

**Crescimento de cristais nanométricos de NaCl e KBr para estudo de interação ponta-amostra via nano-espectroscopia de infravermelho síncrotron**

Orientador: **Raul de Oliveira Freitas**  
Unidade CNPEM: **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**  
Departamento: **Linha de Nano-espectroscopia de Infravermelho**

**Introdução e motivação**

Nanoespectroscopia de infravermelho (nano-FTIR) é uma das principais técnicas correntes para a caracterização química de materiais na nanoescala e foi realizada com a implementação de fontes térmicas de banda larga de infravermelho (IR) no experimento de microscopia óptica de campo próximo por varredura (s-SNOM) [1]. Apesar do alto fluxo de fótons e banda ultra-larga, fontes térmicas de IR possuem baixo brilho e não são polarizadas, desvantagens que limitam de forma crítica a aplicação do s-SNOM na análise de materiais em geral e, portanto, motivam a busca por fontes IR mais eficientes. Lasers de IR banda larga têm demonstrado importante progresso na análise nanométrica da química de materiais desafiadores como, por exemplo, blenda de polímeros [2] e minerais biológicos [3], no entanto, ainda possuem largura de banda insuficiente para a cobertura plena e contínua da faixa de “fingerprint” de IR a qual equivale a uma grande porção do espectro de infravermelho médio (mid-IR). Por outro lado, fontes de IR síncrotron, há tempos estabelecidas como principais fontes em experimentos de fronteira em micro-espectroscopia de IR ( $\mu$ -FTIR), se mostram excelentes fontes para o experimento s-SNOM dado o alto brilho dessa radiação ao longo de todo o espectro eletromagnético de IR além de ser totalmente polarizada. De fato, resultados importantes começam a surgir da combinação síncrotron s-SNOM em estudos de materiais semicondutores [4], tecidos biológicos e minerais [5], materiais extra-terrestres [6], polímeros [7] e materiais bidimensionais [8].

Técnicas de microscopia, em sua maioria, possuem resolução espacial limitada por difração e, conseqüentemente, não podem resolver objetos menores que aproximadamente metade do comprimento de onda da radiação. Este limite, também conhecido como limite de

Abbe, é aplicado a qualquer faixa do espectro eletromagnético e, portanto, restringe a microscopia de IR a resoluções espaciais não melhores que  $3\ \mu\text{m}$  a  $5\ \mu\text{m}$ . Em s-SNOM, o limite fundamental de Abbe é superado pela combinação de  $\mu$ -FTIR com Microscopia de Força Atômica (AFM). A radiação é focalizada na ponta de AFM que atua como uma antena concentrando o campo elétrico incidente em seu ápice. Este campo evanescente, criado pelo efeito antena, se mantém confinado na superfície da ponta formando uma nova fonte de luz cujo tamanho depende apenas da forma da ponta e não mais do comprimento de onda da radiação [9]. A resolução típica de s-SNOM é melhor que 40 nm considerando o fato das pontas de AFM serem construídas com raios típicos de poucas dezenas de nanômetros. Para o experimento com luz síncrotron, um feixe de banda larga de IR é utilizado como fonte no s-SNOM possibilitando a realização de nano-espectroscopia de IR (nano-FTIR).

Assim como no clássico experimento de FTIR, a nano-FTIR requer normalização do espectro da amostra por um espectro de referência o qual contém a responsividade do detector convoluída com a absorção de IR pelo ambiente. Para o caso do nano-FTIR, a interação da radiação IR com a matéria é dada pela interação ponta-amostra. Assim, espectros de referência são tomados a partir da medição s-SNOM da superfície de um material sem modos vibracionais na faixa de mid-IR, como metais por exemplo, no mesmo ambiente a ser utilizado na medição de amostras. Além de informações ambientais e do detector, o espectro de referência da nano-FTIR contém a função geométrica da ponta a qual define a distribuição espacial tridimensional do campo elétrico no ápice da ponta. Para análise de sistemas orgânicos, em geral são preparadas amostras em fatias de 50 nm a 200 nm as quais são montadas sobre substrato metálico, em geral ouro. Neste arranjo, o baixo espalhamento do material orgânico é compensado pela amplificação do sinal pelo substrato metálico, condição essencial para casos extremos nos quais o espalhamento da amostra é próximo ao ruído da técnica. Até o momento pouco se sabe sobre a influência da espessura das amostras no processo de normalização.

## **Objetivos**

Este projeto estudará o papel da espessura de amostras no processo de normalização na nano-FTIR. Para isso, filmes nanométricos transparentes ao IR e com diferentes espessuras serão analisados por nano-FTIR. Para uma comparação precisa, as diferentes amostras deverão ser compatíveis entre si em morfologia e cristalinidade, variando apenas a espessura dentro da faixa típica de espessura de amostras (50 nm – 200 nm). Uma vez dominada a etapa de preparação dos filmes nanométricos, estes serão caracterizados por nano-FTIR e a comparação entre os diversos espectros fornecerá um mapa geral da presença (ou ausência) de correlação

entre características espectrais e espessuras. Caso haja dependência do espectro de referência com a espessura dos cristais transparentes, será descrita uma função-correção a ser aplicada em amostras reais, como filmes orgânicos, de acordo com suas espessuras.

O estudo é inovador e de alto interesse para a comunidade de óptica de campo-próximo, e nano-espectroscopia de IR. Considerando que apenas 3 síncrotrons no mundo podem realizar nano-FTIR, pouco se tem estudado sobre a compatibilidade de normalização entre amostra (espessura finita como gap entre ponta e amostra) e o substrato puro (zero gap entre ponta e amostra). Este projeto possui grande potencial de gerar uma publicação em revista especializada dado o nível de pioneirismo da proposta.

## **Metodologia**

### *Etapa 1 (4 meses)*

Os cristais de Brometo de Potássio (KBr) e Cloreto de Sódio (NaCl), ambos transparentes ao IR em larga faixa espectral, serão crescidos por método “drop-cast” de soluções com diferentes diluições sobre substratos de ouro e silício. Estes cristais são altamente higroscópicos e assim exigem controle ambiental de umidade para seu crescimento. Assim, parâmetros como percentual de diluição, umidade do ambiente de crescimento, temperatura do substrato e tamanho da gota-semente serão testados exaustivamente. A qualidade dos cristais será avaliada via microscopia óptica (cristais com áreas micrométricas), microscopia eletrônica de varredura (SEM, para cristais nanométricos) e AFM. Cristalinidade, rugosidade, geometria e espessura serão os principais parâmetros de qualidade a serem checados. Pretende-se obter cristais com espessuras entre 50 nm e 200 nm com extensão mínima de 1  $\mu\text{m}$ .

### *Etapa 2 (4 meses)*

Passada a etapa 1, cristais com diferentes espessuras serão analisados por nano-FTIR na linha de Nanoespectroscopia de Infravermelho do LNLS. Espectros pontuais de 25 x 25  $\text{nm}^2$  serão tomados nas regiões mais planas das amostras e serão comparados entre si para as diferentes espessuras de amostras para um dado substrato (Au ou Si) e para um dado tipo de cristal (KBr ou NaCl).

### *Etapa 3 (4 meses)*

Caso haja variação espectral entre as diferentes amostras em uma das configurações propostas, tentaremos deconvoluir a função espectral que rege a dependência do espectro com a espessura da amostra. Uma vez deconvoluída a dependência da espessura para uma determinada ponta de AFM, serão realizadas medidas de amostras padrão de filmes poliméricos (PMMA e PDMS) com espessuras calibradas e já disponíveis na linha de luz. Portanto, esta etapa será dedicada ao processamento e análise dos dados, estudo da função de deconvolução espectral, redação de relatório e eventualmente do artigo.

### **Bibliografia**

1. Huth, F., Schnell, M., Wittborn, J., Ocelic, N. & Hillenbrand, R. Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source. *Nat. Mater.* **10**, 352–6 (2011).
2. Huth, F. *et al.* Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. *Nano Lett.* **12**, 3973–8 (2012).
3. Amarie, S. *et al.* Nano-FTIR chemical mapping of minerals in biological materials. *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 312–323 (2012).
4. Hermann, P. *et al.* Characterization of semiconductor materials using synchrotron radiation-based near-field infrared microscopy and nano-FTIR spectroscopy. *Opt. Express* **22**, 17948–58 (2014).
5. Bechtel, H. A., Muller, E. A., Olmon, R. L., Martin, M. C. & Raschke, M. B. Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 7191–7196 (2014).
6. Dominguez, G. *et al.* Nanoscale infrared spectroscopy as a non-destructive probe of extraterrestrial samples. *Nat. Commun.* **5**, 5445 (2014).
7. Pollard, B., Maia, F. C. B., Raschke, M. B. & Freitas, R. O. Infrared Vibrational Nanospectroscopy by Self-Referenced Interferometry. *Nano Lett.* **16**, 55–61 (2016).
8. Barcelos, I. D. *et al.* Graphene/h-BN plasmon–phonon coupling and plasmon delocalization observed by infrared nano-spectroscopy. *Nanoscale* **7**, 11620–11625 (2015).
9. Keilmann, F. & Hillenbrand, R. Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 787–805 (2004).