de pesquisas nas últimas duas décadas. Entre os temas, destacam-se o desenvolvimento e caracterização de substratos SERS. No decorrer do texto, apresentam-se conceitos fundamentais de espectroscopia Raman e efeito SERS, mas, resumidamente, o substrato SERS é um material ou um agregado estruturado em escala nanométrica, que possibilita a intensificação dos sinais Raman. Tal condição permite o desenvolvimento de sensores químicos, capacitados na detecção de moléculas em baixíssimas concentrações.

O espalhamento Raman, como detalhado no Capítulo 2, é um fenômeno de interação inelástica entre moléculas e luz, i.e., a energia associada aos fótons incidentes diferencia-se da energia dos fótons espalhados, não havendo, portanto, conservação energética. Para uma compreensão inicial, considere um certo estado vibracional de uma molécula que, ao interagir com fótons de uma

determinada frequência, absorvendo-os, alcança estados mais energéticos. Ao decair, retornando ao estado vibracional inicial, a molécula emite fótons de mesma frequência dos fótons incidentes, conservando a energia. Tal interação denomina-se espalhamento Rayleigh. Se a frequência dos fótons emitidos for diferente dos incidentes, no entanto, a energia dos fótons, e paralelamente da molécula, não se conserva, implicando em um espalhamento inelástico. Denomina-se esse último efeito como espalhamento Raman em referência ao físico que observou o fenômeno.

Os picos do deslocamento do comprimento de onda, que consistem na diferença dos valores entre o fóton incidente e o fóton emitido, são particulares para cada composto químico. Uma molécula estável possui estruturas de bandas energéticas eletrônicas e vibracionais bem definidas e únicas, não compartilhadas com quaisquer outras moléculas. Essa unicidade permite determinar a natureza molecular através do deslocamento de comprimento de onda observado em um espalhamento Raman. Um espectrograma obtido em um ensaio, através da análise dos picos observáveis, determina univocamente as moléculas interagentes com os fótons incidentes. O fenômeno de espalhamento inelástico é, portanto, tecnologicamente utilizado em espectroscopia.

A dificuldade da espectroscopia Raman, que utiliza o espalhamento inelástico na determinação da natureza química de um material sob análise, é a baixa intensidade do sinal em relação ao sinal Rayleigh. A maior parte dos fótons espalhados provém da interação elástica, que conserva a energia e não apresenta deslocamento do comprimento de onda desses fótons em relação aos incidentes. O restante, a pequena parte do sinal, provém do espalhamento Raman, dificultando tecnicamente a identificação dos compostos em ensaios espectroscópicos dessa natureza. Contudo, ao atrelar a espectroscopia Raman ao fenômeno SERS, o sinal é intensificado em um fator maior que 10^6 (AROCA, 2007), possibilitando, por exemplo, avanços tecnológicos em sensoriamento químico.

Resumidamente, SERS consiste na intensificação do sinal proveniente do espalhamento Raman quando a molécula interagente está adsorvida na superfície nanoestruturada de determinados metais. O fenômeno também é

observável em dispersões de nanopartículas metálicas, quando as moléculas estão no espaçamento interpartículas. Denominam-se de substratos SERS essas estruturas metálicas, como as superfícies nanoestruturadas de filmes finos ou as dispersões de nanopartículas, sendo um dos campos ativos de pesquisas das áreas correlacionadas, sejam na caracterização ou na fabricação. Em relação aos materiais, destacam-se substratos constituídos de ouro e prata (COSTA *et al*, 2011), havendo também pesquisas com cobre, platina e paládio (FARIA; TEMPERINI; SALA, 1999).

O escopo que inclui a caracterização do compósito de nanopartícula de prata em matriz polimérica, como proposto nesse trabalho, insere-se no contexto de pesquisas de novos materiais nanoestruturados para aplicações em SERS. Como encadeado nessa seção, a espectroscopia Raman associada à intensificação de sinais permite identificar univocamente a natureza química do analito, possibilitando a construção de sensor químico. A capacidade do compósito como substrato SERS foi, durante esse trabalho, mensurada utilizando a rodamina 6G como o analito, verificando a intensidade dos sinais do espalhamento e o comportamento de diferentes amostras de compósitos em ensaios controlados.

1.2 COMPÓSITO DE NANOPARTÍCULA DE PRATA E POLÍMERO

Partículas com dimensões em escala nanométrica, menores que 100 nm, são denominadas nanopartículas. Apresentam um conjunto de propriedades físicas de interesse tecnológico em aplicações médicas (NIE *et al.*, 2020), óptica e elétricas (DEEPAK, 2017). As nanopartículas podem ser geradas a partir da quebra do material com dimensões acima da escala nanométrica em nanoestruturas. Outra abordagem, adotada na produção das amostras de compósito, consiste no crescimento das nanopartículas a partir da aglutinação de átomos, íons ou moléculas. As nanopartículas do compósito aqui proposto desenvolvem-se espontaneamente após a implantação iônica de prata em um filme fino polimérico, e suas características morfológicas e a dispersão do conjunto de nanopartículas são dependentes da dosagem do material e de tratamento térmico posterior (GUSHIKEN *et al.*, 2020).

No caso do escopo deste trabalho, as propriedades eletromagnéticas são diretamente aplicáveis nos ensaios SERS, habilitando o compósito sob análise a ser potencialmente um substrato SERS com qualidade suficiente para o sensoriamento químico. O substrato proposto é, portanto, um compósito constituído de nanopartículas de prata desenvolvidas no interior de um filme fino de polimetilmetacrilato (PMMA), o material polimérico escolhido para a construção das amostras. Formam-se nanopartículas no interior do polímero, através do processo de nucleação e crescimento de grãos de prata, após implantação iônica de baixa energia, cujo valor é igual a 68,7 eV (ANDERS; YUSHKOV, 2002). O formato e a dimensão das nanopartículas são dependentes da dosagem de prata aplicada no processo de implantação, podendo implicar na qualidade do espectro obtido nos ensaios SERS.

Deposita-se PMMA sobre a superfície de silício, formando, através de processo de *spin coating*, o filme fino necessário para a implantação iônica. A prata, em forma de íons de baixa energia provenientes de plasma de arco catódico, nucleia-se após a implantação, formando partículas de volume dependente da dosagem. Resumidamente, há nanopartículas desenvolvidas no interior de filmes finos de PMMA, com distribuição de diâmetro, densidade de partículas e espaçamento interpartículas dependentes da dosagem de prata aplicada. Propõem-se, enfim, que amostras de tal compósito sejam analisadas para um conjunto variado de dosagens, visando o sensoriamento químico, caracterizando-as morfologicamente e verificando o comportamento em ensaios SERS.

1.3 IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA

Trabalhos desenvolvidos em relação a SERS são intrinsecamente multidisciplinares, envolvendo áreas de Química, Física e Biologia, reiterando que se destacam, no ponto de vista tecnológico, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento e caracterização de novos substratos SERS. Novos processos de crescimento de nanoestruturas, que facilitam, por exemplo, a produção em escala industrial, impactam a capacidade generalizada de detecção de moléculas em baixíssima concentração. A proposta aqui apresentada do

compósito de nanopartículas de prata e PMMA insere-se nesse contexto. Trata-se do desenvolvimento de um substrato SERS utilizando processos de implantação iônica, cuja técnica já é consolidada em aplicações de microeletrônica. Outro ponto fundamental em análise é o procedimento de alocação do analito nas regiões que habilitam o SERS, dada que a intensificação do sinal Raman somente é possível se as moléculas são adsorvidas pela superfície metálica ou estejam alocadas no espaçamento interpartículas. O compósito possibilita a absorção de soluções, alcoólicas no caso desse trabalho, que por difusão alojam as moléculas do analito na proximidade das nanopartículas. Por fim, a matriz polimérica constitui-se em um ambiente que confina e isola as nanopartículas e as moléculas a serem analisadas, permitindo a incidência da luz mas minimizando efeitos secundários na interação entre as moléculas, as nanopartículas e a luz incidente. Na hipótese dessa interação ocorrer em ambiente aberto, as nanopartículas e as moléculas adsorvidas ou próximas a elas estarão diretamente sujeitas aos efeitos ocasionados pelas condições ambientais (GUSHIKEN *et al.*, 2020).

1.4 ORGANIZAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Inicialmente, no Capítulo 2, apresentam-se os conceitos básicos de espectroscopia Raman e SERS, discutindo a importância do substrato na intensificação do sinal. Como veremos detalhadamente, os sinais provenientes do espalhamento Raman, que envolvem a interação entre a luz e a matéria, possuem intensidade relativamente baixa em comparação aos sinais relacionados ao espalhamento Rayleigh. Essa relação, como já mencionado, implica em um desafio tecnológico quando tenta-se detectar tais sinais. Prossegue-se, no capítulo posterior, descrevendo o processo de produção e caracterização de amostras. Primeiramente, descreve-se a preparação do silício e a deposição do PMMA, prosseguindo com a descrição do processo de implantação iônica da prata. Apresentam-se, no quarto capítulo, os resultados da evolução morfológica das nanopartículas em relação ao aumento da dosagem aplicada durante a implantação. Os resultados da caracterização morfológica do nanocompósito e dos ensaios SERS, para um conjunto selecionado de amostras, são apresentados também no Capítulo 4, destacando-

se a existência de dosagens que otimizam o sinal detectado. Subsequentemente, no Capítulo 5, discutem-se os resultados, correlacionando as características morfológicas das nanopartículas, para um conjunto de dosagens de prata, com a intensidade dos sinais SERS. O Capítulo 6 sumariza os principais pontos dos procedimentos de fabricação e caracterização das amostras, e reafirma a possibilidade da utilização do compósito como um substrato SERS com uma faixa de dosagem que otimiza a intensificação do sinal Raman. No último capítulo, o sétimo, coloca-se um pequeno parágrafo acerca da retomada, em novos trabalhos, dos resultados aqui apresentados para determinação mais precisa do valor de dosagem de prata que otimiza o substrato SERS e a verificação dos efeitos de tratamentos térmicos na qualidade dos sinais obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O escopo do presente trabalho subdivide-se em dois grandes tópicos. O primeiro trata-se do estudo de substratos SERS, considerando as características necessárias para maximizar a intensificação dos sinais de espalhamento Raman, dentro das definições estabelecidas na literatura. O segundo tópico refere-se à caracterização de nanopartículas de prata, focalizando especificamente em amostras do compósito proposto para substrato SERS.

2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de identificação de compostos químicos através da análise do espalhamento da luz ao apresentar, pelas diferenças energéticas dos fótons incidentes e espalhados, as bandas dos estados vibracionais das moléculas que compõem o material alvo. Baseia-se no efeito Raman, que rendeu ao físico Chandrasekhara Venkata Raman o prêmio Nobel de 1930 (NOBEL PRIZE, 2020). O efeito consiste no espalhamento inelástico da luz ao interagir com a matéria, modificando o comprimento de onda dos fótons espalhados em relação aos fótons incidentes. Os picos observados nos espectrogramas Raman, como o esquemático referente à rodamina 6G na Figura 2.2.1, são intrinsecamente relacionados à molécula sob análise, permitindo determinar a natureza do analito.

Figura 2.1.1: Esquemático dos picos da rodamina 6G obtidos a partir do espectro Raman

Dada uma luz monocromática, com frequência conhecida, incidente sobre um conjunto de moléculas de mesma natureza, a maior parte dos fótons espalhados mantém a frequência idêntica a da luz incidente. Denomina-se tal fenômeno como espalhamento Rayleigh, e, por manter constante o balanço energético dos fótons interagentes, trata-se de um espalhamento elástico. Contudo, o espalhamento Raman está relacionado a parte dos fótons espalhados que possuem frequência alterada em relação aos fótons incidentes. O desvio de frequência observado nesse fenômeno implica na alteração da energia dos fótons espalhados em relação aos incidentes, tratando, portanto, de um espalhamento inelástico.

Do ponto de vista energético, uma dada molécula possui bandas eletrônicas e vibracionais bem definidas, e, para um sistema estável, várias possíveis interações podem induzir uma transição entre os estados moleculares. Toda transição envolve absorção ou perda de energia. Para os casos de interesse, dada uma interação de uma molécula com um fóton incidente de frequência ν_i , cuja energia é igual a $h\nu_i$, essa molécula, por exemplo, passa para um estado vibracional mais energético. No caso do efeito Raman, o novo estado não compõe necessariamente o conjunto de bandas energéticas da molécula, seja ela eletrônica ou vibracional, podendo se tratar de um estado virtual,

existindo somente enquanto há a interação entre o fóton e a molécula. Ao decair, emite-se um fóton com frequência igual a ν_e . Esse processo de espalhamento ocorre espontaneamente em intervalo de tempo na ordem de picossegundo. O espalhamento Stokes ocorre quando o estado final, após a emissão dos fótons, é mais energético que o estado inicial. No espalhamento anti-Stokes ocorre o oposto, o estado final representa o de energia menor que o indicado pelo estado inicial. A intensidade do espalhamento anti-Stokes é menor, pois depende da existência de estados vibracionais excitados ocupados. O espalhamento Stokes, opostamente, dependerá somente do estado vibracional fundamental da molécula (SALA, 1996). A Figura 2.1.2 apresenta o esquemático da modelagem dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes, destacando somente dois estados vibracionais e um estado virtual, que existe somente, como já mencionado, enquanto há interação entre a molécula e o fóton.

Figura 2.1.2: Esquemático do espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes

O estado virtual não possui necessariamente realidade física, tratando-se de uma representação matemática ao utilizar resultados de Mecânica Quântica na abordagem do problema. Contudo, ao coincidir a energia associada ao estado virtual com a energia de um dos estados vibracionais da molécula, principalmente considerando os estados eletrônicos excitados, observa-se o *efeito Raman ressonante*. Os picos do espectrograma representado na Figura 2.1.1 está associado ao fenômeno de ressonância. A intensidade do sinal de alguns pontos de ressonância é, em algumas ordens de grandeza, maior que

nos outros pontos, cuja energia do fóton emitido não coincide com algum estado vibracional da molécula.

A diferença energética entre o fóton incidente e o fóton espalhado é tratado como *desvio Raman*, cujo a dimensão é dada pelo inverso do comprimento de onda – geralmente representada por unidade de cm^{-1} . A equação (2.1) apresenta o cálculo do desvio Raman para uma dada fonte monocromática de luz. Seja λ_{exc} o comprimento de onda da fonte luminosa monocromática, e seja λ o comprimento de onda de fótons espalhados por uma amostra. No caso do espectrograma, como na Figura 2.1.1, a abscissa provém do comprimento de onda λ convertido em desvio Raman. O deslocamento energético computado através do desvio Raman dos fótons incidentes e espalhados depende, portanto, da energia do fóton incidente.

$$Desvio_{Raman}[\text{cm}^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda_{exc}[\text{nm}]} - \frac{10^7}{\lambda[\text{nm}]} \quad (2.1)$$

Os dados de intensidade analisados na espectroscopia Raman estão geralmente em função do desvio Raman, como apresentado na Figura 2.1.1. Espectrogramas desse tipo representam uma forma de determinação da natureza molecular do analito, dada a possibilidade de identificar seus estados vibracionais, que são únicos para cada molécula.

O espalhamento Raman, fundamento para a espectroscopia de mesmo nome, é formalmente uma generalização do espalhamento Rayleigh ao considerar a interação inelástica entre a matéria e a luz. O espalhamento provém da modulação em frequência devida à estrutura interna dos estados vibracionais da molécula. O entendimento do espalhamento Raman é fundamental para a compreensão e análise da fenomenologia e dos dados provenientes do SERS. Os conceitos associados à espectroscopia Raman, apresentados anteriormente, são retomados para descrição dos fenômenos relativos ao SERS, incluindo a interação entre a molécula e a superfície metálica.

2.2 PLASMÔNICA

A compreensão da fenomenologia do SERS necessariamente passa pelo entendimento de alguns conceitos de plasmônica. O intuito dessa seção é apresentar esses conceitos para o entendimento mais amplo do fenômeno de intensificação do sinal do efeito Raman. Inicialmente, considere o plasmon: um *quantum* de oscilação de cargas – ele é o conceito fundamental a ser compreendido para o desenvolvimento de pesquisas básicas e tecnológicas ligadas à plasmônica. Os modos de oscilação de alta frequência de um gás de elétrons livres constituem, do ponto de vista de modelagem quântica, uma quasipartícula denominada plasmon, aglutinando em si tais propriedades oscilatórias. Entre os campos de estudos, destacam-se as pesquisas acerca das propriedades ópticas de metais nobres com dimensões em escala nanométrica, como o ouro e a prata, e há, nesse ponto, intersecções disciplinares entre a plasmônica e o SERS.

As propriedades intrínsecas dos metais provêm da existência de elétrons livres, incluindo as propriedades ópticas observadas durante a interação dos metais com a luz. Na formulação de conceitos, os elétrons da camada de condução são tratados como um gás eletricamente não neutro ligado a íons fixos, emprestando a nomenclatura proveniente da Física da Matéria Condensada. Assim, para se compreender a plasmônica, precisa-se levar em conta as propriedades dos metais e analisar esse gás de elétrons livres juntamente com os modos de oscilação associados.

No artigo de Pines (1956, p. 184) sobre a perda coletiva de energia em sólidos, também tratado pelo texto de referência Ru e Etchegoin (2009), há a primeira definição de plasmon:

Oscilação coletiva dos elétrons de valência assemelha-se a oscilação de plasma observada na descarga gasosa. Introduzimos o termo *plasmon* para descrever o *quantum* da excitação elementar associada a esse movimento coletivo de alta frequência.

A definição traz os elementos essenciais para o entendimento do plasmon. Primeiramente, trata-se de uma propriedade emergente do gás de elétrons livres, pois, ao focalizar a definição nas oscilações do conjunto de elétrons de valência, sumariza as propriedades na formulação de um *quantum*. Implicitamente, a definição introduz os modos de oscilação, associando, a cada modo, um *quantum* de excitação. O plasmon, portanto, configura-se, a partir da definição, e por aglutinar um fenômeno emergente, incluindo a sua quantização, em uma quasipartícula.

A abordagem proveniente da definição é abrangente a quaisquer oscilações de densidade de cargas, não se restringindo somente aos casos envolvendo os elétrons da camada de condução de metais, mas essa restrição é mantida na apresentação dos conceitos doravante. Evoluindo a discussão, ao incluir a interação luminosa, desenvolve-se o conceito de plasmon-polariton. Primeiramente, polariton é também uma quasipartícula, que representa o acoplamento de um fóton com alguma excitação da matéria proveniente dos graus de liberdade internos. Em posse desse conceito, as interações de ondas eletromagnéticas com os elétrons livres de um metal são modeladas como o acoplamento de fótons com os plasmons. Por exemplo, as propriedades ópticas são tratadas a partir da modelagem de polariton. O acoplamento de fótons e plasmons constitui em um polariton, que, especificamente no caso, denomina-se plasmon-polariton. Novamente, os pormenores matemáticos do plasmon e do plasmon-polariton não são abordados nesse texto, já que fugiria do escopo proposto, que não inclui a apresentação e o desenvolvimento matemático associados à interação entre fótons e nanopartículas metálicas.

Para concluir essa exposição, necessita-se mencionar a ressonância de plasmons de superfície (SPR – *surface plasmon resonance*), que está associada às oscilações coletivas de elétrons livres ao longo de uma superfície metálica, e a ressonância de plasmons de superfície localizados (LSPR – *localized surface plasmon resonance*), referente a oscilação ressonante das cargas de valência da superfície de nanopartículas quando irradiadas. Diferentemente dos plasmons, que podem ocorrer sem a interação com fótons, os plasmons de superfície, quando ocorrem, obrigatoriamente estão acoplados a uma onda eletromagnética, constituindo de fato em um plasmon-polariton de superfície.

Resumidamente, plasmon-polariton de superfície é a oscilação do gás de elétrons livres em uma superfície metálica, cujos conceitos de quasipartícula de plasmon e polariton são aplicados na modelagem das interações, descrevendo assim essa fenomenologia. O caso do plasmon de superfície localizado assemelha-se ao plasmon de superfície, diferenciando-se por se tratar do caso de nanopartículas imersas em um campo eletromagnético oscilatório. O gás de elétrons livre oscila coerentemente com a onda eletromagnética irradiante devido à força restauradora de Coulomb proporcionada pela interação entre os elementos do gás eletrônico e os núcleos metálicos de carga positiva. A LSPR ocorre se a frequência do campo incidente é ressoante à oscilação dos elétrons de valência. As frequências de ressonância dependem da composição das nanopartículas, do tamanho e de sua geometria.

As próximas figuras representam esquematicamente os dois casos de plasmon de superfície apresentados. A Figura 2.2.1 (A) apresenta a propagação do campo eletromagnético na interface entre um dielétrico e um metal no caso do plasmon de superfície. Trata-se de uma oscilação ressonante de cargas elétricas devida à interação do gás de elétrons com a luz incidente. A oscilação é representada pelas cargas de superfície que não se mantêm estáticas em suas posições, mas se movendo – de fato, oscilando – de acordo com a luz incidente. A Figura 2.2.1 (B) representa o plasmon-polariton de superfície localizado, que, como já mencionado, ocorre quando nanopartículas metálicas estão imersas em campos eletromagnéticos oscilatórios. As dimensões das nanopartículas, como indica a Figura 2.2.1 (B), são comparáveis ou menores que o comprimento de onda do campo eletromagnético incidente. No caso representado, o campo elétrico oscilante induz o gás de elétrons a uma posição preferencial deslocada da posição de equilíbrio de quando há ausência de campo. Resumidamente, LSPR é a coletiva oscilação ressonante dos elétrons de condução, pertencentes à superfície de nanopartículas metálicas, induzida por um campo eletromagnético também oscilante. A própria oscilação do campo aliada a força restauradora, que provém da interação de Coulomb entre os elétrons de valência e o núcleo metálico, mantém a oscilação do gás de elétrons, implicando na formação do plasmon-polariton. Como resultado, um campo eletromagnético

localizado, na interface do metal com o dielétrico, com intensidade maior que a do campo incidente, é gerado.

Figura 2.2.1: Ressonância de plasmon de superfície (A) e ressonância de plasmon de superfície localizada (B)

2.3 SERS

Se a molécula sob análise em ensaio de espectroscopia Raman está adsorvida em uma superfície metálica ou em uma região intersticial de um arranjo de nanopartículas, o sinal proveniente da dispersão Raman é amplificado. Denomina-se tal efeito como *espectroscopia Raman amplificada por superfície*, ou simplesmente efeito SERS, na sigla em inglês. O efeito SERS é, portanto, a intensificação do sinal Raman em algumas ordens de grandeza, havendo trabalhos mencionando aumentos na ordem de pelos menos 10^6 (AROCA, 2007), chegando a elevados valores como observado em Gupta e Weimar (2003) e Wen *et al.* (2021).

2.3.1 Conceitos

O processo de intensificação do sinal Raman devido ao efeito SERS provém de dois efeitos contributivos. A maior parte da intensificação do sinal é atribuída ao aumento local dos campos eletromagnéticos, promovido pela interação entre o sinal Raman e os plasmons de superfícies – de fato, LSPR – das nanopartículas metálicas. A menor parte contributiva para a intensificação do sinal Raman é atribuída ao efeito químico, que ocorre através de mecanismo

de transferência de carga entre moléculas adsorvidas e a superfície metálica do substrato.

Figura 2.3.1: Mecanismos de intensificação do sinal Raman

No mecanismo de intensificação eletromagnética, o processo de ressonância dos plasmons de superfície acoplados com os fótons emitidos pelo espalhamento Raman intensifica o sinal. O campo eletromagnético incidente, com frequência igual a ν_i , acopla com os plasmons de superfície (LSPR) da nanopartícula metálica, gerando um campo eletromagnético oscilante local com intensidade maior que a do campo incidente. Por sua vez, o novo campo oscilante interage com a molécula próxima, ocorrendo o espalhamento Raman e emitindo um campo com frequência ν_e . O sinal Raman incide agora com os plasmons da nanopartícula, gerando um novo campo eletromagnético, coerente mas com intensidade maior. As sucessivas interações promovem a intensificação do sinal. A maior parte da intensificação do sinal observada do efeito SERS provém dessa interação eletromagnética. A Figura 2.3.1(A) apresenta a interação de campo próximo ligada ao mecanismo eletromagnético. Já a Figura 2.3.1(B) representa o mecanismo químico. Nesse caso, a molécula está adsorvida na superfície metálica, e ocorre um processo de transferência de elétrons durante a interação do sinal Raman com o analito. O fator de intensificação do sinal SERS é afetado pela região ocupada pelo analito, e a distribuição e a densidade de nanopartículas também afetam os resultados obtidos. As regiões intersticiais potencialmente apresentam, devido ao acoplamento entre os plasmons das nanopartículas, maior intensidade de sinal.

A Figura 2.3.2 apresenta o mapa de calor em torno de duas nanopartículas, indicando a região que há a maior intensificação do sinal – região na qual a intensidade do campo localizado é maximizada e denominada como *hot spot*. Podemos clarificar essa figura considerando um analito na região em vermelho em destaque. A intensificação do sinal alcançada nessa região é a máxima possível para o arranjo dessas duas nanopartículas. À medida que o analito se afasta da região intersticial, a intensificação do sinal diminui até obter um valor mínimo na região azul do mapa de calor. Um dos fatores importantes, ao lado do arranjo e da natureza do substrato SERS, que serão explorados na próxima seção, é o procedimento de alocação do analito na região que maximiza o sinal Raman, implicando que tal procedimento seja considerado tão importante quanto o substrato em si.

Figura 2.3.2: Mapa de calor indicando o fator de intensificação do sinal SERS

O detalhamento pormenor dos processos de intensificação do sinal, que inclui a exposição matemática das interações envolvidas, não está no escopo deste trabalho, dada que a proposta é analisar o comportamento do compósito apresentado como um substrato SERS. É interessante, contudo, que se tenha em mente, pelo menos em um nível mínimo de entendimento, a fenomenologia associada ao efeito SERS, intuito da exposição de conceitos nessa seção. Além disso, há algumas propriedades importantes para a classificação de um bom substrato SERS: a sensibilidade, reprodutibilidade, a sua uniformidade e estabilidade e, por fim, a densidade de *hot spots* e o seu fator de intensificação

do sinal Raman. O fato importante a ser depreendido é que a intensidade do sinal do efeito SERS é dependente da seção de choque da molécula durante o espalhamento Raman e da intensidade do campo elétrico local, incluindo um fator de intensificação – tratando-se de um fator multiplicativo do sinal, proveniente de um mecanismo de acoplamento eletromagnético do sinal emitido e dos plasmons de superfícies ressonantes ou de um mecanismo químico de troca de elétrons.

2.3.2 Substrato

A análise do compósito proposto contextualiza-se nas pesquisas de desenvolvimento de novos materiais, processos de fabricação e arranjo de nanopartículas. Entre os campos de pesquisas relacionados ao efeito SERS, é uma das mais frutíferas em novos trabalhos, não restringido à pesquisa de base, pois, busca-se também aplicações tecnológicas na área de sensoriamento químico (FAN; ANDRADE; BROLO, 2011).

Na região da luz visível, faixa do espectro que as medidas SERS são geralmente tomadas, ouro e prata são os metais mais utilizados como substratos SERS (RU; ETCHEGOIN, 2009), mantendo ressonância plasmônica suficiente para a observação da intensificação do sinal Raman. Há também substratos constituídos por cobre (FREEMAN *et al.*, 1995). Outro fator importante, também verificado em Ru e Etchegoin (2009), é a necessidade de que as dimensões das estruturas do substrato sejam menores que o comprimento de onda do *laser* incidente, limite imposto para que ocorra a ressonância do plasmon de superfície localizado.

O substrato SERS é um componente crítico no desenvolvimento científico e tecnológico, e constitui um tema recorrente em pesquisas atuais (SHARMA *et al.*, 2013). Os substratos originalmente utilizados formam eletrodos metálicos, devido a rugosidade e a estruturação da superfície (FAN; ANDRADE; BROLO, 2011), todavia a mais popular categoria de substrato é a formada por nanopartículas metálicas.

2.3.3 Fator de intensificação do sinal Raman

Diferentes condições experimentais, considerando um mesmo analito e *laser* emissor, afetam significativamente a intensidade do sinal obtido. A intensidade do sinal Raman é proporcional à intensidade do *laser* emissor e da seção de choque do espalhamento Raman da molécula. A intensidade do efeito SERS é, além dos dois fatores anteriores, proporcional a um fator de intensificação, representando numericamente o arranjo do substrato e do analito.

Do ponto de vista tecnológico, o conceito de fator de intensificação (em inglês, *enhancement factor* – EF) é importante para mensurar a qualidade de um dado substrato SERS. Entretanto, existem algumas definições para o cálculo, dificultando comparações entre estudos (RU; ETCHEGOIN, 2009). Restringindo-se somente ao ponto de vista analítico, o fator de intensificação é determinado ao considerar a intensidade do sinal Raman na presença do substrato SERS, representado por I_{SERS} , e a concentração do analito (c_{SERS}) durante a mensuração. Verificam-se os mesmos parâmetros sem a presença do substrato SERS, i.e., a intensidade do sinal Raman sem a intensificação, dada por I_{RS} , e a concentração do analito nessa condição, representada por c_{RS} . A relação que determina o fator de intensificação é explicitada pela equação (2.2) (RU; ETCHEGOIN, 2009).

$$EF = \frac{I_{SERS}/c_{SERS}}{I_{RS}/c_{RS}} \quad (2.2)$$

2.4 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS

O compósito proposto como um potencial substrato SERS provém dos trabalhos desenvolvidos por Salvadori *et al.* (2008), que descreveu uma camada condutora constituída por um nanocompósito de metal e polímero formada por implantação iônica de baixa energia. Inicialmente com o ouro e avançando com trabalhos de prata. O metal é implantado em filme fino de PMMA a partir de íons de baixa energia provenientes de plasma de arco catódico no interior de uma câmara de vácuo. A energia de formação do plasma é suficiente para a penetração dos íons do metal no filme de PMMA, formando as nanopartículas

no interior do polímero através dos processos de nucleação e crescimento. Especificamente para a prata, o trabalho abordou a evolução da densidade de nanopartículas, das dimensões e da morfologia delas em função da dosagem, mas fatores como tratamentos térmicos, podem afetar a difusão das nanopartículas e sua morfologia.

Pode-se formar nanopartículas também a partir de soluções. Nesse caso, o processo é dependente das reações de superfície de um cristal e de difusão de monômeros (THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014), havendo um raio crítico, acima do qual a partícula irá se formar e crescer. Abaixo do raio crítico, a partícula se dissolve. Diferentes teorias foram desenvolvidas para explicar o processo de nucleação e crescimento de nanopartículas em soluções. Seguindo novamente o trabalho de Thanh, Maclean e Mahiddine (2014), enumeram-se as teorias desenvolvidas para a formação de nanopartículas em soluções. O mecanismo La Mer subdivide o processo em etapas diferentes de nucleação e crescimento não simultâneas: primeiramente, há uma fase de pré-nucleação, quando a solução está abaixo da concentração de saturação; ao atingir o grau de supersaturação, inicia-se espontaneamente a fase de nucleação; os núcleos que atingirem um raio crítico serão estáveis, passando, assim, à fase de crescimento ao agregar monômeros em difusão. Para essa última etapa, o amadurecimento Ostwald, processo de recombinação de partículas, afirma que o crescimento é dependente da alteração de solubilidade das partículas em função do seu tamanho. Já o mecanismo de Finke-Watzky descreve a simultaneidade do processo de nucleação, que é lento e contínuo, e do processo de crescimento, que, diferentemente do processo de La Mer, não é controlado pela difusão. Há também outros mecanismos específicos para o desenvolvimento de partículas em soluções, mas não serão mencionados nesse texto.

O caso do nanocompósito enquadra-se no sistema de formação de nanopartículas no interior de uma matriz polimérica. O mecanismo de difusão e solubilidade dos íons no interior do polímero permanece, em comparação aos modelos indicados para as soluções aquosas. Contudo, para a compreensão do trabalho, não se necessita o detalhamento dos modelos de formação de nanopartículas, bastando focar no conceito de nanocompósito. Segundo a

definição apresentada por Sadasivuni *et al.* (2019 *apud* FADIRAN *et al.* 2019), um material compósito é uma mistura de materiais de diferentes propriedades químicas e físicas, constituído de uma matriz, a fase material contínua, e uma fase embutida. As matrizes podem ser formadas por materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos. No caso do nanocompósito proposto, a matriz é polimérica, tratando-se de PMMA, e a fase embutida é constituída de nanopartículas de prata.

Figura 2.4.1: Exemplificação de compósito de nanopartícula de prata em matriz polimérica

Há alguns métodos de síntese de nanopartículas de prata, como a preparação de coloides de metal de Turkevich, e fotorredução, mas as encontradas nas amostras do nanocompósito proposto é formado, como já mencionado, a partir da implantação de íons provenientes do plasma de arco catódico. A Figura 2.4.1 apresenta um esquemático de um compósito similar ao proposto. Trata-se de nanopartículas de prata em uma matriz de PMMA e substrato de silício.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Conjuntos de amostras foram criados com a variação de dosagem de prata implantada em PMMA. Essas amostras foram submetidas a diversas técnicas de caracterização para analisar parâmetros relacionados a maximização da intensidade dos sinais SERS, quando utilizadas como substrato para esse tipo de ensaios. As seções subsequentes apresentam as etapas de construção das amostras – seção 3.1 e seção 3.2; os métodos para a caracterização morfológica das amostras, nas seções 3.3, 3.4 e 3.5; e, por fim, a utilização das amostras como substrato SERS são apresentadas na seção 3.6.

3.1 PREPARAÇÃO DO FILME FINO DE PMMA

Como já mencionado, a matriz polimérica, na qual se formam as nanopartículas de prata, constitui-se de poli (metacrilato de metila), normalmente denominado PMMA. As amostras de interesse consistem em filmes finos de PMMA, com espessura de aproximadamente 80 nm (GUSHIKEN et al., 2020), sobre um substrato de silício monocristalino do tipo *n*, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$. O silício provém, como substrato do filme fino de PMMA, sustentação mecânica e estabilidade do sistema.

Uma vez que as peças de silício estejam limpas, através de banho ultrassônico em álcool isopropílico e acetona, aquecem-se as amostras a 150 °C por 10 min. Inicialmente, após o aquecimento, deposita-se sobre a superfície das amostras álcool isopropílico, espalhando-o por rotação, utilizando um *spin coater*, por 50 s a 4.000 rpm. Deposita-se, então, a solução de PMMA 950K A2, composta por 2% de PMMA de massa molecular igual a 950.000 g/mol em metoxibenzeno como solvente, comumente conhecido como anisol. Então, as amostras repousam por 30 s, antes de sofrerem rotação, com os mesmos parâmetros anteriormente mencionados, o que gera um filme uniforme de PMMA na superfície. Por fim, a amostra é aquecida por 20 min a 180 °C para eliminar completamente o solvente.

3.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE PRATA

As nanopartículas de prata são formadas espontaneamente no interior dos filmes finos de PMMA, constituindo o compósito de interesse para o uso do substrato em análise SERS. Para isso, insere-se a prata através de implantação iônica de baixa energia, 68,7 eV, provenientes de plasma de arco catódico.

3.2.1 Plasma de arco catódico

A implantação iônica de baixa energia realiza-se a partir da vaporização, formando um plasma, do material constituinte de um catodo na configuração explanada a seguir. O arco catódico, ou arco elétrico, forma-se no interior de uma câmara de vácuo. Durante o processo, a pressão interna é aproximadamente 10^{-6} Torr. Trata-se de uma técnica de alta corrente e baixa tensão, utilizada proeminentemente em deposição para formação de filmes finos, que através da descarga entre dois eletrodos em vácuo, forma um plasma do material do catodo (BROWN, 1998). A energia com que os íons de prata chegam no substrato de PMMA, formados a partir da descarga, é de 68,7 eV, que é suficiente para penetrar o polímero, alojando-se a alguns nanômetros abaixo da superfície do filme. Resumidamente, utiliza-se a técnica de deposição de arco catódico como uma técnica de implantação iônica.

Os conceitos apresentados são implementados na construção do equipamento denominado *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (MePIID)*. Consiste em um canhão de plasma, um filtro de partículas e porta amostra contidos em uma câmara de vácuo. Com uma bomba mecânica, em primeira etapa de evacuação da câmara, atinge-se a pressão interna próxima a 10^{-2} Torr. A pressão interna, então, atinge 10^{-6} Torr através de bomba criogênica.

Obtém-se o plasma de arco catódico quando há uma descarga entre dois eletrodos no vácuo. No caso, o catodo é constituído pela prata, formando os íons do plasma que são guiados à amostra por um campo magnético axial gerado por uma bobina, com formato de um quarto de toróide, alimentada pela descarga entre catodo e anodo. Logo na saída do canhão, essa bobina focaliza o plasma,

filtrando as partículas provenientes do catodo. O plasma é, portanto, guiado até a amostra através dos campos magnéticos gerados durante a descarga. A energia de implantação é baixa (68,7 eV) comparada a outras técnicas de implantação iônica, porém suficiente para que haja a penetração dos íons através da superfície do filme de PMMA.

3.2.2 Taxa de deposição

Após a montagem do sistema *MePIIID*, o controle das doses de prata implantada é efetuado conhecendo-se a taxa de deposição por ciclo, i.e., a cada descarga, dada a natureza pulsada do sistema. Para determinar a taxa de deposição, uma amostra de silício, com as mesmas características das utilizadas na fabricação dos substratos SERS, é marcada com uma faixa de tinta, solúvel em álcool isopropílico, e exposta a 900 ciclos de disparos do canhão de plasma. As condições de deposição são idênticas às impostas à implantação iônica em PMMA. Como resultado, forma-se um filme fino de prata nanoestruturado sobre o silício exposto e sobre a faixa de tinta removível.

Com o álcool isopropílico, remove-se a faixa de tinta, expondo novamente a superfície de silício imediatamente abaixo. Obtém-se, dessa forma, um degrau de filme fino de prata nanoestruturado sobre a superfície. Através de microscopia de força atômica (AFM) de contato, mensura-se a espessura do degrau de prata. Então, considerando a densidade da prata (ρ_{Ag}), o número de Avogrado (N_A) e a massa molar da prata (M_{Ag}); com a medição da espessura, calcula-se a dose de prata depositada (átomos/cm²).

$$Dose = \frac{espessura \cdot \rho_{Ag} \cdot N_A}{M_{Ag}} \quad (3.1)$$

Assim, é possível calcular a dose média por ciclo (taxa de deposição), que é usada para planejar a implantação de íons, determinando o número de ciclos necessários para cada dose desejada. Tal procedimento necessariamente deve ser repetido a cada montagem do *MePIIID*.

3.2.3 Medida das dosagens das amostras implantadas

O número de disparos de plasma necessário para uma dada dosagem é determinado pela taxa de deposição obtida através da técnica descrita na seção 3.2.2, contudo, para a medida precisa da dosagem, sempre se adiciona uma amostra de silício limpo a cada deposição ou implantação iônica efetuadas. As dosagens são, então, determinadas através da técnica EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) quantitativo com o uso de padrões.

O EDS consiste na análise do sinal de Raios X gerados pela incidência de feixe de elétrons na superfície da amostra. A análise por EDS foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, JEOL, modelo JSM-6460 LV, no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP. Quando o feixe eletrônico incide na amostra, localmente os átomos tendem a passar para um estado excitado e, em seguida, retornando para o estado fundamental, emite um fóton com energia específica para cada transição, possibilitando caracterizar a amostra alvo pela energia dos fótons emitidos.

O EDS quantitativo, que é especificamente a técnica utilizada para determinar as dosagens de prata neste trabalho, utiliza amostras padrões, gerando resultados com alta confiabilidade (OBLITAS; TEIXEIRA; SALVADORI, 2021). Os espectros para esses padrões são então obtidos e utilizados ao relacionar a intensidade da amostra alvo com a intensidade do espectro dessas amostras padrões.

Inicialmente, verifica-se qualitativamente os elementos que compõem a amostra. Então, os parâmetros para a obtenção dos espectros são definidos e os padrões, dos elementos químicos da composição da amostra, são analisados. A seguir, as amostras de interesse são também analisadas por EDS, exatamente com os mesmos parâmetros usados para os padrões. Por fim, diversas correções são realizadas para a obtenção da concentração de cada elemento presente na amostra alvo. Esse procedimento foi adotado para amostras de filme finos de prata em substrato de silício, que foram expostas à deposição de prata junto às outras amostras de interesse, determinando, assim, a dosagem de prata aplicada.

3.3 PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DOS ÍONS DE PRATA

Os íons formados pelo plasma de arco catódico possuem energia suficiente para suplantar a barreira energética da superfície do filme fino e quebrar cadeias poliméricas do PMMA, alojando-se no interior do polímero a uma certa profundidade da superfície. Para determinarmos a profundidade em que se formam as nanopartículas de prata, utilizamos processos de sensibilização por feixe de elétrons e revelação do PMMA, um material que possibilita a litografia, para construção de padrões no filme fino que permitem mensurar profundidades através de AFM de contato intermitente (*AFM-Tapping*).

3.3.1 Medida da espessura do filme de PMMA

O PMMA é sensibilizável por feixe eletrônico, trata-se de um elétron-resiste, permitindo litografar padrões em filmes e possibilitando a mensuração da profundidade da região de formação das nanopartículas. O microscópio eletrônico de varredura, JEOL, modelo JSM-6460 LV, do Laboratório de Filmes Finos do IFUSP possui um sistema denominado *Nanometer Pattern Generation System* (NPGS) que permite transferir padrões em superfícies sensibilizáveis por feixe de elétrons. Considerando o PMMA e uma solução reveladora, após sua sensibilização, a parte exposta ao feixe pode ser removida.

Então, um padrão matricial, consistindo em 9 x 9 quadrados de lado igual a 5 μm , espaçados em 10 μm , como visto na Figura 3.3.1, foi litografado em amostras de filme fino de PMMA. Assim, formou-se no filme um padrão expondo o substrato de silício nas regiões onde o feixe eletrônico sensibilizou o PMMA. Com esse padrão litografado, possibilita-se medir a espessura do filme de PMMA, depositado sobre silício, utilizando AFM no modo de contato intermitente (*AFM-Tapping*).

Figura 3.3.1: Padrão litografado em filmes finos de PMMA

3.3.2 Medida da profundidade das nanopartículas de prata

A profundidade de formação das nanopartículas de prata no interior do filme fino de PMMA é determinada por sucessivas medições da altura dos degraus dos padrões litografados. Após a litografia, implanta-se prata através do já mencionado processo de produção de plasma por arco catódico. A seguir, mede-se, através de AFM-Tapping, a espessura do filme fino de PMMA implantado.

A região do filme atravessada pelos íons fica sensibilizada e, utilizando a solução reveladora (1 *MIBK* / 3 *IPA*) (GUSHIKEN, 2019), é possível removê-la, expondo a região das nanopartículas de prata. Então, através de AFM-Tapping, mede-se novamente a espessura do filme fino resultante. A diferença entre a medição do degrau, após a implantação de prata, e a medição, após a remoção da região sensibilizada, representa o valor da profundidade da região de formação das nanopartículas.

3.3.3 Simulação para implantação de íons

Outra forma de estimar a profundidade das nanopartículas consiste em simular o comportamento dos íons implantados. Através do *software Transport of ions in matter (TRIM)*, pode-se simular a interação dos íons com os materiais alvos, obtendo, para o caso do escopo proposto, a penetração dos íons de prata

em filmes finos de PMMA. O TRIM fornece um perfil da profundidade dos íons em relação à superfície do alvo, além de outros parâmetros. Os parâmetros de entrada do programa são, em primeiro lugar, a composição do feixe de íons e sua correspondente energia. No caso da prata, a energia dos íons foi de 68,7 eV. O segundo parâmetro de entrada consiste na composição do material alvo, no caso, filme fino de PMMA. Seguindo a estequiometria do PMMA, o material compõe-se por 53,3% de hidrogênio, 33,3% de carbono e 13,3% de oxigênio. As simulações resultam em gráficos, fornecendo perfil da profundidade dos íons implantados, além de outros parâmetros não relevantes para este trabalho. Outra ferramenta de simulação utilizada é o TRIDYN. Ele é baseado no código do TRIM, mas considera as alterações da composição do material alvo no decorrer da implantação, como a evolução da presença de íons no material e o *sputtering* (GUSHIKEN, 2019). Realizou-se as simulações para um subconjunto das dosagens pré-selecionadas.

3.4 RUGOSIDADE

Para verificar a influência da implantação iônica na superfície do polímero, analisa-se a rugosidade das amostras antes e após o processo de implantação de prata. Alterações na superfície podem modificar a capacidade de absorção do analito – líquido sonda para a realização de SERS – ou de adsorção de suas moléculas na superfície do polímero.

Foram preparadas três amostras de filmes finos de PMMA, sendo uma não exposta a implantação de prata, constituindo uma amostra referencial, e as outras expostas às dosagens planejadas de $0,8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ e $1,0 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Todo o processo descrito anteriormente é seguido na produção dessas amostras. As amostras são então analisadas utilizando AFM-*Tapping*. As imagens foram, então, utilizadas para o cálculo da rugosidade.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Visando averiguar a evolução da formação das nanopartículas no interior do PMMA, foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para

diferentes doses de implantação de prata em PMMA. A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Filmes Finos e a obtenção das imagens foi no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), em um microscópio da Jeol, modelo JEM-2100.

3.5.1 Preparação das amostras

Amostras de filme de PMMA, com aproximadamente 80 *nm* de espessura (GUSHIKEN *et al.*, 2020), foram obtidas através de cortes ultrafinos de um bloquinho de PMMA, utilizando um ultramicrotomo da *Leica Ultramicrotome (EM UC7)*. Após os cortes, essas amostras de PMMA (puro, sem prata implantada) foram colocadas sobre grades próprias para TEM. As amostras assim preparadas foram utilizadas como alvo para a implantação de íons de prata, no sistema MePIIID, obtendo amostras com diferentes dosagens.

3.5.2 Tratamento de imagens

As imagens, geradas por TEM, apresentam uma visão de topo das amostras de PMMA implantadas com prata, explicitando a distribuição das nanopartículas no plano de projeção. O *software ImageJ* permite identificar as partículas presentes nas imagens e, em especial, possibilita a mensuração do diâmetro das nanopartículas individualmente. Os diâmetros apresentados são mensurados através da técnica que considera o diâmetro de Feret, como será descrito a seguir.

3.5.3 Diâmetro de Feret

As medições obtidas do diâmetro das nanopartículas de prata são calculadas utilizando o conceito de diâmetro de Feret. Trata-se de um método onde se associa um diâmetro para uma partícula não esférica (KAYE, 1998). Notar-se-á que o diâmetro de Feret se aproxima do tamanho equivalente da nanopartícula se a esfericidade associada é elevada. Idealmente, para uma partícula esférica, o diâmetro factual e o diâmetro de Feret coincidem.

Define-se o diâmetro de Feret como o comprimento máximo ao se fixar uma direção específica (PAPINI, 2003). Dada uma imagem, uma orientação específica é pré-definida, e, a partir dela, constroem-se, tangentes às extremidades da partícula, semirretas perpendiculares a direção selecionada. O comprimento do segmento de reta perpendicular às duas tangentes, consequentemente, paralela à direção selecionada inicialmente, é o diâmetro de Feret. A Figura 3.5.1 apresenta uma medição de uma partícula não esférica. Observam-se, na figura, os segmentos de retas tangentes à partícula, que são representadas pelos segmentos de reta pontilhados e perpendiculares à direção pré-determinada. O diâmetro de Feret (D_F), no caso da Figura 3.5.1, é o comprimento do segmento de reta que define a distância entre os segmentos tangentes.

Figura 3.5.1: Medida de um diâmetro de Feret

3.5.4 Tratamento estatístico

Foram obtidos histogramas para cada dosagem sob análise. Utilizando os histogramas, foram realizados ajustes onde o modelo de mistura de gaussianas se mostrou mais adequado. O modelo de mistura de gaussianas é apropriado para indicar a presença de subpopulações no interior do conjunto total. Ao observar, no caso das nanopartículas de prata, a população formada após a

implantação iônica, um modelo de mistura de gaussianas aplicada à distribuição estatística do diâmetro indica a existência de classes diferenciáveis.

O modelo consiste em um somatório ponderado de distribuições normais. Trata-se de uma média ponderada de gaussianas. O resultado deve manter as propriedades das funções de densidade de probabilidade. Além disso, cada uma das distribuições normais que integram esse somatório pode ser associada a uma classe distinta da população geral. No modelo de mistura de gaussianas, podemos explicitar as relações entre as distribuições normais, associadas a cada classe diferenciável da população, e seus respectivos pesos pela formulação apresentada a seguir. Especificamente, para cada componente gaussiana i , uma distribuição normal $N(x|\mu_i, \sigma_i)$ – sendo x a variável aleatória, μ_i o valor esperado da distribuição e σ_i o respectivo desvio padrão – é associada a uma classe i específica da população com um respectivo peso ϕ_i . Considerando que a população tenha K classes diferenciáveis, a distribuição de densidade de probabilidade dessa população, dada por $p(x)$, consiste no somatório abaixo. A restrição imposta aos pesos garante que $p(x)$ obedeça às propriedades de uma função de densidade de probabilidade e a distribuição geral relativa à população sob análise seja estatisticamente coerente.

$$p(x) = \sum_{i=1}^K \phi_i N(x|\mu_i, \sigma_i) \quad (3.2)$$

Onde,

$$\sum_{i=1}^K \phi_i = 1 \quad (3.3)$$

3.5.5 Determinação da densidade de partículas e distância entre primeiros vizinhos

As imagens obtidas por TEM, além de fornecer informações sobre a evolução do diâmetro das nanopartículas de prata, também são utilizadas para determinar a densidade de partículas – partículas por unidade de área projetada – e a distância média entre os primeiros vizinhos. Como já mencionado, as imagens representam a projeção das estruturas presentes no interior do polímero no plano da superfície do filme. As informações acerca da distribuição

das nanopartículas em relação ao eixo normal ao plano da superfície são perdidas. Assim, a densidade de partículas foi calculada a partir das distribuições observadas nas imagens, desconsiderando as possíveis sobreposição de nanopartículas nas projeções. Da mesma forma, foi calculada a distância entre primeiros vizinhos das partículas.

3.6 ENSAIOS SERS

Após a caracterização dos compósitos, destacando as nanopartículas que as compõem, em função da dosagem de prata implantada, as amostras foram submetidas a ensaios SERS. Os procedimentos e parâmetros adotados na análise por SERS foram idênticos para todas as amostras. A análise comparativa apresentou as variações na qualidade do sinal em função da dosagem. Mais especificamente, os espectros foram comparados, buscando o melhor resultado referente à relação sinal e ruído.

3.6.1 Líquido sonda para análises por SERS

O analito selecionado para os ensaios SERS é a rodamina 6G, diluída em etanol, com concentração igual a 10 μM . A aplicação do analito no substrato a ser testado foi feita com uma pipeta de Pauster, depositando sobre a superfície da amostra uma única gota, deixando em repouso por uma hora. Os ensaios SERS foram realizados imediatamente após o tempo de repouso pós-gotejamento. As amostras selecionadas correspondem às diferentes dosagens de implantação iônica de prata, além, de uma amostra de PMMA sem prata e outra de filme fino de prata nanoestruturado. Esta última amostra consiste em um filme de prata depositado utilizando plasma de arco catódico em um substrato de silício.

3.6.2 Análise SERS

Os ensaios SERS são realizados com uma fonte de *laser* emitindo um comprimento de onda de 532 nm, utilizando uma lente objetiva de 20X, uma

grade de difração de 1800 linhas/mm e 1% da potência do microscópio *Revishaw InVia Raman*. Ao plotar os gráficos dos dados obtidos, a linha de base de cada espectro é removida, obtendo-se, assim, o resultado do espectro Raman para cada amostra.

3.6.3 Fator de intensificação dos sinais de espalhamento Raman

O conceito de fator de intensificação dos sinais de espalhamento Raman foi apresentado na seção 2.2.2. Há algumas formas não comparativas de estimar tal fator, como observado em Ru e Etchegoin (2009), mas o fator de intensificação adotado no presente trabalho é comparativo. Entre as amostras aqui analisadas por SERS, temos filme fino de prata nanoestruturado, que, devido a estruturação e rugosidade, é um conhecido substrato SERS. Assim, os espectros das amostras de compósitos, para todas as dosagens de prata implantada, foram comparados à intensidade de sinal observada para o filme fino de prata nanoestruturado.

4 RESULTADOS

Os resultados provêm da análise de dois conjuntos de amostras separados pela ordem de grandeza das dosagens aplicadas durante a implantação iônica de prata em PMMA, como discutida na seção 3.2. Há diferentes tipos de amostras a depender da análise, mas todas possuem a dosagem de prata como parâmetro de controle. No primeiro momento de planejamento, as dosagens adotadas seguiram a ordem de grandeza observada no desenvolvimento de amostras com ouro (GUSHIKEN, 2019), que consistem em frações de $1,0 \times 10^{16}$ átomos/cm². Os valores selecionados são apresentados na Tabela 4.1. O limite superior, da faixa selecionada, corresponde à dosagem de percolação elétrica do ouro em PMMA (GUSHIKEN *et al.*, 2020).

Tabela 4.1 – Dosagens de prata, em PMMA, selecionadas para produção de amostras na primeira etapa

Dosagem planejadas na primeira etapa	
	$0,2 \times 10^{16}$ átomos/cm²
	$0,4 \times 10^{16}$ átomos/cm²
	$0,8 \times 10^{16}$ átomos/cm²
	$1,0 \times 10^{16}$ átomos/cm²

Fonte: Autor.

Subsequentemente, a ampliação do intervalo dos valores de dosagem de prata em PMMA adotado mostrou-se necessária, pois, dado que não se observou percolação elétrica para as amostras de prata, possibilitou-se explorar dosagens elevadas em comparação às selecionadas para a formação de nanopartículas de ouro em PMMA do trabalho de Gushiken (2019). O segundo conjunto de valores planejados de dosagens é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dosagens de prata, em PMMA, selecionadas para produção de amostras na segunda etapa

Dosagem planejadas na segunda etapa	
	$2,0 \times 10^{16}$ átomos/cm²

$4,0 \times 10^{16}$ átomos/cm²

$8,0 \times 10^{16}$ átomos/cm²

$10,0 \times 10^{16}$ átomos/cm²

Fonte: Autor.

As dosagens de prata em PMMA das amostras planejadas foram confirmadas através de análise por EDS. Os resultados estão sumarizados nas tabelas abaixo. O detalhamento do procedimento de análise das dosagens por EDS está exposto no apêndice dessa dissertação. Para a apresentação e análise dos resultados, basta, para melhor organização do texto, considerar os dados na Tabela 4.3 e Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Medidas, por EDS, definindo a dosagem de prata em PMMA para o primeiro conjunto de amostras

DOSAGEM PLANEJADA (10^{16} Átomos/cm²)	EDS (10^{16} Átomos/cm²)
0,2	0,41
0,4	0,66
0,8	1,03
1,0	1,07

Fonte: Autor

Tabela 4.4 – Medidas, por EDS, definindo a dosagem de prata em PMMA para o segundo conjunto de amostras

DOSAGEM PLANEJADA (10^{16} Átomos/cm²)	EDS (10^{16} Átomos/cm²)
2,0	2,42
4,0	3,63
8,0	7,46
10,0	8,39

Fonte: Autor

Os resultados apresentados nas próximas seções adotaram os valores de dosagem obtidos por EDS. Os dados apresentados e analisados nas próximas seções seguiram os procedimentos de caracterização de amostras do compósito e outras amostras auxiliares descritas no capítulo anterior, em conjunto com análises estatísticas para o processamento desses dados obtidos. Inicialmente, apresenta-se a simulação da implantação iônica na seção 4.1, não representando uma caracterização da amostra, mas indicando um comportamento da dinâmica da formação de nanopartículas. Subsequentemente, inicia-se a apresentação dos resultados de caracterização do compósito com a determinação da profundidade de formação das nanopartículas na seção 4.2. Analisa-se a rugosidade da superfície do filme fino de PMMA, e possível alteração em função da implantação iônica, na seção 4.3. Na seção 4.4, focaliza-se nos aspectos morfológicos das nanopartículas, destacando o tamanho, a distância entre partículas, e a esfericidade. Nas seções 4.5 e 4.6, são apresentados os resultados referentes ao desempenho das amostras como substratos SERS e o grau de eficiência associado.

4.1 SIMULAÇÃO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Mencionou-se, no capítulo anterior, a importância de simulações para a construção de hipóteses acerca da formação de nanopartículas no interior do polímero. Visando o escopo da produção de amostras, selecionou-se um subconjunto das dosagens planejadas. Os resultados apresentados representam simulações com dosagens pertencentes ao primeiro grupo, verificado na Tabela 4.1. Eles indicam, para a primeira simulação, uma profundidade média de 2,5 nm. A Figura 4.1.1 resultou da simulação no software TRIM, representando a distribuição de íons de prata em profundidades no PMMA após a implantação. Vale observar que as nanopartículas de prata se formam na região de maior concentração de íons de prata no interior do PMMA logo após a implantação.

Figura 4.1.1 – Software TRIM: simulação do perfil de profundidade dos íons de prata em PMMA após a implantação

Figura 4.1.2, Figura 4.1.3 e Figura 4.1.4 representam os resultados das simulações das três primeiras dosagens apresentadas na Tabela 4.1, porém utilizando o software TRIDYN. Não há alteração significativa do perfil da distribuição de íons, mantendo a profundidade média de 2,5 nm observada na simulação com o TRIM, e, também, indicando independência em relação às dosagens aplicadas. Resumidamente, na faixa de dosagem entre $0,2 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $0,8 \times 10^{16}$ átomos/cm², o perfil de distribuição de íons foi inalterado.

Figura 4.1.2 – Dosagem $0,2 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 : simulação do perfil de profundidade dos íons de prata em PMMA após a implantação

Figura 4.1.3 – Dosagem $0,4 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 : simulação do perfil de profundidade dos íons de prata em PMMA após a implantação

Figura 4.1.4 – Dosagem $0,8 \times 10^{16}$ átomos/cm²: simulação do perfil de profundidade dos íons de prata em PMMA após a implantação

As simulações foram uma referência inicial para posterior comparação com as medidas de profundidade descrita na seção 4.2, porém, necessita-se ressaltar que, segundo Möller, Eckstein e Biersack (1988), a resolução do programa é limitada a 1 eV por unidade de massa atômica (uma). Esse fato implica que a energia mínima seja 107,87 eV para as simulações, dada a massa atômica da prata (ALEKLETT *et al.*, 1982). A energia de implantação utilizada no projeto, contudo, é igual a 68,7 eV, obrigando considerar tal ressalva na comparação dos resultados.

4.2 PROFUNDIDADE DA FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A região de formação das nanopartículas de prata foi determinada para três doses diferentes e são apresentadas na Tabela 4.2.1. A caracterização da profundidade da região de formação das nanopartículas considerou, além de duas doses pertencentes ao conjunto apresentado na Tabela 4.3, a dose de $1,66 \cdot 10^{16}$ átomos/cm². A imagem obtida por AFM de contato intermitente do padrão utilizado para a determinação da profundidade é apresentada na Figura 4.2.1. Trata-se da aplicação do padrão apresentado na Figura 3.3.1. Em todas as amostras, utilizou-se o mesmo padrão e o mesmo processo de mensuração da profundidade das amostras descritos na seção 3.3.

Figura 4.2.1 – Imagem do padrão litografado nas amostras de PMMA para medidas de espessura dos filmes

Tabela 4.2.1 – Profundidade da camada de formação de nanopartículas de prata em PMMA em função da dosagem de prata implantada

Dosagem (10^{16} átomos/cm ²)	Profundidade (nm)
0,66	$6,5 \pm 0,7$
1,07	$7,5 \pm 0,9$
1,66	$6,9 \pm 1,7$

Fonte: Autor.

Como discutido na seção 3.3.2, após cada dosagem de implantação iônica de prata em PMMA, obtiveram-se 50 pontos de medidas do degrau da região litografada, antes da revelação do filme. O mesmo procedimento de coleta

de dados, também considerando 50 pontos de medição para cada amostra, foi realizado após a revelação do filme fino de PMMA, expondo a região de formação de nanopartículas.

Como mencionado na seção 3.3, a implantação iônica de prata, mesmo em energias baixas, sensibiliza o PMMA, permitindo que o revelador deste elétron-resiste, que é o PMMA, remova a camada polimérica logo acima das nanopartículas de prata. Assim, para cada amostra, a profundidade média resultante é obtida pela diferença entre os valores médios desses dois conjuntos de dados. A Tabela 4.2.1 sumariza os resultados obtidos. Considerando os valores apresentados na tabela, a profundidade média da formação das nanopartículas de prata no filme de PMMA foi de $7,0 \pm 0,7$ nm. Os desvios em relação a essa média são apresentados na Tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2 – Desvios em relação à profundidade média

Dosagem (10^{16}cm^{-2})	Desvio (%)
0,66	7,1%
1,07	7,1%
1,66	1,4%

Fonte: Autor.

Os valores de profundidade média para os três casos indicaram, considerando o erro associado a cada um, que, dado um valor de profundidade, quaisquer outros respeitaram a faixa de erro. A discrepância das profundidades com relação ao valor médio global de $7,0 \pm 0,7$ nm apresentou um desvio máximo de 7,1%, e não houve uma evolução do valor da profundidade com o aumento da dosagem de prata nas amostras. Resumidamente, não houve uma relação entre as dosagens de prata das amostras de PMMA implantado e a profundidade de formação das nanopartículas. Na faixa de dosagens de prata considerada, verificou-se uma profundidade média de $7,0 \pm 0,7$ nm em que as nanopartículas foram formadas, independentemente da dosagem utilizada.

4.3 ALTERAÇÃO DE RUGOSIDADE DO PMMA COM A IMPLANTAÇÃO DE PRATA

Alterou-se a rugosidade da superfície do PMMA com a implantação de íons de prata, que potencialmente modificaria a capacidade de adsorção de moléculas dessa superfície. A rugosidade foi mensurada em três amostras de filmes finos de PMMA: uma não exposta à prata; e outras duas expostas às dosagens iguais a $1,03 \cdot 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \cdot 10^{16}$ átomos/cm². Nesta análise são apresentados dois parâmetros para cada amostra, como discutido na seção 3.4, a rugosidade em RMS e a distância de correlação, sendo esta última, a dimensão linear mínima que bem representa a superfície.

Figura 4.3.1: Imagem obtida por AFM de contato intermitente da amostra de PMMA sem implantação de prata

As imagens apresentadas em Figura 4.3.1, Figura 4.3.2 e Figura 4.3.3 são resultantes de *Atomic Force Microscopy* (AFM) de contato intermitente. Adotou-se um *scan size* de 5 μm na análise de todas as dosagens. As imagens passaram pelo mesmo processamento. Pela observação das imagens, nota-se que houve alteração na superfície do PMMA após a implantação de íons de prata. Tal indução somente foi confirmada, contudo, após análise sumarizada na Tabela 4.3.1.

Figura 4.3.2: Imagem obtida por AFM de contato intermitente da amostra de PMMA exposta à dosagem de prata de $1,03 \cdot 10^{16}$ átomos/cm²

Figura 4.3.3: Imagem obtida por AFM de contato intermitente da amostra de PMMA exposta à dosagem de prata de $1,07 \cdot 10^{16}$ átomos/cm²

A rugosidade RMS da superfície do filme fino de PMMA alterou-se após a implantação de íons de prata, visto que o valor calculado para esse parâmetro da amostra não implantada foi 15% do valor da rugosidade RMS determinado para as amostras implantadas com prata. Na comparação das amostras de PMMA com dosagens de prata utilizadas nesta análise, não houve alteração da rugosidade RMS. Assim, na hipótese do fator da rugosidade alterar a capacidade de adsorção de moléculas, a dosagem não deve influenciar nesse aspecto.

As amostras expostas à prata apresentaram maior uniformidade de superfície, pois o valor de distância de correlação foi 12% do valor calculado para a amostra não exposta à prata. Da mesma forma que no caso da rugosidade, a

distância de correlação não se alterou com o aumento da dosagem. Resumidamente, com a exposição da superfície do filme fino de PMMA à prata, ela tornou-se comparativamente mais uniforme. Também, a uniformidade calculada para as superfícies expostas foi independente da dosagem de prata aplicada.

Tabela 4.3.1: Rugosidade (RMS) e distância de correlação

Amostra Dosagem (10^{16}átomos/ cm^2)	Rugosidade – RMS (nm)	Distância de correlação (μm)
Sem dosagem	0,3	2,5
1,03	1,9	0,3
1,07	1,9	0,3

Fonte: Autor.

A superfície do filme fino de PMMA foi comparativamente mais rugosa e mais uniforme após a implantação de íons de prata. A rugosidade da amostra não exposta à prata foi 0,3 nm, enquanto a rugosidade das expostas foi 1,9 nm. A distância de correlação indicou que o valor calculado para a amostra não exposta foi 2,5 μm , e as expostas à prata, 0,3 μm , indicando maior uniformidade da superfície após a implantação de íons de prata.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Para obter imagens através de microscopia eletrônica de transmissão, utilizaram-se amostras expostas às dosagens pertencentes aos dois conjuntos definidos em Tabela 4.3 e Tabela 4.4. Inicialmente, na seção 4.4.1, determina-se a distribuição estatística do tamanho das nanopartículas, através do diâmetro de Feret apresentado na seção 3.5. Subsequentemente, abordam-se outros aspectos morfológicos. A densidade de partículas em função da dosagem de prata é apresentada na seção 4.4.2, e a distância entre elas, na seção 4.4.3. Por fim, na seção 4.4.4, discute-se o formato das partículas, e, particularmente, observa-se a sua esfericidade.

4.4.1 Diâmetro das nanopartículas

A distribuição estatística do diâmetro das nanopartículas de prata alterou-se proporcionalmente com a dosagem de prata que a amostra de PMMA foi submetida. A partir dos resultados obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão, trataram-se as imagens para identificar as nanopartículas e, como discutido na seção 3.5.4, obteve-se o diâmetro de Feret associado. Os histogramas correspondentes a cada dosagem de prata representam a distribuição do tamanho das nanopartículas de acordo com o diâmetro de Feret calculado. Uma curva a partir dos mesmos dados que originaram o histograma é ajustada para determinar a função de densidade probabilística. No decorrer da seção, os aspectos morfológicos são indicados através de imagens originalmente utilizadas na determinação dos dados. O histograma e o correspondente ajuste são representados pelos gráficos construídos para cada dosagem sob análise.

Figura 4.4.1 – Dosagem $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm²:
microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

As nanopartículas formadas com a dosagem de $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm² possuíam aspecto esféricos, e, ao observar a Figura 4.4.1, destaca-se a existência de nanopartículas de duas classes distintas em relação ao diâmetro. A confirmação da observação direta das imagens da Figura 4.4.1 foi realizada estatisticamente ao construir o histograma observado na Figura 4.4.2.

Figura 4.4.2 – Dosagem $0,41 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 : histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas duas componentes gaussianas (abaixo)

O histograma indica a existência de dois máximos locais, que isoladamente podem ser ajustados por distribuições gaussianas. Cada distribuição gaussiana que ajusta a distribuição global dessa dosagem foi associada às classes de nanopartículas mencionadas anteriormente. A Figura 4.4.2 apresenta o histograma com o ajuste proposto, e, abaixo do histograma, há a decomposição do ajuste em duas gaussianas. O ajuste adotado consiste no modelo de mistura de gaussiana, como apresentado na seção 3.5.4.

Figura 4.4.3 – Dosagem $0,66 \times 10^{16}$ átomos/cm²:
microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

As nanopartículas formadas com a dosagem de prata em PMMA de $0,66 \times 10^{16}$ átomos/cm² apresentaram aspecto similar às nanopartículas desenvolvidas com a dosagem de $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm², mantendo a natureza esférica observada diretamente através das imagens na Figura 4.4.3. Novamente, a partir de um conjunto de imagens como as da Figura 4.4.3, calculou-se o diâmetro de Feret para cada nanopartícula identificada, e construiu-se o histograma normalizado apresentado no Figura 4.4.4.

Figura 4.4.4 – Dosagem $0,66 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 : histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas componentes gaussianas (abaixo)

Assim como na dosagem $0,41 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 , o ajuste ao histograma normalizado referente à dosagem $0,66 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 realizou-se através do modelo de duas gaussianas misturadas. A Figura 4.4.4 apresenta o histograma normalizado e o ajuste calculado seguindo o modelo de gaussianas misturadas e, abaixo, o mesmo ajuste e suas duas componentes gaussianas. Novamente, o modelo de ajuste da função de distribuição de probabilidade do diâmetro de Feret utilizada no primeiro caso, referente à dosagem $0,41 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 , aplicou-se no ajuste do histograma no caso da dosagem $0,66 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 .

Aos demais casos do primeiro conjunto de dosagens, apresentados na Tabela 4.3, o comportamento foi similar. A aparência esférica das nanopartículas foi verificada nas dosagens $1,03 \cdot 10^{16}$ átomos/ cm^2 e $1,07 \cdot 10^{16}$ átomos/ cm^2 , existindo, através de verificação direta das imagens, duas classes de nanopartículas distinguíveis pelo diâmetro. A Figura 4.4.5 e a Figura 4.4.7 apresentam o aspecto morfológico das nanopartículas.

Figura 4.4.5 – Dosagem $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm²: microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

Figura 4.4.6 – Dosagem $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm²: histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas componentes gaussianas (abaixo)

Figura 4.4.7 – Dosagem $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm²: microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

Figura 4.4.8 – Dosagem $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm²: histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas componentes gaussianas (abaixo)

A Figura 4.4.6 e a Figura 4.4.8 mostram os histogramas normalizados do diâmetro de Feret medidos para as dosagens $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm² ajustados também pelo modelo de mistura de gaussianas. Em todos os casos do conjunto de dosagens referentes à Tabela 4.3, o modelo adequado de ajuste é a mistura de duas gaussianas, associadas

a duas diferentes classes de nanopartículas diferenciáveis através do valor numérico do diâmetro de Feret associado.

A Figura 4.4.9 explicita o comparativo entre os ajustes obtidos para as funções de densidade de probabilidade, associadas as dosagens da Tabela 4.3. Excetuando a função de densidade de probabilidade do valor do diâmetro de Feret da dosagem $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm², os ajustes das funções apresentaram pares de gaussianas com similares valores de médias, alterando-se apenas o desvio padrão de cada gaussiana em função da dosagem de prata. O diâmetro de Feret da dosagem $0,41 \times 10^{16}$ cm⁻² apresentou ajuste contendo duas gaussianas com valores médios de 0,9 nm e 2,4 nm.

Figura 4.4.9 – Comparativo entre as funções de distribuição do diâmetro das nanopartículas para as dosagens $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm², $0,66 \times 10^{16}$ átomos/cm², $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm². Destaque-se o ponto de transição em 5,5 nm.

Focalizando nas curvas referentes às dosagens $0,66 \times 10^{16}$ átomos/cm², $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm², na Figura 4.4.9, observa-se que os máximos locais de cada curva são próximos, existindo um ponto de

intersecção das curvas em aproximadamente 5,5 nm. Analisando o gráfico anterior em conjunto com os gráficos de distribuição individuais relativos a cada dosagem, o ponto de intersecção pode ser adotado como o ponto de transição entre as duas classes de nanopartículas.

Especificamente para as dosagens $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm², o ponto de transição pode ser útil ao observar que, para pontos do gráfico com valores de diâmetro abaixo do ponto de transição, a curva associada à dosagem $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm² é superior à curva associada à dosagem $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm². O inverso ocorre para a região à direita do ponto de transição. As nanopartículas podem ser separadas por duas classes para cada dosagem ao considerar os pontos levantados acerca do modelo de gaussiana misturadas, havendo uma aparente correlação na evolução da população, e, possivelmente, uma dinâmica relacional na diminuição da população das menores nanopartículas e o aumento populacional das maiores.

Tabela 4.4.1 – Diâmetro das nanopartículas de prata para o primeiro conjunto de dosagens

Dosagem (10^{16} átomos/cm²)	Tamanho médio das nanopartículas (nm)	Nanopartículas menores (nm)	Nanopartículas Maiores (nm)
0,41	1,90 ± 0,01	0,846 ± 0,003	2,43 ± 0,01
0,66	3,46 ± 0,02	2,952 ± 0,006	3,58 ± 0,02
1,03	4,04 ± 0,02	3,162 ± 0,013	5,85 ± 0,02
1,07	4,41 ± 0,03	2,88 ± 0,02	6,00 ± 0,03

Fonte: Autor.

A Tabela 4.4.1 sumariza a análise do diâmetro das nanopartículas para o primeiro conjunto de dosagens de prata implantada em PMMA, apresentando a média geral de cada dosagem e os valores médios das nanopartículas menores e nanopartículas maiores, evidenciando a importância do modelo de gaussianas misturadas para o ajuste e determinação das funções de densidade de probabilidade – como intuitivamente indicado no início da seção. Destaque-se

que há uma proximidade dos valores médios das nanopartículas para as dosagens $0,66 \times 10^{16}$ átomos/cm², $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm². Para essas duas últimas dosagens, os valores dos três campos da Tabela 4.4.1 são próximo, contudo as implicações já foram expostas no parágrafo anterior.

A análise da dinâmica do desenvolvimento do tamanho das nanopartículas de prata formadas em PMMA prossegue com a análise das imagens obtidas para o segundo conjunto de dosagens apresentadas na Tabela 4.4. O procedimento replica o adotado para as dosagens listadas na Tabela 4.3, apresentando as imagens e os gráficos do histograma e o ajuste.

Figura 4.4.10 – Dosagem $2,42 \times 10^{16}$ átomos/cm²:
microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

A Figura 4.4.10 indica que as nanopartículas maiores, diferentemente do observado na análise sumarizada na Tabela 4.4.1, não possuem uma morfologia esférica, tendo formato mais próximo de bastonetes, mas as nanopartículas menores ainda conservam um aspecto esférico. Novamente, como nos casos das dosagens entre $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm², as nanopartículas da Figura 4.4.10 podem, pela observação direta das imagens, serem associadas a duas classes diferenciadas pelo diâmetro. Observa-se também, pela imagem da direita da Figura 4.4.10, espaços vazios com dimensões similares às das maiores nanopartículas observáveis, regiões do filme fino de PMMA sem prata aparente.

Figura 4.4.11 – Dosagem $2,42 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$: histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas componentes gaussianas (abaixo)

Considerando a Figura 4.4.11, como nos casos anteriores, porém alterando a ordem de grandeza das médias associadas, o histograma normalizado do diâmetro de Feret referente à dosagem $2,42 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ é ajustado através de uma curva proveniente do modelo de gaussianas misturadas. O modelo utilizado no conjunto de dosagens da Tabela 4.3, é seguido, como já destacado, com ordem de grandeza de médias diferente, pelas dosagens apresentadas na Tabela 4.4.

Figura 4.4.12 – Dosagem $3,63 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 :
microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

Diferentemente do verificado para a dosagem $2,42 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 , observadas na Figura 4.4.10, as nanopartículas de prata para a dosagem $3,63 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 , que são apresentadas na Figura 4.4.12, possuem aspecto comparativamente mais esférico e há maior uniformidade na distribuição das nanopartículas pelo filme fino de PMMA. Os espaços vazios observados na amostra correspondente à dosagem de $2,42 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 – Figura 4.4.10 – não são observados no caso da dosagem de $3,63 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 – Figura 4.4.12. Analisando atentamente a imagem da esquerda da Figura 4.4.12, têm-se sombreamentos que sugerem contornos de nanopartículas sobrepostas, o que deve corresponder a uma distribuição das nanopartículas volumétrica, não planar.

Figura 4.4.13 – Dosagem $3,63 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$: histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas componentes gaussianas (abaixo)

Assim como para outras dosagens já apresentadas, a Figura 4.4.13 representa o histograma normalizado do diâmetro de Feret referente à dosagem $3,63 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$, ajustado através de uma curva proveniente do modelo de gaussianas misturadas.

Figura 4.4.14 – Dosagem $7,46 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$: microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

Para a dosagem de $7,4 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$, as nanopartículas observadas na Figura 4.4.14 não apresentam elevado grau de esfericidade. As

nanopartículas se diferem entre o formato de bastonete e ameboide. Intui-se, a partir da observação da imagem da direita na Figura 4.4.14 que, apesar da mencionada forma não esférica das nanopartículas, o espaço entre elas é uniforme por toda amostra. A imagem à esquerda apresenta um intrincado arranjo volumétrico, considerando a existência de sobreamentos que podem representar contornos de nanopartículas sobrepostas ou planos cristalinos das nanopartículas difratando partes do feixe, que são barradas pela abertura da lente objetiva do microscópio, criando contrastes, normalmente geométricos.

Figura 4.4.15 – Dosagem $7,46 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 : histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas componentes gaussianas (abaixo)

Considerando a Figura 4.4.15, o histograma normalizado do diâmetro de Feret referente à dosagem $7,46 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 é também ajustado através de uma curva proveniente do modelo de gaussianas misturadas, no entanto, já não apresentando propriamente duas gaussianas.

Figura 4.4.16 – Dosagem $8,39 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 :
microscopia eletrônica de transmissão de PMMA implantado com prata

A imagem da esquerda da Figura 4.4.16 apresenta estruturas esféricas pequenas, quando, na mesma imagem, comparadas com a outra população de grandes estruturas disformes. Os sombreamentos destacados anteriormente estão presentes, indicando novamente um arranjo tridimensional das nanopartículas ou a presença do fenômeno de difração, especialmente quando o contraste mostra formas geométricas. A imagem à direita apresenta um espaço entre partículas menor, porém ainda uniformemente distribuído pela amostra como no caso da dosagem de $7,46 \cdot 10^{16}$ átomos/ cm^2 (Figura 4.4.14).

Figura 4.4.17 – Dosagem $8,39 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$: histograma referente ao diâmetro das nanopartículas e sua associada função de densidade de probabilidade (acima), e o modelo da função de densidade de distribuição do diâmetro destacando suas componentes gaussianas (abaixo)

A Figura 4.4.17 apresenta o histograma normalizado do diâmetro de Feret para a dosagem de $8,39 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$, também ajustado através de uma curva proveniente do modelo de gaussianas misturadas, porém apresentando, no referido ajuste, uma única gaussiana.

A natureza morfológica das nanopartículas formadas a partir das dosagens menores, indicadas na Tabela 4.3, se diferenciam em relação às nanopartículas das dosagens maiores, apresentadas na Tabelas 4.4. As nanopartículas do grupo de amostras com dosagens menores apresentam morfologia esférica e diâmetros que se distribuem em duas gaussianas de valores médios distintos. Já as nanopartículas do grupo de amostras com dosagens maiores apresentam duas morfologias distintas, as partículas menores são esféricas e coexistem com estruturas bem maiores em formato de bastonetes e ameboides. Ainda neste último grupo de amostras com dosagens maiores, observa-se sombreamentos que se destacam nos contornos das nanopartículas, sugerindo um arranjo tridimensional das nanopartículas ou presença do fenômeno de difração, especialmente quando, como já mencionado, o contraste apresenta formas geométricas.

Os valores médios dos diâmetros apresentados na Tabela 4.4.2 – referentes às amostras com dosagens maiores – demonstram a alteração de

ordem de grandeza do tamanho das nanopartículas em relação aos observados na Tabela 4.4.1, referentes às amostras com dosagens menores.

A modelagem de ajuste para a obtenção da função de densidade probabilística do diâmetro de Feret das amostras com dosagens maiores de prata seguiram o modelo de gaussianas misturadas com sucesso, da mesma forma que para as amostras com dosagens menores. O erro associado é, contudo, relativamente maior, especialmente para as duas dosagens mais altas – $7,46 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ e $8,39 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ – alcançando aproximadamente 16% do valor calculado. Traduz-se tal fato pela existência de maior variedade de tamanho de nanopartículas como também a variação de formato de partículas.

Tabela 4.4.2 – Valor médio do diâmetro das nanopartículas das maiores dosagens

Dosagem ($10^{16} \text{ átomos/cm}^2$)	Diâmetro médio (nm)
2,42	20 ± 1
3,63	$27,7 \pm 1,6$
7,46	61 ± 10
8,39	63 ± 10

Fonte: Autor.

Resumidamente, os histogramas construídos para toda gama de dosagens sob análise ajustam-se ao modelo de gaussianas misturadas. Em todos os casos, as funções de densidade de probabilidade dos diâmetros de Feret foram obtidas através de ajustes com duas gaussianas, determinando a natureza de cada uma e ponderando o seu efeito na função a partir do histograma. Para as dosagens da Tabela 4.3 (dosagens menores), a dinâmica de crescimento é indicada através da análise do ponto de transição ressaltado na Figura 4.4.9. Não é possível uma análise similar para as amostras referentes às dosagens da Tabela 4.4 (dosagens maiores), pois há uma dinâmica diferente na evolução das nanopartículas para essa faixa de dosagens, o que leva a formação de nanopartículas de natureza morfológica variada.

4.4.2 Densidade de partículas

A análise da densidade de nanopartículas foi realizada para um subconjunto das dosagens apresentadas nas Tabela 4.3 e Tabela 4.4, dada a dificuldade em distinguir diferentes nanopartículas devida a ocorrência de um possível arranjo tridimensional. A Tabela 4.4.3 apresenta os valores calculados para a densidade de nanopartículas presentes no PMMA e a proporção da área ocupada por elas nas imagens. A densidade é decrescente em relação ao aumento das dosagens de íons de prata implantados em PMMA. Para uma dosagem de $0,41 \times 10^{16}$ átomos/cm², a densidade é igual a 0,0239 partículas/nm², enquanto para uma dosagem dez vezes maior, há uma diminuição em 121% da densidade de partículas. Há, contudo, aumento do diâmetro médio das nanopartículas, como observado em Tabela 4.4.1 e Tabela 4.4.2, e da área ocupada por elas nas imagens. Por exemplo, para a menor dosagem analisada, $0,41 \cdot 10^{16}$ átomos/cm², a área ocupada é igual a 23,4%; enquanto, para dosagem de $3,63 \times 10^{16}$ átomos/cm², a área ocupada é igual a 74,9%.

Tabela 4.4.3 – Densidade de nanopartículas e área das imagens ocupada

Dosagem (10^{16} átomos/cm ²)	Densidade (partículas/nm ²)	Área ocupada
0,41	0,0239	23,4%
0,66	0,0304	24,7%
1,03	0,0247	22,1%
2,42	0,0053	55,7%
3,63	0,0027	74,9%

Fonte: Autor.

4.4.3 Distância entre partículas

Para as mesmas dosagens apresentadas na Tabela 4.4.3, a distância entre partículas foi calculada. Trata-se de um parâmetro importante que afeta o fator de intensificação do sinal SERS. A distância entre nanopartículas diminuiu

com o aumento da dosagem. A proporcionalidade entre dosagem e distância entre partículas, porém, não é linear, havendo alteração significativa do valor apenas com a mudança da ordem de grandeza da dosagem.

Tabela 4.4.4 – Distância entre nanopartículas

Dosagem (10^{16} átomos/cm²)	Distância entre nanopartículas (nm)
0,41	7,34
0,66	6,92
1,03	7,37
2,42	4,73
3,63	4,38

Fonte: Autor.

4.5 SUBSTRATO SERS

O ponto fundamental da proposta do trabalho é descrever a contribuição das nanopartículas de prata, formadas no interior do polímero PMMA, compondo um substrato SERS, na intensificação do sinal Raman. Os resultados apresentados na seção 4.5.1 referem-se às amostras expostas às dosagens apresentadas na Tabela 4.4. As dosagens da Tabela 4.3 não foram consideradas, dados os resultados preliminares obtidos em análises SERS.

Resumidamente, a parte experimental da medida SERS consiste em gotejar uma única gota de rodamina 6G, através de uma pipeta volumétrica, como descrito na seção 3.6, com concentração de 10 μ M, sobre as superfícies das amostras uma hora antes da exposição ao laser. Não houve tratamento posterior ao gotejamento da rodamina 6G, somente o descanso da amostra. Utilizou-se o laser verde, com o comprimento de onda igual a 532 nm, 1% da potência disponível e a lente objetiva de 20x.

Na seção 4.5.2, apresenta-se o resultado de uma amostra de filme fino de PMMA, não exposta a íons de prata, que foi submetida às mesmas condições de testes nas quais as amostras com nanopartículas de prata foram testadas. Da mesma forma, um filme fino de prata nanoestruturado foi também submetido

a essas mesmas condições de testes. O resultado do comportamento SERS do filme fino de prata nanoestruturado está na seção 4.5.3.

4.5.1 Espectro em função da dosagem

Após a implantação iônica de prata, formaram-se nanopartículas, como discutido na seção 3.6 e seção 4.4. As amostras de compósito de nanopartículas de prata em matriz de PMMA, construídas segundo as dosagens definidas na Tabela 4.4, foram expostas à rodamina 6G como mencionado acima.

Os resultados são sumarizados pela Figura 4.5.1, que apresenta os espectrogramas SERS para as quatro amostras analisadas. Todos os gráficos apresentados foram normalizados conjuntamente, possibilitando a comparação das intensidades observadas entre as diferentes amostras

Figura 4.5.1: Espectrograma SERS da rodamina 6G

Em todos os resultados, a intensidade do sinal é maior quando o desvio Raman é igual à 611 cm^{-1} , um dos pontos pertencentes ao espectro da rodamina

6G. Comparativamente, as intensidades dos sinais Raman referentes às dosagens de implantação de prata em PMMA de $2,42 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $7,46 \times 10^{16}$ átomos/cm² foram próximas. Há uma queda relevante da intensidade do sinal para a dosagem de $8,39 \times 10^{16}$ átomos/cm². A maior intensidade observada refere-se à amostra com dosagem de $3,63 \times 10^{16}$ átomos/cm², indicando que este é o valor de dosagem de prata implantada em PMMA que otimiza a intensificação do sinal SERS para o sensoriamento da rodamina 6G, se considerado somente o conjunto de dosagens analisado.

4.5.2 Espectro da amostra de controle: filme fino de PMMA sem implantação iônica de prata

Uma amostra de controle, constituída de filme fino de PMMA puro sem implantação iônica de prata, foi tomada considerando hipoteticamente que a ausência das nanopartículas de prata implicaria na não identificação de sinal Raman amplificado. Confirmou-se tal hipótese durante o experimento, e o seu respectivo espectrograma é apresentado na Figura 4.5.2, cujo gráfico foi normalizado em conjunto com os dados obtidos da análise das amostras apresentadas na seção 4.5.1. Não há, portanto, vestígio detectável de rodamina 6G ao aplicá-la no filme fino de PMMA puro, i.e., sem a presença de nanopartícula de prata, não há sinal.

Figura 4.5.2: Espectrograma SERS da rodamina 6G em amostra de filme fino de PMMA puro sem implantação de prata

4.5.3 Espectro da amostra de controle: filme fino nanoestruturado de prata

Uma amostra de filme fino nanoestruturado de prata também foi submetida às mesmas condições de ensaio para ser um comparativo aos resultados SERS das amostras de interesse apresentadas na seção 4.5.1. O filme fino de prata nanoestruturado foi depositado sobre um substrato de silício, utilizando plasma de arco catódico, como descrito na seção 3.2. O processo de gotejamento de rodamina 6G seguiu-se idêntico ao procedimento adotado na aplicação nas amostras descritas na seção 4.5.1.

Nas amostras de compósito de nanopartículas de prata em PMMA, a rodamina mostrou-se uniformemente distribuída em toda a superfície das amostras; o espectro da rodamina 6G foi obtido em todas as regiões analisadas nesses filmes. No entanto, no caso do filme fino de prata nanoestruturado, a uniformidade não foi confirmada, havendo regiões sem presença detectável de rodamina 6G.

Em relação à intensidade do sinal Raman no filme fino de prata nanoestruturado, observou-se que, apesar de presente, a intensidade foi menor que o melhor resultado apresentado na seção 4.5.1. Dessa forma, o filme fino de prata nanoestruturado foi tomado como um comparativo razoável para mensurar

a qualidade das nanopartículas de prata em matriz de PMMA como substratos SERS. Na Figura 4.5.3, destacam-se os picos relativos ao perfil do espectrograma da rodamina 6G, condizentes aos desvios Raman de 611 cm^{-1} , 773 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} (CHUFANG; CHEN; WEI, 2016).

Figura 4.5.3: Espectrograma SERS da rodamina 6G em amostra de filme fino de prata nanoestruturado

4.6 CÁLCULO DO FATOR DE INTENSIFICAÇÃO

Um conceito importante, na literatura referente ao SERS, é o fator de intensificação (Enhancement Factor – EF). Existem algumas maneiras de calcular tal fator que, essencialmente, consideram a relação entre as intensidades dos campos eletromagnéticos do sinal Raman no caso em que há a presença de substrato SERS com o caso sem a presença de tal substrato.

Neste trabalho, o fator de intensificação para as amostras descritas na seção 4.5.1 é apresentado como um fator comparativo entre substratos. O substrato de referência escolhido foi o filme fino de prata nanoestruturado. Portanto, o valor obtido para o fator de intensificação representa uma relação considerando um substrato de referência. A relação proposta é apresentada na

equação (4.1), onde define-se EF_{REF} como o fator de intensificação comparativo entre a amostra de interesse e a amostra de referência. Definem-se também $\max(I_{AgNP})$ como o valor máximo da intensidade do sinal Raman verificados na seção 4.5.1, e $\max(I_{Ag: Thin Film})$ sendo o valor máximo da intensidade para o caso do filme fino de prata nanoestruturado, como observado na seção 4.5.3.

$$EF_{REF} = \frac{\max(I_{AgNP})}{\max(I_{Ag: Thin Film})} \quad (4.1)$$

Figura 4.6.1: Comparativo dos espectrogramas SERS utilizando como substratos as amostras expostas a diferentes dosagens de prata implantada em PMMA e filme fino de prata nanoestruturado

A Figura 4.6.1 apresenta o comparativo dos espectrogramas SERS utilizando como substratos as amostras expostas a diferentes dosagens de prata implantada em PMMA e filme fino de prata nanoestruturado. Os desvios Raman de interesse, condizentes ao espectrograma da rodamina 6G, localizados

em 611 cm^{-1} , 773 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} , são relacionados aos picos das curvas. Em todos os espectrogramas, o valor máximo da intensidade é observado no desvio Raman de 612 cm^{-1} . Dessa forma, a Tabela 4.6.1 indica a relação entre as intensidades dos picos Raman em 612 cm^{-1} das amostras de interesse em relação à intensidade do filme fino de prata nanoestruturado nesse mesmo pico, utilizando, para tanto, a equação (4.1).

Tabela 4.6.1: Valor estimado para o fator de intensificação
Dosagem ($10^{16}\text{átomos}/\text{cm}^2$) **Fator de intensificação (EF_{REF})**

2,42	6
3,63	8
7,46	5
8,39	1

Fonte: Autor.

5 DISCUSSÃO

Nas seções subsequentes, são correlacionados os arranjos estruturais e as características morfológicas das nanopartículas de prata imersas em PMMA com os sinais dos ensaios SERS de detecção do espectro da rodamina 6G. O capítulo inicia-se, na seção 5.1, discutindo a morfologia do compósito a partir dos resultados apresentados na seção 4.1 à seção 4.4. A variação estatística do diâmetro das nanopartículas, correlacionadas com as dosagens de íons de prata implantados em PMMA, é reapresentado na seção 5.2. Um modelo da dinâmica de formação de partículas, que considera o papel da difusão da prata, é proposto na seção 5.3. Na seção 5.4, considerando a morfologia discutida inicialmente, avalia-se a otimização do sinal SERS em função da dosagem. Por fim, discute-se o mecanismo de captura das moléculas do analito nos pontos de maximização do sinal SERS na seção 5.5.

5.1 MORFOLOGIA DO COMPÓSITO

A caracterização do compósito através de parâmetros intrínsecos das nanopartículas, como o diâmetro e o formato, a alteração do polímero após a implantação iônica, e o arranjo estrutural no interior do PMMA, destacando o espaçamento entre nanopartículas vizinhas, é o ponto fundamental do trabalho para correlacioná-la aos resultados dos ensaios de SERS. Dada tal consideração, os resultados apresentados no quarto capítulo relacionados à morfologia do conjunto são revisitados, destacando o formato, o tamanho e o arranjo estrutural das nanopartículas de prata no interior do polímero.

5.1.1 Morfologia das nanopartículas de prata

Diferentes dosagens aplicadas durante o processo de implantação iônica de prata em PMMA produz variações do diâmetro de Feret e diferentes formatos das nanopartículas de prata, afetando também a densidade da distribuição das nanopartículas no polímero. Os resultados apresentados no quarto capítulo demonstraram a variação de natureza morfológica das nanopartículas com a alteração da ordem de grandeza das dosagens de implantação de prata, quando

se compara o conjunto das nanopartículas formadas com as dosagens da Tabela 4.3 com as da Tabela 4.4.

Do ponto de vista da aplicação desses nanocompósitos como substratos SERS, consideram-se como fatores influenciadores da qualidade do sinal obtido: o formato, especificamente a esfericidade, das nanopartículas; seu volume, dimensionado nesse trabalho através do diâmetro de Feret; e a distância entre nanopartículas vizinhas – determinando, assim, as possíveis regiões que há maximização da intensidade do sinal. Tais parâmetros devem ser analisados tendo em vista as considerações acerca de substratos SERS encontradas na literatura em relação ao melhoramento do fator de intensificação.

A dinâmica do crescimento do diâmetro das nanopartículas com o acréscimo da dose de íons de prata implantados em PMMA assemelhou-se entre si, pois a distribuição da população de nanopartículas, segundo o diâmetro de Feret, seguiu um modelo de mistura de gaussianas, como observado na seção 4.4.1. O modelo de mistura de gaussianas foi utilizado no ajuste do histograma para explicitar sua função de densidade de probabilidade e representar a dinâmica natural da evolução do diâmetro durante a formação das nanopartículas.

Da literatura (SCHATZ; YOUNG; VAN DUYNÉ, 2006) tem-se que substratos SERS com maior desempenho constituem-se em nanopartículas com diâmetro maior que 10 *nm*, indicando que as amostras produzidas com as dosagens da Tabela 4.4, cujo diâmetro médio varia entre 20 *nm* e 63 *nm* (veja Tabela 4.4.2) são melhores candidatas do ponto de vista tecnológico. As amostras, com dosagem de íons de prata indicada pela Tabela 4.3, possuem diâmetros médios variando entre 1,9 *nm* e 4,41 *nm*, não sendo muito promissoras como substrato SERS. Assim, selecionaram-se as amostras referentes à Tabela 4.4 para os ensaios SERS, que estão apresentados na seção 4.5, devido aos diâmetros de Feret obtidos.

As dosagens apresentadas na Tabela 4.4, porém, produzem nanopartículas de variados formatos, como observado no capítulo anterior. Nanopartículas com formato esférico, principalmente as com menor diâmetro, foram observadas nos nanocompósitos com dosagens apresentadas na Tabela 4.4, mas há também partículas com formato de bastonetes e ameboides. Contudo, na imagem da esquerda da Figura 4.4.12, referente à dosagem de

prata em PMMA de $3,63 \cdot 10^{16}$ átomos/cm², a esfericidade é mantida para as nanopartículas de maior diâmetro. Na Figura 4.4.12 também se observa regiões de sombreamentos, sugerindo contornos de nanopartículas que estariam sobrepostas na formação da imagem. Agregando ao argumento o fato de uma perene inexistência de percolação elétrica da prata no compósito, para a faixa de dosagem analisada, conclui-se que há um arranjo de nanopartículas, que além de se distribuir pelo plano paralelo à superfície do polímero, ocupa uma faixa que se estende perpendicularmente ao plano de formação das nanopartículas, definindo assim uma distribuição volumétrica.

Resumidamente, em relação ao formato das nanopartículas, as amostras, com dosagens apresentadas na Tabela 4.4, além do diâmetro médio de interesse, ainda possuem um importante grau de esfericidade. Em especial para a amostra referente à dose de $3,63 \cdot 10^{16}$ átomos/cm², onde há indícios de um arranjo volumétrico das nanopartículas no interior do polímero, dada a ocorrência de sombreamento, sugerindo contornos de nanopartículas que estariam sobrepostas na formação da imagem.

Além do diâmetro e formato das nanopartículas, um terceiro ponto relevante na análise desses nanocompósitos como substratos SERS é a distância média entre os primeiros vizinhos. Um substrato SERS melhora o fator de intensificação à medida que as nanopartículas se aproximam (HAKONEN, 2015). A Tabela 4.4.4 apresenta os valores obtidos para as distâncias médias entre os primeiros vizinhos para diferentes dosagens de prata implantada, variando entre 4,36 nm e 7,34 nm. A distância média decai com o aumento da dosagem de íons de prata implantados. Novamente, a análise indica que as amostras construídas a partir das dosagens apresentadas na Tabela 4.4 são melhores candidatas para constituir um substrato SERS.

Destacam-se também a densidade de nanopartículas e o total de área ocupada do polímero como parâmetros indicativos da qualidade de substrato, dada que uma alta densidade de nanopartículas uniformemente distribuídas aumenta a densidade de *hot spots*. O aumento da dosagem de íons de prata aumentou os valores de densidade de nanopartículas distribuídas pelo polímero, dada a continuidade da nucleação de partículas ao longo do tempo de implantação. Esse aumento da densidade de nanopartículas reitera o fato que

as dosagens que compuseram o conjunto indicado na Tabela 4.4 foram mais propícias para a fabricação dos substratos SERS.

Assim, os ensaios SERS utilizaram as amostras constituídas pelo segundo grupo de dosagem, indicado na Tabela 4.4, por um conjunto de fatores: apresentação de nanopartículas com diâmetros maiores, no caso maiores que 20 nm; manteve formatos esféricos, principalmente para o caso da dosagem de prata de $3,63 \cdot 10^{16}$ átomos/cm²; e constatou-se menores distâncias entre os primeiros vizinhos e maiores densidades de ocupação do polímero.

5.1.2 Arranjo estrutural das nanopartículas de prata

A profundidade da região de formação das nanopartículas no interior do PMMA mostrou-se independente da dosagem de prata implantada, como indicado na seção 4.2, mas a profundidade mensurada foi diferente da simulação realizada *a priori*.

Independentemente da dosagem, as nanopartículas formaram-se a uma profundidade média de 7,0 nm em relação à superfície do polímero. As simulações de implantação iônica de prata em PMMA com energia de 68,7 eV, porém, indicaram uma profundidade igual a 2,5 nm. A resolução do programa TRIDYN, limitada a pelo menos 1 eV por unidade de massa atômica (*uma*), justifica essa discrepância, implicando que a energia mínima confiável para as simulações de implantação de prata é 107,87 eV, dada sua massa atômica (ALEKLETT *et al.*, 1982). Já que a energia de implantação utilizada neste trabalho foi de 68,7 eV, justifica-se a diferença observada. Apesar dessa discrepância, a independência da profundidade em relação à dosagem revelou-se também nessas simulações por TRIDYN. A independência era esperada, dada que a capacidade de um íon penetrar um polímero não está relacionada à dosagem, pois trata-se do número de íons implantados, mas à energia cinética desses íons. O sistema de plasma de arco catódico gera íons de prata com energia de 68,7 eV, independentemente da dosagem planejada, e essa energia determina a capacidade de penetração dos íons no filme fino de PMMA.

Na seção anterior, ao analisar as imagens referentes à dosagem igual a $3,63 \cdot 10^{16}$ cm⁻², destacaram-se os sombreamentos, revelando os contornos, em especial sugerindo sobreposições de nanopartículas. Tratou-se de um indício de

distribuição volumétrica das nanopartículas, não existindo um plano comum que contenha todos os centros de massa das nanopartículas presentes no interior do PMMA. Para determinar a distribuição desses centros de massa abaixo da superfície do filme fino de PMMA, seria necessário obter imagens de seções transversais por microscopia eletrônica de transmissão das amostras após a implantação iônica, mas, tal investigação ficou fora do escopo do presente trabalho.

Resumidamente, devido à energia constante da implantação iônica da prata pela técnica utilizada neste trabalho, 68,7 eV, a região de formação de nanopartículas é independente da dosagem. A análise de algumas das imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos sugeriu a existência de uma distribuição volumétrica das nanopartículas, não havendo, portanto, um plano paralelo à superfície que contenha todos os centros de massa das nanopartículas no interior do filme de PMMA. Essa região volumétrica, onde houve a formação de nanopartículas, foi similar entre as dosagens analisadas ao considerar em conjunto os dados de profundidade.

5.1.3 Alteração da rugosidade e uniformidade de superfície do PMMA

A rugosidade da superfície do filme de PMMA alterou-se após a implantação iônica, passando de um valor *RMS* de 0,3 nm, antes da implantação, para um valor *RMS* de 1,9 nm. A rugosidade modificou-se igualmente para as dosagens $1,03 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/cm². Independente da dosagem, portanto, a rugosidade da superfície do polímero aumentou para um mesmo valor.

O PMMA é um material higroscópico, apresentando inclusive a propriedade de absorver soluções a base de álcool (HOOGENBOOM *et al.*, 2010). Lembrando que o analito utilizado neste trabalho é a rodamina 6G diluída em etanol, podemos inferir que a solução seja absorvida pelo substrato de PMMA, contendo as nanopartículas de prata. Considerando o aumento da rugosidade da superfície do PMMA após a implantação iônica, a capacidade de absorção do substrato deve também aumentar, desde que se aumenta a área efetiva da superfície. Essa questão é retomada na seção 5.4, que discute a difusão do analito no interior do filme.

Ao analisar a distância de correlação, observou-se a diminuição do valor: passando de $2,5\ \mu\text{m}$, antes da implantação iônica, para $0,3\ \mu\text{m}$, após a implantação. Novamente, a alteração é independente da dosagem. Lembrando que a distância de correlação de uma superfície é a porção linear mínima que bem representa a superfície, a diminuição de seu valor indica uma maior uniformidade da superfície após a implantação iônica.

Em resumo, considerando as amostras analisadas (dosagens de implantação de prata de $1,03 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$ e $1,07 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$), a superfície do PMMA tornou-se mais rugosa e mais uniforme após a implantação iônica. Do ponto de vista tecnológico, tal fato permite que o analito seja absorvido, levando o líquido sonda para a região contendo as nanopartículas de prata.

5.2 DINÂMICA DE FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Observando a Figura 4.4.9, especificamente as curvas referentes às dosagens de $0,66 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$, $1,03 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$ e $1,07 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$, evidenciou-se um ponto de transição próximo ao diâmetro igual a $5,5\ \text{nm}$. Comparativamente, com o acréscimo da dosagem, a região da curva à direita do ponto de transição aumentou em área, e a região da curva à esquerda do ponto de transição diminuiu em área. Outro fato interessante para a subsequente argumentação é a proximidade dos máximos locais entre as três dosagens sob análise, para os valores de menor diâmetro. A Tabela 4.4.1 apresenta os valores médios das gaussianas utilizadas na modelagem da função de distribuição de probabilidade. O diâmetro médio das gaussianas com menor valor é aproximadamente igual a $3\ \text{nm}$. O diâmetro médio maior é crescente com a dose implantada de prata, começando em $3,58\ \text{nm}$ para dose de $0,66 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$, passando para $5,85\ \text{nm}$ para dose de $1,03 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$ e $6,00\ \text{nm}$ para dose de $1,07 \times 10^{16}\ \text{átomos}/\text{cm}^2$.

De acordo com as evidências acima expostas, podemos classificar as nanopartículas em duas classes, seguindo as duas componentes gaussianas da modelagem da função de densidade de probabilidade. O ponto de transição das curvas, localizado em $5,5\ \text{nm}$, sugere um valor limite para que a partícula mude de classe. O fato do diâmetro médio maior da dose de prata implantada de

$0,66 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ ser de $3,58 \text{ nm}$ e, portanto, menor do que o valor limite sugerido de $5,5 \text{ nm}$, apenas identifica uma dose de transição para o início da formação das partículas de diâmetro maior.

Pela discussão acima, identificamos que, com o progressivo aumento da dosagem, houve uma diminuição da população de nanopartículas associadas às gaussianas de menor diâmetro médio e, inversamente, houve um aumento da população associada às gaussianas de maior diâmetro médio; assim, adotou-se a classificação de partículas menores e maiores, respectivamente, para cada uma das duas populações de nanopartículas.

Não houve aumento do diâmetro médio das nanopartículas menores à medida que se aumenta a dosagem. Houve, restritamente, o aumento do diâmetro das partículas menores, que gradativamente migraram para o conjunto das partículas maiores. Somado a isso, as densidades de nanopartículas por unidade de área obtidas a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com dosagem de $0,41 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$, $0,66 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ e $1,03 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ foram as mesmas, como mostra a Tabela 4.4.3, mostrando que não houve novas nucleações nessa faixa de dosagem, havendo apenas migração de parte da população das nanopartículas com menor diâmetro para a população com maior diâmetro.

Resumidamente, a análise feita acima, sugere que, para a faixa de dosagem sob análise, as partículas maiores ficaram menos expostas aos íons de prata recém implantados e as partículas menores ficaram mais expostas. Essa observação experimental será utilizada na seção 5.3 para sugestão de um modelo de crescimento dinâmico das nanopartículas de prata em PMMA sujeito à implantação iônica de prata.

A dose de $0,41 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ não foi incluída na análise acima por ser uma dose que as nanopartículas de prata estão em fase de nucleação, sendo que o processo de crescimento, propriamente dito, tem início quando os diâmetros atingem tamanhos da ordem de 3 nm . Apesar disso, o perfil da curva segue um padrão compatível com o ajuste por mistura de duas gaussianas. Seria necessário ensaios com dosagens variando entre $0,41 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ e $0,66 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ para verificar a evolução dinâmica dos diâmetros envolvidos nesse estágio entre nucleação e crescimento.

Em resumo, os ensaios capturaram o comportamento de migração de população à medida que se aumentava as dosagens de íons de prata implantados para o conjunto de amostras analisadas. Os íons implantados agregaram-se preferencialmente às partículas menores, que gradativamente aumentaram seus volumes até alcançar o tamanho das partículas maiores, as quais apresentaram um crescimento reduzido. A menor dosagem de prata implantada neste trabalho foi associada à nucleação das nanopartículas, havendo necessidade de ensaios com doses entre $0,41.10^{16}cm^{-2}$ e $0,66.10^{16}cm^{-2}$ para o estudo mais aprofundado do processo de nucleação.

5.3 DIFUSÃO DA PRATA E A FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

A manutenção do perfil da função de distribuição de probabilidade para as dosagens de $0,66 \times 10^{16} \text{ átomos}/cm^2$, $1,03 \times 10^{16} \text{ átomos}/cm^2$ e $1,07 \times 10^{16} \text{ átomos}/cm^2$ evidencia a migração das nanopartículas da população com menor diâmetro para as com maior diâmetro, mantendo a população geral e alterando a sua distribuição. O comportamento decorre da incorporação dos íons às nanopartículas menores, com o progressivo aumento da dosagem, basicamente preservando o tamanho das nanopartículas maiores. Considerando a hipótese que extrapola tal comportamento para além da faixa de dosagem analisada, construiu-se um modelo da dinâmica de crescimento de nanopartículas apresentado na seção anterior.

A difusão de nanopartículas de prata no interior do filme fino de PMMA levou à ausência de uma percolação elétrica persistente. Comparativamente ao comportamento do ouro, que percola com uma dosagem igual a $1,07 \times 10^{16} \text{ átomos}/cm^2$, não se detecta, por exemplo, a percolação elétrica da prata para dosagens dez vezes maiores. Para altas doses, como as definidas na Tabela 4.4 (maiores dosagens), foi observada a percolação elétrica do compósito, que era mantida por minutos, após a interrupção da implantação iônica, ocorrendo então a reversão da percolação, devida à difusão das nanopartículas de prata no PMMA.

O aumento da dosagem de implantação de prata em PMMA leva ao aumento do diâmetro das nanopartículas e à continuidade de nucleação de novas partículas, evidentemente muito menores que as já existentes. Apesar da

persistência da difusão em relação ao tempo, é conhecido da literatura (SENANAYAKE, 2019) que a difusão das nanopartículas menores possui mobilidade bem maior do que as maiores. Somado a isso, a porção de PMMA por onde os íons de prata atravessaram durante a implantação possui suas cadeias rompidas, possivelmente viabilizando uma maior difusão das nanopartículas menores – que acabaram de se formar – para uma posição mais próxima à superfície, possibilitando a incorporação dos íons de prata a essas nanopartículas menores na continuidade da implantação iônica. Esse processo faz com que as nanopartículas menores blindem as maiores durante a implantação iônica, limitando o crescimento das nanopartículas maiores. Essa mobilidade das nanopartículas menores é coerente com a reversão da percolação mencionada acima.

5.4 ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE RODAMINA 6G PELO PMMA COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Um aspecto de grande importância, já mencionado na seção 5.1.3, consiste no fato do PMMA ser um material higroscópico e também apresentar a propriedade de absorver soluções a base de álcool, que é o caso do analito rodamina 6G que é diluída em etanol. Dessa forma, podemos inferir que a solução seja absorvida pelo substrato de PMMA, levando as moléculas de rodamina 6G até a região do substrato que contém nanopartículas de prata. Considerando o aumento da rugosidade da superfície do PMMA após a implantação iônica, a capacidade desse substrato de absorver um analito em meio aquoso ou a base de álcool deve também aumentar, desde que se aumenta a área efetiva da superfície.

Nesse contexto, outro aspecto relevante consiste no fato da rodamina 6G absorvida pelo substrato de PMMA, com nanopartículas de prata, ser mantida isolada do ambiente externo ao filme, preservando o analito de interações parasitárias do ponto de vista tecnológico.

Quanto à uniformidade da amostra, a solução contendo rodamina 6G, através do processo de gotejamento, espalhou-se uniformemente por toda superfície da amostra do compósito, sendo posteriormente absorvida. Todas as regiões amostradas da superfície, independente da dosagem, apresentaram

vestígios de rodamina 6G, diferentemente do filme fino de prata nanoestruturado, que apresentou regiões de concentração do analito e regiões onde sua presença não foi detectada.

O sucesso dos substratos SERS de PMMA com nanopartículas de prata se deu em especial devido às moléculas do analito serem levadas até as regiões entre as nanopartículas de prata, onde tem-se os *hot spots*, durante a análise por SERS, região com os maiores ganhos de intensidade do sinal. Dessa forma, o compósito PMMA com nanopartículas de prata pode ser definido como um sistema com uma alta densidade de *hot spots* efetivos. Uma característica do substrato que também auxiliou nesse sucesso foi a uniformidade da superfície do PMMA e a distribuição uniforme das nanopartículas de prata.

5.5 OTIMIZAÇÃO DA INTENSIDADE DE SINAIS SERS

As amostras selecionadas como potenciais substratos SERS foram das de dosagens apresentadas na Tabela 4.4. Todas as quatro amostras selecionadas detectaram o espectro da rodamina 6G. O comparativo entre as amostras, revelado pela Figura 4.5.1, expôs a existência de uma dosagem que maximizou a intensidade do sinal. Entre as dosagens verificadas, a maximização ocorreu com a dosagem de $3,63 \times 10^{16}$ átomos/cm².

O fator de intensificação foi mensurado através do uso de duas amostras de referência, sendo elas um filme fino de PMMA – sem nanopartícula de prata – e um filme fino de prata nanoestruturado. A amostra de filme fino de PMMA sem implantação de prata não apresentou o espectro da rodamina 6G, o que era esperado, desde que inexistia nanoestruturas metálicas, necessárias para a obtenção do efeito SERS. Diferentemente, o filme fino de prata nanoestruturado apresentou o espectro com o perfil da rodamina 6G no sinal obtido, e adotou-se, dessa forma, a referida amostra como o referencial para definição do fator de intensificação SERS.

Utilizando o filme fino de prata nanoestruturado como referência, foi construída a Tabela 4.6.1, utilizando a equação (4.6.1), onde são apresentados os fatores de intensificação do sinal SERS de cada uma das amostras selecionadas. Como já mencionada, a amostra com dosagem de $3,63 \times$

10^{16} átomos/cm² foi a de maior intensificação do sinal SERS, alcançando um fator igual a 8.

A amostra com a maior dosagem deste trabalho, $8,39 \times 10^{16}$ átomos/cm², teve um desempenho similar ao filme de referência de prata nanoestruturada, apresentando um fator de intensificação de valor 1. A Figura 4.4.16, que apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostra com essa dosagem, mostra um panorama onde, possivelmente, a penetração do analito esteja prejudicada, dada a ocupação da região pelas próprias nanopartículas de prata apresentando alta densidade de nanopartículas de grandes diâmetros. As outras duas amostras, com dosagem de $2,42 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $7,46 \times 10^{16}$ átomos/cm², indicaram fatores de intensificação iguais a 6 e 5, respectivamente, tratando-se de bons resultados, mas não atingindo o maior fator, igual a 8, da dosagem de $3,63 \times 10^{16}$ átomos/cm².

O aprimoramento do substrato pode ser realizado através de ensaios com dosagens próximas ao valor ótimo determinado pelos atuais resultados, considerando doses pertencentes a um intervalo menor. Há também a possibilidade de aumento da esfericidade do conjunto de nanopartículas através de tratamento térmicos (GUSHIKEN, 2019), o que possibilitaria uma maior uniformidade das nanopartículas. Os atuais resultados, contudo, apresentaram um ganho tecnológico considerável, habilitando as amostras de compósito de nanopartículas de prata em uma matriz de PMMA como um substrato SERS – com um fator de intensificação quase uma ordem de grandeza maior que um filme fino de prata nanoestruturado.

6 CONCLUSÃO

O escopo do trabalho foi a caracterização de compósitos constituídos de nanopartículas de prata em uma matriz de PMMA. O formato e volume das nanopartículas, em conjunto com o arranjo estrutural na distribuição no interior do polímero, foram parametrizados e correlacionados com as dosagens de implantação iônica de prata realizada em PMMA. Consideraram-se também a alteração da rugosidade e a distância de correlação da superfície do PMMA, após a implantação iônica. A morfologia das nanopartículas, então, foi analisada sob a perspectiva das características que constituem um substrato SERS de elevada qualidade. Os dados obtidos dos ensaios foram comparados, determinando a dosagem de prata que otimizou a intensidade do sinal do espectro SERS, utilizando como analito a rodamina 6G.

As amostras de PMMA foram obtidas através da deposição por *spin coater* sobre a superfície de uma placa de silício, formando um filme fino com espessura de aproximadamente 80 nm. Através de plasma de arco catódico, realizou-se a implantação iônica de prata no filme fino de PMMA, controlando a dosagem aplicada através do número de pulsos do sinal de disparo. Dois conjuntos de dosagens foram selecionados para a construção das amostras e caracterizadas através de microscopia eletrônicas de transmissão, analisando o diâmetro, a morfologia e a densidade das nanopartículas. Também foram avaliadas a rugosidade e a distância de correlação da superfície do PMMA através de microscopia de força atômica, analisando a influência da implantação iônica na superfície polimérica, onde se observou uma maior rugosidade e maior uniformidade da superfície.

Para as amostras com menores dosagens – entre $0,41 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 e $1,07 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 – a distribuição da população de nanopartículas em função do diâmetro foi modelada através da mistura de duas gaussianas. Acompanhando a distribuição do diâmetro em função da dosagem, distinguiram-se duas classes de nanopartículas. Com o aumento da dosagem, na faixa mencionada acima, houve a diminuição da população constituída da classe de menor diâmetro, e observou-se proporcional aumento da população da classe

de maior diâmetro, cujo comportamento é evidenciado pela Figura 4.4.9. Tal evidência conduziu a uma proposta de modelo acerca da dinâmica de formação e crescimento das nanopartículas de prata no interior do PMMA, com o aumento da dosagem. O modelo considerou que as nanopartículas de menor diâmetro possuísem maior grau de difusão, blindando as maiores no decorrer da implantação de prata. Assim, os íons recém implantados seriam incorporados às menores nanopartículas, aumentando o seu diâmetro em valor semelhante aos valores das nanopartículas maiores, que estariam blindadas. O modelo de blindagem, portanto, explica a migração das nanopartículas menores para as maiores. Uma descrição pormenor, através de modelos matemáticos, e um projeto de novos ensaios, no entanto, necessitam ser desenvolvidos para a confirmação do modelo proposto.

Para os ensaios SERS, as amostras selecionadas foram as de dosagens maiores – entre $2,42 \times 10^{16}$ átomos/cm² e $8,39 \times 10^{16}$ átomos/cm² – por apresentarem distribuição e dimensões das nanopartículas mais adequadas para uso como substrato SERS, segundo a literatura. Assim, gotejou-se rodamina 6G sobre amostras expostas às dosagens apresentadas na Tabela 4.4 e sobre duas amostras de referência: PMMA sem implantação de prata e filme fino de prata nanoestruturado. O comparativo dos sinais SERS obtidos, indicado pelo Figura 4.5.1, demonstrou, primeiramente, que a intensidade dos sinais das amostras de interesse foi maior que a intensidade do sinal relacionado ao filme fino de prata nanoestruturado. No melhor caso, o fator de intensificação do sinal SERS da amostra com a dosagem de $3,63 \times 10^{16}$ átomos/cm² foi oito vezes maior que o relacionado ao filme fino de prata nanoestruturado, demonstrando que a dosagem de prata é um fator crítico para otimização da intensidade do sinal SERS. O sucesso dos substratos SERS de PMMA com nanopartículas de prata se deu, em especial, devido a absorção do analito, o que fez com que às moléculas da rodamina 6G fossem levadas até as regiões entre as nanopartículas de prata, onde se tem os *hot spots*, durante a análise por SERS, região com os maiores ganhos de intensidade do sinal.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Visando o melhoramento da intensidade do sinal SERS, poderão ser realizados ensaios com dosagens próximas ao valor ótimo determinado pelos resultados deste trabalho, considerando doses pertencentes a um intervalo menor. Outro aspecto que deve ser explorado é a utilização de tratamentos térmicos, o que deve levar a uma maior esfericidade das nanopartículas de prata na matriz de PMMA, alterando também a distribuição e a densidade, com um possível ganho na intensidade do sinal SERS.

REFERÊNCIA

- ALEKLETT, K. *et al.* Total β -decay energies and mass systematics of neutron-rich silver and cadmium isotopes. **Phys. Rev. C**, v. 26, n. 3, p. 1157-1166, 1982.
- ALI, A. S. Application of Nanomaterials in Environmental Improvement. *In*: SEM, M. (ed.). **Nanotechnology and the Environment**. London: Intechopen, 2020.
- ANDERS, A.; YUSHKOV, G. Y. Ion flux from vacuum arc cathode spots in absence and presence of magnetic field. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 8, p. 4824-4832, 2002.
- ANDERS, A; YUSHKOV, G.Y. Ion flux from vacuum arc cathode spot in the absence and presence of a magnetic field. **Journal of Applied Physics**. v. 91, n. 8, p. 4824-4832, 2002.
- AROCA, R. Surface enhanced vibrational spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 335-336, 2007.
- BROWN, I. G. Cathodic Arc Deposition of Films. **Annual Reviews of Materials Science**, v. 28, p. 243-269, 1998.
- BUSHELL, M.; IANOUL, A. Interfacial Diffusion of Silver Nanocrystals into Polymer Surface Monitored by Hybrid Plasmon Modes. **J. Phys. Chem.**, v. 122, p. 10197-10204, 2018.
- COSTA, J. C. S. *et al.* Understanding the Effect of Adsorption Geometry over Substrate Selectivity in the Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra of Simazine and Atrazine. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 10, p. 4184-4190, 2011.
- CREEDON, N. C. *et al.* Transparent polymer-based SERS substrates templated by a soda can. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 259, p. 64-74, 2018.
- DEEPAK, F. L (Ed.). **Metal Nanoparticles and Clusters**: Synthesis, Properties and Applications. Cham: Springer, 2018.
- DENG, Y. *et al.*, Nonlinear optical properties of Ag/PMMA nanocomposite polymer film, 2006 **International Symposium on Biophotonics, Nanophotonics and Metamaterials**, Hangzhou, 2006, pp. 373-376.
- FADIRAN, O.O.; GIROUARD, N.; MEREDITH, J.C. Pollen fillers for reinforcing and strengthening of epoxy composites. **Emergent Materials**, v. 1, n. 1-2, p. 95-103, 2018.
- FAN, M.; ANDRADE, G. F. S.; BROLO, A. G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 693, n. 1-2, p. 7-25, 2011.
- FARIA, F.; TEMPERINI, M. L.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. **Química nova**, v. 22, n. 4, 1999.

FAUPEL, F.; WILLICKE, R.; THRAN, A. Diffusion of metals in polymers. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 22, n. 1, p. 1-55, 1998.

FERREIRA, J. *et al.* Tailored SERS Substrates Obtained with Cathodic Arc Plasma Ion Implantation of Gold Nanoparticles into Polymer Matrix. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 6, p. 2050-2055, 2012.

FREEMAN, R. G. *et al.* Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates. **Science**, v. 267, n. 5204, p. 1629-1632, 1995.

GOUL, R. Quantitative analysis of surface enhanced Raman spectroscopy of Rhodamine 6G using a composite graphene and plasmonic Au nanoparticle substrate. **Carbon**, v. 111, p. 386-392, 2017.

GRUPTA, R.; WEIMAR, W.A. High enhancement factor gold films for surface enhanced Raman spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 374, issue 3-4, p. 302-306, 2003.

GUSHIKEN, N. K. **Estudo de compósito formado por nanopartículas de ouro em matriz polimérica como substratos para análise SERS**. São Paulo: Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2019.

GUSHIKEN, N. K. *et al.* Substrate for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Formed by Gold Nanoparticles Buried in Poly(methyl methacrylate). **ACS Omega**, v. 5, n. 18, p. 10366-10373, 2020.

HAKONEN, A. *et al.* Explosive and chemical threat detection by surface-enhanced Raman scattering: A review. **Analytica Chimica Acta (ANAL CHIM ACTA)**, v. 893, p.893, 2015.

HE, X. N. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy using gold-coated horizontally aligned carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 23, p. 1-9, 2012.

HOGG, R.; TUREK, M. L.; KAYA, E. The Role of Particle Shape in Size Analysis and the Evaluation of Comminution Processes. **Particulate Science and Technology**, v. 22, n. 4, p. 355-366, 2004.

HOOGENBOOM, R. *et al.* Solubility and Thermoresponsiveness of PMMA in Alcohol-Water Solvent Mixtures. **Aust. J. Chem.**, v. 63, p. 1173-1178, 2010.

HOU, X. Periodic silver nanocluster arrays over large-area silica nanosphere template as highly sensitive SERS substrate. **Applied Surface Science**, v. 437, p. 92-97, 2018.

HUANG, J. Large surface-enhanced Raman scattering from nanoporous gold film over nanosphere. **Applied Surface Science**, v. 478, p. 793-801, 2019.

KAHL, M. *et al.* Periodically structured metallic substrates for SERS. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 51, n. 1-3, p. 285-291, 1998.

KAYE, B. H. Particle Image Analysis. **ASM Handbook**, v. 7, p. 259-273, 1998.

LAN, H. *et al.* Ag/PMMA hollow waveguide for solar energy transmission. **Front. Chem. Sci. Eng**, v. 5, p.303–307, 2011.

LI, X. *et al.* Multifunctional Au-Coated TiO₂ Nanotube Arrays as Recyclable SERS Substrates for Multifold Organic Pollutants Detection. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 17, p. 2815-2824, 2010.

LI, X. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy: substrate-related issues. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 394, p. 1729-1745, 2009.

LU, L. *et al.* Localized surface plasmon resonance enhanced photoluminescence of CdSe QD in PMMA matrix on silver colloids with different shapes. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 12, p. 3250-3254, 2010.

MCLELLAN, J. *et al.* Comparison of the surface-enhanced Raman scattering on sharp and truncated silver nanocubes. **Chemical Physics Letters**, v. 427, p. 122-126, 2006.

MÖLLER, W.; ECKSTEIN, W.; BIRSACK, J.P. TRIDYN – binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids. **Computer Physics Communications**, v. 51, n. 3, p. 355-368, 1988.

MURRAY, C.A.; ALLARA, D. L.; RHINEWINE, M. Silver-Molecule Separation Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering. **Physical Review Letters**, v. 46, n. 1, 1981.

NICOLAIS, L.; CAROTENUTO, G. **Metal-polymer nanocomposites**. John Wiley & Sons, 2004.

NIE, L. *et al.* Nanostructured selenium-doped biphasic calcium phosphate with in situ incorporation of silver for antibacterial applications. **Scientific Reports**, v. 10, p. 13738, 2020.

NOBEL PRIZE. The Nobel Prize in Physics 1930. **The Nobel Prize**, 2020. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/summary/>. Acesso em: 21 set. 2020.

OBLITAS, R. L. **Avaliação da composição elementar de filmes finos de ligas metálicas depositados por Arco Catódico Filtrado em Vácuo utilizando RBS e EDS quantitativo**. São Paulo: Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2016.

OBLITAS, R. L.; TEIXEIRA, F. L.; SALVADORI, M. C. Determination of the composition and thickness of chromel and alumel thin films on different substrates by quantitative energy dispersive spectroscopy analysis. **Microscopy Research & Technique**, in press, 2021.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partículas**. São Paulo: IPEN, 2003.

PINES, D. Collective Energy Losses in Solids. **Reviews of Modern Physics**, v. 28, n. 3, p. 184-198, 1956.

POPPER, K. R. A lógica da pesquisa científica.: tradução Leonidas Hegenberg, Octanny Silveira da Mota. 2. Ed. São Paulo: **Cultrix**, 2013.

RU, E. L.; ETCHEGOIN, P. **Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects**. Oxford: Elsevier, 2009.

SADASIVUNI, K. K. *et al.* **Silver Nanoparticles and Its Polymer Nanocomposites—Synthesis, Optimization, Biomedical Usage, and Its Various Applications**. In: Sadasivuni K., Ponnammma D., Rajan M., Ahmed B., Al-Maadeed M. (eds) *Polymer Nanocomposites in Biomedical Engineering*. Lecture Notes in Bioengineering. Cham: Springer, 2019.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, **Editora UNESP**: São Paulo, 1996.

SALVADORI, M. C. *et al.* Conducting Polymer Formed by Low Energy Gold Ion Implantation. **Applied Physics Letters**, v. 93, 073102, 2008.

SANT'ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A. O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 805-810, 2006.

SANTOSH, D. H. H. Tracking Multiple Moving Objects Using Gaussian Mixture Model. **International Journal of Soft Computing and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 114-119, 2013.

SCHATZ, G.C.; YOUNG, M.A.; VAN DUYNE, R.P. Electromagnetic Mechanism of SERS. In: Kneipp K., Moskovits M., Kneipp H. (eds) *Surface-Enhanced Raman Scattering*. Topics in Applied Physics, vol 103. **Springer**, Berlin, Heidelberg, 2006.

SENANAYAKE, K. K. *et al.* Diffusion of Nanoparticles in Entangled Poly(vinyl alcohol) Solutions and Gels. **Macromolecules**, v. 52, n.3, p. 787-795, 2019.

SHARMA, B. *et al.* High-performance SERS substrates: Advances and challenges. **Surface-enhanced Raman spectroscopy: Substrates and materials**, v. 38, n. 8, p. 615-624, 2013.

SHARMA, B. *et al.* SERS: Materials, applications, and the future. **Materials today**, v. 15, n. 1-2, p. 16-25, 2012.

SINGHO, N. D.; JOHAN, M. R.; LAH, N. A. C. Temperature-dependent properties of silver-poly (methylmethacrylate) nanocomposites synthesized by in-situ technique. **Nanoscale Research Letters**, v.9:42, 2014.

SUTTEWONG, T. *et al.* PMMA particles coated with chitosan-silver nanoparticles as a dual antibacterial modifier for natural rubber latex films. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 174, p. 544-552, 2019.

TEXEIRA, F. S.; SALVADORI, M. C. Nucleation of gold nanocluster in PMMA during energetic plasma deposition: A molecular dynamics and tPMC- Monte Carlo study. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 112, p. 19-25, 2019.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014.

THRAN, A. *et al.* Evidence of noble metal diffusion in polymers at room temperature and its retardation by a chromium barrier. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 2, p. 244-246, 2002.

TRIPP, R. A.; DLUHY, R. A.; ZHAO, Y. Novel nanostructures for SERS biosensing. **Nanotoday**, v. 3, n. 3-4, p. 31-37, 2008.

TUMA, J. *et al.* Ag-PMMA structures for application in infra-red optical range. **Materials Chemistry and Physics**, v.148, p. 343-348, 2014.

VIEU, C. *et al.* Electron beam lithography: resolution limits applications. **Applied Surface Science**, v. 16, p. 111-117, 2000.

WANG, K. *et al.* Detection and Characterization of Antibiotic-Resistant Bacteria Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Nanomaterials**, Basel, v. 8, n. 10, p. 762-783, 2018.

WEN, P. Self-assembled nano-Ag/Au@Au film composite SERS substrates show high uniformity and high enhancement factor for creatinine detection. **Nanotechnology**, v. 32, n. 39, 2021.

YAN, B. *et al.* Engineered SERS Substrates with Multiscale Signal Enhancement: Nanoparticle Cluster Arrays. **ACS Nano**, v. 3, n. 5, p. 1190-1202, 2009.

YAN, B. Fabrication of Novel Transparent SERS Substrate Comprised of Ag-nanoparticle Array and its Application in Rapid Detection of Ractopamine on Meat. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 2329-2335, 2018.

YANG, A. *et al.* Coherent Light Sources at the Nanoscale. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 68, p. 83-99, 2017.

YANG, Y. *et al.* Solvothermal Synthesis of Multiple Shapes of Silver Nanoparticles and Their SERS Properties. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 9095-9104, 2007.

YASEEN, T.; PU, H.; SUN, D. Functionalization techniques for improving SERS substrates and their applications in food safety evaluation: A review of recent research trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 72, p. 162-174, 2018.

YESHCENKO, O. *et al.* Towards sensor applications of a polymer/Ag nanoparticle nanocomposite film. **RSC Advances**, v. 9, n. 15, p. 8498-8506, 2019.

ZANIN, H. **Divulgação Científica**: Espalhamento Raman. 2015. Disponível em: <http://hudsonzanin.blogspot.com/2015/05/espalhamento-raman-quando-os-fotons-sao.html>. Acesso em: 21 set. 2020.

APÊNDICE A – Confirmação de dosagem de prata

A confirmação da dosagem de prata implantada foi dada utilizando duas técnicas distintas: *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS) e *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). As amostras compõem dois conjuntos distintos de dosagens planejadas. O primeiro conjunto, identificado aqui como *Conjunto 1*, foram submetidos tanto ao RBS quanto EDS. O segundo, identificado como *Conjunto 3*, foi submetido somente ao EDS. Os valores mensurados de doses estão sumarizados nas tabelas abaixo. Os valores mensurados para os dados relativos ao RBS são obtidos por ajuste de curva através do software *MultiSIMRA*, resultando na dosagem correspondente e um erro estatístico ignorável.

Tabela A-1: Identificação das amostras

Dosagem planejadas	Identificação
$0,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 1 – Am1
$0,4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 1 – Am2
$0,8 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 1 – Am3
$1,0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 1 – Am4
$1,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 1 – Am5
$2,0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 3 – Am2
$4,0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 3 – Am4
$8,0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 3 – Am8
$10,0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	Conjunto 3 – Am10

Fonte: Autor

Tabela A-2: Resultado da dosagem calculada para o *Conjunto 1*

DOSAGEM PLANEJADA	RBS (10^{16}cm^{-2})	EDS (10^{16}cm^{-2})
$0,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	0,325	$0,41 \pm 0,07$
$0,4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	0,500	$0,66 \pm 0,19$
$0,8 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	0,792	$1,03 \pm 0,16$
$1,0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	0,970	$1,07 \pm 0,15$
$1,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$	1,400	$1,66 \pm 0,14$

Fonte: Autor

Tabela A-3: Dosagem ($10^{16}cm^{-2}$) resultante detalhada da análise EDS para o *Conjunto 1*.

Am1	Am2	Am3	Am4	Am5
0,46	0,51	0,99	1	1,7
0,36	1,03	0,96	0,9	1,73
0,46	0,82	1,23	1,29	1,53
0,44	0,61	1,15	1,19	1,52
0,47	0,6	1,23	1,03	1,77
0,29	0,52	0,94	1,14	1,82
0,48	0,46	1,06	0,92	1,62
0,42	0,48	1,03	0,94	1,43
0,44	0,76	1,07	0,97	1,83
0,32	0,84	0,68	1,28	1,64
0,33				
0,41 ± 0,07	0,66 ± 0,19	1,03 ± 0,16	1,07 ± 0,15	1,66 ± 0,14

Fonte: Autor

Tabela A-4: Dosagem ($10^{16}cm^{-2}$) resultante detalhada da análise EDS para o *Conjunto 3*

Am2	Am4	Am8	Am10
2,53	3,62	7,52	8,82
2,5	3,73	7,34	8,31
2,46	3,42	7,51	8,02
2,33	3,54	7,62	8,65
2,42	3,4	7,55	8,61
2,21	3,56	7,3	7,75
2,34	3,69	7,32	8,35
2,5	3,72	7,37	8,38
2,31	3,69	7,31	8,37
2,57	3,91	7,76	8,65
2,42 ± 0,12	3,63 ± 0,15	7,46 ± 0,16	8,39 ± 0,32

Fonte: Autor

A relação dos resultados obtidos por EDS com as doses planejadas é apresentada pelo gráfico da Figura A-1. A relação entre as medidas resultantes das análises RBS e EDS é apresentada pelo gráfico da Figura A-2. Idealmente, se todas as medidas coincidissem com as doses planejadas, os pontos referentes às medições se posicionariam sobre a reta com ângulo de 45°. Em ambos os gráficos, a reta está traçada na região destacada.

Figura A-1: Relação entre as medidas EDS e as dosagens planejadas

Figura A-2: Relação entre as medidas EDS e RBS