

Estudo do efeito da morfologia nas propriedades vibracionais de nanofios de Te

Erika P. Pimenta, Eduardo N. D. de Araújo, Sukarno O. Ferreira, Gabriel T. Massardi

ODS 9

Pesquisa

Introdução

A espectroscopia Raman é uma técnica versátil e não destrutiva, amplamente utilizada para investigar diversas estrutura e interações moleculares, baseando-se no fenômeno de espalhamento inelástico da luz com a matéria. A eficiência desse espalhamento está diretamente relacionada à configuração de polarização (\vec{e}_i e \vec{e}_s) e ao tensor Raman (\mathbf{R}), que é expressa por:

$$S = A \left[\sum_{k,l=x,y,z} e_i^k R_{kl} e_s^l \right]^2 = A |\vec{e}_s \cdot \tilde{\mathbf{R}} \cdot \vec{e}_i|^2 \quad (1)$$

Entre as variações da espectroscopia Raman, a espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo (ARPR) é especialmente útil para determinar a orientação cristalográfica bem como explorar as propriedades de simetria e anisotropia dos materiais [1]. Este trabalho busca desenvolver uma instrumentação baseada em Arduino e Python para aplicar essa técnica, com foco na caracterização de nanofios de telúrio.

O telúrio é um semicondutor da família dos calcogênios que possui um bandgap estreito e exibe propriedades fotocondutoras e piezoresistivas. Sua estrutura cristalina é trigonal e altamente anisotrópica, composta por átomos organizados em cadeias helicoidais, ligados por interações covalentes e de Van der Waals (Fig. 1)[2].

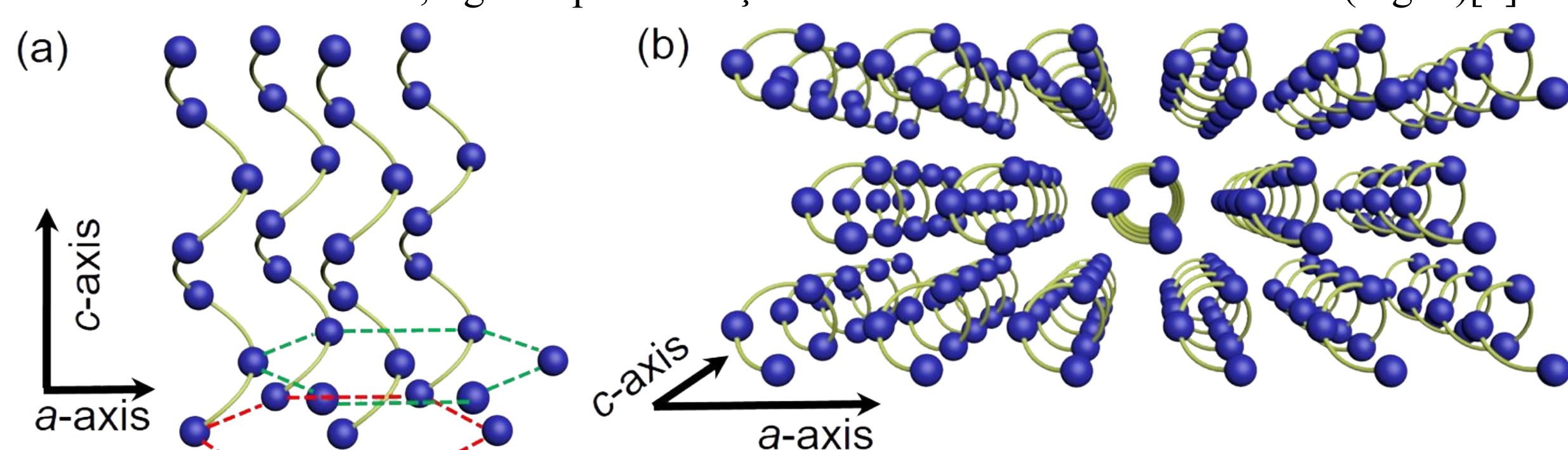


Fig. 1 - a) e b) mostram a rede cristalina do telúrio [2]

De acordo com a teoria de grupos, o telúrio trigonal apresenta 9 modos vibracionais normais, dos quais 3 são ativos em Raman (o modo A_1 e os 2 modos duplamente degenerados $E(1)$ e $E(2)$) (Fig. 2).

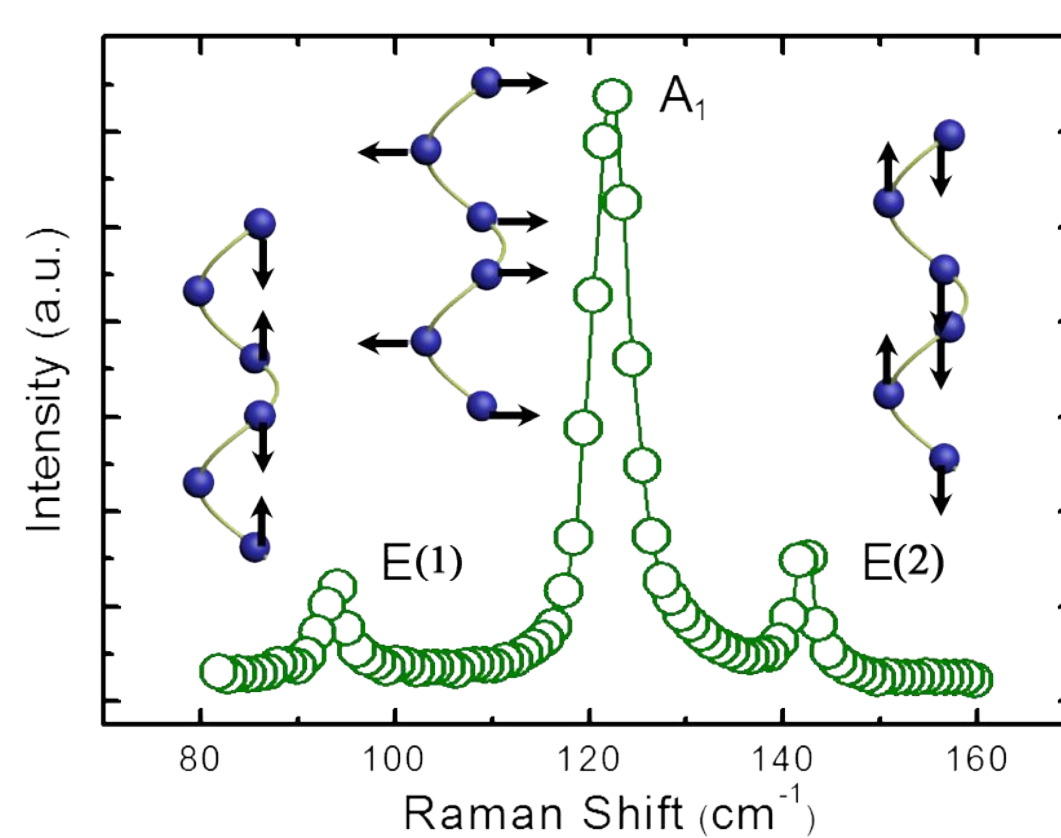


Fig. 2 - Modos ativos em Raman do Te [2]

Devido às ligações fracas entre suas cadeias atômicas, o telúrio pode ser reduzido a escalas nanométricas, como nanofios, que apresentam grande potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. A síntese desses nanofios pode ser realizada por diversas técnicas, sendo a deposição física de vapor uma das mais promissoras, permitindo controle preciso da quantidade de camadas e elevado ordenamento cristalino[2].

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma instrumentação com base em Arduino para realizar medidas de ARPR em nanofios de telúrio e, em seguida, correlacionar o tensor Raman com as dimensões dessas estruturas.

Apoio Financeiro



Metodologia

A técnica ARPR envolve a rotação controlada da amostra ou da polarização enquanto o espectro é coletado pelo espectrômetro. Neste trabalho, foram desenvolvidos dois sistemas: um para rotacionar a amostra (Fig. 3) e outro para o polarizador (Fig. 4). Esses sistemas foram desenvolvidos com base em Arduino que controla os motores de passos 28BY-48 e JK42HM40-1684 acoplados às suas respectivas partes mecânicas que foram desenvolvidas na impressora 3D do laboratório da Geomorfologia da UFV.

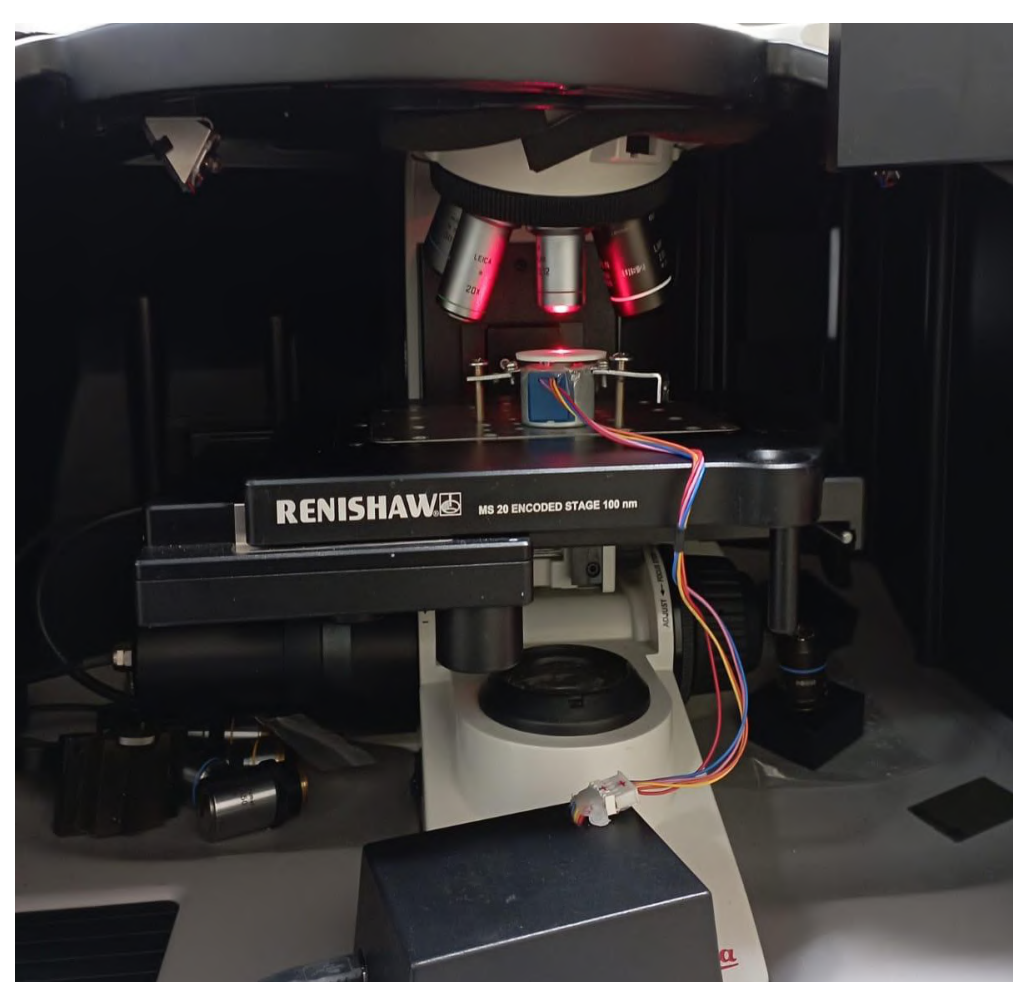


Fig. 3 - Aparato para rotação da amostra

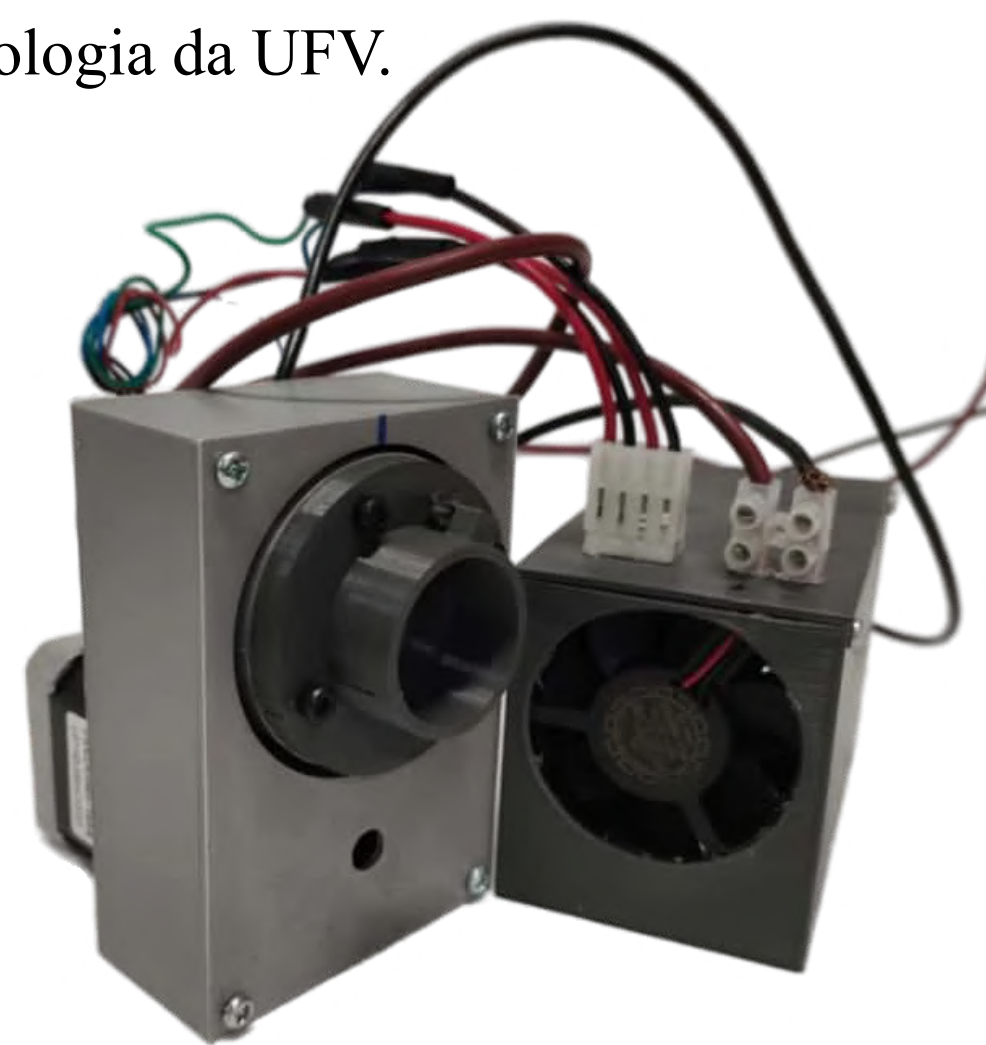


Fig. 4 - Aparato para rotação do polarizador

A interface de controle do sistema foi desenvolvida em linguagem Python para mediar a comunicação serial com a plataforma Arduino. Para validar o primeiro sistema, foram realizadas medidas em um espectrômetro micro-Raman (Invia Renishaw), utilizando um laser de 514,5 nm (gás/Ar) em configuração de polarização paralela. Foram analisadas amostras de nanofios de Te crescidas sobre Si(100) e também um substrato de Si(100). Para cada amostra, foram coletadas as intensidades máximas do modo A_1 do Te e do modo óptico transversal (TO) do Si, em função dos respectivos ângulos de rotação da amostra. Para validar a performance do segundo sistema, foi realizado um experimento de verificação da Lei de Malus. Utilizando um sensor de potência, mediu-se a intensidade da luz transmitida em função do ângulo de rotação do filtro de $1/\lambda$.

Resultados

Como forma de validar a performance do sistema de rotação da amostra, foi realizada a ARPR do Si(100) tomando como referência a direção de clivagem do material (Fig. 5). A Figura 6 mostra a curva polar de intensidade em função do ângulo, enquanto a Figura 7 apresenta a comparação entre a curva polar com o ângulo real, medido pelo ImageJ, e a curva polar plotada com o ângulo esperado.



Fig. 5 - Configuração de polarização tomando a direção da clivagem como referência do Si(100)

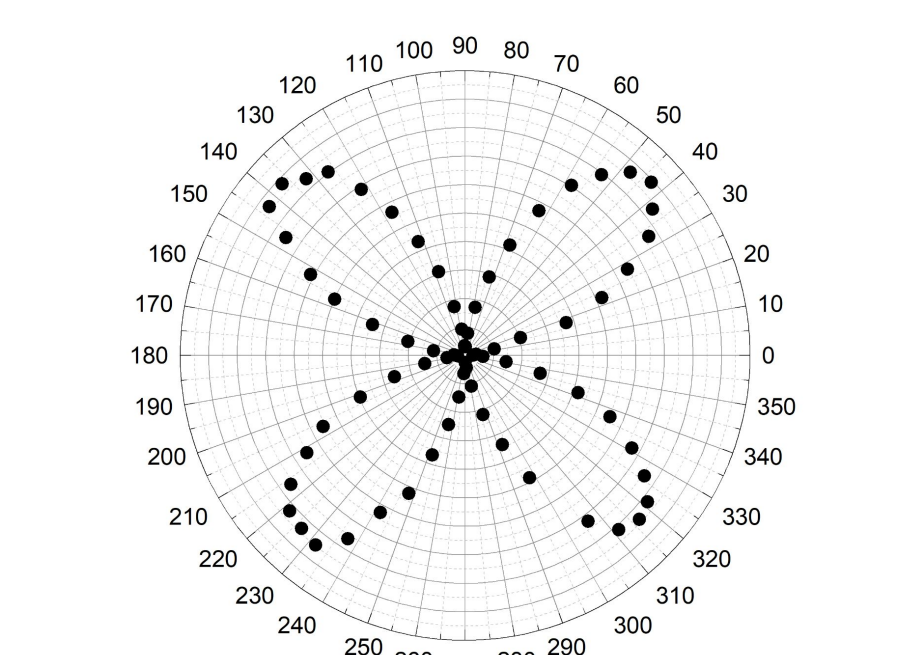


Fig. 6 - Gráfico polar da intensidade do pico em 520 cm⁻¹ do Si(100) em função do ângulo.

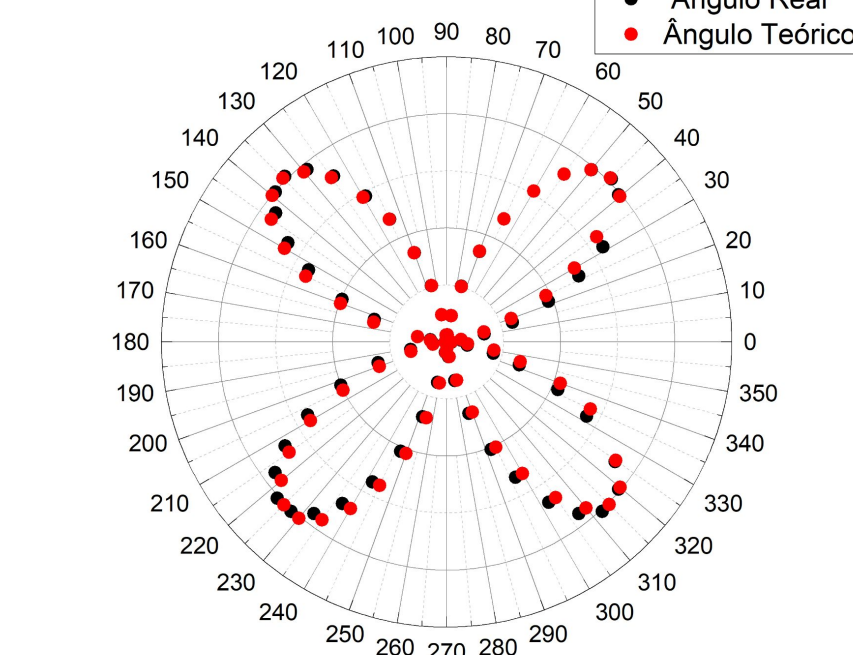


Fig. 7 - Gráfico polar com o plot de intensidade em função do ângulo esperado com o ângulo real.

Analisando a Fig. 6, os ângulos de intensidade máxima do do modo TO do Si(100) coincide com o alinhamento da polarização da luz com as direções cristalográficas de simetria do material. Adicionalmente, analisando os dados plotados na Fig. (7), a diferença entre o ângulo real e o teórico é de menos de 1%. Em virtude da alta precisão do sistema, ele foi empregado na caracterização de nanoestruturas de CdTe no artigo [3].

A Fig. 8.a e 8.c mostram os resultados do ARPR dos nanofios de Te, com as suas respectivas imagem feitas no MEV-FEG (Fig. 8.b e 8.d).

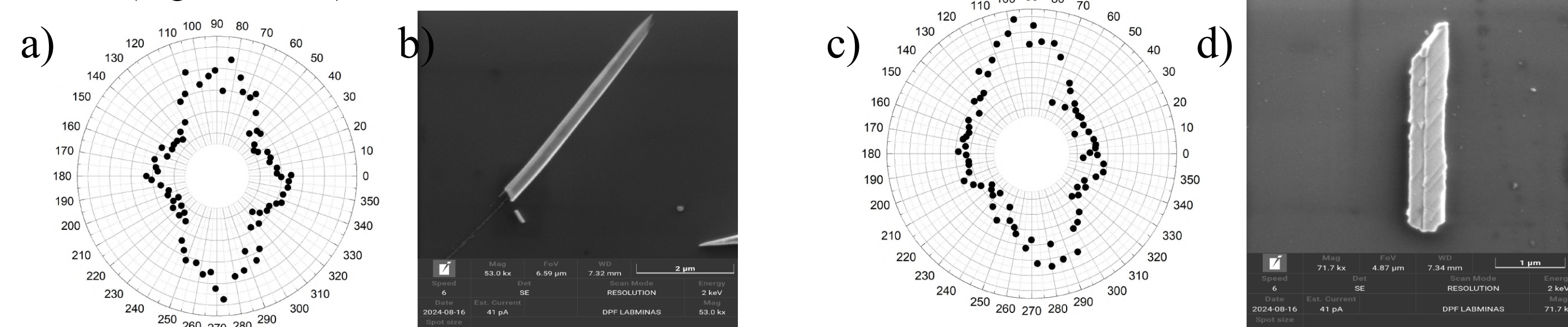


Fig. 8 - a) e c) Gráfico polar da intensidade do modo A_1 em função do ângulo b) e d) imagem MEV do nanofio analisado

Analisando as Figura 8.a e 8.c, a intensidade do modo A_1 varia periodicamente com a rotação da amostra, indicando anisotropia na estrutura. A intensidade é máxima em 90° e 270° , confirmando o alinhamento das cadeias helicoidais ao longo do eixo dos nanofios. No entanto, nos ângulos 180° e 0° a intensidade apresenta um resultado anômalo ao esperado, o que pode estar associado às estruturas próximas aos nanofios na Fig. 8.c

Como forma de validar a performance do segundo aparato, foi realizado um experimento medindo a intensidade luminosa transmitida através do sistema óptico em função do ângulo. A Fig. 9 apresenta a relação entre a intensidade do laser e a posição angular comandada pelo sistema de controle de rotação. Analisando o gráfico, ele possui um comportamento periódico, com baixa dispersão dos pontos experimentais em relação ao formato da onda e o perfil da onda é compatível com a lei de Malus (2) que descreve a intensidade da luz transmitida por um par de polarizadores ideais.

$$I = I_0 \cos(\theta - \theta_0) \quad (2)$$

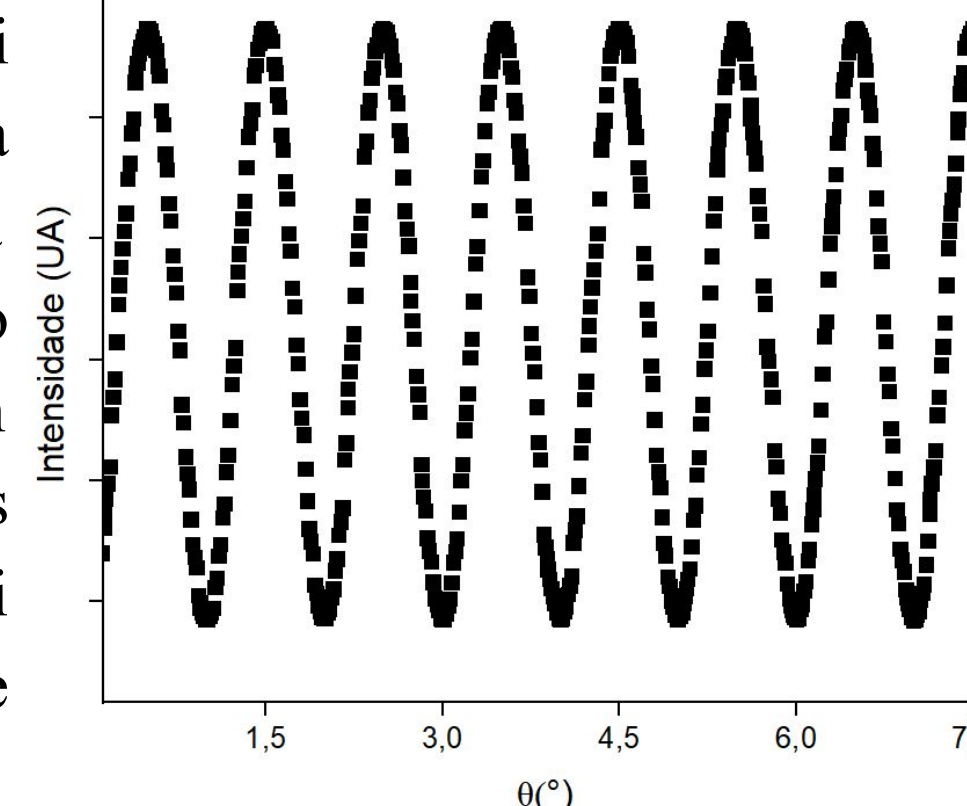


Fig. 9 - Gráfico intensidade x ângulo para o aparato de rotação do polarizador

Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidas instrumentações para ARPR com Arduino e Python. O primeiro aparato alcançou um erro percentual médio de menos de 1% entre o ângulo esperado e o medido. Esse sistema foi aplicado em ARPR nos nanofios de telúrio, mas a correlação do tensor Raman com o diâmetro exige o isolamento dos nanofios, para evitar resultados anômalos como o obtido, o que será feito via mapeamento no MEV-FEG. Paralelamente, o segundo aparato foi validado com o experimento da lei de Malus, no qual os dados experimentais reproduziram a curva cosseno-quadrado com alta fidelidade. O sucesso deste teste comprova a robustez do sistema, que pode ser facilmente adaptado ao espectrômetro Raman, atualmente em manutenção.

Bibliografia

- [1] Xu, Bo, et al. "Polarized Raman spectroscopy for determining crystallographic orientation of low-dimensional materials." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12.31 (2021): 7442-7452.
- [2] Du, Yuchen, et al. "One-dimensional van der Waals material tellurium: Raman spectroscopy under strain and magneto-transport." *Nano letters* 17.6 (2017): 3965-3973.
- [3] Inoch, Wesley F., et al. "Lattice stability and elastic evolution of CdTe membranes fabrication using III-V heterostructures as a substrate." *Nanoscale* 17.25 (2025): 15279-15288.