

RINA HUAMANRAYME BUSTAMANTE

**NANOESTRUTURAS DIELÉTRICAS E PLASMÔNICAS PARA
APLICAÇÕES EM PINÇAS NANO-ÓPTICAS**

Versão Corrigida

**São Paulo
2024**

RINA HUAMANRAYME BUSTAMANTE

**NANOESTRUTURAS DIELÉTRICAS E PLASMÔNICAS PARA
APLICAÇÕES EM PINÇAS NANO-ÓPTICAS**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração:

Microeletrônica

Orientador: Professor Livre-Docente Walter
Jaimes Salcedo

**São Paulo
2024**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 09 de Fevereiro de 2024

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Bustamante, Rina Humanrayme

Nanoestruturas Dielétricas e Plasmônicas para Aplicações em Pinças Nano Ópticas / R. H. Bustamante -- versão corr. -- São Paulo, 2024.
171 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Plasmônica 2.Pinça Nano-Óptica 4.Ressonância Fano
5.Enantiosseletividade I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

DEDICATÓRIA

Ao meu Deus, Alan e Marie.

EPÍGRAFE

“Portanto, quer comais, quer bebais ou façais outra qualquer coisa, fazei tudo para a glória de Deus.”

1 Coríntios 10:31

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu companheiro e amigo fiel. Foi Ele quem me direcionou e me deu sabedoria para concluir esta tese de doutorado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo pela sua paciência, compreensão, e sempre confiar em mim. Foi ele que me motivou a continuar o doutorado. Pois, sem ele, não teria sido possível a conclusão desta tese de doutorado.

Ao Prof. Daniel Reinaldo Cornejo pelo seu apoio incondicional e confiança na utilização de seu laboratório.

Aos meus pais Luciano e Benedicta que sempre me motivaram a estudar e alcançar meus objetivos.

Ao meu colega e companheiro Alan que sempre esteve ao meu lado me apoiando.

A minha irmã Margot pelo carinho e pelo apoio incondicional.

A minha amiga Valquíria pela sua constante oração.

Aos meus colegas do grupo, Mauro, Felipe, Fatima, Ana.

Aos funcionários da sala limpa do LME, Teresa, Marcia, Cristina, Marco e todos os professores, amigos e colegas que não mencionei, mas colaboraram comigo e me ajudaram nas medidas experimentais. Especial menção deve ser dada a meu amigo Daniel pelas excelentes imagens MEV.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - processo nº 88882.333353/2019-01 - pela concessão da bolsa de estudo, tornando possível a produção desta tese de doutorado.

RESUMO

Plataformas nanofotônicas baseadas em arranjos periódicos densos de nanopartículas, caracterizadas pelo seu parâmetro de rede (g), vêm ganhando especial atenção devido a suas propriedades ópticas excepcionais provenientes de um forte acoplamento de seus constituintes. A configuração e a intensidade desse acoplamento, produto de uma interferência coletiva de campos eletromagnéticos próximos, dita a eficiência e o desempenho dos dispositivos baseados nessa metodologia. É neste sentido que a presente tese de doutorado tem por objetivo fabricar, caracterizar, e simular arranjos hexagonais bidimensionais de nanocristais de Au e Ag, com $g < \lambda_{res}/10$, que suportam ressonâncias plasmônicas coletivas (e interferência entre eles) por acoplamento de campo próximo. Particular ênfase foi dada ao arranjo hexagonal de nanoesferas de Au com o menor parâmetro de rede ($g = \lambda_{res}/27$), por apresentar, além do plasmon coletivo, um plasmon assimétrico tipo Fano. Com essa observação, o próximo objetivo foi a simulação de oligômeros plasmônicos densamente hexagonais ($g \leq \lambda_{res}/80$) com o intuito de intensificar o perfil da ressonância plasmônica tipo Fano, originado de uma interferência de plasmons coletivos. Motivado pela propriedade excepcional do plasmon tipo Fano, de induzir uma forte intensificação e localização do campo elétrico próximo (~ 6000 para um oligômero com $g = 5$ nm) no interstício do oligômero, foi proposto teoricamente uma pinça nanoplasmonica de alta eficiência para aprisionar uma única biomolécula de 2 nm de raio. Em adição, a metodologia foi estendida para processos enantiosseletivos de biomoléculas quirais com pequeno parâmetro de quiralidade ($\pm 0,001$) assumindo a hipótese da existência de fortes campos magnéticos localizados.

Palavras chave: Plasmônica, Oligômero Hexagonal, Plasmon Coletivo, Plasmon tipo Fano, Pinça Nano-Óptica, Enantiosseletividade

ABSTRACT

Nanophotonic platforms based on dense periodic arrays of nanoparticles, characterized by their lattice parameter (g), have been receiving special attention due to their exceptional optical properties arising from the strong coupling of their constituents. The configuration and intensity of this coupling, resulting from the near-field interference effects, dictates the efficiency and performance of devices based on this methodology. In this sense, the present doctoral thesis aims to manufacture, characterize and simulate two-dimensional hexagonal arrangements of Au and Ag nanocrystals with $g < \lambda_{\text{res}}/10$ that support collective plasmonic resonances (and interference between them) by near-field coupling. Special emphasis was given to the hexagonal arrangement of Au nanospheres with the smallest lattice parameter ($g = \lambda_{\text{res}}/27$), since this presents, in addition to the collective plasmon, an asymmetric Fano-type plasmon. With this observation, the next objective of the work was the simulation of densely hexagonal plasmonic oligomers ($g \leq \lambda_{\text{res}}/80$) with the aim of intensifying the profile of the Fano-type plasmonic resonance, originating from the interference of collective plasmons. Motivated by the exceptional property of the Fano-type plasmon, to induce a strong intensification and localization of the near electric field (~ 6000 for an oligomer with $g = 5$ nm) in the interstice of the oligomer, a high-efficiency nanoplasmonic tweezer was theoretically proposed to trap a single biomolecule of 2 nm radius. In addition, the methodology was extended to enantioselective processes of chiral biomolecules with a small chirality parameter (± 0.001) assuming the hypothesis of the existence of strong localized magnetic fields.

Key-words: Plasmonics, Hexagonal Oligomer, Collective Plasmon, Fano-type Plasmon, Nano-Optical Tweezers, Enantioselectivity

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Alumínio metálico da MERCK com 99,9995 % de pureza.....47
- Figura 2.2** – Célula eletroquímica de dois eletrodos com agitador elétrico acoplado.....47
- Figura 2.3** – (a) Copos béquer de vidro. (b) Proveta de plástico autoclavável. (c) Pipeta de vidro graduada. (d) Multímetro digital portátil.....48
- Figura 2.4** – (a) Fonte de tensão/corrente analógica. (b) Fonte de tensão/corrente digital.....49
- Figura 2.5** – Bancada de aquisição de dados.....49
- Figura 2.6** – (a) Banho Criostato (NOVA ÉTICA). (b) Estufa digital (TIME).....50
- Figura 2.7** – (a) Balança analítica eletrônica (GEHAKA). (b) Agitador magnético com aquecimento (HOTLAB II).....50
- Figura 2.8** – (a) Aplicação do salto de potencial ($\Delta V = V_2 - V_1$) num tempo t_0 em um ensaio cronoamperométrico. (b) Corrente elétrica registrada em função do tempo para ΔV constante.....51
- Figura 2.9** – (a) Diagrama esquemático de uma CE. (b) Corrente versus tempo de eletropolimento da superfície do Al para três diferentes áreas de trabalho: 0,5; 1,5 e 1,5 cm². O interior do painel (b) mostra um diagrama esquemático do nivelamento da superfície do alumínio.....55
- Figura 2.10** – Diagrama esquemático do processo de anodização do Al. (a) Alumínio eletropolido. (b) 1ª anodização do Al. (c) Remoção do óxido, Al padronizado.....56
- Figura 2.11** – (a) Diagrama esquemático da segunda anodização do alumínio. (b) Al texturizado. b) Nanoestruturas auto-organizadas de AAP crescidas

sobre o alumínio. c) Abertura dos nanoporos por dissolução química em 1M H₃PO₄.....57

Figura 2.12 – (a) Curvas cronoamperométricas para 4 amostras anodizadas a diferentes temperaturas relativamente altas, 15, 20, 25 e 30 °C. (b) Espessura da nanoestrutura porosa (curva preta) e densidade de corrente estacionária (curva vermelha) como função da temperatura do eletrólito. (c) Imagem MEV da superfície anodizada depois de 10 min de ataque químico (1M H₃PO₄) para a amostra anodizada a 25 °C. Os canais paralelos dos nanoporos também é mostrado no interior da imagem MEV.....59

Figura 2.13 – (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada depois de 20, 30, 40 e 50 min de ataque químico em 1M H₃PO₄ a temperatura de 25 °C. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos para diferentes tempos de dissolução química da superfície anodizada.....61

Figura 2.14 – Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função do ataque químico em uma superfície anodizada.....62

Figura 2.15 – (a) Curvas cronoamperométricas para 5 amostras anodizadas a temperaturas de 30, 35, 40, 45 e 50 °C. (b) Espessura do óxido nanoporoso crescido como função da temperatura do eletrólito. (c) Imagem MEV mostrando a espessura do óxido nanoporos de uma amostra preparada a 45 °C.....63

Figura 2.16 – (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada (0,5 M H₂C₂O₄, 45 V e 60 min) para temperaturas de 30, 35, 40 e 45 °C. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos para as diferentes temperaturas.....65

Figura 2.17 – Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função da temperatura do eletrólito em °C.....66

- Figura 2.18** – (a) Curvas cronoamperométricas para 4 amostras anodizadas a diferentes concentrações: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. (b) Espessura do óxido nanoporoso crescido como função da concentração do eletrólito. (c) Imagem MEV mostrando a espessura do óxido nanoporoso para a amostra preparada em 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$67
- Figura 2.19** – (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada para diferentes concentrações do eletrólito: 0,5 M; 1,0 M; 1,5 M e 2,0 M. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos como função da concentração do eletrólito.....69
- Figura 2.20** – Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função da concentração do eletrólito.....70
- Figura 2.21** – (a) Curvas cronoamperométricas para 4 amostras anodizadas em 1,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 30 °C, aplicando potenciais de 48, 50, 60 e 65 V. (b) Espessura do óxido nanoporoso crescido como função do potencial de anodização. c) Imagem MEV vista em seção transversal da espessura do óxido crescido para 60 V.....72
- Figura 2.22** – (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada para diferentes potenciais de anodização: 48, 50, 60 e 65 V. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos como função do potencial.....74
- Figura 2.23** – Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função do potencial aplicado à CE.....75
- Figura 2.24** – Micrografias MEV em grande escala da superfície nanoestruturada e auto-organizada de AAP preparadas por uma (a) e duas (b) etapas de anodização. Os interiores (lado superior direito) dos painéis (a) e (b) mostram também imagens MEV dos arranjos hexagonais com diâmetros médios de 95 e 45 nm, respectivamente, e distância interporo de 110 nm. Nos interiores (lado inferior esquerdo) dos painéis (a) e (b) se mostram os histogramas das distribuições do diâmetro médio dos

nanoporos. As curvas cinéticas da 1ª e 2ª anodização são mostradas em (c) e (d), respectivamente.....	77
Figura 3.1 – Gerador de funções TEKTRONIX (esquerda) e amplificador operacional BIPOLAR (direita).....	89
Figura 3.2 – pH-metro e soluções tampão (pH = 4 e 7).....	90
Figura 3.3 – Tensão e corrente alternadas.....	91
Figura 3.4 – Fluxograma para o processo de fabricação de nanoestruturas hexagonais de AAP por duas etapas de anodização. (a) Eletropolimento, (b) 1ª anodização, (c) remoção do óxido, (d) 2ª anodização e (e) abertura dos nanoporos por dissolução química em 1M H ₃ PO ₄	93
Figura 3.5 – (a) Imagem MEV em vista transversal mostrando a espessura da camada barreira (~ 20 nm) e o material depositado. (b) Diagrama esquemático do equipamento utilizado para o processo de eletrodeposição CA de nanopartículas.....	95
Figura 3.6 – (a) Espectros de reflectância para vários filmes Al@Al ₂ O ₃ preparados às mesmas condições de anodização e pós-anodização. O interior mostra a representação esquemática do filme com os processos de incidência e reflectância normal ao filme. (b) Espectro de reflectância de um filme Al@Al ₂ O ₃ com AuNPs depositadas.....	96
Figura 3.7 – (a) Curvas cinéticas potenciostáticas durante a 1ª e 2ª anodização em 0,5 M H ₂ C ₂ O ₄ a 25 °C e 45 V. (b) Espessura do óxido crescido (altura dos poros) teórico e experimental versus o tempo de anodização. (c) Imagem MEV da nanoestrutura de alumina com poros hexagonais. (d) Diagrama esquemático de um heptâmero hexagonal com parâmetros “d” (diâmetro do poro) e “w” (distância interporo). (e) Vista em corte transversal da nanoestrutura porosa mostrando os canais paralelos dos nanoporos de altura “h”.....	98

Figura 3.8 – (a) Micrografia MEV de vista transversal das nanopartículas de Ag eletrodepositadas. A escala em (a) representa 1 μm com magnificação de 100000x. (b) Densidade de corrente em função do tempo de eletrodeposição para as AgNPs e sua curva de ajuste. (c) DRX para do compósito nanoestruturado $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AgNPs}$ (painel superior) e AgNPs (painel inferior).....100

Figura 3.9 – (a) Imagem MEV de um arranjo ordenado de nanocristais de Au embutidos na matriz de alumina nanoporosa. (b) Densidade de corrente e curva de ajuste para a eletrodeposição de Au (círculos laranja). (c) No painel superior é mostrado o espectro de DRX para o filme $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$, enquanto que na parte inferior desse painel é mostrado o espectro de difração das AuNPs.....102

Figura 3.10 – (a-c) Imagens MEV em corte transversal de três arranjos hexagonais de nanocristais de Au eletrodepositadas em nanoestruturas de AAP com espessura de 1 μm . A duração do tempo de eletrodeposição foi de (a) 60 s, (b) 240 s e (c) 480 s. (d,e) Espectros de reflectância normalizados para os filmes nanoestruturados em ar (d) e água (e), correspondentes aos painéis (a-c).....104

Figura 3.11 – (a-c) Imagens MEV em vista superior para três arranjos de nanocristais de Au eletrodepositados ($t_d = 180$ s) em três diferentes nanoestruturas de AAP com $h \sim 200$ nm. A escala para as imagens MEV é de 500 nm. As diferentes nanoestruturas de AAP foram submetidas a diferentes tempos de ataque químico em 1M H_3PO_4 : (a) 40 min, (b) 43 min e (c) 46 min. (d,e) Espectros de reflectância normalizados para os filmes (a-c) em ar (d) e água (e).....106

Figura 3.12 – (a-c) Imagens MEV em vista superior para três arranjos hexagonais de nanocristais de Au eletrodepositados em nanoestruturas de AAP com $d = 95$ nm, $w = 110$ nm e $h = 200$ nm. As durações do tempo de eletrodeposição foram de (a) 180 s, (b) 240 s e (c) 300 s. (d,e) Espectros de reflectância normalizados correspondentes aos filmes nanoestruturados (a-c) em meios ar (d) e água (e).....108

Figura 3.13 – (a-d) Imagens MEV em corte transversal de quatro arranjos hexagonais de nanocristais de Ag eletrodepositados numa nanoestrutura de AAP com espessura de 1 μm . As durações do tempo de eletrodeposição foram de (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 120 s e (d) 240 s. (e,f) Espectros de reflectância normalizados para os filmes compósitos $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AgNPs}$ em ar (e) e água (f), correspondentes aos tempos de eletrodeposição. Representação esquemática do processo de interferência de modos plasmônicos mostrado entre as Figuras (e) e (f).....109

Figura 4.1 – Diagrama esquemático do processo de nanofabricação e modelagem computacional de uma pinça nano-óptica e um dispositivo enantiosseletivo. (a-d) Processo de anodização eletroquímica para a preparação das mascaras de AAP. (e) AuNPs depositadas nas mascaras de AAP e remoção do Al base. (f) Transmitância experimental e simulada a incidência normal usando luz LP (pinça nano-óptica). (g) Transmitância simulada a incidência normal usando luz CP. (h) Dispositivo hipotético de enantiosseletividade totalmente óptico para biomoléculas quirais individuais.....125

Figura 4.2 – (a) Fotografia de uma amostra com material depositado. (b) Micrografia MEV dos nanoporos hexagonais parcialmente preenchidos com Au. O interior do painel (b) mostra o histograma de distribuição do diâmetro dos nanoporos. A barra de escala amarela é de 500 nm. (c) Densidades de corrente de eletrodeposição para três amostras rotuladas por G1, G2 e G3. (d) Análise EDS do filme $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$. (e) DRX do filme $\text{SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$. A referência padrão ICDD Card. 40784 para Au também é mostrado (linhas verticais vermelhas).....127

Figura 4.3 – Medidas experimentais (a-c) e simuladas (d-f) de transmitância (normalizadas) para três diferentes arranjos hexagonais de AuNPs em ar (linhas pontilhadas) e água (linhas contínuas). Na parte superior esquerda dos painéis (a-c) e (d-f) são mostradas as imagens MEV (vista frontal) e heptâmeros hexagonais (vista superior) das AuNPs,

respectivamente. Na parte inferior direita dos painéis (a-c) é mostrado uma fotografia dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3@AuNPs$ sobre SiO_2 , rotulados por G1, G2 e G3.....129

Figura 4.4 – Modelagem eletromagnética simplificada dos processos de interação plasmônica nas amostras G1, G2 e G3. (a) Monômero, (b) Dímero e (c) Trímero. Nos painéis (a-c) as linhas pontilhadas representam os espectros de transmissão em ar, no entanto que as linhas contínuas representam os espectros de transmissão em água. (d-f) Fatores de intensificação do campo próximo para o monômero (gap infinito), dímero (gap de 30 nm) e trímero (gap de 20 nm).....131

Figura 4.5 – Efeito do diâmetro médio (ou espaçamento de rede, $g=110$ -d) das AuNPs sobre a posição espectral de ressonância (a,b) e sobre o FWHM (c,d) do plasmon para diferentes arranjos hexagonais de AuNPs.....133

Figura 4.6 – (a) Espectros de transmitância experimental (normalizadas) para o espécimen G3 (arranjo hexagonal de AuNPs com $g=20$ nm). (b) Espectro de transmitância ampliada na faixa 500-610 nm mostrando o surgimento de bandas plasmônicas assimétricas (seta vermelha).....134

Figura 4.7 – (a-c) Espectros de transmitância simulados para um heptâmero plasmônico com espaçamento de rede (g) variável entre 5 e 50 nm. As simulações foram realizadas em três meios hospedeiros com índices de refração (a) $n_{ef} = 1$, (b) $n_{ef} = 1,17$ e (c) $n_{ef} = 1,33$. (d) Decomposição do heptâmero plasmônico em um hexâmero (anel circular de AuNPs) e um monômero (simples AuNP). O parâmetro “ g ” representa o espaçamento de rede no heptâmero e a distância entre AuNPs no hexâmero. Adicionalmente, representações esquemáticas dos modos superradiante e subradiante são mostradas.....136

Figura 4.8 – (a) Representação esquemática de um hexâmero plasmônico (anel circular de AuNPs com diâmetro $D = 105$ nm) com distância fixa (5 nm) entre AuNPs e uma AuNP com diâmetro (d) variável entre 0 e 108 nm. O parâmetro “ g ” representa a distância entre a AuNP central e qualquer

AuNP do hexâmero. (b) Espectros de transmitância para um hexâmero (linha preta tracejada) e vários heptâmeros com “ $d \neq 0$ ”137

Figura 4.9 – (a-c) Fatores de intensificação do campo próximo como função do comprimento de onda da luz incidente para um heptâmero plasmônico com $D = 105$ nm e $g = 5$ nm. Os cálculos foram realizados para três meios hospedeiros com índice de refração efetivos (a) $n_{ef} = 1$, (b) $n_{ef} = 1,17$ e (c) $n_{ef} = 1,33$. (d) Distribuições de intensidade do campo elétrico próximo no heptâmero plasmônico (plano $Z=0$) correspondentes os comprimentos de onda de ressonância $\lambda_1=\lambda_{Fano}$, λ_2 e λ_3 . O heptâmero é paralelo ao plano XY ($Z = 0$), a onda incidente está na direção Z e a polarização do campo elétrico está mostrada nos painéis da Figura (d).....139

Figura 4.10 – (a) Potencial óptico transversal no plano $Z = 0$. (b,c) Seções transversais do potencial óptico (U_{xy}) para uma macromolécula de 2 nm com índice de refração (n) de 1,59 colocada em ar ($m = 1$) e água ($m = 1,33$). As seções transversais foram obtidas ao longo de (b) $Y = 0$ e (c) $|X| = 52,5$ nm. O FWHM do potencial ao longo das direções X e Y é 3 e 8 nm, respectivamente.....142

Figura 4.11 – (a,b) Potenciais ópticos enantiosseletivos no plano $Z=0$ para os enantiômeros S e R com LCP. (c,d) Seções transversais do potencial óptico enantiosseletivo (U) para um enantiômero de 2 nm com índice de refração $n = 1,59 \pm 0,001$ colocada em água ($m = 1,33$). As seções transversais foram obtidas ao longo da diagonal (c), e eixo “y” (d) em $|X| = 40$ nm. O FWHM do potencial ao longo da diagonal e o eixo Y é 3,5 nm.....145

LISTA DE SÍMBOLOS

Å:	Angstrom
Au:	Ouro
Ag:	Prata
Al:	Alumínio
AgNO ₃ :	Nitrato de Prata
BaSO ₄ :	Sulfato de bário
b:	Espessura da camada barreira
c:	Constante
(C ₂ O ₄) ²⁻ :	Oxalatos (espécies iônicas)
C ₂ HCl ₃ :	Tricloroetileno
C ₃ H ₆ O:	Acetona
C ₃ H ₈ O:	Isopropanol
CrO ₃ :	Ácido crômico anidro
°C:	Graus célsius
ΔC:	Diferença de temperatura
d:	Diâmetro do poro,
D:	Coeficiente de difusão
E:	Campo elétrico
E ² :	Distribuição de intensidade do campo elétrico próximo
ε ₀ :	Constante de permissividade do vácuo
f:	Frequência (Hz)

f_H :	Fator de intensificação de campo elétrico próximo
f_E :	Fator de intensificação de campo magnético próximo
g :	Parâmetro ou espaçamento de rede
H :	Campo magnético
H_2SO_4 :	Ácido Sulfúrico
$H_2C_2O_4$:	Ácido Oxálico
H_3PO_4 :	Ácido Fosfórico
$HAuCl_4$:	Cloreto de Ouro
H_3BO_3 :	Ácido Bórico
H_2O :	Água Milli-Q®.
h :	Altura do poro
I :	Corrente
J :	Densidade de corrente
J_0 :	Densidade de corrente inicial
J_{max} :	Densidade de corrente máxima
J_{Ag} :	Densidade de corrente de eletrodeposição para Ag
J_{Au} :	Densidade de corrente de eletrodeposição para Au
J_s :	Densidade de corrente em estado estacionário
k :	Parâmetro de quiralidade
L :	Comprimento
L :	Lado de um quadrado
M :	Molar
m :	Índice de refração do meio ambiente

$n^{S,R}$:	Índice de refração do enantiômero S(R)
N_2 :	Nitrogênio
n_{ef} :	Índice de refração efetivo
n :	Índice de refração
$\theta_{iE,H}$	Ângulo entre os vetores iE, H
P:	Porosidade
R:	Enantiômero R
S:	Sensibilidade
S:	Enantiômero S
T:	Temperatura
t :	tempo
t_0 :	Tempo inicial
t_a :	Tempo de anodização
U:	Potencial óptico de interação
U_{min} :	Potencial óptico de interação mínimo
U_{xy} :	Potencial de aprisionamento transversal
$U^{S,R}$:	Potencial óptico de interação enantiosseletivo S(R)
V:	Tensão
V:	Volume
ΔV :	Diferença de tensão
V1:	Tensão inicial
V2:	Tensão final
V_{ef} :	Tensão eficaz

w :	Distância interporo
X :	Eixo X
Y :	Eixo Y
Z :	Eixo Z
α :	Parte real da polarizabilidade elétrica
α	Contraste entre índices de refração para o ar e Al_2O_3
β	Constantes
β :	Parte real da polarizabilidade magnética
λ :	Comprimento de onda da onda incidente
λ_{res} :	Comprimento de onda de ressonância
ω :	Frequência angular
δ :	Fase
Δ_a :	Deslocamento para o azul
ρ :	Densidade porosa
γ :	Parte imaginária da polarizabilidade quiral

LISTA DE ABREVIATURAS

A:	Área
Al:	Alumínio
AAP:	Alumina anódica porosa
AD:	Água deionizada
Al@300:	Alumínio metálico com espessura nominal de 0,3 mm
Al@35:	Alumínio metálico com espessura nominal de $0,035 \pm 0,007$ mm
AuNPs:	Nanopartículas de Au
AgNPs:	Nanopartículas de Ag
Al ₂ O ₃ @AuNPs:	Filme nanoestruturado com AuNPs
Al ₂ O ₃ @AgNPs:	Filme nanoestruturado com AgNPs
Al@Al ₂ O ₃ :	AAP sobre Al
Al@Al ₂ O ₃ @AuNPs:	Al ₂ O ₃ @AuNPs sobre Al
Al@Al ₂ O ₃ @AgNPs:	Al ₂ O ₃ @AgNPs sobre Al
CA:	Corrente alternada
CE:	Célula eletroquímica
CC:	Corrente contínua
DNA:	Ácido desoxirribonucleico
DRX:	Difração de Raios-X
EDS:	Espectroscopia por energia Dispersiva em Raios-X
ETD:	Detector de elétrons secundários
ET:	Eletrodo de trabalho

FDTD:	Diferenças finitas no domínio do tempo
FCC:	Cúbica de face centrada
FWHM:	Largura à meia altura
ICDD:	Centro Internacional de Dados de Difração
LCP:	Circularmente polarizado para esquerda
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPs:	Nanopartículas
NAOs	Nanoantenas Ópticas
Pa:	Pascal
pH:	Potencial hidrogeniônico
Pt:	Platina
PNOs:	Pinças Nano-Ópticas
PSLs:	Plasmons de Superfície Localizados
PSCs:	Plasmons de Superfície Coletivos
RPM:	Revoluções por minuto
RCP:	Circularmente polarizado para direita
SiO ₂ :	Quartzo
SiO ₂ @Al ₂ O ₃ @AuNPs:	Al ₂ O ₃ @AuNPs sobre SiO ₂
SiO ₂ @Al ₂ O ₃ @AgNPs:	Al ₂ O ₃ @AgNPs sobre SiO ₂
UV-vis:	Ultravioleta visível
2D:	Bidimensional

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1	26
1. Introdução	26
1.1 Nanoestruturas auto-organizadas de alumina anódica porosa.....	26
1.2 Nanopartículas, oligômeros e metasuperfícies plasmônicas.....	27
1.3 Pinças nano-ópticas e enantiosseletivas.....	29
1.4 Objetivos.....	31
1.5 Organização.....	32
1.6 Referências.....	32
CAPÍTULO 2	42
2. Fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP usando parâmetros de anodização críticos	42
2.1 Introdução.....	42
2.2 Materiais e métodos.....	46
2.3 Procedimento experimental.....	54
2.3.1 Limpeza e recozimento térmico das lâminas Al@300.....	54
2.3.2 Eletropolimento das lâminas Al@300.....	54
2.3.3 Primeira anodização das lâminas Al@300 e remoção do óxido.....	56
2.3.4 Segunda anodização das lâminas Al@300 e dissolução química.....	57
2.4 Resultados e discussão.....	58
2.4.1 Nanoestruturas de AAP fabricadas por uma etapa de anodização em condições eletroquímicas convencionais: 0,5 M H ₂ C ₂ O ₄ , 15-30 °C, 45 V.....	58
2.4.2 Nanoestruturas de AAP fabricadas por uma etapa de anodização em condições eletroquímicas críticas: 0,5-2,0 M H ₂ C ₂ O ₄ ; 30-50 °C, 48-65 V.....	62

2.4.3 Nanoestruturas hexagonais de AAP fabricadas por duas etapas de anodização em condições eletroquímicas convencionais: 0,5 M H ₂ C ₂ O ₄ ; 25 °C, 45 V.....	76
2.5 Conclusão.....	78
2.6 Referências.....	78
CAPÍTULO 3.....	86
3. Ressonâncias plasmônicas coletivas por acoplamento de campo próximo em arranjos hexagonais 2D de nanopartículas de Ag e Au.....	86
3.1 Introdução.....	87
3.2 Materiais e métodos.....	89
3.3 Procedimento experimental.....	92
3.3.1 Fabricação e caracterização de nanoestruturas hexagonais de AAP com espessuras menores que 1 µm.....	92
3.3.2 Eletrodeposição CA de nanopartículas de Au e Ag em nanoestruturas hexagonais de AAP.....	94
3.3.3 Caracterização espectroscópica UV-vis dos arranjos hexagonais de AuNPs e AgNPs.....	95
3.4 Resultados e discussão.....	97
3.4.1 Nanoestruturas hexagonais de AAP com espessuras menores que 1 µm.....	97
3.4.2 Caracterização morfológica e estrutural de arranjos hexagonais 2D de nanopartículas de Ag e Au	99
3.4.3 Caracterização óptica de arranjos hexagonais 2D de AuNPs.....	103
3.4.4 Caracterização óptica de arranjos hexagonais 2D de AgNPs.....	108
3.5 Conclusão.....	111
3.6 Referências.....	111
CAPÍTULO 4.....	120
4. Rumo ao aprisionamento e enantiosseletividade óptica de biomoléculas individuais por interferência de plasmons coletivos.....	120
4.1 Introdução.....	121
4.2 Materiais e métodos.....	122

4.3 Resultados e discussão.....	126
4.3.1 Filmes nanoestruturados Al_2O_3 @AuNPs sobre substratos de SiO_2 ...	126
4.3.2 Espectros de transmitância experimental e simulados para filmes SiO_2 @ Al_2O_3 @AuNPs com diferentes espaçamentos de rede.....	128
4.3.3 Simulação dos espectros de transmitância para oligômeros hexagonais de AuNPs densos.....	135
4.3.4 Aprisionamento e enantiosseletividade óptica de biomoléculas individuais usando interferência de plasmons coletivos.....	141
4.4 Conclusão.....	146
4.5 Referências.....	147
5. Conclusões e perspectivas futuras.....	154
5.1 Conclusões.....	154
5.2 Perspectivas futuras.....	155
Trabalhos e artigos publicados.....	156
Apêndice A: Figuras suplementares ao capítulo 2.....	161
Apêndice B: Figuras suplementares ao capítulo 3.....	163
Apêndice C: Figuras suplementares ao capítulo 4.....	169

Capítulo 1

1. Introdução

Do ponto de vista da eletrodinâmica clássica, as pinças nano-ópticas e enantiosseletivas permitem aprisionar e distinguir nano-objetos quirais. Tais nanodispositivos são projetados usualmente com nanoestruturas simétricas, assimétricas e quirais. Quase sempre, essas nanoestruturas suportam plasmons elétricos localizados no sentido convencional. Porém, quando várias nanoestruturas são organizadas em uma configuração periódica (oligômeros ou “cluster” de nanopartículas), caracterizada pelo parâmetro de rede, essa metaestrutura apresenta uma forte resposta coletiva devido ao forte acoplamento de suas unidades estruturais. A configuração e a intensidade desse acoplamento, originado de uma interferência de campos eletromagnéticos próximos, dita a eficiência e o desempenho dos nanodispositivos baseados nesta metodologia. Acreditamos que a fabricação, caracterização e a modelagem eletromagnética destes tipos de “clusters” plasmônicos terá impacto na comunidade científica. A exploração destas novas metaestruturas com propriedades ópticas excepcionais irá desenvolver novas estratégias para melhorar a eficiência de dispositivos de biodetecção e manipulação óptica de moléculas. Neste sentido, a relevância desta tese de doutorado está inserida no âmbito das novas tecnologias nanoplasmônicas - com substratos dielétricos nanoestruturados - justificada pelos trabalhos recentes [1-9] e conferências internacionais que tratam do assunto [10-12].

1.1 Nanoestruturas auto-organizadas de alumina anódica porosa

As nanoestruturas auto-organizadas de alumina anódica porosa (AAP) foram introduzidas no âmbito da nanotecnologia por H. Masuda e K. Fukuda a partir de 1995 [13]. A sua peculiaridade, arranjo de nanoporos tipo hexagonal, permitiu usá-los como cristais fotônicos [14,15], metamateriais dielétricos [16] e plataformas para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos multifuncionais [17-21].

Os métodos convencionais de preparação de nanoestruturas de AAP (tipo hexagonal), baseados nos trabalhos de Masuda e Fukuda (anodização suave, do inglês, “mild anodization”), foram amplamente estudados e aprimorados por diferentes grupos de pesquisa [22-25]. Pesquisas recentes da última década mostraram avanços significativos para obter outros regimes de auto-organização em condições eletroquímicas não convencionais, isto é, além da anodização suave. Por exemplo, em 2006, W. Lee, R. Ji, U. Gosele e K. Nielsch [26] reportaram um processo melhorado de anodização conhecido como anodização dura (do inglês, “hard anodization”) em referência à utilização de altos potenciais (> 100 V). A técnica reportada permite preparar nanoestruturas auto-organizadas de AAP em um novo regime de auto-organização não alcançada pela anodização suave. A principal vantagem da anodização dura está no aprimoramento da velocidade de processamento, isto é, um aumento na taxa de crescimento do óxido de $2 \mu\text{m/h}$ para $80 \mu\text{m/h}$. Por outro lado, em 2020, M. Noormohammadi e colaboradores [27], no intento de melhorar ainda mais a anodização dura, propuseram o método de anodização ultra-dura com velocidade de processamento 6,5 vezes maior ($520 \mu\text{m/h}$) que a anodização dura. Assim, no melhor de nosso conhecimento, a anodização ultra-dura é a técnica de fabricação mais rápida que existe (até hoje) para preparar nanoestruturas auto-ordenadas de AAP. Neste contexto, no capítulo 2 desta tese de doutorado será reportado um método alternativo aos métodos de “anodização dura” e “ultra-dura” para a fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP. O método está baseado estritamente na utilização e reutilização de uma solução eletrolítica saturada ($1,5$ M) de ácido oxálico a temperaturas relativamente altas (30 °C) e aplicando um potencial moderado (60 V). O método permite, em uma só etapa, preparar nanoestruturas porosas auto-ordenadas com diâmetro médio de até 90 nm, distância interporo de 110 nm e espessura de óxido de $145 \mu\text{m}$ (razão de aspecto de 2230) em 1 hora de anodização.

1.2 Nanopartículas, oligômeros e metasuperfícies plasmônicas

Desde que Heinrich Rudolf Hertz descreveu em 1887 a emissão de radiação eletromagnética das antenas tipo dipolo, um assunto pertinente tem sido fabricá-las de tal maneira que elas possam interagir com a luz em frequências ópticas.

Nanoantenas ópticas (NAOs) baseadas em nanopartículas (NPs) são um novo conceito em óptica física por representarem uma tecnologia capaz de manipular e controlar a radiação eletromagnética numa escala menor do que o comprimento da onda incidente [28-30]. De um modo geral, as NAOs (entendidas como NPs ou sistema de NPs em interação com luz) são elementos ópticos que permitem redirecionar a propagação das ondas eletromagnéticas e confinar a energia em regiões nanométricas (pontos quentes, do inglês “hot spots”) devido excepcionalmente às suas propriedades plasmônicas - excitações que consistem em oscilações de densidade de carga fortemente acoplada à luz incidente. Essas propriedades são muito úteis em, por exemplo, aprimoramento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos [31], geração de campos plasmônicos coerentes [32], aumento da sensibilidade de biosensores [33] e até na intensificação de quiralidade em biomoléculas [34]. Para tal fim, diversos arranjos e geometrias de NAOs foram utilizados [35-39], mostrando que NPs plasmônicas individuais suportam convencionalmente plasmons de superfície localizados (PSLs) no espectro visível e no infravermelho próximo. Por outro lado, e mais recentemente, plasmons de superfície coletivos (PSCs – interferência de PSLs), em oligômeros plasmônicos [40-46] e metasuperfícies ópticas (arranjos periódicos 2D de NPs plasmônicas) [47-54], foram introduzidos para superar limitações intrínsecas [55] e suportar perfis plasmônicos mais estreitos [47]. Assim, um dos assuntos mais debatidos em relação a esses sistemas plasmônicos acoplados é compreender os mecanismos de transição de um plasmon isolado para um plasmon coletivo [56,57]; além de como esses plasmons se acoplam para induzir ressonâncias plasmônicas mais complexas [9,58]. Porém, do ponto de vista das aplicações, o progresso tecnológico real está na exploração desses PSCs no desempenho e na eficiência dos dispositivos nanoplasmonicos atuais, assim como a criação de novas áreas de pesquisa que estão na vanguarda de novas tecnologias [9,59-63]. É nesse sentido que parte do estudo nesta tese de doutorado se concentra em estudar um tipo particular de plasmon coletivo chamado de plasmon tipo Fano [42,43] induzido por oligômeros plasmônicos densamente hexagonais [9,10]. Por outra parte, do ponto de vista experimental, a fabricação de NPs (e/ou nanoestruturas) individuais, oligômeros e arranjos periódicos 2D de NPs requerem técnicas litográficas não-ópticas, tais como litografia por feixe de elétrons [29,34], litografia por íons

focalizados [28], litografia coloidal [64] e escrita direta a laser [65]. Com o auxílio destas técnicas “top-down” podem ser fabricados objetos quirais e aquirais com resolução de poucos nanômetros. Em contrapartida, processos de fabricação “bottom-up” são técnicas de fabricação em massa e apresenta-se como uma alternativa viável (no sentido moderno) para a fabricação de uma ampla variedade de NPs e nanoestruturas [9,14,17,22-25]. Em particular, a técnica de eletrodeposição de metais em máscaras hexagonais de AAP está entre os métodos de fabricação mais versátil e econômica, podendo-se fabricar arranjos ordenados de NPs sobre substratos de Al e SiO₂ [9,10,66].

Neste sentido, no capítulo 3 desta tese serão fabricados e caracterizados arranjos hexagonais bidimensionais (2D) de NPs de Au (AuNPs) e Ag (AgNPs) que suportam ressonâncias plasmônicas coletivas (ou ressonâncias de rede) por acoplamento de campo próximo. Tais arranjos de NPs serão fabricados por eletrodeposição em corrente alternada (CA) - usando nanoestruturas hexagonais de AAP como molde - e cuja caracterização espectroscópica, revelada em mudanças espectrais (deslocamento para o vermelho e aumento na largura de banda plasmônica), foi atribuída à existência de plasmons coletivos.

1.3 Pinças nano-ópticas e enantiosseletivas

Num sentido moderno, a primeira pinça nano-óptica (PNO) usando PSLs foi reportado independentemente por L. Novotny [67] e G. Martin [68] em 1997. Embora a proposta desses pesquisadores fosse teórica, esse dispositivo de manipulação óptica marcou o começo de uma nova era nanotecnológica para o aprisionamento de pequenas partículas nanométricas [69]. Após a publicação desses artigos seminais, outras pesquisas teóricas e experimentais foram desenvolvidas usando nanomateriais e nanoestruturas com formatos ainda mais complexos [70-73]. De modo geral, a eficiência de uma pinça nanoplasmônica é caracterizada pelo tamanho da partícula capturada. Neste sentido, as PNOs que podem capturar nano-objetos de até 10 nm de diâmetro podem (tecnicamente) ser consideradas de muito eficientes [74-77]. Contudo, o aprisionamento estável e localizado de partículas individuais com diâmetros menores que 10 nm ainda apresentam muitos desafios de nanofabricação [78]. Com o advento de novos

materiais e, por conseguinte, novas tecnologias de PNOs foi possível reduzir o tamanho dos espécimes capturados até 1 nm. Por exemplo, em 2011, X. Yang e colaboradores [79] propuseram usar guias de onda híbridos para aprisionar partículas dielétrica de até 5 nm de raio. Em 2012, Y. Pang e R. Gordon [80] conseguiram capturar uma única proteína (Albumina Sérica Bovina, BSA, raio de 3,4 nm) usando um sistema plasmônico de nanoburacos. Nesse mesmo ano, Amr A. E. Saleh, e J. A. Dionne [78] propuseram o uso de aberturas plasmônicas coaxiais (com formato de um tronco de cone) para aprisionar nanopartículas de até 2 nm de raio. Em 2016, S. Zhang e colaboradores [81], usando cavidades nanofotônicas de Si, conseguiram capturar uma única partícula de poliestireno de 2 nm de raio. Em 2020, novas configurações de pinças nanoplasmonicas “nanogap” [82], opto-termo-eletrohidrodinâmicas [83], cavidades plasmônicas [84] e fitas de grafeno [85] foram propostas para aprisionar e manipular biomoléculas individuais de até 1 nm de raio. Contudo, deve-se mencionar que a complexidade e a adição de fontes externas (como tensões e campos elétricos) são necessárias para o bom funcionamento dessas últimas PNOs. No capítulo 4 desta tese de doutorado foi proposta uma abordagem diferente: o uso de oligômeros plasmônicos densamente hexagonais que suportam plasmons tipo Fano para alcançar a tal eficiência desejada e aprisionar estavelmente biomoléculas de até 2 nm de raio sem o uso de fontes externas.

Por outro lado, em química, mais especificamente na estereoquímica, uma molécula é chamada de quiral quando a molécula não é sobreponível com sua imagem especular, sendo ambas chamadas de enantiômeros. Portanto, a quiralidade é uma propriedade geométrica que permite distinguir uma molécula de sua imagem especular. Num meio aquiral, os enantiômeros de um composto quiral exibem propriedades físicas e químicas similares, mas estes rotam o plano de luz polarizada em sentidos opostos e reagem a velocidades diferentes com um composto quiral seletor [86]. Muitas moléculas, tais como aminoácidos, açúcares e nucleotídeos são inerentemente moléculas quirais e a sua separação e quantificação absoluta ainda é complicada [87,88]. Desde 1960, com o problema da talidomida S, sabe-se que a quiralidade está fortemente relacionada com seus efeitos farmacológicos, especialmente com sua forte toxicidade [89]: fármacos enantiomericamente puros são frequentemente mais eficientes do que suas

misturas racêmicas, enquanto um dos enantiômeros forma um medicamento eficaz, o outro pode causar efeitos colaterais graves [90]. Na atualidade, estudos farmacológicos reportaram que 90% dos fármacos prescritos em todo o mundo são quirais e, portanto, descobrir sistemas ópticos eficientes (contrários aos sistemas químicos) para separar e identificar compostos quirais seria essencial para o desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos, agroquímicos e aditivos alimentares. Neste contexto, a síntese de compostos quirais, enantiosseletividade e detecção da quiralidade molecular estão entre os maiores desafios no processamento químico moderno e desempenham papéis chave na indústria farmacêutica [91-93]. Até hoje, a síntese enantiosseletiva faz o uso de catalisadores quirais e fases estacionárias quirais para separações cromatográficas [94]. No entanto, a enantiosseletividade por métodos ópticos ainda está em fase de estudo [1-12]. Neste sentido, a metodologia das pinças nanoplasmonicas, baseadas em oligômeros, podem ser estendidas ao projeto de um dispositivo de enantiosseletividade óptica para biomoléculas individuais quirais com a hipótese da existência de uma forte intensificação de campo magnético.

1.4 Objetivos

Seguindo a ordem dos capítulos apresentados nesta tese, o presente trabalho de doutorado tem por objetivos:

- Reportar um método para a fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP usando anodização crítica.
- Fabricar, caracterizar e simular arranjos hexagonais bidimensionais de NPs plasmônicas com espaçamento de rede menor que $\lambda_{res}/10$, os quais suportam ressonâncias plasmônicas coletivas.
- Simular computacionalmente oligômeros plasmônicos hexagonais com espaçamento de rede menor que $\lambda_{res}/80$ com o intuito de estudar as ressonâncias plasmônica tipo Fano.
- Finalmente, simulamos uma pinça nanoplasmonica (baseada em oligômeros plasmônicos densos) de alta eficiência para biomolécula de 2 nm de raio, e estendemos a metodologia a um processo de enantiosseletividade óptica para biomoléculas quirais.

1.5 Organização

A organização da tese de doutorado está dada da seguinte forma. No capítulo 1 é apresentada uma visão geral dos principais tópicos tratados na tese de doutorado. Apontamos objetivamente (e resumidamente), já de início, o problema em aberto em cada tópico. O capítulo 2 começa o estudo sobre a fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP usando o método de anodização crítica. No capítulo 3, usando essas nanoestruturas hexagonais (com espessuras $< 1 \mu\text{m}$) como máscaras, são fabricados arranjos hexagonais 2D de AuNPs e AgNPs com espaçamentos de rede menor que um fração do comprimento de onda da luz incidente. Tais arranjos suportam ressonâncias plasmônicas coletivas por acoplamento de campo próximo. O capítulo 4 aborda o problema do aprisionamento de enantioseletividade óptica de pequenas biomoléculas individuais usando o conceito de interferência de plasmons coletivos (ou plasmon tipo Fano). Essa nova e inédita abordagem permitiu projetar uma pinça nanoplasmônica (baseada num heptâmero hexagonal plasmônico) para biomoléculas com tamanho de 2 nm. A metodologia também foi estendida ao projeto de um nanodispositivo de enantioseletividade para moléculas quirais com a hipótese da coexistência de plasmons elétricos e magnéticos tipo Fano.

1.6 Referências

- [1] ZHAO, Yang; SALEH, Amr AE; DIONNE, Jennifer A. Enantioselective optical trapping of chiral nanoparticles with plasmonic tweezers. **ACS Photonics** 3, 3, 304-309, 2016.
- [2] CHAMPI, Hipólito A. Arredondo; BUSTAMANTE, Rina H.; SALCEDO, Walter J. Optical enantioseparation of chiral molecules using asymmetric plasmonic nanoapertures. **Optical Materials Express** 9, 4, 1763-1775, 2019.
- [3] LI, Ying et al. Enantioselective optical trapping of chiral nanoparticles using a transverse optical needle field with a transverse spin. **Optics Express** 28, 19, 27808-27822, 2020.

- [4] RUI, Guanghao et al. Nanoscale chiral imaging under complex optical field excitation with controllable oriented chiral dipole moment. **Optics Express** 30, 23, 42696-42711, 2022.
- [5] GENET, Cyriaque. Chiral light–chiral matter interactions: An optical force perspective. **ACS Photonics** 9, 2, 319-332, 2022.
- [6] MAO, Libang et al. Bound States in the Continuum in All-Dielectric Metasurface: Separation of Sub-10 nm Enantiomers. **Advanced Photonics Research** 3, 3, 2100280, 2022.
- [7] MAO, Libang et al. Sieving nanometer enantiomers using bound states in the continuum from the metasurface. **Nanoscale Advances** 4, 6, 1617-1625, 2022.
- [8] YAMANE, Hidemasa et al. Enantioselective optical trapping of single chiral molecules in the superchiral field vicinity of metal nanostructures. **Optics Express** 31, 9, 13708-13723, 2023.
- [9] BUSTAMANTE, Rina H. et al. Towards optical trapping and enantioselectivity of single biomolecules by interference of collective plasmons. **Optics Express** 31, 25, 41259-41275, 2023.
- [10] BUSTAMANTE, Rina H.; CHAMPI, Hipólito A. Arredondo; CORNEJO, Daniel R.; SALCEDO, Walter J., Plasmonic surface lattice resonances in 2D hexagonal arrays of Au nanoparticles, **13th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics**, META 2023, Paris - France, July 18–21, 2023.
- [11] CHAMPI, Hipólito A. Arredondo; BUSTAMANTE, Rina H.; CORNEJO, Daniel R.; SALCEDO, Walter J.; PIQUEIRA, JOSÉ R. CASTILHO, Multiresonant nano-optical trap of Rayleigh particles with coaxial plasmonic apertures, **13th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics**, META 2023, Paris - France, July 18–21, 2023.

- [12] WEISS T., Nanophotonic chiral sensing: How does it actually work?, **13th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics**, META 2023, Paris - France, July 18–21, 2023.
- [13] MASUDA, Hideki; FUKUDA, Kenji. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. **Science** 268, 5216, 1466-1468, 1995.
- [14] LIM, Siew Yee et al. Enhancing forbidden light propagation in nanoporous anodic alumina gradient-index filters by alcohol additives. **ACS Applied Nano Materials** 3, 12, 12115-12129, 2020.
- [15] TRAN, Huong Nguyen Que et al. Spectral engineering of Tamm plasmon resonances in dielectric nanoporous photonic crystal sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces** 14, 20, 22747-22761, 2021.
- [16] RUIZ-CLAVIJO, Alejandra et al. Engineering a full gamut of structural colors in all-dielectric mesoporous network metamaterials. **ACS Photonics** 5, 6, 2120-2128, 2018.
- [17] LEE, Woo et al. Individually addressable epitaxial ferroelectric nanocapacitor arrays with near Tb inch⁻² density. **Nature Nanotechnology** 3, 7, 402-407, 2008.
- [18] CHERNOVA, Ekaterina et al. Enhanced gas separation factors of microporous polymer constrained in the channels of anodic alumina membranes. **Scientific Reports** 6, 1, 31183, 2016.
- [19] RIBES, Àngela et al. Molecular gated nanoporous anodic alumina for the detection of cocaine. **Scientific Reports** 6, 1, 38649, 2016.
- [20] ABAD, Begoña et al. Tailoring thermal conductivity via three-dimensional porous alumina. **Scientific Reports** 6, 1, p. 38595, 2016.

- [21] POL, Laura et al. Real-time monitoring of biotinylated molecules detection dynamics in nanoporous anodic alumina for bio-sensing. **Nanomaterials** 9, 3, 478, 2019.
- [22] LEE, Woo; PARK, Sang-Joon. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. **Chemical reviews** 114, 15, 7487-7556, 2014.
- [23] LOSIC, Dusan; SANTOS, Abel. **Nanoporous Alumina**. Fabr., Str., Prop. and App. NY: Springer, 2015.
- [24] SANTOS, Abel. Electrochemical engineering of nanoporous materials. **Nanomaterials** 8, 9, 691, 2018.
- [25] SULKA, Grzegorz D. (Ed.). **Nanostructured Anodic Metal Oxides: Synthesis and Applications**. Elsevier, 2020.
- [26] LEE, Woo et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. **Nature Materials** 5, 9, 741-747, 2006.
- [27] NOORMOHAMMADI, Mohammad et al. Super-fast fabrication of self-ordered nanoporous anodic alumina membranes by ultra-hard anodization. **Electrochimica Acta** 354, 136766, 2020.
- [28] NOVOTNY L; VAN HULST N. Antennas for light, **Nature Photonics** 5, 83, 2011.
- [29] NI X. et al. Broadband Light Bending with Plasmonic Nanoantennas, **Science** 335, 427, 2012.
- [30] ENGHETA N. Antenna-Guided Light, **Science** 334, 317, 2011.
- [31] ATWATER H. A.; POLMAN A. Plasmonics for improved photovoltaic devices, **Nature Materials** 9, 205, 2010.
- [32] NOGINOV M. A. Demonstration of a spaser-based nanolaser, **Nature Letter** 460, 1110, 2009.

- [33] ANKER J. N. Biosensing with plasmonic nanosensors, **Nature Materials** 7, 442, 2008.
- [34] ZHAO Y. et al., Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials, **Nature Communications** 8, 14180, 2017.
- [35] DREGELY D. et al., 3D optical Yagi–Uda nanoantenna array, **Nature Communication** 2, 1, 2011.
- [36] HANKE T. Tailoring Spatiotemporal Light Confinement in Single Plasmonic Nanoantennas, **Nano Letters** 12, 992, 2012.
- [37] HOPPENER C. Self-Similar Gold-Nanoparticle Antennas for a Cascaded Enhancement of the Optical Field, **Phys. Rev. Lett.** 109, 017402, 2012.
- [38] GRAMOTNEV D. K. Gap-plasmon nanoantennas and bowtie resonators, **Phys. Rev. B** 85, 045434, 2012.
- [39] FAN Z.; GOVOROV A. O. Chiral Nanocrystals: Plasmonic Spectra and Circular Dichroism, **Nano Lett.**, 12, 3283, 2012.
- [40] LASSITER, J. Britt et al. Fano resonances in plasmonic nanoclusters: geometrical and chemical tunability. **Nano Letters** 10, 8, 3184-3189, 2010.
- [41] MIROSHNICHENKO, Andrey E.; KIVSHAR, Yuri S. Fano resonances in all-dielectric oligomers. **Nano Letters** 12, 12, 6459-6463, 2012.
- [42] THYAGARAJAN, Krishnan; BUTET, Jérémy; MARTIN, Olivier JF. Augmenting second harmonic generation using Fano resonances in plasmonic systems. **Nano Letters** 13, 4, 1847-1851, 2013.
- [43] HOPKINS, Ben et al. Revisiting the physics of Fano resonances for nanoparticle oligomers. **Physical Review A** 88, 5, 053819, 2013.
- [44] CAMPIONE, Salvatore et al. Enhanced magnetic and electric fields via Fano resonances in metasurfaces of circular clusters of plasmonic nanoparticles. **ACS Photonics** 1, 3, 254-260, 2014.

- [45] BAKHTI, Saïd et al. Fano-like resonance emerging from magnetic and electric plasmon mode coupling in small arrays of gold particles. **Scientific Reports** 6, 1, 32061, 2016.
- [46] HWANG, Yongsop et al. Effects of Fano resonance on optical chirality of planar plasmonic nanodevices. **ACS Photonics** 5, 11, 4538-4544, 2018.
- [47] KRAVETS, Vasyl G. et al. Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications. **Chemical Reviews** 118, 12, 5912-5951, 2018.
- [48] VINNACOMBE-WILLSON, Gail A. et al. Surface lattice plasmon resonances by direct in situ substrate growth of gold nanoparticles in ordered arrays. **Advanced Materials** 34, 37, 2205330, 2022.
- [49] ULLAH, Naqeeb; ZHAO, Ruizhe; HUANG, Lingling. Recent advancement in optical metasurface: fundament to application. **Micromachines** 13, 7, 1025, 2022.
- [50] KARIMI, Vahid; BABICHEVA, Viktoriia E. Dipole-lattice nanoparticle resonances in finite arrays. **Optics Express** 31, 10, 16857-16871, 2023.
- [51] VALENTI, Marco et al. Optical Characterization of Plasmonic Indium Lattices Fabricated via Electrochemical Deposition. **ACS Applied Optical Materials** 1, 3, 753-758, 2023.
- [52] HASEGAWA, Masashi et al. Surface lattice resonance in three-dimensional plasmonic arrays fabricated via self-assembly of silica-coated gold nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science** 633, 226-232, 2023.
- [53] ZHANG, Shifei et al. Recent Advances and Prospects of Optical Metasurfaces. **ACS Photonics**, 10, 7, 2045–2063, 2023.
- [54] LAFITTE, Maeva et al. Colloidal Self-Assembly of Silver Nanoparticle Clusters for Optical Metasurfaces. **Langmuir** 40, 5, 2601–2615, 2024.
- [55] KOLKOWSKI, Radoslaw; SHEVCHENKO, Andriy. Enabling infinite Q factors in absorbing optical systems. **Nonlinear Optics** 27, 30, 2023.

- [56] HENTSCHEL, Mario et al. Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers. **Nano Letters** 10, 7, 2721-2726, 2010.
- [57] LIU, Dong; XUE, Can. Plasmonic coupling architectures for enhanced photocatalysis. **Advanced Materials** 33, 46, 2005738, 2021.
- [58] BRAÏK, Macilia et al. Hybridization of surface lattice modes: towards plasmonic metasurfaces with high flexible tunability. **Nanophotonics** 12(12), 2179–2188, 2023.
- [59] KELAVUORI, Jussi et al. Thermal control of plasmonic surface lattice resonances. **Nano Letters** 22, 10, 3879-3883, 2022.
- [60] CHEN, Jinxing et al. Collective plasmon coupling in gold nanoparticle clusters for highly efficient photothermal therapy. **ACS Nano** 16, 1, 910-920, 2022.
- [61] ZUNDEL, Lauren et al. Lattice resonances for thermoplasmonics. **ACS Photonics** 10, 1, 274-282, 2022.
- [62] GOERLITZER, Eric Sidney Aaron et al. Molecular-induced chirality transfer to plasmonic lattice modes. **ACS Photonics** 10, 6, 1821–1831, 2023.
- [63] CERDÁN, Luis; ZUNDEL, Lauren; MANJAVACAS, Alejandro. Chiral Lattice Resonances in 2.5-Dimensional Periodic Arrays with Achiral Unit Cells. **ACS photonics** 10, 6, 1925–1935, 2023.
- [64] SHEGAI T. et al., A bimetallic nanoantenna for directional colour routing, **Nature Communication** 2, 481, 2011.
- [65] GANSEL, Justyna K. et al. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer. **Science** 325, 5947, 1513-1515, 2009.
- [66] BUSTAMANTE R. H., Fabricação de nanoestruturas de alumina anódica porosa e suas aplicações na síntese de nanomateriais, **Dissertação de Mestrado** 2012.

- [67] NOVOTNY, Lukas; BIAN, Randy X.; XIE, X. Sunney. Theory of nanometric optical tweezers. **Physical Review Letters** 79, 4, 645, 1997.
- [68] MARTIN, Olivier JF; GIRARD, Christian. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. **Applied physics letters** 70, 6, 705-707, 1997.
- [69] JUAN, Mathieu L.; RIGHINI, Maurizio; QUIDANT, Romain. Plasmon nano-optical tweezers. **Nature Photonics** 5, 6, 349-356, 2011.
- [70] JUAN, Mathieu L. et al. Self-induced back-action optical trapping of dielectric nanoparticles. **Nature Physics** 5, 12, 915-919, 2009.
- [71] KANG, Zhiwen et al. Plasmonic optical trap having very large active volume realized with nano-ring structure. **Optics Letters** 37, 10, 1748-1750, 2012.
- [72] KOTB, Rehab et al. Optical trapping and manipulation of nanoparticles using a metal plasmonic structure. **Journal of Optics** 18, 1, 015002, 2015.
- [73] KHORAMI, Ali Asghar; FARSHI, Mohammad Kazem Moravvej; DARBARI, Sara. Ultralow-power electrically activated lab-on-a-chip plasmonic tweezers. **Physical Review Applied** 13, 2, 024072, 2020.
- [74] ZHANG, Weihua et al. Trapping and sensing 10 nm metal nanoparticles using plasmonic dipole antennas. **Nano Letters** 10, 3, 1006-1011, 2010.
- [75] CHAMPI, Hipólito A. Arredondo et al. Improvement of trapping efficiency of Rayleigh particles using elliptical coaxial apertures. In: 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (**SBMicro**). IEEE, 2017. p. 1-4.
- [76] KWAK, Eun-Soo et al. Optical trapping with integrated near-field apertures. **The Journal of Physical Chemistry B** 108, 36, 13607-13612, 2004.
- [77] SHEN, Zhonglei et al. Terahertz plasmonic nanotrapping with graphene coaxial apertures. **Physical Review A** 102, 5, 053507, 2020.

- [78] SALEH, Amr AE; DIONNE, Jennifer A. Toward efficient optical trapping of sub-10-nm particles with coaxial plasmonic apertures. **Nano Letters** 12, 11, 5581-5586, 2012.
- [79] YANG, X. et al. Optical forces in hybrid plasmonic waveguides, **Nano Letters**, 11, 321-328, 2011.
- [80] PANG Y. and GORDON R. Optical trapping of a single protein, **Nano Letters**, 12, 402-406, 2012.
- [81] ZHANG et al. Numerical analysis of an optical nanoscale particles trapping device based on a slotted nanobeam cavity, **Scientific Reports** 6, 35977, 2016.
- [82] ZHAN, Chao et al. Single-molecule plasmonic optical trapping. **Matter** 3, 4, 1350-1360, 2020.
- [83] HONG, Chuchuan; YANG, Sen; NDUKAIFFE, Justus C. Stand-off trapping and manipulation of sub-10 nm objects and biomolecules using opto-thermo-electrohydrodynamic tweezers. **Nature Nanotechnology** 15, 11, 908-913, 2020.
- [84] ZHANG, Jiachen et al. Optical trapping of single nano-size particles using a plasmonic nanocavity. **Journal of Physics: Condensed Matter** 32, 47, 475301, 2020.
- [85] DANESH, Mohammad et al. Monolayer Conveyor for Stably Trapping and Transporting Sub-1 nm Particles. **Laser & Photonics Reviews** 14, 8, 2000030, 2020.
- [86] JUARISTI E.; STEFANI H. **Introdução à Estereoquímica e à análise conformacional**, Bookman Companhia Editora Ltda, 2012.
- [87] PATTERSON D.; SCHNELL M.; DOYLE J. M. Enantiomer-specific detection of chiral molecules via microwave spectroscopy, **Nature** 497, 475–477, 2013.
- [88] YACHMENEV A.; YURCHENKO S. N. Detecting Chirality in Molecules by Linearly Polarized Laser Fields, **Phys. Rev. Letter**. 117, 033001, 2016.

- [89] HUTT A. J.; TAN S. C. Drug chirality and its clinical significance. **Drugs** 52, 1–12, 1996.
- [90] TEO S. K. et al. Clinical pharmacokinetics of thalidomide. **Clin. Pharmacokinet.** 43, 311–327, 2004.
- [91] SUBRAMANIAN G. **Chiral Separation Techniques: A Practical Approach**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2007.
- [92] ANDRUSHKO V.; ANDRUSHKO N. **Stereoselective Synthesis of Drugs and Natural Products**, John Wiley & Sons, Inc. 2013.
- [93] VARDANYAN R.; HRUBY V. **Synthesis of Best-Seller Drugs**, Elsevier B.V. 2016.
- [94] CHENNURU L. N. et al., Direct Separation of Pregabalin Enantiomers Using a Zwitterionic Chiral Selector by High Performance Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry and Ultraviolet Detection, **Molecules** 21, 1578, 2016.

Capítulo 2

2. Fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP usando parâmetros de anodização críticos

As nanoestruturas auto-organizadas de alumina anódica porosa (AAP) tornaram-se plataformas fundamentais para o desenvolvimento de diversos nanomateriais e dispositivos multifuncionais. Diversas abordagens foram propostas para preparar essas nanoestruturas porosas hexagonais e modular seus parâmetros geométricos controlando apenas os parâmetros de anodização. No entanto, ainda é um desafio reduzir o tempo de fabricação e eliminar processos intermediários na preparação de tais nanoestruturas com diâmetros menores que 100 nm e elevada razão de aspecto. Neste capítulo, reportamos um método para a fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP em áreas extensas usando anodização crítica (alta temperatura, solução de ácido oxálico saturado e potencial moderado). O método proposto permite em uma só etapa preparar nanoestruturas porosas auto-ordenadas com diâmetros médios entre 30 e 90 nm, distância interporo de 110 nm e razão de aspecto alto (> 2000). Os resultados mostram-se vantajosos em relação aos métodos de anodização que utilizam longos períodos de tempo (“anodização suave”), elevados potenciais (“anodização dura”) e complexas etapas intermediárias (“anodização ultra-dura”). O processo de anodização crítica visa aplicações na indústria para aumentar a velocidade de fabricação de revestimentos de óxido anódico muito espessos (145 $\mu\text{m/h}$), assim como, em aplicações nanotecnológicas tais como cristais fotônicos, metamateriais dielétricos e supercapacitores.

2.1 Introdução

Quando uma placa de alumínio (monocristal ou suas ligas) é exposta ao meio ambiente, o alumínio rapidamente é revestido com uma fina camada de óxido de alumínio de 2 a 5 nm de espessura [1]. Esse óxido superficial nativo protege o Al de uma corrosão adicional. No entanto, em ambientes mais agressivos, como

regiões costeiras ou áreas com alta umidade e poluentes, a fina camada de óxido pode ser comprometida, e uma corrosão localizada do Al pode ocorrer. Em adição, a água pode acelerar o processo de corrosão, especialmente se estiver presente em ambientes ácidos ($\text{pH} < 7$) ou alcalinos ($\text{pH} > 7$). Melhorar as propriedades estruturais e mecanoquímicas desse filme de óxido nativo por oxidação eletroquímica do Al (anodização) foi por muito tempo investigado e usado na indústria aeronáutica. Paralelamente, muitas patentes foram publicadas na década de 1920, e as primeiras aplicações do óxido anódico foram direcionadas para válvulas eletrolíticas, assim como na proteção e revestimento colorido da superfície do alumínio e suas ligas [2-6].

A anodização do alumínio é um processo eletroquímico (conhecido desde 1857 com o primeiro trabalho de Heinrich Buff, “*Sobre o comportamento elétrico do alumínio*”) para produzir revestimentos de óxido anódico (ou alumina anódica) muito mais espessos e resistentes, cujas propriedades físicas e químicas aprimoradas aumentaram muito o campo de aplicação do alumínio [7]. Com a virada do século XX, as pesquisas acadêmicas da época foram concentradas em compreender as reações eletroquímicas (em diferentes eletrólitos) no próprio eletrodo de alumínio; incluindo um estudo empírico dos mecanismos de formação e a estrutura geométrica geral do óxido anódico formado. Conhecia-se que, dependendo da natureza do eletrólito, dois tipos de alumina anódica competitivas eram produzidos durante a anodização do Al: um óxido anódico fino, duro e compacto, que era formado em soluções eletrolíticas neutras com pH entre 5 e 7 (camada barreira isolante) [8], e um óxido anódico poroso mais espesso (com formação inicial de uma camada barreira) formado em soluções ácidas [9]. Porém, uma maior compreensão da verdadeira natureza geométrica do óxido anódico só viria em 1953, quando F. Keller, M. S. Hunter e D. L. Robinson [10], com ajuda de um microscópio eletrônico, descreveram detalhadamente o óxido anódico como uma nanoestrutura hexagonalmente compacta com poros, cuja base é a camada barreira. Eles também descreveram o efeito do tipo de eletrólito (ácido sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico) e o potencial aplicado sobre os parâmetros geométricos da nanoestrutura hexagonal. Desde então, esse modelo estrutural foi adotado como base para estudos eletroquímicos posteriores [9,11-24] e muito recentemente para aplicações nanotecnológicas [25-39].

O uso recente das nanoestruturas (com terminologia auto-ordenadas) de AAP como plataformas nanofotônicas para o desenvolvimento de diversas outras nanoestruturas (metálicas e semicondutoras) e dispositivos ópticos multifuncionais teve seu começo nos excelentes trabalhos de H. Masuda e K. Fukuda a partir de 1995 [40]. Esses pesquisadores tinham produzido nanoestruturas hexagonais de AAP quase ideais (por duas etapas de anodização em ácido oxálico a 0 °C e 40 V) usando tempos longos de anodização (~ 160 h). No entanto, essas taxas lentas de crescimento do óxido não foram usadas em processos industriais até agora. Para aplicações práticas, o método de fabricação deve ser simples, rápida e satisfazer padrões de custo-benefício. Além disso, o método deve proporcionar nanoestruturas auto-organizadas com uma ampla gama de tamanhos no diâmetro dos poros, espessuras de óxido e distâncias interporo controláveis, o qual seria altamente desejável.

Métodos convencionais (anodização suave do inglês, “mild anodization”) baseados nos trabalhos de Masuda e Fukuda foram amplamente estudados (e aprimorados) por V. Parkhutik, G. Patermarakis e G. Thompson. Esses pesquisadores propuseram modelos matemáticos para os mecanismos de formação, desenvolvimento e crescimento do óxido nanoporoso [41-44]. Os modelos iniciais de crescimento dos nanoporos foram baseados em três processos fundamentais bastante conhecidos na época: (a) dissolução do óxido por campo assistido; (b) transporte de íons através da camada de barreira; e (c) crescimento tanto na interface óxido/metal quanto na interface óxido/eletrólito. Teorias mais sofisticadas sobre os mecanismos de formação e crescimento da estrutura nanoporosa foram reportados por Runge, Lerner, Garcia-Vergara, Hauser e Hebert [45-49]. Embora esses novos modelos tenham acrescentado novos elementos para uma compreensão mais precisa da cinética de formação do óxido anódico, o fenômeno de auto-organização dos nanoporos ainda estava limitado a ocorrer apenas em condições específicas fixas de anodização com regra de 10% de porosidade [50]. Por exemplo, em processos típicos de anodização suave, a auto-organização dos nanoporos de alumina pode ocorrer nos seguintes casos bem conhecidos: (a) 0,5 M H_2SO_4 a 10 °C e 25 V, com distância interporo de 63 nm [51]; (b) 0,3 M $H_2C_2O_4$ a 1°C e 40 V, com distância interporo de 100 nm [52]; e (c) 0,3 M H_3PO_4 a 0°C e 195 V, com distância interporo de 500 nm [53]. Evidentemente, nas últimas duas

décadas houve muitos avanços significativos para obter outros regimes de auto-organização em condições eletroquímicas não convencionais. Por exemplo, misturar vários tipos de eletrólitos [54], soluções eletrolíticas a relativamente altas temperaturas [55], aplicação de altos potenciais [56], anodização em modo galvanostático [57], utilização de novos eletrólitos [58] e Al pré-texturizado [59]. Porém, anodização em ácido oxálico em condições convencionais ainda é amplamente utilizado por seu fácil manuseio, menor toxicidade e reutilização do eletrólito. Além disso, as nanoestruturas auto-organizadas de AAP preparadas por esta abordagem apresentam uma faixa relativamente ampla de valores no diâmetro médio dos nanoporos (30-90 nm), distâncias interporo (100-110 nm) e espessuras de óxido (2-10 $\mu\text{m/h}$). Tudo isso, torna as nanoestruturas de AAP plataformas ideais para muitas aplicações nanotecnológicas.

Em 2006, W. Lee, R. Ji, U. Gosele e K. Nielsch reportaram um processo melhorado de anodização conhecido como anodização dura (do inglês, "hard anodization") e está baseado especificamente na utilização de ácido oxálico aplicando altos potenciais (110-150 V) [56]. A técnica permitiu preparar nanoestruturas de AAP em um novo regime de auto-organização (distâncias interporo entre 200 e 300 nm) que não eram alcançadas, na época, pela anodização suave. A principal vantagem da anodização dura está no aprimoramento da velocidade de processamento, isto é, um aumento na taxa de crescimento do óxido de 2 $\mu\text{m/h}$ para 80 $\mu\text{m/h}$ (40 vezes maior do que para a anodização suave). Com isso, é possível preparar membranas porosas com alto razão de aspecto (~ 1600). Por outra parte, em 2020, M. Noormohammadi e colaboradores [60], no intento de melhorar ainda mais a anodização dura, reconheceram algumas desvantagens da técnica. Eles observaram que a taxa de crescimento dos nanoporos está limitada pelo caminho percorrido das espécies iônicas (quanto maior o comprimento do poro, mais lenta é a taxa de crescimento); e o mais importante, há uma produção de calor muito intenso decorrente da elevada densidade de corrente (250 mA/cm^2) durante o processo de anodização. Controlando cuidadosamente essa densidade de corrente pelo esfriamento da camada barreira e aspersão do eletrólito, Noormohammadi e colaboradores propuseram o método de anodização ultra-dura com velocidade de processamento de 6,5 vezes maior (520 $\mu\text{m/h}$) do que a anodização dura. Deste modo, e no melhor de nosso conhecimento, essa anodização ultra-dura é a técnica

de fabricação mais rápida de nanoestruturas auto-ordenadas de AAP. Após disso, nenhum outro progresso foi reportado ao respeito.

Algumas desvantagem dos métodos de anodização dura e ultra-dura são: etapas intermediárias complexas, o que aumenta o tempo de fabricação; inicialização com anodização suave, depois anodização dura com incrementos de potencial; equipamentos adicionais para o controle da taxa de aspersão do eletrólito e sistemas de esfriamento da camada barreira, isso para evitar a queima e a ruptura dielétrica da nanoestrutura de alumina. Tudo isso faz dos métodos atuais muito complexos, de difícil controle, e com adição de equipamentos, tornando-os inviáveis do ponto de vista industrial. Em este capítulo será reportado um método alternativo aos métodos de “anodização dura” e “ultra-dura” para fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP em áreas de 0,5 e 1,5 cm². O método está baseado na utilização e reutilização de uma solução saturada de ácido oxálico (1,5 M) a temperaturas altas (30 °C) e aplicando um potencial moderado (60 V). O método proposto permite em uma só etapa preparar nanoestruturas porosas auto-ordenadas com diâmetro médio de até 90 nm, distância interporo de 110 nm e razão de aspecto maior que 2000 em 1 hora de anodização.

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Materiais

Os principais materiais empregados para a fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP pelo método reportado são:

- Uma tira de Alumínio metálico com 99,9995% de pureza da MERCK (Al@300), 30 mm de largura, espessura nominal de 0,3 mm e massa atômica de 26,98 g/mol (Figura 2.1).

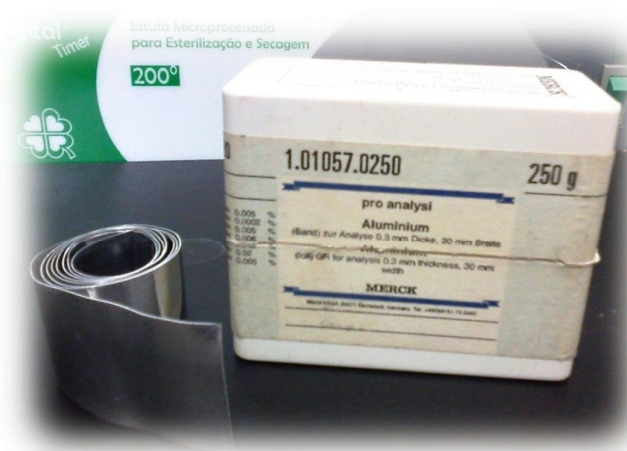


Figura 2.1: Alumínio metálico da MERCK com 99,9995 % de pureza.

- Uma célula eletroquímica (CE) de dois eletrodos – uma lâmina de Al atua como eletrodo de trabalho (ET) e um fio de platina (Pt) como contraeletrodo – cujo ET possui áreas efetivas de 0,5; 1 e 1,5 cm² (Figura 2.2a,b). A CE basicamente consiste de um copo Béquer de vidro com capacidade máxima de 250 ml, um ET (anodo) – a área efetiva do Al foi isolada utilizando uma peça cilíndrica de teflon cujas partes e parâmetros geométricos são mostrados na Figura 2.2b – um contraeletrodo de Pt (cátodo) e um agitador mecânico (Micro Motor WEG 1/25 + hélice de metal + vara cilíndrica de teflon) com 1490 rpm acoplado à célula eletroquímica (Figura 2.2c).

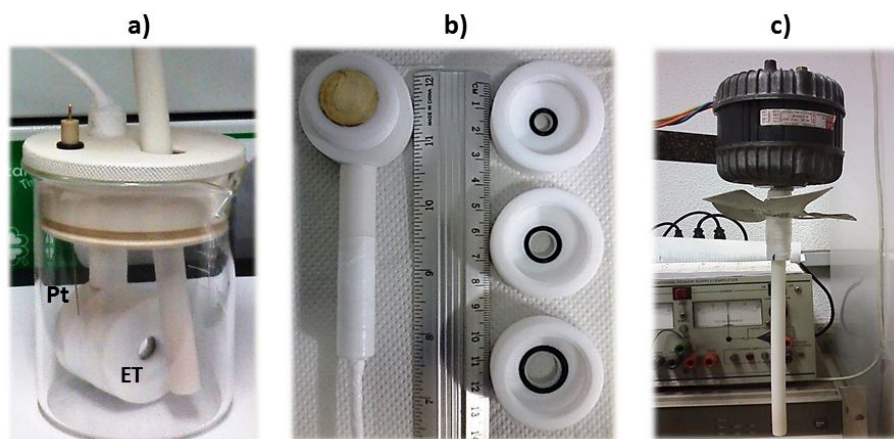


Figura 2.2: Célula eletroquímica de dois eletrodos com agitador elétrico acoplado.

- Quatro copos Béquer de vidro (600, 400, 250 e 50 mL de capacidade) mostrados na Figura 2.3a, uma proveta de plástico autoclavável graduada base hexagonal da NALGON capacidade 100 ml (Figura 2.3b), uma pipeta de vidro graduada da LABORGLAS capacidade 20 ml (Figura 2.3c) e um multímetro digital portátil modelo ET-2517A da MINIPA com sensor de temperatura (Figura 2.3d).

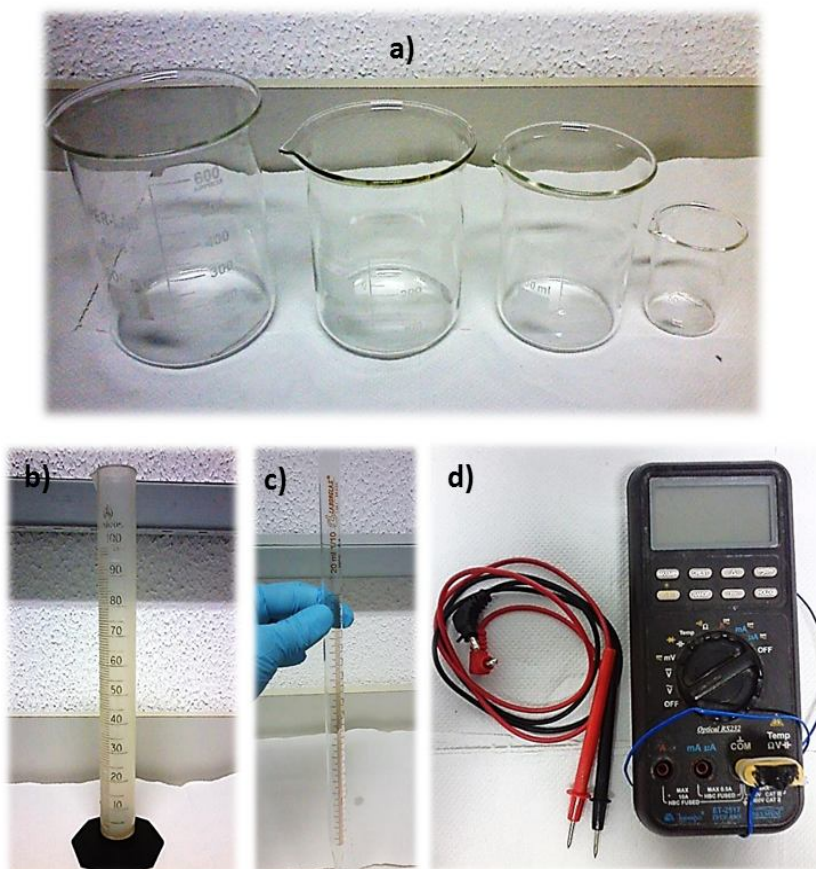


Figura 2.3: (a) Copos béquer de vidro. (b) Proveta de plástico autoclavável. (c) Pipeta de vidro graduada. (d) Multímetro digital portátil.

- Duas fontes de alimentação DC analógicas (Harrison 6206B DC Power Supply, HP, 0-60 V, 0,5 A/0-30 V, 1 A) mostradas na Figura 2.4a e uma fonte de alimentação CC/VC digital (Tektronix PS2510G Programmable Power Supply, 0-36 V; 3,5 A) mostrada na Figura 2.4b.

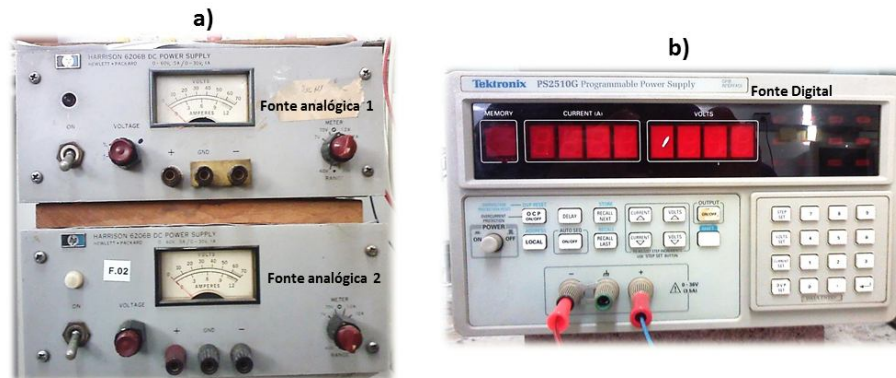


Figura 2.4: (a) Fonte de tensão/corrente analógica. (b) Fonte de tensão/corrente digital.

- Um multímetro digital de bancada modelo FLUKE-8842A conectado a um computador PC (Intel Pentium 4, CPU 1.60GHz, RAM 256 MB, HD 38GB Windows XP) e controlado por um sistema de aquisição de dados escrito em MATLAB (Figura 2.5).

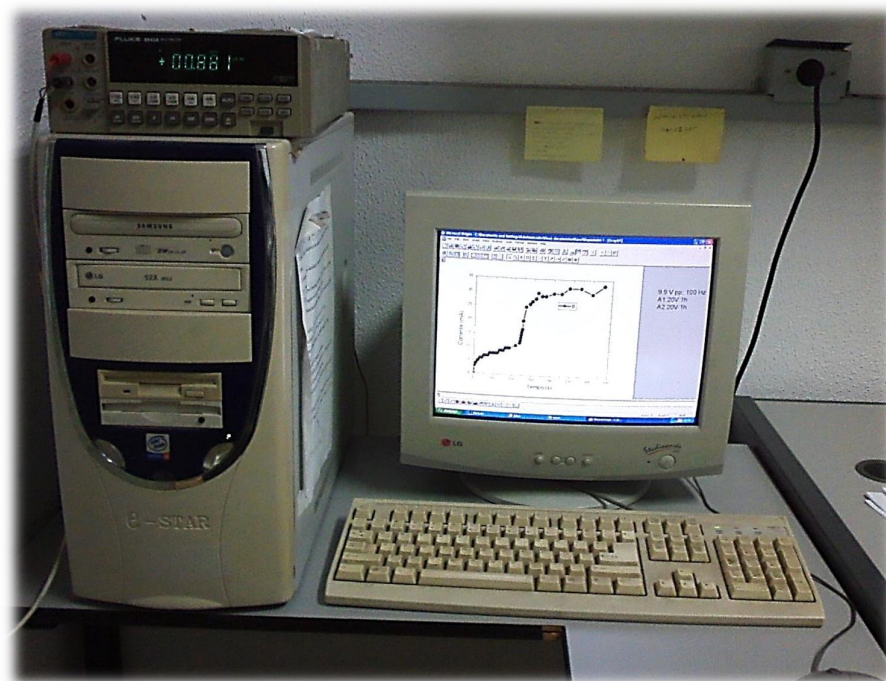


Figura 2.5: Bancada de aquisição de dados.

- Controlador de temperatura (Banho Ultra termostato Criostato modelo 521/5 DE, potência de 1500 W) da NOVA ÉTICA (faixa de temperatura $-30,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ com resolução de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) com vazão de 10 litros/minuto para proporcionar

estabilidade de temperatura (painel 2.6a) e uma estufa digital TIME microprocessada para esterilização e secagem, modelos SX 1.0 DTME (painel 2.6b).

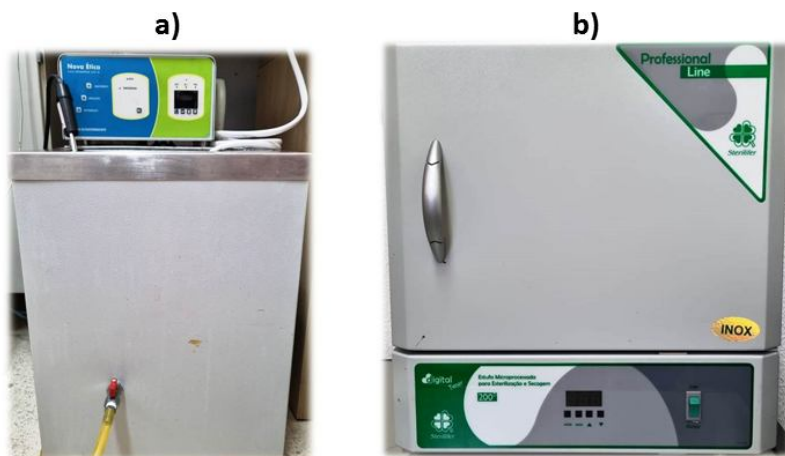


Figura 2.6: (a) Banho Criostato (NOVA ÉTICA). (b) Estufa digital (TIME).

- Balança analítica eletrônica (Figura 2.7a) modelo BG 200 GEHAKA (Máx. 200 g, Min. 0,02 g com resolução de 0,001 g) e um agitador magnético com aquecimento (HOTLAB II), 100 V-127V (60 Hz), temperatura máxima de 420 °C e rotação de 0 a 1400 RPM (Figura 2.7b).



Figura 2.7: (a) Balança analítica eletrônica (GEHAKA). (b) Agitador magnético com aquecimento (HOTLAB II).

- "Água Milli-Q®" (água ultrapura do tipo I, que chamaremos simplesmente de H₂O) com 18,2 MΩ·cm de resistividade a 25 °C para o preparo de soluções eletrolíticas e água deionizada (AD) para a lavagem das amostras depois de cada processo químico e eletroquímico.

- Ácido Sulfúrico P.A.-A.C.S. (H_2SO_4) da QUÍMICA MODERNA, P.M. 98,08.
- Ácido o-Fosfórico 85% P.A.-A.C.S. (H_3PO_4) da LABSYNTH, P.M. 98,00.
- Ácido Oxálico P.A.-A.C.S. ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da LABSYNTH, P.M. 126,07.
- Ácido Crômico Anidro (CrO_3) da CASA AMERICANA, P.M. 99,99.

2.2.2 Métodos

2.2.2.1 Cronoamperometria modo Corrente Contínua (CC)

A cronoamperometria CC é uma técnica eletroanalítica usada para estudar reações eletroquímicas que ocorrem em uma interface eletrodo-solução. Basicamente, esta técnica consiste no registro da corrente elétrica que flui através do ET em função do tempo quando a oxidação (ou reação redox) acontece, devido ao potencial constante aplicado (ver Figura 2.8). O princípio básico da cronoamperometria está descrito pela equação de Cottrell, $I(t) = c\sqrt{1/t}$, que descreve a relação empírica entre a corrente "I" e o tempo "t" de corrosão durante a reação eletroquímica. A constante $c = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi}}$, onde n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday (96485 C/mol), A é a área do eletrodo, C é a concentração das espécies oxidadas (mol/cm^3), e D é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas (cm^2/s) [61].

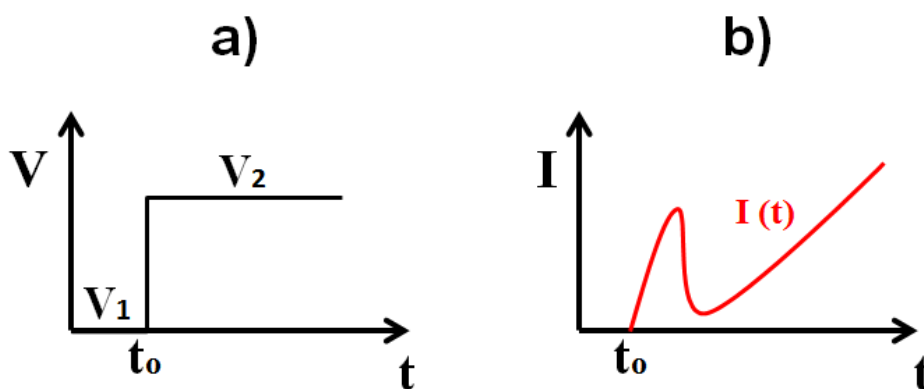


Figura 2.8: (a) Aplicação do salto de potencial ($\Delta V = V_2 - V_1$) num tempo t_0 em um ensaio cronoamperométrico. (b) Corrente elétrica registrada em função do tempo para ΔV constante.

Em processos de anodização do alumínio (soluções eletrolíticas ácidas), dois tipos de óxido anódico com morfologias diferentes são formados, isto é, um filme de óxido tipo barreira (não poroso, duro e compacto) e um filme de óxido tipo nanoporoso. Geralmente, os dois tipos de óxidos anódicos diferem em sua cinética de formação. No caso de formação de óxido do tipo barreira, sob condições potenciostáticas (Figura 2.8a, $\Delta V = \text{constante}$), a corrente de anodização diminui exponencialmente com o tempo. Por outro lado, a corrente de anodização do tipo nanoporoso permanece quase constante. Assim, a densidade de corrente iônica (corrente dividido pela área), sob condições de campo elétrico muito alto (cinética de crescimento do óxido anódico em Al), está relacionada ao potencial aplicado (ΔV) através da lei exponencial de Güntherschulze e Betz [62], $J = J_0 e^{\beta \Delta V / b}$, onde J_0 (A/cm^2) e β (cm/V) são constantes que dependem do material a uma determinada temperatura, a constante b é a espessura da camada barreira e $\Delta V / b$ é o campo elétrico efetivo que tipicamente está entre $10^6 - 10^7$ V/cm [29].

A montagem do equipamento e a preparação das nanoestruturas auto-organizadas de AAP, juntamente com as medidas cronoamperométricas, foram realizadas no LME-PSI do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da POLI-USP e no laboratório de materiais magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IF-USP.

2.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica e estrutural das nanoestruturas auto-organizadas de AAP foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), utilizando um microscópio FEI® Quanta 450 FEG, do LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da POLI-USP. A obtenção das imagens foi realizada utilizando o detector de elétrons secundários (ETD). Operação de alto vácuo ($< 1,3 \times 10^{-2}$ Pa); alta tensão do feixe, entre 15 e 20 kV; “Spot Sizes” de 3,5, 4,0 e 4,5; e ampliações de 1500x, 2600x, 3000x, 75000x, 100000x, 150000x e 200000x. Antes da caracterização morfológica propriamente dita, as amostras foram metalizadas por pulverização catódica (do inglês “sputtering”) com objetivo de recobrir (fracamente) com Au a superfície do óxido nanoporoso e obter boas imagens MEV.

2.2.2.3 Caracterização de imagens MEV usando Granul 1.1

O número de poros, análise de circularidade e distribuição de tamanho foram processados a partir das imagens MEV usando os softwares de computador Granul 1.1 [63] e ImageJ [64]. Imagens MEV com ~ 2000 poros (usando micrografias com aumento de 100000x) foram usadas para esta finalidade.

A seguir se mostra um programa para caracterizar uma imagem MEV depois de ter instalado o programa Granul.

Execute:

```
1 c:\lixo>granul
2 c:\lixo>granul corrcirc p.pgm p.hol 13 2 4
3 c:\lixo>granul edit p.pgm p.hol
4 c:\lixo>granul relat p.pgm p.hol p.txt
```

A linha 1 lhe indicará que o programa granul possui 4 subprogramas, CorrCirc, Classify, Edit e Relat.

Na linha 2, o programa irá ler a imagem MEV p.pgm e gerar o arquivo p.hol (arquivo texto com os furos detectados). Os parâmetros 13, 5 e 4 são, respectivamente, a quantidade de tamanhos de círculo a serem testados, o menor raio (em pixels) e número de círculos por oitava. Antes de passar à linha 3, é necessário seleccionar S (para salvar p.hol) e H (para guardar uma copia) e depois aperte ESC.

Na linha 3, o programa lerá a imagem p.pgm e os círculos detectados p.hol, fará a classificação dos círculos em furos e gravará em p.hol. Antes de passar a linha 4, pode inserir círculos (tecla I) ou apagar círculos (tecla D). Logo aperte S (para salvar p.hol) e H (para guardar uma copia) e depois aperte ESC.

Finalmente, na linha 4, o programa lerá a imagem p.pgm e os círculos classificados p.hol, calculará a área dos quadrados e gerará o relatório p.txt. Logo aperte S (para salvar a seleção) e P (para imprimir o relatório p.txt.). Pronto!

2.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental para a fabricação rápida de nanoestruturas auto-organizadas de AAP pelo método dos parâmetros de anodização críticos passa por várias etapas e são explicadas a seguir.

2.3.1 Limpeza e recozimento térmico das lâminas de Al@300

Um tira de Al@300 foi cortado em lâminas retangulares 2 cm x 2 cm e logo desengorduradas (limpeza típica de laboratório) seguindo a sequência:

- a. Ferver durante 10 minutos as lâminas de Al@300 numa solução de Tricloroetileno (C_2HCl_3).
- b. Ferver durante 10 minutos as lâminas de Al@300 numa solução de Acetona (C_3H_6O).
- c. Ferver as lâminas de Al@300 numa solução de Isopropanol (C_3H_8O) até a solução evaporar por completo. Logo deixar secar.

Uma vez limpas as lâminas de Al@300, estas foram submetidas a um processo de recozimento térmico numa câmara de nitrogênio (N_2) a temperatura de 500 °C por 3 horas. O objetivo do processo térmico foi reduzir o stress da amostra e recristalizar a estrutura atômica do Al.

2.3.2 Eletropolimento das lâminas de Al@300

Após o recozimento térmico, as lâminas de Al@300 estão prontas para o processo de eletropolimento. O eletropolimento tem por objetivo fazer um desgaste nanométrico (nivelamento) da superfície do Al@300, diminuindo defeitos superficiais a fim de garantir sítios de nucleação auto-organizados numa área maior quando as amostras forem anodizadas. Dessa forma se garante a formação de uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) nanoporoso (ou AAP) hexagonalmente padronizada, incluso já no primeiro processo de anodização. No eletropolimento, as lâminas de Al@300 atuam como ânodo numa CE com ajuda de um suporte de teflom de formato cilíndrico, ficando exposta só uma área circular efetiva de 0,5 cm²; 1 cm² e 1,5 cm². Para isso foram fabricadas três tampas de teflom (ver Figura 2.2b) ao invés de fabricar três células eletroquímicas independentes. Uma vez

montado o ET, um Béquer de vidro com capacidade de 300 mL foi utilizada para preparar a solução eletrolítica composta por uma mistura de $H_2O+H_3PO_4+H_2SO_4$ na proporção 1:2:2 (até 100 ml) seguindo essa sequencia. Colocado o ET na solução, o circuito eletroquímico foi fechado utilizando um contraeletrodo de Pt. Adicionalmente foi colocado um agitador mecânico (vara cilíndrica de teflom de 0,5 cm de diâmetro) com 1490 rpm para eliminar a formação de bolhas na superfície do ET.

Montado o sistema eletroquímico (CE para eletropolimento) passou-se a aplicar um potencial constante de 10 V, utilizando uma fonte de alimentação CC/VC digital (Tektronix PS2510G Programmable Power Supply). A corrente elétrica que passa pelo circuito eletroquímico foi mantida constante controlando a distância (~ 3 cm) entre o ET e o agitador mecânico. A duração do processo de eletropolimento foi de 7 minutos a temperatura ambiente (~ 25 °C). Esse tempo e temperatura são suficientes para obter um desgaste da alta qualidade da superfície do Al [65]. A Figura 2.9 mostra o diagrama esquemático da CE (painel 2.9a) e as correntes de eletropolimento para três amostras com áreas efetivas A_1 , A_2 e A_3 em função do tempo (painel 2.9b).

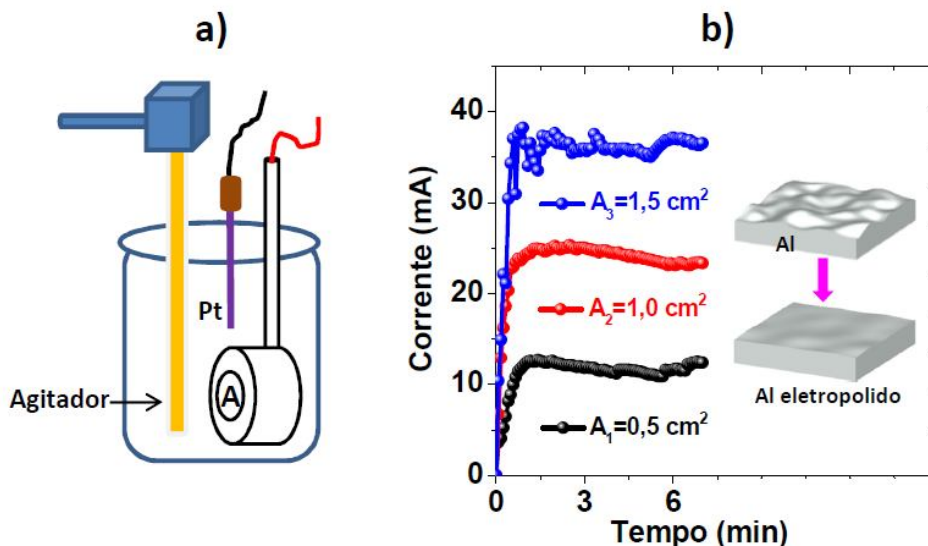


Figura 2.9: (a) Diagrama esquemático de uma CE. (b) Corrente versus tempo de eletropolimento da superfície do Al para três diferentes áreas de trabalho: 0,5; 1,5 e 1,5 cm^2 . O interior do painel (b) mostra um diagrama esquemático do nivelamento da superfície do alumínio.

Observe que no início do eletropolimento ($t = 0$) a corrente é zero (Figura 2.9b) devido ao óxido nativo presente na superfície do Al. Conforme o tempo passa a corrente aumenta linearmente até atingir um valor máximo (que depende da área efetiva de trabalho, A_i) e permanece quase constante. As correntes máximas atingidas, correspondentes as áreas A_1 , A_2 e A_3 , são $\sim 12 \pm 2$ mA, 24 ± 2 mA e 36 ± 2 mA, respectivamente. Para fins de comparação e apresentação de resultados foi melhor considerar a densidade de corrente ($J = I_i/A_i$), cujo valor fixo é $J = 24 \pm 2 \text{ mAcm}^{-2}$. Terminado o processo de eletropolimento, as amostras passaram a ser lavadas com AD (Água Deionizada) durante 10 min e colocadas em 200 mL de Água Milli-Q®.

2.3.3 Primeira anodização das lâminas de Al@300 e remoção do óxido

Após o eletropolimento (Figura 2.10a), as amostras passaram a ser anodizadas (Figura 2.10b) numa CE utilizando $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ como solução eletrolítica. O tempo de anodização foi de 1 hora em todos os casos para fins de comparação. A duração de 1 hora em processo de anodização suave ($0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1°C e 40 V) permite obter espessuras de óxido de $\sim 2 \mu\text{m}$. Nos experimentos realizados, três parâmetros eletroquímicos principais foram controlados: a concentração da solução eletrolítica de $0,5 \text{ M}$ a $2,0 \text{ M}$ (intervalos de $0,5 \text{ M}$); a temperatura do eletrólito de 15°C a 50°C (intervalos de 5°C); e o potencial aplicado a CE, entre 45 e 65 V (intervalos de 5 V). A principal novidade do método será a escolha desses parâmetros eletroquímicos extremos, além das condições clássicas de anodização. Então, a ideia é investigar as condições críticas para um processo de anodização sem queima nem quebra dielétrica da nanoestrutura auto-organizada de AAP.

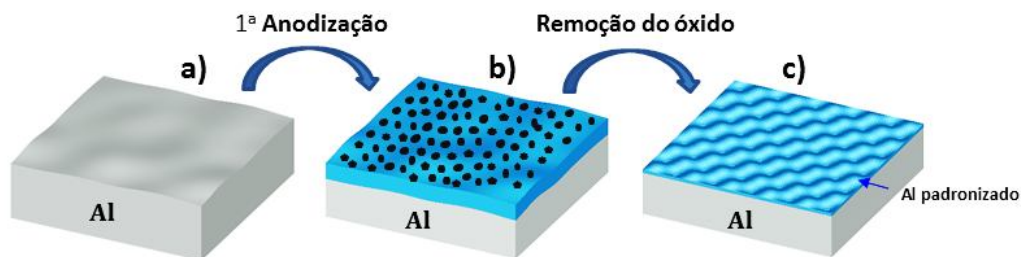


Figura 2.10: Diagrama esquemático do processo de anodização do Al. (a) Alumínio eletropolido. (b) 1ª anodização do Al. (c) Remoção do óxido, Al padronizado.

É importante mencionar que minutos antes da 1ª anodização, as amostras foram termicamente equilibradas na temperatura de anodização correspondente, isto é, a CE ficou 10 min até equilibrar termicamente o sistema. Logo, foi ligado o potencial de anodização. Transcorridos 1 hora de anodização, as amostras foram lavadas com AD por 10 min e secadas com um jato de nitrogênio.

A Figura 2.10c mostra o diagrama esquemático da superfície de Al texturizada hexagonalmente após a remoção do primeiro óxido poroso crescido na superfície do Al@300. Essa remoção foi realizada numa solução contendo 0,5 M H_3PO_4 + 0,3 M CrO_3 com duração de 40 min a 60 °C [66]. O objetivo dessa remoção do óxido foi preparar a superfície do Al para uma segunda anodização de tal modo que as concavidades formadas na superfície do Al sirvam como sítios de nucleação predeterminados para o crescimento dos poros auto-organizados.

2.3.4 Segunda anodização das lâminas Al@300 e dissolução química

Logo após a remoção do primeiro óxido, uma segunda anodização (Figura 2.11b) foi realizada usando condições eletroquímicas moderadas: 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25 °C e 45 V. O objetivo nesta etapa foi eliminar os defeitos estruturais (e superficiais) na superfície das amostras preparadas com uma só etapa de anodização. O resultado foi nanoestruturas perfeitamente hexagonais de AAP com altura e diâmetro do poro controlado. O procedimento para esta 2ª anodização está esquematizado na Figura 2.11. O nosso ponto de partida é uma superfície texturizada com cavidades côncavas sobre o alumínio (Figura 2.11a).

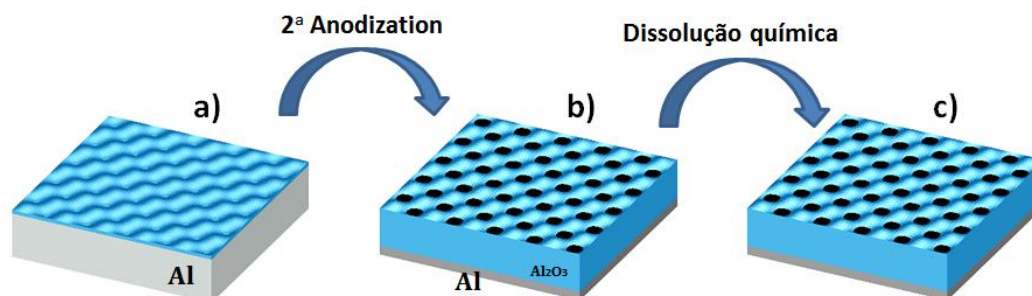


Figura 2.11: Diagrama esquemático da segunda anodização do alumínio. (a) Al texturizado. (b) Nanoestruturas auto-organizadas de AAP crescidas sobre o alumínio. (c) Abertura dos nanoporos por dissolução química em 1M H_3PO_4 .

Logo após a segunda anodização, as amostras foram lavadas com AD por 10 min e secadas com um jato de nitrogênio. Aproveitando que a alumina anódica é solúvel em ácido fosfórico, o diâmetro dos nanoporos foi controlado pelo tempo de dissolução química da nanoestrutura de AAP em 1M H₃PO₄ a temperatura de 25 °C (Figura 2.11c). A solubilidade da AAP é também dependente da temperatura, quanto maior é a temperatura maior será a velocidade de solubilidade. A dissolução química da nanoestrutura de AAP pode ser feita após a primeira ou a segunda anodização.

2.4 Resultados e discussão

Nesta seção são apresentados os principais resultados da fabricação de nanoestruturas auto-organizadas de AAP pelo método dos parâmetros de anodização críticos ou simplesmente anodização crítica. Primeiramente será discutida a fabricação de nanoestruturas de AAP por uma etapa de anodização sob condições clássicas [anodização suave (“mil anodization”) a temperaturas relativamente altas]. Segundo, apresentamos e discutimos três casos de anodização crítica, modulando os parâmetros eletroquímicos (concentração, temperatura e potencial) além das condições clássicas conhecidas. Isto é, anodização utilizando soluções eletrolíticas quentes, altamente saturadas e com aplicação de potenciais moderados. Finalmente, apresentamos resultados de nanoestruturas de AAP perfeitamente hexagonais preparadas por uma e duas etapas de anodização.

2.4.1 Nanoestruturas de AAP fabricadas por uma etapa de anodização em condições eletroquímicas convencionais: 0,5 M H₂C₂O₄, 15-30 °C, 45 V

Os resultados aqui apresentados têm por finalidade servir como referência para depois mostrar a eficiência do método proposto (anodização crítica) em termos de velocidade de processamento (alta taxa de crescimento dos nanoporos) e eliminação de processos adicionais (esfriamento da camada barreira, texturização do Al, etapas prévias à anodização) para fabricar nanoestruturas de AAP com razão de aspecto alto (> 2000). A Figura 2.12 mostra os resultados da fabricação de nanoestruturas auto-organizadas de AAP por uma etapa de anodização sob condições eletroquímicas moderadas 0,5 M H₂C₂O₄, 45 V e 60 min (tempo de

anodização) para temperaturas relativamente altas do eletrólito 15, 20, 25 e 30 °C. As curvas cronoamperométricas para os primeiros 150 s são mostrados no painel 2.12a e revelam os quatro estágios cinéticos de desenvolvimento dos nanoporos (anodização suave): I) A queda rápida na densidade de corrente com formação de um filme de óxido anódico não poroso. II) Uma diminuição na taxa de crescimento do óxido implica numa ruptura dielétrica com surgimento de fissuras e caminhos aleatórios até atingir um mínimo de corrente. III) O aumento na densidade de corrente é devido a uma nucleação aleatória dos nanoporos até a corrente atingir um máximo que é onde acontece um rearranjo dos poros. IV) Depois da densidade de corrente atingir um máximo, os nanoporos formados e auto-organizados crescem constantemente com uma ligeira diminuição na densidade de corrente estacionária para tempos mais longos de anodização (ver Figura A1 do Apêndice A).

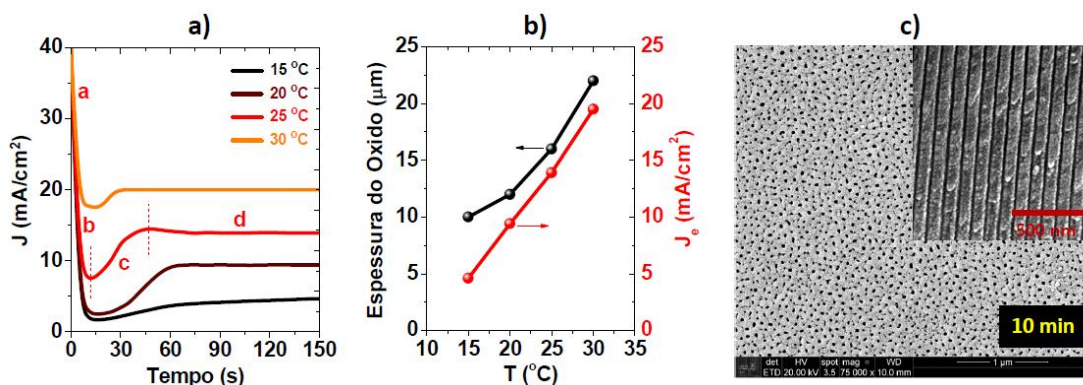


Figura 2.12: (a) Curvas cronoamperométricas para 4 amostras anodizadas a diferentes temperaturas relativamente altas, 15, 20, 25 e 30 °C. (b) Espessura da nanoestrutura porosa (curva preta) e densidade de corrente estacionária (curva vermelha) como função da temperatura do eletrólito. (c) Imagem MEV da superfície anodizada depois de 10 min de ataque químico (1M H₃PO₄) para a amostra anodizada a 25 °C. Os canais paralelos dos nanoporos também é mostrado no interior da imagem MEV.

Observe que a cinética de formação dos nanoporos aumenta à medida que a temperatura do eletrólito é aumentada. Por exemplo, a curva cinética para 20 °C (curva marrom) nos fornece um tempo de formação dos nanoporos de aproximadamente 60 s. Já que para a curva cinética de 30 °C esse tempo é dividido pela metade (30 s). Adicionalmente, um aumento exponencial pode ser

claramente observado na espessura do filme nanoporoso (círculos pretos da Figura 2.12b) com a temperatura, e está estreitamente relacionado ao aumento da densidade de corrente estacionária (círculos vermelhos na Figura 2.12b). Portanto, ao esquentar o eletrólito de 15 a 30 °C, além de acelerar o processo de formação dos nanoporos, há um aumento considerável na taxa de crescimento dos mesmos de 10 $\mu\text{m/h}$ para 22 $\mu\text{m/h}$. A Figura 2.12c mostra a imagem MEV (com amplificação de 75000x) típica de uma superfície nanoporosa (1ª anodização a 25 °C) depois de 10 min de dissolução química em 1M H_3PO_4 . Os canais paralelos dos nanoporos também são mostrados na parte superior direita desta imagem MEV. Note que essa superfície não apresenta, aparentemente, poros distribuídos periodicamente devido à nucleação randômica dos poros incipiente e defeitos intrínsecos no óxido primitivo antes da anodização. Para diminuir esses defeitos e observar a auto-organização das nanoestruturas porosas, as Figuras 2.13a-d mostram imagens MEV das superfícies nanoporosas (com ampliações de 150000x para todas) com tempos de dissolução química de 20, 30, 40 e 50 min, respectivamente. Observe que à medida que o tempo de ataque químico aumenta o diâmetro dos nanoporos se amplia (pela dissolução das paredes dos poros) com uma ligeira diminuição dos defeitos superficiais. Observe que quando o tempo de dissolução química atinge os 40 min, os nanoporos revelam, parcialmente, sua natureza auto-organizada com padrões hexagonais (a nanoestrutura ainda apresenta alguns defeitos). Passados os 45 min, as paredes dos nanoporos começam a ficar mais finas e defeitos estruturais são revelados (painel 2.13d). Os histogramas das distribuições do diâmetro dos poros para os diferentes períodos de tempo do ataque químico são mostrados nas Figuras 2.13e-h. Como analisado, um aumento apreciável no diâmetro médio dos nanoporos (de 40 até 70 nm) pode ser verificado.

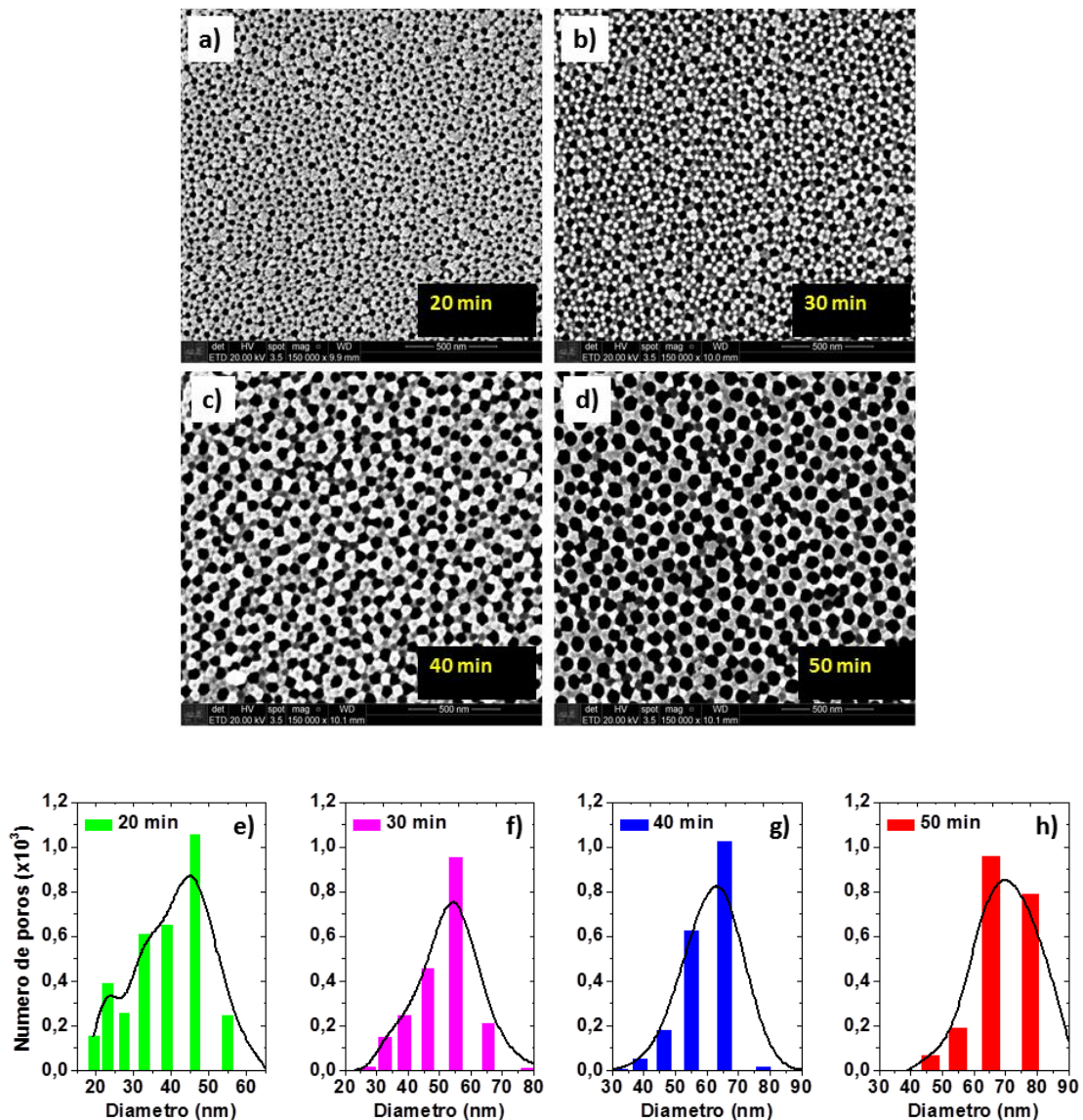


Figura 2.13: (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada depois de 20, 30, 40 e 50 min de ataque químico em 1M H_3PO_4 a temperatura de 25 °C. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos para diferentes tempos de dissolução química da superfície anodizada.

A Figura 2.14a mostra a relação quantitativa do diâmetro médio (círculos pretos) e distância interporo (círculos azuis) como função do tempo de ataque químico para uma superfície anodizada sob condições de anodização clássica: 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25 °C e 45 V. Da relação aproximadamente linear entre o diâmetro médio e o tempo de ataque químico é possível inferir que a taxa de corrosão química das paredes das estruturas é de ~ 1 nm/min, permanecendo quase constante a

distância interporo (~ 110 nm). Um aumento no diâmetro médio dos nanoporos também induz um aumento na porosidade da amostra atingindo um valor de 37%, antes da nanoestrutura de alumina se romper pelo afinamento crítico das paredes celulares.

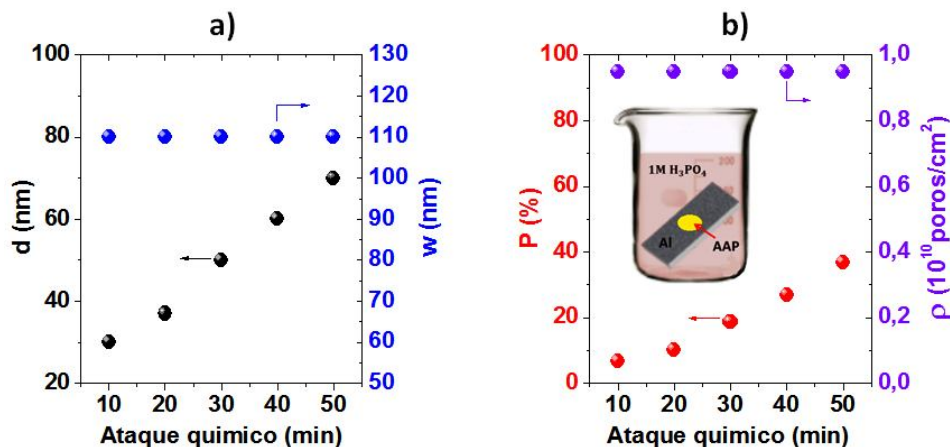


Figura 2.14: Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função do tempo de ataque químico em uma superfície anodizada.

Sabe-se de processos de anodização suave que a distância interporo é função do potencial aplicado [52]. Portanto, um potencial constante (45 V em nosso caso) implica imediatamente numa constância da distância interporo e, por conseguinte, uma densidade porosa também constante (Figura 2.14b). A superfície nanoporosa anodizada sob condições moderadas 0,5 M H₂C₂O₄; 45 V, 15-30 °C apresenta, portanto, aproximadamente 10¹⁰ poros/cm² e é independente da temperatura do eletrólito. O interior da Figura 2.14b mostra esquematicamente o processo de dissolução química da nanoestrutura de AAP. A amostra (placa retangular de Al com a região circular amarela de AAP) é submergida em 1M H₃PO₄ a 25 °C com tempo controlado em minutos.

2.4.2 Nanoestruturas de AAP fabricadas por uma etapa de anodização em condições eletroquímicas críticas: 0,5-2,0 M H₂C₂O₄; 30-50 °C, 48-65 V

2.4.2.1 Anodização a altas temperaturas: 30-50 °C

Muito esforço tem sido feito em estudar o efeito da temperatura sobre a auto-organização dos nanoporos e seus respectivos parâmetros geométricos [55,65,67].

Nesta seção mostraremos qual é a temperatura crítica do eletrólito para formação estável de nanoestruturas de AAP. A Figura 2.15a mostra as curvas cronoamperométricas de cinco amostras preparadas sob as condições: 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 45 V e temperaturas que variam entre 30 e 50 °C em intervalos de 5 °C. O tempo de anodização para todas essas amostras foi de 60 min. Neste primeiro tipo de anodização crítica (ou anodização quente, $T > 30$ °C) a cinética de formação dos nanoporos é rápida (< 6 s) devido ao aumento de temperatura da solução eletrolítica. Para $T < 45$ °C, a densidade de corrente estacionária permanece quase constante (durante o intervalo de anodização considerado) implicando uma taxa de crescimento dos nanoporos também constante. Observe que a curva potenciostática para 45 °C apresenta uma ligeira diminuição na densidade de corrente estacionária devido ao aumento do caminho percorrido das espécies iônicas $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$. É interessante mencionar que para temperaturas iguais ou superiores a 50 °C houve um fenômeno de quebra e ruptura dielétrica da nanoestrutura porosa devido à alta temperatura (ver Figura A2 do apêndice A). Embora a curva cinética para 50 °C apresente um formato com formação de nanoporos (com queda exponencial na densidade de corrente estacionária), o desmoronamento da nanoestrutura de AAP aconteceu devido ao aumento de solubilidade da alumina anódica por causa da elevada temperatura do eletrólito.

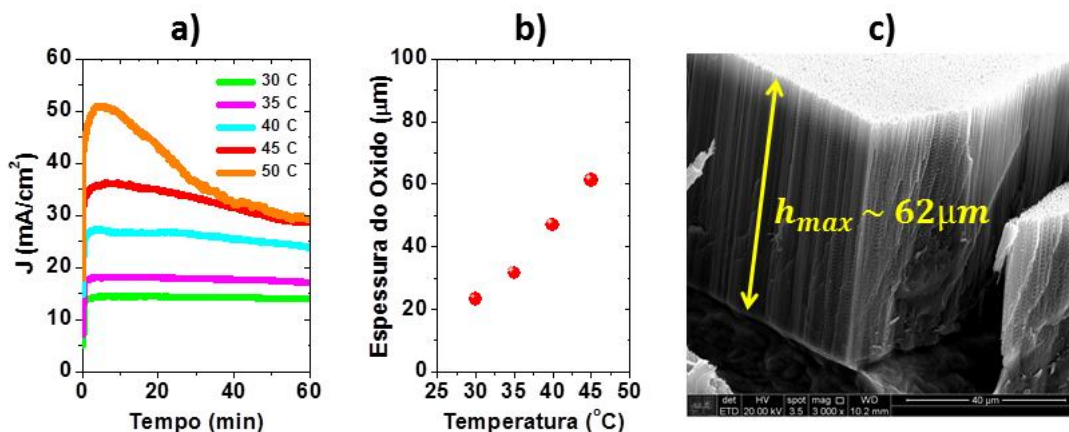


Figura 2.15: (a) Curvas cronoamperométricas para 5 amostras anodizadas a temperaturas de 30, 35, 40, 45 e 50 °C. (b) Espessura do óxido nanoporoso crescido como função da temperatura do eletrólito. (c) Imagem MEV mostrando a espessura do óxido nanoporoso de uma amostra preparada a 45 °C.

O interessante deste tipo de anodização quente (com temperatura crítica de 45 °C) está no aumento da taxa de crescimento dos nanoporos com a temperatura (Figura 2.15b). Considerando aproximadamente uma relação linear entre a espessura de óxido crescido e a temperatura, a taxa de crescimento em relação à temperatura do eletrólito é de $\sim 3 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$. Em outras palavras houve um aumento de 45 μm ao anodizar uma amostra a 45°C em relação a 30 °C. O resultado deste tipo de anodização quente é uma nanoestrutura auto-organizada de AAP com taxa de crescimento de 62 $\mu\text{m}/\text{h}$ ou com uma razão de aspecto de ~ 1240 (Figura 2.15c). Em termos de velocidade de processo, a anodização quente atinge 78% de rapidez se comparado à anodização dura [56]. Embora o efeito da temperatura não tenha sido superior ao efeito do potencial numa anodização dura, o simples fato de aquecer o eletrólito é bem mais simples do que trabalhar com elevados potenciais e sistemas de refrigeração.

As Figuras 2.16a-d mostram imagens MEV de vista superior da superfície anodizada preparadas por anodização quente, e as Figuras 2.16e-h mostram seus respectivos histogramas de distribuição do diâmetro dos nanoporos. Analisando estas imagens MEV, notamos que ao aumentar a temperatura do eletrólito, durante o processo de anodização, as paredes dos nanoporos são afinadas devido à dissolução da alumina anódica no ácido oxálico quente. Quanto mais quente estiver a solução eletrolítica, mais solúvel é a alumina anódica. Note que os resultados aqui apresentados são similares aos observados em relação à dissolução química da nanoestrutura de AAP em 1M H_3PO_4 . Neste sentido, a vantagem deste tipo de anodização a altas temperaturas, além de aumentar a taxa de crescimento dos nanoporos, elimina o pós-processamento de ataque químico, isto é, o controle do diâmetro médio dos nanoporos é ser feito pelo controle da temperatura de anodização do eletrólito. Os histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos para as diferentes temperaturas do eletrólito (Figura 2.16e-h) confirmam o aumento no diâmetro médio dos nanoporos (de 30 até 55 nm). Observe que nanoestrutura de AAP otimizada, isto é, com nanoporos abertos e circulares acontece a 40°C. Como mostrado na Figura A2 do apêndice A, para temperaturas maiores que 45 °C as nanoestruturas tendem a desmoronar-se pelo fenômeno de “queima” e quebra dielétrica do óxido nanoporoso. A nanoestrutura anodizada a 45 °C já mostra indícios de afinamento localizado das paredes dos

poros, assim como defeitos estruturais devido à dissolução da alumina anódica no eletrólito.

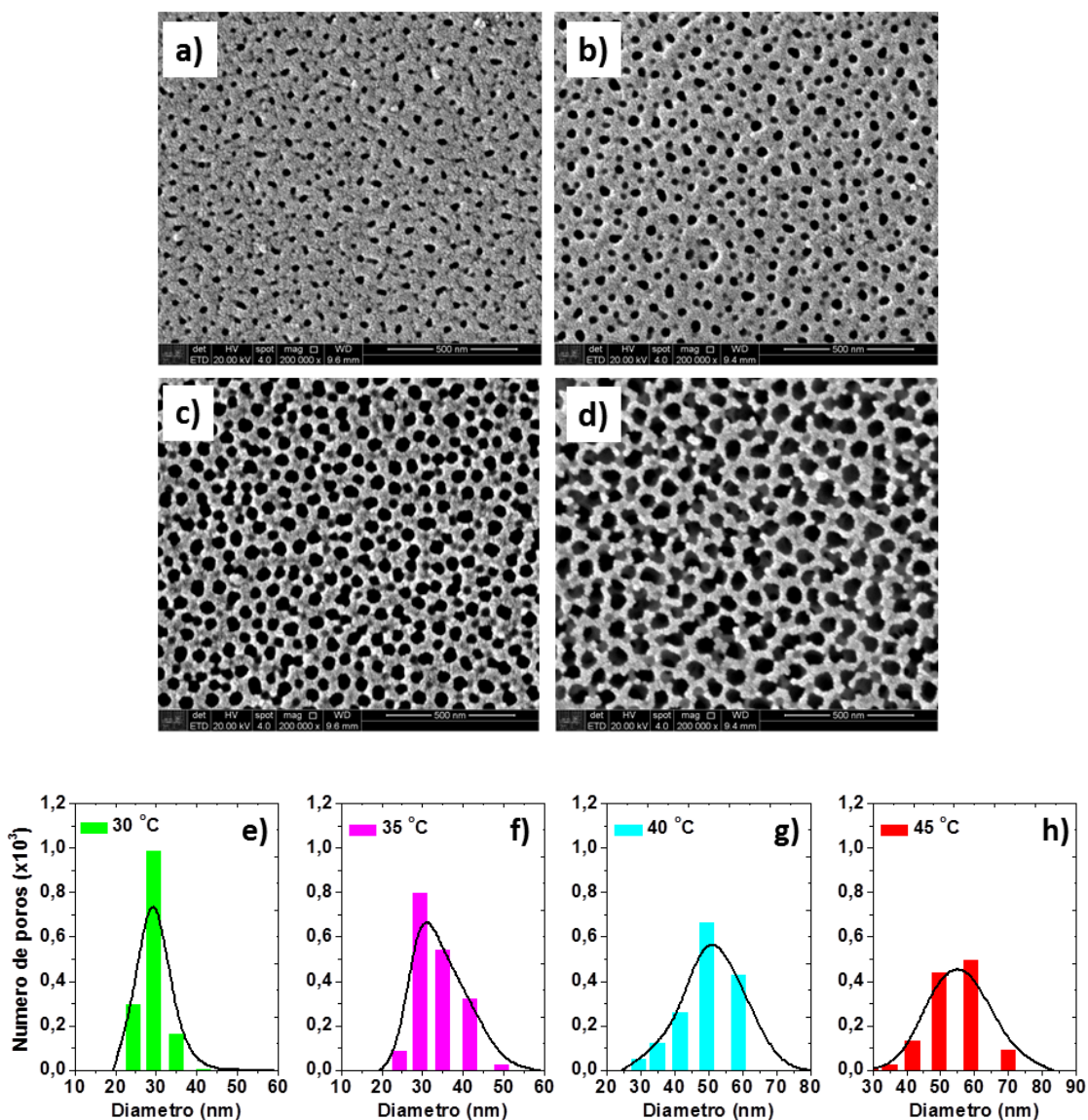


Figura 2.16: (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada (0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 45 V e 60 min) para temperaturas de 30, 35, 40 e 45 °C. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos para as diferentes temperaturas.

A Figura 2.17a mostra a relação quantitativa do diâmetro médio (círculos pretos) e distância interporo (círculos azuis) como função da temperatura do eletrólito. Supondo aproximadamente uma relação linear por intervalos entre o diâmetro médio e a temperatura, é possível inferir a taxa de corrosão química das paredes

celulares que é em torno de $\sim 1,7 \text{ nm}^\circ\text{C}$, permanecendo constante a distância interporo ($\sim 110 \text{ nm}$). O aumento no diâmetro médio dos nanoporos também induz um aumento linear na porosidade da amostra atingindo um valor máximo de 15% antes da nanoestrutura de alumina desmoronar pelo aumento da temperatura. Similar ao processo de anodização suave a temperaturas moderadas (Figura 2.14), a distância interporo é independente da temperatura do eletrólito e, por conseguinte, a densidade porosa nestas superfícies anodizadas é de aproximadamente $10^{10} \text{ poros/cm}^2$.

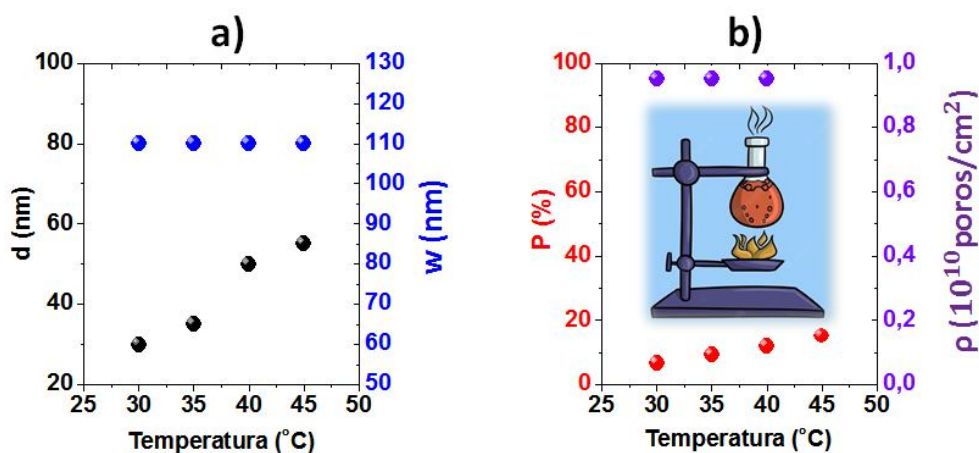


Figura 2.17: Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função da temperatura do eletrólito em $^\circ\text{C}$.

O interior da Figura 2.17b mostra esquematicamente o processo de aquecimento da solução eletrolítica. Uma vez que o eletrólito atinge a temperatura de anodização, a amostra de Al é colocada nele até atingir o equilíbrio termodinâmico. Este equilíbrio é crucial para a formação rápida dos nanoporos nos primeiros segundos de anodização. De outro modo, a formação dos nanoporos será mais lenta e os formatos das curvas potenciostáticas serão diferentes daquelas observadas na Figura 2.15a.

2.4.2.2 Anodização em soluções saturadas: 0,5-2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

A Figura 2.18a mostra as curvas cronoamperométricas para o processo de anodização de quatro amostras, variando a concentração do eletrólito de 0,5 M a 2,0 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (em intervalos de 0,5 M), mantendo fixo a temperatura em $30 \text{ }^\circ\text{C}$

(valor escolhido para não queimar a amostra) e potencial de 45 V. Neste caso, o tempo de anodização foi também de 60 min com o intuito de comparar a taxa de crescimento dos nanoporos com o processo de anodização quente. De maneira muito similar, a cinética de formação dos nanoporos para este processo de anodização saturada também é rápida (veja curva potenciostática para 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

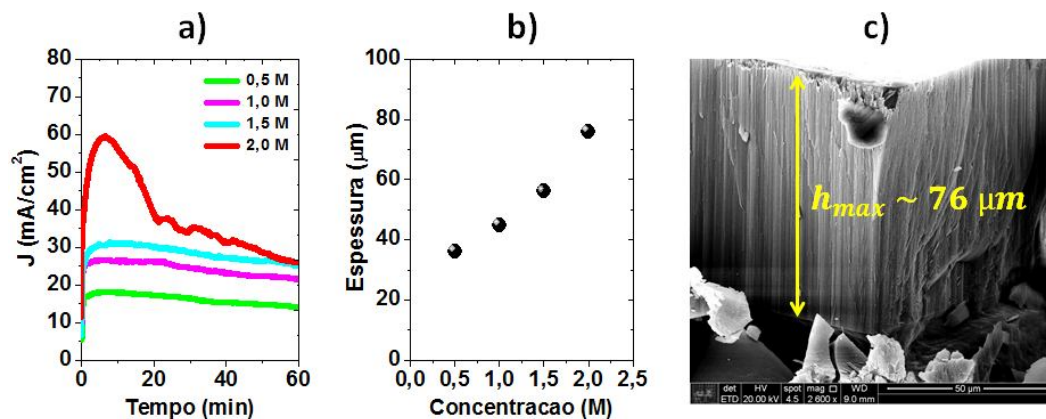


Figura 2.18: (a) Curvas cronoamperométricas para 4 amostras anodizadas a diferentes concentrações: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. (b) Espessura do óxido nanoporoso crescido como função da concentração do eletrólito. (c) Imagem MEV mostrando a espessura do óxido nanoporoso para a amostra preparada em 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Observa-se que para concentrações entre 0,5 M e 1,5 M; a densidade de corrente estacionária permanece quase constante durante o intervalo de anodização, o que sugere, naturalmente, uma taxa de crescimento dos nanoporos constante para cada concentração (Figura 2.18b). O formato da cinética de formação dos nanoporos para soluções altamente saturadas (2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) merece uma observação. Devido à elevada concentração, o soluto $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (em água) só foi dissolvido completamente se aquecido a 35 °C. Neste caso particular, foram consideradas duas temperaturas de trabalho, uma temperatura inicial de anodização de 35 °C e uma temperatura final de 30 °C. A temperatura foi diminuída a razão de 1 °C/4min completando um período de 20 min. Essa diminuição gradual de temperatura (de 35 °C até 30 °C) teve por objetivo evitar o fenômeno de quebra e ruptura dielétrica do óxido poroso observada em anodizações de alta temperaturas (altas densidade de corrente). Depois de 20 min de anodização saturada (2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), a curva cinética apresentou uma ligeira diminuição na

densidade de corrente estacionária até igualar àquela de 1,5 M H₂C₂O₄. Neste ponto, é muito interessante notar que, contrário à anodização quente (ver curva cinética anodizada a 50 °C, Figura 2.15a), o formato da curva cinética para 2,0 M H₂C₂O₄ (com $J_{max} = 60 \text{ mA/cm}^2$) ainda representa uma cinética com formação de nanoporos sem queima nem quebra dielétrica do óxido.

O processo de anodização saturada mostra um aumento razoável na taxa de crescimento dos nanoporos (ver Figura 2.18b) à medida que a solução eletrolítica fica mais concentrada. Embora essa relação seja exponencial (círculos pretos), aqui só serão consideradas apenas as duas concentrações mais altas (1,5 M e 2,0 M) já que é de interesse para o presente trabalho. Com isso, é possível inferir uma taxa média de crescimento dos nanoporos em relação à concentração do eletrólito que é aproximadamente 40 µm/M. Evidentemente, o ingrediente principal neste tipo de anodização saturada é a consideração de uma temperatura inicial maior do que a final. Com essa simples condição é possível afirmar que houve um aumento de 40 µm ao anodizar uma amostra em 2,0 M H₂C₂O₄ relativo a 1M H₂C₂O₄. Como resultado, foi obtido uma nanoestrutura auto-organizada de AAP com taxa de crescimento médio dos nanoporos de 76 µm/h (ver Figura 2.18c) ou, em outras palavras, uma membrana de AAP com razão de aspecto de ~ 1500. Em termos de velocidade de processo, a anodização saturada é 1,23 vezes mais rápido do que à anodização quente e 0,95 vezes mais lento do que à anodização dura. Interessante observar que a anodização em 2,0 M H₂C₂O₄ (com $\Delta C = 5 \text{ }^\circ\text{C}$) é tão similar, em termos de velocidade de processo, a uma anodização dura com potencial de 150 V. Uma das vantagens observadas da anodização saturada em relação à anodização dura é a baixa densidade de corrente gerada. Entretanto, a anodização dura precisa de 200 mA/cm² (como máximo) para atingir essa velocidade de processo, e a anodização saturada reportada aqui só precisa de 60 mA/cm². O simples fato de aumentar a concentração do eletrólito é bem mais simples do que trabalhar com elevados potenciais e sistemas de refrigeração.

A Figura 2.19 mostra as imagens MEV das superfícies anodizadas para diferentes concentrações do eletrólito (Figuras 2.19a-d) com seus respectivos histogramas de distribuição do diâmetro dos nanoporos (Figuras 2.19e-h). Observe que há um ligeiro aumento no diâmetro dos nanoporos e uma maior regularidade na sua

distribuição conforme aumenta-se a concentração (válido para concentrações entre 0,5 e 1,5M). Já para a nanoestrutura anodizada em 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, nota-se um aumento maior no diâmetro dos poros devido à temperatura inicial do eletrólito (35 °C) que dissolve em parte o óxido anódico durante o processo de anodização. Uma vantagem deste tipo de anodização em altas concentrações, além do aprimoramento na taxa de corrosão, é a sua simplicidade, eliminando equipamentos adicionais para controle da temperatura a 0 °C.

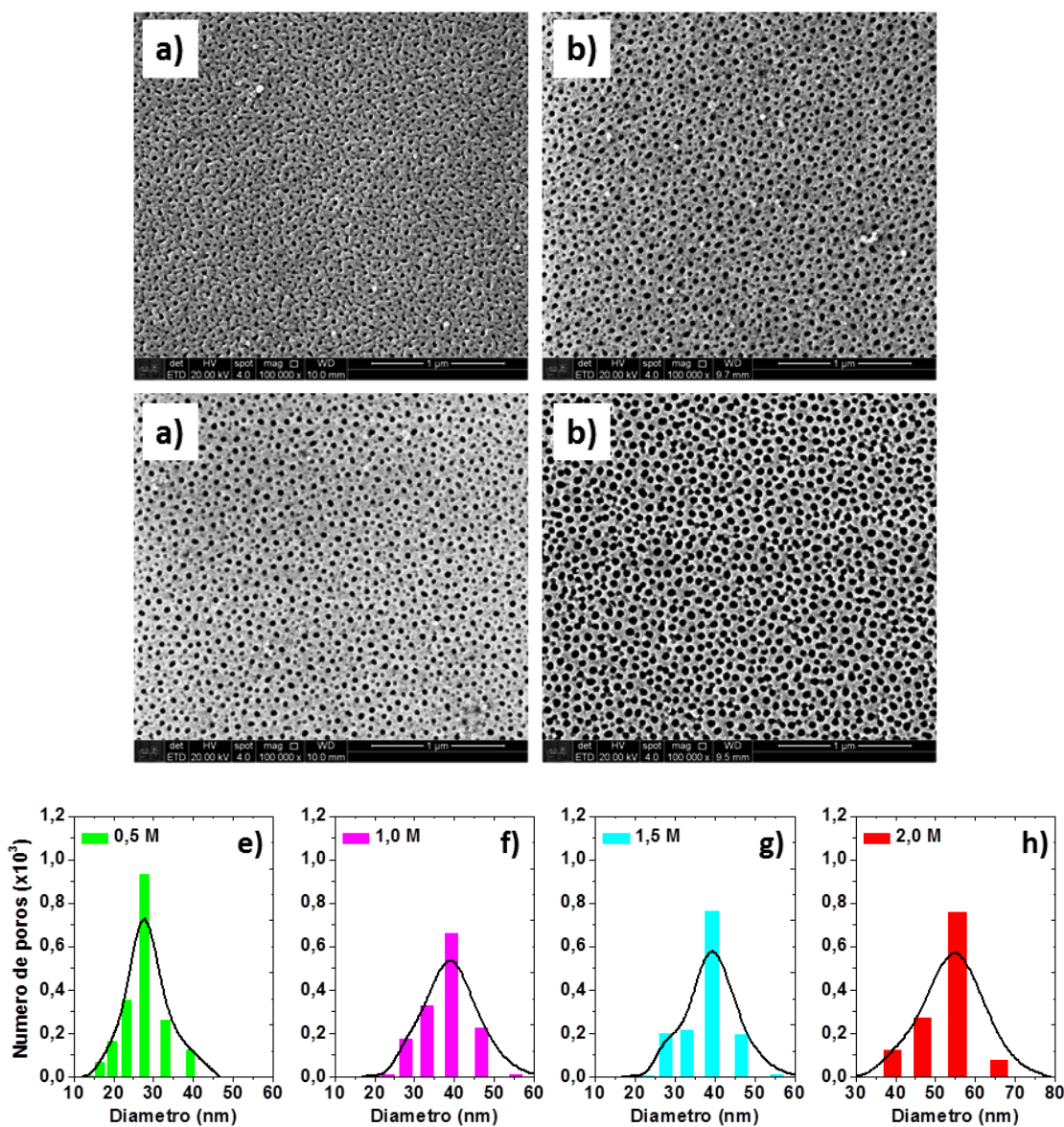


Figura 2.19: (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada para diferentes concentrações do eletrólito: 0,5 M; 1,0 M; 1,5 M e 2,0 M. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos como função da concentração do eletrólito.

Os histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos para as diferentes concentrações do eletrólito são mostradas nas Figuras 2.19e-h. Para concentrações relativamente altas, entre 0,5 e 1,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, os histogramas confirmam quantitativamente o aumento do diâmetro médio (de 27 a 38 nm), mantendo a regularidade espacial (e circularidade) dos nanoporos. Quando a concentração é 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, um deslocamento do histograma para a direita revela um aumento considerável do diâmetro médio (de 38 para 53 nm). Vale a pena mencionar aqui que para processos de anodização em concentrações maiores que 2 M, o eletrólito precisa atingir temperaturas $> 35\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura inicial) para que o soluto ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seja dissolvido completamente. Porém essa alta temperatura inicial faz com que as nanoestruturas de alumina porosa (formadas) sejam dissolvidas. Este processo é equivalente a fenômeno de queima e quebra dielétrica do óxido nanoporoso devido a um crescimento rápido e descontrolado da densidade de corrente de anodização. Por outra parte, a Figura 2.20 mostra a relação quantitativa do diâmetro médio (círculos pretos), distância interporo (círculos azuis), porosidade (P) e densidade porosa (ρ) como função da concentração do eletrólito. Em relação ao diâmetro médio (d) e a porosidade, podemos dividi-las em três regiões dependendo da concentração do eletrólito. Para concentrações entre 0,5 e 1,0 M (relação linear), o soluto é dissolvido completamente e o diâmetro médio (e porosidade) aumenta a razão de 2 nm por cada 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1 % por cada 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). A região entre 1,0 e 1,5 M (relação quase constante), o solução eletrolítica se satura e o diâmetro médio (e porosidade) praticamente permanece constante.

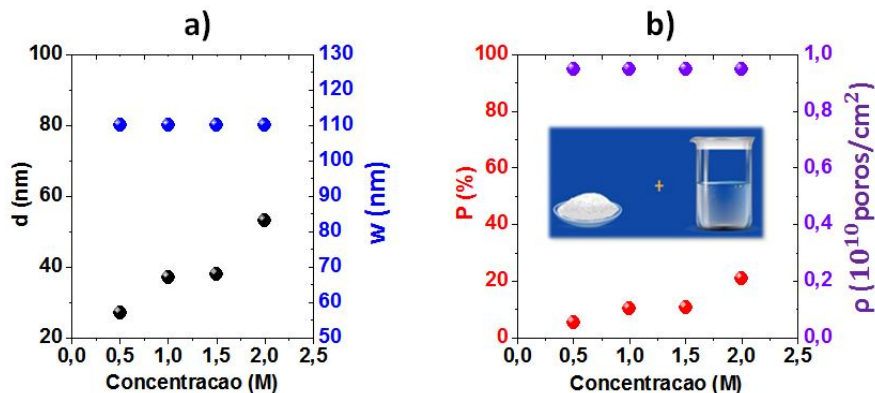


Figura 2.20: Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função da concentração do eletrólito.

Para eletrólitos altamente saturados (de 1,5 a 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) um incremento abrupto no diâmetro (e porosidade) acontece devido ao aumento da temperatura no estágio inicial (35 °C). Essa temperatura é crucial para que o soluto seja dissolvido completamente e haja um crescimento rápido dos nanoporos nos primeiros 20 minutos de anodização. No que concerne à distância interporo (e densidade porosa), esta permanece constante (~ 110 nm) para todas as concentrações do eletrólito. É importante mencionar também que no caso crítico de saturação (2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), o diâmetro médio dos nanoporos foi de 53 nm e, portanto, uma porosidade máxima de 21 % (Figura 2.20b). Similar ao processo de anodização quente (Figura 2.17), a distância interporo (para este tipo de anodização) permanece constante e, conseqüentemente também, a densidade porosa, com aproximadamente 10^{10} poros/cm² com independência da concentração do eletrólito.

Em resumo, o processo de anodização saturada (particularmente para 2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) poderia ser considerado uma combinação de um processo de anodização a altas concentrações com um processo de anodização quente devido à temperatura inicial utilizada (35 °C). Neste sentido, o simples fato de aumentar a concentração e a temperatura do eletrólito, sem considerar processos adicionais, conseguiu-se atingir uma taxa de crescimento médio dos nanoporos de 76 $\mu\text{m}/\text{h}$ (razão de aspecto de ~ 1500) equiparável a um processo de anodização dura, onde são utilizados potenciais muito altos (150 V) e processos complexos adicionais para evitar a queima e a ruptura dielétrica da nanoestrutura de AAP.

2.4.2.3 Anodização a potenciais moderados: 48-65 V

Na seção anterior, foi observado que anodizações a altas temperaturas e altas concentrações do eletrólito conduzem a altas taxas de crescimento dos nanoporos comparáveis a processos de anodização dura. Porém, os valores críticos de temperatura (45 °C) e concentração (2,0 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) limitam o processo de aumentar ainda mais a taxa de crescimento dos nanoporos. Nesta seção, foi estudado o efeito dos potenciais, não muito altos, sobre a taxa de crescimento e a cinética de formação dos nanoporos. A Figura 2.21a mostra as curvas cronoamperométricas para o processo de anodização de quatro amostras, ao

variar o potencial aplicado entre 48 V e 65 V, mantendo fixo a temperatura em 30 °C, e a concentração do eletrólito em 1,5 M H₂C₂O₄. As escolhas da temperatura e da concentração de anodização estão baseadas nas observações experimentais das seções anteriores. Por exemplo, a temperatura de 30 °C foi escolhida porque a estabilidade das nanoestruturas de AAP é comprometida para $T > 30$ °C (ver Figura 2.16a-d), entretanto que as mesmas nanoestruturas são estáveis com o aumento da concentração (ver Figura 2.19a-d).

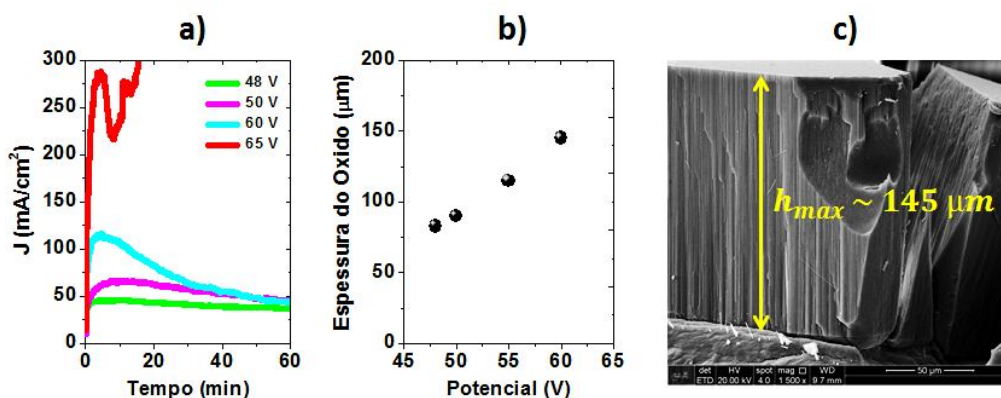


Figura 2.21: (a) Curvas cronoamperométricas para 4 amostras anodizadas em 1,5 M H₂C₂O₄ a 30 °C, aplicando potenciais de 48, 50, 60 e 65 V. (b) Espessura do óxido nanoporoso crescido como função do potencial de anodização. (c) Imagem MEV vista em seção transversal da espessura do óxido crescido para 60 V.

Note que os potenciais considerados neste caso são menores do que os potenciais em processos de anodização dura e ultra-dura (110-150 V). A escolha dos potenciais de anodização (48-60 V) foi devido à seguinte observação: pequenas variações no potencial de anodização ($\Delta V = 5$ V) induzem grandes variações na densidade de corrente ($\Delta J \sim 50$ mA/cm²) bem no início do processo de anodização. Potenciais maiores que 60 V queimam (danificam ou rompem) a nanoestrutura de AAP pelo fenômeno de ruptura dielétrica (altas densidade de corrente) como é o caso da nanoestrutura anodizada a 65 V (ver curva cinética da Figura 2.21a, efeito de avalanche de corrente). Similar aos processos de anodização dura e ultra-dura, a formação dos nanoporos auto-organizados, neste caso particular, foi quase espontânea (< 2 s). Os comportamentos cinéticos para as curvas de 48 V e 50 V seguem o mecanismo de uma anodização suave. No entanto, especial atenção deve ser dada para a curva de 60 V. Nesta curva cinética, depois de uma formação

espontânea dos nanoporos, a densidade de corrente cai exponencialmente devido a rápido crescimento dos poros e, portanto, o caminho percorrido pelas espécies iônicas é maior. Quanto maior o comprimento do nanoporo mais lenta será a taxa de crescimento. Similares comportamentos da densidade de corrente foram observados nos tipos de anodização dura e ultra-dura devido ao alto potencial [56,60]. Isso significa que o fenômeno de queda exponencial em $J(t)$ é intrínseco aos processos de fabricação rápida de nanoestruturas de AAP. No caso aqui estudado, em condições de alta concentração (1,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e relativamente alta temperatura (30 °C), não é diferente. A curva potenciostática para 65 V, mostrada na Figura 2.21a, representa uma anodização com alta densidade de corrente ($J_{max} \sim 300 \text{ mA/cm}^2$) sem formação de uma nanoestrutura de AAP estável devido possivelmente a um desequilíbrio nas taxas de crescimento das interfaces eletrólito/óxido e óxido/alumínio.

Por outro lado, a Figura 2.21b mostra o aumento exponencial da espessura do óxido com o potencial aplicado. Desta maneira, a taxa de crescimento dos nanoporos aumenta à medida que variamos para maiores potenciais aplicados. Essa taxa de crescimento dos poros em relação ao potencial aplicado é de aproximadamente 6 $\mu\text{m/V}$. Com isso, há um aumento bastante significativo na taxa de crescimento dos poros de 65 μm relativo ao método de anodização dura. Como resultado, obtivemos uma nanoestrutura auto-organizada de AAP com taxa de crescimento médio dos nanoporos de 145 $\mu\text{m/h}$ (anodização a 60 V) ou, em outras palavras, uma membrana de AAP com razão de aspecto de ~ 2132 (Figura 2.21c). Em termos de velocidade de processo, esta última anodização sob condições críticas (1,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 30 °C e 60 V) é 1,8 vezes mais rápido do que à anodização dura, e 3,5 vezes mais lenta do que à anodização ultra-dura (520 $\mu\text{m/h}$). Porém, uma das vantagens observadas da anodização crítica proposta está na baixa densidade de corrente atingida 120 mA/cm^2 (em relação a 2250 mA/cm^2 da anodização ultra-dura) necessária para atingir tal taxa de corrosão. A anodização crítica também elimina duas das três etapas adicionais em um processo de anodização ultra-dura (inicialização com uma anodização suave e depois dura). Outra vantagem da anodização crítica está na eliminação do sistema de refrigeração (e de aspersão do eletrólito) da camada barreira utilizado em ambas anodizações dura e ultra-dura, o qual serve para a eliminação local de calor nas

interfaces eletrólito/óxido e óxido/alumínio. Todas estas vantagens fazem da anodização crítica uma técnica alternativa aos métodos existentes de fabricação rápida de nanoestruturas de AAP, compensando o tempo total requerido para preparar tais nanoestruturas auto-organizadas.

A Figura 2.22 mostra as imagens MEV das superfícies anodizadas para os diferentes potenciais aplicados a CE (Figuras 2.22a-c) com seus respectivos histogramas de distribuição do diâmetro dos nanoporos (Figuras 2.22e-g).

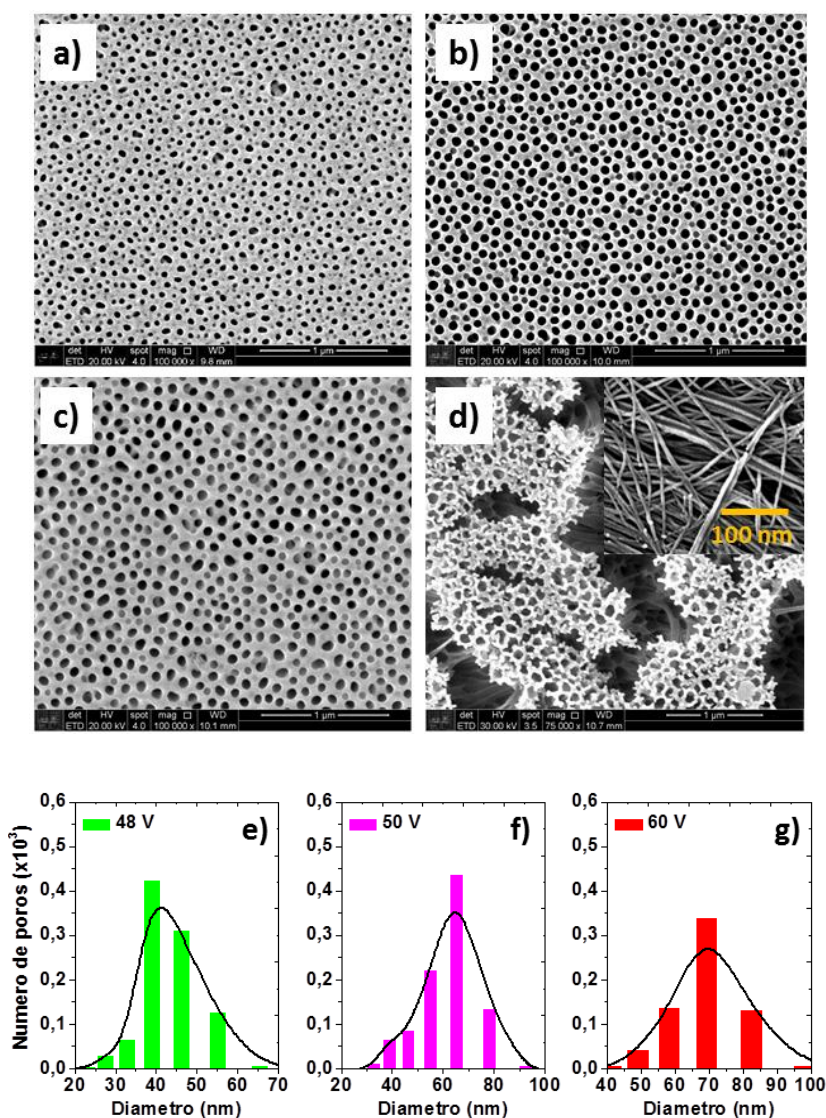


Figura 2.22: (a-d) Imagens MEV da superfície anodizada para os diferentes potenciais de anodização: 48, 50, 60 e 65 V. (e-h) Histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos como função do potencial.

Observe que para os três primeiros potenciais (48, 50 e 60 V), as imagens MEV revelam um aumento no diâmetro dos nanoporos ao aumentar o potencial de anodização. Agora, quando o potencial de anodização é 65 V (Figura 2.22d), a nanoestrutura auto-organizada de AAP se desmorona devido ao fenômeno de queima e ruptura dielétrica (avalanche da corrente elétrica). Para potenciais maiores que 65 V, associadas evidentemente a avalanches da corrente elétrica, verificamos que há formação de nanofios (ou nanofibras) de alumina pura com 20 nm de diâmetro (ver Figura interior da imagem MEV 2.22d). Esses nanofios originam-se dos vértices da nanoestrutura hexagonal de AAP já que as paredes (com gradiente de concentração de oxalatos) dos nanoporos foram totalmente afinadas [68,69].

A Figura 2.23 mostra a relação quantitativa do diâmetro médio (círculos pretos), distância interporo (círculos azuis), porosidade (P) e densidade porosa (ρ) como função do potencial de anodização. Note que o diâmetro médio e a porosidade sempre têm uma tendência para o aumento: de 43 a 68 nm para o diâmetro médio, e de 15 % para 31 % na porosidade. No que concerne à distância interporo, houve um aumento considerável de 104 a 117 nm e uma diminuição na densidade de poros de $1,1 \times 10^{10}$ a $0,8 \times 10^{10}$ poros/cm². Da relação linear entre a distância interporo (w) e o potencial aplicado é possível inferir a taxa de aumento da distância entre poros que é em torno de 1 nm/V.

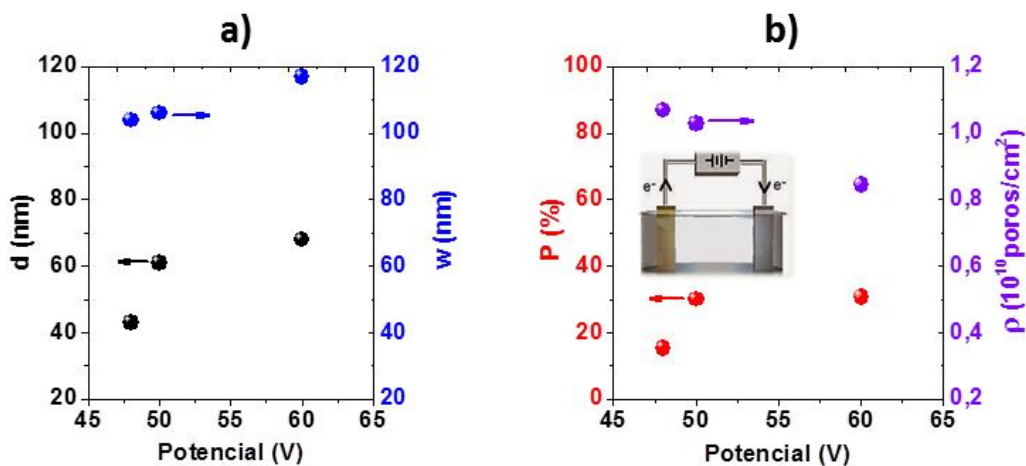


Figura 2.23: Diâmetro médio e distância interporo (a), porosidade e densidade porosa (b) como função do potencial aplicado à CE.

Finalmente, o interior da Figura 2.23b mostra o diagrama esquemático da CE e como o potencial é aplicado. Uma vez que o sistema eletroquímico atingir o equilíbrio termodinâmico é ligado à tensão.

2.4.3 Nanoestruturas hexagonais de AAP fabricadas por duas etapas de anodização em condições eletroquímicas convencionais: 0,5 M H₂C₂O₄; 25 °C, 45 V

Um dos métodos mais simples de diminuir os defeitos superficiais em nanoestruturas de AAP é o método de duas anodizações [67]. Assim sendo, a Figura 2.24 mostra a comparação morfológica (e estrutural) e cinética de formação de nanoestruturas auto-organizadas preparadas por uma (Figuras 2.24a e 2.24c) e duas etapas (Figuras 2.24b e 2.24d) de anodização. Em ambos os casos, essas nanoestruturas hexagonais foram fabricadas usando 0,5 M H₂C₂O₄ a 25 °C e 45 V. Depois da anodização, os nanoporos foram abertos em 1M H₃PO₄ a 25 °C com tempos dissolução química de 45 min (1^a anodização) e 10 min (2^a anodização). As Figuras 2.24a e 2.24b mostram as micrografias MEV em vista superior de áreas extensas (10 µm x 10 µm) dessas nanoestruturas auto-organizadas de AAP após a dissolução química respectiva. Imagens MEV aumentadas em 100000x, mostradas no interior dos painéis 2.24a e 2.24b, revelam claramente a estrutura hexagonal dos nanoporos com diâmetros médios de 95 e 45 nm, respectivamente, e distância interporo de 110 nm. Note que esses diâmetros médios foram inferidos dos respectivos histogramas das distribuições do diâmetro dos nanoporos (ver painéis interiores - lado inferior esquerdo - das Figuras 2.24a e 2.24b). No que concerne à cinética de formação dos nanoporos, curvas cronoamperométricas da 1^a e 2^a anodização (primeiros 6 min) são mostradas nas Figuras 2.24c e 2.24d, respectivamente. Note que, na curva cinética da 2^a anodização, os períodos de tempo dos estágios iniciais de formação dos nanoporos foram reduzidos. Isso é devido à texturização do alumínio (cavidades côncavas sobre o alumínio) antes da segunda anodização. As nanocavidades pré-formadas sobre o alumínio atuam como centros de nucleação para o crescimento dos poros na 2^a anodização. Em ambos os casos a taxa de crescimento dos nanoporos é constante (250 nm/min) devido à densidade de corrente estacionária ser constante (~ 12 ± 1 mA/cm²).

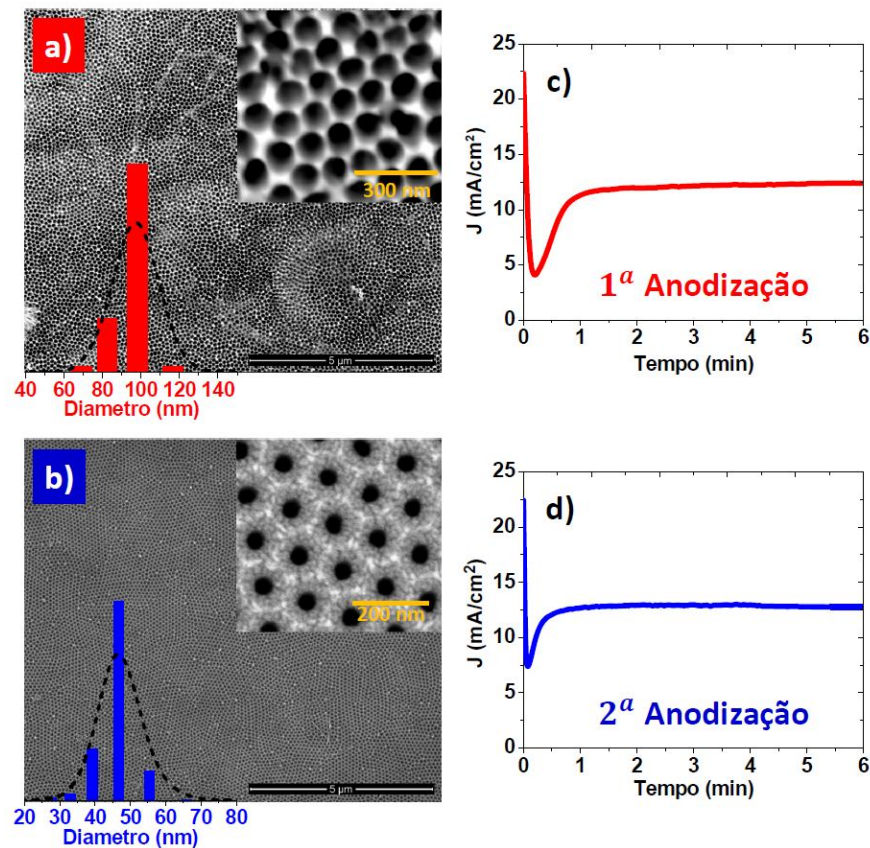


Figura 2.24: Micrografias MEV em grande escala da superfície nanoestruturada e auto-organizada de AAP preparadas por uma (a) e duas (b) etapas de anodização. Os interiores (lado superior direito) dos painéis (a) e (b) mostram também imagens MEV dos arranjos hexagonais com diâmetros médios de 95 e 45 nm, respectivamente, e distância interporo de 110 nm. Nos interiores (lado inferior esquerdo) dos painéis (a) e (b) se mostram os histogramas das distribuições do diâmetro médio dos nanoporos. As curvas cinéticas da 1^a e 2^a anodização são mostradas em (c) e (d), respectivamente.

Neste contexto, nanoestruturas auto-organizadas de AAP podem ser fabricadas por uma ou duas etapas de anodização. Entretanto, o processo de uma só anodização precisa de um controle preciso da dissolução química do óxido anódico (para diminuir os defeitos superficiais). Já os processos com duas anodizações, como o próprio nome sugere, requerem uma segunda anodização para eliminar qualquer defeito superficial e revelar a auto-organização dos nanoporos.

2.5 Conclusão

Em resumo, o método de anodização crítica permitiu fabricar rapidamente nanoestruturas auto-organizadas de AAP (arranjos hexagonais de nanoporos) com diâmetros médios entre 30 e 90 nm, distância interporo de 110 nm, e elevadas razões de aspecto (entre 1475 e 2132). A alta taxa de crescimento dos nanoporos, comparável aos métodos atuais de anodização dura e ultra-dura (em termos de eficiência e complexidade), foi devido ao uso de uma solução saturada de ácido oxálico (1,5 M) a temperatura relativamente alta (30 °C) e potencial moderado de 60 V. Em termos de velocidade de processo, a anodização crítica proposta (com taxa de crescimento dos nanoporos de 145 $\mu\text{m}/\text{h}$) encontra-se entre os métodos de anodização dura (com 80 $\mu\text{m}/\text{h}$) e anodização ultra-dura (com 520 $\mu\text{m}/\text{h}$). Porém, as vantagens da anodização crítica, tais como baixa densidade de corrente atingida (120 mA/cm^2 em comparação a 2250 mA/cm^2 da anodização ultra-dura), eliminação de etapas prévias à anodização, eliminação de sistemas de resfriamento e aspensão do eletrólito, fazem da anodização crítica uma técnica alternativa aos métodos de anodização atuais para a fabricação rápida de nanoestruturas hexagonais de AAP.

2.6 Referências

- [1] EVERTSSON, Jonas et al. The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals. **Applied Surface Science** 349, 826-832, 2015.
- [2] GILES, Georges. **Electrolytic Condenser or Electrolytic Valve**. U.S. Patent n. 1,190,886, 11 jul. 1916.
- [3] BENGOUGH, G. D.; STUART, J. M. **Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys**. UK Patent 223, 994, 1923.
- [4] BENGOUGH, G. D.; STUART, J. M. **A process of producing a coloured surface on aluminium or aluminium alloys**. UK Patent 223, 3, 1924.
- [5] FLICK, F. B. (1925). American Patent: **Coating Aluminum Articles**, No. 1,526,127. Granted Feb 10, 1925.

- [6] GOWER, C. H. R. (1928). British Patent: **An improved process for providing a resistant coating upon the surfaces of aluminium and aluminium alloys**, No. 27,880/27. Accepted May 24, 1928.
- [7] HENLEY, V. F. **Anodic oxidation of aluminium and its alloys: the pergamon materials engineering practice series**. Elsevier, 2013.
- [8] SKELDON, P. et al. Barrier-type anodic films on aluminium in aqueous borate solutions: 2—Film compositions by Rutherford backscattering spectroscopy and nuclear reaction methods. **Surface and Interface Analysis** 5, 6, 252-263, 1983.
- [9] DIGGLE, John W.; DOWNIE, Thomas C.; GOULDING, C. W. Anodic oxide films on aluminum. **Chemical Reviews** 69, 3, 365-405, 1969.
- [10] KELLER, F.; HUNTER, M. S.; ROBINSON, D. L. Structural features of oxide coatings on aluminum. **Journal of the Electrochemical Society** 100, 9, 411, 1953.
- [11] HOAR, T. P.; MOTT, N. F. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 9, 2, 97-99, 1959.
- [12] AKAHORI, Hiroshi. Electron microscopic study of growing mechanism of aluminium anodic oxide film. **Microscopy** 10, 3, 175-185, 1961.
- [13] DAVIES, J. A. et al. The migration of metal and oxygen during anodic film formation. **Journal of the Electrochemical Society** 112, 7, 675, 1965.
- [14] O'SULLIVAN, J. P.; WOOD, G. C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences** 317, 1531, 511-543, 1970.
- [15] O'SULLIVAN, J. P.; HOCKEY, J. A.; WOOD, G. C. Infra-red spectroscopic study of anodic alumina films. **Transactions of the Faraday Society** 65, 535-541, 1969.

- [16] THOMPSON, G. E. et al. Porous anodic film formation on aluminium substrates in phosphoric acid. **Transactions of the IMF** 56, 1, 159-167, 1978.
- [17] CSOKAN, Paul. **Nucleation mechanism in oxide formation during anodic oxidation of aluminum**. In: Advances in corrosion science and technology. Boston, MA: Springer US, 1980. p. 239-356.
- [18] THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. Porous anodic film formation on aluminium. **Nature** 290, 5803, 230-232, 1981.
- [19] THOMPSON, G. E. et al. Anodic oxidation of aluminium. **Philosophical Magazine B** 55, 6, 651-667, 1987.
- [20] KNIEP, Rüdiger; LAMPARTER, Peter; STEEB, Siegfried. Structure of anodic oxide coatings on aluminum. **Advanced Materials** 1, 7, 229-231, 1989.
- [21] FURNEAUX, R. C.; RIGBY, W. R.; DAVIDSON, A. P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium. **Nature** 337, 6203, 147-149, 1989.
- [22] THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solid Films** 297, 1-2, 192-201, 1997.
- [23] BRACE, A. W. **The technology of anodizing aluminium** (3rd ed.). Modena, Italy: Interall S.R.L. 2000.
- [24] SHEASBY, P. G.; WERNICK, S.; PINNER, R. **Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys**. Volumes 1 and 2. 1987.
- [25] POINERN, Gerrard Eddy Jai; ALI, Nurshahidah; FAWCETT, Derek. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. **Materials** 4, 3, 487-526, 2011.
- [26] INGHAM, Colin J.; TER MAAT, Jurjen; DE VOS, Willem M. Where bio meets nano: the many uses for nanoporous aluminum oxide in biotechnology. **Biotechnology Advances** 30, 5, 1089-1099, 2012.

- [27] JANI, Abdul Mutalib Md; LOSIC, Dusan; VOELCKER, Nicolas H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. **Progress in Materials Science** 58, 5, 636-704, 2013.
- [28] FERRÉ-BORRULL, Josep et al. Nanostructural engineering of nanoporous anodic alumina for biosensing applications. **Materials** 7, 7, 5225-5253, 2014.
- [29] LEE, Woo; PARK, Sang-Joon. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. **Chemical Reviews** 114, 15, 7487-7556, 2014.
- [30] XIFRE-PEREZ, Elisabet et al. Mesoporous alumina as a biomaterial for biomedical applications. **Open Material Sciences** 2, 1, 13-32, 2015.
- [31] MIJANGOS, Carmen; HERNÁNDEZ, Rebeca; MARTIN, Jaime. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates. **Progress in Polymer Science** 54, 148-182, 2016.
- [32] LAW, Cheryl Suwen et al. Nanoporous anodic alumina photonic crystals for optical chemo-and biosensing: Fundamentals, advances, and perspectives. **Nanomaterials** 8, 10, 788, 2018.
- [33] WEI, Qiliang et al. Rational design of novel nanostructured arrays based on porous AAO templates for electrochemical energy storage and conversion. **Nano Energy** 55, 234-259, 2019.
- [34] RUIZ-CLAVIJO, Alejandra; CABALLERO-CALERO, Olga; MARTÍN-GONZÁLEZ, Marisol. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications. **Nanoscale** 13, 4, 2227-2265, 2021.
- [35] DOMAGALSKI, Jakub T.; XIFRE-PEREZ, Elisabet; MARSAL, Lluís F. Recent advances in nanoporous anodic alumina: Principles, engineering, and applications. **Nanomaterials** 11, 2, 430, 2021.

- [36] BRUDZISZ, Anna M.; GIZIŃSKI, Damian; STĘPNIOWSKI, Wojciech J. Incorporation of ions into nanostructured anodic oxides—Mechanism and functionalities. **Molecules** 26, 21, 6378, 2021.
- [37] NOREK, Małgorzata. Self-Ordered Porous Anodic Alumina with Large Pore Intervals: Review on Experimental and Theoretical Research. **J. Electrochem. Soc.** 169, 123503, 2022.
- [38] SHANG, Guoliang et al. Anodic alumina photonic crystals: Structure engineering, optical properties and prospective applications. **Materials Today Communications**, 105052, 2022.
- [39] EESSAA, Ashraf K.; EL-SHAMY, A. M. Review on fabrication, characterization, and applications of porous anodic aluminum oxide films with tunable pore sizes for emerging technologies. **Microelectronic Engineering**, 112061, 2023.
- [40] MASUDA, Hideki; FUKUDA, Kenji. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. **Science** 268, 5216, 1466-1468, 1995.
- [41] PARKHUTIK, V. P.; SHERSHULSKY, V. I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. **Journal of Physics D: Applied Physics** 25, 8, 1258, 1992.
- [42] PATERMARAKIS, G.; KARAYANNIS, H. S. The mechanism of growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium at high film thicknesses. **Electrochimica Acta** 40, 16, 2647-2656, 1995.
- [43] PATERMARAKIS, G. Transport phenomena inside the pores involved in the kinetics and mechanism of growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 404, 1, 69-76, 1996.
- [44] THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solid Films** 297, 1-2, 192-201, 1997.

- [45] RUNGE, Jude M.; POMIS, A. **Anodic oxide film formation: Relating mechanism to composition and structure**. In: Proceedings of the AESF SUR/FIN 2000 Technical Conference, AESF. 2000.
- [46] LERNER, Moisey. **Is the barrier layer responsible for the cellular structure of aluminum oxide film anodized in sulfuric acid**. In: Proceedings of AESF Surfin Conference. 2003.
- [47] GARCIA-VERGARA, S. J. et al. Mechanical instability and pore generation in anodic alumina. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** 462, 2072, 2345-2358, 2006.
- [48] GARCIA-VERGARA, S. J. et al. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. **Electrochimica Acta** 52, 2, 681-687, 2006.
- [49] HOUSER, Jerrod E.; HEBERT, Kurt R. The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films. **Nature Materials** 8, 5, 415-420, 2009.
- [50] NIELSCH, Kornelius et al. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule. **Nano Letters** 2, 7, 677-680, 2002.
- [51] MASUDA, Hideki; HASEGAWA, Fumio; ONO, Sachiko. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. **Journal of the Electrochemical Society** 144, 5, L127, 1997.
- [52] LI, An-Ping et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. **Journal of Applied Physics** 84, 11, 6023-6026, 1998.
- [53] MASUDA, Hideki; YADA, Kouichi; OSAKA, Atsushi. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. **Japanese Journal of Applied Physics** 37, 11A, L1340, 1998.

- [54] SHINGUBARA, S. et al. Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte. **Electrochemical and Solid-State Letters** 7, 3, E15, 2004.
- [55] SULKA, Grzegorz D.; STĘPNIOWSKI, Wojciech J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. **Electrochimica Acta** 54, 14, 3683-3691, 2009.
- [56] LEE, Woo et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. **Nature Materials** 5, 9, 741-747, 2006.
- [57] LI, Feiyue; ZHANG, Lan; METZGER, Robert M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. **Chemistry of Materials** 10, 9, 2470-2480, 1998.
- [58] KIKUCHI, Tatsuya et al. Fabrication of anodic porous alumina by squaric acid anodizing. **Electrochimica Acta** 123, 14-22, 2014.
- [59] WEN, Liaoyong et al. Multiple nanostructures based on anodized aluminium oxide templates. **Nature Nanotechnology** 12, 3, 244-250, 2017.
- [60] NOORMOHAMMADI, Mohammad et al. Super-fast fabrication of self-ordered nanoporous anodic alumina membranes by ultra-hard anodization. **Electrochimica Acta** 354, 136766, 2020.
- [61] DE QUEIROZ FERREIRA, R.; e ALBERTO AVACA, L. Determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de sucos de frutas industrializados usando o CRAC ASSAY. **Quim. Nova** 31, 8, 2169-2173, 2008.
- [62] GÜNTHERSCHULZE, A.; BETZ, Hans. Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken (The movement of the ionic lattices of insulators at extreme electric field strengths). **Zeitschrift für Physik** 92, 5-6, 367-374, 1934.

- [63] KIM, Hae Yong et al. Correlation-based multi-shape granulometry with application in porous silicon nanomaterial characterization. **Journal of Porous Materials** 20, 375-385, 2013.
- [64] <https://imagej.net/ij/>
- [65] BUSTAMANTE R. H., **Fabricação de nanoestruturas de alumina anódica porosa e suas aplicações na síntese de nanomateriais**, Dissertação de Mestrado, 2012.
- [66] WANG, Z.; SU, Y.-K.; LI, H.-L. AFM study of gold nanowire array electrodeposited within anodic aluminum oxide template. **Applied Physics A** 74, 563-565, 2002.
- [67] KIKUCHI, Tatsuya et al. Self-ordering of porous anodic alumina fabricated by anodizing in chromic acid at high temperature. **Journal of The Electrochemical Society** 168, 9, 093501, 2021.
- [68] HAN, J. K. et al. Structure of alumina nanowires synthesized by chemical etching of anodic alumina membrane. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 36, 2, 140-146, 2007.
- [69] KIKUCHI, Tatsuya et al. Ultra-high density single nanometer-scale anodic alumina nanofibers fabricated by pyrophosphoric acid anodizing. **Scientific Reports** 4, 1, 7411, 2014.
- [70] MANZANO, C. V. et al. The influence of thickness, interpore distance and compositional structure on the optical properties of self-ordered anodic aluminum oxide films. **Journal of Materials Chemistry C** 4, 32, 7658-7666, 2016.

Capítulo 3

3. Ressonâncias plasmônicas coletivas por acoplamento de campo próximo em arranjos hexagonais 2D de nanopartículas de Ag e Au

Quando nanopartículas (NPs) metálicas individuais são organizadas numa configuração periódica, caracterizada pelo parâmetro de rede, esta exibe uma forte resposta plasmônica coletiva devido ao espalhamento múltiplo coerente das NPs ou ao acoplamento dos modos plasmônicos das NPs individuais. O espaçamento de rede dita o tipo de interação coletiva. O presente capítulo é dedicado à fabricação e caracterização de arranjos hexagonais bidimensionais (2D) de NPs de Au (AuNPs) e Ag (AgNPs) que suportam ressonâncias plasmônicas coletivas (ressonâncias de rede) por acoplamento de campo próximo. Os arranjos de NPs foram sintetizados por eletrodeposição CA em máscaras hexagonais de alumina anódica porosa (AAP). A cinética de eletrocristalização das NPs segue um mecanismo de nucleação predominantemente instantânea com crescimento controlado por difusão. Medidas de refletância (em ambientes ar e água) dos filmes nanoestruturados sobre substrato de $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ mostraram deslocamentos espectrais com um aumento significativo na largura de banda plasmônica. Tais mudanças espectrais foram atribuídas à existência de plasmons coletivos nos arranjos hexagonais, especialmente, aqueles com espaçamento de rede menor que 50 nm. Para espaçamentos de rede maior que 50 nm, o plasmon coletivo é equivalente a um plasmon de superfície localizado. As plataformas nanoplasmônicas assim preparadas poderiam ser utilizadas para projetar e melhorar a eficiência de vários dispositivos nano-ópticos, tais como, pinças nano-ópticas, biosensores ultrasensíveis e até nanodispositivos de enantiosseletividade óptica.

3.1 Introdução

A compreensão da interação luz-matéria é uma peça fundamental nos dias de hoje para dominar tecnologias ópticas (clássica e quântica) avançadas [1]. Muitas das aplicações na vida real, tais como lasers, biosensores, células solares, óculos, baterias e outros dispositivos do dia a dia, fazem uso desse importante conceito. Como um exemplo, podemos citar o caso da interação da radiação eletromagnética com nanosistemas [2]. Mas, só nas últimas décadas, nanomateriais 2D, nanoestruturas metálicas e metamateriais ópticos atraíram enorme interesse por suas propriedades ópticas e eletrônicas exóticas (controláveis por sua morfologia, periodicidade e composição do material); além dos usos potenciais na produção, conversão e armazenamento de energia; indústria nano-eletrônica; novas tecnologias de biosensores, e uma diversidade de dispositivos nanofotônicos avançados de baixa potência [3-13]. Em particular, as metasuperfícies ópticas construídas de arranjos 2D de NPs (metálicas, magnéticas e semicondutores) sobre um substrato [14-20] são reconhecidas como componentes fundamentais em quase todos os novos dispositivos. Entre eles estão as nanoantenas ópticas [21-23], biosensores ultrasensíveis [24-28], plataformas nanofotônicas para detecção quiral e enantioseparação [29-34], substratos SERS (do inglês “Surface Enhanced Raman Scattering”) [35-38], dispositivos fotovoltaicos [39-41] e circuitos optoeletrônicos [42-44], só para citar alguns exemplos. O fator de qualidade (Q) e uma ampla gama de funcionalidades desses meta-dispositivos dependem exclusivamente da forte interação da luz com seus blocos fundamentais de construção. Ressonâncias localizadas em NPs individuais [45], ressonâncias de rede em arranjos periódicos [17] e ressonâncias coletivas em “clusters” de NPs [46-48] estão entre os tópicos mais estudados. Tais interações entre NPs são fortemente dependentes da sua morfologia e da periodicidade do arranjo. Neste cenário, um controle preciso sobre a geometria da NP e o espaçamento de rede é crucial.

Técnicas experimentais de “*cima para baixo*” (do inglês “top-down”) e de “*baixo para cima*” (do inglês “bottom-up”) geralmente são usadas para fabricar nanomateriais e nanoestruturas 2D ordenadas. Mas, um controle nanométrico de alta precisão dos principais parâmetros geométricos só pode ser alcançado por

técnicas litográficas não óticas muito caras (abordagem de “*cima para baixo*”) [14-20]. Felizmente, abordagens de “*baixo para cima*”, tais como técnicas químicas e eletroquímicas [49-52], são consideradas de baixo custo em termos de equipamentos de laboratório, fáceis de manusear e são de processamento escalável. Embora seja conhecido uma grande variedade de técnicas eletroquímicas para preparar nanoestruturas fotônicas auto-organizadas [5,53,54] e arranjos ordenados de NPs [25,55], ainda os métodos precisam de procedimentos simples, rápidos e de baixo custo, particularmente para o setor industrial. Só nas últimas décadas, as técnicas de automontagem de coloides [56-59] e eletrodeposição de metais [60-64] ganharam cada vez mais atenção devido à sua versatilidade, compatibilidade e integração com outros meta-dispositivos fotônicos mais complexos e funcionais [61]. Do ponto de vista da nanofabricação, essas técnicas de “*baixo para cima*” são capazes de produzir matrizes de NPs plasmônicas 2D em grande escala [59,64]. Do ponto de vista das aplicações, grande ênfase tem sido dada ao acoplamento do campo eletromagnético próximo induzido pelas NPs com implicações importantes em áreas da nanociência e da nanotecnologia [65-70]. O mais importante, as propriedades óticas de um arranjo ordenado (ou oligômero) de NPs podem ser dramaticamente diferentes da sua contraparte individual [71]. Tendo em vista a crescente importância na fabricação, caracterização e modelagem de arranjos de NPs plasmônicas [59,72-74], é fundamental a compreensão dos mecanismos de interação entre NPs e assim prever suas propriedades óticas. Neste contexto, o presente capítulo é dedicado à fabricação e caracterização ótica de arranjos hexagonais 2D de nanopartículas de Au e Ag com espaçamento de rede menor do que o comprimento de onda da onda incidente. As propriedades óticas dos filmes nanoestruturados fabricados foram investigadas por espectroscopia de reflectância (à incidência normal) ao variar a distância entre NPs, índice de refração do entorno, efeito da máscara de alumina e o grau de preenchimento das NPs. Especial atenção foi dada aos arranjos hexagonais densos já que são estes os que exibem plasmons de superfície coletivos e até mesmo algumas ressonâncias do tipo Fano em pequenos aglomerados.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Materiais

Os principais materiais empregados para a síntese eletroquímica de arranjos hexagonais 2D de AgNPs e AuNPs, além dos apresentados no capítulo 2, são:

- Alumínio metálico em folha (99,9995% de pureza) da Plutatomic ALFA ZEAZAR com espessura nominal de $0,035 \pm 0,007$ mm, 10 cm de largura e massa atômica de 26,98g/mol (Al@35).
- Lâminas de vidro para microscopia, 26.0 x 76.0 mm (PRECISION Glass line) de 1 mm de espessura.
- Um cubeta de quartzo desmontável com janela removível em formato quadrado (com uma janela não polida) para a realização de medidas de reflectância dos filmes compósitos nanoestruturados (arranjos de AuNPs e AgNPs sobre substrato de Al@Al₂O₃) em água.
- Um gerador de funções modelo TEKTRONIX CFG253 (≤ 20 Vpp, Max) conectado a um amplificador operacional bipolar (KEPCO Bipolar Operational Power Supply/ Amplifier, BOP 36-6M, 0 a ± 36 V, 0 a ± 6 A).

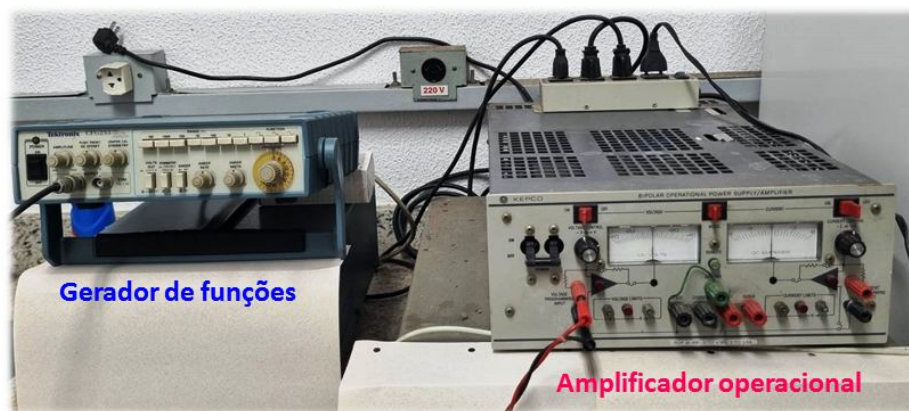


Figura 3.1: Gerador de funções TEKTRONIX (esquerda) e amplificador operacional BIPOLAR (direita).

- pH-MV-TEMP metro marca Lutron (PH-206) e soluções tampão com pH 4 e 7 para calibração.



Figura 3.2: pH-metro e soluções tampão (pH = 4 e 7).

- Nitrato de Prata (AgNO_3) P.A. - Tipo ACS, marca CENNABRAS.
- Cloreto de Ouro P. A. ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), P.M. 393,83; marca LABSYNTH.
- Ácido Bórico P.A.-A.C.S. (H_3BO_3), P.M. 61,83; marca LABSYNTH.
- Micropipetas monocal volume variável 100 μL -1000 μL (e 20 μL -200 μL) marca Peguepet e ponteiros descartáveis de 0-200 μL e 200-1000 μL sem filtro tipo universal.

3.2.2 Métodos

Os métodos empregados para a fabricação e caracterização dos arranjos hexagonais 2D de AuNPs e AgNPs, além dos apresentados no capítulo 2, são os seguintes:

3.2.2.1 Eletrodeposição por corrente alternada (CA)

A eletrodeposição por corrente alternada (CA) é um método eletroquímico usado para revestir materiais com metais ou outros materiais condutores por meio da aplicação de uma CA (ou potencial alternado). Esta técnica é uma variação da eletrodeposição convencional (que utiliza corrente contínua) e oferece algumas vantagens específicas em termos de deposição através de camadas muito finas de óxido anódico tipo barreira controlando apenas a frequência da tensão alternada.

A Figura 3.3 mostra a função matemática da tensão alternada aplicada ao circuito eletroquímico que será descrita por: $V(t) = V_o \text{sen}(wt)$, e a função matemática da corrente elétrica registrada que será descrita por: $i(t) = i_o \text{sen}(wt + \delta)$. O valor pico da tensão alternada (em volt) é definido como $V_p = V_o$; w é a frequência angular, t representa o tempo (em segundos) e δ é a fase inicial. Geralmente, a tensão é dada quase sempre em seu valor eficaz dado por $V_{ef} = V_p/\sqrt{2}$. Neste tipo de tensão alterada, as cargas não fluem como no caso da corrente contínua, elas apenas oscilam transmitindo sua energia de uma para as outras.

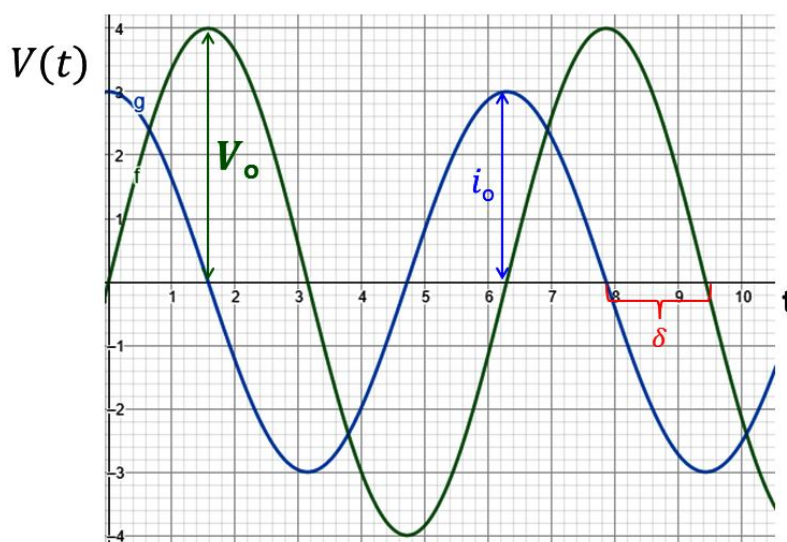


Figura 3.3: Tensão e corrente alternadas.

No caso da eletrodeposição de metais usando máscaras de AAP como substrato, o filme da camada barreira cria uma impedância que é função da frequência $\omega = 2\pi f$. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica [75] mostraram que para valores de $f > 100$ Hz e afinamento da camada barreira por dissolução química em 1M H_3PO_4 se reduz significativamente a impedância do sistema e, portanto, uma melhor deposição acontece. A montagem do equipamento foi feita utilizando-se um gerador de funções modelo TEKTRONIX CFG253 conectado a um amplificador operacional bipolar (KEPCO Bipolar Operational Power Supply/ Amplifier) e este a uma CE. As medidas respectivas de deposição eletroquímica CA foram realizadas no Laboratório de materiais magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IF-USP.

3.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A DRX dos filmes nanoestruturados $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AuNPs}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AgNPs}$ sobre substratos de Al foram realizados em um difratômetro Bruker (D8-Discover), usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), anodo operando a 40 kV e 30 mA. Os espectros DRX foram registradas usando passos de $0,1^\circ$, varredura no ângulo de 20° a 90° , e tempo de contagem para análise de DRX foi de 2s/passos e 30 rpm. Essas caracterizações permitiram mostrar a cristalinidade das AgNPs e AuNPs e foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do IF-USP.

3.2.2.3 Espectroscopia UV-vis modo refletância

Os filmes compósitos nanoestruturados $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AuNPs}$ e $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AgNPs}$ foram caracterizados por refletância usando um Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600) a incidência normal. A luz incidente é não polarizada e a varredura foi feita de 300 a 800 nm com largura da fenda 0,5 e tempo de acumulação 1s. Para as medições de refletância dos compósitos $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AuNPs}$ e $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AgNPs}$ em água, uma cubeta desmontável com janela removível em formato quadrado foi utilizada. As medidas de refletância foram realizadas no Laboratório de Materiais Eletroativos localizado no Departamento de Química Fundamental do IQ-USP.

3.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental para a fabricação e caracterização dos arranjos hexagonais 2D de AuNPs e AgNPs são relatados a seguir.

3.3.1 Fabricação e caracterização de nanoestruturas hexagonais de AAP com espessuras menores que $1 \mu\text{m}$

Um folha de Al@35 foi cortado em lâminas retangulares 2 cm x 2 cm e logo desengorduradas seguindo um procedimento típico de laboratório. Logo as lâminas de Al@35 foram submetidas a um processo de recozimento térmico a 500°C em ambiente de N_2 por 3 horas. Após o recozimento térmico, as lâminas de Al@35 passaram por um processo de eletropolimento (Figura 3.4a) com área efetiva de trabalho de 1 cm^2 . A eletrólito usado foi uma solução composta de uma mistura de

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ na proporção 1:2:1 (até 100 ml). Logo foi aplicado ao sistema um potencial constante de 10 V por 7 min a temperatura ambiente (25 °C). Após terminar o processo de eletropolimento, rapidamente as amostras foram lavadas com AD durante 10 min e colocadas em 200 mL de Água Milli-Q®.

Após o eletropolimento, as amostras foram anodizadas (Figura 3.4) numa CE utilizando 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25 °C e pela aplicação de um potencial de 45 V. O tempo da 1ª anodização (Figura 3.4b) foi de 30 min para todas as amostras atingindo uma espessura de óxido anódico de aproximadamente 16 μm . Logo, a remoção deste primeiro óxido anódico (Figura 3.4c) foi realizado numa solução de 0,5 M H_3PO_4 + 0,3 M CrO_3 a 60 °C durante 40 min. O objetivo da remoção desse óxido foi preparar a texturização ondulada da superfície do Al para a segunda anodização. As cavidades onduladas na superfície do Al servem como sítios de nucleação para o crescimento dos nanoporos.

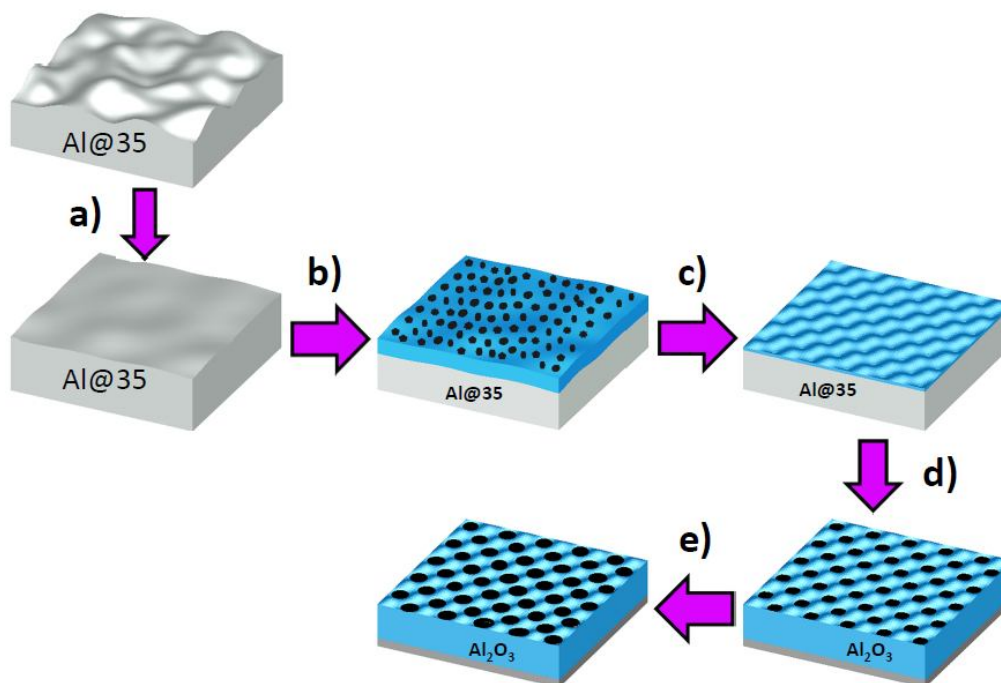


Figura 3.4: Fluxograma para o processo de fabricação de nanoestruturas hexagonais de AAP por duas etapas de anodização. (a) Eletropolimento, (b) 1ª anodização, (c) remoção do óxido, (d) 2ª anodização e (e) abertura dos nanoporos por dissolução química em 1M H_3PO_4 .

Uma segunda anodização (Figura 3.4d) foi então realizada usando as mesmas condições da primeira. A duração desta última etapa foi bem curta, entre 54 s e 260 segundos para obter espessuras de óxido entre 200 e 1000 nm (na seção 3.4.1 se apresenta dados experimentais da espessura do óxido em função do tempo de anodização e se justifica o uso de tempos curtos). Logo após a segunda anodização, as amostras foram cuidadosamente lavadas com AD por 10 min e secadas com um jato de nitrogênio. Finalmente, a modulação do diâmetro dos nanoporos foi realizado pelo controle do tempo de dissolução química da nanoestrutura de AAP em 1M H₃PO₄ a temperatura de 25 °C (Figura 3.4e). Em este caso específico, o tempo de dissolução química foi de 45 min. O resultado foi nanoestruturas perfeitamente hexagonais de AAP com espessuras menores ou iguais que 1 µm, diâmetro médio dos nanoporos de 90 nm e distância interporo de 110 nm.

3.3.2 Eletrodeposição CA de nanopartículas de Au e Ag em nanoestruturas hexagonais de AAP

Preparadas as nanoestruturas hexagonais de AAP com parâmetros geométricos otimizados, passou-se a sintetizar as nanopartículas de Au e Ag dentro dos nanoporos da nanoestrutura hexagonal de alumina. Essa síntese foi realizada pela técnica de eletrodeposição de metais em corrente alternada. Uma fonte alternada foi utilizada devido à existência de uma camada fina de óxido anódico (camada dielétrica) no fundo dos poros que atua como uma barreira ao passo da corrente elétrica. Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a condutividade desse filme dielétrico aumenta com o incremento da frequência da tensão alternada e o tempo de dissolução química da nanoestrutura de AAP. Segundo as condições de anodização e, o mais importante, o tempo de dissolução química (45 min), as amostras apresentaram uma espessura da camada barreira de aproximadamente 20 nm (ver imagem MEV da Figura 3.5a). Com isso, para frequências maiores a 100 Hz já é possível observar algum tipo de depósito no fundo dos nanoporos que no caso da imagem MEV 3.5a são nanopartículas de Au.

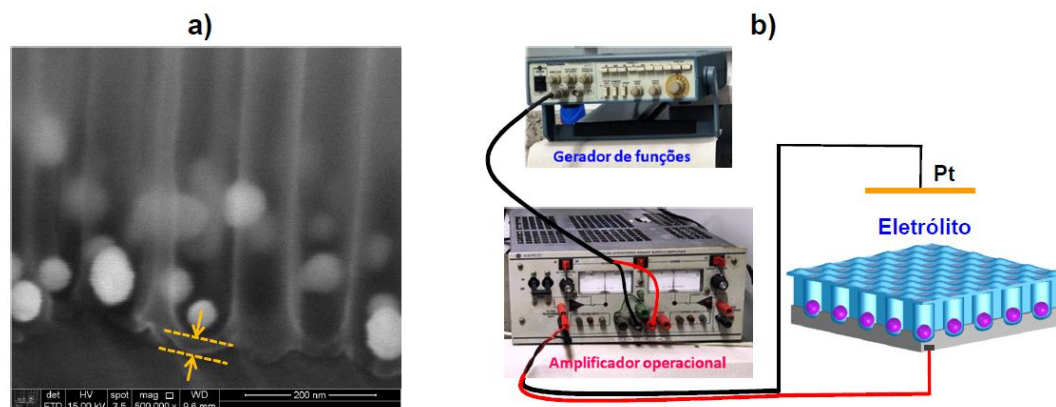


Figura 3.5: (a) Imagem MEV em vista transversal mostrando a espessura da camada barreira (~ 20 nm) e o material depositado (AuNPs). (b) Diagrama esquemático do equipamento utilizado para o processo de eletrodeposição CA de nanopartículas.

O registro das curvas cronoamperométricas no caso alternado foi realizado utilizando a seguinte combinação de equipamentos (Figura 3.5b): um gerador de funções (modelo TEKTRONIX CFG253) conectado a um amplificador operacional bipolar (modelo KEPCO Bipolar Operational Power Supply/ Amplifier) e logo conectado a CE. No que concerne às condições de eletrodeposição CA, os arranjos hexagonais de AuNPs foi conduzido em um eletrólito contendo 1 g/L $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 30 g/L H_3BO_3 , com pH de 1,5. O ajuste do pH a esse valor baixo foi realizado usando pequenas quantidades de 1M H_2SO_4 . A tensão (CA) eficaz, neste caso, foi de 10 V e frequência de 200 Hz. Neste caso particular, não foi necessário agitar a solução eletrolítica. Em relação às AgNPs, estas foram depositadas utilizando uma solução eletrolítica contendo 8,4 g/L AgNO_3 + 6 g/L H_3BO_3 , onde o pH foi ajustado para 2,5 usando 1M H_2SO_4 . A tensão (CA) eficaz e a frequência empregada foram de 24 V (RMS) e 150 Hz, respectivamente. Neste caso, foi utilizado um agitador mecânico para evitar a formação de bolhas indesejadas na área de deposição.

3.3.3 Caracterização espectroscópica UV-vis dos arranjos hexagonais de AuNPs e AgNPs

O processo de caracterização óptica por espectroscopia UV-vis (modo reflectância) dos arranjos hexagonais de NPs começa com a preparação dos filmes dielétricos nanoestruturados (arranjos hexagonais de nanoporos) sobre substrato de alumínio,

que nomearemos com $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$. Essas nanoestruturas hexagonais foram preparadas por duas etapas de anodização em 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 25 °C, 45 V e 45 min de dissolução química em 1M H_3PO_4 (a 25 °C). Esse período de tempo de dissolução química é chave para afinar a camada barreira (~ 20 nm) e aumentar o diâmetro dos nanoporos (~ 90 nm). A Figura 3.6 mostra os espectros de reflectância para dez filmes compósitos preparados sob as mesmas condições de anodização e pós-anodização mencionadas na seção 3.3.1. No interior da Figura 3.6 também é mostrada uma representação esquemática do filme $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ com os processos de incidência (normal) e reflectância de luz (experimentalmente luz não polarizada). Note que para essas condições específicas de anodização e pós-anodização, o filme $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ reflete em media 90 % da luz incidente. Isso torna o filme um substrato de referência para observar o comportamento plasmônico das nanopartículas quando depositadas dentro dos poros da nanoestrutura hexagonal. Com isso em mente, a Figura 3.6b mostra o espectro de reflectância de um filme fabricado nanoestruturado (substrato de referência) com nanopartículas de Au eletrodepositadas. Nomeou-se esse filme nanoplasmonico como $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$. Portanto, a diferença entre os espectros é clara; o comportamento da queda no espectro de reflectância (ou pico de absorção) é estritamente devido às nanopartículas de Au depositadas.

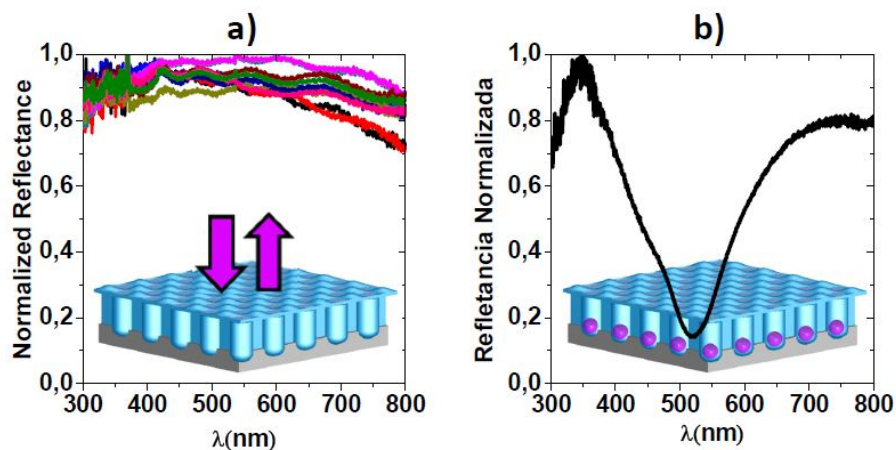


Figura 3.6: (a) Espectros de reflectância para vários filmes $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ preparados às mesmas condições de anodização e pós-anodização. O interior mostra a representação esquemática do filme com os processos de incidência e reflectância normal ao filme. (b) Espectro de reflectância de um filme $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ com AuNPs depositadas.

Detalhes sobre o processo de caracterização óptica são relatados a seguir. O espectrofotômetro, em modo reflectância, foi calibrado usando sulfato de bário (BaSO_4) com 99% de reflectância e depois foi calibrado com o filme $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$. Só depois foram realizadas as medidas de reflectância dos filmes nanoestruturados $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ ($\text{Al@Al}_2\text{O}_3$ com NPs). A varredura do comprimento de onda da luz incidente foi de 300 a 800 nm com largura da fenda 0,5 e tempo de acumulação 1s. Medições de reflectância do filme nanoparticulado em água foram realizadas em uma cubeta desmontável com janela removível em formato quadrado. Varias medições em regiões diferentes da amostra (rotando e deslocando a amostra) também foram realizadas (ver Figuras B3-B6 do Apêndice B).

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Nanoestruturas hexagonais de AAP com espessuras menores que 1 μm

Curvas cronoamperométricas para a primeira (30 min) e segunda anodização (4 min) em 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25 °C e 45 V são registradas na Figura 3.7a. Uma comparação destas curvas potencioestáticas com outras realizadas em baixas temperaturas de ~ 1 °C [76] indica que processos anódicos em temperaturas relativamente altas são cineticamente mais eficientes (alta taxa de corrosão) na formação do óxido nanoporoso [77]. A melhora na eficiência pode ser verificada pelo encurtamento das regiões da cinética de formação dos nanoporos (primeiros 30 segundos) e pelo aumento da densidade de corrente em estado estacionário ($J_s \sim 13,5 \text{ mA/cm}^2$). A taxa de corrosão foi calculada medindo a espessura do óxido formado em 4 min, ou seja, 250 nm/min a 25 °C. A Figura 3.7b mostra a relação linear entre a espessura do filme de óxido (altura dos nanoporos) e o tempo de anodização (t_a) no estado estacionário ($50 \text{ s} < t_a < 350 \text{ s}$). Para tal fim foram anodizadas seis amostras com diferentes tempos de anodização menores que 6 min (ver pontos azuis na Figura 3.7b). A linha azul corresponde à relação teórica ideal entre a altura do poro “h” e o tempo de anodização “ t_a ” dada por $h = \zeta t_a$, considerando a constante de proporcionalidade $\zeta = 4,7 \text{ nm/s}$, enquanto que a linha vermelha corresponde ao ajuste dos dados experimentais com $\zeta = 4,1 \pm 0,2 \text{ nm/s}$. Tal dependência linear segue a lei de Faraday [78] e deve-se principalmente à corrente constante que circula pela célula eletroquímica durante a anodização.

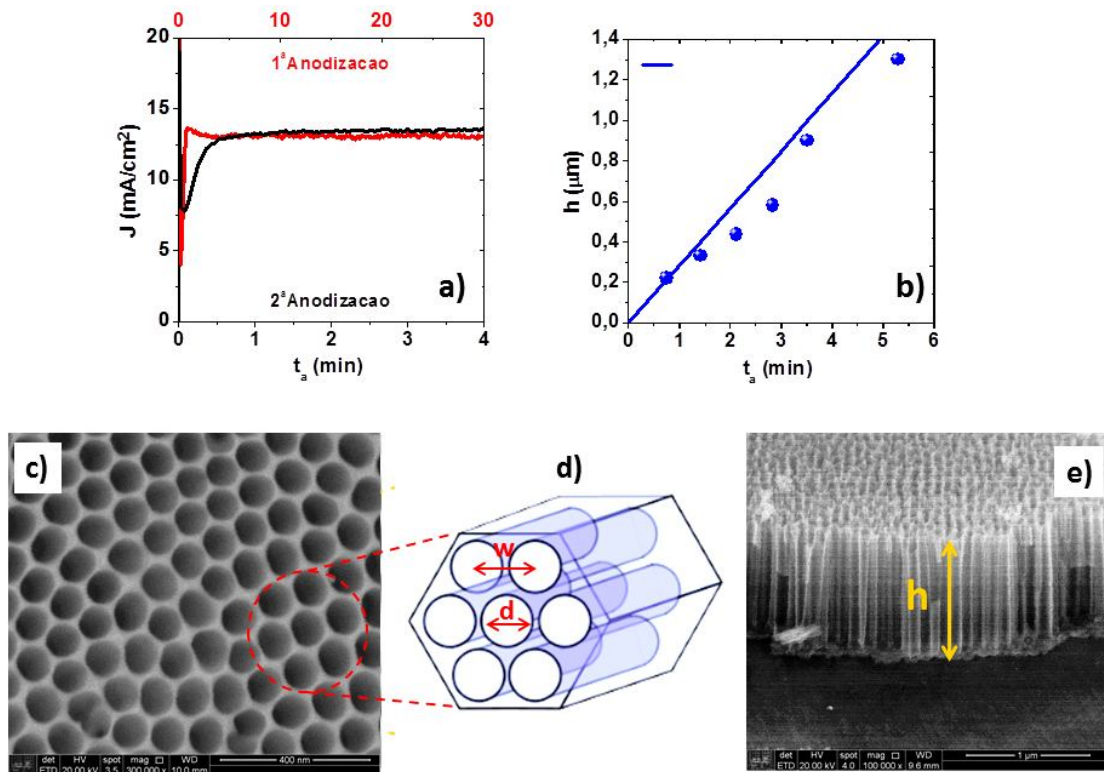


Figura 3.7. (a) Curvas cinéticas potenciostáticas durante a 1ª e 2ª anodização em 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25 °C e 45 V. (b) Espessura do óxido crescido (altura dos poros) teórico e experimental versus o tempo de anodização. (c) Imagem MEV da nanoestrutura de alumina com poros hexagonais. (d) Diagrama esquemático de um heptâmero hexagonal com parâmetros “d” (diâmetro do poro) e “w” (distância interporo). (e) Vista em corte transversal da nanoestrutura porosa mostrando os canais paralelos dos nanoporos de altura “h”.

É importante mencionar que tais condições de anodização (acima mencionadas) pode levar a preparar filmes de alumina nanoestruturados (arranjos hexagonais de nanoporos) em apenas poucos minutos e com espessuras menores que 1 μm. A Figura 3.7c mostra uma típica imagem MEV de vista superior de uma nanoestrutura auto-organizada de AAP com diâmetro do poro (d) de ~ 90 nm; distância interporo (w) de ~ 110 nm; espessura da parede do poro, $w - d = 20$ nm; e porosidade de 60% (ver representação esquemática mostrada na Figura 3.7d). A dissolução química dessa nanoestrutura de alumina foi realizada utilizando 1M H_3PO_4 por 45 min a 25 °C. Finalmente, a Figura 3.7e mostra a imagem MEV com vista transversal do filme nanoporos com altura do poro (h) de ~ 1 μm.

3.4.2 Caracterização morfológica e estrutural de arranjos hexagonais 2D de nanopartículas de Ag e Au

A Figuras 3.8 mostram a caracterização morfológica estrutural de um arranjo hexagonal de AgNPs dentro de uma nanoestrutura porosa de alumina. A imagem MEV de vista transversal do filme nanoestruturado $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AgNPs}$ (Figuras 3.8a) revela que as AgNPs foram depositadas no fundo do nanoporos. Uma nanoestrutura auto-organizada de AAP com espessura de ~ 1000 nm foi preparada e utilizadas como molde para o processo de eletrodeposição CA. Observe que as AgNPs estão arranjadas hexagonalmente devido à geometria hexagonal da máscara de alumina. Uma peculiaridade das nanopartículas eletrodepositadas é o fato delas terem formato ligeiramente cilíndrico com $d \sim 90$ nm e altura de ~ 150 nm. A curva cronoamperométrica para a deposição de Ag, que está registrada na Figura 3.8b, mostra a cinética de eletrocristalização, isto é, o mecanismo eletroquímico de nucleação e crescimento das AgNPs. Note que a cinética de eletrodeposição foi interrompida em $t_d = 120$ s para a obtenção de AgNPs com esse formato. Os dados experimentais são mostrados em círculos abertos e a curva de ajuste (linha preta contínua) apresenta a forma funcional $J_{\text{Ag}}(t) = J_0 + A(1 - e^{-t/r}) + B(1 - e^{-t^2/s^2})$. Devido ao processo ser muito rápido nos primeiros segundos, na modelagem J_0 foi usado no lugar do fator $1/t^{1/2}$. Os coeficientes A e B (em mA/cm^2) são proporcionais a $D^{1/2}$, onde D é o coeficiente de difusão (em cm^2/s), e as constantes r e s representam o tempo (segundos) em que J_{Ag} atinge 52 % e 82 % da corrente inicial, respectivamente. Perceba que o modelo sugere que a eletrocristalização de AgNPs é governada por uma sobreposição de dois mecanismos de nucleação, ou seja, uma nucleação instantânea (fator $1 - e^{-t/r}$ na aproximação de um pequeno número de sítios ativos) e uma nucleação progressiva (fator $1 - e^{-t^2/s^2}$ na aproximação de um grande número de sítios ativos) com crescimento controlado por difusão ($D_A/D_B \sim 12$ e $r/s \sim 9$) [79,80]. No princípio, ao aplicar um potencial de 25 V, ocorre um aumento abrupto na corrente catódica, ou seja, a transferência de elétrons do eletrólito para a banda de condução do óxido ocorre devido ao rápido acúmulo de carga elétrica na interface óxido/eletrólito no fundo do poro, causando uma quebra dielétrica da camada barreira. Vale ressaltar que a frequência da corrente alternada (150 Hz) foi a responsável por tal ruptura

dielétrica, possibilitando, assim, o aumento da condutividade da camada barreira conforme já foi reportado por medições de impedância eletroquímica [75]. Também deve ser mencionado que para tempos de eletrodeposição superiores a 120 s (com queda lenta em J_{Ag}) a taxa de crescimento do material depositado é completamente controlada por um processo de difusão de Ag^+ sobre agregados mínimos estáveis, e isso é observado pelo estado estacionário da densidade de corrente de $\sim 59 \text{ mA/cm}^2$.

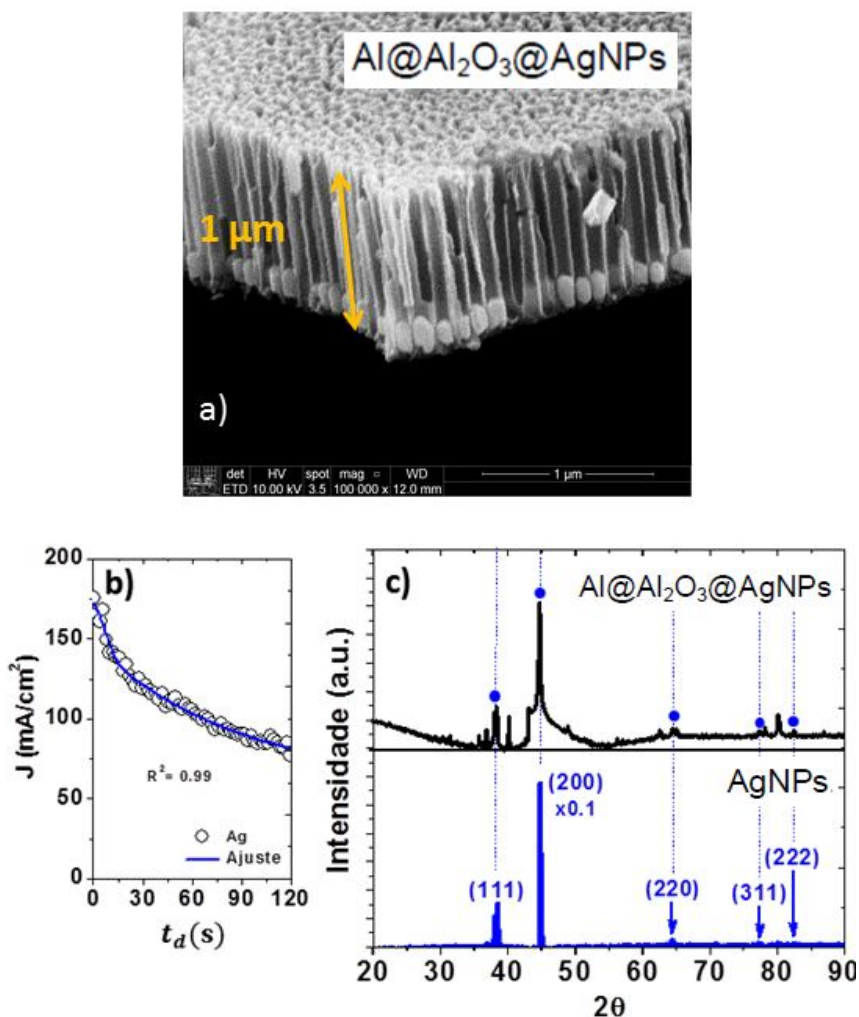


Figura 3.8: (a) Micrografia MEV de vista transversal das nanopartículas de Ag eletrodepositadas. A escala em (a) representa 1 μm com magnificação de 100000x. (b) Densidade de corrente em função do tempo de eletrodeposição para as AgNPs e sua curva de ajuste. (c) DRX para do composto nanoestruturado Al@Al₂O₃@AgNPs (painel superior) e AgNPs (painel inferior).

A composição química e a cristalinidade das AgNPs eletrodepositadas nos moldes de alumina foram caracterizadas pelas técnicas EDS e DRX usando os filmes compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Al}$ e $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AgNPs}$ (Figura 3.8c). O espectro EDS (ver Figura B1 do Apêndice B) apresentou picos de absorção intensos ao redor de 3 keV confirmando a presença de Ag. As concentrações relativas da Ag em peso foram 12,28 % para as nanoesferas ($d \sim 90$ nm) e 19,97 % para os nanocilindros ($L \sim 180$ nm). Oxigênio e alumínio também foram observados devido ao substrato e picos de fósforo muito fracos (0,74 %) que pode ter sido originado da contaminação durante o processo de dissolução química. Além disso, observe que no espectro de DRX do compósito $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{AgNPs}$ (ver painel superior da Figura 3.8c) aparecem picos localizados em $2\theta = 38,44^\circ$; $44,76^\circ$; $65,11^\circ$ e $78,25^\circ$ que correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC) de Al com uma direção preferencial no plano (200). Por outro lado, no mesmo espectro de DRX surgem cinco picos adicionais (círculos azuis) localizados em $2\theta = 38,11^\circ$; $44,73^\circ$; $64,38^\circ$; $77,21^\circ$ e $82,43^\circ$ (veja painel inferior da Figura 3.8c) que correspondem aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222) de uma estrutura FCC de Ag e está em concordância com a referência padrão ICDD Card. No. 011164 [81]. O pico de difração associado ao plano cristalográfico (200) foi multiplicado por 0,1 e indica que a direção preferencial de crescimento das AgNPs é nesse plano. Com essa estratégia em mente, foram sintetizados também arranjos hexagonais de nanocristais de Au, isso é mostrado na imagem MEV da Figura 3.9a. Neste caso, o diâmetro médio das AuNPs foi cerca de 60 nm devido a uma diminuição proposital no tempo de dissolução química aplicado ao molde de alumina (30 min). A barra de escala na imagem MEV é de 500 nm. Por outro lado, a Figura 3.9b mostra a curva cronoamperométrica de eletrodeposição de Au (círculos laranja) e na mesma Figura é plotado a curva de ajuste (linha preta) cuja função matemática é dada por $J_{\text{Au}}(t) = J'_0 + A'(1 - e^{-t/r'})$. Essa modelagem, para a eletrocristalização de Au, é característico de um tipo nucleação instantânea, com sobrepotencial de 10 V e densidade de corrente máxima de $9,3 \text{ mA/cm}^2$. Para $t_d > 120$ s, a cinética do modelo prevê um crescimento homogêneo e controlado por difusão ($A' \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ e $r' \sim 77$ s) com uma densidade de corrente de estado estacionário de $19,3 \text{ mA/cm}^2$.

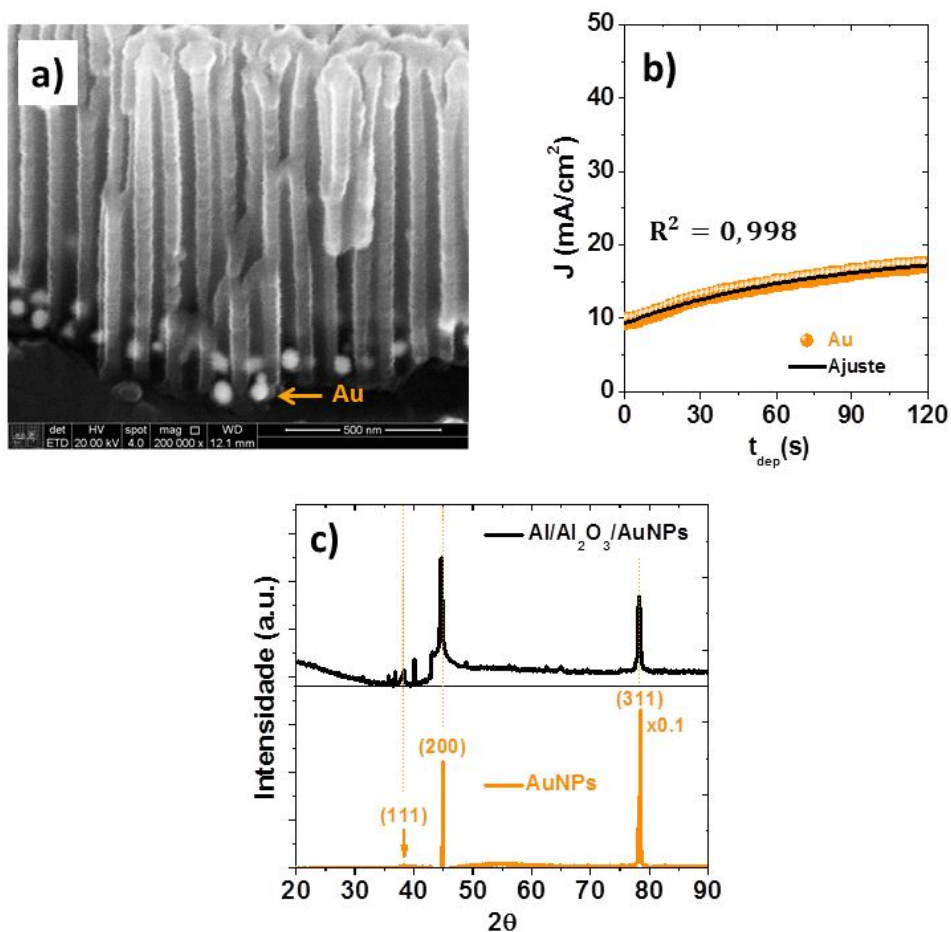


Figura 3.9: (a) Imagem MEV de um arranjo ordenado de nanocristais de Au embutidos na matriz de alumina nanoporosa. (b) Densidade de corrente e curva de ajuste para a eletrodeposição de Au (círculos laranja). (c) No painel superior é mostrado o espectro de DRX para o filme Al@Al₂O₃@AuNPs, enquanto que na parte inferior desse painel é mostrado o espectro de difração das AuNPs.

No que diz respeito ao espectro EDS (ver Figura B2 do Apêndice B) do filme compósito Al@Al₂O₃@AuNPs, este confirma a presença de Au com concentração relativa de 22,54 % em peso. Elementos químicos como Alumínio e Oxigênio que correspondem ao compósito Al@Al₂O₃ também estão presentes. O espectro de DRX do mesmo compósito é mostrado no painel superior da Figura 3.9c, e o espectro de difração só das nanopartículas de Au está representado no painel superior da mesma Figura. A natureza cristalina das AuNPs sintetizadas eletroquimicamente pode ser confirmada pelos três picos difrativos (diferentes intensidades) localizados em $2\theta = 38,16^\circ$; $44,72^\circ$ e $78,21^\circ$. Todos esses picos,

indexados aos planos cristalográficos (111), (200) e (311), correspondem a uma estrutura FCC de Au (ICDD Card. No. 011258) [82]. O pico de difração mais forte em 78.21° ($\times 0.1$) representa o crescimento preferencial na direção (311).

3.4.3 Caracterização óptica de arranjos hexagonais 2D de AuNPs

Uma das estruturas mais atraentes na área da nanoplasmonica são os arranjos hexagonais 2D de nanopartículas de Au e Ag caracterizadas pelo seu parâmetro de rede (g). Quando este parâmetro é menor do que uma fração do comprimento de onda da onda incidente, efeitos de acoplamento plasmônico entre nanopartículas próximas (interferência de campos próximos) aparecem, e podem ser observados nos espectros de reflectância (ou transmitância) de campos distantes. Neste cenário, a Figura 3.10 mostra a fabricação (Figuras 3.10a-c) e a caracterização óptica (Figuras 3.10d e 3.10e) de três arranjos hexagonais de nanocristais de Au eletrodepositados numa nanoestrutura de AAP de espessura de 1 μm . Esses arranjos de AuNPs, mostrados nas imagens MEV, foram sintetizados por eletrodeposição CA com durações de 60 s (Figura 3.10a), 240 s (Figura 3.10b) e 480 s (Figura 3.10c). Note que para a duração de 60 s, as nanopartículas formadas apresentam um formato quase esférico com diâmetro médio de 60 nm. Já para deposições com 240 s (e 480 s), os formatos das nanopartículas são ligeiramente alongados (semelhante a nanobastões) com aproximadamente diâmetro médio de 80 nm (e 90 nm) e comprimento de 120 nm (e 140 nm). Pelas condições de anodização, particularmente o potencial de anodização de 45 V (nanoestruturas de APP com distância interporo de 110 nm), o espaçamento de rede para todos estes arranjos de AuNPs é de 110 nm. No que respeita ao espaçamento de rede (g), em cada arranjo hexagonal de AuNPs foi calculado usando sua imagem MEV com $g = 50$ nm para a Figura 3.10a, 30 nm para a Figura 3.10b e 15 nm para a Figura 3.10c. Adicionalmente, nas Figuras 3.10d e 3.10e foram registrados os espectros de reflectância normalizados (incidência normal ao plano do filme) para as amostras $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ das Figuras 3.10a-c, tanto em ar (painel superior da Figura 3.10d) como em água (painel superior da Figura 3.10e).

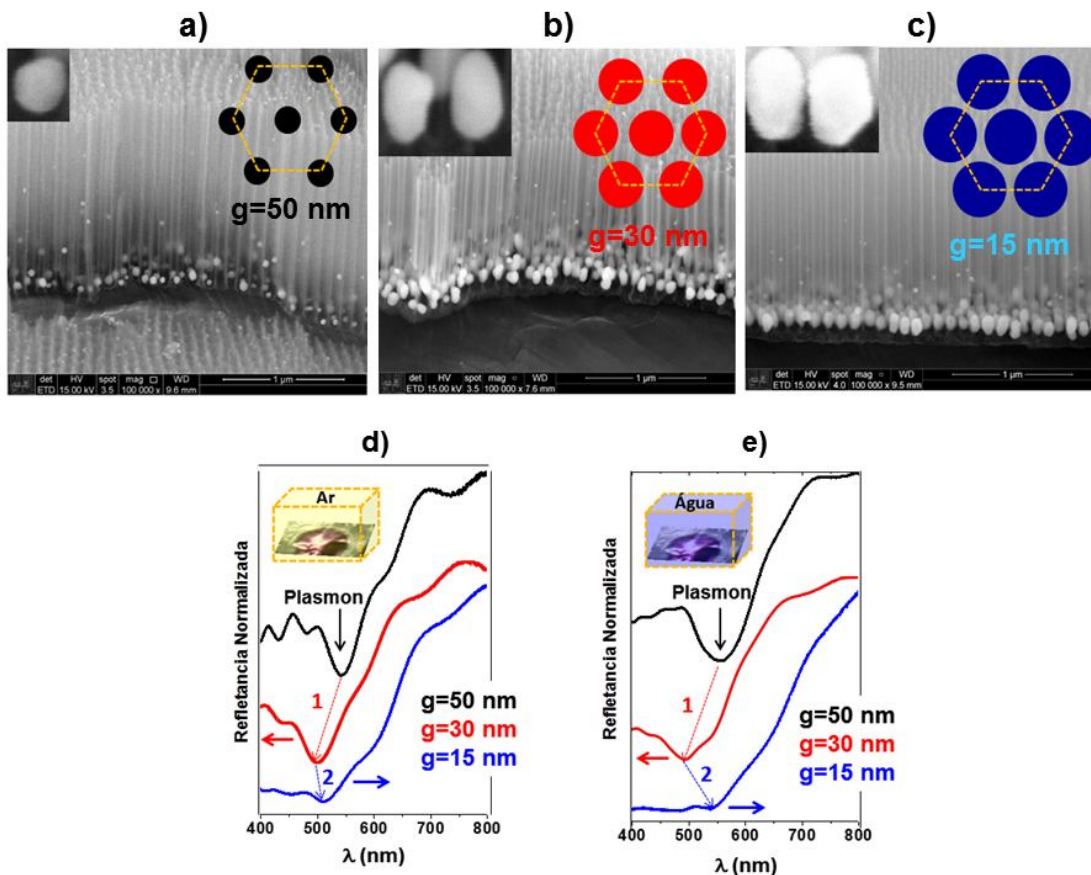


Figura 3.10: (a-c) Imagens MEV em corte transversal de três arranjos hexagonais de nanocristais de Au eletrodepositadas em nanoestruturas de AAP com espessura de 1 μm . A duração do tempo de eletrodeposição foi de (a) 60 s, (b) 240 s e (c) 480 s. (d,e) Espectros de reflectância normalizados para os filmes nanoestruturados em ar (d) e água (e), correspondentes aos painéis (a-c).

No interior das Figuras 3.10d e 3.10e também é mostrado uma imagem real da amostra de Al@35 com o filme nanoestruturado sobre ele. Note que todas as curvas de reflectância para os filmes $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ em ar apresentam ondulações em toda a faixa espectral devido à presença da nanoestrutura de AAP. Neste caso o contraste entre índices de refração do ar e do óxido anódico (Al_2O_3) é de $\alpha = 0,57$. Mas, essas ondulações nos espectros são menos evidentes quando os mesmos filmes $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ são colocados em água; neste caso o contraste aumenta para $\alpha = 0,76$. Em outras palavras, à medida que esse contraste $\alpha \rightarrow 1$ (nanoestrutura de AAP desapareça), os espectros de reflectância estariam livres de ondulações e as queda nos espectros seria exclusivamente devido à

absorção de energia pelas AuNPs. No entanto, ainda com o efeito da máscara de AAP (1 μm de espessura) é possível observar o comportamento plasmônico das AuNPs pelas quedas (mínimos nas curvas de reflexão) nos espectros de reflectância (bandas plasmônicas). É possível verificar que o espectro de reflectância para arranjo hexagonal de AuNPs com $g = 50$ nm (curva preta nas Figuras 3.10d e 3.10e) está em concordância com o espectro para uma simples AuNP imersa num meio efetivo com $n_{\text{ef}} = 1,17$ (ar+ Al_2O_3) e $n_{\text{ef}} = 1,37$ (água+ Al_2O_3). Isso indica que a interação entre AuNPs no arranjo é muito fraca, e o comportamento plasmônico coletivo que dita as propriedades ópticas do sistema nanoplasmônico pode ser aproximado ao de uma só AuNP. Por outro lado, à medida que o espaçamento de rede diminui, por exemplo, $g = 30$ nm (como é o caso do arranjo de AuNPs com $d = 80$ nm, Figura 3.10b), a interação entre AuNPs entra no regime de interação forte. Por conseguinte, um deslocamento para o ultravioleta próximo (com $\Delta = 50$ nm) do espectro de reflectância (veja curvas vermelhas nas Figuras 3.10d e 3.10d) é observado devido predominantemente à transição de uma nanopartícula esférica (com $d = 80$ nm) para um nanobastão (com $L = 120$ nm). Por outro lado, para o arranjo com $g = 15$ nm, como é o caso das AuNPs com $d = 90$ nm (Figura 3.10c), um deslocamento para o infravermelho próximo ($1 \rightarrow 2$) é facilmente observado. Este último efeito é devido à diminuição do espaçamento de rede já que o comprimento dos nanobastões só teve um ligeiro aumento de 120 a 140 nm. Assim, segundo estes resultados preliminares, é possível afirmar que as mudanças espectrais (deslocamentos para o ultravioleta ou infravermelho) no campo distante (espectros de reflectância) são muito sensíveis ao espaçamento de rede (distância entre AuNPs) e ao formato das AuNPs. Isso significa que existe uma forte interação entre AuNPs (acoplamento) por meio dos seus campos próximos. Similares resultados foram reportados recentemente por R. Borah et al. [59] para arranjos hexagonais de nanopartículas de Au com pequenos diâmetros (~ 20 nm).

Na Figura 3.11 é mostrado o efeito do preenchimento dos nanoporos com AuNPs sobre os espectros de reflectância. Sendo assim, nas Figuras 3.11a-c são mostradas as imagens MEV em vista superior de três arranjos de nanocristais de Au (com $t_d = 180$ s em todos os casos) em três diferentes nanoestruturas hexagonais de AAP (tempos diferentes de dissolução química), porém com iguais

espessuras de óxido de aproximadamente 200 nm ($t_a = 54$ s). Esses três diferentes tempos de dissolução química sobre as nanoestruturas auto-organizadas de AAP foram de 40 min (Figura 3.11a), 43 min (Figura 3.11b) e 46 min (Figura 3.11c). E, portanto, nanoestruturas com diferentes diâmetros médios dos nanoporos (80, 85 e 90 nm) e diferentes espessuras da camada barreira (30, 25, 20 nm) foram preparadas.

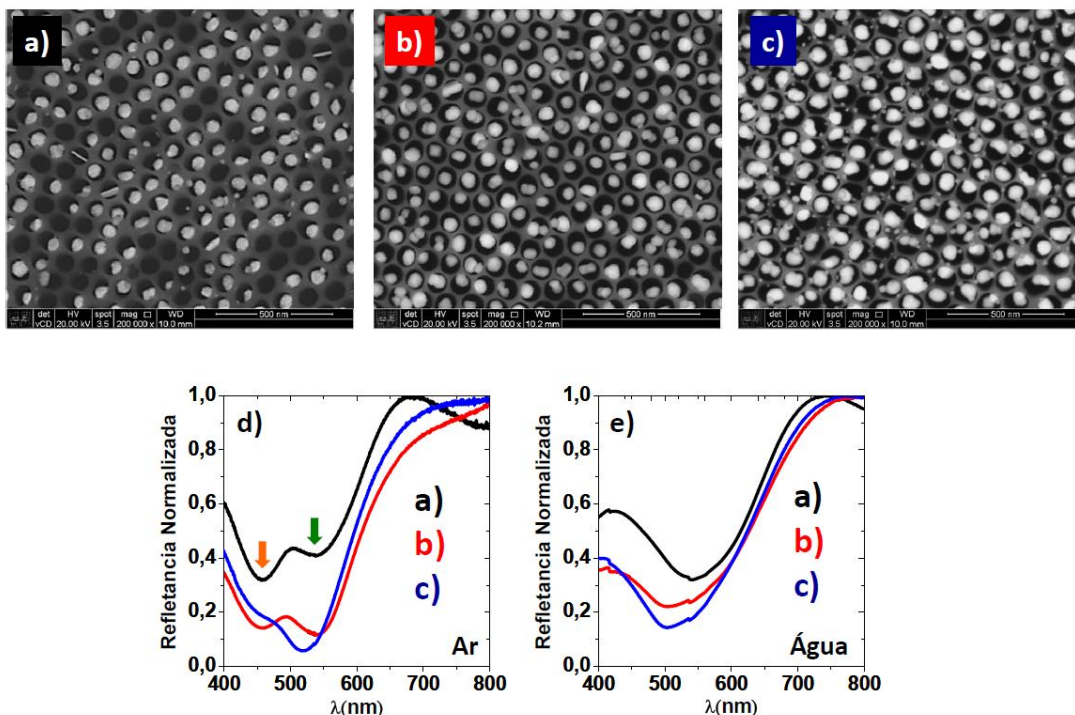


Figura 3.11: (a-c) Imagens MEV em vista superior para três arranjos de nanocristais de Au eletrodepositados ($t_d = 180$ s) em três diferentes nanoestruturas de AAP com $h \sim 200$ nm. A escala para as imagens MEV é de 500 nm. As diferentes nanoestruturas de AAP foram submetidas a diferentes tempos de ataque químico em 1M H_3PO_4 : (a) 40 min, (b) 43 min e (c) 46 min. (d,e) Espectros de reflectância normalizados para os filmes (a-c) em ar (d) e água (e).

Como pode ser observado, a não uniformidade no preenchimento dos nanoporos com AuNPs foi devido as diferentes espessuras da camada barreira (diferentes impedâncias ao passo de corrente), já que a frequência da corrente alterna foi a mesma em todos os casos (200 Hz). As Figuras 3.11d e 3.11e registram o efeito desse preenchimento nos espectros de reflectância correspondentes aos filmes

das Figuras 3.11a-c, tanto em ar como em água. Note que quando os arranjos de AuNPs se encontram em ar, duas bandas plasmônicas em diferentes comprimentos de onda aparecem. O surgimento da banda plasmônica mais energética ou também chamada modo subradiante ($\lambda_{\text{sub}} \sim 450$ nm, Figura 3.11d) surge devido às configurações não hexagonais formadas. Note que esse modo subradiante se atenua à medida que aumenta o preenchimento (seta laranja) e fica mais evidente o modo superradiante (seta verde). Em meio ambiente água (Figura 3.11e), o modo subradiante é quase suprimido e só é observado um deslocamento para o ultravioleta próximo do modo superradiante (ou plasmon coletivo) e um aumento na largura de banda desses plasmons coletivos.

A Figura 3.12 mostra o efeito do tempo de eletrodeposição das AuNPs em uma nanoestrutura de AAP “leve” com parâmetros geométricos respectivos: $d = 95$ nm, $w = 110$ nm e $h = 200$ nm. O objetivo de usar uma máscara de AAP “leve” foi para minimizar seu efeito no espectro de reflectância. Com essa ideia, nas Figuras 3.12a-c são apresentadas as imagens MEV em vista superior de três arranjos hexagonais de nanocristais de Au sintetizados com tempos de eletrodeposição de 180 s, 240 s e 300 s, respectivamente. Note que a eletrocristalização dessas AuNPs, para tempos curtos (180 s), não foi completada. Isto é, pequenos aglomerados de nanopartículas são encontrados em cada nanoporo. Para tempos de deposição de 240 s e 300 s, os nanoporos estão quase preenchidos (com AgNPs) devido ao aumento do tempo de deposição.

No que concerne aos espectros de reflectância, mostrados nas Figuras 3.12d (ar) e 3.12e (água), estes revelam um comportamento plasmônico predominantemente localizado (sem deslocamento espectral apreciável) e com um pequeno decaimento superradiante (aumento na largura de banda plasmônica). É interessante observar nos espectros de reflectância correspondentes aos tempos de deposição de 240 e 300 s (curvas espectrais em cor vermelho e azul na Figura 3.12d) o surgimento de um modo subradiante muito fraco (em $\lambda_{\text{res}} \sim 425$ nm), provavelmente a existência de regiões com arranjos hexagonais assimétricos já que a excitação desse modo é ativada por uma quebra de simetria [83]. Evidentemente, como é mostrado na Figura 3.12e, esse modo subradiante é suprimido quando o índice de refração do meio aumenta de 1 para 1,33 e, portanto,

o comportamento plasmônico dos arranjos é governado predominantemente por um mecanismo de ressonância plasmônica localizada, além de um aumento na largura de banda plasmônica.

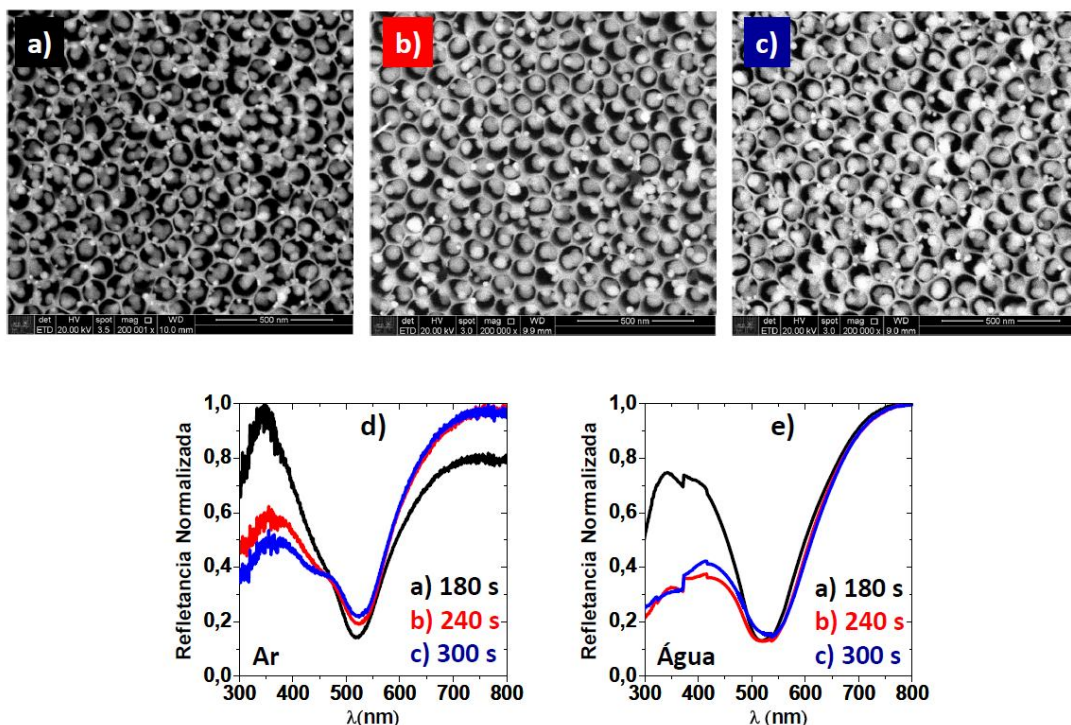


Figura 3.12: (a-c) Imagens MEV em vista superior para três arranjos hexagonais de nanocristais de Au eletrodepositados em nanoestruturas de AAP com $d = 95$ nm, $w = 110$ nm e $h = 200$ nm. As durações do tempo de eletrodeposição foram de (a) 180 s, (b) 240 s e (c) 300 s. (d,e) Espectros de reflectância normalizados correspondentes aos filmes nanoestruturados (a-c) em meios ar (d) e água (e).

3.4.4 Caracterização óptica de arranjos hexagonais 2D de AgNPs

A Figura 3.13 mostra a fabricação (Figuras 3.13a-c) e a caracterização óptica (Figuras 3.13d e 3.13e) de quatro arranjos hexagonais de nanocristais de Ag eletrodepositados numa nanoestrutura de AAP com espessura de 1 μ m. As AgNPs (imagens MEV da Figura 3.13a-d) foram sintetizados por eletrodeposição CA com durações de 30 s (Figura 3.13a), 60 s (Figura 3.13b), 120 s (Figura 3.13c) e 240 s (Figura 3.13c). Nos dois primeiros casos, as AgNPs apresentam formato esférico como diâmetros médios respectivos de 25 nm e 85 nm. Já nos dois últimos, nanobastões de Ag foram formados com diâmetro médio de 90 nm e comprimentos

de 150 nm e 300 nm, respectivamente. Em relação aos espaçamentos de rede (g), cada arranjo hexagonal de AgNPs possui um g de ~ 80 nm (Figura 3.13a), 25 nm (Figura 3.13b), 15 nm (Figura 3.13c) e 10 nm (Figura 3.13d), respectivamente. Um diagrama esquemático mostrando o arranjo hexagonal com seu parâmetro de rede é mostrado nos interiores (parte inferior) das Figuras 3.13e e 3.13f.

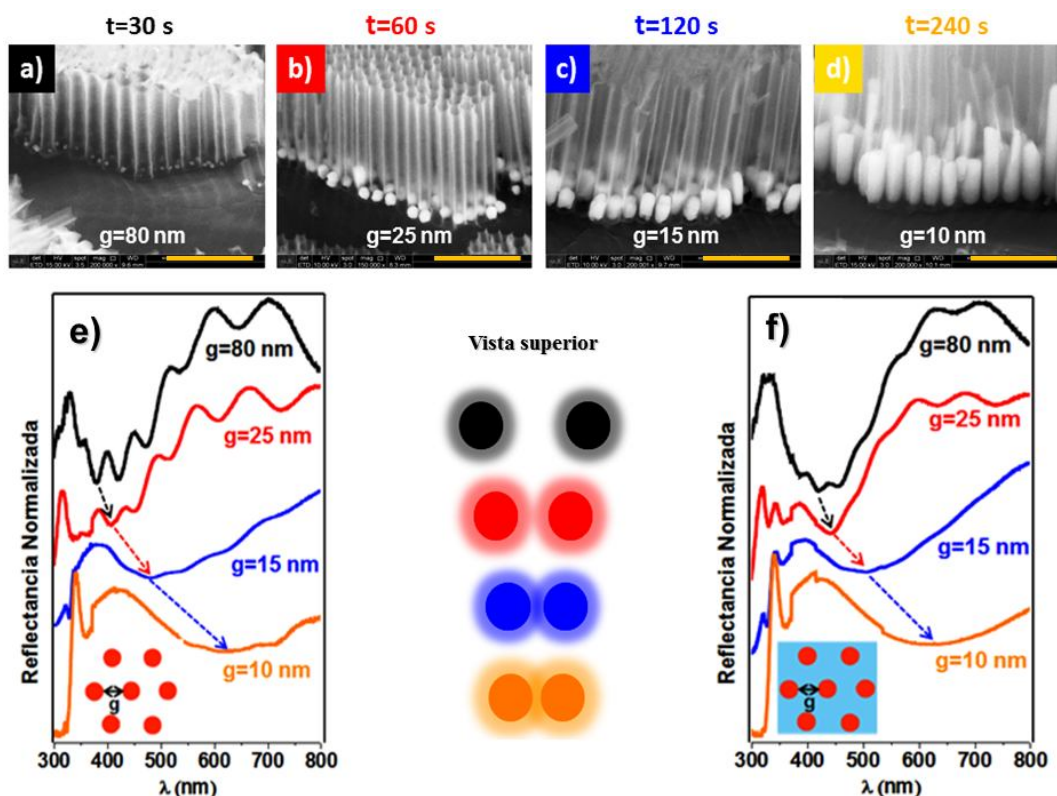


Figura 3.13: (a-d) Imagens MEV em corte transversal de quatro arranjos hexagonais de nanocristais de Ag eletrodepositados numa nanoestrutura de AAP com espessura de 1 μ m. As durações do tempo de eletrodeposição foram de (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 120 s e (d) 240 s. (e,f) Espectros de reflectância normalizados para os filmes compósitos Al@Al₂O₃@AgNPs em ar (e) e água (f), correspondentes aos tempos de eletrodeposição. Representação esquemática do processo de interferência de modos plasmônicos mostrado entre as Figuras (e) e (f).

Diferente dos arranjos hexagonais de AuNPs (ver Figura 3.10), os espectros de reflectância para os arranjos de AgNPs [Figuras 3.13e (ar) e 3.13f (água)] mostram só deslocamentos espectrais para o infravermelho próximo (das bandas plasmônicas) a medida que o parâmetro de rede diminui (com um aumento

considerável da largura de banda). Essa peculiaridade é devido à diferença na velocidade da taxa de deposição, enquanto que para sintetizar um nanocristal esférico de Ag (com 85 nm de diâmetro) só é necessário 60 s, um nanocristal esférico de Au, com o mesmo diâmetro, são necessários 200 s. Em consequência, quanto maior o diâmetro das AgNPs (menor espaçamento de rede) a interação entre elas será intensificada, e um desvio das bandas plasmônicas para o infravermelho próximo é claramente observado (veja a tendência das setas nas Figuras 3.13e e 3.13f). Isso acontece tanto para os arranjos hexagonais de AgNPs em ar (Figuras 3.13e) como em água (Figuras 3.13f). Evidentemente, como já foi mostrado anteriormente, as ondulações nos espectros de reflectância é devido a presença da nanoestrutura de AAP. Veja que os espectros também se deslocam para o infravermelho próximo ao aumentarmos o índice de refração do entorno. A Figura 3.13f mostra espectros bem mais definidos, com menos ondulações, devido ao aumento de contraste entre materiais, $\alpha = 0,76$.

Observe que os espectros de reflectância particulares para os arranjos hexagonais de AgNPs (com $g = 80$ nm e $g = 25$ nm) com formato esférico, são espectralmente quase idênticos (mesma posição espectral, $\lambda_{res} \sim 440$ nm) com uma ligeira diferença entre as larguras de banda. Essa pequena diferença indica que existe uma fraca interação entre AgNPs. Por isso, o comportamento plasmônico coletivo destes arranjos de NPs ainda pode ser aproximado ao comportamento plasmônico de uma só NP. O interessante acontece para os arranjos de nanobastões de Ag com “g” menores que 25 nm (Figuras 3.13c e 3.13d), pois deslocamentos para o infravermelho próximo das ressonâncias plasmônicas, com um aumento considerável das larguras de banda, são claramente observados. Isso só pode acontecer devido à forte interação entre nanobastões, em outras palavras, há um forte acoplamento de modos plasmônicos dipolar e até multipolar [84], ajustável pelo parâmetro de rede. Neste contexto, verificou-se que mudanças espectrais (deslocamentos para o infravermelho) no campo distante (espectros de reflectância) para arranjos hexagonais densos de AgNPs são muito sensíveis ao espaçamento de rede (gap entre AgNPs). Isso significa que a interação entre AgNPs se dá por meio de um acoplamento do seus campos próximos. R. Borah e colaboradores [59] obtiveram também resultados similares para arranjos hexagonais de NPs esféricas de Ag com diâmetros de 20 nm.

3.5 Conclusão

Em resumo, foram fabricados e caracterizados arranjos hexagonais 2D de nanocristais de Au e Ag com espaçamentos de rede menores que $\lambda_{res}/10$. Medidas de reflectância (em ar e água) para arranjos hexagonais de nanobastões de Au e Ag (sobre substrato de Al@Al₂O₃) com espaçamentos de rede menores que 30 nm mostram deslocamentos para o infravermelho próximo com um aumento apreciável na largura de banda plasmônica. Os arranjos de nanobastões de Ag demonstraram ser mais sensíveis a mudanças espectrais do que os nanobastões de Au. Tais mudanças espectrais no campo distante para arranjos de nanobastões hexagonais densos são sensíveis ao espaçamento de rede e a seu comprimento. Esta alta sensibilidade foi atribuída a uma forte interação entre nanocristais plasmônicos vizinhos que se dá por meio de uma interferência ou acoplamento de campos próximos.

3.6 Referências

- [1] AKIMOV, Yuriy. Light-matter interaction problem in classical and quantum optics. **arXiv preprint arXiv:2206.00442**, 2022.
- [2] HALAS, Naomi J. et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. **Chemical Reviews** 111, 6, 3913-3961, 2011.
- [3] MENG, Zheng et al. Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials. **Chemical reviews** 119, 1, 478-598, 2019.
- [4] ZAMAN, Quaid et al. Two-color surface plasmon resonance nanosizer for gold nanoparticles. **Optics Express** 27, 3, 3200-3216, 2019.
- [5] ACOSTA, Laura K. et al. Stacked nanoporous anodic alumina gradient-index filters with tunable multispectral photonic stopbands as sensing platforms. **ACS Applied Materials & Interfaces** 11, 3, 3360-3371, 2018.
- [6] THOMASCHEWSKI, Martin et al. On-chip detection of optical spin-orbit interactions in plasmonic nanocircuits. **Nano Letters** 19, 2, 1166-1171, 2019.

- [7] HANSKE, Christoph et al. Solvent-assisted self-assembly of gold nanorods into hierarchically organized plasmonic mesostructures. **ACS Applied Materials & Interfaces** 11, 12, 11763-11771, 2019.
- [8] STAUDE, Isabelle; PERTSCH, Thomas; KIVSHAR, Yuri S. All-dielectric resonant meta-optics lightens up. **ACS Photonics** 6, 4, 802-814, 2019.
- [9] CÓRDOVA-CASTRO, R. Margoth et al. Nanocone-based plasmonic metamaterials. **Nanotechnology** 30, 5, 055301, 2018.
- [10] DAI, Zhigao et al. Artificial metaphotonics born naturally in two dimensions. **Chemical Reviews** 120, 13, 6197-6246, 2020.
- [11] KRISHNAMOORTHY, H. N. S. et al. Infrared dielectric metamaterials from high refractive index chalcogenides. **Nature Communications** 11, 1, 1692, 2020.
- [12] GALEOTTI, G. et al. Synthesis of mesoscale ordered two-dimensional π -conjugated polymers with semiconducting properties. **Nature Materials** 19, 8, 874-880, 2020.
- [13] MA, Xuezhi et al. Engineering photonic environments for two-dimensional materials. **Nanophotonics** 10, 3, 1031-1058, 2021.
- [14] NESHEV, Dragomir; AHARONOVICH, Igor. Optical metasurfaces: new generation building blocks for multi-functional optics. **Light: Science & Applications** 7, 1, 58, 2018.
- [15] SU, Vin-Cent et al. Advances in optical metasurfaces: fabrication and applications. **Optics Express** 26, 10, 13148-13182, 2018.
- [16] KAMALI, Seyedeh Mahsa et al. A review of dielectric optical metasurfaces for wavefront control. **Nanophotonics** 7, 6, 1041-1068, 2018.
- [17] KRAVETS, Vasyl G. et al. Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications. **Chemical Reviews** 118, 12, 5912-5951, 2018.

- [18] CASTELLANOS, Gabriel W. et al. Exciton-polaritons with magnetic and electric character in all-dielectric metasurfaces. **ACS Photonics** 7, 5, 1226-1234, 2020.
- [19] IGNATYEVA, Daria O. et al. All-dielectric magnetic metasurface for advanced light control in dual polarizations combined with high-Q resonances. **Nature Communications** 11, 1, 5487, 2020.
- [20] YANG, Wenhong et al. All-dielectric metasurface for high-performance structural color. **Nature Communications** 11, 1, 1864, 2020.
- [21] CHEN, Jianing et al. Plasmonic nickel nanoantennas. **Small** 7, 16, 2341-2347, 2011.
- [22] DRACHEV, Vladimir P. et al. Engineered nonlinear materials using gold nanoantenna array. **Scientific Reports** 8, 1, 780, 2018.
- [23] SORTINO, Luca et al. Dielectric nanoantennas for strain engineering in atomically thin two-dimensional semiconductors. **ACS Photonics** 7, 9, 2413-2422, 2020.
- [24] KABASHIN, Andrei V. et al. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. **Nature Materials** 8, 11, 867-871, 2009.
- [25] KLINGHAMMER, Stephanie et al. Plasmonic biosensor based on vertical arrays of gold nanoantennas. **ACS Sensors** 3, 7, 1392-1400, 2018.
- [26] MEJÍA-SALAZAR, J. R.; OLIVEIRA JR, Osvaldo N. Plasmonic biosensing: Focus review. **Chemical Reviews** 118, 20, 10617-10625, 2018.
- [27] JIANG, Jing et al. Plasmonic nano-arrays for ultrasensitive biosensing. **Nanophotonics** 7, 9, 1517-1531, 2018.
- [28] WU, Yanfang; TILLEY, Richard D.; GOODING, J. Justin. Challenges and solutions in developing ultrasensitive biosensors. **Journal of the American Chemical Society** 141, 3, 1162-1170, 2018.

- [29] ZHAO, Yang et al. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials. **Nature Communications** 8, 1, 14180, 2017.
- [30] MOHAMMADI, Ershad et al. Nanophotonic platforms for enhanced chiral sensing. **Acs Photonics** 5, 7, 2669-2675, 2018.
- [31] CHAMPI, Hipólito A. Arredondo; BUSTAMANTE, Rina H.; SALCEDO, Walter J. Optical enantioseparation of chiral molecules using asymmetric plasmonic nanoapertures. **Optical Materials Express** 9, 4, 1763-1775, 2019.
- [32] SOLOMON, Michelle L. et al. Enantiospecific optical enhancement of chiral sensing and separation with dielectric metasurfaces. **ACS Photonics** 6, 1, 43-49, 2018.
- [33] GARCIA-GUIRADO, Jose et al. Enhanced chiral sensing with dielectric nanoresonators. **Nano Letters** 20, 1, 585-591, 2019.
- [34] SOLOMON, Michelle L. et al. Nanophotonic platforms for chiral sensing and separation. **Accounts of Chemical Research** 53, 3, 588-598, 2020.
- [35] ZHANG, Yinan et al. Towards ultra-thin plasmonic silicon wafer solar cells with minimized efficiency loss. **Scientific Reports** 4, 1, 4939, 2014.
- [36] ALESSANDRI, Ivano; LOMBARDI, John R. Enhanced Raman scattering with dielectrics. **Chemical Reviews** 116, 24, 14921-14981, 2016.
- [37] DEMIREL, Gokhan et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): an adventure from plasmonic metals to organic semiconductors as SERS platforms. **Journal of Materials Chemistry C** 6, 20, 5314-5335, 2018.
- [38] CAMBIASSO, Javier et al. Surface-enhanced spectroscopies of a molecular monolayer in an all-dielectric nanoantenna. **ACS Photonics** 5, 4, 1546-1557, 2018.
- [39] RAJA, Waseem et al. Broadband absorption enhancement in plasmonic nanoshells-based ultrathin microcrystalline-Si solar cells. **Scientific Reports** 6, 1, 24539, 2016.

- [40] UENO, Kosei et al. Solid-state plasmonic solar cells. **Chemical Reviews** 118, 6, 2955-2993, 2017.
- [41] MOKARI, Gholamali; HEIDARZADEH, Hamid. Efficiency enhancement of an ultra-thin silicon solar cell using plasmonic coupled core-shell nanoparticles. **Plasmonics** 14, 1041-1049, 2019.
- [42] RODRIGO, J. Fast optoelectronic printing of plasmonic nanoparticles into tailored circuits. **Scientific Reports** 7, 46506, 2017.
- [43] HOU, Chaojian et al. Position sensitivity of optical nano-antenna arrays on optoelectronic devices. **Nano Energy** 53, 734-744, 2018.
- [44] KUMAR, Neetesh et al. Fabrication of plasmonic gold-nanoparticle-transition metal oxides thin films for optoelectronic applications. **Journal of Alloys and Compounds** 775, 39-50, 2019.
- [45] KUZNETSOV, Arseniy I. et al. Optically resonant dielectric nanostructures. **Science** 354, 6314, aag2472, 2016.
- [46] HOPKINS, Ben et al. Revisiting the physics of Fano resonances for nanoparticle oligomers. **Physical Review A** 88, 5, 053819, 2013.
- [47] CAMPIONE, Salvatore et al. Enhanced magnetic and electric fields via Fano resonances in metasurfaces of circular clusters of plasmonic nanoparticles. **Acs Photonics** 1, 3, 254-260, 2014.
- [48] BRAÏK, Macilia et al. Hybridization of surface lattice modes: towards plasmonic metasurfaces with high flexible tunability. **Nanophotonics** 12, 12, 2179-2188, 2023.
- [49] ALKIRE, Richard C.; GOGOTSI, Yury; SIMON, Patrice. **Nanostructured materials in electrochemistry**. John Wiley & Sons, 2008.
- [50] SULKA, Grzegorz D. (Ed.). **Nanostructured Anodic Metal Oxides: Synthesis and Applications**. Elsevier, 2020.

- [51] HUAMANRAYME BUSTAMANTE, Rina; SALCEDO, Walter Jaimes. **Fabricação de nanoestruturas de alumina anódica porosa e suas aplicações na síntese de nanomateriais**. 2012.
- [52] BREITKOPF, Cornelia; SWIDER-LYONS, Karen (Ed.). **Springer handbook of electrochemical energy**. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, 2017.
- [53] LEE, Woo et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. **Nature Materials** 5, 9, 741-747, 2006.
- [54] LIM, Siew Yee et al. Engineering of hybrid nanoporous anodic alumina photonic crystals by heterogeneous pulse anodization. **Scientific Reports** 8, 1, 9455, 2018.
- [55] SABZI, Reza Emamali; KANT, Krishna; LOSIC, Dusan. Electrochemical synthesis of nickel hexacyanoferrate nanoarrays with dots, rods and nanotubes morphology using a porous alumina template. **Electrochimica Acta** 55, 5, 1829-1835, 2010.
- [56] FAN, Jonathan A. et al. Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters. **Science** 328, 5982, 1135-1138, 2010.
- [57] BORAH, Rituraj; VERBRUGGEN, Sammy W. Coupled plasmon modes in 2D gold nanoparticle clusters and their effect on local temperature control. **The Journal of Physical Chemistry C** 123, 50, 30594-30603, 2019.
- [58] PONOMAREVA, Ekaterina et al. Surface lattice resonances in self-assembled gold nanoparticle arrays: Impact of lattice period, structural disorder, and refractive index on resonance quality. **Langmuir** 36, 45, 13601-13612, 2020.
- [59] BORAH, Rituraj et al. Plasmon resonance of gold and silver nanoparticle arrays in the Kretschmann (attenuated total reflectance) vs. direct incidence configuration. **Scientific Reports** 12, 1, 15738, 2022.

- [60] KONDO, Toshiaki; NISHIO, Kazuyuki; MASUDA, Hideki. Multilayered three-dimensional structures of Ag nanoparticles in anodic porous alumina. **Japanese Journal of Applied Physics** 49, 2R, 025002, 2010.
- [61] WEN, Liaoyong et al. Multiple nanostructures based on anodized aluminium oxide templates. **Nature Nanotechnology** 12, 3, 244-250, 2017.
- [62] LI, Yafang et al. A template/electrochemical deposition method for fabricating silver nanorod arrays based on porous anodic alumina. **Nanomaterials and Nanotechnology** 7, 1-7, 2017.
- [63] GUILIANI, Jason; CADENA, John; MONTON, Carlos. Template-assisted electrodeposition of Ni and Ni/Au nanowires on planar and curved substrates. **Nanotechnology** 29, 7, 075301, 2018.
- [64] VALENTI, Marco et al. Optical Characterization of Plasmonic Indium Lattices Fabricated via Electrochemical Deposition. **ACS Applied Optical Materials** 1, 3, 753-758, 2023.
- [65] ABIR, Tsafrir; TAL, Mai; ELLENBOGEN, Tal. Second-harmonic enhancement from a nonlinear plasmonic metasurface coupled to an optical waveguide. **Nano Letters** 22, 7, 2712-2717, 2022.
- [66] KELAVUORI, Jussi et al. Thermal control of plasmonic surface lattice resonances. **Nano Letters** 22, 10, 3879-3883, 2022.
- [67] ZUNDEL, Lauren et al. Lattice resonances for thermoplasmonics. **ACS Photonics** 10, 1, 274-282, 2022.
- [68] CERDÁN, Luis; ZUNDEL, Lauren; MANJAVACAS, Alejandro. Chiral Lattice Resonances in 2.5-Dimensional Periodic Arrays with Achiral Unit Cells. **ACS Photonics** 10, 6, 1925–1935, 2023.
- [69] HAYASHI, Takahiro; MINAMIMOTO, Hiro; MURAKOSHI, Kei. Understanding Spatial Distributions of Dye Molecules Coupled to the Surface Lattice Resonance

- Mode through Electrochemical Reaction Control. **The Journal of Physical Chemistry Letters** 14, 9, 2268-2276, 2023.
- [70] GOERLITZER, Eric Sidney Aaron et al. Molecular-induced chirality transfer to plasmonic lattice modes. **ACS Photonics** 10, 6, 1821–1831, 2023.
- [71] HENTSCHEL, Mario et al. Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers. **Nano letters** 10, 7, 2721-2726, 2010.
- [72] THACKRAY, Benjamin D. et al. Narrow collective plasmon resonances in nanostructure arrays observed at normal light incidence for simplified sensing in asymmetric air and water environments. **Acs Photonics** 1, 11, 1116-1126, 2014.
- [73] MINAMIMOTO, Hiro et al. Electrochemical fine tuning of the plasmonic properties of Au lattice structures. **The Journal of Physical Chemistry C** 122, 25, 14162-14167, 2018.
- [74] QIU, Shuang et al. Ultrasensitive Refractive Index Sensing Based on Hybrid High-Q Metasurfaces. **The Journal of Physical Chemistry C** 127, 17, 8263-8270, 2023.
- [75] SULKA, G. D. et al. Electrochemical impedance spectroscopic study of barrier layer thinning in nanostructured aluminium. **Journal of applied electrochemistry** 37, 789-797, 2007.
- [76] SULKA, G. D.; PARKOŁA, Krzysztof G. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. **Electrochimica Acta** 52, 5, 1880-1888, 2007.
- [77] SULKA, Grzegorz D.; STĘPNIOWSKI, Wojciech J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. **Electrochimica Acta** 54, 14, 3683-3691, 2009.
- [78] ZAIDI, Syed Muhammad Junaid; BUTT, Muhammad Zakria; BASHIR, Farooq. A comparative study of the anodic alumina film thickness measured via SEM and

- evaluated using Faraday's Law. **Materials Research Express** 6, 4, 046404, 2019.
- [79] SCHARIFKER, B. R.; MOSTANY, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry** 177, 1-2, 13-23, 1984.
- [80] MOSTANY, Jorge et al. Electrochemical nucleation and the classical theory: Overpotential and temperature dependence of the nucleation rate. **Russian Journal of Electrochemistry** 44, 652-658, 2008.
- [81] RIVEROS, G. et al. Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates. **Nanotechnology** 17, 2, 561, 2006.
- [82] KRISHNAMURTHY, Sneha et al. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. **Nanoscale Research Letters** 9, 1-9, 2014.
- [83] LASSITER, J. Britt et al. Fano resonances in plasmonic nanoclusters: geometrical and chemical tunability. **Nano letters**, v. 10, n. 8, p. 3184-3189, 2010.
- [84] HUANG, Yu et al. Tunable lattice coupling of multipole plasmon modes and near-field enhancement in closely spaced gold nanorod arrays. **Scientific Reports** 6, 1, 23159, 2016.

Capítulo 4

4. Rumo ao aprisionamento e enantiosseletividade óptica de biomoléculas individuais usando interferência de plasmons coletivos

Do ponto de vista da eletrodinâmica clássica, as pinças nano-ópticas e enantiosseletivas de biomoléculas individuais tem sido rotineiramente projetadas usando plasmons localizados convencionais criados por metaestruturas individuais simétricas, assimétricas e quirais. Neste sentido, o principal objetivo do capítulo é a fabricação, caracterização e modelagem computacional de arranjos hexagonais de nanopartículas de Au (AuNPs) com espaçamento de rede menor que $\lambda_{res}/10$. Tais arranjos de nanopartículas suportam ressonâncias plasmônicas coletivas por acoplamento de campo próximo. O arranjo hexagonal de AuNPs com espaçamento de rede igual a $\lambda_{res}/27$, além de suportar um plasmon coletivo, suporta uma ressonância plasmônica tipo Fano. Baseado nesta observação experimental e usando apenas simulações computacionais, oligômeros plasmônicos densamente hexagonais foram projetados para produzir e intensificar as ressonâncias plasmônicas tipo Fano originado de uma hibridização de modos superradiante e subradiante. Tal interferência de plasmons coletivos resulta em uma forte intensificação e localização do campo elétrico próximo no interstício das AuNPs na mesma direção do campo elétrico incidente. Esse resultado permitiu projetar uma pinça nanoplasmonica eficiente para macromoléculas individuais de até 2 nm de raio. Tal nanodispositivo foi projetado a partir de um oligômero plasmônico denso com espaçamento de rede de 5 nm. Em adição, a metodologia foi estendida ao projeto de um dispositivo de enantiosseletividade óptica para macromoléculas individuais quirais com a hipótese da coexistência de plasmons elétricos e magnéticos num oligômero plasmônico hipotético com forte intensificação de campo magnético.

4.1 Introdução

A ideia do aprisionamento óptico de micro e nanopartículas dielétricas usando apenas luz focalizada foram propostas por A. Ashkin e colaboradores em 1986 [1]. Aquele dispositivo científico, chamado posteriormente de pinças ópticas (POs), teve muito sucesso em biologia molecular para aprisionar vírus e bactérias [2], transportar organelas ao longo de microtúbulos [3] e deslocar moléculas simples de DNA em fluxo viscoso [4], assim como medir forças associadas à transcrição e replicação do DNA [5,6]. Porém, só a partir de 2012 é que as pesquisas foram ampliadas com novas funcionalidades para as POs criando, por exemplo, diversas configurações de captura [7,8] e adicionando outras técnicas espectroscópicas (e nanoscópicas) para analisar mudanças conformacionais em diversas biomoléculas [9-11]. Essa integração levou à caracterização de nanopartículas e macromoléculas isoladas do ponto de vista físico-químico, por meio de um feixe de laser de baixa potência. No entanto, o aprisionamento estável e localizado de pequenas nanopartículas (~ 2 nm) e biomoléculas individuais ainda continua sendo um desafio. Em 2018, foi teoricamente demonstrado que nanoantenas plasmônicas assimétricas podem capturar nanopartículas de até 10 nm [12]. Em 2020, a captura óptica de nanopartículas e macromoléculas com diâmetros menores que 10 nm foram alcançadas usando uma versão de pinça opto-termo-eletrohidrodinâmica [13]. Nesse mesmo ano, foram reportados vários trabalhos sobre aprisionamento de pequenas partículas com tamanhos de até 1 nm [14-18]. Mais recentemente, o aprisionamento óptico de moléculas biológicas, nanopartículas e micropartículas foram testados usando novas tecnologias tais como semicondutores orgânicos [19], técnicas espectroscópicas [20], arranjos de buracos plasmônicos [21,22], e sistemas plasmônicos acoplados [23]. No entanto, pinças nano-ópticas baseadas em metaestruturas (oligômeros ou cluster de nanopartículas plasmônicas) ainda não são bem compreendidas devido à complexidade das ressonâncias.

Por outro lado, as biomoléculas são moléculas que constituem os organismos vivos. Muitos deles, como aminoácidos, açúcares e nucleotídeos, são inerentemente quirais. O conceito de quiralidade é usado para distinguir moléculas que não podem ser sobrepostas, mas são simétricas em relação a um plano. Embora um dos enantiômeros forme um medicamento eficaz, o outro pode causar

efeitos colaterais graves [24]. Portanto, estudar e projetar processos passivos para separar enantiômeros em oposição aos métodos químicos (por exemplo, métodos cromatográficos quirais e eletroforese capilar), que são em sua maioria muito complexas [25], seria uma tarefa essencial para o desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos, agroquímicos e aditivos alimentares. Verificou-se que a figura de mérito de um processo óptico enantiosseletivo (usando campos eletromagnéticos) é a discriminação quiral [26]. A definição fornecida pela eletrodinâmica clássica inclui propriedades de quiralidade em campos eletromagnéticos [27]. A geração e a manipulação desses campos eletromagnéticos quirais são possíveis em princípio devido à interação entre a luz e uma metaestrutura cuidadosamente projetada [28-33]. Neste contexto, pinças nano-ópticas e enantiosseletivas para biomoléculas individuais têm sido rotineiramente projetadas usando plasmões localizados convencionais criados por nanoestruturas simétricas [34-36], assimétricas [37-40] e quirais [41-44]. Importante mencionar que, em 2019, W. J. Salcedo e colaboradores [37] propuseram um nanodispositivo de enantioseparação óptica para macromoléculas quirais usando nanoestruturas assimétricas. Inspirado naquela proposta, o presente capítulo da tese de doutorado especula sobre a possibilidade de usar oligômeros plasmônicos simétricos para identificar (e/ou selecionar) enantiômeros (ou biomoléculas com tamanho de 2 nm) com pequeno parâmetro de quiralidade ($\pm 0,001$).

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Nanofabricação Eletroquímica

Primeiro, peças quadradas de Al@35 (99,9995% de pureza, Plutatomic ALFA ZEAZAR) de 2 cm de lado e espessura nominal de $0,035 \pm 0,007$ mm foram desengorduradas sequencialmente em tricloroetileno, acetona e isopropanol por 10 min cada. Imediatamente, as lâminas de Al foram recozidas termicamente num forno contendo N_2 , a uma temperatura de 500 °C por 3 horas. Depois disso, as amostras foram eletropolidas numa solução ácida composta de H_2O , H_3PO_4 e H_2SO_4 na proporção 1:2:2 a temperatura de 25 °C e aplicando uma densidade de corrente constante of 30 mA/cm² por 7 minutos (ver Figura C1a-c do apêndice C). Após a limpeza das amostras com AD durante 10 min, arranjos hexagonais de

nanoporos de alumina (1 μm de espessura) foram obtidos por duas etapas de anodização eletroquímica [45,46]. Neste processo foi utilizado uma simples célula eletroquímica com dois eletrodos (eletrodo de referência e trabalho), um eletrólito de 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25 °C e uma tensão CC de 45 V (ver Figura C1d-f para a primeira anodização e Figura C1g-i para a segunda anodização, Apêndice C). Após a primeira anodização (com duração de 30 min), o óxido nanoporoso crescido sobre o Al foi removido usando uma solução contendo 0,2 M CrO_3 + 0,5 M H_3PO_4 a 60 °C por 40 min. Finalizado a segunda anodização (com duração de 4 min), as amostras foram submergidas em 1M H_3PO_4 por 45 min a 25 °C para afinar a camada barreira e dissolver parcialmente o óxido de alumínio, abrindo assim os nanocanais das nanoestruturas.

A síntese das AuNPs dentro dos nanoporos auto-organizados de alumina foi realizada por eletrodeposição AC de metais [47-49]. Esse processo foi conduzido em um eletrólito contendo 1g/L $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 30 g/L H_3BO_3 , com pH de 1,5; tensão CA de 10 V (RMS) e 200 Hz de frequência. Neste caso particular não foi necessário agitar a solução eletrolítica. Em seguida, o Al@35 remanescente no verso do filme nanoestruturado Al_2O_3 @AuNPs foi removido quimicamente numa solução saturada de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ adicionando 3 ml de HCl (37%). Logo, os filmes compósitos nanoestruturados Al_2O_3 @AuNPs, suspensos em água, foram transferidos intactos para substratos de SiO_2 .

Todo o processo de nanofabricação eletroquímica das plataformas nanoplasmônicas (arranjos hexagonais de AuNPs sobre substratos de SiO_2) foi realizado tanto no LME-PSI do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da POLI-USP quanto nos laboratórios do Departamento de Física de Materiais e Mecânica do IF-USP.

4.2.2 Caracterização morfológica e estrutural

A caracterização morfológica das nanoestruturas auto-organizadas de AAP e arranjos hexagonais de AuNPs foi realizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (FEI Quanta 450 FEG) localizado no LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da POLI-USP. A caracterização química e estrutural foi realizada usando análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia

(EDS) e Difração de Raios-X (DRX) – “Difratômetro Bruker D8-Discover”. A DRX do filme $\text{Al}_2\text{O}_3@Au\text{NPs}$ sobre SiO_2 foi realizada usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), anodo operando a 40 kV e 30 mA, passos de $0,1^\circ$ no intervalo de 30° a 110° com tempo de contagem de 2s passo^{-1} .

Essas caracterizações foram realizadas no LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da POLI-USP e no Laboratório de Cristalografia (LCr) do IF-USP.

4.2.3 Caracterização óptica

Os filmes nanoestruturados $\text{Al}_2\text{O}_3@Au\text{NPs}$ sobre substratos de SiO_2 foram caracterizados opticamente usando um Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600) no modo transmitância à incidência normal. A luz incidente (não polarizada) foi normal ao plano formado pelo arranjo de AuNPs e o comprimento de onda na faixa de 300 a 800 nm. Largura da fenda 0,5 e tempo de acumulação 1s. Particularmente, para as medições de transmitância dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3@Au\text{NPs}$ em água, foi necessário transferir o filme $\text{Al}_2\text{O}_3@Au\text{NPs}$ para uma cubeta de quartzo adaptada manualmente com comprimento de caminho óptico de 1 mm. As medidas de transmissão foram realizadas no Laboratório de Materiais Eletroativos do Departamento de Química Fundamental do IQ-USP.

4.2.4 Simulação computacional

A modelagem eletromagnética das plataformas nanoplasmonicas foi realizada usando o software comercial FDTD Solutions 8.5 (Lumerical Inc., Canada). Estruturas tipo monômero, dímero, trímero linear, hexâmero circular e heptâmero hexagonal de nanopartículas esféricas de Au foram utilizados nas simulações. No domínio computacional, luz linearmente polarizada (LP) e circularmente polarizada (CP) foi injetada de baixo para cima na direção do eixo Z. Nas condições de contorno foram usadas 12 camadas perfeitamente absorventes (do inglês, “perfectly matched layers”, PMT) na direção “z” para evitar processo de reflexão. As constantes dielétricas do Au e do substrato de SiO_2 foram obtidas diretamente usando o banco de dados do software. O índice de refração efetivo da nanoestrutura de AAP foi obtido da teoria do meio efetivo [50]. A luz LCP (RCP) foi

construída com dois feixes de luz LP sobrepostas com diferença de fase de $\pi/2$ ($-\pi/2$). Em todas as simulações computacionais foram utilizadas os parâmetros geométricos obtidas diretamente das micrografias MEV, assim como das medidas experimentais de transmitância. O tempo de simulação para cada ensaio foi ao redor de 1 hora para uma malha do domínio computacional de 1,5 nm. Todas estas simulações numéricas (FDTD Solutions 8.5), incluída a manipulação de imagens usando MATLAB (MathWorks), foram realizadas no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da POLI-USP utilizando um PC (Intel Core™, CPU 2.80 GHz, RAM 6 GB, HD 500GB Windows 7).

O seguinte diagrama esquemático (Figura 4.1) sumariza o objetivo do presente capítulo. Ele mostra desde o processo de nanofabricação, caracterização óptica e modelagem eletromagnética até o projeto dos dispositivos nanoplasmônico. Primeiro, utilizando técnicas eletroquímicas, serão preparados arranjos hexagonais de nanoporos com parâmetros geométricos fixos (Figuras 4.1a-d).

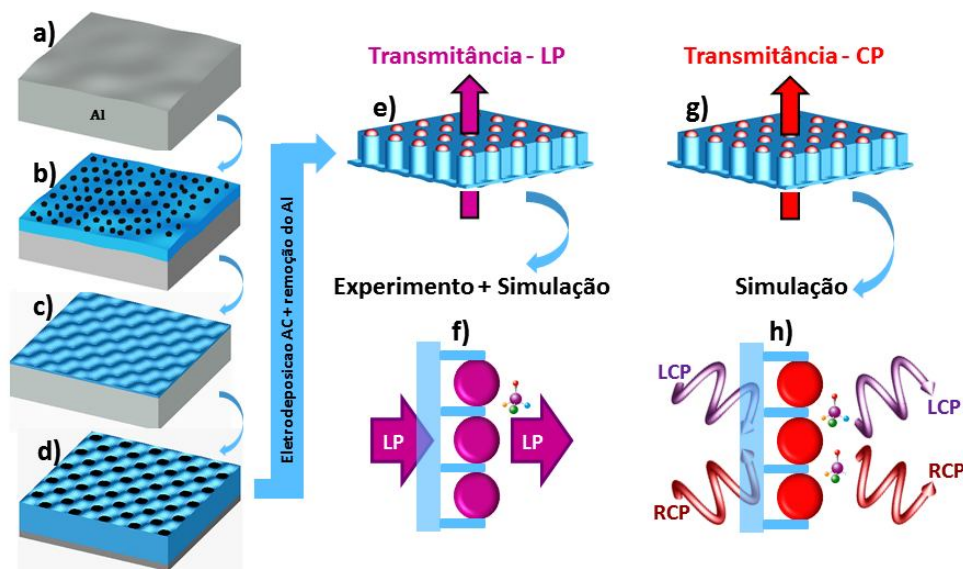


Figura 4.1: Diagrama esquemático do processo de nanofabricação e modelagem computacional de uma pinça nano-óptica e um dispositivo enantiosseletivo. (a-d) Processo de anodização eletroquímica para a preparação das mascaras de AAP. (e) AuNPs depositadas nas mascaras de AAP e remoção do Al base. (f) Transmitância experimental e simulada a incidência normal usando luz LP (pinça nano-óptica). (g) Transmitância simulada a incidência normal usando luz CP. (h) Dispositivo hipotético de enantiosseletividade totalmente óptico para biomoléculas quirais individuais.

Segundo, utilizando eletrodeposição AC, serão sintetizados AuNPs dentro dos nanoporos auto-organizados de AAP (Figura 4.1e). Após a remoção do Al@35, o filme nanoestruturado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ será transferido para um substrato de SiO_2 para caracterização óptica (Figura 4.1f). Aqui, as medidas de transmitância (à incidência normal com luz LP não polarizada) serão comparadas com as simulações numéricas FDTD (incidência com luz polarizada). Terceiro, usando simulações puramente numéricas, oligômeros plasmônicos densamente hexagonais são iluminados com luz LP e CP e calculados seus espectros de transmitância. Baseado nos dados dos espectros será projetada uma pinça nano-óptica de alta eficiência (Figura 4.1f) e um dispositivo enantiosseletivo totalmente óptico para simples biomoléculas (Figura 4.1h).

4.3 Resultados e discussão

Nesta seção são apresentados os resultados da fabricação, caracterização e modelagem eletromagnética de filmes nanoestruturados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ sobre substratos de SiO_2 com espaçamentos de rede menores que o comprimento da onda incidente. Por meio de simulações puramente numéricas, projetaremos uma pinça nano-óptica baseada num oligômero plasmônico densamente hexagonal cujo mecanismo de captura vem da interferência de plasmons coletivos. Finalmente, a metodologia será estendida ao projeto de um dispositivo de enantiosseletividade óptica para moléculas quirais com a hipótese da existência de plasmons magnéticos.

4.3.1 Filmes nanoestruturados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ sobre substratos de SiO_2

A Figura 4.2a mostra a imagem real de uma peça de Al ($L = 2 \text{ cm}$) com material eletrodepositado (região circular com área efetiva de 1 cm^2). Pela cor avermelhada na região circular é possível afirmar que AuNPs foram depositadas uniformemente nessa superfície. A micrografia MEV da Figura 4.2b mostra claramente a nanoestrutura hexagonal de nanoporos e confirma o preenchimento parcial dos mesmos. Pelas condições iniciais de anodização (ver métodos, seção 4.2), os parâmetros geométricos desta nanoestrutura hexagonal de alumina são: distância interporo (w) de 110 nm, diâmetro médio (d) de 90 nm, e espessura (h) de 1 μm . Assim, o material composto Al@ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ foi preparado, onde Al representa

o alumínio base, Al_2O_3 é o óxido de alumínio (ou alumina anódica porosa, material com que está feito as nanoestruturas hexagonais) e AuNPs denota as nanopartículas de ouro.

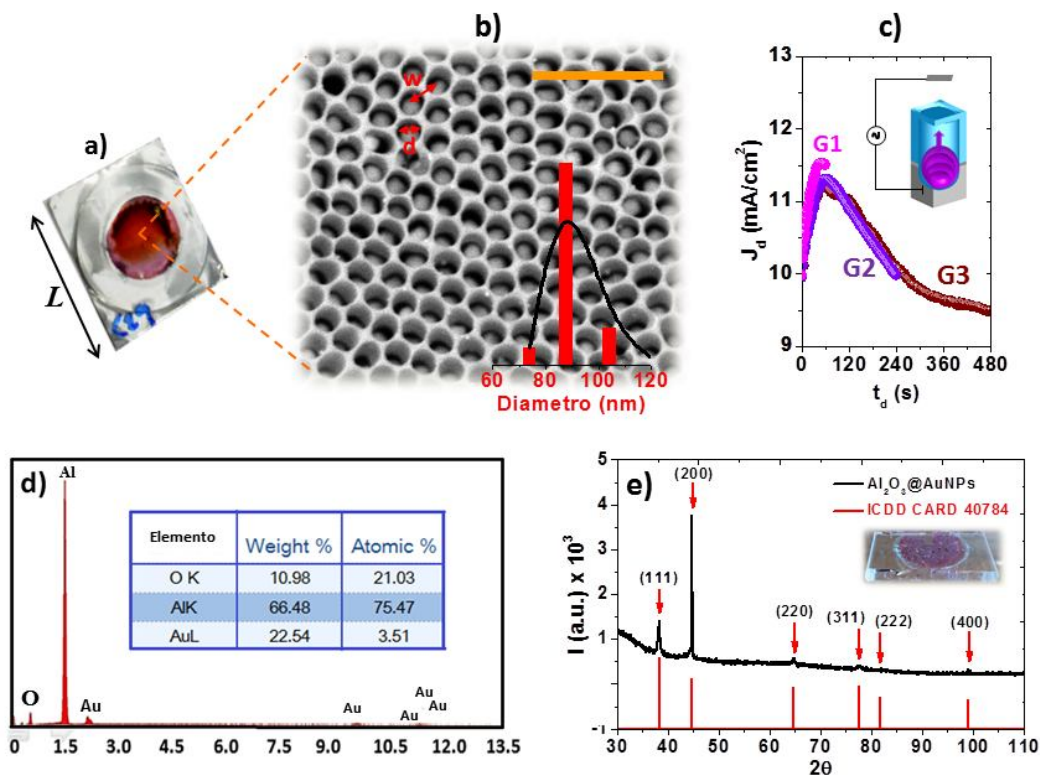


Figure 4.2: (a) Fotografia de uma amostra com material depositado. (b) Micrografia MEV dos nanoporos hexagonais parcialmente preenchidos com Au. O interior do painel (b) mostra o histograma de distribuição do diâmetro dos nanoporos. A barra de escala amarela é de 500 nm. (c) Densidades de corrente de eletrodeposição para três amostras rotuladas por G1, G2 e G3. (d) Análise EDS do filme $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$. (e) DRX do filme $\text{SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$. A referência padrão ICDD Card. 40784 para Au também é mostrado (linhas verticais vermelhas).

Na Figura 4.2c está registrado as curvas cronoamperométricas (densidades de corrente em função do tempo) do processo de eletrodeposição de Au para três amostras G1, G2 e G3, correspondentes aos tempos de eletrodeposição de 60, 240 e 480 s. Os formatos dessas curvas cinéticas relevam que o processo cinético de electrocristalização das AuNPs segue um mecanismo de nucleação instantânea seguido de um crescimento controlado por difusão [51,52]. A caracterização química (EDS) e estrutural (DRX) das AuNPs dentro do filme nanoporoso são

mostradas nas Figuras 4.2d e 4.2e, respectivamente. A análise por EDS do compósito $\text{Al@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ revela a composição química dos materiais presentes com suas respectivas porcentagem: Oxigênio (10,98%), Al (66,48%) e Au (22,54%). Já, uma análise por DRX do filme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ revela a cristalinidade das AuNPs. O surgimento de seis picos (setas vermelhas na Figura 4.2e) localizados em $2\theta = 38,2^\circ$; $44,7^\circ$; $64,7^\circ$; $77,6^\circ$; $81,7^\circ$ e $99,1^\circ$ correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222) e (400) de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC) para Au, com direção de crescimento preferencial no plano (200). O surgimento desses picos no difratograma está em perfeito acordo com o diagrama padrão ICDD Card. N°. 40784 para o Au mostrado em linhas vermelhas verticais da Figura 4.2e.

4.3.2 Espectros de transmitância experimental e simulados para filmes $\text{SiO}_2\text{@Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ com diferentes espaçamentos de rede

A Figura 4.3 mostra os espectros de transmitância experimental (painéis 4.3a-c, normalizados para efeito de comparação) e simulados (painéis 4.3d-f) para três diferentes arranjos hexagonais de AuNPs (diferentes espaçamentos de rede 50, 30 e 20 nm) em ar (linhas pontilhadas) e água (linhas contínuas). Observe na amostra G1 a formação de AuNPs esféricas com 60 nm de diâmetro médio (ver imagem MEV no painel 4.3a). Na amostra G2, como pode ser verificado, houve a formação de AuNPs quase esféricas com 80 nm de diâmetro médio (ver imagem MEV no painel 4.3b), e a amostra G3 revelou a formação de AuNPs esféricas ligeiramente alongadas cujo diâmetro médio foi calculado em 90 nm (ver imagem MEV do painel 4.3c). A barra de escala em cor amarela em todas as imagens MEV (interior dos painéis 4.3a-c) representa 100 nm. Fotografias reais dos filmes nanoestruturados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@AuNPs}$ sobre SiO_2 também são mostrados na parte inferior direita das Figuras 4.3a-c os quais estão rotulados por G1, G2 e G3. Embora essas AuNPs eletrodepositadas não sejam perfeitamente esféricas, uma aproximação de esfera pode ser feita sem perda de generalidade, já que estamos interessados em seu comportamento coletivo. Com isso, o problema pode ser minimizado de forma que as simulações computacionais se ajustem o melhor possível aos dados experimentais. No que concerne as simulações de transmitância (painéis 4.3d-f), heptâmeros hexagonais 2D com diferentes fatores de empacotamento, 27, 48 e

61% (correspondentes aos diâmetros de 60, 80 e 90 nm) foram usados. Os espectros de transmitância foram obtidos sob incidência de luz não polarizada (experimento) e polarizada (simulação), neste último o campo elétrico foi paralelo a uma cadeia linear de AuNPs e normal ao plano que formam as NPs.

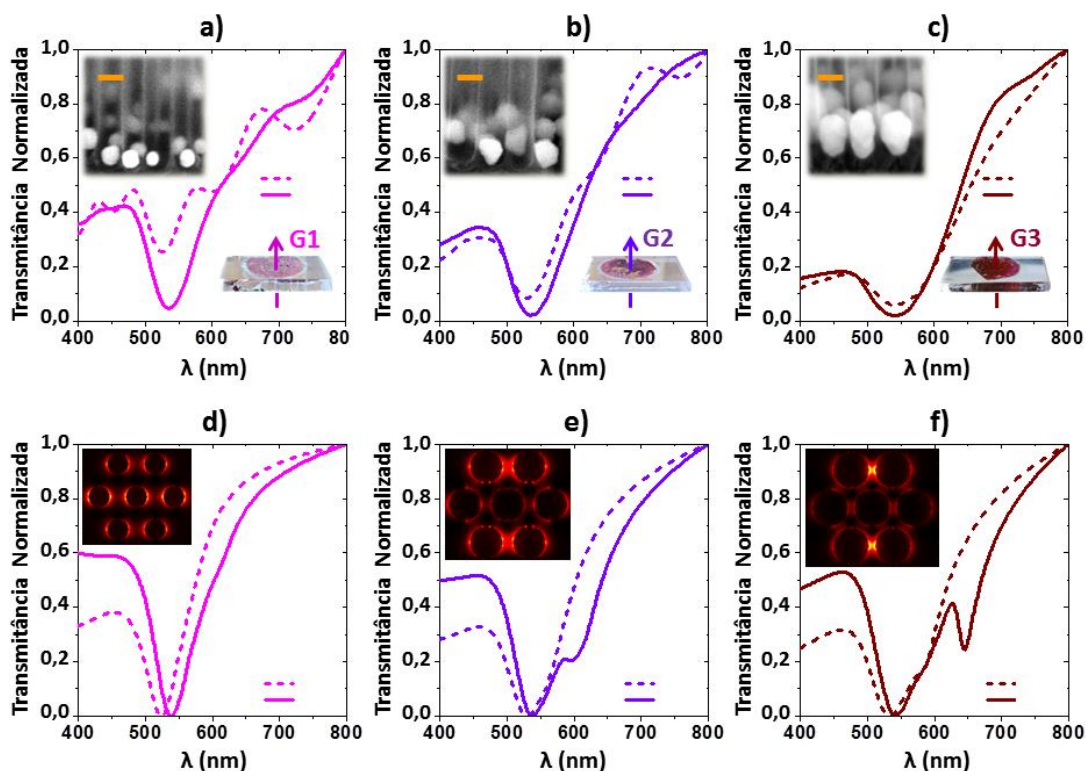


Figure 4.3: Medidas experimentais (a-c) e simuladas (d-f) de transmitância (normalizadas) para três diferentes arranjos hexagonais de AuNPs em ar (linhas pontilhadas) e água (linhas contínuas). Na parte superior esquerda dos painéis (a-c) e (d-f) são mostradas as imagens MEV (vista frontal) e heptâmeros hexagonais (vista superior) das AuNPs, respectivamente. Na parte inferior direita dos painéis (a-c) é mostrado uma fotografia dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3@AuNPs$ sobre SiO_2 , rotulados por G1, G2 e G3.

O mais relevante nos espectros de transmissão teórico e experimental é a existência de bandas bem definidas onde a luz se atenua drasticamente. Observe que as posições dos mínimos nas curvas de transmissão teórico e experimental (quedas simétricas) coincidem exatamente com uma margem de erro de 2 nm. Em outras palavras, são nessas bandas onde as AuNPs absorvem a maior quantidade de energia da onda luminosa incidente devido ao efeito de ressonância plasmônica, intrínseco em AuNPs [53]. Embora as curvas experimentais e simuladas não se

ajustam exatamente (em toda a faixa espectral), devido possivelmente a imperfeições no processo de fabricação e número finito de AuNPs (heptâmeros) nas simulações computacionais, a posição espectral (mínimos em transmissão) e o alargamento desses modos plasmônicos seguem uma tendência crescente à medida que o espaçamento de rede diminui. Neste contexto, os filmes nanoestruturados G2 e G3 (fabricados e simulados) capturam duas características principais das ressonâncias de rede plasmônica por acoplamento de campo próximo (ou ressonâncias de plasmons coletivos) [54]: deslocamento para o infravermelho próximo e alargamento da banda plasmônica. Na parte superior esquerda das Figuras 4.3d-f se mostram as distribuições de intensidade do campo elétrico próximo nas ressonâncias plasmônicas “coletivas” (mínima transmissão) para cada um dos oligômeros plasmônicos correspondentes a seu fator de empacotamento 27% (para o G1), 48% (para o G2) e 61% (para o G3). As intensidades máximas do campo próximo (pontos quentes) ocorrem quando as AuNPs estão imersas em água com $\lambda_{res} = 535$ nm (painel 4.3d), 539 nm (painel 4.3e) e 545 nm (painel 4.3d), com fatores de intensificação de campo, $|E|^2/|E_0|^2$, de 23, 33 e 81, respectivamente. Neste contexto, segundo estes resultados, pode ser afirmado que há mudanças espectrais simultâneas tanto no campo distante (quedas simétricas no espectro de transmissão) como no campo próximo (distribuição e fator de intensidade) à medida que o espaçamento de rede diminui (AuNPs mais próximas). Isso significa que há uma interação entre AuNPs por interferência (ou acoplamento) de seus campos próximos. Resultados similares já foram obtidos recentemente por R. Borah et al. [55] para arranjos hexagonais de nanopartículas de Au e Ag com diâmetros de 20 nm. As ondulações nos espectros de transmissão para o caso das AuNPs em ar (linhas tracejadas, Figura 4.3 a) são devidas à presença da nanoestrutura de alumina, uma vez que o contraste do material entre o ar e a alumina é de aproximadamente 1,7. No caso dos arranjos de AuNPs em água, esse contraste cai para 1,3, o que resulta em curvas mais suaves.

Uma modelagem simplificada dos processos de interação (plasmônica) coletivos que acontecem nas amostras G1, G2 e G3 podem ser extraídos da distribuição de intensidade dos campos próximos (Figuras 4.3d-f). Por exemplo, para o filme G1 o modelo eletromagnético que prediz seu espectro de transmitância é aquela de uma simples AuNP (ver Figura 4.4a), já que as AuNPs no oligômero interatuam

fracamente. A modelagem para o filme G2 é aquele de um dímero, já que nesta aproximação um par de AuNPs começam a interatuar e seu espectro de transmissão se ajusta bem aos dados experimentais (ver Figura 4.4b). Similarmente, no filme G3 (menor espaçamento de rede, 20 nm) a interação de três AuNPs é intensificada (AuNPs colineares ao campo elétrico incidente) e seu espectro de transmissão também se ajusta bem aos dados experimentais (ver Figura 4.4c). Note que os modelos simplificados capturam os efeitos de deslocamento espectral e aumento na largura de banda plasmônica em concordância com as mudanças espectrais observadas experimentalmente.

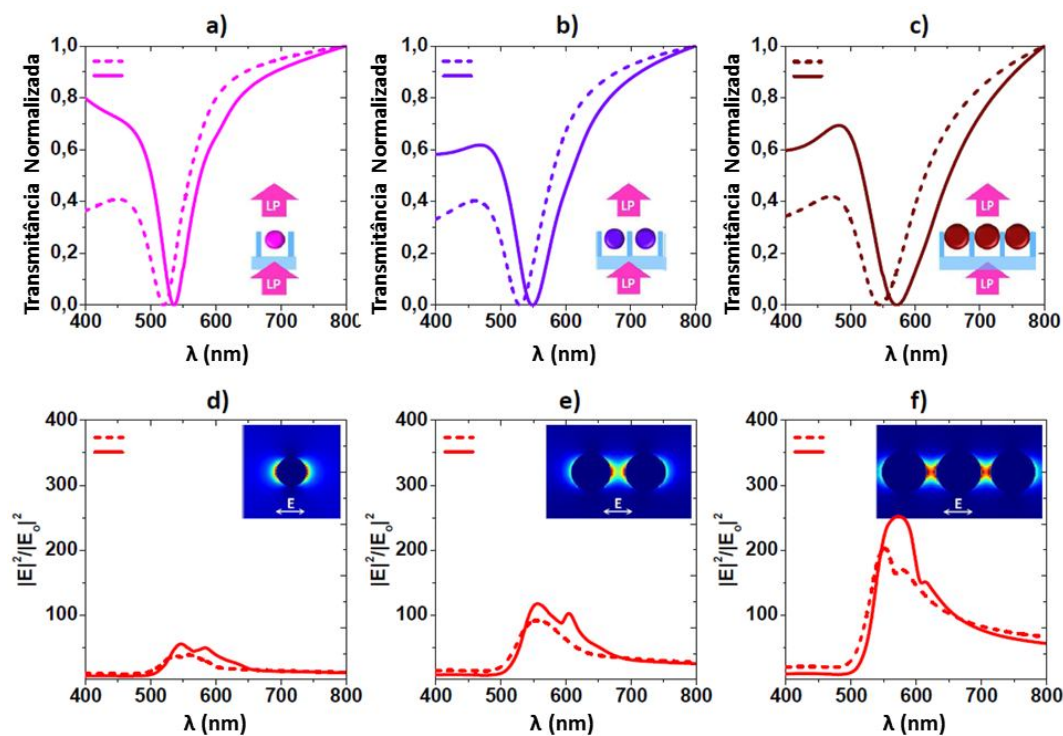


Figure 4.4: Modelagem eletromagnética simplificada dos processos de interação plasmônica nas amostras G1, G2 e G3. (a) Monômero, (b) Dímero e (c) Trímero. Nos painéis (a-c) as linhas pontilhadas representam os espectros de transmissão em ar, no entanto que as linhas contínuas representam os espectros de transmissão em água. (d-f) Fatores de intensificação do campo próximo para o monômero (gap infinito), dímero (gap de 30 nm) e trímero (gap de 20 nm).

As distribuições de intensidade do campo próximo (Figuras 4.4d-f) e seus fatores de intensificação dado por $f = |\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2$, revelam como o campo próximo é

intensificado (com $\lambda_{\text{res}} = 550 + 6 \cdot \Delta$ nm, onde $\Delta = 0, 1, 2$) e localizado no interstício das AuNPs à medida que estas se aproximam. O máximo valor atingido para f foi para o trímero linear que é cinco vezes maior do que para um monômero plasmônico. Além disso, devido a polarização linear da luz (campo elétrico paralelo ao eixo que une as AuNPs) o campo próximo (pontos quentes) se concentra no eixo que une as NPs. Em resumo, os mínimos no espectro de transmissão (e suas mudanças espectrais) das amostras G2 e G3 (relativo à G1) podem ser explicados pela interferência de plasmons localizados (acoplamento dipolo-dipolo) [56], chamado na literatura de plasmons coletivos.

A Figura 4.5 mostra de forma quantitativa o efeito do diâmetro médio (ou espaçamento de rede) das AuNPs sobre a posição do comprimento de onda da ressonância do plasmon [λ_{res} , Figuras 4.5a (ar) e 4.5b (água)] e sobre a largura total medida na metade do mínimo (FWHM, do inglês “Full Width at Half Minimum”) da curva de transmissão [Figuras 4.5c (ar) e 4.5d (água)]. Das Figuras 4.5a e 4.5b, pode ser claramente notado que λ_{res} aumenta exponencialmente (desvio para o infravermelho próximo) à medida que o diâmetro das AuNPs aumenta (ou diminui o espaçamento de rede). Neste caso, as simulações numéricas (círculos laranjas) estão de acordo com os dados experimentais (triângulos vermelhos). Para fins de comparação, também foi plotado λ_{res} versus o diâmetro de uma AuNP isolada (quadrados pretos) cuja relação permanece quase constante tanto para o ar (Figura 4.5a) como para a água (Figura 4.5b). Esses desvios para o infravermelho próximo da ressonância plasmônica são, portanto, uma confirmação do efeito de interferência de plasmons de superfície localizados. Da mesma forma, o efeito de aumentar o tamanho das AuNPs amplia exponencialmente o FWHM do plasmon (Figuras 4.5c e 4.5d) contrário ao de uma AuNP isolada (quadrados pretos). Como já foi mencionado anteriormente de forma qualitativa, os dados experimentais (triângulos vermelhos) e simulados (círculos laranjas) para o FWHM diferem ligeiramente devido ao surgimento de uma queda assimétrica no espectro de transmissão (ver Figuras 4.3c e 4.3f). Mas ambos seguem uma tendência exponencial crescente.

Neste contexto, foi verificado que o plasmon existente em um heptâmero hexagonal de AuNPs (e também no arranjo de hexagonal de AuNPs) com

espaçamento de rede inferior ou igual a 30 nm (fatores de empacotamento maior ou igual que 48%) é estritamente um plasmon coletivo. E amostras hexagonais com espaçamentos de rede maiores que 30 nm (fatores de empacotamento menores que 48%) o plasmon da rede coincide com um plasmon de superfície localizado.

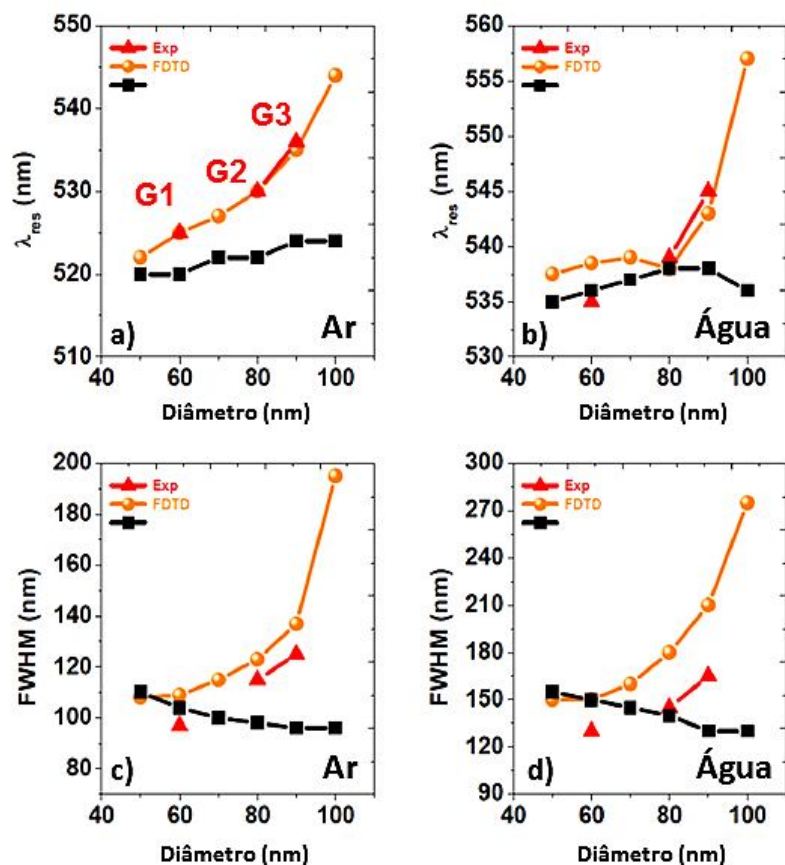


Figure 4.5: Efeito do diâmetro médio (ou espaçamento de rede, $g=110-d$) das AuNPs sobre a posição espectral de ressonância (a,b) e sobre o FWHM (c,d) do plasmon para diferentes arranjos hexagonais de AuNPs.

Uma característica bem marcante no espectro de transmissão teórico e experimental para a amostra G3, que até agora não foi discutida, é o surgimento de uma segunda banda de absorção assimétrica (segundo mínimo no espectro de transmissão das Figuras 4.3c e 4.3f); mais proeminente para o heptâmero hexagonal G3 com espaçamentos de rede de 20 nm ($\lambda_{as} \sim 650$ nm). Observe que essa mesma banda assimétrica também aparece, e está escondida, no espectro de transmissão experimental (“arranjo hexagonal infinito” G3) com apenas uma leve

inflexão em torno de 580 nm (região amarela da Figura 4.6). Neste sentido, na Figura 4.6a se mostra dez medidas de transmissão (normalizadas) para a amostra G3 (filme nanoestruturado com 20 nm de espaçamento de rede). Outro conjunto de medidas de transmissão (por comparação) também foi realizado para as amostras G1 e G2 (ver Figura C2 do Apêndice C). O objetivo deste conjunto de medidas foi observar experimentalmente a banda assimétrica (Figura 4.6b) revelada nas simulações computacionais. Note o espectro ampliado na Figura 4.6b, faixa amarela. Os espectros apresentam um formato gradual (de cima para baixo) com o surgimento de bandas plasmônica assimétricas (seta vermelha). Essa característica sutil de surgimento de uma assimetria pode ser compreendida em termos do espaçamento de rede (ou distância entre AuNPs). Devido as imperfeições no processo de fabricação, a distância entre AuNPs não é um parâmetro constante em todo o arranjo hexagonal. No momento de efetuar as medidas de transmissão, numa determinada região da amostra, algumas AuNPs deviam estar mais próximas do que outras numa escala nanométrica de 20 ± 5 nm (a não esfericidade perfeita das NPs devem ter contribuído também). Quando as AuNPs estão mais próximas (~ 15 nm) o surgimento da banda assimétrica será mais proeminente (seta vermelha). Além disso, quando as AuNPs estão mais afastadas (~ 25 nm) a banda assimétrica será apenas uma leve inflexão (seta azul).

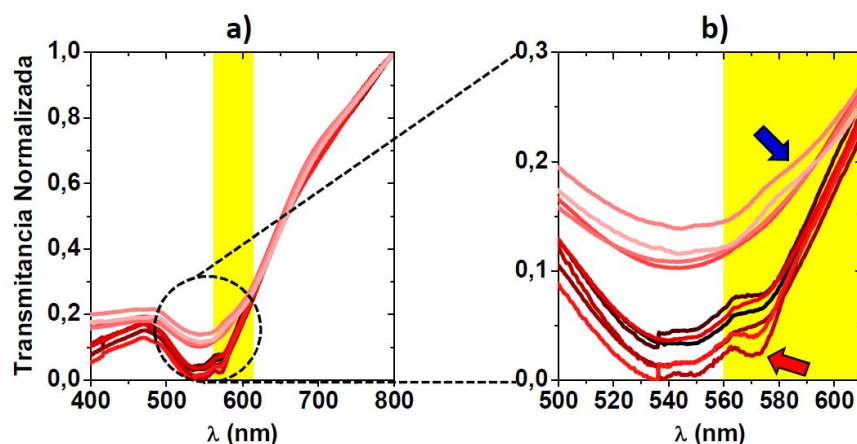


Figure 4.6: (a) Espectros de transmitância experimental (normalizadas) para o espécimen G3 (arranjo hexagonal de AuNPs com $g=20$ nm). (b) Espectro de transmitância ampliada na faixa 500-610 nm mostrando o surgimento de bandas plasmônicas assimétricas (seta vermelha).

Neste contexto, a hipótese levantada é a seguinte: a banda plasmônica assimétrica observada experimentalmente é muito sensível ao espaçamento de rede (ou à distância entre AuNPs). A sutileza dessa assimetria, observada nos espectros de transmitância da amostra G3 (e quase imperceptível em G2), de ser sensível à separação entre nanopartículas, inspirou o tópico da próxima seção. Portanto, na seção seguinte será dedicada a estudar computacionalmente oligômeros plasmônicos hexagonais com espaçamentos de rede menores que 10 nm (oligômeros plasmônicos densos) com objetivo de mostrar a veracidade da nossa hipótese. Além disso, será intensificado o fenômeno assimétrico e mostrado que sua origem é um fenômeno de interferência de plasmons coletivos.

4.3.3 Simulação dos espectros de transmitância para oligômeros hexagonais de AuNPs densos

A Figura 4.7a-c mostra os espectros de transmitância simulados para um heptâmero plasmônico (oligômero hexagonal de AuNPs) com espaçamentos de rede (g) variável entre 5 e 50 nm. As simulações computacionais foram realizadas em três meios hospedeiros com índices de refração efetivos (a) $n_{ef} = 1$, (b) $n_{ef} = 1,17$ e (c) $n_{ef} = 1,33$. Observe que $n_{ef} = 1,17$ é o índice de refração efetivo do compósito $Ar@Al_2O_3$ utilizado nas simulações da Figura 4.3. Os espectros de transmissão simulados mostram que ao diminuir o espaçamento da rede, nos três meios casos, se revela mais nitidamente (mais definida) o aparecimento das quedas assimétricas (veja linhas pretas tracejadas). Particularmente, nos espectros de transmissão para ar (Figura 4.7a) é claramente observado dois mínimos para $g \leq 10$ nm. Um que corresponde ao plasmon coletivo (queda simétrica) e outro que corresponde ao plasmon tipo Fano (queda assimétrica). Quando o índice de refração do meio ambiente incrementa ($n_{ef} > 1$), o plasmon tipo Fano para $g = 5$ nm (oligômero plasmônico mais denso) se desloca para o infravermelho próximo com sensibilidade de $S = \Delta\lambda/\Delta n_{ef} \sim 500 \text{ nm}/\text{RIU}$. A mesma lógica pode ser aplicada para o plasmon tipo Fano com $g = 10$ nm. Essa alta sensibilidade da queda assimétrica com o índice de refração do entorno poderia ser usada no projeto de biosensores ópticos de apenas uma macromolécula. Para oligômeros plasmônicos menos densos ($g \geq 30$ nm), onde a assimetria é negligenciada, as propriedades ópticas do oligômero podem ser explicadas por interferência de plasmons localizados

(plasmon coletivo) usando teorias de acoplamento dipolar em cadeias lineares ou circulares de NPs [57,58]. Entretanto, o plasmon tipo Fano é um fenômeno mais complexo. Em sistemas plasmônicos, as ressonâncias tipo Fano são produzidas pela interação entre dos modos do sistema, um modo superradiante e um modo subradiante [59]. Para visualizar qualitativamente a origem do plasmon tipo Fano, o heptâmero plasmônico de AuNPs pode ser decomposto, imaginariamente, como subsistemas mais simples (ver Figura 4.7d) que consiste em um hexâmero (anel circular de AuNPs) e um monômero (simples AuNP).

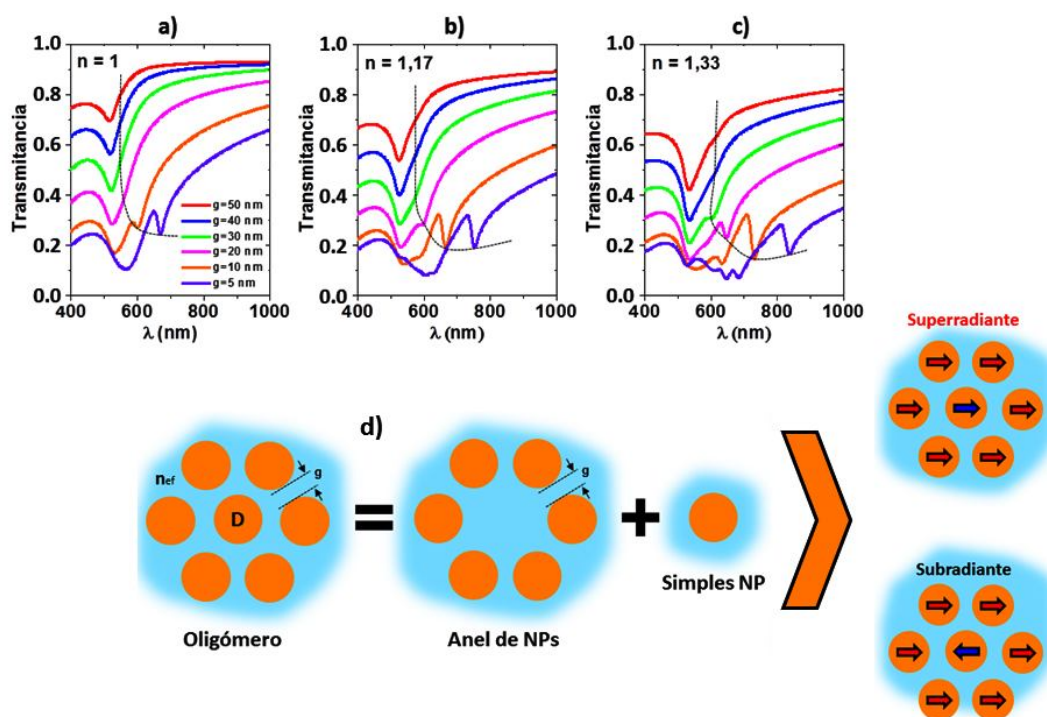


Figure 4.7: (a-c) Espectros de transmitância simulados para um heptâmero plasmônico com espaçamento de rede (g) variável entre 5 e 50 nm. As simulações foram realizadas em três meios hospedeiros com índices de refração (a) $n_{ef} = 1$, (b) $n_{ef} = 1,17$ e (c) $n_{ef} = 1,33$. (d) Decomposição do heptâmero plasmônico em um hexâmero (anel circular de AuNPs) e um monômero (simples AuNP). O parâmetro “ g ” representa o espaçamento de rede no heptâmero e a distância entre AuNPs no hexâmero. Adicionalmente, representações esquemáticas dos modos superradiante e subradiante são mostradas.

Tais subsistemas (hexâmero e monômero) se hibridizam para criar dois modos, o modo óptico superradiante (plasmon coletivo no hexâmero em fase com o plasmon localizado no monômero) e o modo óptico subradiante (plasmon coletivo no

hexâmero fora de fase com o plasmon localizado no monômero). São esses dois modos que interagem para produzir a ressonância tipo Fano (queda assimétrica) observada nos espectros de transmissão das Figuras 4.7a-c para oligômeros plasmônicos densos ($g \leq 10$ nm).

Do ponto de vista quantitativo, aqui mostraremos que o mecanismo da ressonância plasmônica tipo Fano vem de um fenômeno de interferência de plasmons coletivos ou simplesmente é uma hibridização de plasmons associado predominantemente ao modo superradiante. Para este fim, a Figura 4.8a mostra um diagrama esquemático ilustrativo para um heptâmero plasmônico assimétrico (com $n_{ef} = 1$) composto de um anel circular de AuNPs com diâmetro fixo $D = 105$ nm (hexâmero com distância de 5 nm entre AuNPs) e uma simples AuNP com diâmetro (d) variável entre 0 e 108 nm. O parâmetro “ g ”, neste diagrama particular, representa a distância entre a AuNP central e qualquer AuNP do hexâmero.

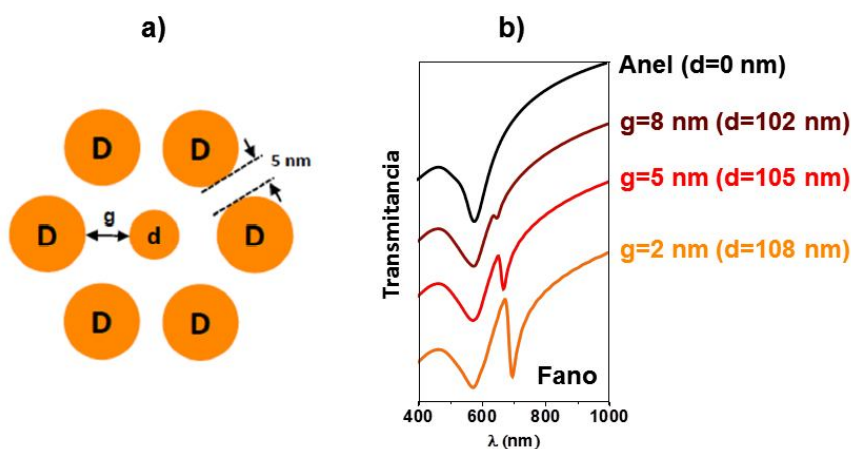


Figure 4.8: (a) Representação esquemática de um hexâmero plasmônico (anel circular de AuNPs com diâmetro $D = 105$ nm) com distância fixa (5 nm) entre AuNPs e uma AuNP com diâmetro (d) variável entre 0 e 108 nm. O parâmetro “ g ” representa a distância entre a AuNP central e qualquer AuNP do hexâmero. (b) Espectros de transmitância para um hexâmero (linha preta tracejada) e vários heptâmeros com “ $d \neq 0$ ”.

Percebe-se que quando a AuNP central do heptâmero “desaparece” ($d = 0$), o espectro de transmissão, que corresponde ao hexâmero com $g = 5$ nm (linha preta na Figura 4.8b), não mostra nenhuma queda assimétrica. Isso ocorre incluso para heptâmeros com $d < 100$ nm (ou $g > 10$ nm). A queda assimétrica surge quando o

diâmetro da AuNP central aumenta acima de 100 nm ou a distância entre AuNPs diminui abaixo de 10 nm. A queda assimétrica se torna mais proeminente e mais sensível à separação entre AuNPs para $g < 10$ nm. Além disso, essa assimetria relacionada ao plasmon tipo Fano é intensificada ainda mais devido à assimetria do heptâmero plasmônico com $d = 108$ nm (espectro de transmitância de cor laranja, $g = 2$ nm). Neste contexto, o simples fato de aproximar nanometricamente as AuNPs numa configuração hexagonal induz uma assimetria no espectro de transmissão relacionada à ressonância plasmônica tipo Fano. Em outras palavras, o mecanismo de geração de um plasmon tipo Fano, num oligômero plasmônico denso, vem de um fenômeno de interferência de plasmons coletivos (acoplamento de campos próximos) ou simplesmente é uma hibridização de plasmons associados aos modos superradiante e subradiante.

Nas Figuras 4.9a-c estão representados graficamente os fatores de intensificação do campo elétrico próximo, $f = |\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2$, como função do comprimento de onda da onda incidente para um heptâmero plasmônico com $D = 105$ nm (diâmetro das AuNPs) e $g = 5$ nm (espaçamento de rede). Os cálculos foram realizados para três meios hospedeiros com índice de refração efetivos $n_{\text{eff}} = 1$ (Figura 4.9a), $n_{\text{eff}} = 1,17$ (Figura 4.9b) e $n_{\text{eff}} = 1,33$ (Figura 4.9c). Nos três casos apresentados, o valor máximo de intensificação de campo (rotulados por “1”), que é aproximadamente 6000, permanece quase constante em cada uma das posições espectrais $\lambda_1(n_{\text{eff}}) = 165,8 + 493,6 \cdot n_{\text{eff}}$. Observe que estas posições espectrais de alta intensificação estão relacionadas às posições das ressonâncias tipo Fano no oligômero plasmônico considerado ($g = 5$ nm). Conhecido a sensibilidade de nosso sistema plasmônico, $S = \Delta\lambda/\Delta n_{\text{eff}} = 494 \text{ nmRIU}^{-1}$, a figura de mérito (FOM, do inglês “Figure Of Merit”) do sistema pode ser encontrada aplicando a fórmula $\text{FOM} = S/\text{FWHM}$, onde FWHM é a largura à meia altura do perfil tipo Fano (ver perfis das ressonâncias “1” nas Figuras 4.9a-c). A FOM foi proposta para descrever o desempenho de biosensores ópticos baseados na detecção de índice de refração. O FWHM para os perfis Fano são então aproximadamente 30 nm para todos os meios hospedeiros considerados, com isso a $\text{FOM} = 17 \text{ RIU}^{-1}$. Embora essa FOM definida para campos distantes não seja muito alta para projetar biosensores ultrasensíveis de maneira “global”, uma FOM de campo próximo apresenta uma maior vantagem para projetar biosensores ultrasensíveis de maneira “local” devido

ao oligômero plasmônico denso (que pode ser considerado como uma nano-lente) concentrar a luz em regiões nanométricas (5 nm) nos interstícios das AuNPs. Por outro lado, os gráficos de intensificação de campo revelam também a existência de dois modos plasmônicos coletivos rotulados por λ_2 e λ_3 com fatores de intensificação menor que 2000.

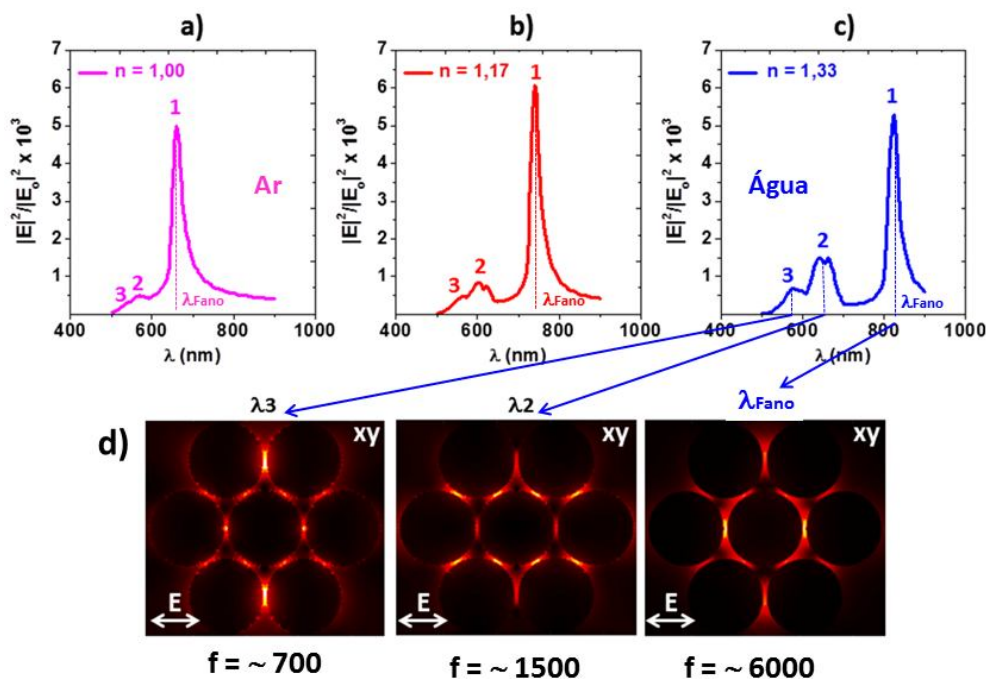


Figure 4.9: (a-c) Fatores de intensificação do campo próximo como função do comprimento de onda da luz incidente para um heptâmero plasmônico com $D = 105$ nm e $g = 5$ nm. Os cálculos foram realizados para três meios hospedeiros com índice de refração efetivos (a) $n_{eff} = 1$, (b) $n_{eff} = 1,17$ e (c) $n_{eff} = 1,33$. (d) Distribuições de intensidade do campo elétrico próximo no heptâmero plasmônico (plano $Z=0$) correspondentes os comprimentos de onda de ressonância $\lambda_1 = \lambda_{Fano}$, λ_2 e λ_3 . O heptâmero é paralelo ao plano XY ($Z = 0$), a onda incidente está na direção Z e a polarização do campo elétrico está mostrada nos painéis da Figura (d).

Pelos cálculos de transmissão realizados de forma independente para os subsistemas plasmônicos, hexâmero de AuNPs e uma simples AuNPs (Figuras C3a-d do Apêndice C), verifica-se que o surgimento do modo plasmônico ressonante λ_2 pertence a um tipo de ressonância Fano (relativamente fraca em comparação com λ_1) intrínseco ao hexâmero plasmônico denso ($g = 5$ nm). Já o modo plasmônico λ_3 com o menor fator de intensificação ($f \sim 700$) corresponde ao

modo plasmônico coletivo do hexâmero. Diferente da ressonância tipo Fano ($\lambda_1 = \lambda_{\text{Fano}}$), os fatores de intensificação para as ressonâncias λ_2 e λ_3 aumentam a medida que o índice de refração do meio hospedeiro muda de $n_{\text{ef}} = 1$ para $n_{\text{ef}} = 1,33$; além disso, as posições espectrais desses modos plasmônicos coletivos também se deslocam para o infravermelho próximo.

A Figura 4.9d mostra as distribuições de intensidade do campo elétrico próximo nos comprimentos de onda de ressonância λ_3 , λ_2 e λ_{Fano} do heptâmero plasmônico denso já mencionado (ver os painéis). Essas distribuições foram calculadas no plano XY ($Z = 0$) paralelo ao plano do heptâmero. A onda incidente está na direção Z e o campo elétrico é paralelo ao plano XY na direção de uma cadeia linear de NPs. Como se observa nos “clusters” densos de AuNPs, existe três configurações aprimoradas de acoplamento plasmônico (nos diferentes comprimentos de onda λ_i) relacionadas aos três fatores máximos de intensificação do campo elétrico. Primeiro, o plasmon tipo Fano $\lambda_1 = \lambda_{\text{Fano}}$ que se origina de um forte acoplamento (ou interferência) entre os plasmons coletivos superradiante e subradiante. A presença ou ausência da AuNP central ativa ou desativa a formação dessa ressonância tipo Fano. No modo superradiante, os plasmons oscilantes em cada monômero estão em fase, exibindo um alargamento na banda plasmônica devido ao amortecimento radiativo. Para o modo subradiante, a soma das polarizações plasmônicas no hexâmero oscila de forma oposta em relação à polarização plasmônica no monômero central. Observe-se que nesta ressonância (λ_{Fano}) os pontos de máxima intensificação (pontos quentes) estão localizados nos extremos da AuNP central na mesma direção do campo elétrico incidente (com $f \sim 6000$). Segundo, o plasmon tipo Fano λ_2 fracamente assimétrico, é originado na região de forte acoplamento ($g < 10\text{nm}$) de um hexâmero plasmônico denso. Nesta configuração, os pontos mais quentes (com $f \sim 1500$) estão localizados nos espaçamentos entre a AuNP central e o hexâmero (localizações complementares à ressonância tipo Fano λ_1). Terceiro, o plasmon predominantemente coletivo originado de uma interferência de plasmons localizados no hexâmero (λ_3). Os pontos mais quentes (com $f \sim 700$) estão localizados nos espaçamentos dos dímeros superior e inferior do heptâmero plasmônico (localizações complementares à ressonância tipo Fano λ_2). Do ponto de vista experimental, todos esses interstícios (espaçamentos entre AuNPs) são ativadas com campos próximo localizados devido a luz incidente não polarizada.

Neste sentido, foi mostrado que um oligômero plasmônico hexagonal altamente denso (com $g=5$ nm) suporta uma ressonância tipo Fano de alta sensibilidade ($\sim 500 \text{ nmRIU}^{-1}$) no espectro de campo distante e um alto fator de intensificação de campo próximo ($f \sim 6000$). Tal ressonância é muito sensível ao espaçamento de rede e surge de um mecanismo de interferência de plasmons coletivos.

4.3.4 Aprisionamento e enantiosseletividade óptica de biomoléculas individuais usando interferência de plasmons coletivos

Nesta seção são apresentadas algumas aplicações dos plasmons tipo Fano existente em oligômeros plasmônicos densos para melhorar a eficiência de pinças nano-ópticas e projetar um dispositivo de enantiosseletividade óptica para moléculas quirais individuais. A primeira aplicação está relacionada ao aprisionamento óptico de moléculas individuais (do inglês “single-molecule optical trapping”) usando o potencial óptico de interação (U) entre a molécula e o campo próximo criado pelo oligômero plasmônico. É simples verificar que o potencial de interação está dado por:

$$U = -\frac{3}{4}V\varepsilon_0 m^2 \left(\frac{n^2 - m^2}{n^2 + 2m^2} \right) |\mathbf{E}|^2 \dots\dots\dots 4.1$$

Onde V é o volume da molécula a ser capturada, ε_0 é a permitividade elétrica do vácuo com valor de $8,8541878176 \times 10^{-12}$ F/m, n representa o índice de refração da molécula capturada e m é o índice de refração do meio ambiente onde se encontra a molécula (geralmente o ambiente é água). A distribuição de intensidade do campo próximo $|\mathbf{E}|^2$ (V^2/m^2) foi calculado de simulações numéricas utilizando Diferenças Finitas no Domínio do Tempo (FDTD). Aqui utilizaremos o perfil tipo Fano da Figura 4.9d.

Baseando-se em conhecimentos atuais, projetos teóricos e experimentais de pinças nanoplasmonicas para biomoléculas individuais ainda é um desafio tecnológico. A primeira realização de uma pinça nano-óptica (nanoburacos plasmônicos) para uma única molécula BSA (Albumina de Soro Bovino, do inglês “Bovine Serum Albumin”) foi realizada em 2012 com o trabalho experimental de Pang e Gordon [60]. Em 2018, foi teoricamente demonstrado que nanoantenas

plasmônicas assimétricas conseguiram capturar nano-objetos menores que 10 nm usando um processo de interferência Fano entre os modos dipolar e quadrupolar [12]. Hong e colaboradores, em 2020, fabricaram uma pinça opto-termoeletróhidrodinâmica (concebida como um arranjo 2D de nanoburacos plasmônicos interagindo com luz e um campo elétrico externo) para capturar e manipular partículas menores que 10 nm e simples biomoléculas BSA [13]. Após disso, outras tecnologias foram reportadas para o aprisionamento estável de pequenas partículas e biomoléculas com tamanhos de até 1 nm [14-17,61]. Aqui será mostrada outra abordagem mais simples e realística para aprisionar pequenas moléculas utilizando oligômeros plasmônicos densos. A Figura 4,10a mostra o potencial óptico da armadilha (no plano $Z = 0$) calculado para uma biomolécula esférica ($r = 2$ nm) com índice de refração de $n = 1,59$ (material protéico). A biomolécula esteve imersa em ambiente ar ($m = 1$) ou água ($m = 1,33$). A pinça nano-óptica foi projetada usando um oligômero plasmônico hexagonal com espaçamento de rede de 5 nm (ou diâmetro das AuNPs de 105 nm). Perceba que a armadilha é bem estável com $U_{\min} < -10$ kT/100mW, $\text{FWHM}_x = 3$ nm e $\text{FWHM}_y = 8$ nm (ver Figuras 4.10b e 4.10c). Neste caso foi considerada uma biomolécula com parâmetro de quiralidade nula ($k = 0$), já que o interesse está no aprisionamento dependente, estritamente, do contraste de índices de refração.

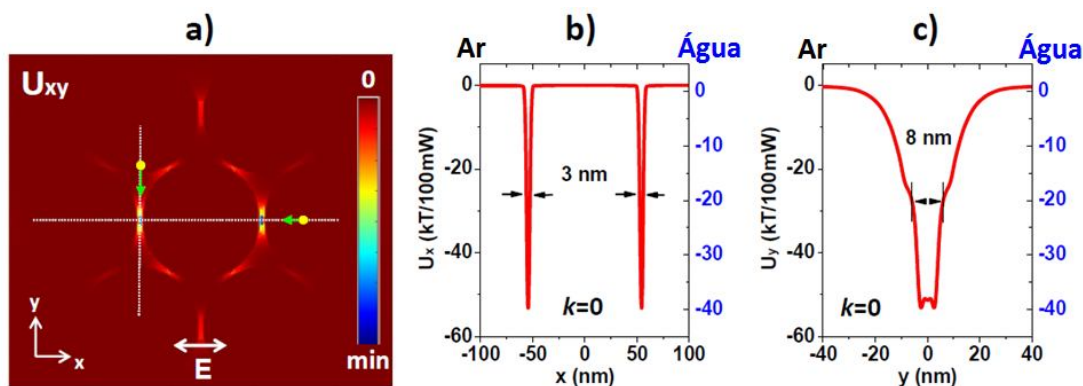


Figure 4.10: (a) Potencial óptico transversal no plano $Z = 0$. (b,c) Seções transversais do potencial óptico (U_{xy}) para uma macromolécula de 2 nm com índice de refração (n) de 1,59 colocada em ar ($m = 1$) e água ($m = 1,33$). As seções transversais foram obtidas ao longo de (b) $Y = 0$ e (c) $|X| = 52,5$ nm. O FWHM do potencial ao longo das direções X e Y é 3 e 8 nm, respectivamente.

A Figura 4.10b,c mostra a seção transversal do potencial de aprisionamento transversal (U_{xy}) ao longo de $y = 0$ e $x = \pm 52,5$ nm para dois casos diferentes: quando a biomolécula está em ar (eixo “y” esquerdo) e quando a biomolécula está em água (eixo “y” direito). Observa-se que quando a macromolécula está em ar, a profundidade do potencial de aprisionamento é de -58.7 kT/100mW. Portanto, apenas 17 mW são necessários para confinar a molécula no interstício. Quando a biomolécula está em água, a profundidade do potencial é reduzida para 39.5 kT/100mW devido a uma redução do contraste de índices de refração entre a molécula e o meio circundante. Como resultado, o mínimo de potência requerida para confinar a molécula é aumentado para 25 mW. Neste contexto, a pinça nanoplasmonica proposta é altamente eficiente com capacidade de armadilhamento de apenas uma biomolécula individual. Tal feito é alcançado pelo elevado fator de intensificação de campo próximo. A interferência de plasmons coletivos (ou plasmon tipo Fano) num “gap” de poucos nanômetros induz um confinamento altamente localizado do campo elétrico nos interstícios das AuNPs na mesma direção do campo elétrico incidente (Figura 4.10a).

Por outro lado, a metodologia das pinças nanoplasmonicas pode ser estendida para biomoléculas com parâmetro de quiralidade diferentes de zero ($k \neq 0$). Neste caso, o potencial de interação U para o enantiômero S (R) - denotado por $U^{S,R}$ - orientado aleatoriamente e imerso em um campo eletromagnético quiral arbitrário está dado por [37,62]:

$$U^{S,R} = -\frac{\alpha}{4}|\mathbf{E}|^2 - \frac{\beta}{4}|\mathbf{H}|^2 + \frac{\gamma}{2}|\mathbf{E}||\mathbf{H}|\cos(\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}}) \dots\dots\dots 4.2$$

Assim, as Figuras 4.11a e 4.11b mostram simulações computacionais do potencial óptico de interação entre o enantiômero S (R) e o campo próximo quiral (plasmon tipo Fano quiral) criado por um oligômero plasmônico hexagonal denso ($g=5$ nm). Esse plasmon Fano-quiral é induzido pela interação de uma onda CP com o oligômero plasmônico. Os parâmetros α, β e γ da equação 4.2 representam as partes reais das polarizabilidades elétrica, magnética e quiral do enantiômero, respectivamente. Os campos \mathbf{E} , \mathbf{H} são campos próximos quirais enantiomórficos [31,33,37] criados pelo oligômero plasmônico simétrico. A variável angular $\theta_{i\mathbf{E},\mathbf{H}}$ é o ângulo entre os vetores $i\mathbf{E}$ e \mathbf{H} , e mede o grau de torção assimétrica dos campos

eletromagnéticos. Para o projeto de uma pinça nanoplasmônica enantiosseletiva serão considerados enantiômeros não magnéticos (em ambiente água) com raio de 2 nm e índice de refração dado por: $n^{S,R} = 1,59 \pm |k|$, onde $k = \pm 0,001$ é o parâmetro de quiralidade com S(+) e R(-). Com isso, $\alpha = 1,97 \times 10^{-37} \text{m}^3$, $\beta = -6,94 \times 10^{-39} \text{m}^3$ e $\gamma = \pm 9,78 \times 10^{-38} \text{m}^3$, que correspondem às polarizabilidades de biomoléculas [63]. Uma hipótese crucial que deve ser considerada, para que o nanodispositivo enantiosseletivo trabalhe eficientemente, é que o oligômero plasmônico “hipotético”, além de intensificar o campo elétrico próximo, intensifique também o campo magnético próximo (existência de plasmons magnéticos). Isso pode ser feito com nanopartículas revestidas (SiO₂-Si) [64], nanocilindros ocos de Au [65] ou oligômeros metal-isolante-metal [66]. A investigação desses tipos de metaestruturas está além do escopo desta tese de doutorado, limitando-se a considerar apenas o efeito do fenômeno magnético sobre a seletividade de enantiômeros. Assim como é definido o fator de intensificação de campo elétrico próximo como $f_E = |\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_o|^2$, é possível definir também o fator de intensificação para o campo magnético próximo dado por: $f_H = |\mathbf{H}|/|\mathbf{H}_o|$. Note da equação 4.2 que os campos \mathbf{E} e \mathbf{H} são campos localizados provenientes da interação coletiva do “cluster” hexagonal de AuNPs com uma luz CP. Note também que no potencial óptico quiral, $U^{S,R}$, está implícito a intensificação de \mathbf{E} . Sistemas plasmônicos, geralmente, são não magnéticos, isto é, $f_H \sim 1$. Mas, como já tínhamos mencionado, nanoestruturas mais complexas podem suportar plasmons magnéticos. Neste sentido, para valores grandes de f_H compensam-se os valores pequenos de γ . Deste modo, na hipótese em que $f_H \sim 5000$, mantendo a intensificação do campo elétrico próximo como reportado na Figura 4.9d (λ_{Fano}), a pinça nano-óptica enantiosseletiva classifica um enantiômero do outro. Isto é, o enantiômero S (Figura 4.11a) fica armadilhado com potencial $U^S < -10 \text{ kT}/20\text{mW}$, quando a onda incidente é LCP. No entanto, o enantiômero R é repelido por efeitos térmicos aleatórios (-10 kT) devido ao potencial $U^R > -10 \text{ kT}/20\text{mW}$ (Figura 4.11b). A Figura 4.11c mostra a seção transversal do potencial óptico quiral de aprisionamento transversal (para o enantiômero S) ao longo da diagonal (ver linha pontilhada na Figura 4.11a). Observe que o valor desse potencial de aprisionamento é de -17 kT/20mW com FWHM = 3,5 nm. Portanto, apenas 20 mW são necessários para confinar estavelmente a molécula no interstício diagonal das

AuNPs. No que respeita ao enantiômero R, a profundidade do potencial é reduzida para $-8 \text{ kT}/20\text{mW}$ com a mesma potencia da luz incidente. Como -8KT é menor do que a energia necessária para o aprisionamento do enantiômero R, o movimento Browniano faz do enantiômero R escapar da armadilha. Assim, a pinça nanoplasmonica enantiosseletiva é altamente eficiente com capacidade de selecionar apenas um enantiômero individual usando luz LCP (ver interior das Figuras 4.11c e 4.11d). Mudando a quiralidade do campo incidente (luz RCP), é possível inverter o processo, isto é, armadilhar o enantiômero R, enquanto é repelido o enantiômero S.

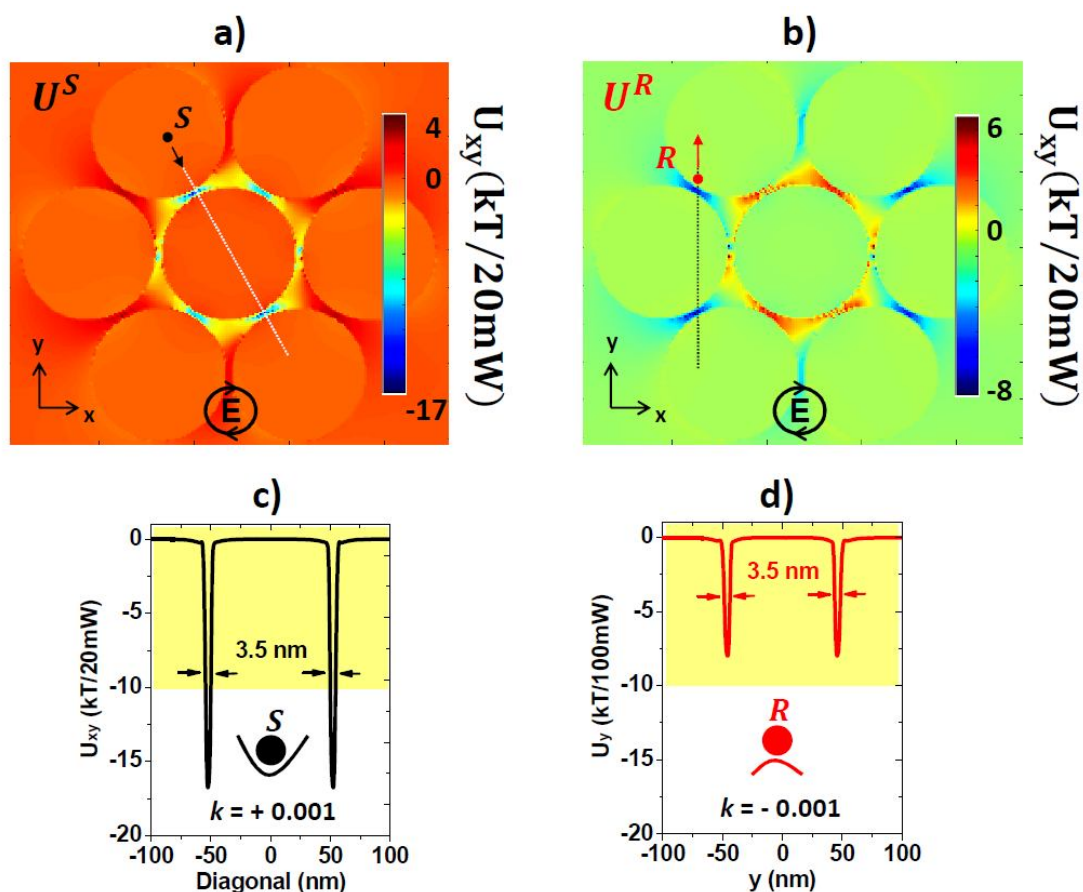


Figure 4.11: (a,b) Potenciais ópticos enantiosseletivos no plano $Z=0$ para os enantiômeros S e R com LCP. (c,d) Seções transversais do potencial óptico enantiosseletivo (U) para um enantiômero de 2 nm com índice de refração $n = 1,59 \pm 0,001$ colocada em água ($m = 1,33$). As seções transversais foram obtidas ao longo da diagonal (c), e eixo “y” (d) em $|X| = 40 \text{ nm}$. O FWHM do potencial ao longo da diagonal e o eixo Y é $3,5 \text{ nm}$.

Os resultados numéricos obtidos mostram então a utilização da interferência de plasmons coletivos (plasmon tipo Fano quiral e aquiral) para melhorar a eficiência de pinças nano-ópticas e enantiosseletivas. É importante mencionar que até a data, ainda não foi reportada na literatura um dispositivo óptico enantiosseletivo para biomoléculas quirais com tamanho de 2 nm e parâmetro de quiralidade de $\pm 0,001$. Nesta tese doutorado tal problema foi abordado e executado, cumprindo os objetivos propostos, com a introdução de plasmons coletivos elétricos e magnéticos tipo Fano (campos próximos quirais e enantiomorfos).

4.4 Conclusão

Em resumo, foram fabricados, caracterizados e simulados arranjos hexagonais de nanoesferas de Au (AuNEs) com espaçamentos de rede menores ou iguais que 50 nm. Experimentos e simulações de transmitância (em ar e água), à incidência normal, para esses arranjos hexagonais de AuNPs, mostraram pequenos deslocamentos plasmônicos para o infravermelho próximo com um aumento considerável na largura de banda plasmônica. Tais mudanças espectrais no campo distante, sensíveis ao espaçamento de rede, foram atribuídas a um acoplamento de campos próximos (plasmon coletivo) induzidas pelas AuNPs. Uma observação cuidadosa no espectro de transmissão para o arranjo hexagonal de AuNEs com menor espaçamento de rede (20 nm) assinalou que além da presença do plasmon coletivo emergiu uma ressonância assimétrica (plasmon tipo Fano) muito fraca. Simulações computacionais para oligômeros plasmônicos hexagonais (com espaçamento de rede menor que 10 nm) mostraram fortes ressonâncias tipo Fano originado de uma interferência dos modos superradiante e subradiante. Tal interferência de plasmons coletivos resultou em uma forte intensificação e localização do campo elétrico próximo. Utilizando-se estes resultados, foi projetada uma pinça nanoplasmônica de alta eficiência para capturar de forma estável biomoléculas individuais com tamanho de 2 nm. Também foi projetado sobre a possibilidade de um nanodispositivo de enantiosseletividade óptica para biomoléculas com pequeno parâmetro de quiralidade ($\pm 0,001$) assumindo a hipótese da coexistência de plasmons elétricos e magnéticos no oligômero plasmônico, isto é, com forte intensificação do campo magnético próximo.

4.5 Referências

- [1] ASHKIN, Arthur et al. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. **Optics letters** 11, 5, 288-290, 1986.
- [2] ASHKIN, Arthur; DZIEDZIC, James M. Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria. **Science** 235, 4795, 1517-1520, 1987.
- [3] ASHKIN, A. et al. Force generation of organelle transport measured in vivo by an infrared laser trap. **Nature** 348, 6299, 346-348, 1990.
- [4] PERKINS, Thomas T. et al. Stretching of a single tethered polymer in a uniform flow. **Science** 268, 5207, 83-87, 1995.
- [5] ABBONDANZIERI, Elio A. et al. Direct observation of base-pair stepping by RNA polymerase. **Nature** 438, 7067, 460-465, 2005.
- [6] LISICA, Ana; GRILL, Stephan W. Optical tweezers studies of transcription by eukaryotic RNA polymerases. **Biomolecular Concepts** 8, 1, 1-11, 2017.
- [7] ARITA, Yoshihiko; MAZILU, Michael; DHOLAKIA, Kishan. Laser-induced rotation and cooling of a trapped microgyroscope in vacuum. **Nature Communications** 4, 1, 2374, 2013.
- [8] PHILLIPS, David B. et al. Shape-induced force fields in optical trapping. **Nature Photonics** 8, 5, 400-405, 2014.
- [9] CAPITANIO, Marco et al. Ultrafast force-clamp spectroscopy of single molecules reveals load dependence of myosin working stroke. **Nature Methods** 9, 10, 1013-1019, 2012.
- [10] DIEKMANN, Robin et al. Nanoscopy of bacterial cells immobilized by holographic optical tweezers. **Nature Communications** 7, 1, 13711, 2016.
- [11] BOLOGNESI, Guido et al. Sculpting and fusing biomimetic vesicle networks using optical tweezers. **Nature Communications** 9, 1, 1882, 2018.

- [12] CAO, Tun; BAO, Jiaxin; MAO, Libang. Switching of Giant Lateral Force on Sub-10 nm Particle Using Phase-Change Nanoantenna. **Advanced Theory and Simulations** 1, 2, 1700027, 2018.
- [13] HONG, Chuchuan; YANG, Sen; NDUKAIFFE, Justus C. Stand-off trapping and manipulation of sub-10 nm objects and biomolecules using opto-thermo-electrohydrodynamic tweezers. **Nature Nanotechnology** 15, 11, 908-913, 2020.
- [14] ZHANG, Jiachen et al. Optical trapping of single nano-size particles using a plasmonic nanocavity. **Journal of Physics: Condensed Matter** 32, 47, 475301, 2020.
- [15] ZHAN, Chao et al. Single-molecule plasmonic optical trapping. **Matter** 3, 4, 1350-1360, 2020.
- [16] KHORAMI, Ali Asghar; FARSHI, Mohammad Kazem Moravvej; DARBARI, Sara. Ultralow-power electrically activated lab-on-a-chip plasmonic tweezers. **Physical Review Applied** 13, 2, 024072, 2020.
- [17] LONG, Li et al. Strong optical force of a molecule enabled by the plasmonic nanogap hot spot in a tip-enhanced Raman spectroscopy system. **Photonics Research** 8, 10, 1573-1579, 2020.
- [18] KHALIJI, Kaveh et al. Plasmonic gas sensing with graphene nanoribbons. **Physical Review Applied** 13, 1, 011002, 2020.
- [19] OLIVEIRA, Kairon M. et al. Use of Organic Semiconductors as Handles for Optical Tweezers Experiments: Trapping and Manipulating Polyaniline (PANI) Microparticles. **ACS Appl. Polym. Mater.** 5, 6, 3912–3918, 2023.
- [20] MUKHERJEE, Soham et al. Single-Molecule Optical Tweezers As a Tool for Delineating the Mechanisms of Protein-Processing Mechanoenzymes. **ACS Omega** 8, 1, 87-97, 2022.

- [21] GHANEI, Amir Mohammad et al. Plasmonic vortices for tunable manipulation of target particles, using arrays of elliptical holes in a gold layer. **Scientific Reports** 13, 1, 54, 2023.
- [22] YU, Yarong et al. Boosting Trapping in Dark Mode and Emission in Bright Mode using a Quad-Nanohole. **Adv. Optical Mater.** 11, 2202924, 2023.
- [23] ROMANELLI, Marco et al. Effective Single-Mode Methodology for Strongly Coupled Multimode Molecular-Plasmon Nanosystems. **Nano Lett.** 23, 11, 4938–4946, 2023.
- [24] HUTT, A. J.; TAN, S. C. Drug chirality and its clinical significance. **Drugs** 52, 1-12, 1996.
- [25] SUBRAMANIAN, Ganapathy (Ed.). **Chiral Separation Techniques: A Practical Approach.** John Wiley & Sons, 2008.
- [26] BRADSHAW, David S.; ANDREWS, David L. Chiral discrimination in optical trapping and manipulation. **New Journal of Physics** 16, 10, 103021, 2014.
- [27] NIETO-VESPERINAS, Manuel. Chiral optical fields: a unified formulation of helicity scattered from particles and dichroism enhancement. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** 375, 2090, 20160314, 2017.
- [28] BESTEIRO, Lucas V. et al. Local growth mediated by plasmonic hot carriers: chirality from achiral nanocrystals using circularly polarized light. **Nano Letters** 21, 24, 10315-10324, 2021.
- [29] NI, Jincheng et al. Giant helical dichroism of single chiral nanostructures with photonic orbital angular momentum. **ACS Nano** 15, 2, 2893-2900, 2021.
- [30] OHNOUTEK, Lukas et al. Single nanoparticle chiroptics in a liquid: optical activity in hyper-Rayleigh scattering from Au helicoids. **Nano Letters** 20, 8, 5792-5798, 2020.

- [31] XU, Liguang et al. Enantiomer-dependent immunological response to chiral nanoparticles. **Nature** 601, 7893, 366-373, 2022.
- [32] YUAN, Zhiyi et al. Stimulated chiral light–matter interactions in biological microlasers. **ACS Nano** 15, 5, 8965-8975, 2021.
- [33] OHNOUTEK, Lukas et al. Third-harmonic Mie scattering from semiconductor nanohelices. **Nature Photonics** 16, 2, 126-133, 2022.
- [34] ZHAO, Yang; SALEH, Amr AE; DIONNE, Jennifer A. Enantioselective optical trapping of chiral nanoparticles with plasmonic tweezers. **ACS Photonics** 3, 3, 304-309, 2016.
- [35] NIINOMI, Hiromasa et al. Chiral optical force generated by a superchiral near-field of a plasmonic triangle trimer as origin of giant bias in chiral nucleation: a simulation study. **The Journal of Physical Chemistry C** 125, 11, 6209-6221, 2021.
- [36] FANG, Liang; WANG, Jian. Optical trapping separation of chiral nanoparticles by subwavelength slot waveguides. **Physical Review Letters** 127, 23, 233902, 2021.
- [37] CHAMPI, Hipólito A. Arredondo; BUSTAMANTE, Rina H.; SALCEDO, Walter J. Optical enantioseparation of chiral molecules using asymmetric plasmonic nanoapertures. **Optical Materials Express** 9, 4, 1763-1775, 2019.
- [38] LIBRIZZI, Paulina et al. Broadband chiral hybrid plasmon modes on nanofingernail substrates. **Nanoscale** 12, 6, 3827-3833, 2020.
- [39] MAO, Libang et al. Bound States in the Continuum in All-Dielectric Metasurface: Separation of Sub-10 nm Enantiomers. **Advanced Photonics Research** 3, 3, 2100280, 2022.
- [40] MAO, Libang et al. Sieving nanometer enantiomers using bound states in the continuum from the metasurface. **Nanoscale Advances** 4, 6, 1617-1625, 2022.

- [41] GUO, Jialei et al. Urchin-like chiral metal–organic framework/reduced graphene oxide nanocomposite for enantioselective discrimination of d/l-tryptophan. **ACS Applied Nano Materials** 3, 4, 3675-3683, 2020.
- [42] YAMANISHI, Junsuke et al. Optical gradient force on chiral particles. **Science Advances** 8, 38, eabq2604, 2022.
- [43] YAMANE, Hidemasa et al. Enantioselective optical trapping of single chiral molecules in the superchiral field vicinity of metal nanostructures. **Optics Express** 31, 9, 13708-13723, 2023.
- [44] RISO, Rosario R. et al. Strong coupling in chiral cavities: nonperturbative framework for enantiomer discrimination. **Physical Review X** 13, 3, 031002, 2023.
- [45] SULKA, Grzegorz D.; STĘPNIOWSKI, Wojciech J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. **Electrochimica Acta** 54, 14, 3683-3691, 2009.
- [46] ILANGO, Murugaiya Sridar; MUTALIKDESAI, Amruta; RAMASESHA, Sheela K. Anodization of Aluminium using a fast two-step process. **Journal of Chemical Sciences** 128, 153-158, 2016.
- [47] WANG, Z.; SU, Y.-K.; LI, H.-L. AFM study of gold nanowire array electrodeposited within anodic aluminum oxide template. **Applied Physics A** 74, 563-565, 2002.
- [48] KONDO, Toshiaki et al. Cross-striped ordered arrays of Au nanoparticles in anodic porous alumina matrix. **Electrochemical and Solid-State Letters** 9, 12, C189, 2006.
- [49] KONDO, Toshiaki; NISHIO, Kazuyuki; MASUDA, Hideki. Surface-enhanced Raman scattering in multilayered Au nanoparticles in anodic porous alumina matrix. **Applied Physics Express** 2, 3, 032001, 2009.

- [50] GONG, Su-Hyun et al. Effect of varying pore size of AAO films on refractive index and birefringence measured by prism coupling technique. **Optics Letters** 36, 21, 4272-4274, 2011.
- [51] SCHARIFKER, B. R.; MOSTANY, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry** 177, 1-2, 13-23, 1984.
- [52] MOSTANY, Jorge et al. Electrochemical nucleation and the classical theory: Overpotential and temperature dependence of the nucleation rate. **Russian Journal of Electrochemistry** 44, 652-658, 2008.
- [53] AMENDOLA, Vincenzo et al. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter** 29, 20, 203002, 2017.
- [54] BORAH, Rituraj; VERBRUGGEN, Sammy W. Coupled plasmon modes in 2D gold nanoparticle clusters and their effect on local temperature control. **The Journal of Physical Chemistry C** 123, 50, 30594-30603, 2019.
- [55] BORAH, Rituraj et al. Plasmon resonance of gold and silver nanoparticle arrays in the Kretschmann (attenuated total reflectance) vs. direct incidence configuration. **Scientific Reports** 12, 1, 15738, 2022.
- [56] FORESTIERE, Carlo; DAL NEGRO, Luca; MIANO, Giovanni. Theory of coupled plasmon modes and Fano-like resonances in subwavelength metal structures. **Physical Review B** 88, 15, 155411, 2013.
- [57] MIROSHNICHENKO, Andrey E.; KIVSHAR, Yuri S. Fano resonances in all-dielectric oligomers. **Nano Letters** 12, 12, 6459-6463, 2012.
- [58] HOPKINS, Ben et al. Revisiting the physics of Fano resonances for nanoparticle oligomers. **Physical Review A** 88, 5, 053819, 2013.

- [59] THYAGARAJAN, Krishnan; BUTET, Jérémy; MARTIN, Olivier JF. Augmenting second harmonic generation using Fano resonances in plasmonic systems. **Nano Letters** 13, 4, 1847-1851, 2013.
- [60] PANG, Yuanjie; GORDON, Reuven. Optical trapping of a single protein. **Nano Letters** 12, 1, 402-406, 2012.
- [61] DANESH, Mohammad et al. Monolayer Conveyor for Stably Trapping and Transporting Sub-1 nm Particles. **Laser & Photonics Reviews** 14, 8, 2000030, 2020.
- [62] GARCÍA-ETXARRI, Aitzol; DIONNE, Jennifer A. Surface-enhanced circular dichroism spectroscopy mediated by nonchiral nanoantennas. **Physical Review B** 87, 23, 235409, 2013.
- [63] GOULD, Bernard S. Amino Acids and Serum Proteins. **Advances in Chemistry Series**, No. 44. **Journal of the American Chemical Society** 87, 5, 1152-1152, 1965.
- [64] WU, DaJian et al. Efficient magnetic resonance amplification and near-field enhancement from gain-assisted silicon nanospheres and nanoshells. **The Journal of Physical Chemistry C** 120, 24, 13227-13233, 2016.
- [65] LORENTE-CRESPO, María et al. Magnetic hot spots in closely spaced thick gold nanorings. **Nano Letters** 13, 6, 2654-2661, 2013.
- [66] VERRE, Ruggero et al. Optical magnetism and plasmonic Fano resonances in metal-insulator-metal oligomers. **Nano Letters** 15, 3, 1952-1958, 2015.

Capítulo 5

5. Conclusões e perspectivas futuras

5.1 Conclusões

Nesta tese de doutorado foram fabricadas (por processos rápidos) nanoestruturas de alumina nanoporosa com diâmetro médio dos poros entre 30 e 90 nm, distância interporo de 110 nm e alta razão de aspecto (~ 2130). Essa alta velocidade de processo (145 $\mu\text{m/h}$), comparável aos métodos existentes atuais, em termos de eficiência, só foi possível pela utilização de uma solução de ácido oxálico saturado (1,5 M), temperatura relativamente alta de 30 °C e pela aplicação de um potencial relativamente moderado (60 V). Esse processo de anodização rápida, pelo uso de parâmetros eletroquímicos extremos, foi chamado de anodização crítica. Pela aplicação da técnica, foi possível fabricar em menos de 4 min arranjos de nanoporos hexagonais de alumina usando as condições particularizadas 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 30 °C, 45 V e 45 min de dissolução química em 1M H_3PO_4 . Assim, foram obtidas estruturas nanoporosas com diâmetro médio de 90 nm, distância interporo de 110 nm e espessuras menores que 1 μm . Essas nanoestruturas dielétricas hexagonais serviram como máscaras (plataformas) para a síntese de nanocristais de Au e Ag por eletrodeposição CA. O tempo de eletrodeposição foi chave para o controle do espaçamento de rede (g). Medidas de reflectância (em ar e água) para os arranjos hexagonais de nanobastões de Au e Ag (com $g < \lambda_{\text{res}}/20$) mostraram deslocamentos plasmônicos para o infravermelho próximo com um aumento na largura de banda plasmônica. Essas mudanças espectrais no campo distante, sensível ao espaçamento de rede e ao comprimento dos nanobastões metálicos, foram atribuídas à existência de ressonâncias plasmônicas coletivas (ou plasmons coletivos) por acoplamento de campo próximo. Por outro lado, medidas de transmissão para arranjos hexagonais de nanoesferas de Au, com $g = \lambda_{\text{res}}/27$, revelaram, além do plasmon coletivo, o surgimento de um plasmon tipo Fano com perfil assimétrico muito fraco. Essa observação motivou o estudo computacional de oligômeros plasmônicos densamente hexagonais (com $g \leq \lambda_{\text{res}}/80$) com o intuito de

intensificar o perfil da ressonância plasmônica tipo Fano. Decompondo o oligômero plasmônico (heptâmero) em sistemas mais simples (hexâmero e monômero), verificou-se que o plasmon tipo Fano se origina de uma interferência de plasmons coletivos (modos superradiante e subradiante). Finalmente, motivado pelo conceito de “interferência de plasmons coletivos”, que induz uma forte intensificação e localização do campo elétrico próximo (~ 6000) no interstício de um oligômero plasmônico com $g = 5$ nm, foi proposto teoricamente uma pinça nanoplasmônica de alta eficiência para aprisionar biomolécula de 2 nm de raio. Além disso, a metodologia foi estendida ao projeto de um nanodispositivo de enantiosseletividade óptica para biomoléculas quirais com pequeno parâmetro de quiralidade ($\pm 0,001$) assumindo a hipótese da coexistência de plasmons elétricos e magnéticos num oligômero plasmônico hipotético.

5.2 Perspectivas futuras

- As perspectivas futuras do trabalho estão na fabricação controlada e caracterização de arranjos hexagonais (“infinitos”) de nanopartículas plasmônicas com $g \leq \lambda_{res}/80$.
- Fabricação controlada e caracterização de arranjos hexagonais “finitos” (oligômeros) de nanopartículas plasmônicas com $g \leq \lambda_{res}/80$.
- Fabricação controlada e caracterização de arranjos hexagonais e oligômeros de nanopartículas híbridas (Au/Ni, Ag/Ni, Au/Ag) e estudar efeitos magnetoplasmônicos.
- Fabricação controlada e caracterização de arranjos hexagonais e oligômeros de nanopartículas semicondutoras (com $g \leq \lambda_{res}/80$) com elevada constante dielétrica para o estudo dos mecanismos de acoplamento de campo próximo. Assim como as propriedades quirais e geração de campos próximos quirais.
- Fabricação controlada de arranjos hexagonais e oligômeros de nanocilindros plasmônicos ocos com $g \leq \lambda_{res}/80$ para produção de plasmons elétricos e magnéticos (efeito magnetoplasmônico).

Trabalhos e artigos publicados

Artigo publicado como primer autor na Optics Express com IF = 3,8.



Research Article

Vol. 31, No. 25/4 Dec 2023 / Optics Express 41259

Optics EXPRESS

Towards optical trapping and enantioselectivity of single biomolecules by interference of collective plasmons

RINA H. BUSTAMANTE,^{1,†*} HIPÓLITO A. ARREDONDO CHAMPI,^{1,2,†}
DANIEL R. CORNEJO,^{2,†} JOSÉ ROBERTO CASTILHO PIQUEIRA,^{3,†}
AND WALTER J. SALCEDO^{1,†}

¹Electronic Systems Engineering Department, Polytechnic School of the University of São Paulo, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

²Department of Physics of Materials and Mechanics, Institute of Physics of the University of São Paulo, 05508-090 São Paulo, SP, Brazil

³Telecommunication and Control Engineering Department, Polytechnic School of the University of São Paulo, 05508-900, São Paulo SP, Brazil

[†]The authors contributed equally to this work.

*rinahb@usp.br

Abstract: From the point of view of classical electrodynamics, nano-optical and enantioselective tweezers for single biomolecules have been routinely investigated using achiral and chiral localized surface plasmons, respectively. In this work, we propose the use of interference of collective plasmons (Fano-type plasmon) that exist in densely hexagonal plasmonic oligomers to design a high-efficiency nano-optical tweezer to trap individual biomolecules with a radius of 2 nm. For this purpose, we fabricated and simulated 2D hexagonal arrays of Au nanoparticles (AuNPs) with sub-wavelength lattice spacing which support collective plasmons by near-field coupling. Our full-field simulations show that densely hexagonal plasmonic oligomers can enhance the Fano-like resonances arising from the interference of superradiant and subradiant modes. This interference of collective plasmons results in a strong intensification and localization of the electric near-field in the interstice of the AuNPs. The methodology can also be extended to collective chiral near-fields for all-optical enantioseparation of chiral biomolecules with a small chirality parameter (± 0.001) with the hypothesis of the existence of strong magnetic near-fields.

© 2023 Optica Publishing Group under the terms of the Optica Open Access Publishing Agreement

1. Introduction

Optical trapping of dielectric micro- and nanoparticles using only a highly focused laser beam was proposed by A. Ashkin and collaborators in the 1980s [1]. This optical tool applied to health science was very successful, especially in molecular biology to trap viruses and bacteria [2], transport organelles along microtubules [3], and displacing simple DNA molecules in viscous flow [4] as well as measuring forces associated with DNA transcription and replication [5,6]. Since 2012, many research groups have been extending the functionalities of this scientific instrument by creating, for example, various capture configurations [7,8] and adding other spectroscopic (and nanoscopic) techniques to analyze conformational changes in various macromolecules [9–11]. This integration led to the physical-chemical characterization of isolated biological micro- and nanoparticles using a low-power laser beam. However, when attempting to capture nanoparticles (< 10 nm), the gradient force was generally insufficient to overcome the destabilizing effect of the scattering force and Brownian motion. In this sense, it was understood that the local stability of an optical tweezer (OT) is strictly limited by the diffraction of classical optics. To overcome this drawback, very significant advances in nano-optics have made it possible to design OTs driven by near-fields (nano-optical tweezers, NOTs), which overcome the diffraction limit. The

Artigo publicado com o grupo do Professor Walter na Optical Materials Express com IF = 2,8.



Research Article

Vol. 9, No. 4 / 1 April 2019 / Optical Material Express 1763

Optical Materials EXPRESS

Optical enantioseparation of chiral molecules using asymmetric plasmonic nanoapertures

HIPÓLITO A. ARREDONDO CHAMPI,^{*} RINA H. BUSTAMANTE, AND WALTER J. SALCEDO

Department of Electronic Systems, Polytechnic School of the University of São Paulo Avenida Prof. Luciano Gualberto, travessa 3 n° 380, CEP 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

^{*}radeemdb@usp.br

Abstract: Using electromagnetic modeling and analytical methods, we study the optimal conditions of an enantioselective optical process (EOP) through the interaction potential between enantiomers and localized chiral near-fields created by asymmetric plasmonic crescent moon (PCM) nanoapertures when it is illuminated with circularly polarized light. We introduce a chiral dissymmetry factor which measures the degree of chiral discrimination of the EOP and we found that it depends mainly on the differential field intensification, near-field optical chirality and the handedness of the enantiomers. Our results prove that a sub-10-nm non-magnetic enantiomer pair of chiral spherical molecules with chirality parameter up to ± 0.005 can be passively separated under dual-symmetric conditions. The method and the proposed nanostructure may enable all-optical enantioseparation of single-chiral macromolecules, such as proteins and carbohydrates.

© 2019 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement

1. Introduction

Passive enantioseparation of chiral molecules (a pair of non-superposable enantiomers) is one of the most important and challenging problems of chemical research and its possible solution would contribute to huge economic implications in the chiral pharmaceutical industry [1]. It is known that chiral molecules only show their chiral attributes when they interact with a chiral environment and given by its subtle nature it is tricky to differentiate them. Currently, traditional analytic methods, such as Chiral Chromatography (CC) and Capillary Electrophoresis (CE), continue to be the most common methods for enantioseparation due to its efficacy, high-selectivity and fast evaluation in the identification of enantiomers [2–5]. However, such techniques employing chiral fluid phases are very much complex [6,7] due to the chiral interaction between the enantiomers and chiral selectors carefully chosen in both CC and CE methods making the non-passive processes present many scientific and industrial disadvantages. On the other hand, with the advent of chiral metamaterials and nanophotonic devices, it was possible to improve the chiral sensibility [8–10] and to probe in details the internal structure of biomolecules [11–14] employing superchiral electromagnetic fields (or chiral near-fields), which represented important developments in chiral spectroscopy. Chiral near-fields are generated by the optical excitation of chiral (or achiral) plasmonic (or photonic) nanostructures [15–19] and act as a chiral material environment, being highly sensitive and strongly located in nanoregions of space being able to locally interact with the chiral molecules [20]. Now, if instead of using chiral selectors we use chiral fields, since they are less invasive, we could guarantee the passivity of the enantioselective process. Current researches in this direction showed that the main underlying mechanism of an EOP is that the interaction of chiral specimens with chiral fields leads to two distinct optical forces. On the one hand, the forces appear laterally in opposite directions [21–28] and, on the other hand, one of the forces captures an enantiomer (gradient force) while the other one repels it (pulling force) [29–32], depending in both cases on the handedness of enantiomers. However, such enantioselective optical forces (sub-piconewton scale) correspond to chiral nanoparticles with a strong chiro-optical response [33,34] and not to chiral biomolecules, generating intense debates

#353377

Journal © 2019

<https://doi.org/10.1364/OME.9.001763>

Received 4 Dec 2018; revised 4 Feb 2019; accepted 12 Feb 2019; published 13 Mar 2019

Artigos publicados nos proceedings da 13th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Paris – France, July 18-21, 2023

META 2023, PARIS - FRANCE, JULY 18 – 21, 2023

Plasmonic surface lattice resonances in 2D hexagonal arrays of Au nanoparticles

Rina H. Bustamante^{1*}, Hipólito A. Arredondo Champi^{1,2}, Daniel R. Cornejo², and Walter J. Salcedo¹

¹Electronic Systems Engineering Department, Polytechnic School of the University of São Paulo, 05508-900, São Paulo, SP, Brazil

²Department of Physics of Materials and Mechanics, Institute of Physics of the University of São Paulo, 05508-090, São Paulo, SP, Brazil

*corresponding author, E-mail: rinahb@usp.br

Abstract

We fabricated 2D hexagonal arrays of gold nanoparticles (Au-NPs) with sub-wavelength lattice spacing that support plasmonic surface lattice resonances by near-field coupling and even Fano-type resonances in small clusters. Our transmittance measurements show redshifts and broadenings of the collective plasmonic resonance as the lattice spacing is decreased (or the diameter of the Au-NPs is increased) as well as a weak Fano dip hidden. Using FDTD simulations it is shown that the spectral changes in the far-field are due to strong coupling of plasmonic near-fields (redshifts) and superradiant damping (broadenings). Near-field enhancement calculations for a hexagonal heptamer with inter-particle gap of 5 nm revealed enhancement factors up to 4×10^3 at the lattice and Fano resonances compared to the near-field of a single Au-NP.

1. Introduction

Understanding of light-matter interaction is a keystone in mastering classical and quantum optics [1]. Many of the real-life applications such as lasers, biosensors, solar cells, glasses, batteries and other everyday devices make use of this important concept. As an example we can mention the case of the interaction of electromagnetic radiation with nanostructured metallic systems [2]. In particular, optical metasurfaces constructed of ordered 2D arrays of nanoparticles (metallic, magnetic, and semiconductor) on a substrate [3-5] have been recognized as fundamental components in almost all new devices, including optical antennas [6], single-molecule biosensors [7], platforms for chiral detection and enantioseparation [8-10], Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) substrates [11], photovoltaics devices [12], and optoelectronics circuits [13], just to mention a few examples. When the metallic nanoparticles are arranged periodically in a plane or form 3D structures similar to plasmonic oligomers (metamolecules), an electrodynamic coupling between its elements is natural. The high-quality factor and a wide range of functionality of these meta-devices depend

exclusively on the strong resonant interaction of light with its building blocks; localized resonances in individual nanoparticles and lattice resonances in periodic arrays [14-16]. Such interactions are strongly reliant on the nanoparticle morphology and the period of the arrangement. In this setting, precise control over the dimensions of the NP and its inter-particle distance are crucial.

The top-down and bottom-up approaches have been used to fabricate these desired ordered 2D nanostructures, but a nanometric control of its main geometric parameters can only be achieved by very expensive non-optic lithographic techniques (top-down approach) [17]. Fortunately, bottom-up approaches, mostly electrochemical techniques [18], are considered low-cost in terms of laboratory equipment, easy to handle and even reach scalable processing. Although a wide variety of electrochemical methods have been successfully developed to synthesize self-organized photonic nanostructures [19] and highly ordered nanomaterials [20], simple, fast, and low-cost procedures are still lacking in the industrial sector.

In this paper, we present experimental and numerical observations of plasmon lattice resonances by near-field coupling and Fano resonances in 2D hexagonal arrays of Au-NPs with strong and localized near-fields (hot spots). Controlling these collective and asymmetric plasmonic fields in oligomers is the basis for many nanoplasmonic devices.

2. Methods

Self-organizing alumina nanostructures (ANSs) with average diameter of 90 nm, inter-particle gap of 110 nm and thickness of 1 μm were obtained by two-step anodization at room temperature [21]. The 2D hexagonal arrays of Au-NPs were fabricated by AC electrodeposition using the self-organizing ANSs as template. The electrodeposition was conducted in an electrolyte containing 1 g/L $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 30 g/L H_3BO_3 , pH of 1.5, AC voltage of 10 V (RMS), and frequency of 200 Hz. Then, the Al was chemically removed by immersion in a saturated solution $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 3 ml

META 2023, PARIS - FRANCE, JULY 18 – 21, 2023

Multiresonant nano-optical trap of Rayleigh particles with coaxial plasmonic apertures

Hipólito A. Arredondo Champi^{1,2*}, Rina H. Bustamante¹, Daniel R. Cornejo², Walter J. Salcedo¹
and José Roberto Castillo Piqueira³

¹Electronic Systems Engineering Department, Polytechnic School of the University of São Paulo, 05508-900, São Paulo, SP, Brazil

²Department of Physics of Materials and Mechanics, Institute of Physics of the University of São Paulo, 05508-090, São Paulo, SP, Brazil

³Telecommunication and Control Engineering Department, Polytechnic School of the University of São Paulo, 05508-900, São Paulo, SP, Brazil

*corresponding author: radeemdlb@usp.br or hyppolite88@gmail.com

Abstract: Resonant nano-optical tweezers based on dielectric, plasmonic and metamaterial nanostructures have been recently proposed to overcome the diffraction limit imposed by conventional optical tweezers. As a result of this innovative approach, it was possible to reduce the confinement volume of the trap (nanometer scale), increase the intensity of the gradient force, and decrease the power of the incident light. However, local and multiresonant isotropic confinement of nanoparticles (NPs), the size limit of the captured NP in the sense of Rayleigh scattering theory, and the modeling of realistic PNOs with the mentioned characteristics still remain major challenges. In this paper, using electromagnetic modeling (FDTD simulations) and dipole approximation, we proposed a multiresonant nano-optical tweezer based on coaxial plasmonic nanoapertures with the ability to trap small nanoparticles smaller than 5 nm.

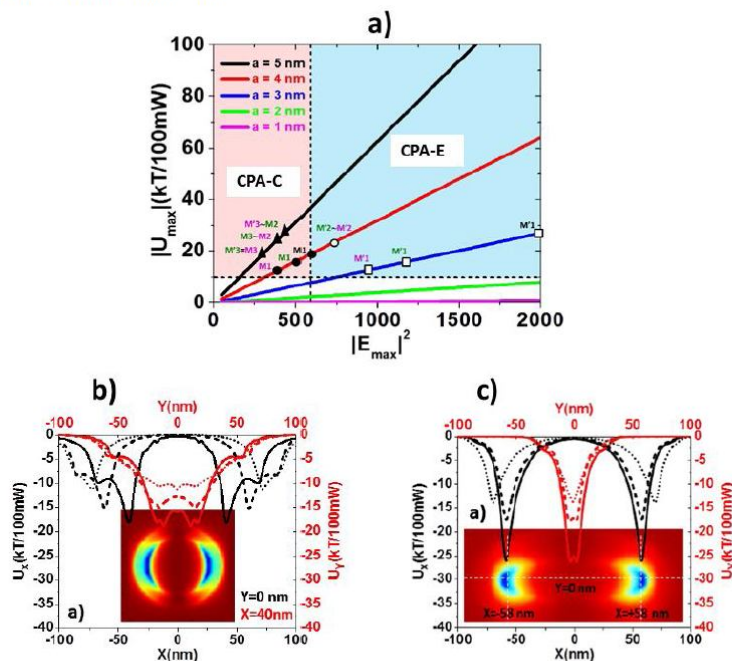
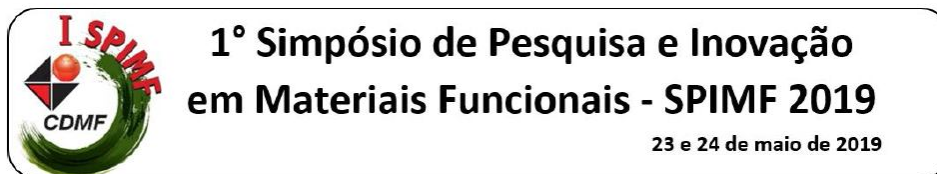


Figure 1

Resumo publicado nos proceedings do 1º Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais – SPIMF 2019, 23-24 de maio 2019.



Fast fabrication of self-organized nanoporous anodic alumina by single-step anodization

Rina H. Bustamante, Hipólito A. Arredondo Champi, Walter J. Salcedo

Departamento de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

*e-mail: rinahb@usp.br

Self-organized nanostructures made of porous anodic alumina (PAA) have become fundamental platforms for the development of several nanomaterials and multifunctional devices [1]. However, it is still a great challenge to decrease the manufacturing time along with a complete control of its geometrical parameters (pore diameter, film thickness and interpore distance) tuning just the anodization parameters (voltage, electrolyte concentration, temperature and anodization time). To date, PAA nanostructures have been and continue to be fabricated by two-steps anodization [2] and janus anodization [3,4] in oxalic acid at relatively low temperatures (0 to 5 ° C). Here, we introduce a single-step anodization at relatively high temperatures (15 to 30 ° C) to controllably fabricate self-ordered PAA with high aspect ratio (~500). The results show that the key procedure to obtain self-organized PAA by single-step anodization is the chemical etching (1M H₃PO₄) on the nanostructures of PAA. It also shows that the average pore diameter has a linear dependence with the anodization potential and temperature, as well as with the electrolyte concentration. Structural analysis via scanning electron microscopy (SEM) showed that the roundness and the order of nanopores over the anodized surface improved with the electrolyte concentration and, therefore, the PAA nanostructure with a perfect hexagonal arrangement of pores is obtained for 0.5 M H₂C₂O₄, 45V, and 25°C followed by a chemical etching time of 102 minutes at 17°C. Our results are advantageous in relation to reported in the literature, since normally the PAA nanostructures are prepared for long anodization time and high potentials, as classical methods suggest.

Agradecimentos:

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Referências:

- [1] L. Wen, R. Xu, Y. Mi and Y. Lei, *Nature Nanotechnology*, 12, 244–250 (2017).
- [2] S. Ateş et al., *Thin Solid Films*, 648, 94–102, (2018).
- [3] W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Nature Materials* 5, 741–747 (2006).
- [4] Y. Ma et al., *Scientific Reports*, 6, 39165 (2016).

Apêndice A – Figuras suplementares ao capítulo 2

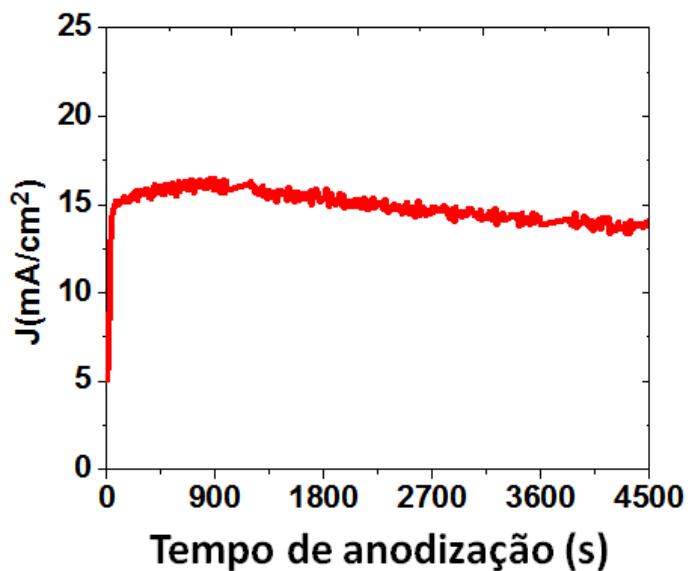


Figura A1: Curva cronoamperométrica para uma amostra anodizada a 0,5 M H₂C₂O₄, 25 °C e 45 V. Depois da densidade de corrente atingir um máximo, os nanoporos crescem constantemente com uma ligeira diminuição na densidade de corrente estacionária para tempos mais longos de anodização (> 150 s)

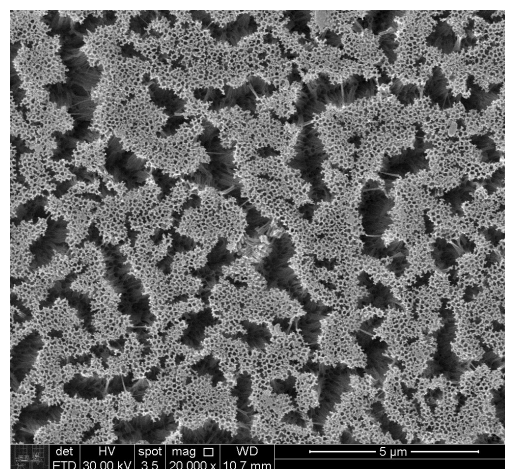
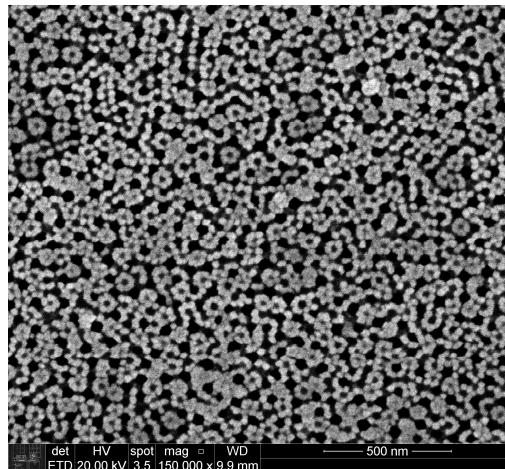


Figura A2: Amostras queimada devido à alta temperatura de anodização 45 °C (superior), 50 °C (meio) e maior a 50 °C (abaixo).

Apêndice B – Figuras suplementares ao capítulo 3

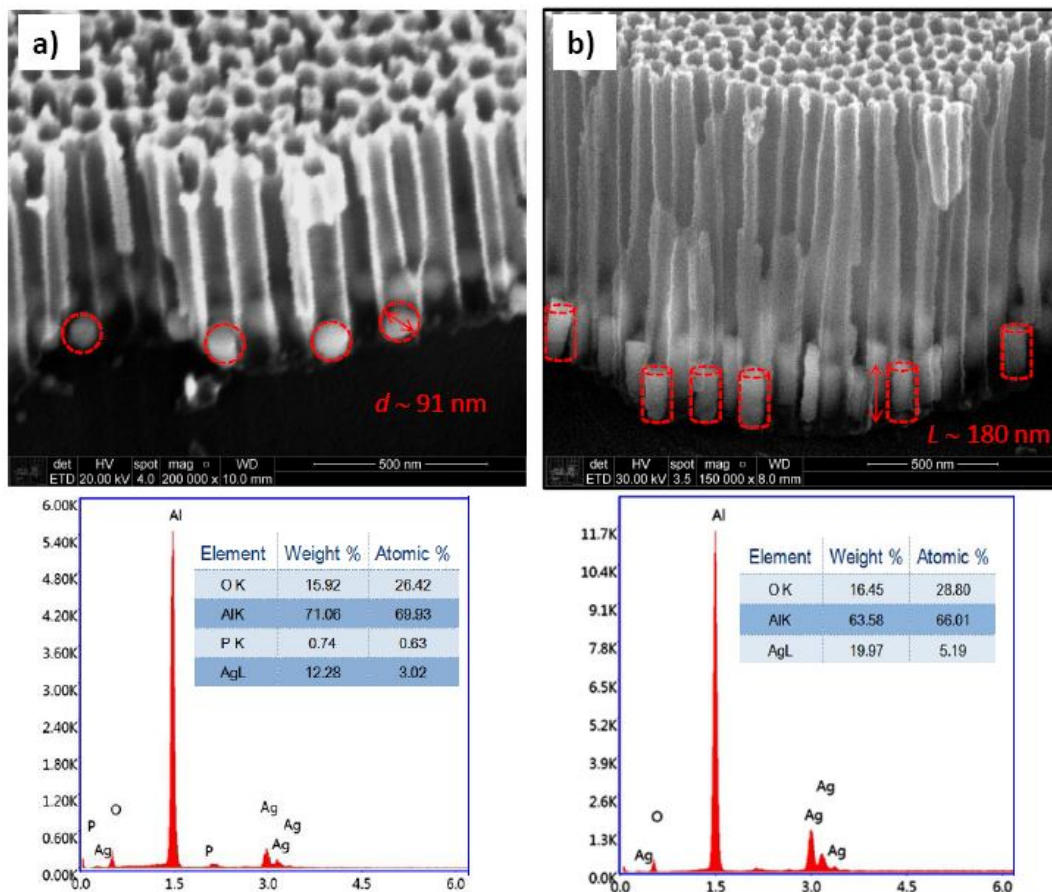


Figura B1: Painéis superiores: imagens MEV de AgNPs eletrodepositadas no fundo dos nanoporos. (a) Nanoesferas Ag com $d \sim 91$ nm incrustadas em um filme nanoporoso com $h \sim 420$ nm. (b) Nanocilindros Ag com $d \sim 91$ nm e $L \sim 180$ nm incrustados em um filme nanoporoso com $h \sim 1300$ nm. Painéis inferiores: espectros EDS dos compósitos (a) e (b) com seus correspondentes dados de concentração relativa.

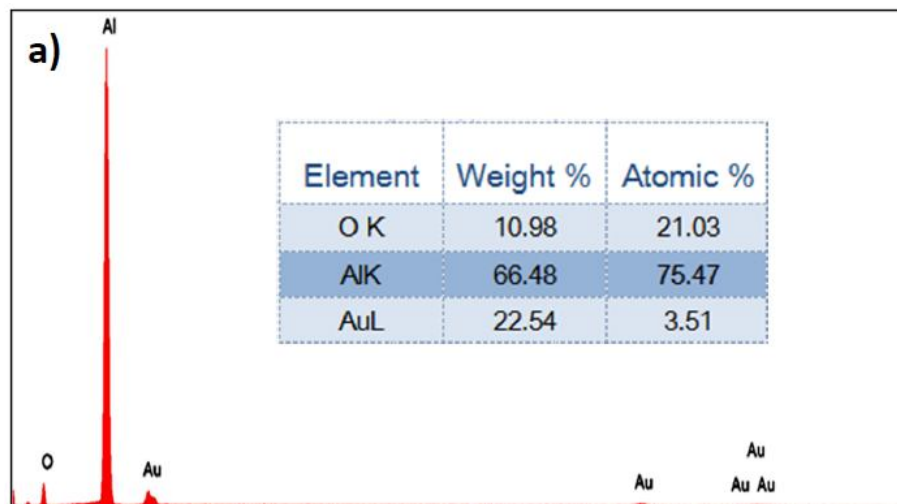


Figura B2. Análise EDS do filme compósito Al@Al₂O₃@AuNPs. No interior se mostra os dados de concentração relativa.

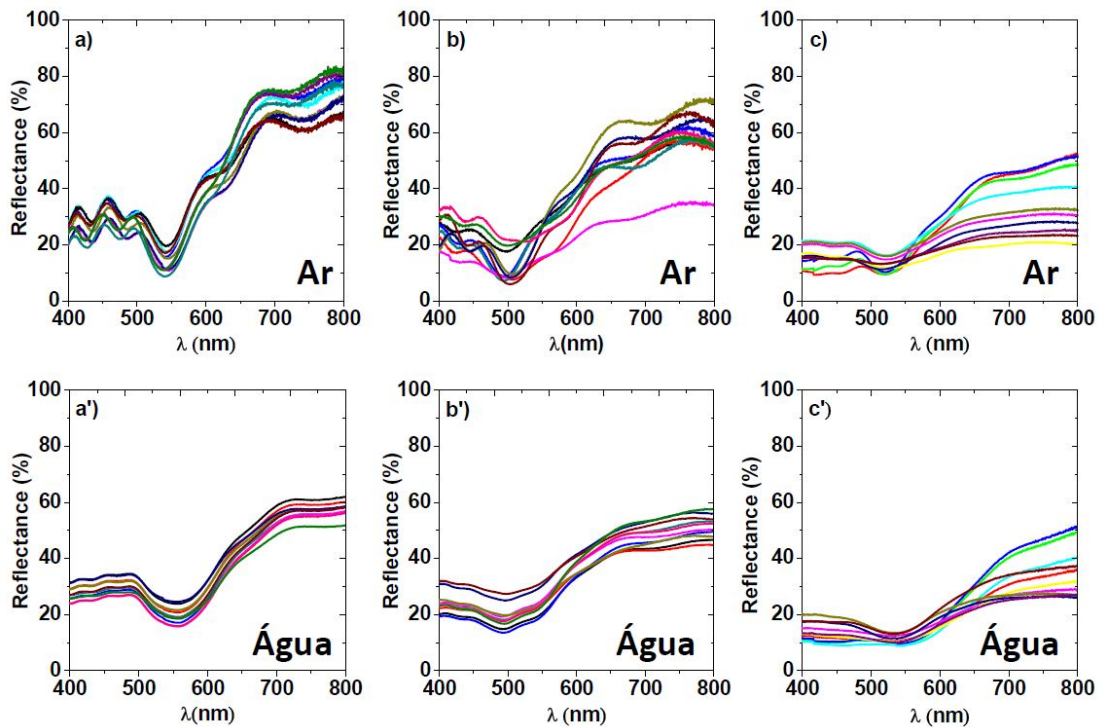


Figura B3. Espectros de refletância experimental para arranjos hexagonais de AuNPs medidos em (a-c) ar e (a'-c') água. Espessura da nanoestrutura hexagonal, $h = 1 \mu\text{m}$ (altura dos nanoporos). Tempo de eletrodeposição (a,a') 60 s, (b,b') 240, (c,c') 480 s. As medidas foram realizadas em 10 pontos diferentes da amostra, área depositada.

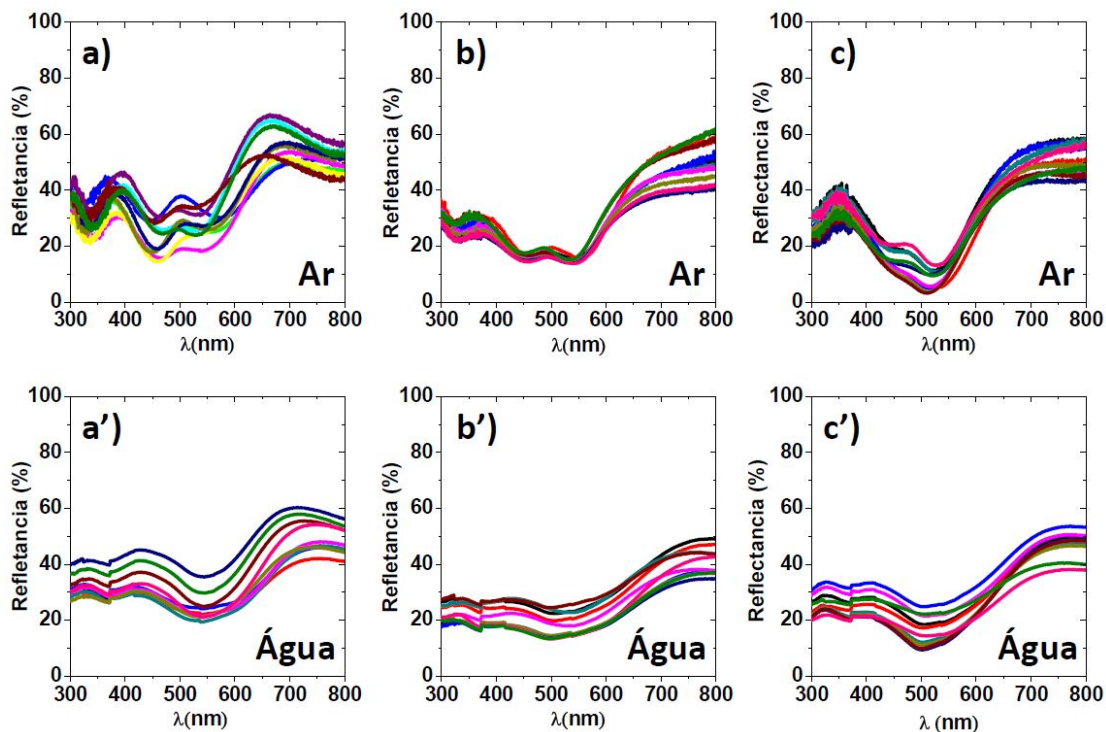


Figura B4. Espectros de refletância experimental para arranjos hexagonais de AuNPs medidos em (a-c) ar e (a'-c') água. Espessura da nanoestrutura hexagonal, $h = 200$ nm (altura dos nanoporos). Tempo de eletrodeposição 180 s em todos os casos. As diferentes nanoestruturas de AAP foram submetidas a diferentes tempos de ataque químicos em 1M H_3PO_4 : (a,a') 40 min, (b,b') 43 min e (c,c') 46 min. As medidas foram realizadas em 10 pontos diferentes da amostra, área depositada.

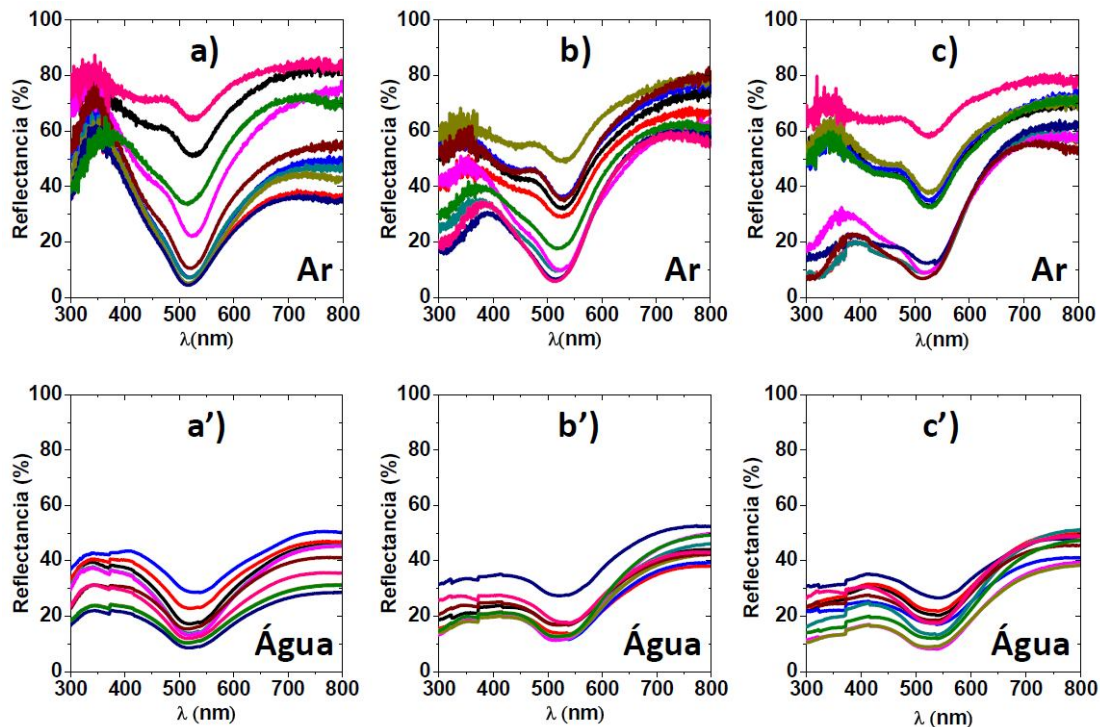


Figura B5. Espectros de refletância experimental para arranjos hexagonais de AuNPs medidos em ar (a-c) e água (a'-c'). Os parâmetros geométricos das nanoestruturas de AAP foram: $d = 95$ nm, $w = 110$ nm e $h = 200$ nm (espessura ou altura dos nanoporos). A durações do tempo de eletrodeposição foram de (a,a') 180 s, (b,b') 240 s e (c,c') 300 s. As medidas foram realizadas em 10 pontos diferentes da amostra, área depositada.

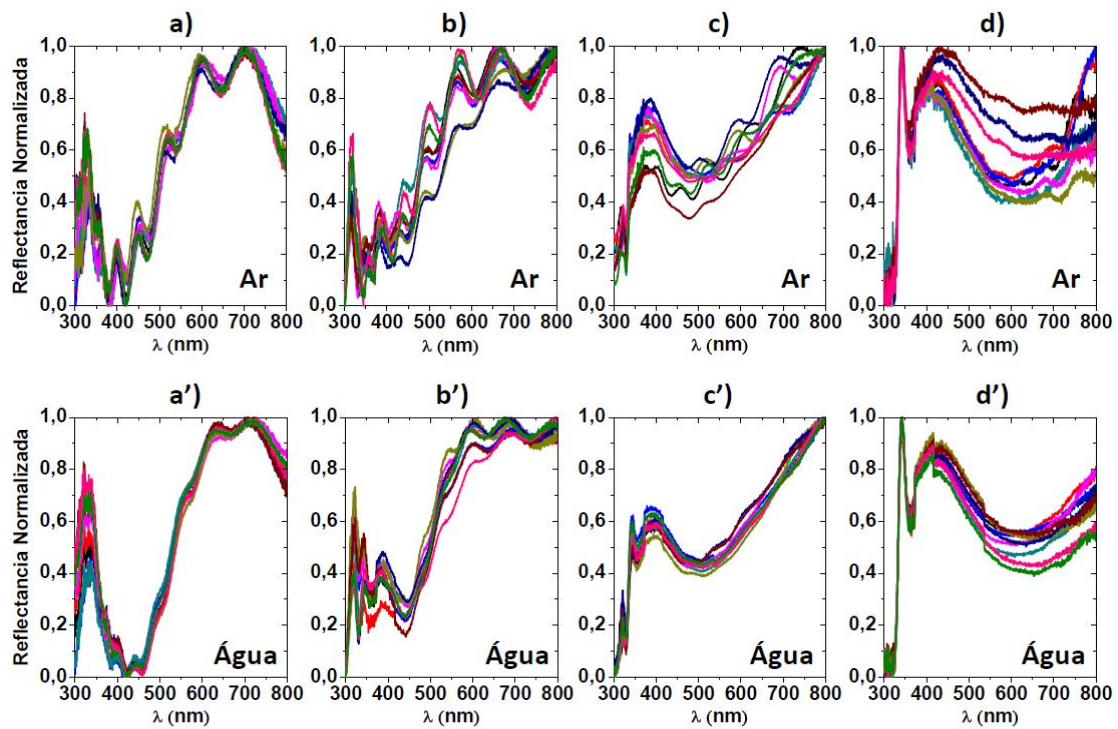


Figura B6. Espectros de refletância experimental para arranjos hexagonais de AgNPs medidos em ar (a-d) e água (a'-d'). Espessura da nanoestrutura hexagonal, $h = 1 \mu\text{m}$ (altura dos nanoporos). As durações do tempo de eletrodeposição foram de (a,a') 30 s, (b,b') 60 s, (c,c') 120 s e (d,d') 240 s. As medidas foram realizadas em 10 pontos diferentes da amostra, área depositada.

Apêndice C – Figuras suplementares ao capítulo 4

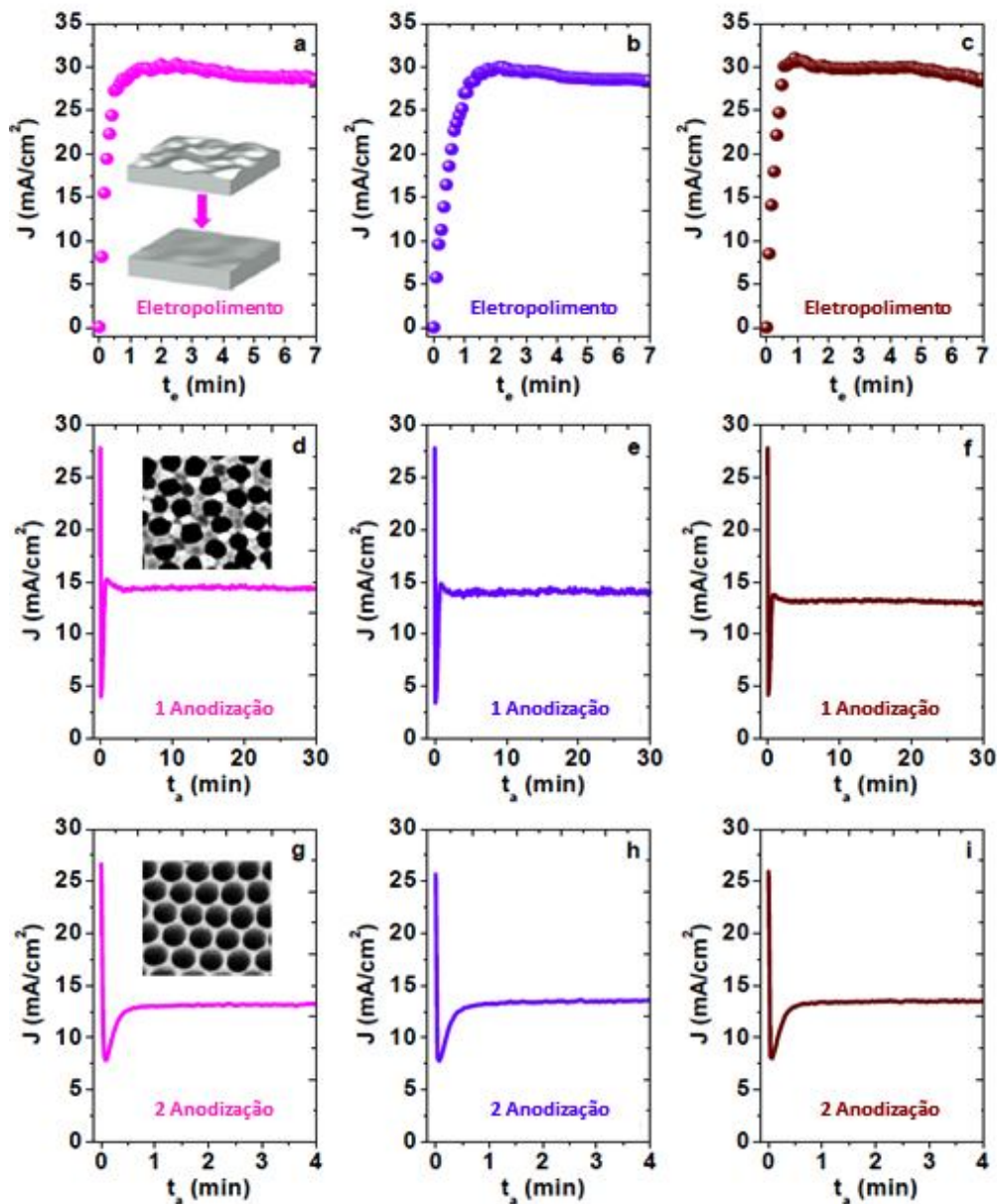


Figura C1: Anodização em duas etapas à temperatura ambiente para três amostras. (a-c) Eletropolimento [ver interior do painel (a)] realizado em uma solução contendo $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (100 ml) na proporção 1:2:2 a 25 °C e corrente constante de 30 mA/cm^2 por 7 min. (d-f) Curvas cronoamperométricas CC para a primeira anodização (30 min, espessura de óxido atingido 10 μm) realizada em 0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 25 °C e 45 V. O interior do painel (d) mostra uma micrografia MEV da superfície anodizada quando esta foi imersa em 1M H_3PO_4 por 45 min a 25 °C para abertura dos nanoporos. (g-i) Curvas cronoamperométricas CC para a segunda anodização sob as mesmas condições da primeira. O interior do painel (g) mostra uma micrografia MEV do arranjo hexagonal de nanoporos com diâmetro médio de 90 nm, distância interporo de 110 nm e espessura de 1 μm (altura dos nanoporos). Durante todas as anodizações, o eletrólito foi constantemente agitado com um batedor elétrico com 1560 rpm.

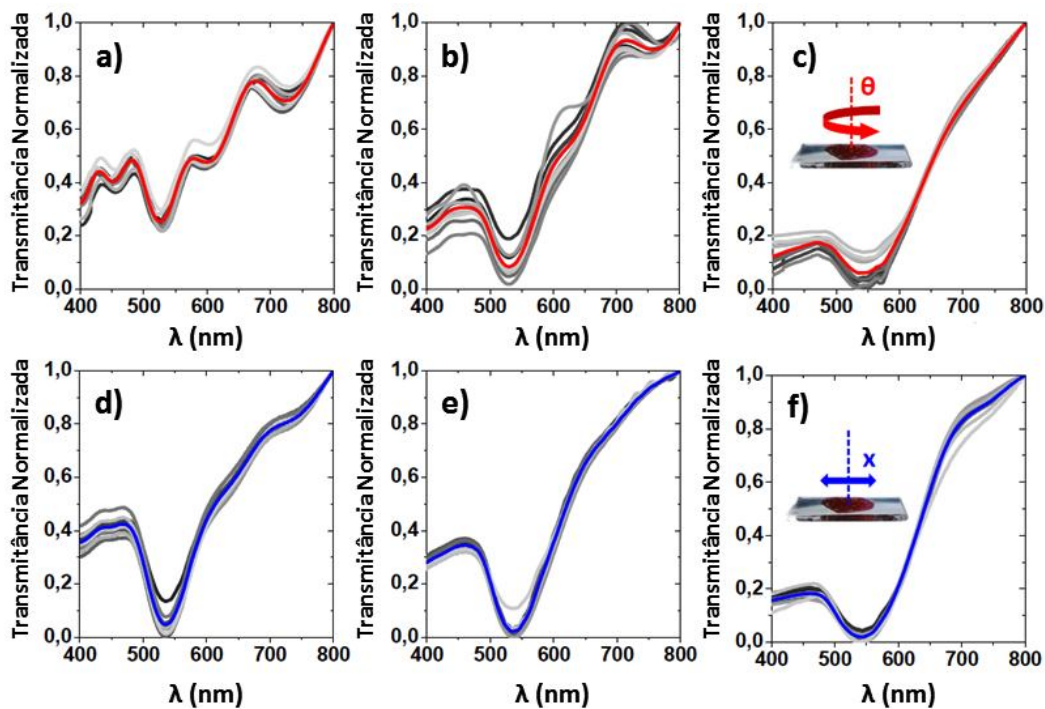


Figura C2: Processo manual de varredura espectroscópica numa área de 1 cm^2 . (a-c) Rotação da amostra em passos de 45° e (d-f) deslocamento horizontal. Este processo teve por objetivo garantir a reprodutibilidade óptica em toda a área de trabalho, assim como uma verificação da distribuição homogênea das AuNPs nos nanoporos hexagonais.

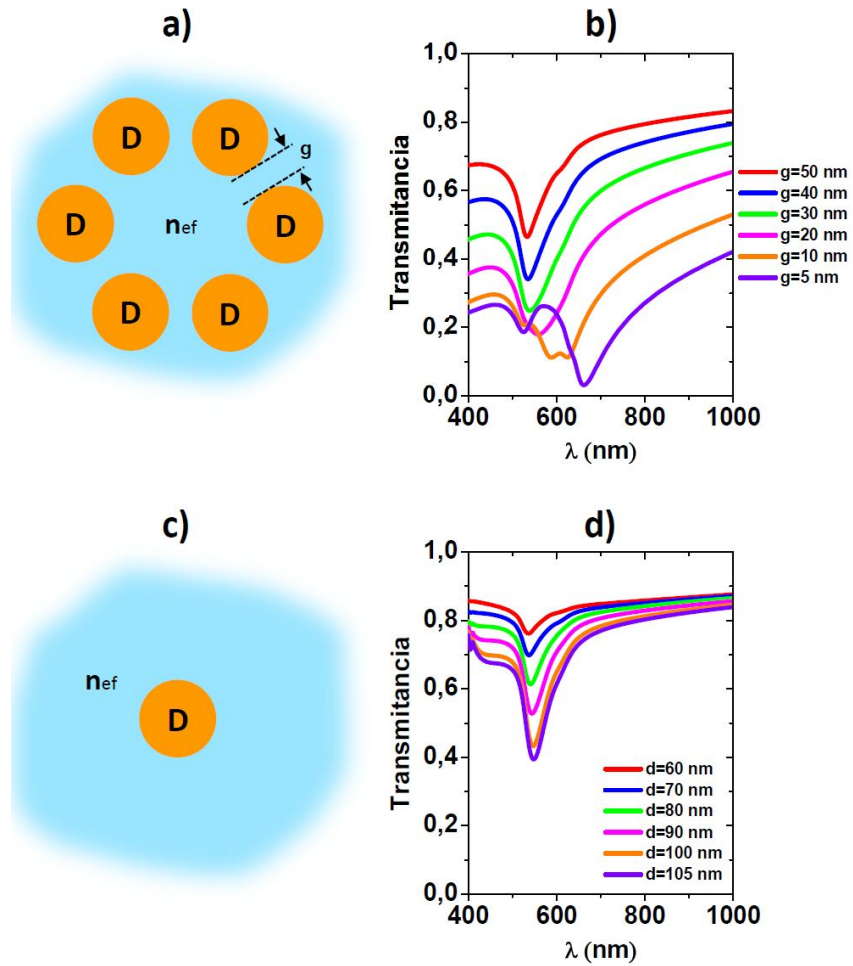


Figura C3: (a) Representação esquemática de um hexâmero plasmônico com $n_{ef}=1$ e g variável. (b) Espectros de transmitância para o hexâmero com g variável. Para $g < 10$ nm veja o surgimento de uma banda plasmônica tipo Fano que se desloca para o infravermelho próximo. A banda plasmônica coletiva permanece quase constante. (c) Representação esquemática de um nanopartícula de Au com $n_{ef}=1$ e diâmetro variável. (d) Espectros de transmitância para a NP para diferentes tamanhos. As posições das bandas plasmônicas permanecem quase inalteráveis.