28° Encontro Anual de Iniciação Científica 8° Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



Filmes finos de Poliestireno e Au Nanoporosos Recobertos com Dicalcogeneto de Metais de Transição: Interação e Efeito Plasmônico

Vitor Pavani Cesare (b) (PIBIC/CNPq-FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA-UEM), Vanessa H. Fragal (a) (Pesquisadora), Fernando Rodrigues de Carvalho (a) (Pesquisador), Rafael Silva (a) (Orientador). e-mail: rsilva2@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / (a) Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química / (b) Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química /Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra, Química, Físico-Química, Espectroscopia.

Palavras-chave: Nanoporos, Dicalcogeneto, Efeito Plasmônico.

Resumo:

A nanofabricação de filmes com características peculiares de rugosidade tem levantado interesse de muitos grupos de pesquisa. Compreender como a luz interage com a superfície destes materiais ajuda no desenvolvimento de novos dispositivos. Filmes nanoporosos regulares de Au podem apresentar efeitos interessantes com a luz. Devido às características da superfície destes filmes, a técnica Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) se torna vital na investigação dos mesmos. Nanofolhas de Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMT) são materiais que exibem uma estrutura espacial 2D que tem propriedades térmicas, físico-químicas e mecânicas únicas em relação a estrutura espacial 3D. Tais propriedades tornam as nanofolhas de DMT interessantes para serem aplicadas no desenvolvimento de dispositivos na microeletrônica. Filmes nanoporosos de Poliestireno (PS) recobertos com uma camada fina de Au e Dicalcogeneto de Molibidênio (MoS₂) foram fabricados usando Spincoat e analisados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Raman e Fluorescência. Um excelente padrão hexagonal dos filmes nanoporosos de PS + Au foram encontrados. O tamanho dos nanoporos reduziu à medida que a velocidade de rotação aumentou. Os modos vibracionais do MoS₂ foram alterados devido a interações com o PS e Au. O Raman mostrou picos adicionais que foram atribuídos a um subproduto (MoO₂) da síntese do MoS₂. O efeito SERS não foi possível ser observado devido a formação de placas espessas de MoS₂. A fluorescência do PS cobriu a emissão do MoS₂, dificultando a análise do mesmo.

Introdução:

A nanotecnologia tem contribuído consideravelmente para o progresso da sociedade. A compreensão de sistemas nano inclui modificar o design das superfícies de materiais com o intuito de projetar dispositivos úteis. Fenômenos interessantes são observados entre a interação da luz com a superfície de filmes finos metálicos. Um exemplo destes fenômenos é o efeito de Ressonância Plasmônica da Superfície (RPS). Este efeito é baseado no confinamento de elétrons



28° Encontro Anual de Iniciação Científica 8° Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



10 e 11 de outubro de 2019

livres sobre a superfície metálica. Efeitos plasmônicos têm sido investigados com o objetivo de melhorar a resposta de biossensores, fotocatálise heterogenia, microeletrônica e nanomedicina (YAN, B.; BORISKINA, S. V.; REINHARD, B. M. 2011) e (AHN, W.; BORISKINA, S. V.; HONG, Y.; REINHARD, B. R. M. 2011). Contudo, para obter um efeito plasmônico melhorado, esforços têm sido feitos para modificar a topografia da superfície metálica. A construção de uma superfície com filmes nanoporosos de Au tem demonstrado excelentes resultados na ampliação do efeito RPS. Este fato torna possível a utilização da técnica Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) no estudo de tais superfícies (FRAGAL, VANESSA H ; FRAGAL, ELIZANGELA H ; RUBIRA, ADLEY FORTI ; SILVA, RAFAEL, 2018).

Muitos materiais têm sido depositados na forma de filmes finos na construção de uma superfície modificada. Nanofolhas de Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMT), os quais pertencem a uma classe de materiais denominados de 2D, tem sido foco de estudo de muitos grupos de pesquisa. DMT podem exibir propriedades distintas e muito mais interessantes quando comparado com sistemas 3D ou bulk. Nanofolhas de DTM exibem uma faixa ampla de aplicação, como por exemplo, em catálise, eletrônica, dispositivos fotovoltaicos e detecção de DNA (LI, H.; WU, J.; YIN, Z.; ZHANG, H. 2014). Este projeto tem como objetivo fabricar filmes nanoporosos de Poliestireno (PS) recoberto com um filme fino de Au e Dissulfeto de Molibdênio (*MoS*₂) e compreender a interação entre estes materiais empregando a técnica de Raman e Fluorescência, visando uma melhor compreensão do efeito RPS.

Materiais e métodos

Fabricação dos filmes nanoporos de PS + Au

Para a base dos nanoporos de PS foi utilizado um filme de PET. A solução de PS (Aldrich) foi preparada em Tetra-Hidrofurano (Nuclear) 99% com uma concentração de 0,1 mol/L. Os filmes nanoporosos foram fabricados utilizando Spincoater G3P-8 da SCS, empregando o método "Breath Figure" (SRINIVASARAO, M.; COLLINGS, D.; PHILIPS, A.; PATEL, S. 2015), nas rotações de 1000, 2000 e 4000 rpm e com tempo de 10 segundos. Uma fina camada de ouro foi depositada sobre os nanoporos de PS e, em seguida, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para visualizá-los.

Síntese do MoS₂

Foi dissolvido 0,7 mmol de Molibdato de Amônio (Vetec) 99% em 30,0 mL de água destilada. Posteriormente, foi dissolvido 11,45 mmol de Tioacetamida (Sigma-Aldrich) 98%. Depois de 15 minutos de agitação, foi adicionado 16,44 mmol de Sulfato de Hidrazina (Vetec) 99% com mais 30 minutos de agitação. Em seguida, a solução foi transferida para um reator de teflon e mantido a 180°C por 24 horas. *Deposição do MoS*₂ sobre os filmes nanoporosos de OS e análise dos filmes

Foi depositado 10 μ L de solução de MoS₂ sobre os filmes de PS recobertos com Au nas concentrações de 6,0 g/L e 0,6 g/L. Os filmes nanoprosos de PS, PS + Au, PS + MoS₂, PS + Au + MoS₂ foram analisados empregando as técnicas de Raman e Fluorescência.

Resultados e Discussão



28º Encontro Anual de Iniciação Científica 8º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



10 e 11 de outubro de 2019

Variando a velocidade de rotação no *spincoater* e mantendo a umidade a 77%, foi possível obter os filmes nanoporosos de PS com diferentes tamanhos de poros, Figura 1.



Figura 1. MEV dos filmes sem e com poros de PS + Au em diferentes velocidades de rotação. A sem nano-poros. B 1000 rpm. C 2000 rpm. D 4000 rpm. Todos em 10 μm.

Na Figura 1B, C e D fica evidente a formação dos nanoporos num perfeito padrão hexagonal em toda a amostra. Além disso, observa-se uma redução do tamanho dos poros à medida que a velocidade de rotação aumenta. Esta redução é devido ao tempo em que a solução de PS em THF fica em contato com a umidade do ambiente (77%). Assim, quanto maior for à velocidade de rotação no *spincoater*, mais rápido o solvente (THF) vai evaporar, consequentemente, menor serão os poros. Sobre as amostras referidas na Figura 1, foi depositado dissulfeto de molibidênio em duas concentrações (6,0 e 0,6 g/L) e os espectros de Raman e fluorescência foram coletados, Figura 2.



Figura 2. A Espectros de Raman dos filmes nanoporosos de PS + Au + MoS₂ (6,0 g/L) nas velocidades de 1000, 2000 e 4000 rpm. Inserção: ampliação da região dos picos do MoS₂. B Emissão de fluorescência, $\lambda_{ex} = 220$ nm.

Na Figura 2A, observam-se os picos principais do PS (1622, 1733 e 3084 cm⁻¹) indicando um total recobrimento do PS sobre a base de PET. Após a deposição do filme fino de Au, os picos de PS desaparecem, mostrando um recobrimento total do PS. Na Figura 2A (inserção), foi possível observar dois picos, 337 e 376 cm⁻¹. Estes picos são característicos do MoS_2 referente aos modos vibracionais E^{1}_{2g} e A_{1g} , respectivamente. Contudo, verifica-se que tais picos estão deslocados para uma região de menor energia. Adicionalmente, os picos tiveram uma inversão em sua intensidade (KANGHO LEE , RILEY GATENSBY , NIALL MCEVOY , TOBY HALLAM , and GEORG S. DUESBERG, 2013). Ambas as diferenças podem estar relacionadas com a interação do MoS_2 com o PS e Au. Picos adicionais (117, 150, 283, 666 e 814 cm⁻¹) foram possíveis de se observar. Estes picos podem ser atribuídos a modos vibracionais do MoO_2 . Este resultado mostra que a síntese do MoS_2 levou a formação de MoO_2 como subproduto. Comparando os filmes de PS +



28º Encontro Anual de Iniciação Científica 8º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



10 e 11 de outubro de 2019

Au + MoS₂ sem e com poros, vemos apenas um pequeno aumento na intensidade de espelhamento, indicando que não houve o efeito SERS. Uma provável explicação reside no fato que a alta[MoS₂] levou a formação de placas sobre a superfície porosa, observados no microscópio do Raman, recobrindo a mesma. Com intuito de resolver tal problema, depositou-se MoS₂ numa concentração 10x menor (0,6 g/L), contudo, neste caso, não foi possível detectar o sinal do MoS₂. Com relação à variação na velocidade de rotação, não foi observado uma tendência significativa na intensidade dos picos.

Na Figura 2B, foi possível observar que o MoS_2 emite fluorescência nas mesmas regiões do PET e PS, e por isso, dificultou a observação da fluorescência do MoS_2 sobre os filmes.

Conclusões

Em resumo, os filmes de PS + Au foram fabricados com diferentes tamanhos de poros com excelente padrão hexagonal em toda a amostra numa umidade de 77%. A região e as intensidades dos modos vibracionais característicos do MoS₂ apresentaram alterações. Os espectros de Raman mostraram que a síntese do MoS₂ também levou a formação de MoO₂. Não foi possível observar o efeito SERS nas condições estudadas. A fluorescência do PS cobriu a emissão do MoS₂, consequentemente, os resultados de emissão de fluorescência foram inconclusivos.

Agradecimentos

CNPq, Capes.

Referências

1. YAN, B.; BORISKINA, S. V.; REINHARD, B. M., Design and Implementation of Noble Metal Nanoparticle Cluster Arrays for Plasmon Enhanced Biosensing. **The Journal of Physical Chemistry,** Boston, *C*, *115* (50), 24437-24453, 2011.

2. AHN, W.; BORISKINA, S. V.; HONG, Y.; REINHARD, B. R. M., Electromagnetic field enhancement and spectrum shaping through plasmonically integrated optical vortices. **Nano letters,** Boston, *12* (1), 219-227, 2011.

3. FRAGAL, VANESSA H ; FRAGAL, ELIZANGELA H ; RUBIRA, ADLEY FORTI ; SILVA, RAFAEL. Water Droplets Self-assembly to Au Nanoporous Films with Special Light Trapping and Surface Electromagnetic Field Enhancement. Langmuir Maringá, v. 34, p. 14124, 2018.

4. LI, H.; WU, J.; YIN, Z.; ZHANG, H. Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets. **Acc. Chem. Res.** Singapura, 47, 1067–1075, 2014.

5. SRINIVASARAO, M.; COLLINGS, D.; PHILIPS, A.; PATEL, S., Threedimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film. **Science**, New York, *292* (5514), 79-83, 2001.

6. KANGHO LEE, RILEY GATENSBY, NIALL MCEVOY, TOBY HALLAM, and GEORG S. DUESBERG, High-Performance Sensors Based on Molybdenum Disulfi de Thin Films , **Adv. Mater**. Dublin, *25*, 6699–6702, 2013.

