



Inovação e metrologia em sondas para nano espectroscopia Raman (TERS).

Dr. Thiago de Lourenço e Vasconcelos

Pesquisador Tecnologista na Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO

Introdução

A nano espectroscopia Raman (*tip-enhanced Raman spectroscopy* - TERS) é uma técnica capaz de gerar imagens de espalhamento Raman com resolução lateral superior ao limite de difração óptica. Para isso, TERS utiliza uma sonda com funcionalidade de nanoantena óptica para fazer uso da informação do campo próximo (componentes evanescentes) levando ao aumento do sinal Raman coletado¹. Assim, a resolução lateral da imagem produzida estará, agora, limitada pela dimensão do ápice da sonda (~ 20 nm), e dependerá também do contraste entre a informação coletada de campo próximo e a de campo distante. No caso específico de aplicações de TERS em amostras bidimensionais, onde a contribuição de campo distante é intensa e provem da área da amostra iluminada por toda a extensão do foco do laser, a sonda utilizada deve apresentar alta eficiência óptica. Neste trabalho, apresentamos um novo método de fabricação, reprodutível e compatível com fabricação em larga escala, de sondas piramidais que possibilitam o controle da ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR)^{2,3}. Tratam-se das nanoantenas ópticas apelidadas por PTTs (*plasmon-tunable tip pyramids*). Ao sintonizar o LSPR no comprimento de onda do laser utilizado, é possível gerar fortes aumentos de sinal Raman, suficientes para a aplicação de TERS em todo o grupo de amostras bidimensionais.

Resultados e Discussão

Dezenas de sondas PTTs foram fabricadas com morfologia adequada para sintonizar LSPR nas faixas de infravermelho próximo e vermelho do espectro eletromagnético. Ao aplica-las em um experimento TERS sobre monocamada de grafeno em um sistema equipado com laser de HeNe, foi possível identificar a dimensão ideal da nanoestrutura que resulta no casamento da LSPR no comprimento de onda do laser. Com as sondas PTTs sintonizadas, foram gerados recordes em aumentos de sinal Raman em experimento TERS sobre grafeno. Em seu

maior valor, observamos um aumento de aprox. 72x na intensidade da banda G' (Figura 1a), o que corresponde a uma melhora de ~1800% quando comparado ao gerado por sondas do estado da arte.

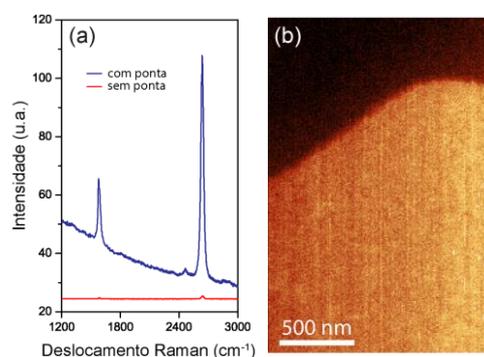


Figura 1. (a) Espectros Raman com (azul) e sem (vermelho) a sonda PTTp em experimento TERS sobre monocamada de grafeno. (b) Imagem TERS da banda G' de monocamada de grafeno.

Conclusões

Este novo método apresenta reprodutibilidade de aprox. 90% na fabricação de sondas que geram imagens TERS com resolução melhor que 30 nm. Esta inovação permite, de forma reprodutível e corriqueira, realizar experimentos TERS com alto contraste mesmo em amostras bidimensionais, como monocamada de grafeno (Figura 1b).

Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Inmetro, Faperj, Capes, Finep e CNPq.

¹T. L. Vasconcelos et al., ACS Nano, 9, 2015, pp 6297–6304.

²T.L. Vasconcelos et al., Adv. Optical Mater., 6, 2018, pp 1800528.

³BR102015010352-2, WO2016/178193, US10274514B2.