



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**THIAGO ALVES DE MOURA**

**INSTRUMENTAÇÃO E MONTAGEM DE UM SISTEMA DE SNOM PARA  
MEDIDAS DE NANOESTRUTURAS INDIVIDUAIS**

**FORTALEZA**

**2017**

THIAGO ALVES DE MOURA

INSTRUMENTAÇÃO E MONTAGEM DE UM SISTEMA DE SNOM PARA MEDIDAS  
DE NANOESTRUTURAS INDIVIDUAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- M889i Moura, Thiago Alves de.  
Instrumentação e montagem de um sistema de snom para medidas de nanoestruturas individuais / Thiago Alves de Moura. – 2017.  
89 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal..
1. Raman. 2. TERS. 3. Instrumentação. I. Título.

CDD 530

---

THIAGO ALVES DE MOURA

INSTRUMENTAÇÃO E MONTAGEM DE UM SISTEMA DE SNOM PARA MEDIDAS  
DE NANOESTRUTURAS INDIVIDUAIS

Tese ou Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 15/09/2017.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Rafael Silva Alencar  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

A Deus, pela vida!

Aos meus pais, Alexandre e Elza.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alexandre e Elza, e à minha irmã, Camila, pelo apoio, amor e compreensão.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de fomento.

Ao Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal e ao Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho, pela orientação no decorrer da pesquisa.

Ao Dr. Rafael Silva Alencar pela valiosa colaboração e amizade.

Ao Prof. Msc. Wellington de Queiroz Neves pela amizade e incentivo.

Aos colegas de laboratório, Saulo, Enzo e Nathália, pela significativa colaboração.

À Central Analítica da UFC e aos seus colaboradores, Emílio, Marlos, João e Rosa, pela disponibilidade e participação em parte essencial deste projeto, na caracterização das pontas de ouro.

Ao Lamfa/Soibin pela colaboração ao longo da realização deste trabalho, sobretudo durante o processo de dispersão dos Cn@MWCNT.

Aos Professores e Funcionários do Departamento de física da UFC pela valiosa contribuição ao longo dos meus anos de formação.

Às agências de fomento CAPES, CNPQ e Funcap pelo apoio junto ao departamento de física da UFC, na montagem e manutenção dos laboratórios e no fomento aos professores, pesquisadores e bolsistas, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas Fellipe, Wanêssa, Adevaldo, Naiara, Adailton, Janaína, Namor, Diego, Nelcione, Cristiano, André, Gadelha, Joel, Etan, Ronan, Jonathan e demais amigos do programa de Pós-Graduação em Física da UFC, pelo exemplo de dedicação e pela amizade fraterna.

Ao Dr. Caio Freire e à Dra. Milena Girão, pelo trabalho significativo realizado no HGCC, sem o qual a minha participação no programa de pós-graduação estaria comprometida.

À Márcia Modesto pela amizade e importante contribuição na normalização deste trabalho.

Aos amigos Mairton Barros Júnior, Ana Kátia Aguiar, Jocivânia Oliveira, Cecília Marques, Thaís Jordana, Dilton Medeiros, Karine Gobira, Caio Theberge, Sulyanne Sa, Geirla Braz, Angeline Pinheiro, Nailson Oliveira, Jorge Roberto, Germanna Gomes e tantos outros pela valiosa amizade.

*“La nature est remplie d'une infinité de raisons  
dont l'expérience n'a jamais vu la trace.”  
(Leonardo De Avintes)*

## RESUMO

A Espectroscopia Raman é uma técnica já consolidada para o estudo das propriedades químicas e estruturais de uma variedade de nano materiais. Entretanto, sua completa potencialidade em nano escala é limitada pelo limite de difração e pela baixa intensidade do sinal Raman para a maioria dos nano objetos ou moléculas individuais. A Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta (TERS) apresenta-se como uma técnica bastante útil para a superação das barreiras acima mencionadas, permitindo, então, a empregabilidade da Espectroscopia Raman para a análise de nanoestruturas. Neste trabalho, descrevemos os princípios funcionais do TERS e a implementação do aparato experimental necessário à sua realização, que incluem os sistemas óptico, de AFM e de fabricação de pontas. Paralelamente, realiza-se um estudo de nanotubos de carbono contendo cadeias lineares em seu interior.

**Palavras-chave:** Raman. TERS. Instrumentação.

## **ABSTRACT**

The Raman Spectroscopy is a well established technique to study the chemical and structural properties of a variety of nanomaterials. However, its full potentiality on nanoscale is limited by the diffraction limit and the low intensity of Raman signal, for the most of single nanoobjects or molecules. The Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) appears as a useful technique to overcoming these barriers, thus allowing the applicability of Raman spectroscopy to analyse nanostructures. In this work, we describe the functional principles of TERS and the implementation of experimental apparatus needed to its realization, which include setting the AFM, optics and tip fabrication. The system was successfully tested by measuring single linear carbon chains. Simultaneously, carbon nanotubes containing linear carbon chain are studied.

**Keywords:** Raman. TERS. Instrumentation.

## LISTA DE FIGURAS

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Figura 1  | – Representação Angular do Espectro .....   | 19 |
| Figura 2  | – Divisão do espectro em ondas planas e evanescentes.....   | 21 |
| Figura 3  | – Cone de Abertura Numérica da Lente.....   | 22 |
| Figura 4  | – Discos de Airy e Função de Espalhamento de Ponto.....   | 23 |
| Figura 5  | – Critério de Rayleigh .....  | 25 |
| Figura 6  | – Interação de uma ponta metálica com o campo elétrico.....   | 27 |
| Figura 7  | – Separação de cargas elétricas em uma ponta, sob a ação de um campo externo.....   | 28 |
| Figura 8  | – Comportamento esquemático de um laser de polarização radial ao ser focalizado por uma lente objetiva.....                                 | 29 |
| Figura 9  | – Diapasão de Quartzo.....  | 33 |
| Figura 10 | – Principais elementos constituintes do AFM de Shear-Force.....   | 35 |
| Figura 11 | – Princípio de funcionamento do PLL .....   | 36 |
| Figura 12 | – Adaptações do Diapasão.....   | 37 |
| Figura 13 | – AFM montado no laboratório de TERS da UFC.....  | 38 |
| Figura 14 | – Sistema anti-vibração.....  | 39 |
| Figura 15 | – Cabeça do AFM montada sobre o microscópio.....  | 40 |
| Figura 16 | – Primeiras imagens de AFM obtidas no laboratório de Ters da UFC.....   | 40 |
| Figura 17 | – Caminho óptico simplificado do TERS-UFC.....  | 41 |
| Figura 18 | – Medidas ópticas realizadas no laboratório de TERS-UFC, em uma amostra de nanotubos de carbono com cadeias de enxofre em seu interior..... | 43 |
| Figura 19 | – Princípio da montagem utilizada para a fabricação de pontas.....  | 44 |
| Figura 20 | – Pontas Defeituosas .....  | 45 |
| Figura 21 | – Montagem experimental para a fabricação de pontas no laboratório da UFC.....  | 46 |
| Figura 22 | – Pontas obtidas com sucesso.....   | 47 |
| Figura 23 | – Análise Raman dos Cn@MWCNT.....   | 51 |
| Figura 24 | – Espectro Raman do Cn@MWCNT excitado laser vermelho.....   | 52 |
| Figura 25 | – Imagem de AFM nos Cn@MWCNT dispersos.....   | 53 |
| Figura 26 | – Leitura topográfica de seção transversal do tubo.....   | 53 |
| Figura 27 | – Alinhamento da direção de propagação do laser .....   | 63 |
| Figura 28 | – Gaiola e alvos para alinhamento .....   | 64 |
| Figura 29 | – Ajuste da direção de polarização do laser.....  | 65 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 30 – Ajuste fino da direção de propagação do feixe.....           | 66 |
| Figura 31 – Situação final do alinhamento da direção de propagação.....  | 66 |
| Figura 32 – Suporte padrão para os componentes ópticos.....              | 68 |
| Figura 33 – Posicionamento da primeira lente do primeiro par .....       | 69 |
| Figura 34 – Posicionamento da segunda lente do primeiro par.....         | 70 |
| Figura 35 – Princípio de funcionamento do Filtro Espacial.....           | 71 |
| Figura 36 – Filtro espacial montado no laboratório.....                  | 73 |
| Figura 37 – Representação do Modo <i>Donut</i> .....                     | 75 |
| Figura 38 – Funcionamento do Berek.....                                  | 76 |
| Figura 39 – Berek montado no laboratório.....                            | 77 |
| Figura 40 – Polarização radial antes da objetiva.....                    | 78 |
| Figura 41 – Periscópio no laboratório.....                               | 78 |
| Figura 42 – Processo de focalização do feixe no centro da objetiva.....  | 79 |
| Figura 43 – Detalhamento do Periscópio no laboratório.....               | 80 |
| Figura 44 – Colimação do laser na saída do microscópio.....              | 82 |
| Figura 45 – Disposição da APD e do Espectrômetro na mesa óptica.....     | 83 |
| Figura 46 – Convergência do feixe para o interior do espectrômetro ..... | 85 |
| Figura 47 – Alinhamento do Espectrômetro pelo Andor Solis.....           | 86 |
| Figura 48 – Abertura da fenda versus counts.....                         | 86 |
| Figura 49 – Espectro Raman do Silício obtido após alinhamento.....       | 86 |
| Figura 50 – Posicionamento da APD .....                                  | 88 |
| Figura 51 – Interface do osciloscópio após o ajuste fino da APD.....     | 89 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

|      |  |
|------|--|
| AFM  | Atomic Force Microscopy                |
| APD  | Avalanche Photodiode                   |
| SNOM | Scanning Near-Field Optical Microscopy |
| TERS | Tip Enhanced Raman Spectroscopy        |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|      |                                 |
|------|---------------------------------|
| m    | Metros                          |
| cm   | Centímetros                     |
| nm   | Nanômetros                      |
| ters | Tip-enhanced Raman Spectroscopy |
| afm  | Atomic Force Microscopy         |

## SUMÁRIO

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>16</b> |
| <b>2</b>     | <b>MICROSCOPIA DE CAMPO PRÓXIMO E LIMITE DE RESOLUÇÃO.....</b>                               | <b>18</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Representação angular do espectro.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Função de espalhamento do ponto e limite de resolução.....</b>                            | <b>21</b> |
| <b>2.3</b>   | <b>Microscopia Ótica de Varredura de Campo Próximo (SNOM).....</b>                           | <b>25</b> |
| <b>2.3.1</b> | <i>Amplificação do campo em uma ponta metálica.....</i>                                      | <i>26</i> |
| <b>2.3.2</b> | <i>Amplificação do sinal Raman .....</i>   | <i>29</i> |
| <b>3</b>     | <b>IMPLEMENTAÇÃO EXPERIMENTAL DO TERS.....</b>   | <b>31</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Implementação do AFM.....</b>   | <b>31</b> |
| <b>3.1.1</b> | <i>Microscópio de Força Atômica Shear Force.....</i>   | <i>31</i> |
| <b>3.1.2</b> | <i>Tuning Fork.....</i>  | <i>32</i> |
| <b>3.1.3</b> | <i>Princípio de detecção das forças de cisalhamento.....</i>                                 | <i>33</i> |
| <b>3.1.4</b> | <i>Montagem Laboratorial do AFM.....</i>   | <i>37</i> |
| <b>3.2</b>   | <b>Implementação do caminho óptico.....</b>  | <b>40</b> |
| <b>3.3</b>   | <b>Fabricação de pontas.....</b>   | <b>43</b> |
| <b>3.4</b>   | <b>Preparação de amostras e estudo de CNTs isolados com cadeias carbônicas internas.....</b> | <b>47</b> |
| <b>3.4.1</b> | <i>A Carбина.....</i>  | <i>48</i> |
| <b>3.4.2</b> | <i>Dispersão e caracterização dos C<sub>n</sub>@MWCNT.....</i>                               | <i>49</i> |
| <b>4</b>     | <b>PERSPECTIVAS .....</b>  | <b>55</b> |
| <b>5</b>     | <b>CONCLUSÃO .....</b>   | <b>56</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>57</b> |
|              | <b>APÊNDICE A – MONTAGEM DO SISTEMA ÓPTICO .....</b>   | <b>62</b> |
|              | <b>A.1 O arranjo óptico antes da amostra.....</b>  | <b>62</b> |
|              | <b>A.1.1 Ajuste da direção de propagação e de polarização do feixe.....</b>                  | <b>62</b> |
|              | <b>A.1.2 Primeiro par de lentes: expansão do feixe de laser.....</b>                         | <b>67</b> |
|              | <b>A.1.3 Filtro espacial.....</b>  | <b>71</b> |
|              | <b>A.1.4 Posicionamento e ajuste do conversor de modos</b>                                   |           |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Arcoptix.....</b>  | <b>73</b> |
| <b>A.1.5 Compensador: Berek.....</b>  | <b>75</b> |
| <b>A.1.6 Elevação do feixe de laser para a entrada do microscópio e ajuste da<br/>posição de focalização para o centro da objetiva.....</b> | <b>78</b> |
| <b>A.2 Direcionamento do laser após o microscópio.....</b>  | <b>81</b> |
| <b>A.2.1 Colimação do feixe proveniente do microscópio após a interação<br/>com a amostra.....</b>  | <b>81</b> |
| <b>A.2.2 Direcionamento do feixe para o espectrômetro.....</b>  | <b>83</b> |
| <b>A.2.3 Alinhamento da APD.....</b>  | <b>87</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia Raman constitui-se de uma importante técnica para a obtenção de informações químicas e estruturais de diferentes materiais (RAMAN; KRISHNAN, 1928), mas essa técnica enfrenta duas dificuldades fundamentais: o limite de difração e a baixa intensidade do sinal Raman. O limite de difração limita a sensibilidade da espectroscopia Raman convencional com resolução espacial da ordem de algumas centenas de nanômetros, aproximadamente metade do comprimento de onda da radiação incidente, o que se torna uma limitação importante face ao crescente desenvolvimento da nanociência e da necessidade correlata de obter-se informações de objetos cada vez menores. Além disso, a baixa intensidade do sinal Raman também aparece como um limitante para a análise de objetos nanométricos, pois a intensidade do sinal Raman associado a estes costuma ser muito pequena, indetectável por meio da técnica tradicional<sup>1</sup>.

A Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta (TERS, Tip-enhanced Raman Spectroscopy) permite que estes dois problemas sejam superados, mostrando-se uma técnica promissora para a caracterização de nanoestruturas e que tem encontrado bastante aplicação, desde a sua primeira implementação nos anos 2000. Inicialmente proposto a partir de uma modificação na Espectroscopia Raman Intensificada por Efeito de Superfície (SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy) (STÖCKLE *et al.*, 2000), tem seu princípio baseado na utilização de uma ponta metálica, que ao interagir apropriadamente com o feixe de laser utilizado na técnica Raman, intensifica o campo elétrico, e conseqüentemente o sinal Raman em sua vizinhança. A intensificação do sinal Raman nas proximidades da ponta metálica faz com que a análise passe a ser restrita ao tamanho da ponta metálica utilizada para a varredura e não mais ao limite de difração. O aumento do sinal Raman permite que informações químicas e estruturais de sistemas com dimensões do tamanho da ponta sejam analisadas.

O caráter local de um experimento TERS adquire grande empregabilidade ao permitir a análise das características de nanoestruturas em caráter individual, em contraste à espectroscopia Raman tradicional, que lidava apenas com informações químicas e espectrais médias (como consequência do limite de difração (COURJON; BAINIER, 1994). Nos últimos anos, a técnica de TERS tem encontrado aplicações na caracterização de nanomateriais, amostras biológicas, moleculares e semicondutoras (ZHANG *et al.*, 2012).

---

<sup>1</sup> Vale ressaltar que esta restrição não tem caráter geral para todos os objetos nanométricos. No caso ressonante, mesmo objetos com estas dimensões podem apresentar sinal Raman detectável. Os nanotubos de carbono exemplificam esta situação.

Na primeira parte deste trabalho, discute-se a formulação teórica do problema do limite de difração, apresentando-se formalmente as ferramentas matemáticas para a solução deste problema e justificando-se a abordagem usada em TERS como uma técnica de campo próximo que supera o limite de difração, ao mesmo tempo em que amplifica o sinal Raman. Na segunda parte, discute-se a montagem experimental realizada no laboratório de TERS da UFC, detalhando a estrutura para o microscópio de força atômica, a montagem óptica, o processo para produção de pontas e para a dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, contendo em seu interior cadeias lineares de carbono, que foram medidas usando o aparato montado.

## 2 MICROSCOPIA DE CAMPO PRÓXIMO E LIMITE DE RESOLUÇÃO

Neste capítulo, apresenta-se a representação angular do espectro como ferramenta para a compreensão da origem teórica das ondas planas e evanescentes e do problema do limite de resolução. O TERS é apresentado como uma técnica de campo próximo que se utiliza da interação de uma ponta metálica com as ondas evanescentes para intensificar a intensidade do sinal Raman ao mesmo tempo em que aumenta a resolução espacial.

### 2.1 Representação Angular do Espectro

A Representação Angular do Espectro é uma ferramenta matemática que facilita a descrição e o estudo dos campos ópticos, apresentando muitas vantagens no estudo da focalização e do limite de difração. A essência do método consiste na expansão de campos arbitrários como superposições de ondas planas e evanescentes, que aparecem como soluções naturais para as equações de onda dos campos eletromagnéticos, com amplitudes e direções de propagação variáveis. A abordagem apresentada neste trabalho será a mesma empregada por Novotny e Hecht (2012).

O problema inicial consiste em uma situação de espalhamento onde uma radiação de excitação é espalhada ao incidir em uma amostra. Deseja-se, então, caracterizar o campo elétrico  $\mathbf{E}$ , que representa a radiação total, soma dos campos espalhado e incidente, em um ponto do espaço. Em um plano perpendicular a uma direção arbitrária, eixo  $z$ , que emana da amostra, o campo  $\mathbf{E}$  pode ser representado por uma série de Fourier bidimensional,  $z = \text{constante}$ :  $\mathbf{E}_{\text{Espalhado}}$

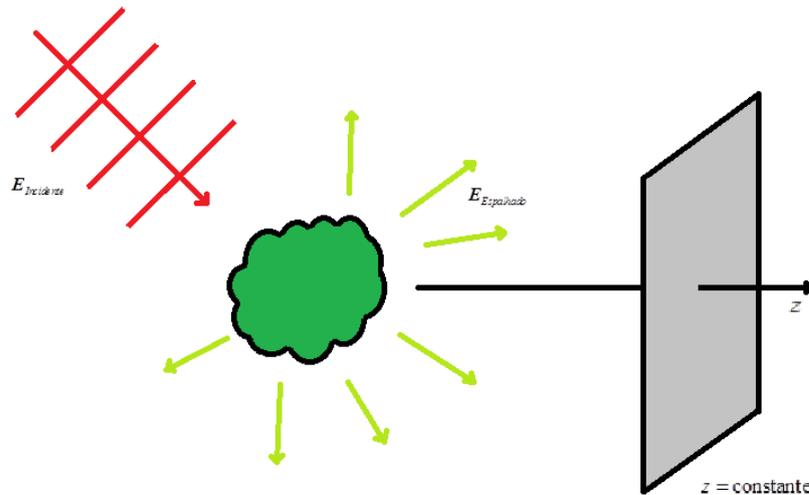
$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y, \quad (2.1)$$

Onde,  $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z)$  é dado pela transformada inversa de Fourier,

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y, \quad (2.2)$$

A situação analisada nas equações acima é mostrada na figura a seguir:

Figura 1 - Representação Angular do Espectro



Fonte: Adaptado de Novotny e Hecht (2012)

Nota: Apresentação esquemática da Representação Angular do Espectro, os campos originados de um experimento de espalhamento são avaliados em um plano perpendicular a um eixo arbitrário. O campo total é a superposição do campo de excitação incidente com o campo espalhado.

Uma vez que, por suposição, consideramos que  $\mathbf{E}$  descreve a radiação propagante, é necessário que ela satisfaça à equação de Helmholtz. Sendo  $\omega$  a frequência angular associada ao campo  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{E}(x, y, z, t) = \text{Re}\{\mathbf{E}(x, y, z)e^{i\omega t}\}$ , e supondo-se por simplicidade o meio linear, homogêneo e sem cargas fontes, deve-se ter que

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)\mathbf{E}(x, y, z) = 0, \quad (2.3)$$

onde  $\|k\| = \omega n/c$  é a magnitude do vetor de onda associado à radiação  $\mathbf{E}$ .

Inserindo a equação (2.1) em (2.3), temos

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + \mathbf{k}^2)\mathbf{E}(x, y, z) = 0 &\Rightarrow (\nabla^2 + \mathbf{k}^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y = 0 \Rightarrow \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [(-k_x^2 - k_y^2 + k^2)\hat{\mathbf{E}} + \frac{\partial^2 \hat{\mathbf{E}}}{\partial z^2}] e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y = 0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

Definindo,

$$k_z \equiv \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}, \text{ onde } \text{Im}\{k_z\} \geq 0, \quad (2.5)$$

para que a equação (2.4) seja válida para todo  $(x, y)$ , devemos ter

$$\frac{\partial^2 \hat{\mathbf{E}}}{\partial z^2} + k_z^2 \hat{\mathbf{E}} = 0; \quad (2.6)$$

Logo,  $\hat{E}$  depende de  $z$  da seguinte forma:

$$\hat{E}(k_x, k_y; z) = \hat{E}(k_x, k_y; 0)e^{\pm ik_z z}. \quad (2.7)$$

O termo  $e^{\pm ik_z z}$  é denominado propagador no espaço recíproco, que ao multiplicar o campo em um plano  $z=0$ , plano objeto, fornece o campo em um plano  $z = \text{constante}$ , plano imagem. O sinal  $\pm$  na exponencial indica dois possíveis sentidos de propagação na direção do eixo  $z$ :  $+$ , na direção do semieixo positivo e  $-$ , na direção oposta.

A equação (2.1) é então reescrita, explicitando o termo propagador na direção  $z$ , na chamada representação angular do espectro.

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{E}(k_x, k_y; 0) e^{i(k_x x + k_y y \pm k_z z)} dk_x dk_y \quad (2.8)$$

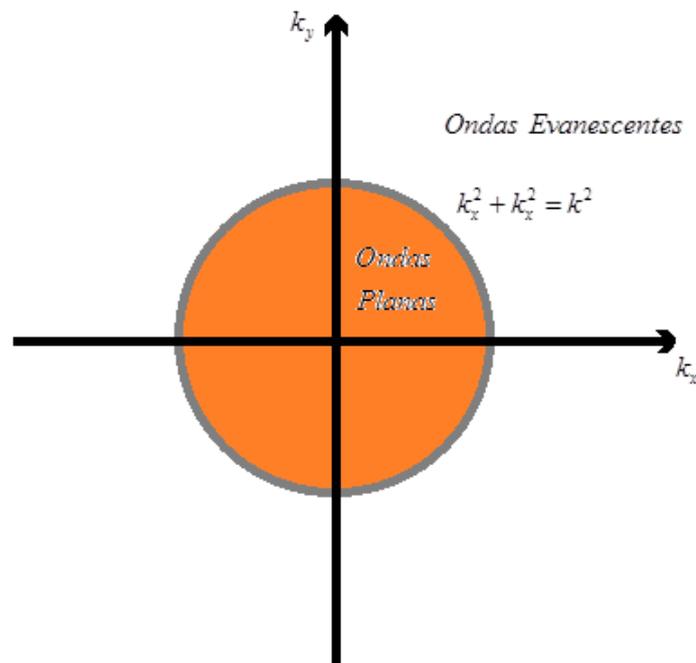
Por meio da representação angular do espectro, é possível analisar o comportamento propagante ou evanescente das componentes de  $\mathbf{E}(x, y, z)$ : Se  $k_z$  for real, o termo exponencial caracteriza o comportamento ondulatório presente em uma onda plana, que pode se propagar por todo o espaço; Do contrário, se  $k_z$  for imaginário, o termo exponencial  $e^{\pm ik_z z}$  representará um decaimento exponencial, que se acentua a medida que o plano imagem se distancia do plano objeto, região espacial onde ocorre o experimento, característico das ondas evanescentes. Levando-se em conta a definição de  $k_z$ , as duas situações acima podem ser sintetizadas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} k^2 - k_x^2 - k_y^2 \geq 0 &\Rightarrow k_z \text{ real} \Rightarrow \text{Ondas Planas;} \\ k^2 - k_x^2 - k_y^2 \leq 0 &\Rightarrow k_z \text{ imaginário} \Rightarrow \text{Ondas Evanescentes.} \end{aligned} \quad (2.9)$$

A discussão teórica anteriormente apresentada tem importantes implicações práticas: se um detector toma o lugar do plano imagem, em um ponto distante de uma amostra sobre a qual incide-se uma onda eletromagnética, este só terá acesso a uma quantidade de informação limitada, uma vez que parte considerável das componentes espectrais necessárias para uma descrição completa da interação da radiação incidente com a amostra analisada é atenuada por um fator exponencial de rápido decaimento, da ordem do comprimento de onda da radiação incidente. Na prática, apenas a informação carregada pelas ondas planas pode ser analisada pelo detector sem o emprego de técnicas especiais. Na Figura 2, evidencia-se o problema apresentado. Somente as contribuições para as quais  $(k_x, k_y)$  é interior ao círculo são passíveis de serem coletadas por um detector afastado do plano objeto. Para uma perfeita descrição do objeto através de uma medida ótica, seria necessário manter integralmente as

componentes evanescentes e planas da luz. A Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta (TERS) baseia-se na detecção das componentes evanescentes de modo a atingir elevadas resoluções espaciais. Para esse fim, devido ao decaimento exponencial das ondas evanescentes, deve-se manter a nanofonte luminosa localizada no ápice da ponta a poucos nanômetros de distância ( $< 5 \text{ nm}$ ) da superfície de medida.

Figura 2 - Divisão do espectro em ondas planas e evanescentes



Fonte: Elaboração própria

Nota: Para se ter acesso a toda informação proveniente da amostra, seria necessário conhecer todas as componentes espectrais (na equação 1.8, para que  $E(x,y,z)$  seja determinado, é necessário integrar em todo o plano,  $k_x, k_y$ ), no entanto, o decaimento exponencial das ondas evanescentes faz com que, em campo distante, a informação coletada esteja limitada as componentes de onda plana, correspondentes ao interior do círculo laranja, na figura. Os pares  $(k_x, k_y)$  fora do disco são associados com  $k_z$  complexos, que caracterizam as ondas evanescentes.

## 2.2 Função de espalhamento de ponto e limite de Resolução

Devido ao rápido decaimento das ondas evanescentes, um observador ou instrumento de medida, que se encontra distante de um objeto irradiante só tem acesso a uma quantidade limitada de informação óptica proveniente deste. Particularmente, quando se trata da localização espacial de um ponto irradiante, esta só pode ser determinada com limitações, uma vez que para uma perfeita localização, seria necessário dispor-se de todas as componentes espectrais da luz (campos distante e próximo). Tais componentes reconstruiriam

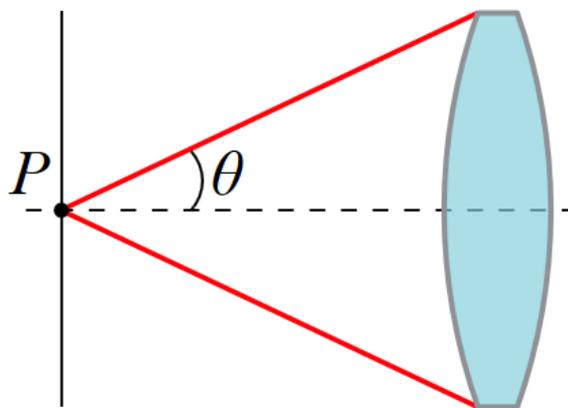
o ponto objeto irradiante, que pode ser representado matematicamente por uma função delta de Dirac, localizadora da posição ideal ocupada pelo ponto luminoso. Tal imprecisão na localização exata de um ponto irradiante é modelada por meio da função espalhamento de ponto, que pode ser interpretada como uma medida do poder de resolução de um sistema óptico.

Além do limite imposto pela atenuação das ondas evanescentes, que não chegam ao detector, nem todas as ondas planas que se propagam até ele serão detectadas pelo mesmo, que é limitado pelo ângulo de abertura da objetiva. Quantitativamente, este limite é caracterizado pela abertura numérica da lente, NA:

$$NA = n \sin \theta, \quad (2.10)$$

onde  $n$  é o índice de refração da lente objetiva e  $\theta$  (ver Figura 3) é o ângulo máximo de incidência de uma onda plana, em relação ao eixo  $z$ , para um emissor localizado no foco, para que esta onda seja detectada pela objetiva.

Figura 3 - Cone de Abertura Numérica da Lente



Fonte: Adaptado de Nicklaus (2014)

Nota: Para um ponto objeto na posição focal da lente, apenas as ondas cujas direções estão contidas no cone delimitado pelas retas vermelhas incidirão sobre a lente.

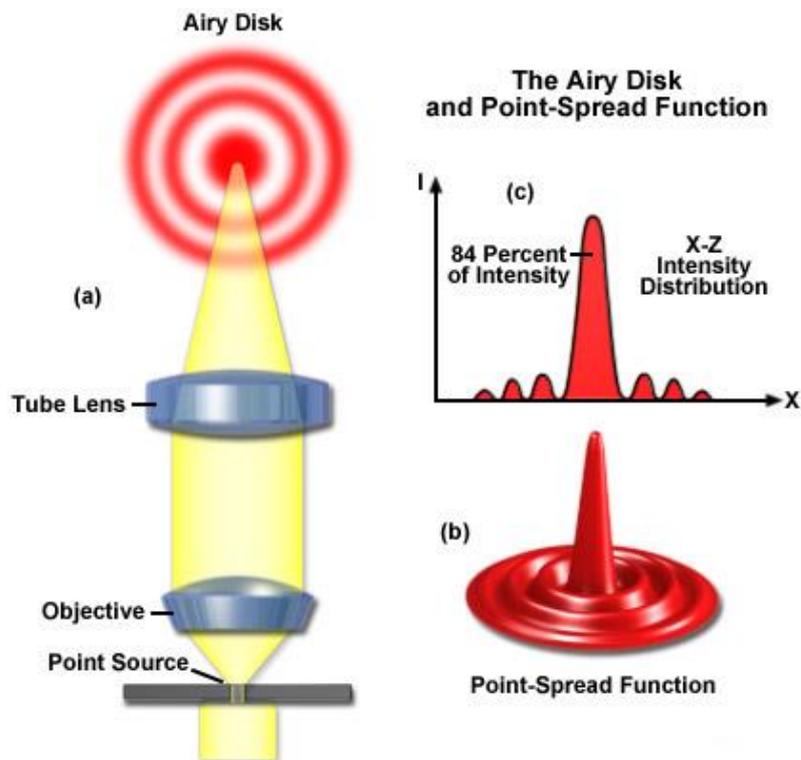
Como unidade pontual emissora de radiação, pode-se considerar um dipolo elétrico, pois, em primeira análise, o espalhamento de muitas partículas menores que o comprimento de onda incidente assemelha-se ao produzido por um dipolo elétrico e pequenas aberturas assemelham-se a dipolos magnéticos. Em (NOVOTNY; HECHT, 2012), o problema da radiação emitida por um dipolo arbitrário e coletada por uma lente de abertura numérica  $NA$  é tratado de maneira geral utilizando-se a representação angular do espectro e a aproximação paraxial. No que segue, consideraremos o caso particular, conforme apresentado

em (NOVOTNY; HECHT, 2012) de um dipolo orientado na direção  $x$  e identificaremos como  $\|\mathbf{E}\|^2$  a função de espalhamento de ponto observada no plano imagem, uma vez que o quadrado do campo eletromagnético é associado com o princípio de detecção de muitos dispositivos. A função de espalhamento de ponto para um dipolo  $\boldsymbol{\mu} = \mu_x \hat{n}_x$  na aproximação paraxial é dada por:

$$\lim_{\theta_{\max} \leq \pi/2} |\mathbf{E}(x, y, z=0)|^2 = \frac{\pi^4}{\varepsilon_0^2 n n'} \frac{\mu_x^2}{\lambda^6} \frac{NA^4}{M^2} \left[ 2 \frac{J_1(2\pi\tilde{\rho})}{(2\pi\tilde{\rho})} \right]^2, \quad \tilde{\rho} = \frac{NA\rho}{M\lambda}. \quad (2.11)$$

A função  $J_1(2\pi\tilde{\rho})$  que caracteriza a função de espalhamento de ponto na aproximação paraxial é conhecida como Função de Airy. Como característica, as funções de Airy apresentam regiões de máximos e mínimos elípticamente concêntricos, no entanto, uma vez que o campo magnético é atrelado ao campo elétrico por uma rotação de  $\pi/2$ , o quadrado do campo magnético também é governado por um termo do tipo  $\left[ 2 \frac{J_1(2\pi\tilde{\rho})}{(2\pi\tilde{\rho})} \right]^2$ . Ao superpor as contribuições dos campos elétrico e magnético, observam-se, então, regiões de máximos e de mínimos radialmente concêntricos. A figura 4 ilustra a característica discutida.

Figura 4 - Discos de Airy e Função de Espalhamento de Ponto



Nota: Representação dos discos de Airy na região de focalização. (b) Função de espalhamento de ponto, onde a maior intensidade está concentrada na região central, conforme mostra o gráfico da intensidade em um corte diametral (c).

A distância entre o centro do máximo central e o primeiro ponto de mínimo em que a função de Airy se anula é conhecida como raio do disco de Airy, dado analiticamente por

$$\Delta x = 0,6098 \frac{M \lambda}{NA}. \quad (2.12)$$

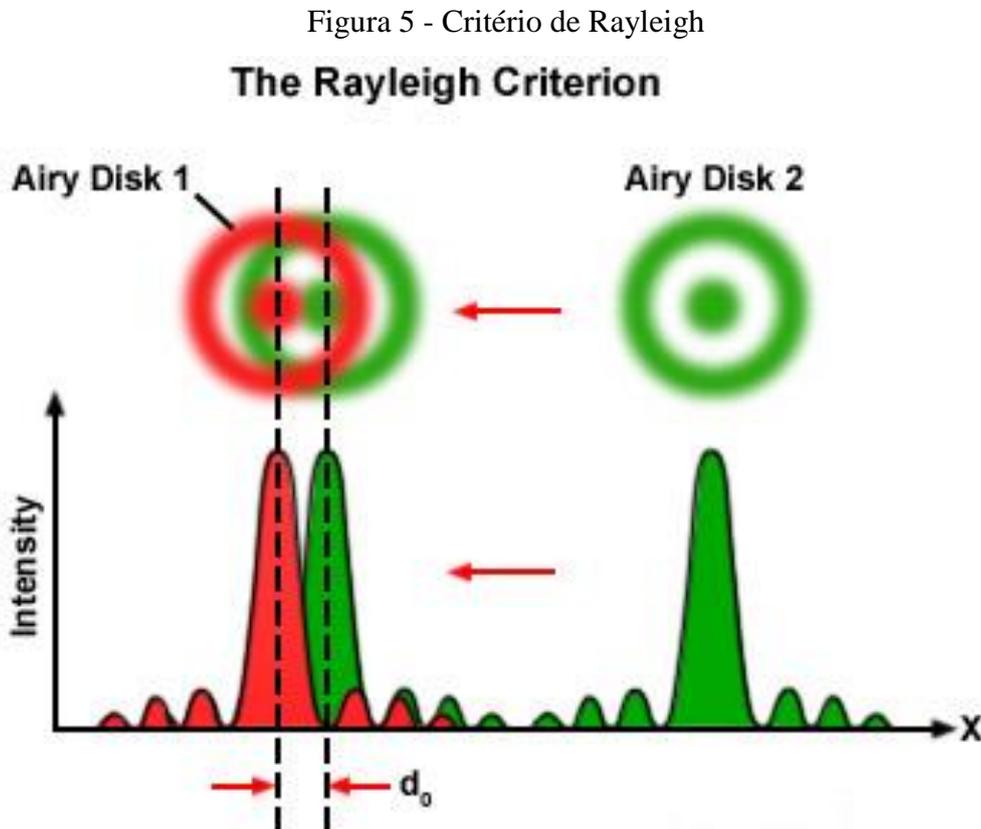
Observa-se por meio do disco de Airy que um emissor pontual é mapeado por uma região da ordem do disco de Airy no plano imagem. Assim, fica evidente que a imagem produzida por um objeto pontual não é mais um ponto, ela tem uma dimensão finita. Tal conclusão está na base do limite de difração. Embora as considerações que levaram às conclusões acima tenham-se baseado na aproximação paraxial, ela coincide com excelente aproximação com o previsto pelo tratamento geral apresentado em (NOVOTNY; HECHT, 2012) e não gerou prejuízo às previsões realizadas por meio dela.

Retornamos, agora, ao problema da resolução espacial, tendo em vista as características da função de espalhamento de ponto para um emissor pontual. Quando se trata da emissão de duas fontes pontuais separados de uma distância  $d$ , tem-se que levar em conta a superposição das funções de espalhamento de ponto associadas a cada emissor. Se  $d$  for suficientemente grande, é possível distinguir as duas funções de espalhamento sem dificuldade, no entanto, quando  $d$  torna-se pequeno, as duas funções se sobrepõem e chegam a tornar-se indistinguíveis, de modo que um observador ou detector no plano imagem não será capaz de distinguir se a função de espalhamento observada corresponde a um único ponto emissor ou a dois pontos emissões próximos um do outro (Figura 5).

Dentre os critérios para considerar a superposição de duas funções de espalhamento de ponto, destacam-se, respectivamente, os critérios de Abbe e de Rayleigh. Para Abbe, dois pontos são distinguíveis se a distância mínima de separação deles no plano objeto for tal que o máximo da função de espalhamento de um ponto coincida com o mínimo da função de espalhamento de outro:

$$\text{Min}[\Delta r_{\parallel}] = 0,6098 \frac{\lambda}{NA}. \quad (2.13)$$

No critério de Rayleigh, dois pontos são distinguíveis se o máximo do segundo disco de Airy da função de espalhamento de um dos pontos coincidir com o primeiro mínimo da função de espalhamento do outro ponto. Na Figura 5 ilustra-se o critério de Rayleigh:



Fonte: Figura disponível em <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/resolution.html>

Nota: Para que dois pontos sejam considerados distintos, a distância mínima entre os centros dos máximos centrais associados às suas funções de espalhamento de ponto corresponde à distância entre estes quando o máximo de uma das funções coincide com o primeiro mínimo da outra, no critério de Rayleigh.

### 2.3 Microscopia Ótica de Varredura de Campo Próximo (SNOM)

Para contornar o problema imposto pelo limite de difração, várias técnicas de campo distante foram desenvolvidas, dentre as quais vale citar as técnicas STED, PALM e STORM. No entanto, tais técnicas de campo distante compartilham de dois problemas fundamentais<sup>2</sup>:

<sup>2</sup> Os problemas apresentados não ofuscam o sucesso das técnicas supracitadas, que além de irem além do limite da difração, permitem a análise de amostras em 3D.

- a) exigem que para que dois pontos fontes sejam distinguíveis, estes não devem emitir simultaneamente, em todo o tempo com as mesmas propriedades (HARTSCHUH, 2008), o que exige conhecimento prévio da amostra a ser analisada;
- b) não amplificam o sinal a ser medido, o que se torna relevante quando o volume de detecção diminui. Particularmente, as técnicas de campo distante até hoje desenvolvidas não se aplicam ao espalhamento Raman (HARTSCHUH, 2008).

As ferramentas experimentais baseadas na preservação do campo próximo da luz com o intuito de contornar o limite da difração não exigem conhecimento prévio da amostra a ser analisada e baseiam-se na interação do campo próximo<sup>3</sup> (ondas eletromagnéticas evanescentes) com pontas de prova para a obtenção de informações em elevada resolução espacial (< 10 nm). Basicamente, o tipo de iluminação empregado para ter-se acesso às componentes evanescentes define o conceito experimental de campo próximo empregado.

Na TERS, técnica discutida neste trabalho, a utilização de um ponta metálica sólida de ouro<sup>4</sup> torna possível<sup>5</sup> a amplificação do campo local, aumentando a resposta de espalhamento inelástico do sistema. Por conseguinte, ao utilizar-se uma ponta sólida, não apenas a alta resolução espacial pode ser alcançada, mas a sensibilidade de detecção também aumenta consideravelmente. Tal técnica torna-se particularmente útil ao estudo do espalhamento Raman.

### ***2.3.1 Amplificação do campo em uma ponta metálica***

Para se determinar a amplificação do campo na vizinhança de uma ponta metálica com precisão, seria necessário conhecer toda a geometria da mesma previamente. No entanto, com boa aproximação, pode-se considerar que o campo na vizinhança da ponta é o mesmo que o de um dipolo efetivo  $\mu(\omega)$ , localizado no centro do seu ápice. Considerando-se, em primeira análise, que a ponta tenha simetria radial, e tomando-se o eixo z como sendo a direção ao longo da ponta, em função das polarizabilidades nas direções perpendiculares ( $\alpha_{\perp}$ )

<sup>3</sup> A exigência de interação com as ondas evanescentes, que decaem rapidamente com a distância à amostra, limita as técnicas de campo próximo a estudos em regiões na superfície ou próximas a esta.

<sup>4</sup> Outros materiais podem ser utilizados além do ouro, dependendo das características do laser utilizado no equipamento.

<sup>5</sup> Para otimizar o efeito de amplificação, além de utilizar-se uma ponta metálica, algumas características desta e do feixe de laser que a ilumina podem ser previamente estabelecidos.

e paralela ( $\alpha_{\parallel}$ ) à direção z,  $\boldsymbol{\mu}(\omega)$  pode ser determinado como a resposta à aplicação de um campo elétrico de excitação,  $\mathbf{E}_{exc}$ :

$$\boldsymbol{\mu}(\omega) = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} \mathbf{E}_{exc} \quad (2.14)$$

Onde, por definição,

$$\alpha_{\perp} = 2\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \quad (2.15)$$

e

$$\alpha_{\parallel} = \pi\epsilon_0 R^3 f_{amplificação}(\omega), \quad (2.16)$$

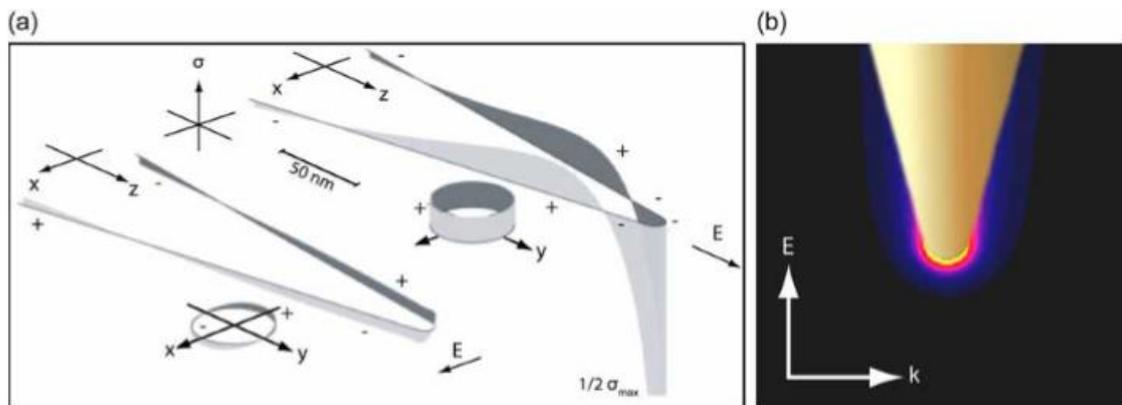
onde  $f_{amplificação}$  é o fator de amplificação, que pode ser calculado numericamente partindo-se da geometria e da natureza do material.

Uma vez caracterizado o dipolo, o campo na vizinhança da ponta está determinado:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \boldsymbol{\mu}(\omega) \quad (2.17)$$

Por meio da expressão acima, é possível simular a amplificação (NOVOTNY; BIAN; XIE, 1997), (Figura 6b).

Figura 6 - Interação de uma ponta metálica com o campo elétrico

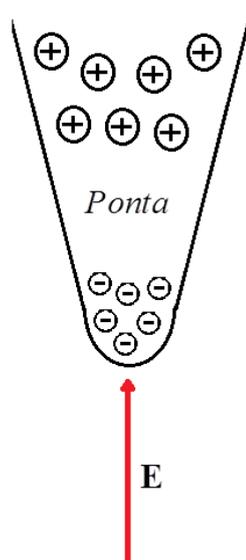


Fonte: Adaptado de Qian (2008)

Nota: Em a) têm-se o aspecto da amplificação para radiação incidindo perpendicular e paralelamente à direção longitudinal da ponta. Em b), aspecto da amplificação para uma incidência paralela à direção longitudinal.

Em um experimento TERS, a polarização encontra-se ao longo do eixo da ponta e esse detalhe tem um papel importante para o sucesso do experimento. A principal razão pela qual a radiação com polarização paralela ao eixo da ponta mostra-se mais eficiente para produzir amplificação do campo na vizinhança desta reside no fato de que a ação do campo elétrico incidente sobre a ponta provoca uma separação entre as cargas livres do metal. Como resultado, ocorre um acúmulo de cargas de mesmo sinal em uma região de pequena superfície (o ápice da ponta), causando um aumento da intensidade do campo nas proximidades desta, como é mostrado na figura 7.

Figura 7 - Separação de cargas elétricas em uma ponta, sob a ação de um campo externo



Fonte: Elaboração própria

Nota: Separação de cargas induzida por um campo elétrico incidente com direção paralela ao eixo da ponta. A densidade de cargas próxima ao ápice aumenta, intensificando o campo elétrico em sua vizinhança.

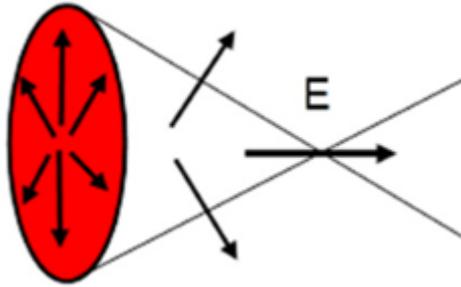
Tendo em vista o exposto, para que a intensificação do sinal Raman seja efetiva, é conveniente que o a radiação que incide na ponta tenha direção de polarização paralela ao eixo desta. Este é o objetivo final da montagem óptica que se encontra antes da amostra, ao longo do caminho de propagação do feixe de laser. Para conseguir tal realização, a abordagem sugerida por Zhan e Leger têm-se mostrado de ampla utilização. Ela baseia-se na utilização de um laser de polarização radial<sup>67</sup>, que ao ser focalizado por uma lente de grande abertura

<sup>6</sup> O modo de polarização radial é também conhecido como modo *donut*, devido ao seu aspecto característico.

<sup>7</sup> Quanto à produção do feixe de polarização radial, várias abordagens são sugeridas, empregando a conversão de modos de polarização pré-existentes ou modificações diretamente no processo de geração do feixe de laser (KOZAWA; SATO, 2005).

numérica (neste trabalho,  $NA = 1,39$  ou  $1,49$ ) apresenta um intenso campo elétrico longitudinal na região de focalização (ZHAN; LEGER, 2002). Esse comportamento é esquematizado na figura 8.

Figura 8 - Comportamento esquemático de um laser de polarização radial ao ser focalizado por uma lente objetiva



Fonte: adaptada de (WANG; REN; NAH, 2015)

Nota: Comportamento do feixe de polarização radial na região de focalização para um feixe que se propaga da esquerda para a direita. Na região focal, as diversas componentes do campo elétrico se sobrepõem, originando um campo elétrico resultante paralelo à direção de propagação.

Vale ressaltar que a amplificação do campo e do sinal Raman também depende fortemente das características da ponta utilizada.

### 2.3.2 Amplificação do sinal Raman

A intensidade do sinal Raman é usualmente fraco, da ordem de  $10^{-10}$  vezes a intensidade do laser de excitação, o que se torna ainda mais drástico, quando a área de interesse passa a ter características manométricas (ZHANG *et al.*, 2012). No entanto, quando há interação adequada da ponta metálica com o laser com polarização conveniente, ocorre uma amplificação da intensidade associada ao sinal Raman.

Atribuindo-se os índices *tip* e *0* para representar situações com e sem interação com a ponta do TERS, respectivamente, e representando-se por  $K_{ex}$  a taxa de transmissão e por  $K_{rad}$  a taxa de radiação, pode-se definir a amplificação de intensidade do sinal Raman,  $M_R$ , por

$$M_R = \frac{K_{ex,tip}}{K_{ex,0}} \cdot \frac{K_{rad,tip}}{K_{rad,0}}. \quad (2.18)$$

Uma vez que as taxas de excitação ou de radiação são proporcionais ao quadrado dos campos elétricos associados,

$$M_R = \left[ \frac{E_{ip}(\omega_L)}{E_0(\omega_L)} \right]^2 \left[ \frac{E_{ip}(\omega_L - \omega_{ph})}{E_0(\omega_L - \omega_{ph})} \right]^2, \quad (2.19)$$

onde,  $\omega_L$  é associado com a radiação de excitação e  $\omega_{ph}$  com o espalhamento Raman. Considerando-se  $\omega_{ph} \ll \omega_L$ , e denotando a razão entre as intensidades do campo elétrico com

e sem interação com a ponta,  $\gamma \equiv \frac{E_{ip}(\omega_L)}{E_0(\omega_L)}$ , tem-se, em primeira aproximação<sup>8</sup>:

$$M_R \approx \gamma^4. \quad (2.20)$$

A quarta potência na equação anterior torna a amplificação do sinal Raman bastante expressiva. Para efeito comparativo, aproxima-se o ápice da ponta por uma pequena partícula esférica, situação na qual  $\gamma$  varia entre 10 e 100, e a amplificação do sinal Raman varia, conseqüentemente, entre 10.000 e 100.000.000. Embora o valor previsto teoricamente seja bastante elevado, a qualidade da amplificação obtida depende fortemente das características particulares da medida e da instrumentação utilizada. Diversos valores de amplificação foram alcançado por diversos grupos (PETTINGER *et al.*, 2012).

---

<sup>8</sup> A amplificação de fato observada depende de diversos fatores, dentre os quais, o tamanho e aspecto da ponta, bem como a distância desta a amostra, e as propriedades dielétricas da ponta e da amostra analisada (KUMAR; ERA; ROY, 2014).

### 3 IMPLEMENTAÇÃO EXPERIMENTAL DO TERS

Para a utilização efetiva do efeito TERS é necessário que uma ponta metálica seja posicionada bem próxima à amostra e que sobre esta incida um laser cuja direção do campo elétrico coincida com o eixo da ponta, conforme anteriormente discutido. Divide-se, então, a implementação instrumental em duas partes bem distintas:

- 1) A montagem da parte óptica, que abrange tanto a produção do modo de polarização característico (modo *donut*), que ao ser focalizado por uma lente de alta abertura numérica produz na região de focalização um campo elétrico passível de ser alinhado com a direção do eixo da ponta, quanto aos mecanismos de coleta e análise da informação proveniente da amostra.
- 2) A montagem do microscópio de força atômica, responsável pelo posicionamento e movimentação da ponta próximo à superfície da amostra durante o processo de varredura.

Neste capítulo, apresenta-se uma visão geral destas duas etapas distintas da realização experimental, enfatizando-se os seus princípios de funcionamento e os componentes constituintes.

#### 3.1 Implementação do AFM

##### 3.1.1 Microscópio de Força Atômica *Shear Force*

A necessidade de manter-se uma ponta metálica a distâncias nanométricas de uma superfície remete diretamente à utilização de um microscópio de força atômica para este fim, sendo possível aproveitar grande parte da tecnologia previamente desenvolvida para emprego nos AFM tradicionais.

Microscópios de força atômica (AFM) têm sido tradicionalmente utilizados desde o início dos anos 1980 para a aquisição de imagens e/ou informações sobre superfície das amostras. De forma simplificada, seu funcionamento baseia-se na utilização de uma sonda cujas propriedades variam em função de interações de forças atuantes a poucos nm de distância da superfície da amostra (Van-der-Waals, repulsão de Puli, etc.). A utilização de componentes piezoelétricos associados à medida de alguma propriedade física que varia com

a distância à amostra torna possível a implementação de um loop de feedback, no qual ajusta-se a distância a fim de compensar variações da grandeza tomada para mensurar a interação.

Dentre os diversos modos possíveis para a operação de um microscópio de força atômica, que diferem quanto à maneira que a ponta interage com a superfície, o modo shear-force mostra-se o mais eficiente em experimentos TERS, pois neste apenas vibrações laterais da ponta são consideradas, o que se torna bastante conveniente, uma vez que modos envolvendo vibrações transversais danificariam a frágil ponta de ouro (GEORGI, 2010)<sup>9</sup>.

Embora não exista consenso a respeito da origem física das shear-forces (NOVOTNY; HECHT, 2012), sabe-se que elas se manifestam quando uma sonda oscilante paralelamente a uma superfície aproxima-se desta (distâncias até 100nm), modificando as características de sua vibração, o que torna o seu emprego conveniente para controle de distância em medidas de AFM.

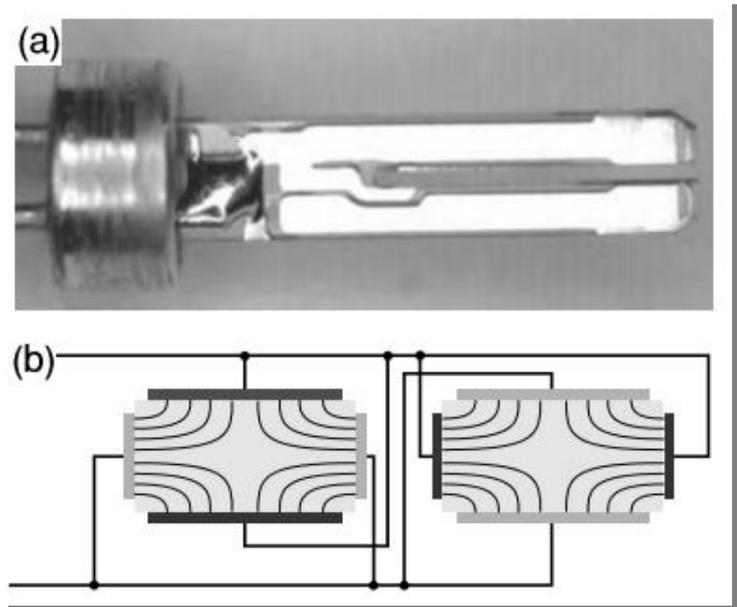
### 3.1.2 *Tuning Fork*

As características da ação das forças de cisalhamento (*shear-forces*) em uma sonda vibrante sugerem que esta possa ser utilizada para o controle de distância no TERS. No entanto, faz-se necessária a implementação de um dispositivo que permita medir direta ou indiretamente essas interações, que são da ordem de piconewtons. O emprego de um diapásão (*tuning fork*) de quartzo associado à ponta aparece como uma solução de fácil implementação para este problema: as propriedades piezoelétricas do quartzo permitem que as vibrações mecânicas do diapásão sejam convertidas em sinais elétricos, que podem ser amplificados, transmitidos e analisados para a implementação do *loop de feedback* do controle de distância.

---

<sup>9</sup> Em AFMs tradicionais, as pontas utilizadas em modos de operação com vibração transversais são feitas de materiais resistentes, como Tungstênio, que são consideravelmente menos maleáveis que o ouro.

Figura 9 - Diapasão de Quartzo



Fonte: Novotny e Hecht (2012)

Nota: Em a) diapasão de quartzo. Em b) corte transversal do diapasão, onde os eletrodos gravados na superfície do diapasão são enfatizados.

A utilização de diapasões para Microscopia de Varredura por Sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) foi inicialmente proposta por (GÜNTHER; FISCHER; DRANSFELD, 1989) ao utilizar a ressonância de um diapasão acústico para realizar medidas micrométricas. O advento do diapasão de quartzo tornou possível a associação deste a dispositivos eletrônicos e, desde então, tem encontrado diversas aplicações, como micro-balanças, sensores de gás, giroscópios e relógios (GMBH, 2003). A utilização de diapasões de quartzo para medidas de AFM foi primeiramente empregada por Edwards e Melmed, em 1997, (EDWARDS *et al.*, 1997) e por diversos autores (ATIA; DAVIS, 1997; RUITER *et al.*, 1997) para medidas de campo próximo, através de um dispositivo para controle de distância em SNOM.

### 3.1.3 Princípio de detecção das forças de cisalhamento

Para pequenas oscilações, as vibrações do diapasão podem ser modeladas por um oscilador harmônico simples, cuja amplitude é caracterizada conforme a expressão abaixo:

$$A(t) \propto \frac{e^{-i2\pi t}}{f_0^2 - f^2 - i \cdot ff_0 / \sqrt{3}Q}, \quad (3.1)$$

onde,  $f_0$  é a frequência natural de ressonância do diapasão,  $f$  é a frequência modificada devido à interação com as forças de cisalhamento e  $Q$  é o fator de qualidade, definido como a razão entre o valor da frequência natural de ressonância e o intervalo de meia altura da Lorentziana que caracteriza a amplitude,

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f}. \quad (3.2)$$

O fator de qualidade pode ser interpretado como uma medida da sensibilidade do sistema. Quanto mais localizada for a frequência natural de ressonância,  $f_0$ , isto é, quanto menor for  $\Delta f$  em relação a  $f_0$ , pequenas variações em torno da frequência de ressonância corresponderão a grandes variações na amplitude de oscilação, que são traduzidas em sinais elétricos para o mecanismo de controle. Diapasões de quartzo possuem frequência natural de ressonância bastante elevadas, 32,768kHz, o que torna seu fator de qualidade bastante alto, da ordem de 50 000 no vácuo e de 10 000 fora dele (FRIEDT; CARRY, 2007), qualidade que aliada ao seu baixo custo<sup>10</sup> o torna uma excelente alternativa ao uso dos tradicionais cantileveres.

Retomando a descrição matemática do diapasão, a parte real da amplitude tem a forma

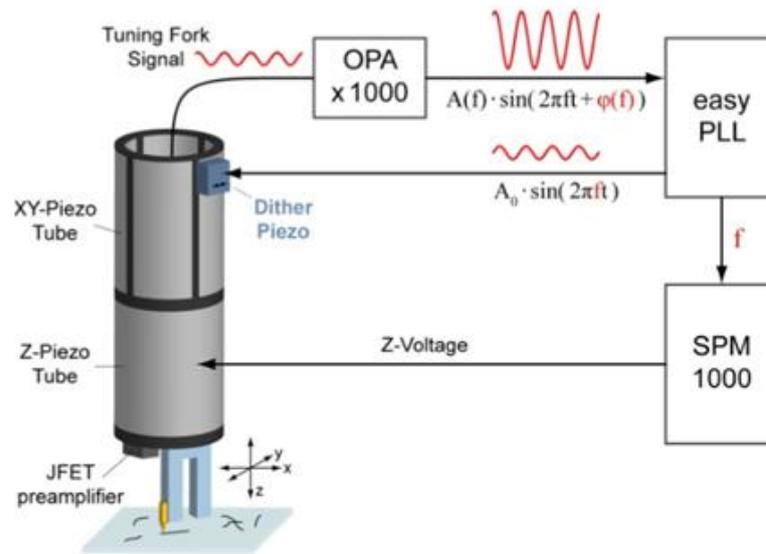
$$A(t) = |A(f)| \cdot \text{sen}[2\pi ft + \varphi(f)], \quad (3.3)$$

onde  $\varphi(t)$  é a diferença de fase com relação à fase da força com que o diapasão é agitado ao aproximar-se da amostra. Assim, a cada valor de  $f$  tem-se uma amplitude associada. Na figura 10, esquematizam-se os principais elementos constituintes do AFM baseado em forças de cisalhamento e o ciclo de controle de distância, adaptado de (GEORGI, 2010).

---

<sup>10</sup> Uma outra característica de fundamental importância para este trabalho é o fato de que os diapasões de quartzo utilizam mecanismos puramente eletrônicos para mensurar as características de sua vibração, enquanto que o uso de fotodetectores, presentes nos AFM que empregam *cantileveres*, poderia causar perturbações nas medidas ópticas do TERS.

Figura 10 - Principais elementos constituintes do AFM de Shear-Force

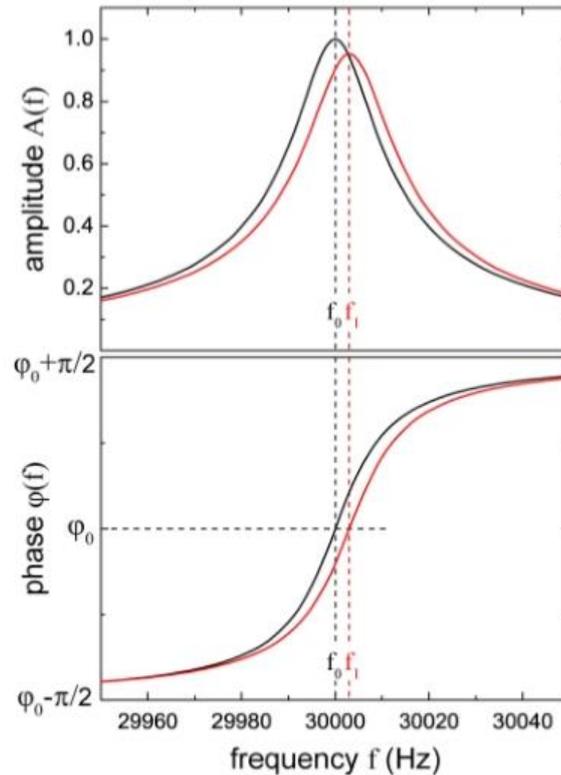


Fonte: Adaptado de Georgi (2010)

Nota: A ponta de ouro foi colada lateralmente no diapasão, que é acoplado a um cilindro constituído por uma associação de piezoelétricos para permitir movimentações nas direções x, y e z. O *dither* piezo é responsável por agitar a ponta (e o conjunto todo) na frequência de ressonância do diapasão com ponta colada. O Easy PLL é responsável pela análise do sinal proveniente do diapasão, previamente amplificado e o SPM é responsável pelo controle dos deslocamentos do Piezo Z, em função dos dados analisados pelo easy PLL.

Para a realização do processo de varredura, emprega-se o ciclo de fase PLL (Phase Locked Loop). Durante o processo de aproximação da ponta de prova, o *dither* vibra o diapasão na frequência de ressonância  $f_0$ , previamente estabelecida; no entanto, ao interagir com as forças de cisalhamento, a frequência de vibração do diapasão é modificada para uma nova frequência  $f$ , que será função da distância à amostra. O processo de aproximação é realizado até que a frequência de vibração do diapasão atinja um valor previamente estabelecido por um meio de um *setpoint*  $\Delta f_0 = f - f_0$ , fornecido pelo operador. Durante o processo de varredura, a distância da ponta à amostra varia devido à topografia desta, o que modifica a força de interação da ponta com a força de cisalhamento, modificando o valor do  $\Delta f$  outrora estabelecido. As modificações do  $\Delta f$  são interpretadas pelo controlador RHK R9 que aplica uma voltagem conveniente ao piezoelétrico Z, refletida em deslocamentos deste, até que o valor,  $\Delta f_0$ , seja reestabelecido. Manter  $\Delta f_0$  constante é uma forma indireta de manter a distância da ponta à amostra constante. Na figura 11 simplifica-se o funcionamento do PLL.

Figura 11 - Princípio de funcionamento do PLL



Fonte: adaptada de (GEORGI, 2010)

Nota: Princípio de funcionamento do PLL. Para determinar a frequência de ressonância natural do diapasão, o *dither* varia a frequência de vibração deste dentro de um intervalo, após amplificado, as amplitudes e fases correlatas a cada frequência compõem as curvas escuras nos gráficos. A frequência de vibração associada à maior amplitude é identificada como a frequência de ressonância, com a qual o *dither* passará a vibrar durante o processo de aproximação e de medida. Durante o processo de aproximação, a frequência de vibração do diapasão é modificada devido à interação da ponta com as forças de superfície até que o *setpoint*  $\Delta f_0 = f_1 - f_0$  seja estabelecido. Durante o processo de varredura, as movimentações do piezo Z são realizadas a fim de manter  $\Delta f_0$  constante, situação equivalente a manter a fase  $\varphi_0$  constante.

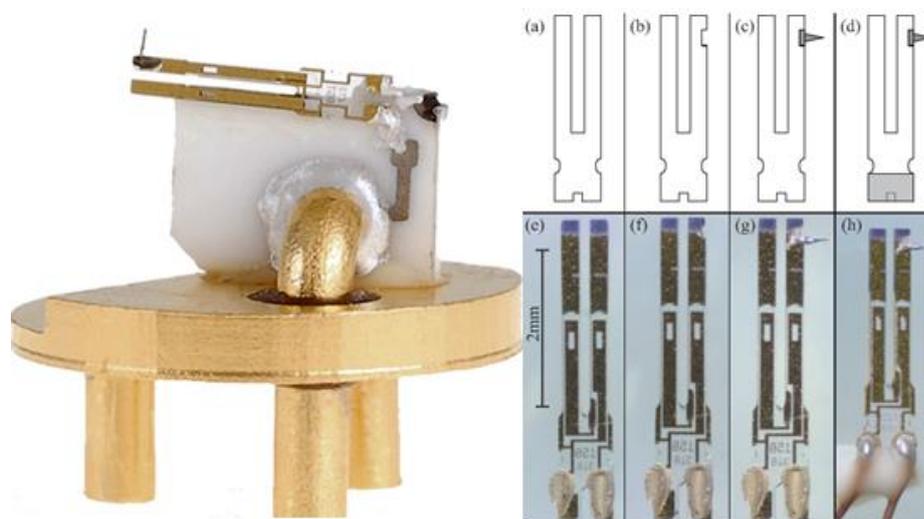
Embora o princípio de aplicação do diapasão pareça relativamente simples, o uso total de sua potencialidade (elevado fator de qualidade) ainda esbarra em algumas dificuldades experimentais:

- 1) O mecanismo de agitação do diapasão, baseado no emprego de um piezoelétrico externo (*dither*), favorece vibrações em fase das pernas do diapasão, enquanto que fatores de qualidade elevados são associados a vibrações fora de fase (OOE *et al.*, 2014).
- 2) A colagem da ponta, em uma das pernas do diapasão, quebra a simetria do conjunto. Para se ter um fator de qualidade elevado, é necessário que as pernas do diapasão vibrem completamente fora de fase, o que não é tão eficientemente

estabelecido quando as massas das pernas do diapasão diferem entre si. Tal fato gera uma diminuição do valor da frequência de ressonância (CASTELLANOS-GOMEZ; AGRA DOUBLE INTEGRAL T; RUBIO-BOLLINGER, 2011).

Algumas abordagens alternativas têm sido empregadas para vencer os problemas supracitados, dentre as quais vale ressaltar a invenção do *qPlus* (GIESSIBL, 1998), onde uma das pernas do diapasão é completamente fixada (Figura 12, esquerda), e a abordagem empregada por Ooe (Figura 4, direita), que consiste em compensar a massa adicional da ponta a ser colada através da retirada da massa contida em um pequeno buraco escavado no diapasão (OOE *et al.*, 2014), por meio da qual átomos de sílica com superfície 111 foram observados com nitidez. O *qPlus* possui fator de qualidade estimado em 5 000 no vácuo, enquanto que o modelo de Ooe apresenta fator de qualidade de 45 000 sob as mesmas condições (OOE *et al.*, 2016).

Figura 12 - Adaptações do Diapasão



Fonte: Ooe *et al.* (2016)

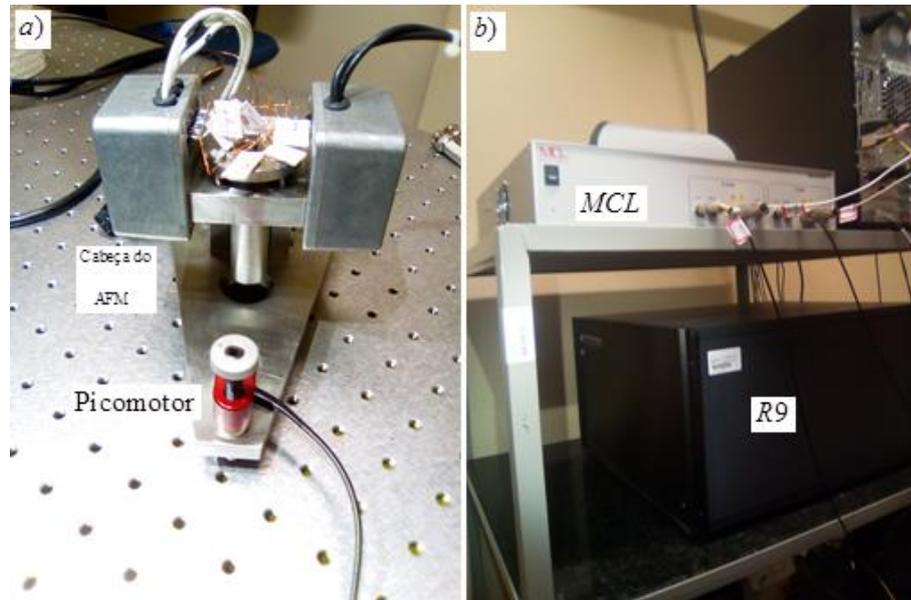
Figura 12 À esquerda, o qPlus sensor vendido pela Omicron. À direita, abordagem proposta por Ooe.

### 3.1.4 Montagem laboratorial do AFM

Neste trabalho, empregou-se um microscópio de força atômica cujo funcionamento está detalhado em (ANDRADE, 2014). Ele emprega dois estágios de amplificação para a transmissão do sinal proveniente do diapasão e é associado a um controlador (R9, da RHK Technology). O R9 é o responsável pela implementação do PLL, de

um nanoposicionador (Nano-Bio-Series, da MadCityLabs) para deslocamentos da amostra, no processo de varredura XY do AFM e um picomotor, que desloca a cabeça do AFM (e conseqüentemente a ponta) verticalmente.

Figura 13 - AFM montado no laboratório de TERS da UFC



Fonte: Elaboração própria

Nota: Em a) cabeça do AFM utilizado neste trabalho. O picomotor, fabricado pela Newport, desempenha papel importante antes e após a medida, aproximando ou afastando a cabeça por meio de passos da ordem de picômetros. Em b) O controlador R9, responsável por gerir o funcionamento do AFM, da APD e do nanoposicionador MCL, cujo controlador é mostrado na figura.

Além dos equipamentos supracitados, alguns outros também são necessários ao bom funcionamento do AFM, embora não participem diretamente do processo de medida. Dentre estes, vale ressaltar a mesa dotada de pistões de amortecimento e a caixa protetora, que isola acústica e eletrostaticamente o AFM durante o processo de medida, evitando perturbações. Também desempenha papel auxiliar importante a câmera (da Thorlabs), que orienta o processo de aproximação e afastamento da ponta, anterior e posterior à medida, respectivamente.

Figura 14 - Sistema anti-vibração



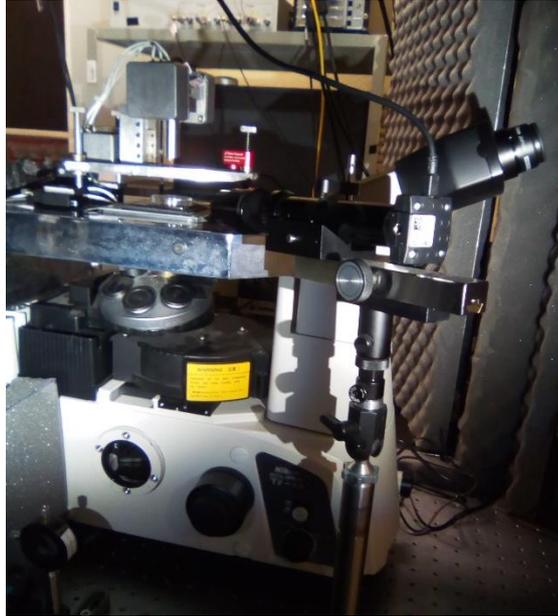
Fonte: Elaboração própria

Nota: A caixa de cor preta envolve toda a montagem do TERS e tem por finalidade maior proteger o AFM contra vibrações do meio além de desempenhar o papel auxiliar de evitar que a luz ambiente adentre o espectrômetro, perturbando a medida realizada por este. A mesa sobre a qual o sistema está montado é dotada de pistões pneumáticos para isolar o sistema de possíveis vibrações transmitidas através do solo.

As pontas de ouro empregadas no AFM são fabricadas por meio de uma corrosão eletroquímica controlada, que será discutida na seção 3.3 e foram coladas no diapasão conforme o procedimento sugerido em (TRINDADE, 2010).

Para realizar a associação da parte óptica com o AFM, este foi montado sobre um microscópio invertido (Modelo Eclipse-Tiu, da Nikon), de modo que a objetiva do microscópio possa focalizar o feixe de laser na mesma região de trabalho da ponta do AFM.

Figura 15 - Cabeça do AFM montada sobre o microscópio

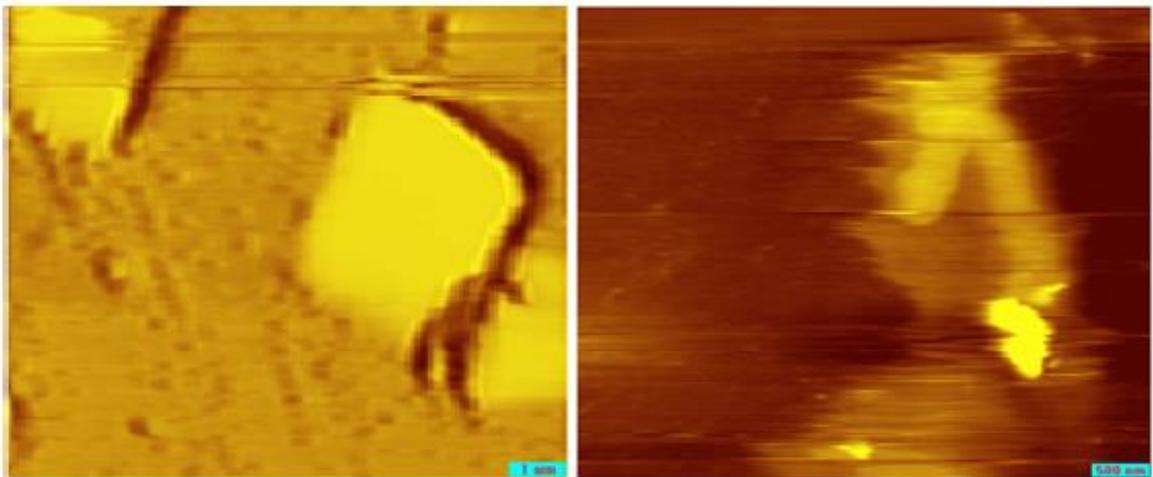


Fonte: Elaboração própria

Nota: A cabeça do AFM foi disposta sobre um microscópio invertido, Nikon-Eclipse Ti-U, de modo que a objetiva deste focalize o feixe de laser na mesma região de atuação do AFM.

Utilizando o aparato descrito, foram realizadas algumas medidas de AFM. como mostra a Figura 16.

Figura 16 - Primeiras imagens de AFM obtidas no laboratório de Ters da UFC



Fonte: Elaboração própria

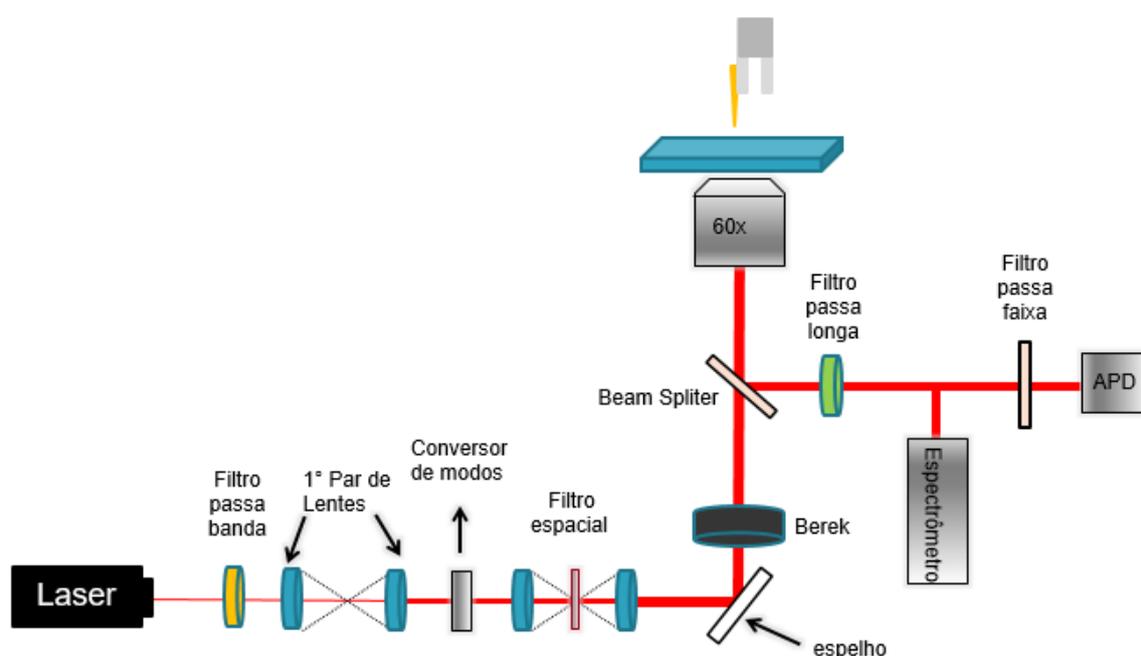
Nota: Primeiras imagens de AFM realizadas com a montagem acima descrita, no laboratório de TERS da UFC. A esquerda, imagem de uma amostra padrão para calibração de AFM, à direita, imagem de um aglomerado de nanotubos.

### 3.2 Implementação do caminho óptico

A montagem óptica no TERS, realizada neste trabalho, tem como principal objetivo a geração e focalização de um feixe com polarização radial, que, ao ser focalizado por uma lente de abertura numérica elevada, gera um intenso campo elétrico longitudinal, na direção de propagação, conforme previsto por Zhan e Leger (2002). A mesma lente objetiva de excitação também é responsável pela coleta do sinal espalhado proveniente da amostra.

Os principais elementos constituintes da montagem óptica empregada neste trabalho estão esquematizados na figura a seguir<sup>11</sup>:

Figura 17 - Caminho óptico simplificado do TERS-UFC



Fonte: Elaboração própria

Nota: Caminho óptico do TERS. O conversor de modos<sup>12</sup> é o responsável pela transformação de um modo de polarização linear em um modo radial. Para seu funcionamento eficiente, o feixe de laser proveniente do tubo de laser é expandido por um par de lentes. O filtro espacial purifica o feixe emanado do conversor, permitindo a passagem apenas da parte que contém polarização radial. O Berek tem por finalidade compensar as distorções provocadas na polarização do feixe pelos diversos componentes ópticos que esteve atravessado até ser focalizado pela objetiva de 60x. O Beam Splitter tem por finalidade refletir o feixe proveniente da amostra para os equipamentos de análise, Espectrômetro e APD. O filtro passa banda tem por finalidade purificar o feixe emitido pelo tubo de laser, permitindo a passagem apenas de um único comprimento de onda.

<sup>11</sup> A montagem detalhada da parte óptica, inclusive os procedimentos empregados para o alinhamento dos dispositivos ao longo do caminho óptico está detalhada no apêndice A deste trabalho.

<sup>12</sup> Diversos procedimentos são sugeridos para a obtenção de um feixe de polarização radial. A maioria deles emprega a interferência dos modos de polarização TEM<sub>01</sub> e TEM<sub>10</sub> de feixes gaussianos, outros empregam modificações realizadas diretamente no processo de produção do laser (KOZAWA; SATO, 2005). O dispositivo empregado na montagem realizada neste trabalho tem seu princípio de funcionamento na utilização de células de cristal líquido para a produção de rotações ópticas.

Na montagem em laboratório, empregou-se um laser de He-Ne, com comprimento de onda característico de 632,8nm (ThorLabs). Para a produção do modo de polarização radial, utilizou-se o dispositivo fabricado pela Arcoptix, cujo funcionamento baseia-se na utilização de células de cristal líquido. Anteriormente à geração do modo de polarização radial, um par de lentes é empregado para aumentar<sup>13</sup> o diâmetro do feixe de laser, para que este preencha completamente a abertura traseira da lente objetiva do microscópio. Embora o Arcoptix simplifique o processo de conversão da polarização, agrupando todas as etapas necessárias para este em um único dispositivo, o seu funcionamento não é tão eficiente e o feixe transmitido por este não apresenta polarização radial em todo o seu diâmetro, apenas a região próxima ao centro do feixe possui polarização radial. Utiliza-se, então, um filtro espacial (ThorLabs), constituído por um *pinhole*<sup>14</sup> de 25 $\mu$ m associado a um par de lentes, para selecionar apenas a parte do feixe que apresenta polarização radial. Antes de incidir na abertura traseira da lente objetiva (Nikon 60x 1,4NA) do microscópio invertido, um divisor de feixes (*beamsplitter*) é convenientemente posicionado para enviar o feixe proveniente da amostra para os equipamentos de análise: espectrômetro (modelo SR 303i, da Shamrock) e detector de fótons, APD.

Como o espalhamento Raman tem intensidade bastante fraca quando comparado ao espalhamento elástico (Rayleigh), emprega-se um filtro passa longa (filtro *edge*) logo após a saída do microscópio.

O fotodetector presente na montagem serve de maneira a auxiliar a análise das amostras. Diferente do espectrômetro, que identifica as componentes espectrais espalhadas, o fotodetector apenas quantifica os fótons que adentram o dispositivo, sem fazer distinção a respeito das frequências associadas a estes; sua utilização durante a análise das amostras depende fundamentalmente do emprego de um filtro auxiliar, que seleciona convenientemente o comprimento de onda que é transmitido ao dispositivo. Isto se torna bastante útil quando a

---

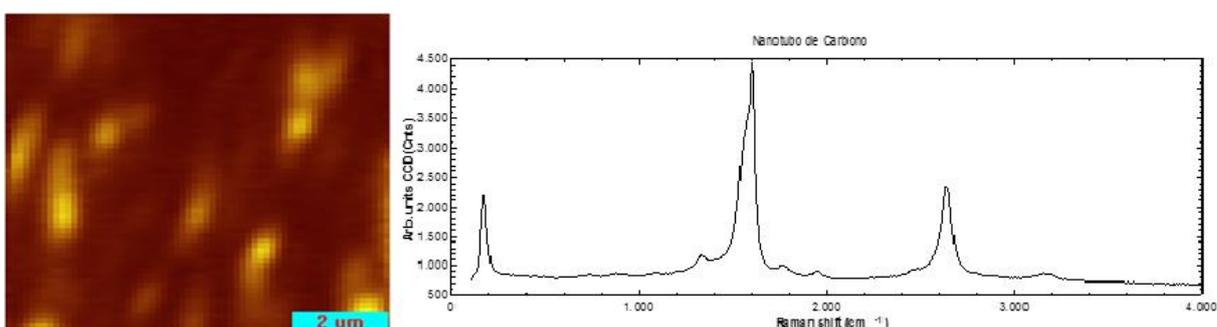
<sup>13</sup> Para haver ampliação do diâmetro do feixe de laser, o posicionamento das lentes deve ser de tal forma que a lente de menor distância focal preceda a de maior de distância focal, ao longo do caminho óptico, e que seus focos coincidam. Um arranjo em ordem contrária, também com os focos coincidentes provocaria uma diminuição do diâmetro do feixe. Vale ressaltar que o feixe permanece colimado, antes e após o primeiro par de lentes. Os detalhes do posicionamento são apresentados no apêndice A.

<sup>14</sup> O *Pinhole* nada mais é que um disco com um pequeno orifício crava no centro. O seu funcionamento para filtrar o feixe de laser, permitindo a passagem apenas da parte de interesse no interior do feixe, utiliza um par de lentes auxiliar. A primeira focaliza o feixe incidente na sobre o *pinhole*, cuja posição é ajustada para permitir a passagem apenas da zona de interesse. A segunda lente se faz necessária para que o caráter colimado do feixe seja recuperado, uma vez que tenha sido filtrado pelo *pinhole*.

amostra possui alguma banda espectral conhecida: ao permitir a passagem apenas da radiação associada a esta, é possível realizar uma varredura de uma região da amostra (com auxílio do nanoposicionador MadCityLabs, que desloca a amostra) e, indiretamente, realizar um mapa espectroscópico com um tempo de medida bem menor do que o que seria necessário com o emprego do espectrômetro. Uma vez que os pontos referentes a um determinado pico da amostra estão espacialmente determinados, a leitura realizada pelo espectrômetro é otimizada selecionando os pontos previamente determinados pela APD.

Seguindo-se o procedimento supra descrito para a APD, uma amostra contendo nanotubos de carbono com cadeia interna de enxofre foram analisados. Os resultados estão na Figura 18.

Figura 18 - Medidas ópticas realizadas no laboratório de TERS-UFC, em uma amostra de nanotubos de carbono com cadeias de enxofre em seu interior



Fonte: Elaboração própria

Nota: Imagem realizada através da APD de uma amostra contendo nanotubos de enxofre. Os pontos amarelados são onde há maior intensidade da banda G. Após a identificação destes pontos, com o auxílio do nanoposicionador, pode-se analisar o espectro Raman proveniente dos pontos de melhor sinal.

Na próxima seção será discutido o processo de fabricação de pontas realizado neste trabalho.

### 3.3 Fabricação de pontas

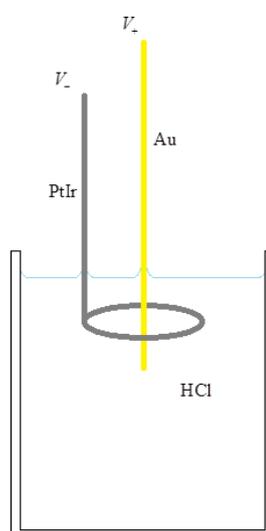
A fabricação de pontas para o AFM é uma das etapas cruciais para a montagem do TERS. Delas dependem a leitura topográfica (relacionado ao tamanho do ângulo de abertura do ápice da ponta) e o fenômeno de amplificação do sinal Raman (relacionado ao ângulo do cone do ápice e à rugosidade da ponta) (WILLIAMS; ROY, 2008).

De um modo geral, busca-se a obtenção de pontas de ouro que satisfaçam às seguintes características (NICKLAUS, 2014):

- a) tenham uma curvatura no ápice da ponta menor que 50nm;
- b) apresentem rugosidade menor que 1nm RMS e não apresentem corpos cristalinos ou de aspecto granular na ponta, para favorecer a ocorrência de plasmons, favorecendo o efeito TERS;
- c) sejam quimicamente inertes, para evitar oxidação;
- d) resistência mecânica, caracterizada por um elevado momento de inércia, para minimizar as deformações da ponta durante a varredura;
- e) sejam inativas ou com intensidade desprezível para o espalhamento Raman, a fim de evitar interferência do sinal Raman proveniente da ponta com o sinal Raman proveniente da amostra.

Como método para a fabricação de pontas para TERS, é comum o emprego de uma corrosão eletroquímica controlada, método bem estabelecido para a produção de pontas de tungstênio para AFM e STM, onde um fio maciço de ouro, no qual a ponta será esculpida, é imerso concentricamente a um anel de platina previamente mergulhado em uma solução de ácido clorídrico.

Figura 19 - Princípio da montagem utilizada para a fabricação de pontas



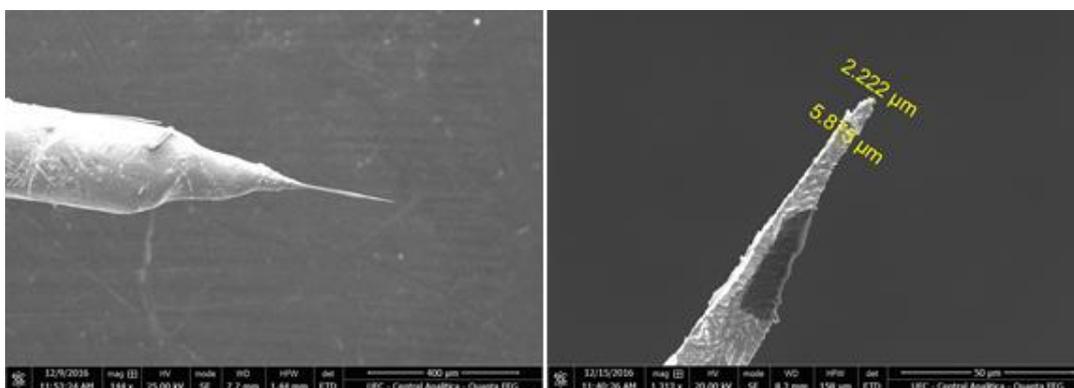
Fonte: Elaboração própria

Nota: Esquemática do princípio da montagem usual para a fabricação de pontas. Um fio maciço de ouro é imerso no centro de um anel de platina iridiada e uma diferença de potencial é aplicada ao conjunto previamente imerso em uma solução de HCl.

Embora existam diversas abordagens empregando a montagem esquematizada acima, os detalhes da montagem experimental e as características da diferença de potencial

aplicada variam entre os autores. Parâmetros como as profundidades de imersão do anel de platina e do fio de ouro, a concentração da solução eletrolítica utilizada para a corrosão, e os parâmetros intrínsecos às características dos pulsos aplicados (*offset*, *duty*, amplitude e frequência do pulso) determinam a velocidade da corrosão e as características das pontas produzidas e sua determinação precisa é a causa da grande dificuldade em produzir-se pontas de ouro para TERS. Vários conjuntos de parâmetros têm sido sugeridos por diversos autores (HUH *et al.*, 2017; LOPES *et al.*, 2013; REN; PICARDI; PETTINGER, 2004; WILLIAMS; ROY, 2008), mas a reprodutibilidade dos resultados encontrados por estes é difícil de ser alcançada, pois a qualidade do ouro e demais materiais utilizados na montagem mostra-se algo bem particular a cada laboratório, o que sugere que os parâmetros e variáveis experimentais devam ser ajustados para cada montagem em particular (DECKERT-GAUDIG *et al.*, 2017)<sup>15</sup>. Embora todos os parâmetros supracitados sejam importantes para o resultado final, o papel de alguns no processo corrosivo é bastante evidente, conforme mostra a Figura 20.

Figura 20 -Pontas Defeituosas



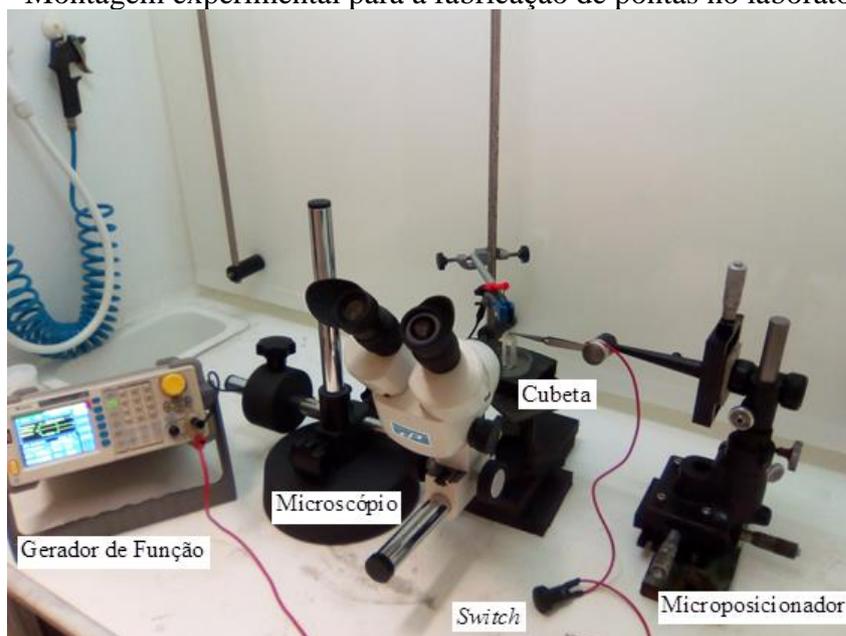
Fonte: Elaboração própria

Nota: À esquerda, a ponta apresenta aspecto alongado, com pouco ângulo de abertura próximo ao ápice, o que pode ser associado a uma imersão excessiva do fio na solução ácida. Os melhores resultados obtidos neste trabalho, em conformidade com a literatura sugerem que os melhores resultados ocorrem quando a corrosão é realizada próxima ao menisco. À direita, o caráter rugoso pode ser atribuído a uma velocidade de reação excessiva, evidenciada pela intensa formação de bolhas, e associada a uma amplitude ou frequência elevadas; o tamanho exagerado da ponta, da ordem de micrômetro pode ser atribuído a um término precipitado do processo corrosivo pelo operador. As imagens foram realizadas no Quanta FEG, na Central Analítica da UFC.

Para a produção das pontas utilizadas neste trabalho, empregou-se o aparato experimental apresentado na figura 21:

<sup>15</sup> Além dos parâmetros que governam as características do processo de corrosão, o mecanismo de liga-desliga do circuito, que determina a aplicação ou não dos pulsos fornecidos pelo gerador de função é de importância significativa pois o processo corrosivo deve ser parado no momento certo.

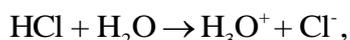
Figura 21 - Montagem experimental para a fabricação de pontas no laboratório da UFC



Fonte: Elaboração própria

Figura 21 Aparato experimental montado em laboratório para a fabricação de pontas através do processo de corrosão eletroquímica. Utiliza-se um microposicionador para imergir ou emergir o fio de ouro da solução ácida. A evolução do processo corrosivo é acompanhada com o auxílio do microscópio e controlada manualmente através de um *switch*. As características dos pulsos aplicados são definidas por meio do gerador de função.

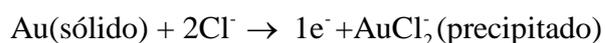
Durante o processo corrosivo, ocorre a dissociação do HCl em íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Cl}^-$ :



e o surgimento de precipitados e gás (LOPES *et al.*, 2013), por meio das reações



$$E^0 = 1.00\text{V}$$



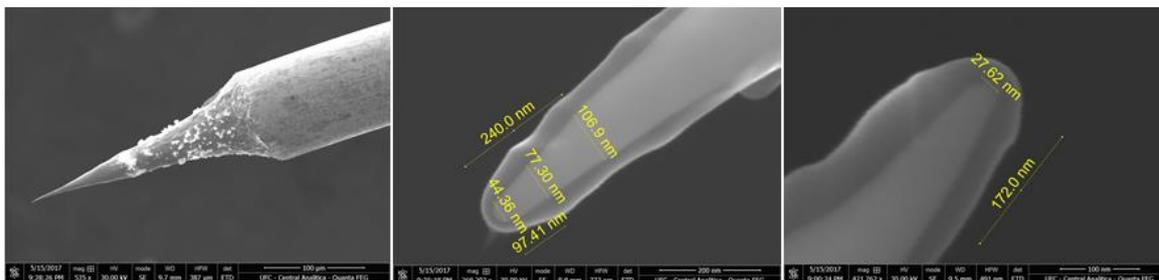
$$E^0 = 1.15\text{V}$$



Para remover os produtos das reações e excedentes de ácido que possam eventualmente estar depositados na superfície das pontas, logo após a corrosão, estas são lavadas em água deionizada.

Neste trabalho, o fio de ouro (ChemPur) possuindo 0,1mm de diâmetro e pureza 99,995%, foi imerso, concêntricamente a um anel de platina 0,4mm de diâmetro, em uma solução de ácido clorídrico 37% (fabricado pela Sigma-Aldrich). Os pulsos aplicados pelo gerador de função tinham a forma de uma onda quadrada e vários parâmetros foram testados a fim de determinar aqueles que produzissem pontas menores e de melhor qualidade. Na Figura 22, mostramos exemplos de algumas pontas obtidas com sucesso:

Figura 22 - Pontas obtidas com sucesso



Fonte: Elaboração própria

Nota: Algumas pontas obtidas por corrosão eletroquímica no laboratório de TERS da UFC. Na figura mais à esquerda, aspecto geral de uma ponta apropriada para TERS, próximo ao ápice não há rugosidade evidente. Nas demais figuras, detalhamento próximo ao ápice. A sombra que envolve o ápice das pontas pode ser atribuída à contaminação na câmara de vácuo do microscópio eletrônico no qual elas foram analisadas ou aos parâmetros utilizados para a corrosão.

Os parâmetros dos pulsos empregados para a fabricação das pontas da Figura 17 foram uma frequência de 7kHz, amplitude de 5Vpp e *offset* de 144mV, por períodos de 100 $\mu$ s. A corrosão eletroquímica tem sido empregada desde o início da implementação dos primeiros equipamentos de TERS. No entanto a sua utilização concentra uma série de dificuldades. A baixa reprodutibilidade é uma das principais dificuldades, mesmo que pontas de tamanho pequeno sejam obtidas, nenhuma ponta será igual a outra ou mesmo provocará a mesma amplificação do sinal Raman, para um mesmo conjunto de parâmetros de fabricação, o que prejudica a reprodutibilidade dos experimentos com TERS<sup>16</sup>.

### 3.4 Preparação de amostras e estudo de nanotubos de carbono isolados com cadeias carbônicas internas.

Nanotubos de carbono encontram diversas aplicações, que variam desde aplicações em dispositivos eletrônicos a aplicações em biotecnologia. Sobretudo para aplicações que visam a utilização de nanotubos de carbono (CNTs) como aditivos em materiais (ligas metálicas, por exemplo), é importante dispor de métodos para que os CNTs sejam dispersos em solução aquosa (JIANG; GAO; SUN, 2003). No entanto, vários fatores dificultam a sua dispersão. Podem ser citados, como fatores dificultantes do processo de dispersão, as forças de Van Der Waals da ordem de 500eV/um (RASTOGI *et al.*, 2008), que conectam os tubos entre si; as características geométricas peculiares, como um pequeno

<sup>16</sup> Diversas abordagens alternativas tem sido desenvolvidas nos últimos anos, uma síntese das mesmas encontra-se em (DECKERT-GAUDIG *et al.*, 2017) e (X. SHI *et al.*, 2017).

diâmetro e uma razão de aspecto grande (maior do que 1000), conferindo uma grande área superficial aos CNTs, e o forte emaranhamento inerente à forma em feixes (*bundles*), na qual os CNTs comerciais são apresentados (MA *et al.*, 2010).

Além das possíveis aplicações tecnológicas da dispersão de aglomerados de CNTs em soluções homogêneas, vale ressaltar que tem sido provado teórica e experimentalmente que CNTs em *bundles* ou aglomerados resultam numa atenuação das propriedades eletromecânicas dos compostos, quando comparadas com as previsões teóricas para nanotubos individuais (MA *et al.*, 2010). Neste trabalho, objetiva-se a obtenção de nanotubos de múltipla camada, MWCNTs, dispersos e passíveis de serem analisados por meio de TERS<sup>17</sup>. Como amostra a ser dispersa, utilizou-se nanotubos de múltipla camada contendo cadeias lineares de carbono (Carbinas) em seu interior (Cn@MWCNT) sintetizados por Y. A. Kim e M. Endo, por meio de descarga por arco atmosférico em condições otimizadas (KIM *et al.*, 2012).

### 3.4.1 A Carbina.

A Carbina foi proposta teoricamente nos anos 60, como uma forma alotrópica do carbono caracterizada por uma hibridização *sp* (de forma a complementar as demais hibridizações do carbono observadas na natureza,  $sp^2$  e  $sp^3$ , associadas ao grafite e ao diamante, respectivamente) (KUDRYAVTSEV; HEIMANN; EVSYUKOV, 1996). A forma estrutural da carbina seria caracterizada por uma cadeia infinita de carbonos com hibridação *sp* e sua existência permaneceu questionável até a síntese das *polyynes*, em 2010, contendo uma sequência de 44 átomos de carbono com ligações alternadamente duplas e triplas (CHALIFOUX; TYKWINSKI, 2010).

O interesse na Carbina consiste nas suas aplicações em potencial. Assim como outras formas alotrópicas do carbono recém descobertas, como nanotubos, grafeno e fulerenos, a Carbina apresenta propriedades únicas, podendo ser considerado mais resistente que qualquer outro material, incluindo o grafeno e os nanotubos. Um estudo das propriedades mecânicas da Carbina pode ser encontrada na referência (LIU *et al.*, 2013). A Carbina faz parte dos chamados *nanowires* e promete ter propriedades elétricas passíveis de serem

---

<sup>17</sup> O sucesso do procedimento empregado restringe-se apenas para esta finalidade: Obtenção de nanotubos isolados passíveis de caracterização em TERS. O problema da elaboração de protocolos para a obtenção de dispersões homogêneas de CNTs não está completamente elucidado e mostra-se objeto de muitos estudos da comunidade científica nos últimos anos. Informações a respeito dos avanços mais recentes na dispersão de CNTs podem ser encontradas em (FATEMI; FOROUTAN, 2016) e (MA *et al.*, 2010).

empregadas em nanoeletrônica, como um gap de energia ajustável por meio do tamanho da cadeia (KOTRECHKO *et al.*, 2015).

Duas formas estruturais são previstas teoricamente para a carbina, nas *polyynes*, as ligações simples e triplas são alternadas ao longo da cadeia, e nas *cumulynes*, apenas ligações duplas se fazem presentes (LIU *et al.*, 2013). A dificuldade em se trabalhar com carbinas reside na alta instabilidade e reatividade das moléculas (KERTESZ; YANG, 2009). No entanto, o carbono com hibridização *sp* apresenta alta estabilidade no interior dos CNTs mesmo em condições adversas de temperatura e pressão (NISHIDE *et al.*, 2006; C. ZHAO *et al.*, 2011; X. ZHAO *et al.*, 2003). Recentemente, as cadeias de Carbina com 6000 átomos de carbono foram sintetizadas, conforme reportado em (L. SHI *et al.*, 2016).

A dispersão e a caracterização de carbinas individualizadas se torna importante pois permite a possibilidade de comprovação das mais fascinantes propriedades previstas teoricamente ou mesmo correções nos modelos teóricos produzidos, sem mencionar a possibilidade de aplicação de nanotubos encapsulando carbinas em dispositivos nanoeletrônicos e em compósitos. O TERS, como uma técnica capaz de caracterizar amostras manométricas por meio da espectroscopia Raman, se mostra uma técnica potencialmente adequada ao estudo de nanotubos de carbono e das carbinas.

### 3.4.2 Dispersão e caracterização dos Cn@MWCNT

No processo de dispersão, uma pequena quantidade de Cn@MWCNT foi imersa em uma solução aquosa de SDS, 0,1%, sonicada em um ultrassom de banho (40KHz) por um intervalo de 3 horas e então centrifugada a 8000 rpm por um período de 2 horas. A dispersão obtida foi depositada em uma lamínula previamente preparada<sup>18</sup> e levada a um forno a 80°C, por 5 minutos, para secagem.

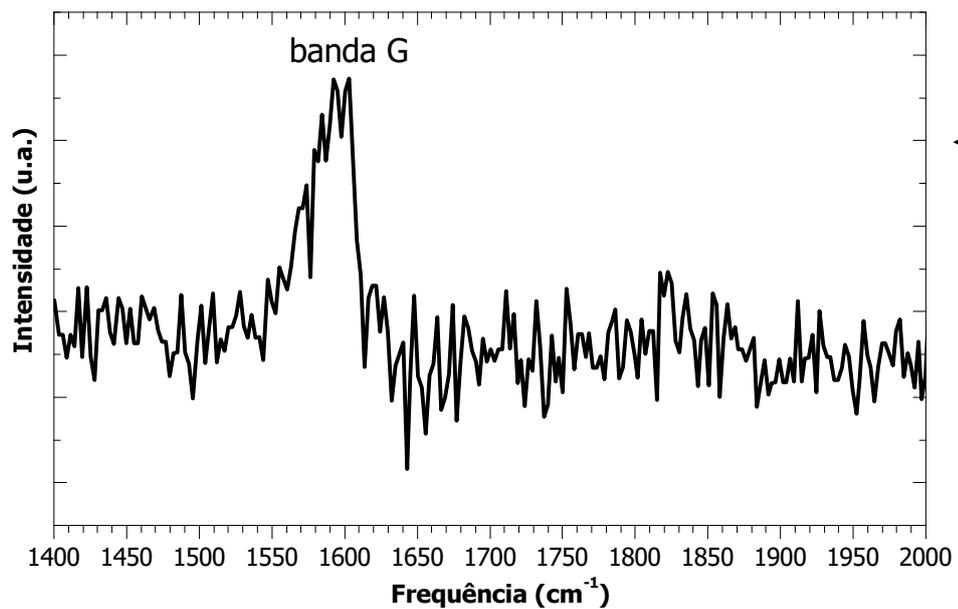
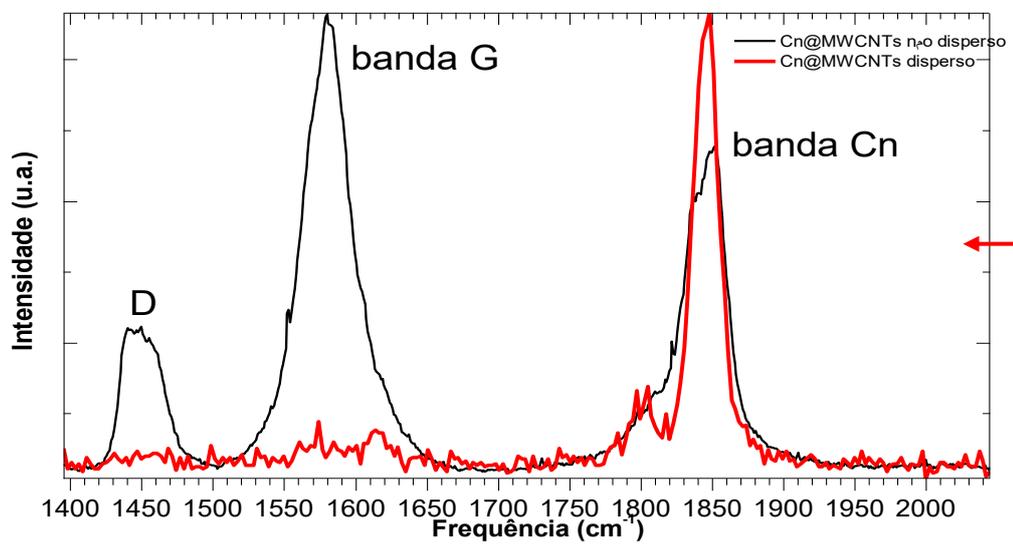
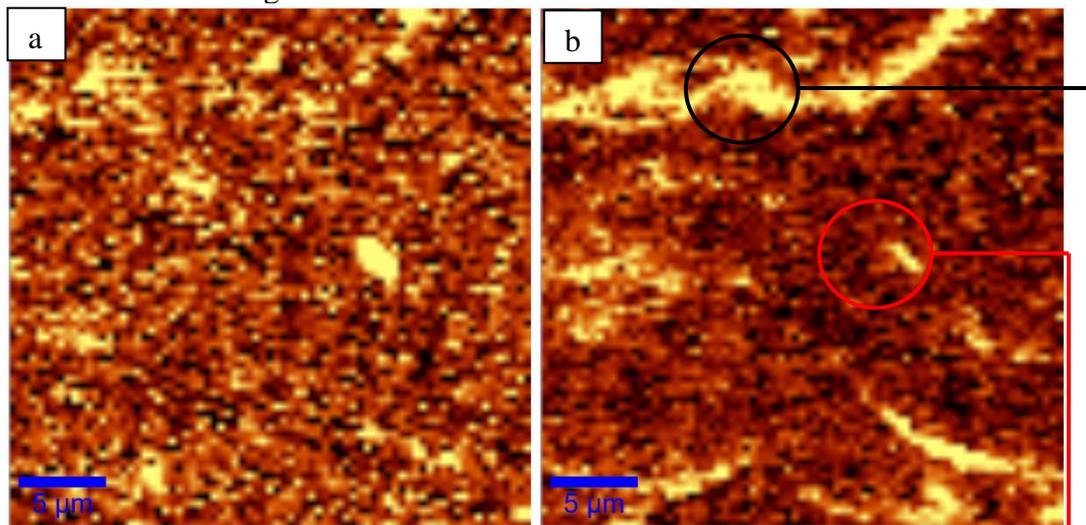
A amostra de Cn@MWCNT então preparada foi submetida a análises por espectroscopia Raman ressonante (laser de excitação de 532nm) e por AFM. O espectro Raman apresenta um pico bem definido em 1580cm<sup>-1</sup> (associado à banda G) e um pico estreito em 1800cm<sup>-1</sup> (associado às cadeias lineares de carbono). O pico Raman associado aos Cn mostrou-se mais intenso que o pico associado aos nanotubos, em oposição ao observado em nanotubos em *bundle* (ANDRADE *et al.*, 2015), sugerindo que os nanotubos estão

---

<sup>18</sup> 10min de sonicação imersa em Acetona, seguido por 10min de sonicação imersa em Etanol e então enxaguada com água deionizada e seca por jato de hidrogênio.

isolados. A pequena largura do pico relativo ao modo vibracional da cadeia linear de carbono nos CNTs dispersos está relacionada ao fato de a posição deste pico depender do comprimento da cadeia. Dessa forma, em um aglomerado, cadeias de diversos comprimentos contribuem para o pico observado em diferentes posições, resultando em um pico largo. Nos nanotubos dispersos, a contribuição é oriunda de uma cadeia de carbono individualizada. Outro ponto interessante observado nas medidas Raman de Cn@MWNTs dispersos foi que a intensidade relativa entre os picos da banda-G e da cadeia inverte-se com relação aos experimentos reportados nos aglomerados da mesma amostra. Nos nanotubos isolados, o pico da banda-G é menor do que o pico da cadeia de carbono. Isso ocorre porque, na amostra contendo aglomerados de nanotubos, há uma maior contribuição de volume para a intensidade Raman da banda-G, enquanto que o pico em  $1800\text{ cm}^{-1}$  tem sua intensidade distribuída ao longo de diferentes posições para os deslocamentos Raman.

Figura 23 - Análise Raman dos Cn@MWCNT

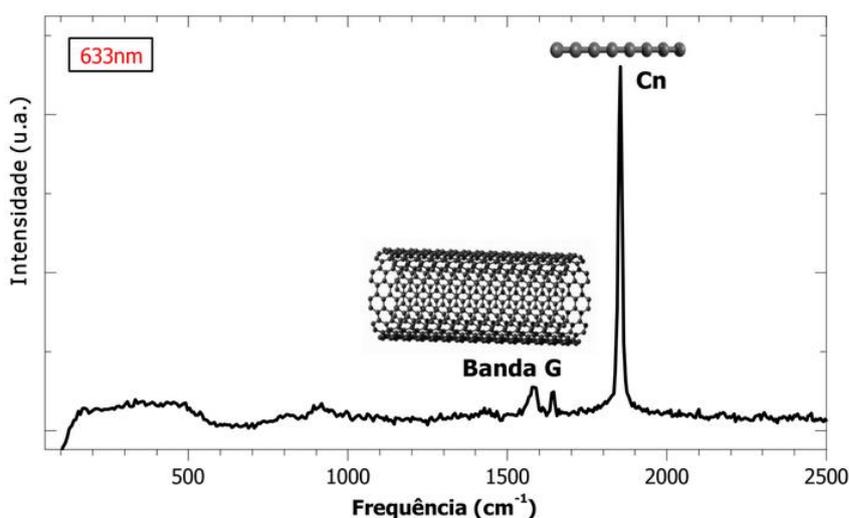


Fonte: elaboração própria

Nota: No topo, mapas Raman da amostra dispersa de Cn@MWCNT. Na base da figura, espectros associados às regiões circuladas no mapa. Os espectros estão normalizados entre 0 e 1.

A Figura 23 (a), acima, mostra um mapa espectroscópico do Cn@MWCNT. As regiões claras indicam a presença de nanotubos, identificadas pela intensidade da banda G, as regiões mais escuras indicam a ausência de tubos. Em (b), na região clara no topo da figura verifica-se a presença de tubos, porém com baixa intensidade da banda da cadeia, conforme mostra o espectro correlato abaixo. No entanto, na pequena região clara, circular, interior ao círculo vermelho, a intensidade da banda da cadeia é consideravelmente superior ao pico da banda G, o que sugere que os nanotubos estão dispersos. Relação semelhante entre a intensidade do pico associado à cadeia supostamente isolada e a intensidade de banda G também é observada para uma excitação de 632.8nm, conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Espectro Raman do Cn@MWCNT excitado laser vermelho

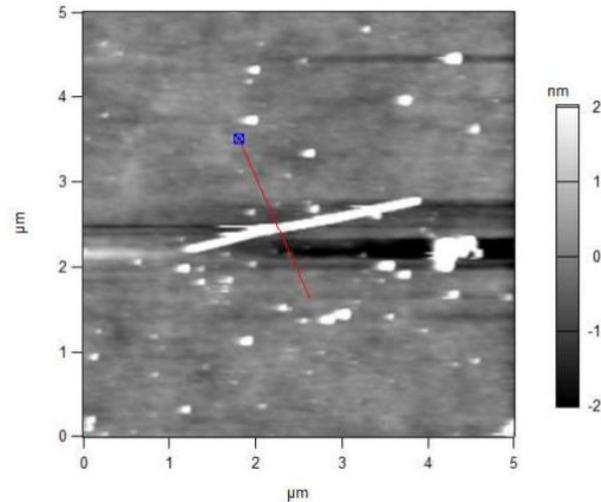


Fonte: Elaboração própria

Nota: Espectro Raman do Cn@MWCNT quando excitado por um laser de 638.8nm de comprimento de onda.

Para confirmar a presença de nanotubos isolados foram realizadas imagens de AFM, que reforçaram a hipótese de nanotubos isolados, como mostra a figura abaixo:

Figura 25 - Imagem de AFM nos Cn@MWCNT dispersos

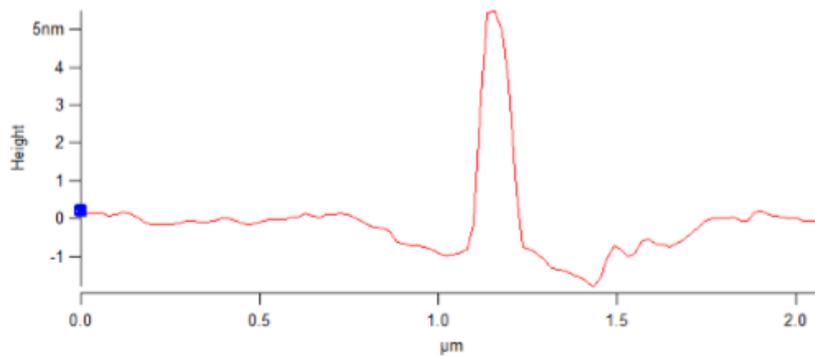


Nota: Elaboração própria

Nota: Imagem de AFM confirmando a dispersão dos Cn@MWCNT

A leitura topográfica associada à seção transversal do tubo, ao longo da reta em cor vermelha, na figura acima, reforça a hipótese de que os tubos estão isolados.

Figura 26 - Leitura topográfica de seção transversal do tubo



Fonte: Elaboração própria

Nota: Leitura topográfica associada ao corte transversal indicado na figura anterior.

Por limitações técnicas e de tempo, não foi possível a caracterização da amostra no TERS da UFC, cuja montagem ainda estava em processo de otimização. A perspectiva deste trabalho é correlacionar a imagem topográfica do tubo obtida pelo AFM ao espectro Raman obtido utilizando o TERS montado no Departamento de Física da UFC. Dessa forma, será realizado um estudo em regiões localizadas ao longo de um Cn@MWNT individual,

permitindo uma melhor compreensão da Física envolvendo esses nanomateriais e a comprovação de várias propriedades previstas teoricamente.

#### 4. PERSPECTIVAS

Como trabalhos futuros, sugere-se o aprimoramento da Instrumentação do laboratório de TERS da UFC. No mecanismo de funcionamento do AFM, para que se torne mais eficiente, é útil pensar em adaptações feitas no diapasão de quartzo, implementando o qPlus ou uma abordagem similar, que aumente seu fator de qualidade.

No processo de fabricação de pontas, é válido adaptar a montagem para a corrosão utilizando novos parâmetros para controle, dentre os quais, o comportamento da corrente elétrica estabelecida entre a ponta e o anel de platina, pois esta é o resultado final de todos os parâmetros ajustados para a corrosão e, embora não possa ser estabelecida diretamente, pode servir de indicador da qualidade da corrosão durante o processo de fabricação de pontas. O acompanhamento do tamanho das partículas que são arrancadas do fio de ouro também pode ser de grande ajuda para o estabelecimento dos parâmetros mais favoráveis à produção de boas pontas. A utilização de novos métodos para fabricação de pontas de melhor reprodutibilidade e qualidade, em sintonia com as pesquisas mais recentes, sintetizadas em (X. SHI *et al.*, 2017), também merece ser discutida.

No estudo das Cn@MWCNT, uma vez que o sistema esteja operacional, a análise por TERS poderá correlacionar o espectro Raman obtido ao tubo ou aglomerado correlato, permitindo a investigação de propriedades vibracionais dependentes com o tamanho da cadeia.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado o princípio funcional do TERS, como uma técnica que permite a realização de medidas Raman em dimensões bem menores que a imposta pelo limite de difração da luz. Discutiram-se as particularidades da implementação experimental, realizada no laboratório de TERS da UFC, o funcionamento do AFM, da parte óptica e da fabricação de pontas. Imagens de AFM, Espectros Raman e pontas de qualidade intermediária foram apresentadas como resultados do projeto.

No estudo das carbinas encapsuladas por nanotubos de carbono de parede múltipla, a elevada ressonância observada na banda das cadeias de carbono, suprimindo o sinal da banda G, sugere fortemente que os nanotubos estavam individualizados, pois a banda da cadeia depende fortemente do ambiente em que se encontra. A hipótese de dispersão dos nanotubos sobre o substrato fortalecida por meio de imagens de AFM.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, N. F. **Propriedades vibracionais e estruturais de cadeias lineares de carbono**. 2014. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- ANDRADE, N. F. *et al.* Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies. **Carbon**, v. 90, p. 172–180, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.001>>. Acesso em: 2 maio 2017
- ATIA, W. A.; DAVIS, C. C. A phase-locked shear-force microscope for distance regulation in near-field optical microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 70(4), p. 405–407, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.118318>>. Acesso em: 23 fev. 2017
- CASTELLANOS-GOMEZ, A.; AGRA DOUBLE INTEGRAL T, N.; RUBIO-BOLLINGER, G. Force-gradient-induced mechanical dissipation of quartz tuning fork force sensors used in atomic force microscopy. **Ultramicroscopy**, v. 111(3), p. 186–190, 2011. Disponível: <<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.11.032>>. Acesso em: 4 mar. 2017
- CHALIFOUX, W. A.; TYKWINSKI, R. R. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. **Nature Chemistry**, v. 2(11), p. 967–971, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nchem.828>>. Acesso em: 7 maio 2017
- COURJON, D.; BAINIER, C. Near field microscopy and near field optics. **Reports on Progress in Physics**, v. 57(10), p. 989–1028, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/57/10/002>>. Acesso em: 14 mar. 2017
- DECKERT-GAUDIG, T. *et al.* Tip-enhanced Raman spectroscopy – from early developments to recent advances. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46(13), p. 4077–4110, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7CS00209B>>. Acesso em: 22 jun.
- EDWARDS, H. *et al.* Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor. **Journal of Applied Physics**, v. 82(3), p. 980–984, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.365936>>. Acesso em: 15 abr. 2017
- FATEMI, S. M.; FOROUTAN, M. Recent developments concerning the dispersion of carbon nanotubes in surfactant / polymer systems by MD simulation. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 6(1), p. 29–40, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40097-015-0175-9>>. Acesso em: 26 maio 2017
- FRIEDT, J.-M.; CARRY, É. Introduction to the quartz tuning fork. **American Journal of Physics**, v. 75(5), p. 415–422, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1119/1.2711826>. Acesso em: 20 abr. 2017
- GEORGI, C. **Exciton Mobility and Localized Defects in Single Carbon Nanotubes Studied with Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy**. Disponível em: <<https://doi.org/10.1010299018/34>>. Acesso em: 2 jun. 2017

- GIESSIBL, F. J. High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork. **Applied Physics Letters**, v. 73(26), p. 3956–3958, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.122948>>. Acesso em: 12 mar. 2017.
- GMBH, N. Piezoelectric Quartz Tuning Forks for Scanning Probe Microscopy. **Nanonis GmbH**, p. 1–15, 2003. Disponível em: <<http://www.specs-zurich.com/upload/cms/user/TF2.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2017.
- GÜNTHER, P.; FISCHER, U. C.; DRANSFELD, K. Scanning Near-Field Acoustic Microscopy. **Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem.**, v. 48, p. 89–92, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00694423>>. Acesso em: 5 jul. 2017.
- HARTSCHUH, A. Tip-enhanced near-field optical microscopy. **Angewandte Chemie: International Edition**, v. 47(43), p. 8178–8191, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200801605>>. Acesso em: 8 maio 2017.
- HUH, T. W. *et al.* Efficient fabrication of gold tips by electrochemical etching for tip-enhanced Raman spectroscopy. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, v. 18(2), p. 221–226, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12541-017-0028-1>>. Acesso em: 26 abr. 2017.
- JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 89–94, abr. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00176-5)>. Acesso em: 5 maio 2017.
- KERTESZ, M.; YANG, S. Energetics of linear carbon chains in one-dimensional restricted environment. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v. 11(2), p. 425–430, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b812635f>>. Acesso em: 14 fev. 2017.
- KIM, Y. A. *et al.* Catalytic metal-free formation of multi-walled carbon nanotubes in atmospheric arc discharge. **Carbon**, v. 50(12), p. 4588–4595, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.044>>. Acesso em: 24 abr. 2017.
- KOTRECHKO, S. *et al.* Mechanical properties of carbyne: experiment and simulations. **Nanoscale Research Letters**, v. 10(1), p. 2–7, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s11671-015-0761-2>>. Acesso em: 30 jun. 2017.
- KOZAWA, Y.; SATO, S. Generation of a radially polarized laser beam by use of a conical Brewster prism. **Optics Letters**, v. 30(22), p. 3063–3065, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/OL.30.003063>>. Acesso em: 14 mar. 2017.
- KUDRYAVTSEV, Y. P.; HEIMANN, R. B.; EVSYUKOV, S. E. Carbynes: Advances in the field of linear carbon chain compounds. **Journal of Materials Science**, v. 31(21), p. 5557–5571, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01160799>>. Acesso em: 20 jun. 2017.
- KUMAR, N.; RAE, A.; ROY, D. Accurate measurement of enhancement factor in tip-enhanced Raman spectroscopy through elimination of far-field artefacts. **Applied Physics Letters**, v. 104(12), 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4869184>>. Acesso em: 4 maio 2017.

LIU, M. *et al.* Carbyne from first principles: Chain of c atoms, a nanorod or a nanorope. **ACS Nano**, v. 7(11), p. 10075–10082, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nn404177r>>. Acesso em: 23 maio 2017.

LOPES, M. *et al.* Fast and reliable fabrication of gold tips with sub-50 nm radius of curvature for tip-enhanced Raman spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 84(7), 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4812365>>. Acesso em: 17 jun. 2017.

MA, P. *et al.* Composites : Part A Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : A review. **Composites Part A**, v. 41(10), p. 1345–1367, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

NICKLAUS, M. **Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Nanoelectronics**. Verlag: books on demand, 2014.

NISHIDE, D. *et al.* Single-wall carbon nanotubes encaging linear chain C<sub>10</sub>H<sub>2</sub> polyynes inside. **Chemical Physics Letters**, v. 428(4–6), p. 356–360, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.016>>. Acesso em: 30 maio 2017.

NIU, C.-H. *et al.* A new method for generating axially-symmetric and radially-polarized beams. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38(6), p. 827–832, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/6/006>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

NOVOTNY, L.; BIAN, R.; XIE, X. Theory of Nanometric Optical Tweezers. **Physical Review Letters**, v. 79(4), p. 645–648, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.645>>. Acesso em: 12 mar. 2017.

NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of Nano-Optics**. Cambridge University Press, 2012.

OOE, H. *et al.* Evaluation and optimization of quartz resonant-frequency retuned fork force sensors with high Q factors, and the associated electric circuits, for non-contact atomic force microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 87(2), 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4941065>. Acesso em: 23 jun. 2017.

OOE, H. *et al.* Resonance frequency-retuned quartz tuning fork as a force sensor for noncontact atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 105(4), 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4891882>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

PETTINGER, B. *et al.* Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Near-Fields Acting on a Few Molecules. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 63(1), p. 379–399, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143807>>. Acesso em: 8 jul. 2017.

QIAN, H. **Tip-enhanced Near-Field Optical Spectroscopy on Single-Walled Carbon Nanotubes**. Disponível em: <<http://edoc.ub.uni-muenchen.de/9438/>>. Acesso em: 23 fev. 2017.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121(3048), p. 501–502, 1928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/121501c0>>. Acesso em: 14 abr. 2017.

Rastogi, R. *et al.* Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

REN, B.; PICARDI, G.; PETTINGER, B. Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching. **Review of Scientific Instruments**, v. 75(4), p. 837–841, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1688442>>. Acesso em: 20 maio 2017.

RUITER, A G. T. *et al.* Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback. **Appl. Phys. Lett.**, v. 71(1), p. 28–30, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.119482>>. Acesso em: 04 jun. 2017.

SHI, L. *et al.* Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. **Nature Materials**, v. 15(6), p. 634–639, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat4617>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

SHI, X. *et al.* Advances in tip-enhanced near-field raman microscopy using nanoantennas. **Chemical Reviews**, v. 117(7), p. 4945–4960, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00640>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

STÖCKLE, R. M. *et al.* Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 318(1–3), p. 131–136, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01451-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01451-7)>. Acesso em: 19 abr. 2017.

TRINDADE, P. **Study of the Electrostatic Shielding and Environmental Interactions in Carbon Nanotubes by Resonance Raman**. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.

WANG, X.; REN, H.; NAH, C. Linearly to radially polarized light conversion and tight focus. **Journal of Applied Physics**, v. 117(24), 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4923050>>. Acesso em: 18 abr. 2017.

WILLIAMS, C.; ROY, D. Fabrication of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 26(5), p. 1761–1764, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.2981078>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

ZHAN, Q.; LEGER, J. Focus shaping using cylindrical vector beams. **Optics Express**, v. 10(7), 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/OE.10.000324>>. Acesso em: 17 jun. 2017.

ZHANG, M. *et al.* Principle, system, and applications of tip-enhanced Raman spectroscopy. **Science China: Physics, Mechanics and Astronomy**, v. 55(8), p.1335–1344, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11433-012-4769-7>>. Acesso em: 17 maio 2017.

ZHAO, C. *et al.* Growth of linear carbon chains inside thin double-wall carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115(27), p. 13166–13170, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp201647m>>. Acesso em: 3 abr. 2017.

ZHAO, X. *et al.* Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube. **Physical Review Letters**, v. 90(18), p. 187-401, 2003.  
Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.187401>>. Acesso em: 9 jul. 2017.

## APÊNDICE A – MONTAGEM DO SISTEMA ÓPTICO

O arranjo óptico do TERS pode ser dividido em duas partes: anterior e posterior ao microscópio. Antes do microscópio, objetiva-se estabelecer um feixe de laser com polarização radial e que preencha completamente a abertura traseira da lente objetiva deste. Após o microscópio, tem-se como objetivo a coleta de forma adequada do laser que provém da amostra e direcioná-lo para que seja convenientemente analisado, pela APD ou pelo Espectrômetro. A seguir, detalham-se os caminhos ópticos, antes e depois da amostra, enfatizando-se os seus elementos constituintes, bem como os procedimentos necessários para os seus corretos posicionamentos.

### A.1 O arranjo óptico antes da amostra.

#### A.1.1 Ajuste da direção de propagação e de polarização do feixe de laser.

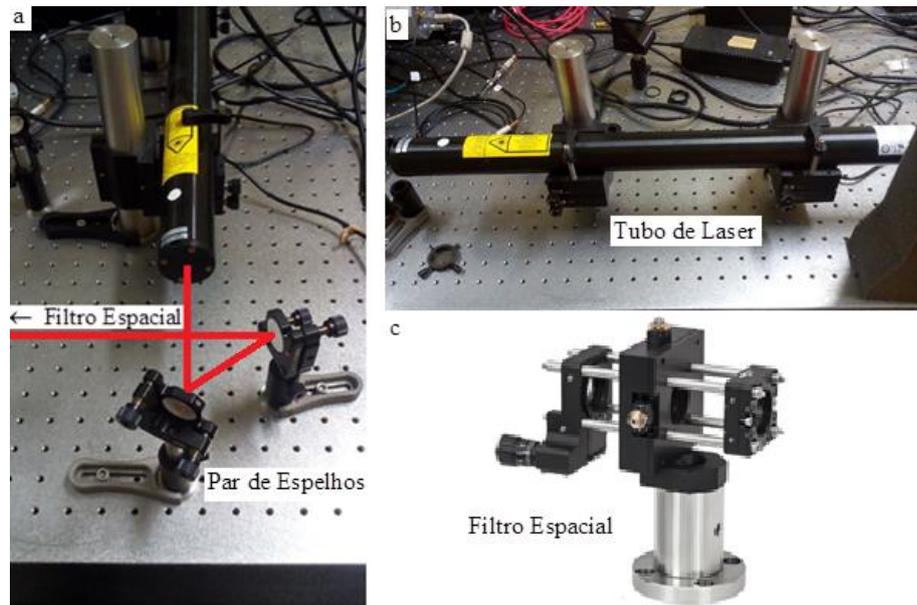
Antes do posicionamento dos elementos ópticos principais (lentes, conversores e filtros), as direções de propagação e de polarização do feixe do laser (Thorlabs<sup>19</sup>, modelo HNL210L) devem ser convenientemente ajustadas, pois, se a propagação estiver em direção inclinada, o funcionamento adequado dos componentes será prejudicado, e se a polarização estiver fora da direção vertical, o conversor de modos (Radpol4+LCDriver, Arcoptix, Suíça), essencial para a produção do modo de polarização radial, não funcionará adequadamente, conforme orientações dos fabricantes.

Antes do ajuste fino da direção de propagação e da polarização do feixe de laser, monta-se o arranjo inicial posicionando-se o tubo de laser em dois suportes em uma altura próxima à do filtro espacial e dispõe-se um par de espelhos (PF10-03-P01), montados em suportes de inclinação ajustável (KM100), conforme indicado na figura abaixo, de tal maneira que o feixe de laser forme um triângulo ao passar pelo par de espelhos e o feixe emergente do arranjo passe aproximadamente no eixo central do filtro espacial (Figura 27). O propósito de se adicionar esse par de espelhos é ter liberdade para alinhar convenientemente o laser no caminho ótico seguinte, independentemente se o feixe luminoso é emitido inclinado, ou não.

---

<sup>19</sup> Grande parte dos componentes ópticos empregados nesta montagem foram fabricados pela Thorlabs, sendo assim, salvo menção explícita ao nome do fabricante, os códigos de referência dos componentes serão implicitamente entendidos como sendo de equipamentos produzidos pela Thorlabs.

Figura 27 - Alinhamento da direção de propagação do laser

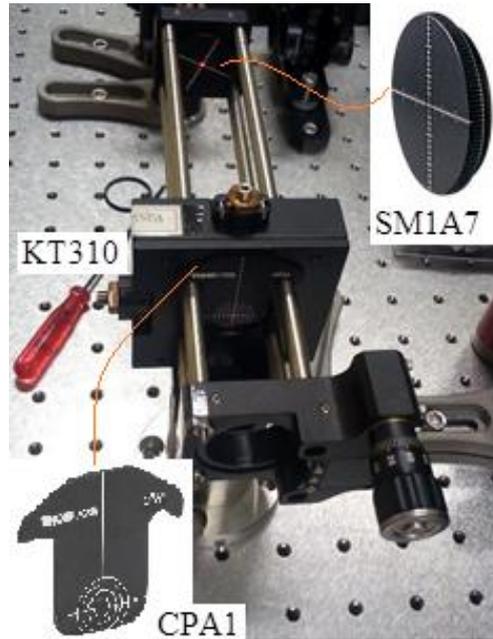


Fonte: Elaboração própria

Nota: Montagem inicial para alinhamento do feixe de laser. A disposição dos espelhos que permitem o ajuste fino da direção de propagação é mostrada na figura a. Na figura b, mostra-se o tubo de laser montado sob seus suportes. Na figura c, apresenta-se o Filtro Espacial KT310.

A gaiola do filtro espacial (KT310), sem o pinhole e sem as lentes que o acompanham, tem importância fundamental para estabelecimento correto da direção de propagação do feixe. Os alvos para alinhamento SM1A7, em forma de disco, acoplado ao suporte de lente mais afastado no caminho do laser, e CPA1, em forma de camisa, com livre posicionamento ao longo da gaiola, ajustam-se à estrutura da mesma e definem a reta que intersecta os seus respectivos centros com bastante precisão. Todo o alinhamento da direção de propagação do feixe consiste no ajuste das inclinações dos espelhos anteriormente dispostos na saída do tubo de laser a fim de que este incida no centro dos dois alvos. A gaiola do filtro espacial equipada com os alvos para alinhamento está representada na Figura 28.

Figura 28 - Gaiola e alvos para alinhamento



Fonte: Elaboração Própria

Nota: Gaiola do Filtro Espacial KT310 equipada com os alvos para alinhamento CPA1 e SM1A7

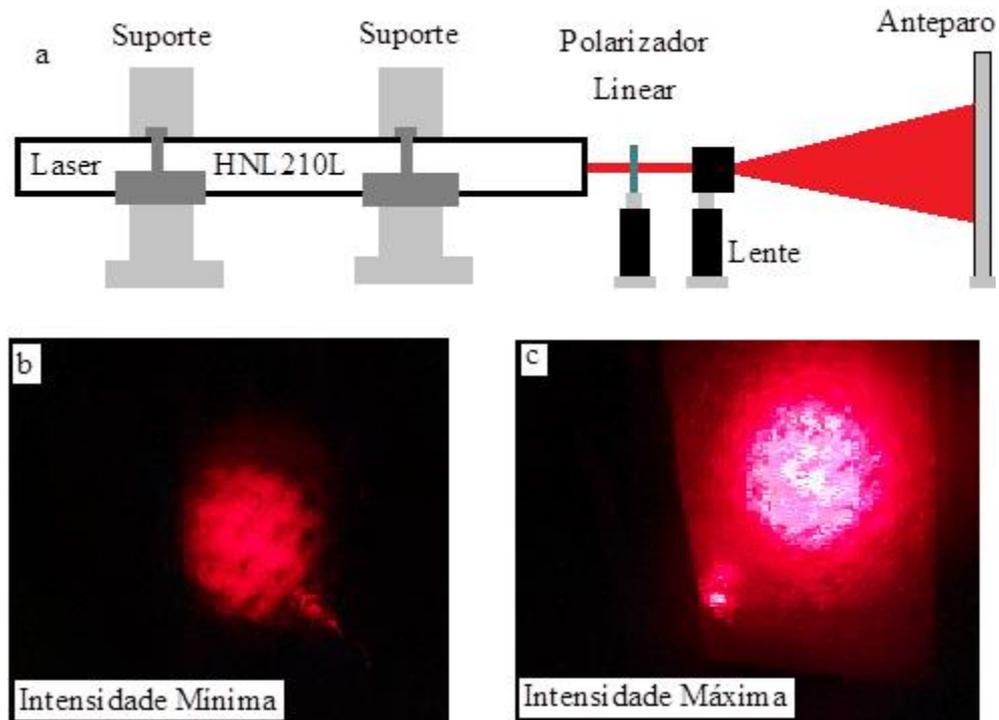
Antes de proceder-se ao ajuste fino da direção de propagação, é necessário garantir que o feixe emergente do tubo de laser tenha a direção vertical, fundamental para o funcionamento adequado do conversor de modos Arcoptix. Vale ressaltar que o ajuste da polarização deve ser feito antes do ajuste fino da direção de propagação do feixe, uma vez que os movimentos no tubo de laser, necessário ao ajuste da polarização, colocariam o ajuste fino da direção de propagação, outrora feito, a perder.

Embora o feixe emitido pelo modelo HNL210L apresente polarização linear, isto não garante que o feixe que sai do tubo de laser tenha polarização vertical. Para assegurar que isto de fato ocorra, é necessário fazer uso de um polarizador, previamente posicionado com polarização linear horizontal, e fazer-se incidir o feixe de laser sobre este. Com suavidade, rotaciona-se, então, o tubo de laser em seus suportes de modo que a intensidade transmitida pelo polarizador seja mínima, significando que a direção de polarização do feixe é perpendicular à direção de polarização horizontal do polarizador.

Para a percepção da situação de transmissão mínima, é conveniente utilizar-se uma lente para expandir o feixe de laser e projetá-lo sobre um anteparo, pois devido à sua forte intensidade e pequena espessura lateral, quando o feixe incide diretamente sobre o anteparo sem passar por nenhum processo expansivo, o ponto de incidência apresenta brilho bastante intenso, dificultando a percepção de intensidade mínima ou máxima transmitida. O

procedimento descrito para alinhamento correto da polarização está representado na figura a seguir:

Figura 29 - Ajuste da direção de polarização do laser

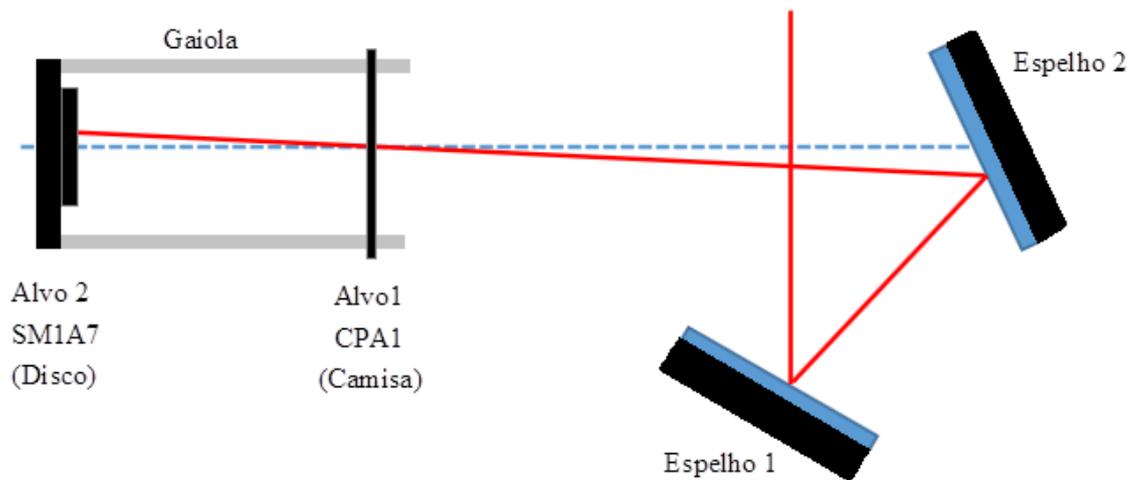


Fonte: Elaboração própria

Nota: Ajuste da direção de polarização do feixe de laser. Em a, esquema do aparato experimental. O tudo de laser é rotacionado em seus suportes até obter-se uma projeção de intensidade mínima no anteparo, figura b. Na figura c, como comparativo à situação de transmissão mínima, apresenta-se a situação de intensidade máxima transmitida.

Uma vez estabelecida a polarização vertical do feixe de laser, o ajuste da direção de propagação do feixe pode ser retomado, para isto, convencionou-se estabelecer uma correspondência entre cada um dos espelhos e cada um dos alvos. Sendo a posição do laser em cada alvo ajustada pelos ajustes na inclinação do espelho correspondente. Procedeu-se, então, a um ajuste cíclico, onde a posição é ajustada sucessivamente em cada um dos alvos até que o feixe incida no centro de ambos e projete-se nestes com simetria radial (o uso das escalas grafadas nos alvos é bastante útil para julgar a simetria de incidência dos feixes). Nesta situação, o centro do feixe de laser coincide com o eixo óptico do filtro espacial. Na figura abaixo é esquematizada correspondência entre alvos e espelhos empregada neste trabalho:

Figura 30 - Ajuste fino da direção de propagação do feixe

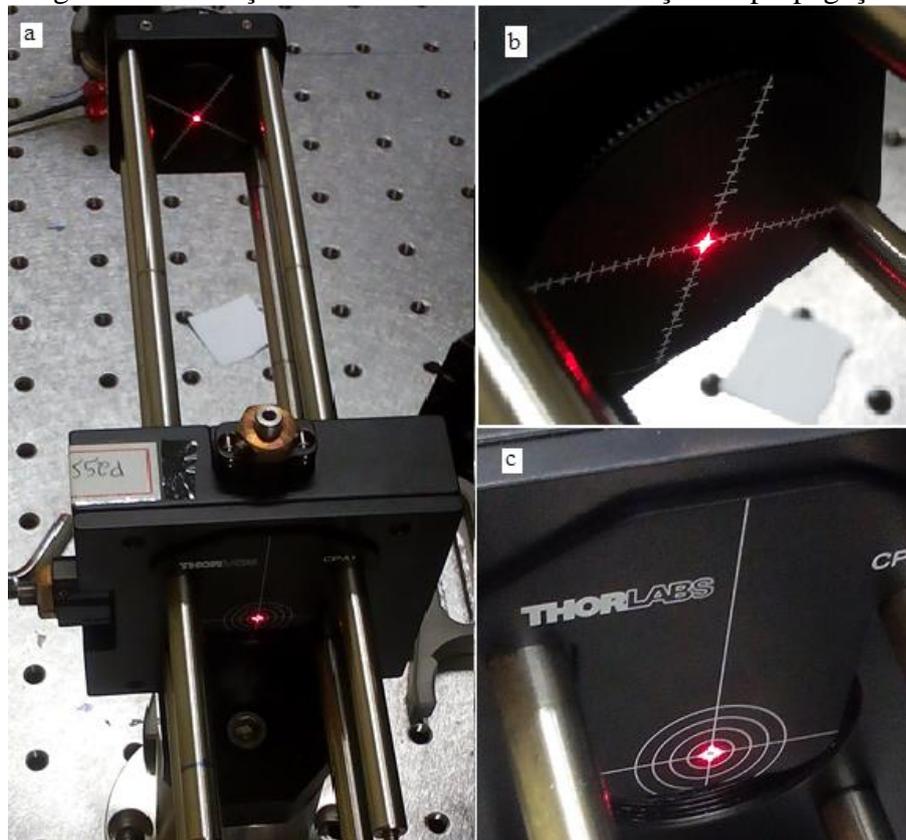


Fonte: Elaboração própria

Nota: Ajuste fino da direção de propagação do feixe de laser. Ajustam-se os espelhos 1 e 2 para centralizar a incidência nos alvos 1 e 2, respectivamente.

A Figura 31 apresenta a situação final de alinhamento do feixe obtido no laboratório:

Figura 31 - Situação final do alinhamento da direção de propagação



Fonte: Elaboração própria

Nota: (a) Situação final do alinhamento da direção de propagação do laser observada no laboratório. (b) e (c), Detalhamento do aspecto do laser ao incidir nos alvos para alinhamento acoplados na gaiola após o alinhamento.

Uma vez estabelecidas as corretas direções de propagação e de polarização do feixe de laser, procede-se ao posicionamento dos demais componentes ópticos do sistema. É importante ressaltar que a inserção de novos componentes, sobretudo lentes, ao longo do caminho óptico pode perturbar a direção de propagação do feixe outrora ajustada, prejudicando a eficiência do sistema como um todo. Logo, para o posicionamento de novos componentes, é necessário que alguns critérios sejam estabelecidos:

- 1) No caso das lentes, o feixe deve incidir no centro destas<sup>20</sup> de maneira frontal e emergir sem que a direção central do feixe seja alterada, assegurando assim que os demais componentes a serem posicionados também tenha a condição de incidência frontal satisfeita.
- 2) No posicionamento de componentes ópticos que apresentem reflexo, para garantir incidência frontal, quando necessário, o componente deve ser ajustado até que o reflexo se sobreponha ao feixe incidente.

Na seção seguinte, procede-se ao posicionamento do primeiro par de lentes<sup>21</sup>, que tem por finalidade a ampliação do feixe de laser para que o conversor de modos funcione adequadamente.

### **A.1.2 Primeiro par de lentes: expansão do feixe de laser.**

Antes laser incidir no conversor de modos para a produção do modo radial, é necessária uma ampliação do diâmetro do feixe de modo a preencher a entrada do conversor de modos Arcoptix. Após a emissão, na saída do tubo de laser, a largura característica<sup>22</sup> deste é de apenas 0,70mm, conforme informação da Thorlabs, enquanto a abertura traseira do Arcoptix é de 10,00mm.

O primeiro par de lentes é constituído pelas lentes AC254-040-A e AC254-250-A, com distâncias focais de 40mm e 250mm, respectivamente. Para que haja expansão do feixe

---

<sup>20</sup> No caso das lentes plano convexas fabricadas pela Thorlabs e empregadas nesta montagem, também é conveniente, conforme recomendado pelo fabricante, que o feixe incida na face convexa destas, emergindo pela face plana.

<sup>21</sup> Na prática, é necessário utilizar-se um filtro de linha na saída do laser, porém, como no posicionamento desde não há nenhuma dificuldade e visando prolongar a vida útil do mesmo, para reduzir-se o seu tempo de utilização, optou-se por omitir-se o seu posicionamento, mas estabelece-se que para a realização de medidas, este deva ser posicionado na saída do laser.

<sup>22</sup> A largura característica do feixe de laser gaussiano fundamental corresponde ao diâmetro delimitado por uma queda de 1/e da potência, de um lado a outro, do máximo central.

de laser, é necessário que o laser incida primeiro na lente de menor distância focal para então incidir na lente de maior distância focal. Para as lentes empregadas nesta montagem, ocorre uma ampliação  $A = 250\text{mm}/40\text{mm} = 6,25$  do feixe incidente.

Para o posicionamento das lentes do primeiro par, recomenda-se a montagem de suportes padrões<sup>23</sup> pela associação de um suporte de altura ajustável (PH3) com base de metal (BE1), no qual acopla-se um tubo de lente (SM30L05) enroscado em um fixador (LMR30), conforme esquematizado na figura abaixo. Uma vez que o suporte com a lente fora ajustado na posição ideal, fixa-se o conjunto com o garfo CF038-P5, que pode ser parafusado diretamente à mesa. Vale ressaltar que ao tubo de lente SM30L05 pode ser acoplado o alvo LMR1AP, que determina o centro da lente com precisão e cujos círculos radialmente grafados são importantes para julgar o modo como o laser incide sobre esta.

Figura 32 - Suporte padrão para os componentes ópticos



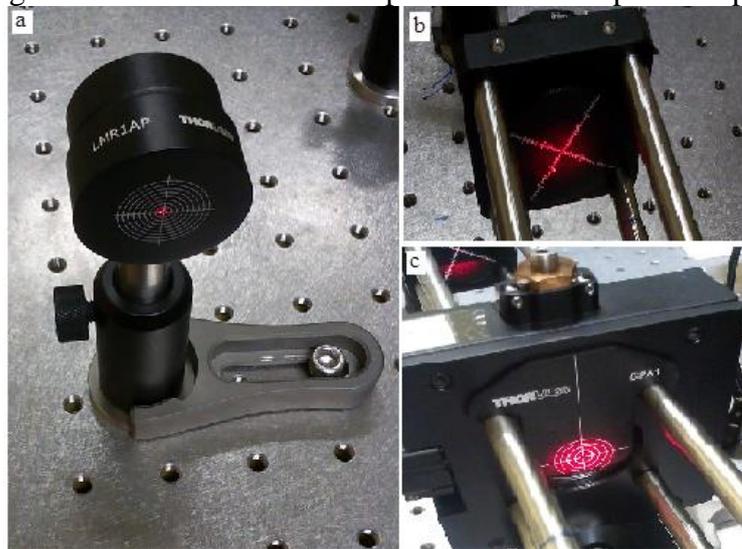
Fonte: Elaboração própria

Nota: Componentes utilizados para a montagem do suporte padrão para lentes. O alvo LMR1AP determina o centro da lente quando acoplado ao suporte SM30L05.

<sup>23</sup> Os suportes utilizados neste trabalho serão em grande maioria como os suportes padrões descritos, salvo poucas modificações, nas lentes que direcionam o feixe após o microscópio e nos componentes que se acoplam à gaiola do filtro espacial.

Para posicionar a primeira lente ao longo do caminho óptico, uma vez que esta já tenha sido montada em um suporte padrão, descrito no parágrafo anterior, faz-se uso do alvo LMR1AP e procura-se posicionar o suporte de modo a satisfazer o critério de incidência central e frontal do feixe, associado à observação da mancha de laser projetado no alvo em forma de disco e em forma de camisa anteriormente posicionados na gaiola do filtro espacial. Quando a incidência apresenta caráter frontal e intensidade radialmente distribuída nos alvos, a direção central do feixe de laser não está sofrendo desvio ao passar pela lente, que está com bom posicionamento.

Figura 33 - Posicionamento da primeira lente do primeiro par



Fonte: Elaboração própria

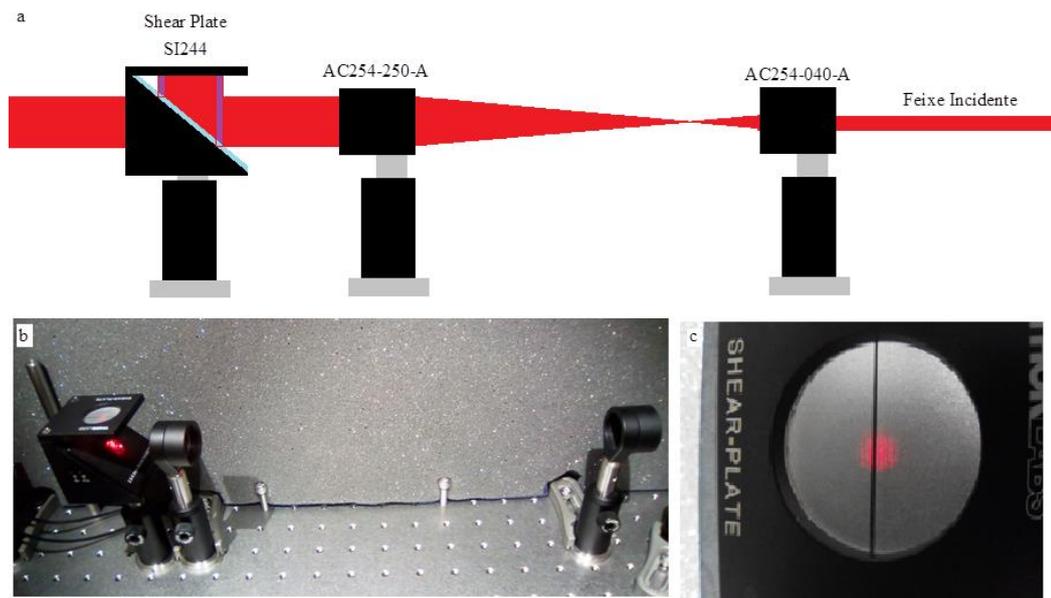
Nota: Posicionamento da primeira lente. Em A, o alvo LMR1AP, acoplado ao suporte, determinando o centro da lente. Em b e c, incidência do laser simetricamente distribuído nos alvos acoplados à gaiola do filtro espacial.

Para colimar o feixe emergente da primeira lente e completar o processo de ampliação do diâmetro do feixe, procede-se ao posicionamento da segunda lente do primeiro par (AC254-250-A), de 250mm de distância focal. Além dos critérios gerais satisfeitos pela primeira lente, que versam sobre o posicionamento da lente no caminho do laser, a distância desta à primeira lente deve ser ajustada com precisão, a fim de que os focos das duas lentes coincidam, para que o feixe emergente da segunda lente esteja colimado.

A utilização do Shear Plate (SI254) é de grande valia para a análise da colimação do feixe emergente da segunda lente. Quando um feixe colimado incide na abertura do shear plate, a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos nas faces frontal e traseira de uma lâmina de faces paralelas, faz com que estes produzam um padrão de interferência, ao incidirem no visor do dispositivo. Quando as franjas de interferência alinham-se

paralelamente a uma direção indicada pelo fabricante, o feixe incidente é considerado como colimado. No posicionamento da segunda lente, devem ser satisfeitos tanto os critérios anteriormente mencionados a respeito da direção de propagação do feixe ao incidir e ao emergir da lente, quanto o exigido pelo shear plate para a obtenção de um feixe colimado. Na figura a seguir, representa-se o primeiro funcional do primeiro par de lentes, a montagem feita no laboratório e o padrão observado no shear plate para um feixe colimado.

Figura 34 - Posicionamento da segunda lente do primeiro par



Fonte: Elaboração própria

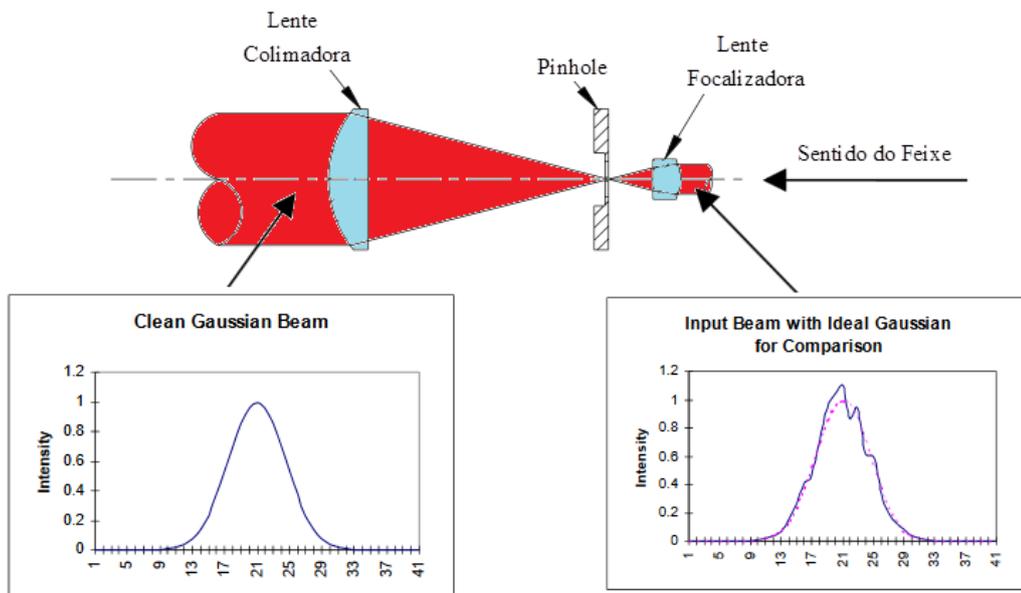
Nota: Em(a), para haver expansão do diâmetro do feixe, o foco das lentes deve coincidir e a lente de menor distância focal deve ser atravessada primeiro pelo feixe. (b) Montagem no laboratório e (c) padrão observado no shear plate.

Uma vez que o feixe está ampliado, colimado e polarizado verticalmente, este pode incidir adequadamente no conversor de modos Arcoptix. No entanto, para um melhor posicionamento deste, observou-se ser útil ajustar primeiramente o posicionamento do pinhole e do segundo par de lentes, entre os quais encontra-se o filtro espacial KT310, pois um dos critérios a ser observado para o posicionamento do Arcoptix é a posição do donut, característico do modo rosquinha, que deve estar o mais próximo possível do centro do feixe e deve haver um casamento entre a ação do Pinhole e a do Arcoptix para que um feixe com polarização radial e donut centralizado seja transmitido ao restante da óptica, culminando na objetiva. Além disto, o posicionamento do Arcoptix não altera significativamente o alinhamento do filtro espacial, que pode ser reajustado sem dificuldades para compensar a posterior imersão do conversor de modos no caminho óptico.

### A.1.3 Filtro espacial

O filtro espacial consiste de um pequeno orifício de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro e seu objetivo em um sistema TERS é eliminar a região externa do feixe de laser após e conversão de polarização linear para radial pelo Arcoptix. Dessa forma, ele seleciona a região central do feixe de laser, transmitindo-a aos elementos subsequentes no caminho óptico, enquanto impede a transmissão de “ruídos” de polarização oriundos de ordens superiores de lasers. Tais ruídos normalmente possuem raio maior do que o modo *donut*, justificando tal procedimento. Seu princípio de funcionamento baseia-se na utilização de um pequeno orifício, *pinhole*, sobre o qual uma lente convergente focaliza o feixe de laser. Por meio do ajuste fino da posição longitudinal da lente focalizadora, seleciona-se a parte do laser que será transmitida e a que será bloqueada. Para recuperar o caráter colimado do feixe de laser transmitido, uma segunda lente deve ser posicionada na saída do pinhole, e ajustada até que o feixe emergente esteja colimado. Novamente, o uso do shear plate mostra-se uma grande ajuda no posicionamento da segunda lente do filtro espacial. A Figura 35 ilustra o princípio de funcionamento do filtro espacial para um feixe de laser com polarização linear, ainda sem a presença do Arcoptix.

Figura 35 - Princípio de funcionamento do Filtro Espacial



Fonte: Adaptado de <https://www.thorlabs.com/drawings/942e322ed3ad6e58-79ADBE1D-03ED-8F6E-BA650CE7E8929EF9/KT310-Manual.pdf>.

Figura 35 Princípio de funcionamento do Filtro Espacial, apenas o máximo central é transmitido.

Boa parte do trabalho para o posicionamento do filtro espacial já foi desempenhado nas etapas precedentes, uma vez que a direção de propagação do laser e a inserção das lentes da secção anterior foi feita de modo que o feixe se propague paralelamente à direção central definida pela gaiola e compartilhe com esta a direção central do feixe de laser. No modelo KT310, empregado neste trabalho, as lentes podem ser montadas em suportes que se acoplam à estrutura da gaiola de modo que o centro das lentes esteja no eixo principal anteriormente definido. Desta forma, os critérios de incidência frontal e transmissão concêntrica ao eixo de propagação do laser já estão previamente satisfeitos. Restam, para a completa instalação do filtro espacial, o posicionamento do pinhole, e o ajuste da posição das lentes ao longo da direção de propagação do feixe.

Antes do posicionamento da lente convergente ao final da gaiola, o *pinhole* KT25S, de  $25\mu\text{m}$  de diâmetro, deve ser colocado no fundo da cavidade central do filtro espacial. Para tanto, este é introduzido horizontalmente no interior da cavidade e conduzido suavemente com uma haste à posição vertical, no fundo desta, e então nela fixado por um anel de retenção. É importante ressaltar que no manuseio do pinhole, deve-se evitar o contato direto ou indireto com o orifício do mesmo, que deve ser manuseado com segurança apenas pelas bordas do seu suporte.

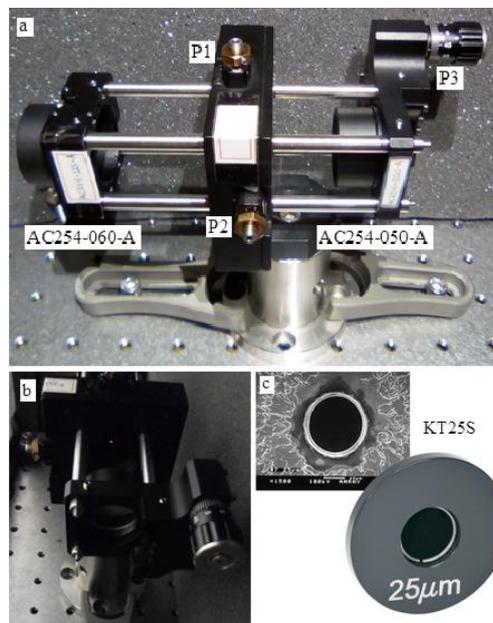
Uma vez feito o ajuste inicial da posição do pinhole, procede-se ao posicionamento inicial da lente AC254-050-A, de 50mm de distância focal, que converge o feixe incidente para este. Como esta lente exige um ajuste fino no seu posicionamento ao longo da direção de propagação do feixe, esta é montada em um suporte SM1Z, que permite ajustes micrométricos na posição da mesma. Com o posicionamento inicial, fixa-se o suporte em uma posição tal que o spot do laser no plano do pinhole seja o menor possível, significando que o ponto de focalização encontra-se próximo ou no plano do pinhole. Não necessariamente haverá transmissão do laser através do pinhole neste primeiro momento. É necessário proceder-se ao ajuste fino das posições do pinhole e da lente focalizadora.

Quanto ao pinhole, o ajuste fino é feito por meio de parafusos que o transladam em um plano perpendicular à direção de propagação do feixe incidente e, quanto à lente, faz-se uso do parafuso micrométrico acoplado ao seu suporte para deslocá-la na direção de incidência do feixe. Iniciando-se pelo ajuste do posicionamento do pinhole, procede-se ciclicamente entre os ajustes finos deste e da primeira lente do filtro espacial até que a intensidade transmitida pelo pinhole seja maximizada. Situação na qual o ponto de focalização do feixe encontra-se na mesma posição ocupada pelo orifício do pinhole. A utilização de um medidor de potência (modelo LASERMATE/D, fabricado pela Coherent) é

de essencial importância para determinar a configuração ideal para o *pinhole* e para a lente convergente.

Para o posicionamento da segunda lente, AC254-050-A, de 50mm de distância focal, montada em um suporte SPT1, e acoplada à estrutura da gaiola, faz-se uso do *shear plate* como instrumento auxiliar e determina-se a sua posição ideal para a que o feixe apresente uma boa colimação ao emergir desta. Uma vez que a segunda lente do filtro espacial está posicionada, é conveniente reajustar-se o posicionamento do *pinhole* e da primeira lente, em procedimento análogo ao já realizado, pois o medidor de potência mostra maior precisão quando o feixe incidente está colimado e não difuso.

Figura 36 - Filtro espacial montado no laboratório



Fonte: [https://www.thorlabs.com/images/GuideImages/50\\_P25C\\_SG.jpg](https://www.thorlabs.com/images/GuideImages/50_P25C_SG.jpg)

Nota: Em a, filtro espacial montado no laboratório. O ajuste fino do posicionamento do *pinhole* é efetuado através dos parafusos P1 e P2, e o da lente focalizadora, pelo parafuso P3. A distância da lente colimadora ao *pinhole* é determinada através do *shear plate*. Em b, característica da focalização do feixe no plano do *pinhole* pela primeira lente do filtro espacial. Em c, detalhamento do *pinhole* utilizado.

Ao fim do posicionamento da segunda lente do filtro espacial, têm-se um feixe colimado e, uma vez que o alinhamento foi realizado sem o conversor de modos, transmitindo apenas o máximo central da gaussiana de intensidade do laser. Agora, procede-se ao posicionamento do conversor de modos Arcoptix.

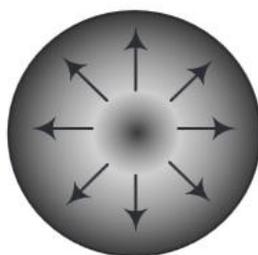
#### A.1.4 Posicionamento e ajuste do conversor de modos Arcoptix.

O conversor de modos tem como finalidade transformar a polarização vertical do feixe de laser incidente em polarização radial. Seu funcionamento baseia-se na utilização de uma célula de cristal líquido para converter a polarização linear incidente sobre esta em uma polarização radial emergente. O conversor de modos deve ser posicionado entre o primeiro e o segundo par de lentes.

O posicionamento físico do conversor de modos ao longo do caminho óptico é feito tomando-se como referência a reflexão causada por seus componentes em parte do feixe incidente, de modo que para satisfazer uma incidência frontal, adota-se como critério a sobreposição aproximada dos feixes refletidos sobre o feixe incidente.

Após o estabelecimento desta posição inicial, utiliza-se o software LCDriver, integrado ao conversor de modos Arcoptix para ajustar-se os parâmetros que permitem de fato a produção de um laser de polarização radial emergente. Para guiar o ajuste realizado por meio do software, é essencial que o aspecto do feixe transmitido pelo dispositivo seja observado e, neste ponto, é conveniente a utilização de uma lente auxiliar e um anteparo, em um processo análogo ao empregado para o ajuste da direção de polarização, descrito no início da montagem do caminho óptico. Os ajustes são feitos de acordo com orientações do manual do fabricante e os parâmetros finais obtidos no programa LCDriver devem ser anotados, dispensando, assim, um novo alinhamento após fechar o programa.

Após a calibração e inserção do Arcoptix no caminho óptico, torna-se evidente a vantagem de posicionar-se primeiro o filtro espacial do que o conversor de modos: por meio de um pequeno reajuste do filtro espacial, para compensar a perturbação causada pelo novo componente, é possível observar a posição do centro do modo *donut* no interior do feixe que é transmitido colimado pela segunda lente do filtro (este modo de polarização assemelha-se a uma “rosquinha” de padaria, por isso também é chamado de modo “rosquinha”, Figura 37). Caso o centro do *donut* não coincida com o centro do feixe, é necessário reajustar a posição do Arcoptix, seguida de um novo ajuste fino do filtro espacial. Os parâmetros para a produção da polarização radial no LCDriver não precisam ser reajustados.

Figura 37 - Representação do Modo *Donut*

Fonte: Adaptado de Niu, Gu, Dong e Zhang (2005).

Nota: Representação do modo "*donut*."

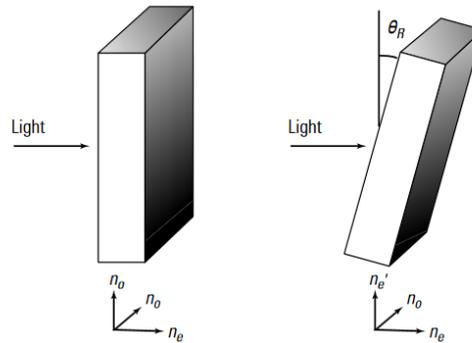
Ao final desta etapa, tem-se um feixe colimado, com polarização radial e apenas a região central do feixe sendo transmitida. Resta, então, direcioná-lo ao microscópio, o que é feito com a utilização de três espelhos. O primeiro deles tem como principal finalidade modificar a direção de propagação do feixe, em um plano paralelo à mesa, para que este propague-se em direção ao microscópio e os dois espelhos restantes formam um periscópio, responsável pela elevação do feixe até a entrada do microscópio. Entre os espelhos, porém, resta ainda introduzir mais um elemento óptico, o compensador Berek.

#### **A.1.5 Compensador: Berek.**

Os diversos componentes ópticos dispostos entre o conversor de modos e a lente objetiva podem prejudicar a qualidade da polarização radial gerada pelo Arcoptix, acarretando uma queda na intensidade do campo elétrico na região de focalização, potencialmente diminuindo a interação necessária para o TERS. Para compensar as perdas de polarização ao longo do caminho óptico e garantir que o feixe que adentra a objetiva apresente de fato polarização radial, emprega-se o Berek, nesta montagem.

O Berek pode ser entendido como uma lâmina de faces paralelas, na qual o índice de refração em uma das direções depende da inclinação da lâmina em relação à incidência do feixe. Em uma situação de incidência frontal, o Berek comporta-se como uma lâmina birrefringente e não produz alterações na luz que o atravessa. Quando o Berek é inclinado, uma das direções passa a ter um índice de refração efetivo, diferente das demais, e pode ser ajustado em função do ângulo de inclinação para compensar as perdas de polarização causadas pelos outros componentes. A figura a seguir ilustra o funcionamento do Berek:

Figura 38 - Funcionamento do Berek



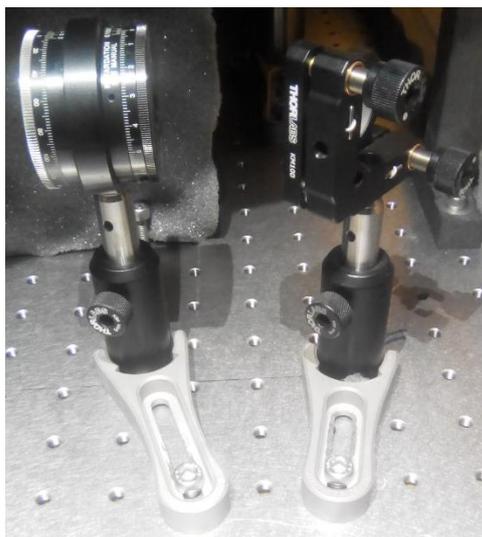
Fonte: Figura adaptada de <http://aries.ucsd.edu/LMI/TUTORIALS/polarization.pdf>.

Nota: À esquerda, o Berek em uma situação de incidência normal, comportando-se como uma lâmina birrefringente e não alterando a polarização do feixe. À direita, a inclinação da lâmina em relação à posição anterior altera o índice de refração associado a uma das direções.

Para o posicionamento inicial do Berek, conforme indicado no manual, alguns critérios iniciais devem ser satisfeitos:

- 1) O feixe deve atravessar o dispositivo como um todo, sem bater nas paredes internas do mesmo.
- 2) O feixe de laser deve incidir frontalmente a este. Recomenda-se que este seja montado em um suporte de inclinação ajustável, a fim de que esta possa ser modificada até que o reflexo do laser incidente retorne pelo mesmo caminho de incidência, quando o Berek estiver zerado. No entanto, não é necessário esse suporte específico para que o critério de incidência frontal seja satisfeito: por meio do ajuste da direção do feixe refletido pela primeira lente e direcionado para o Berek, é possível garantir uma incidência frontal do feixe de laser.

Figura 39 - Berek montado no laboratório



Fonte: Elaboração própria

Nota: Berek montado no laboratório. A condição de incidência frontal para o alinhamento inicial do Berek foi satisfeita através do ajuste na inclinação do espelho que direciona o feixe para ele.

A segunda parte do alinhamento do Berek só pode ser realizada uma vez que o feixe esteja direcionado para dentro do microscópio de forma a incidir na objetiva ou no encaixe desta<sup>24</sup>. Isso ocorre porque a qualidade da polarização do feixe na saída do microscópio (sem a lente objetiva) é o melhor parâmetro para o ajuste final do Berek. Tal ajuste é realizado com o auxílio de um polarizador linear. Procede-se da seguinte forma: à medida que o disco de orientação no corpo do compensador Berek (Figura 40) é rotacionado, observa-se, no encaixe da objetiva, se dois lóbulos do laser característicos do modo “rosquinha” estão sempre bem definidos e acompanham o giro do polarizador. Em tal situação, a polarização radial do feixe na entrada da objetiva está garantida e deve-se fixar a posição dos discos com um parafuso lateral (Figura 40).

---

<sup>24</sup> Será assumido que o feixe já se encontra direcionado para a objetiva.

Figura 40 - Polarização radial antes da objetiva



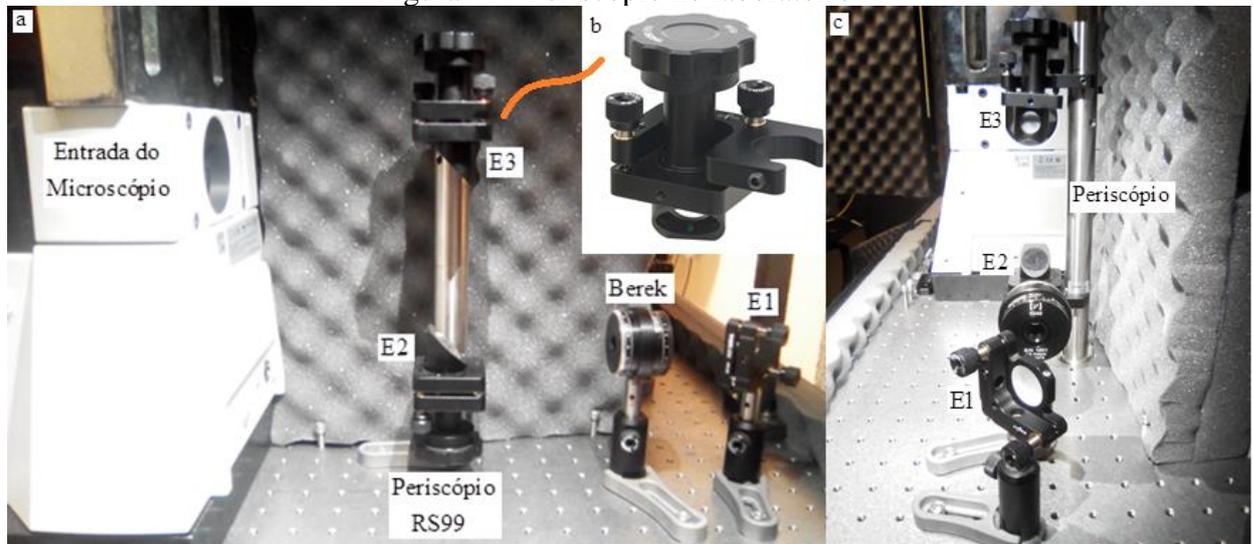
Fonte: Elaboração própria

Nota: Qualidade da polarização radial, analisada por um polarizador linear no encaixe da objetiva.

#### A.1.6 Elevação do feixe de laser para a entrada do microscópio e ajuste da posição de focalização para o centro da objetiva.

Para elevar o feixe de laser e fazê-lo incidir na entrada do microscópio, faz-se uso de um periscópio, modelo RS99, no qual monta-se espelhos um par de espelhos PF10-03-P01.

Figura 41 - Periscópio no laboratório



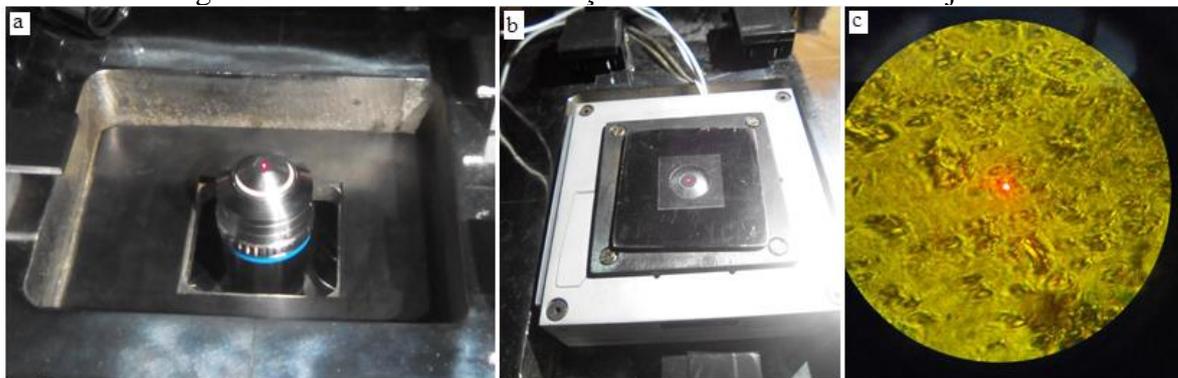
Fonte: Elaboração própria

Nota: (a), Ao centro, o periscópio montado no laboratório. Os espelhos E1 e E2 direcionam o feixe para a entrada do microscópio. O Espelho E1 direciona o feixe para o espelho E2 e satisfaz à condição de incidência frontal exigida pelo Berek. (b) Detalhe do suporte RS99T acoplado ao pedestal do periscópio. (c) Vista frontal do arranjo que direciona o feixe para o microscópio. A altura de E3 coincide com o centro da entrada do microscópio e a de E1 com a altura inicialmente ajustada para o feixe do laser, no começo do alinhamento.

Para posicionar o espelho E2, ajusta-se a altura deste até que o feixe incida aproximadamente no seu centro e em seguida, a inclinação e a rotação deste são ajustadas até que o feixe incida aproximadamente no centro de E3. A direção e a rotação de E3 são ajustados para que o feixe incida frontal e concentricamente à entrada do microscópio. Para facilitar o posicionamento do laser no centro da objetiva, além dos procedimentos anteriormente mencionados, mostrou-se útil posicionar os suportes das lentes E2 e E3 de tal forma que estas sejam paralelas entre si.

Após entrar no microscópio e ser refletido pelo espelho dicróico, previamente disposto no interior do microscópio e de modo a refletir o laser incidente para a objetiva, é importante concluir o ajuste do Berek. Dessa forma garante-se que um feixe com uma polarização radial devidamente ajustada incida na objetiva. Após este procedimento, e com a objetiva encaixada em seu suporte, é possível focalizar o laser, na superfície de uma lamínula de microscopia. Os parafusos micrométricos, que regulam a inclinação do par de espelhos no periscópio, permitem o deslocamento da posição de focalização do laser na objetiva até que esta esteja no centro da mesma (Figura 42c).

Figura 42 - Processo de focalização do feixe no centro da objetiva



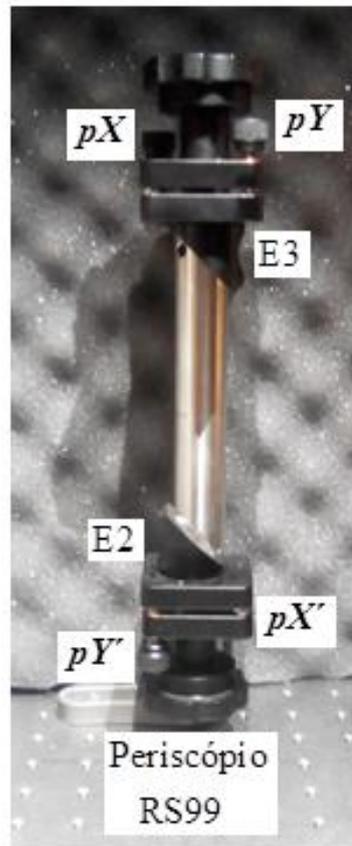
Fonte: Elaboração própria

Nota: Processo de focalização do feixe no centro da objetiva. (a) Lente objetiva montada no microscópio. (b) Focalização do feixe de laser em uma lamínula, onde se posicionam as amostras a serem analisadas. A lamínula apoia-se na plataforma de varredura XY Mad City Labs. (c) Focalização do feixe, observada através da lente ocular do microscópio.

Caso a posição de focalização do feixe não esteja centralizada na objetiva, o que pode ser observado através da ocular do microscópio, é necessário proceder-se a um ajuste fino por meio da modificação da inclinação dos espelhos montados nos suportes RS99T engastados no periscópio. O ajuste tem que ser de tal forma que não apenas a posição de focalização seja deslocada, mas de maneira que os discos de Airy abram e fechem formando círculos concêntricos e de igual intensidade quando a objetiva é levemente deslocada da

posição ideal de focalização. Para realizar o ajuste adequado da posição de focalização, é necessário que os movimentos nos parafusos do suporte superior sejam associados aos movimentos do parafuso no suporte inferior, conforme indicado na figura abaixo:

Figura 43 - Detalhamento do Periscópio no laboratório



Fonte: Elaboração própria

Nota: Os parafusos  $pY$  e  $pY'$  deslocam a posição de focalização na direção vertical, os parafusos  $pX$  e  $pX'$  são responsáveis pelo ajuste horizontal.

Os parafusos  $pY$  e  $pY'$ , nos suportes superior e inferior, respectivamente, são responsáveis por deslocar o ponto de focalização na direção vertical, quando observado através da ocular. Como regra a ser seguida para o ajuste, movimenta-se os parafusos apenas em uma direção. Por exemplo, com  $pY$  subindo o spot para a posição central de focalização, ocorre uma perda da concentricidade dos anéis observados na focalização, para que o padrão concêntrico e de intensidade radialmente distribuída seja recuperado, utiliza-se o parafuso  $pY'$ , movendo o *spot* em direção contrária. Embora os parafusos desloquem o *spot* do laser na focalização em direções contrárias, ao final de um ciclo, o ponto ideal de focalização apresentará um deslocamento preferencial em uma direção. Se o sentido desta afastar, em vez

de aproximar, o ponto de focalização do centro da objetiva, as funções de  $pY$  e  $pY'$  devem ser invertidas. Procede-se ciclicamente até que o foco ocorra na posição ideal.

Para o posicionamento do laser na direção horizontal, procede-se de maneira análoga ao descrito acima, mas empregando-se os parafusos  $pX$  e  $pX'$ , em vez de  $pY$  e  $pY'$ . Algumas observações são bastante válidas: 1) se o *spot* do laser estiver se deslocando na direção diagonal, quando os parafusos direcionais dos espelhos são rotacionados, os suportes destes devem ser reajustados conforme anteriormente descrito quando do posicionamento do periscópio; 2) se o *spot* estiver muito distante da posição central, a ponto do seu deslocamento por meio do ajuste nos parafusos dos suportes dos espelhos ser ineficiente, é necessário um ajuste mais grosso, por meio do reposicionamento, vertical ou horizontal, dos suportes dos espelhos no periscópio como um todo.

## **A.2 Direcionamento do laser após o microscópio.**

Uma vez que o ponto de focalização do laser está posicionado no centro da objetiva e pronto para incidir adequadamente na amostra é necessário proceder ao alinhamento do caminho óptico após a amostra, a fim de que a informação proveniente da amostra seja coletada e encaminhada de maneira adequada para o espectrômetro ou para a APD, que farão o estudo dos espalhamentos de luz produzidos pela interação do laser incidente com a amostra.

Após ser refletido pela amostra, o feixe carregando informações desta retorna pelo mesmo caminho incidente, através da objetiva, e incide sobre o espelho dicróico, que separa o feixe proveniente da amostra em duas partes, uma refletida, que refaz todo o caminho do laser incidente antes do microscópio, e uma parte transmitida, que sai pela abertura lateral do microscópio. A segunda etapa do alinhamento diz respeito ao tratamento do feixe de laser transmitido pelo espelho dicróico<sup>25</sup>.

### **A.2.1 Colimação do feixe proveniente do microscópio após a interação com a amostra.**

Imediatamente após deixar o microscópio, o laser transmitido pelo dicróico apresenta um aspecto bastante difuso devido à óptica interna do microscópio. Assim, para que o máximo de informação seja transportada para a APD e para o espectrômetro, é conveniente

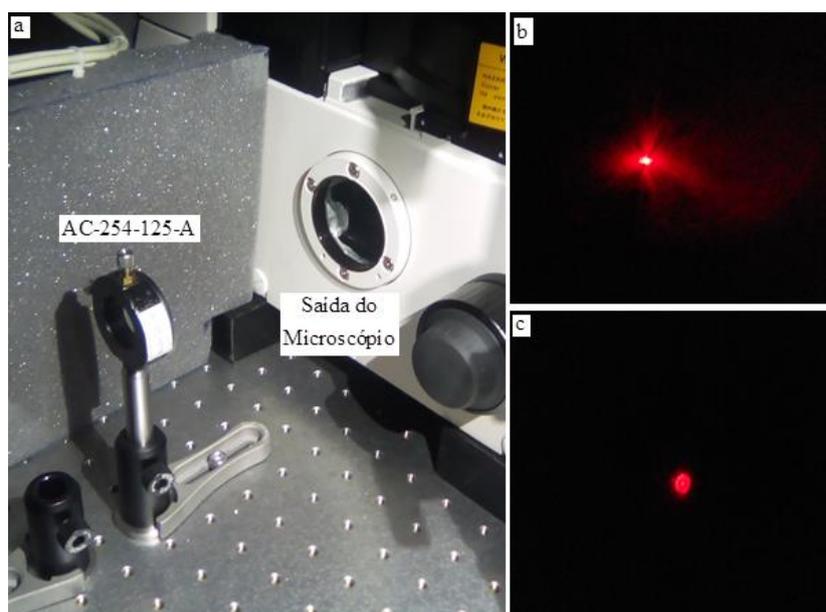
---

<sup>25</sup> Para melhor observação do feixe transmitido, é conveniente utilizar um fragmento de silício e focalizar o laser sobre a superfície deste.

utilizar uma lente (AC-254-15-A, 125mm de distância focal) para colimar o feixe emergente do microscópio.

No posicionamento da lente escolhida, alguns novos parâmetros para que o feixe seja considerado colimado devem ser observados, pois para esta aplicação o *Shear Plate* perde a sua funcionalidade, provavelmente devido ao tamanho não pontual do feixe de laser (a mancha deste ao incidir no dícroico pode ser considerada como ponto emissor do feixe transmitido, mas esta apresenta tamanho não pontual) e à óptica interna ao microscópio. Procura-se, então, posicionar-se a lente frontalmente ao feixe transmitido pelo microscópio e de modo que o feixe emergente da lente apresente a menor abertura possível ao propagar-se em caminho óptico tão longo quanto for possível no ambiente do laboratório (tipicamente, 1-2 m). O eixo central do feixe transmitido não ter inclinação, horizontal ou vertical, significativa, ao propagar-se em uma distância considerável. O primeiro critério justifica-se pelo caráter não pontual para a fonte do laser transmitido, que implica em uma abertura do feixe de laser, à medida que este se propaga e o segundo critério ajuda tanto na minimização da abertura do feixe, quanto na garantia de que o feixe não incida obliquamente nos demais componentes a serem posicionados, ou mesmo incida obliquamente os instrumentos de análise, diminuindo a sua eficácia. Na Figura 44, abaixo, apresenta-se a montagem realizada no laboratório e os feixes anterior e posterior à colimação. O posicionamento final da lente AC-254-125-A ocorre a aproximadamente 12,5cm da saída do microscópio.

Figura 44 - Colimação do laser na saída do microscópio

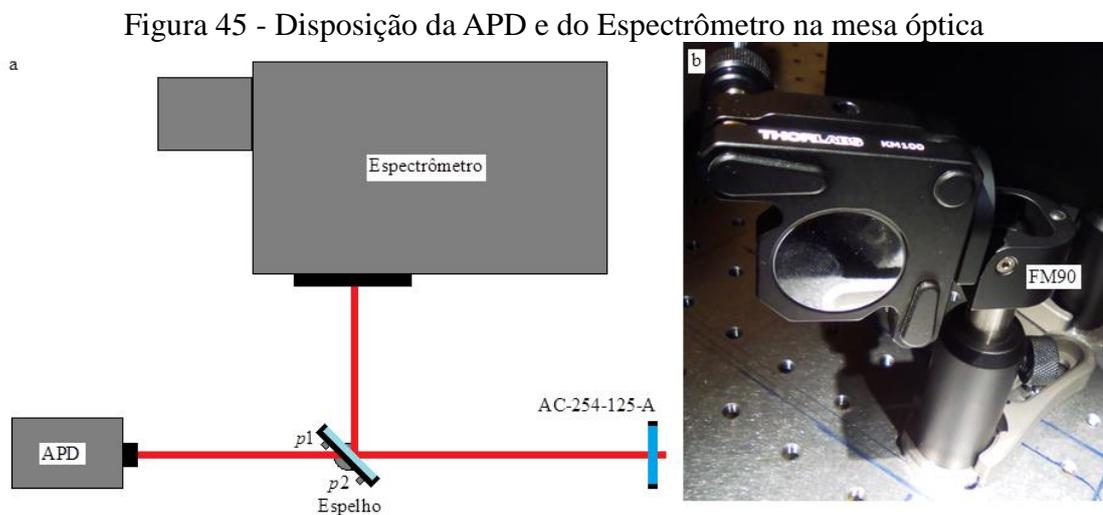


Fonte: Elaboração própria

Nota: Em a, lente colimadora após a saída do microscópio. Em b, feixe logo após a saída do microscópio. Em c, feixe após ser colimado pela lente.

### A.2.2 Direcionamento do feixe para o espectrômetro.

Após a colimação do feixe espalhado, este pode ser direcionado para a APD ou para o espectrômetro. Por facilidade, optou-se por dispor o espectrômetro e a APD conforme indicado na Figura 45a, de modo que o espelho montado em suporte basculante<sup>26</sup> possa ser utilizado para selecionar se o feixe deve ser direcionado para o espectrômetro ou para a APD.



Fonte: Elaboração própria

Nota: (a) Disposição da APD e do Espectrômetro sobre a mesa óptica. O espelho montado em suporte basculante possibilita à seleção casual de quando o feixe deve dirigir-se ao espectrômetro e quando o feixe deve dirigir-se para a APD. (b) Espelho dobrável montado no laboratório, o adaptador FM90 confere o caráter seletor ao espelho.

O direcionamento do laser para que este possa ser analisado pelo espectrômetro é realizado em 3 etapas.

- 1) **Posicionamento do espelho seletor.** Para que o espelho seletor esteja bem posicionado, o feixe refletido deve incidir de forma central e frontal, não oblíqua, na entrada do espectrômetro. Para tanto, é necessário ajustar-se sucessivamente a posição e a inclinação do espelho (por meio dos parafusos micrométricos do suporte) ao longo do caminho do laser incidente, até que o ponto de incidência do laser na superfície do espelho e o centro da abertura do

<sup>26</sup> Além do caráter basculante do espelho seletor, para um ajuste fino deste, convém que este seja montado em um suporte de inclinação ajustável, semelhante aos empregados para o direcionamento do laser no começo do alinhamento.

espectrômetro formem uma reta perpendicular à superfície frontal do espectrômetro. Para ajudar neste posicionamento, é útil utiliza-se um anteparo a ser interposto em diversos pontos ao longo do caminho do laser refletido e verificar se o ponto de incidência deste no anteparo não se altera<sup>272829</sup>.

- 2) **Posicionamento inicial da lente que focaliza o feixe dentro do espectrômetro.** O posicionamento inicial da lente que focaliza o feixe refletido pelo espelho para dentro do microscópio não apresenta segredo, basta utilizar o alvo em forma de disco, que se acopla aos suportes, empregado no posicionamento das lentes do primeiro par de lentes, da etapa anterior, e verificar os mesmos critérios observados anteriormente, de incidência frontal e no centro da lente, determinado precisamente pelo alvo auxiliar. A atenção no posicionamento desta lente diz respeito ao suporte no qual ela é montada. Para permitir um ajuste fino no posicionamento da lente, necessário à calibração do espectrômetro, ao suporte padrão anteriormente empregado, associa-se um suporte com parafusos translacionais nas direções do plano da mesa (dois suportes MS1 em direções cruzadas e montados em uma base MS101), e a lente é acomodada em um suporte com translações XY, em vez do suporte usual.

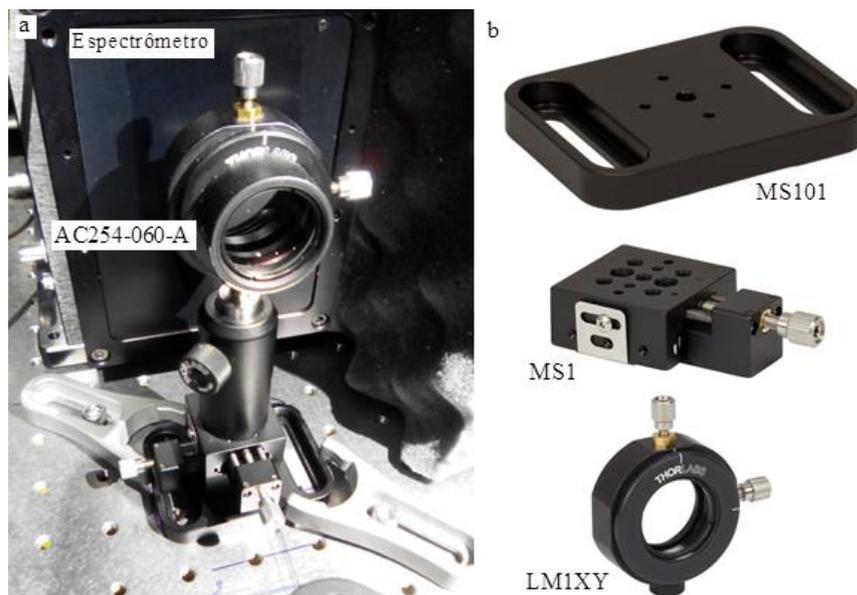
---

<sup>27</sup> Este procedimento compartilha do mesmo princípio do empregado utilizando alvos acoplados à gaiola do filtro espacial para o alinhamento da direção de propagação do laser, realizado na primeira parte deste alinhamento.

<sup>28</sup> Caso a situação de incidência frontal, na abertura do espectrômetro, do feixe refletido não possa ser estabelecida com o uso de apenas um espelho, caso em que o feixe incidente no espelho e o refletido por este e incidindo no centro da abertura formem um plano oblíquo à superfície frontal do espectrômetro, pode-se fazer uso de um outro espelho auxiliar, formando um “triângulo de laser”, semelhante ao empregado na primeira etapa do alinhamento anteriormente mencionada.

<sup>29</sup> Por coincidência, nesta montagem, o feixe colimado na saída do microscópio e a abertura do espectrômetro estavam ambos aproximadamente a uma mesma distância de 5 polegadas da mesa óptica.

Figura 46 - Convergência do feixe para o interior do espectrômetro



Fonte: Elaboração própria

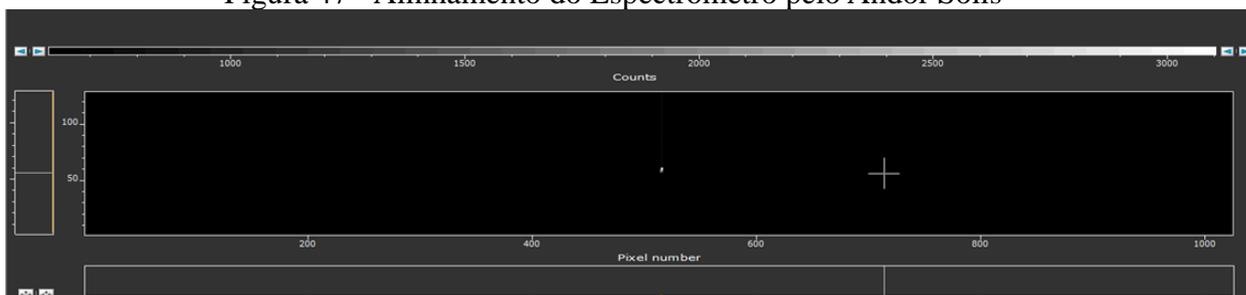
Nota: Em a, lente responsável pela convergência do feixe proveniente da amostra para o interior do espectrômetro. Em b, elementos constituintes da base, MS101 e MS1, e suporte da lente, LM1XY, que possibilitarão o ajuste fino da posição da lente.

- 3) **Ajuste fino da lente que direciona o feixe para dentro do espectrômetro e calibração deste utilizando silício.** O ajuste fino do posicionamento da lente que converge o feixe a ser analisado para o interior do espectrômetro é realizado através do software do espectrômetro (Andor Solis for Spectroscopy: CCD-13450), no modo “Imagem”, na função “Take Video”. Tudo consiste em maximizar, por meio de deslocamentos sutis<sup>30</sup> a serem realizados no sistema de ajuste fino anteriormente comentado, as contagens<sup>31</sup> lidas pela CCD, quando a grade de difração deste está zerada (o que permite a passagem direta de toda a luz que adentra o espectrômetro para a CCD, sem que esta sofra desvio na grade de difração).

<sup>30</sup> A grosso modo, a distância inicial da lente à entrada do espectrômetro pode ser tomada como sendo aproximadamente igual a distância focal da lente (menos 1cm, no caso do modelo ANDOR SR303i, empregado no laboratório, cuja entrada real é recuada de um centímetro no interior de uma cavidade).

<sup>31</sup> Nesta etapa do alinhamento, é importante que sejam utilizados alguns filtros de intensidade neutra, para reduzir a potência do laser que adentra o espectrômetro. Uma potência muito elevada colocaria em risco o funcionamento do equipamento, excedendo o limite de saturação da CCD. Recomenda-se iniciar o processo com o filtro máximo e diminuí-lo até que a leitura no espectrômetro seja suficiente, mas não significativamente grande, excedendo  $10^4$  counts.

Figura 47 - Alinhamento do Espectrômetro pelo Andor Solis



Fonte: Elaboração própria

Nota: Interface do programa do Espectrômetro durante o alinhamento, para um filtro de densidade neutra igual a 7, para 100um de abertura da fenda do espectrômetro. O ponto central corresponde ao feixe de laser focalizado na CCD. Na barra horizontal superior, estão indicados a contagem de counts lidos pelo espectrômetro

Figura 48 - Abertura da fenda versus counts

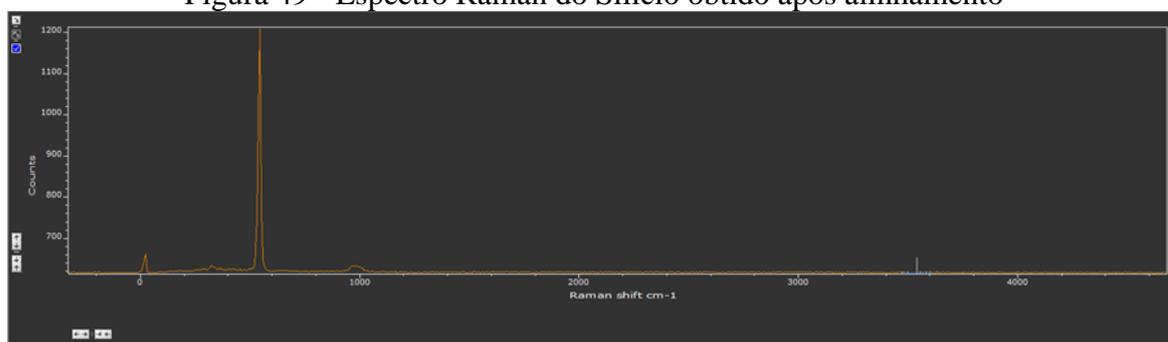
| Abertura ( $\mu\text{m}$ ) | Counts |
|----------------------------|--------|
| 100.0                      | 3000   |
| 50.0                       | 2500   |
| 25.0                       | 2000   |
| 10.0                       | 960    |

Fonte: Elaboração própria

Nota: Abertura da fenda do espectrômetro versus counts, para um filtro de densidade neutra igual a 7.

Após este alinhamento, já é possível obter o espectro Raman da amostra<sup>32,33</sup>, conforme ilustrado na Figura 49 para a amostra padrão de silício.

Figura 49 - Espectro Raman do Silício obtido após alinhamento



Fonte: Elaboração própria

<sup>32</sup> Assume-se que o filtro passa banda para a frequência emitida pelo laser já tenha sido previamente posicionado na saída do tubo de laser.

<sup>33</sup> A utilização de um filtro passa longa é conveniente para minimizar o efeito do espalhamento Rayleigh na medida. Na montagem realizada no laboratório, este foi fixado logo após a lente colimadora, em um suporte basculante.

Nota: Espectro do silício após o ajuste final do espectrômetro. Para minimizar a contribuição do efeito Rayleigh, utiliza-se um filtro passa longa.

### A.2.3 Alinhamento da APD

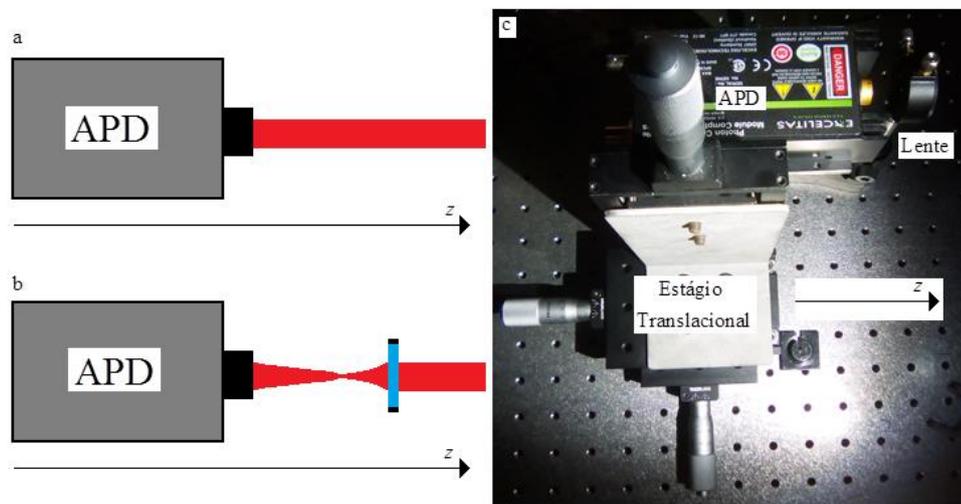
A APD (*Avalanche Photo Diode*) é empregada nesta montagem como um instrumento auxiliar na análise das amostras. Devido a sua elevada sensibilidade à fótons, com ela é possível realizar rápidos mapeamentos óticos da amostra, ajudando a identificar pontos de interesse que poderão ser melhor avaliados com a ajuda do espectrômetro. Seu funcionamento consiste na contagem dos fótons que adentram o dispositivo. Se um filtro passa-banda é conveniente disposto em sua entrada de modo a permitir a passagem de fótons associados a um determinado comprimento de onda característicos de um pico no espectro vibracional, pontos onde o espalhamento Raman é mais intenso serão associados a leituras maiores pela APD. Uma vez que os locais de melhor espalhamento Raman estão determinados na amostra, é possível analisar o espectro Raman proveniente de tais locais através do espectrômetro.

No posicionamento e ajuste da APD procede-se de maneira análoga ao que fora realizada para o espectrômetro. Procede-se na seguinte sequência:

- 1) **Posicionamento inicial da APD.** Seguindo-se a disposição previamente idealizada, posiciona-se a APD de maneira que o laser colimado proveniente da amostra incida frontalmente em sua abertura, situação que pode ser verificada se, ao afastar-se ou aproximar-se a APD (previamente montada em um estágio translacional XYZ) na direção do feixe incidente, o laser continua formando o mesmo padrão ao projetar-se na abertura. Este procedimento equivale ao de interpor-se um obstáculo em posições sucessivas do laser para verificar a colimação deste ou a incidência frontal, quando do direcionamento para o espectrômetro.
- 2) **Posicionamento da lente que converge o laser incidente para o interior da APD.** O posicionamento desta lente, que desempenha papel semelhante ao daquela utilizada no ajuste do espectrômetro, mostra-se bem mais simples que no caso precedente: observam-se apenas a condição de incidência frontal e central do feixe de laser. Para verificar se tal critério é satisfeito, translada-se novamente a APD na direção do feixe incidente, observando-se a mancha que este projeta em sua entrada, se como efeito das translações, a mancha aumentar

ou diminuir de tamanho concentricamente à abertura frontal da APD, o cone de abertura do laser proveniente da lente incide frontalmente no dispositivo. Antes de proceder-se ao ajuste fino, a ser realizado através dos parafusos micrométricos do estágio translacional, translada-se a APD na direção do feixe até que a maior parte do laser proveniente da lente esteja convergindo para dentro do dispositivo.

Figura 50 - Posicionamento da APD



Fonte: Elaboração própria

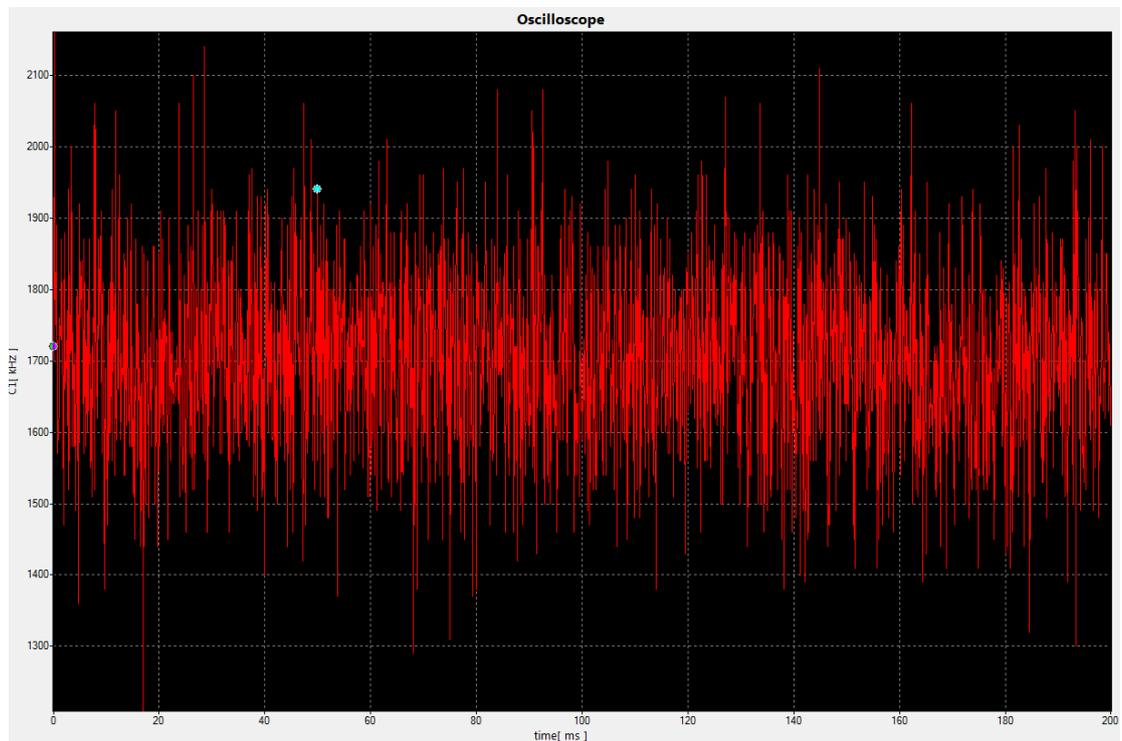
Nota: Em a, princípio do posicionamento da APD, ao transladar-se a ADP na direção z, a projeção do laser na entrada do dispositivo não se altera. Em b, à medida que a APD é transladada na direção z, a projeção do laser na entrada do dispositivo varia concentricamente. Em c, APD montada no laboratório.

- 3) Para o ajuste fino do posicionamento da APD, utiliza-se o osciloscópio do RHK para fazer a leitura do número de contas<sup>34</sup> e acionam-se ciclicamente o parafusos translacionais do estágio<sup>35</sup> até que o número de contas lidas pela APD seja maximizado.

<sup>34</sup> Para evitar a saturação e danos ao dispositivo, nesta etapa do alinhamento deve ser utilizado um filtro de densidade neutra elevado para diminuir a intensidade do laser incidente no dispositivo. Na montagem realizada em laboratório, utilizou-se um filtro de densidade neutra igual a 7.

<sup>35</sup> Para aumentar a eficiência do equipamento face a influências externas não provenientes do laser, acondicionou-se a APD no interior de uma câmara escura, cuja única abertura, de tamanho diminuto, destina-se a passagem do laser a ser analisado, e adaptada à utilização do parafusos micrométrico do estágio translacional.

Figura - Interface do osciloscópio após o ajuste fino da APD



Fonte: Elaboração própria

Nota: Interface do osciloscópio ao final de um ajuste fino da APD. Os counts máximos chegaram a 2100KHz.

Após o ajuste final da APD, desde que o filtro adequado tenha sido posicionado em sua entrada, uma imagem da leitura da APD, associada a deslocamentos da amostra realizados pelo Mad City Labs, pode ser obtida e utilizada para a obtenção do espectro Raman em pontos de maior sinal Raman lido pela APD.