



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 10 2012 033304-0 A2



(22) Data de Depósito: 27/12/2012  
(43) Data da Publicação: 26/08/2014  
(RPI 2277)

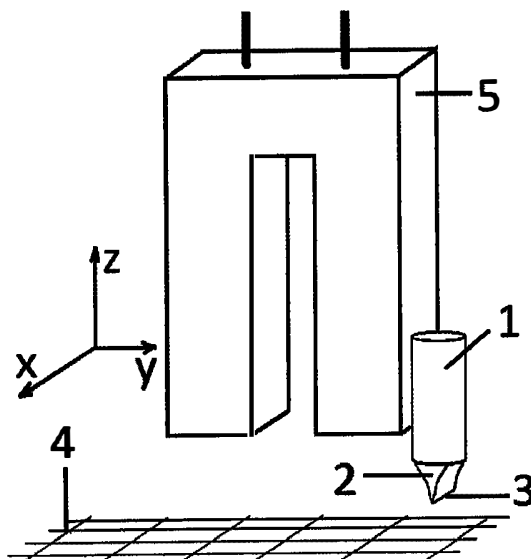
(51) Int.Cl.:  
G01Q 60/18  
G01B 21/00  
G01N 21/00

(54) **Título:** DISPOSITIVO MACIÇO COM EXTREMIDADE UNIDIMENSIONAL PARA MICROSCOPIA E ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE CAMPO PRÓXIMO

(73) **Titular(es):** Universidade Federal de Minas Gerais

(72) **Inventor(es):** ADO JÓRIO DE VASCONCELOS, ALEX SOARES DUARTE, BRÁULIO SOARES ARCHANJO, CARLOS ALBERTO ACHETE, JENAINA RIBEIRO SOARES, JÚLIO RICARDO SCHOFFEN, LUIZ GUSTAVO CANÇADO, MARCOS ANTONIO ZEN VASCONCELLOS, RICARDO REGO BORDALO CORREIA, RODRIGO RIBEIRO DE ANDRADE, THIAGO DE LOURENÇO E VASCONCELOS, WAGNER NUNES RODRIGUES

(57) **Resumo:** DISPOSITIVO MACIÇO COM EXTREMIDADE UNIDIMENSIONAL PARA MICROSCOPIA E ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE CAMPO PRÓXIMO. A matéria tratada (Figura 1) é descrita por um dispositivo maciço com extremidade unidimensional, para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo. Este dispositivo compreende uma sonda maciça, podendo esta ser aplicada, preferencialmente, em equipamentos e técnicas de microscopia e espectroscopia, ambas por varredura de sonda. O dispositivo proposto (Figura 1) apresenta dimensões adequadas para o acoplamento com o campo elétrico de luz que propaga preferencialmente na direção normal à superfície a ser analisada. A matéria tratada (Figura 1) apresenta robustez durante o processo de análise superficial, podendo analisar com alta resolução estruturas de dimensões nanométricas.



## “DISPOSITIVO MACIÇO COM EXTREMIDADE UNIDIMENSIONAL PARA MICROSCOPIA E ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE CAMPO PRÓXIMO”

A matéria tratada (Figura 1) é descrita por um dispositivo maciço com extremidade unidimensional, para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo. Este dispositivo compreende uma sonda maciça, podendo esta ser aplicada, preferencialmente, em equipamentos e técnicas de microscopia e espectroscopia, ambas por varredura de sonda. O dispositivo proposto (Figura 1) apresenta dimensões adequadas para o acoplamento com o campo elétrico de luz que propaga preferencialmente na direção normal à superfície a ser analisada. A matéria tratada (Figura 1) apresenta robustez durante o processo de análise superficial, podendo analisar com alta resolução estruturas de dimensões nanométricas.

No início dos anos 80, a Microscopia de Varredura por Sonda (do Inglês, *Scanning Probe Microscopy* ou SPM) surpreendeu o mundo com as primeiras imagens com resolução atômica da superfície de um cristal de silício. Desde então, a técnica de SPM vem sendo utilizada amplamente, produzindo imagens de átomos a estruturas nanométricas na superfície de diversos materiais. Em indústrias de manufatura de precisão, relacionadas a tecnologias tais como microeletrônica, energia solar, dispositivos médicos, automotivo, aeroespacial e outros, os microscópios de varredura por sonda permitem aos usuários monitorar seus produtos em todo o processo de fabricação para melhorar a produtividade, reduzir custos e melhorar a qualidade do produto. O principal mercado para microscópios de varredura da sonda está no setor de semicondutores e eletrônicos, no qual eles são rotineiramente utilizados para a inspeção de produtos e análise de falhas. Eles também são amplamente utilizados nas universidades, centros de pesquisa e centros científicos em todo o mundo (Neves, B.R.A. et AL.. *Cerâmica*. vol.44, n.290, 1998).

A sigla SPM representa uma família de técnicas que diferem entre si pelo tipo de interação sonda-material que é monitorado no processo. Alguns exemplos são: AFM (*atomic force microscopy* ou microscopia de força atômica; EFM (*electrical force microscopy* ou microscopia de força elétrica; MFM (*magnetic force microscopy* ou microscopia de força magnética; STM (*scanning*

*tunneling microscopy* ou microscopia de tunelamento por varredura); SNOM (*scanning near-field optical microscopy* ou microscopia óptica de campo próximo por varredura) ou NFOM (near Field optical microscopy ou microscopia óptica de campo próximo). Além de informações de microscopia, várias destas técnicas podem oferecer informações espectroscópicas, sendo nomeadas trocando-se o M por S na sigla (exemplo: STS ao invés de STM). Apesar de fornecerem informações bastante diferentes entre si, tais como morfologia, condutividade elétrica, dureza e propriedades magnéticas e ópticas, todas as técnicas da família SPM se baseiam num mesmo princípio de operação. Todo microscópio que opera as técnicas de SPM possui, no mínimo, uma sonda mecânica com a propriedade necessária para a técnica específica (propriedade elétrica, magnética, óptica, etc.), um posicionador piezoelétrico capaz de mover a sonda com precisão subnanométrica, mecanismo de monitoramento da interação sonda-amostra, sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra, sistema(s) de medida do efeito da técnica específico utilizada, e um computador que controla todo o sistema (Neves, B.R.A. et AL.. *Cerâmica*. vol.44, n.290, 1998).

A microscopia e a espectroscopia óptica de campo próximo (SNOM ou NFOM) são um híbrido das microscopias de varredura por sonda com a microscopia e espectroscopia óptica (Synge, E.H. *Phil. Mag.* v.6, p.356, 1928). A sonda, neste caso, é o agente responsável por localizar o sinal óptico primordialmente em uma região nanométrica, gerando assim a microscopia e espectroscopia óptica com resolução espacial superior ao imposto pelo limite de difração da luz. Em uma de suas possíveis concepções, esta sonda é formada por uma fibra óptica muito fina que carrega luz visível à superfície da amostra. Como a área excitada é da ordem da abertura da fibra óptica, com a tecnologia atual consegue-se estudar as propriedades ópticas de materiais com resolução espacial da ordem de 50 nm (Neves et al. *Cerâmica*. vol.44, n.290, 1998). O termo “campo próximo” vem do fato de que existem algumas componentes do campo eletromagnético que não se propagam por orifícios menores que o comprimento de onda da luz, devido ao efeito da difração. Entretanto, na abertura da sonda existe um “campo próximo” muito intenso,

que pode ser usado para microscopia e espectroscopia com o uso da técnica de SPM, que é responsável por aproximar a sonda na superfície o suficiente (da ordem de 1 nm) para que o campo próximo possa interagir com a superfície.

5 Dependendo da dimensão da sonda utilizada no processo, a microscopia óptica de campo próximo (SNOM) pode melhorar a resolução espacial obtida por um instrumento óptico convencional. Com a tecnologia atual, a técnica de SNOM pode alcançar uma resolução espacial da ordem de 10nm, o que é bem inferior à resolução de um microscópio de força atômica ou de  
10 tunelamento. Entretanto, o SNOM trás diversas vantagens originadas do híbrido de SPM com a microscopia e a espectroscopia ótica. Entre os principais parâmetros que podem ser de interesse para a investigação de uma estrutura na escala nanométrica, além de forma e tamanho, estão a sua composição química, estrutura molecular, bem como a suas propriedades dinâmicas e  
15 eletrônicas, largamente mensuradas por diversas propriedades ópticas dos materiais.

A resolução recorde de 12nm foi obtida não com o uso de uma fibra óptica como sonda, mas com o efeito de ressonância da luz propagante com os plasmons de uma sonda metálica (Hartschuh et al., *Phys. Rev. Lett.* 90, 2003).  
20 Como exemplo, o sistema pode utilizar a configuração confocal usual de um microscópio óptico invertido, com a luz sendo condensada em uma pequena região de 12nm devido à ressonância com os plasmons de uma sonda metálica de dimensão nanométrica colocada na região a ser estudada por um sistema de SPM. Este efeito possibilita medidas efetivas de sinais pouco intensos,  
25 como o espalhamento Raman na escala nanométrica, sendo chamado neste caso de TERS (*Tip Enhanced Raman Spectroscopy, Chem. Phys. Lett.* 335, 369-374, (2001)), em analogia ao conhecido SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy, ver Chem. Phys. Lett.* 126, 163, (1974)), que utiliza partículas metálicas dispersas em uma superfície para aumentar o sinal Raman de  
30 moléculas. A diferença é que, na configuração TERS, a posição desta partícula metálica é controlada por um sistema tipo SPM. Imagens espectroscópicas com resolução nanométrica podem ser geradas, e a observação de

espalhamento Raman e emissão de luz localizadas em regiões nanométricas vem sendo obtidas pela técnica (Maciel et al. *Nature Materials*, 7, 878 (2008)). A espectroscopia Raman tem larga aplicação nas indústrias farmacêuticas, químicas, petrolíferas, tendo o TERS grande potencial para gerar avanços tecnológicos nestes e outros ramos de atividade.

O princípio do SNOM é, relativamente, simples. A amostra a ser caracterizada é varrida por uma fibra ótica ou por uma sonda metálica, que têm uma abertura da ordem de dez ou de dezenas de nanômetros de diâmetro na sua extremidade. Pela fibra propaga-se luz visível, que interage com a amostra, e é em seguida detectada por um dispositivo sensível ou detector. Com a sonda metálica, a luz propagante é condensada em uma região nanométrica pelo efeito de ressonância com os plasmons de superfície do metal. Outra possibilidade é recobrir uma fibra ótica com uma película metálica, aproveitando-se, assim, das vantagens das duas tecnologias descritas acima.

Em todos os casos, a intensidade do sinal óptico detectado em cada ponto da varredura constitui um conjunto de dados que reproduzirá uma imagem da superfície da amostra, com resolução espacial determinada pelo tamanho da extremidade da sonda limitada atualmente em 10nm (Anderson, N., Hartschuh A., Novotny, L., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2533 (2005)).

A limitação imposta pelo efeito de campo próximo é que a distância entre a sonda e a amostra tem de ser da ordem de poucos nanômetros. Sendo assim, a sonda é presa a um sistema capaz de detectar a interação da sonda com a superfície, de modo que a sonda se aproxime dessa superfície o suficiente para que interações de Van der Waals possam ser sentidas. Um exemplo de sistema capaz de sentir este tipo de interação é o oscilador piezoelétrico, usualmente chamado “*tuning fork*” ((5), Figura 2), que é um dispositivo semelhante a um diapasão, com frequência de vibração bem definida (Karrai K., Grober, R.D., *Appl. Phys. Lett.* 66, 1842–1844, (1995)). Quando a sonda, presa a este dispositivo, aproxima-se da superfície a ser analisada, a interação sonda-superfície altera a frequência de vibração do diapasão, e esta variação é detectada pela eletrônica do sistema. Existem também outros métodos de medir a interação sonda-superfície, como pela

reflexão de um laser no topo da sonda, mais comum em sistemas de AFM (Neves, B.R.A. et AL.. *Cerâmica*. vol.44, n.290, 1998). Finalmente, com o SNOM obtêm-se imagens óticas de uma amostra que, para efeitos de análises dos dados, podem ser comparadas com imagens topográficas adquiridas, por exemplo, simultaneamente com o método de força atômica (L. G. Cançado, A. Hartschuh and L. Novotny, *J. Raman Spectrosc.* 40, 1420–1426 (2009)).

Há, contudo, diversas limitações para a eficiência de um SNOM no que diz respeito à intensidade do sinal óptico, tanto no uso de fibras-ópticas (metalizadas ou não), quanto de sondas metálicas.

10 No caso do funcionamento da microscopia óptica de campo próximo utilizando uma sonda de fibra-óptica, um dos maiores limitadores é a quantidade de luz enviada e/ou coletada que passa por esta sonda. A potência transmitida decai exponencialmente com a redução do diâmetro da fibra. Por essa razão, esses sistemas apresentam resolução espacial da ordem de 50 a 15 100 nm. Somando-se ao problema da baixa resolução, o uso desse tipo de sonda fica limitado ao estudo de sinais intensos, como por exemplo a fotoluminescência. Entretanto, este método é inadequado para o estudo de sinais mais fracos, como a espectroscopia Raman, onde a intensidade do sinal é cerca de mil vezes inferior do que sinais de luminescência, tornando inviável a espectroscopia Raman acoplada a uma resolução espacial nanométrica.

Já no caso do funcionamento da microscopia de campo próximo utilizando uma sonda metálica, o material em estudo é iluminado por um microscópio óptico. Uma ponta metálica de dimensões nanométricas é aproximada da amostra pelo sistema de SPM, condensando o campo elétrico da luz em torno de si. Nessa técnica, a resolução chega a ser da ordem de 25 nm. Esta resolução está limitada pela tecnologia de fabricação das sondas metálicas, que dificilmente evoluirão para valores abaixo de 10 nm devido às propriedades metalúrgicas do material utilizado para sua fabricação.

Melhorar a resolução das sondas metálicas não é o único ou o pior desafio: em toda microscopia por sonda de varredura a qualidade dos resultados está fortemente relacionada à qualidade da sonda utilizada. Este fato tem sido a grande limitação para a utilização em larga escala do SNOM

com sonda metálica. De fato, nota-se que boa parte dos artigos publicados na área de microscopia óptica em campo-próximo está relacionada com a produção e caracterização dos dispositivos/sondas de varredura (Lambelet P., et al, *Applied Optics*, 37(31), 7289-7292 (1998); Ren, B., Picardi G., Pettinger, B., *Rev. Sci. Instrum.* 75, 837 (2004); Bharadwaj, P., Deutsch B., Novotny, L., *Adv. Opt. Photon.* 1, 438 – 483 (2009)). O que agrava o problema da qualidade da sonda para a SNOM é que o acoplamento dessas sondas com a luz propagante, efeito responsável pela condensação do campo em torno da sonda não é simples, dependendo da qualidade da sonda e da geometria do sistema luz-sonda. Uma das razões de o acoplamento da sonda metálica com a luz ser pouco eficiente é que, como em qualquer antena, o campo elétrico de polarização da luz deve estar na direção do eixo do dipolo, idealmente no deixo da antena.

Entretanto, no caso da microscopia e espectroscopia de campo próximo com as extremidades “zerodimensionais” das sondas, o eixo da nanoantena é perpendicular à superfície. Dessa forma, para iluminar a superfície tem-se que usar uma direção de propagação da luz que, conseqüentemente, terá seu campo elétrico polarizado normal à superfície, isto é, paralelo ao eixo da antena. Para a implementação desta geometria, o chamado “*doughnut mode*”, que gera uma luz propagante com polarização radial, tem sido utilizado (Quabis, S. et al. *App. Phys. B: Laser and Optics*, v.81, n.5, p.597-600, 2005). Esta luz, quando focalizada pela objetiva do microscópio, gera uma componente de polarização perpendicular à superfície do foco da objetiva, ou seja, paralela ao eixo da nanoantena.

Em todos os processos utilizados na microscopia e espectroscopia por varredura de sonda, usa-se uma sonda de prova que varre uma superfície obtendo informações topográficas, elétricas, magnéticas, elásticas, ópticas e outras. Para obter a melhor resolução espacial possível neste processo de coleta de informações da superfície ou de objetos existentes na mesma (por exemplo, moléculas adsorvidas), esta sonda deve ter uma extremidade (que entre em contato com a amostra) tão pequena quanto possível. Idealmente, tal extremidade seria um ponto que, para a superfície, representaria um material

de dimensão “zero”. Esta sonda pontual ou “zerodimensional” é formada efetivamente por um único átomo na extremidade da sonda como um todo, gerando assim imagens com resolução subatômicas, comuns em experimentos de microscopia de tunelamento por varredura de sonda (STM).

5 Então, propõe-se um dispositivo maciço, compreendido por uma sonda onde a região de interação superfície-sonda seja “unidimensional”. Neste caso, tem-se um elemento unidimensional que varre uma superfície, ao invés de um ponto. Define-se a sonda como “tendo extremidade unidimensional”, considerando que a extremidade que se aproxima da superfície tem uma de  
10 suas dimensões sendo a mais reduzida possível, e a outra, tão alongada quanto necessário (Figura 1). Isto determina a importância de se propor um “Dispositivo maciço com extremidade unidimensional (Figura 1) para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo”.

Se por um lado o sistema unidimensional perde resolução espacial ao  
15 longo de uma de suas dimensões (Figura 1), quando comparado a uma ponta, por outro, se ganha dois aspectos importantes quando aplicada na microscopia e espectroscopia óptica por varredura de sonda: (1) aumenta-se o acoplamento com a luz de excitação aumentando, portanto, a eficiência do efeito óptico; (2) ganha-se robustez mecânica para que a resolução espacial na outra dimensão  
20 (Figura 1) possa ser reduzida abaixo do limite tecnológico atual de 10 nm.

Diversos pedidos de patente descrevem detalhadamente microscópios para a realização da SNOM, conforme verificado no documento JP2011122896A, intitulado “Near-field optical microscope”, e no documento US6194711B1, intitulado “Scanning near-field optical microscope”.

25 Outros documentos focam especificamente nas propriedades da sonda de SNOM, abordando o seu funcionamento e, em alguns casos, a sua fabricação. Isso pode ser constatado nos documentos US4917462, intitulado “Near field scanning optical microscopy”; US4604520, intitulado “Optical near-field scanning microscope”; US20100032719A1, intitulado “Probes for scanning  
30 probe microscopy”; US007735147B2, intitulado “Probe system comprising an electric-field-aligned probe tip and method”; US20030094035A1, intitulado “Carbon nanotube probe tip grown on a small probe”; US2004168527A1,



intitulado "Coated nanotube surface signal probe"; US20050083826A1, intitulado "Optical fiber probe using an electrical potential difference and an optical recorder using the same"; US20080000293A1, intitulado "Spm cantilever and manufacturing method thereof"; WO2009/085184A1, intitulado "Protected  
5 metallic tip or metallized scanning probe microscopy tip for optical applications"). Na patente US005831743A, intitulada "Optical probes", por exemplo, é proposto um novo design de sonda com uma angulação dupla. Entretanto, o objetivo é a medição de luz totalmente refletida na interface, diferentemente do proposto na presente invenção.

10 Existem também diversos documentos que reivindicam o uso de materiais unidimensionais para aplicações como sondas de SPM, conforme verificado nos documentos US007735147B2, intitulado "Probe system comprising an electric-field-aligned probe tip and method for fabricating the same"; US20030094035A1, intitulado "Carbon nanotube probe tip grown on a  
15 small probe"; US2004168527A1, intitulado "Coated nanotube surface signal probe"; e US20080000293A1, intitulado "SPM Cantilever and Manufacturing Method Thereof". Entretanto, estes documentos tratam do dispositivo onde o material unidimensional está disposto perpendicular à superfície em estudo, de forma que a interação com a superfície é feita com sua extremidade,  
20 essencialmente "zerodimensional".

Verifica-se, então, que em nenhum documento é descrito ou reivindicado um dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, da forma como é proposto nesta presente invenção.

25 Em todos os casos descritos na literatura, a deficiência está no desenvolvimento de sondas efetivas, robustas, e com resolução espacial inferior a dezenas de nanômetros. Os requisitos são rigidez mecânica, eficiência óptica e resolução espacial, somados. O sistema tem que ser rígido para que sirva também como sonda para microscopia de força atômica, e deve  
30 apresentar um acoplamento com o campo eletromagnético da luz incidente, gerando um aumento do campo próximo local. Este aumento deve ser localizado em uma região do espaço que, atualmente, utilizando-se sondas

metálicas ou fibras ópticas metalizadas, está na faixa de dezenas de nanômetros.

A matéria tratada (Figura 1), por sua vez, pode resolver as deficiências supracitadas, uma vez que pode apresentar um dipolo elétrico com direção (x na Figura 2) e dimensão adequadas para o acoplamento com o campo elétrico da luz que propaga preferencialmente na direção normal a superfície (z, Figura 2). A estrutura alongada em uma das direções (x nas Figuras 1 e 2) fornece também rigidez mecânica para que o sistema se torne mais robusto durante o processo de varredura da superfície, e que também possa comportar uma estrutura com dimensão nanométrica na dimensão reduzida (y na Figura 2).

### DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A **Figura 1** ilustra o dispositivo unidimensional que possui um corpo substancialmente cilíndrico (1), de modo que este possui um prolongamento representado por uma região facetada (2) que, por sua vez, termina em uma região unidimensional (3); esta, próxima a uma superfície (4) substancialmente plana, a ser analisada.

A **Figura 2** ilustra o dispositivo (Figura 1) acoplado a um sistema de sensoriamento da interação sonda-superfície, ou um diapasão (em inglês *tuning fork*) (5).

A **Figura 3** ilustra o dispositivo (Figura 1) acoplado a um diapasão ou *tuning fork* (5), de modo que o dispositivo (Figura 1) faz um ângulo (6) com a superfície (4), ao girar ao longo do plano xz.

A **Figura 4** ilustra a vista inferior do dispositivo (Figura 1), onde a região unidimensional (3) possui uma dimensão reduzida (7) e uma dimensão alongada (8).

A **Figura 5** mostra duas imagens de microscopia de varredura com íons de gálio, de um dispositivo maciço com extremidade unidimensional produzido por corrosão química, seguida de facetamento por feixe de íons focalizados ("focused ion beam", FIB). Em (a) observa-se uma das superfícies da cunha produzida, enquanto em (b) observa-se o ângulo da cunha em vista superior.

A **Figura 6** mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, de outro dispositivo maciço com extremidade unidimensional, produzido utilizando Si como forma para deposição de metal.

A **Figura 7** ilustra esquematicamente o processo de fabricação do dispositivo, de modo que: (a) representa a amostra após a remoção da camada de SiO<sub>2</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em regiões determinadas; (b) representa a amostra após desbaste anisotrópico; (c) representa a amostra após a deposição de metal; (d) representa a amostra após a remoção do restante da camada de SiO<sub>2</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*lift-out*); (e) representa o processo de retirada da estrutura metálica do substrato; e (f) representa o dispositivo, objeto do presente pedido de patente, apto para o uso.

## DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A matéria tratada (Figura 1) compreende um dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, que possui um corpo substancialmente cilíndrico (1) e maciço, de modo que este (1) possui um prolongamento representado por uma região facetada (2) composta, preferencialmente, por ouro (Au), prata (Ag) ou cobre (Cu), ou combinados entre si; que, por sua vez, termina em uma região unidimensional (3).

O dispositivo (Figura 1) é utilizado, preferencialmente, em equipamentos e técnicas de microscopia e espectroscopia, ambas por varredura de sonda. O dispositivo proposto (Figura 1) possui dimensões adequadas para o acoplamento com o campo elétrico de luz que propaga preferencialmente na direção normal à superfície a ser analisada.

A matéria tratada (Figura 1) pode ser acoplada a um sistema de sensoriamento da interação superfície-sonda, preferencialmente um oscilador piezoelétrico (ou diapasão, ou *tuning fork*) (5), finalmente acoplado, preferencialmente em um sistema de SNOM.

O presente dispositivo ou sonda (Figura 1) pode fazer ângulos (6) com a superfície (4), ao girar ao longo dos planos xz, xy ou yz (Figura 3). De fato, outro importante aspecto que pode ser modulado é o ângulo que a extremidade

unidimensional do dispositivo faz com a superfície. Este aspecto está ilustrado na Figura 3, que trás uma imagem do oscilador piezoelétrico (ou diapásão, ou *tuning fork*) (1) onde nele está presa a sonda de varredura (2), de forma que a extremidade unidimensional da sonda (3) faz um ângulo (5) com a superfície (4). Esta angulação permite modular o acoplamento da luz com a sonda e reaver a condição zerodimensional da varredura. A angulação sonda-superfície também pode ser obtida de diversas formas. Na forma ilustrada na Figura 3, a sonda pode ser fixada no *tuning fork* com uma angulação. Alternativamente, a sonda pode estar fixa de forma alinhada no *tuning fork*, e este apresenta uma angulação em relação à superfície. Esta segunda solução pode ser de mais simples implementação devido às dimensões do sistema. De qualquer forma, são descrições não limitantes. O importante é a angulação entre a extremidade unidimensional da sonda e a superfície.

As sondas unidimensionais podem ser fabricadas pelos mesmos métodos utilizados para a fabricação de sondas convencionais ou zerodimensionais (B.A.F. Puygranier, Dawson, P., 85, 235 (2000); Johnson, T.W. et al. ACS Nano 6(10), 9168–9174, (2012)), adequando apenas a geometria das ações para desbastamento do material. Subsequentemente, ela deve ser fixada ao elemento sensorial da interação sonda-superfície que compõe o sistema de NSOM.

O dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo (Figura 1) caracteriza-se por compreender meios de avaliar a topografia e as propriedades ópticas de uma superfície.

A matéria tratada pode ser mais bem compreendida através dos seguintes exemplos, não limitantes.

**Exemplo 1 – Processo de fabricação do dispositivo maciço com extremidade unidimensional por corrosão química, seguida de facetamento por feixe de íons.**

A construção de um dispositivo com extremidade unidimensional em escala nanométrica, inicialmente, pode ser obtida pelo desbaste da extremidade de fio metálico utilizando somente um equipamento de feixe de

ions focalizados (*Focused Ion Beam* – FIB). Contudo, a aplicação direta desta técnica pode despende de um tempo inevitavelmente longo, comprometendo a sua aplicabilidade. Para contornar esta dificuldade, um processo de fabricação para o dispositivo maciço com extremidade unidimensional em duas etapas foi realizado. Inicialmente um fio de Au foi corroído radialmente via desbaste eletroquímico formando uma ponteira metálica. Na segunda etapa, a ponteira foi levada ao FIB para posterior facetamento, produzindo um dispositivo unidimensional dentro das dimensões esperadas. Este procedimento tem como objetivo reduzir a quantidade de material removido pelo FIB para construir (moldar) o dispositivo unidimensional. Desta maneira reduzimos o tempo de operação no FIB consideravelmente, possibilitando a confecção do dispositivo maciço com extremidade unidimensional ideal em poucas horas de operação (Figura 1).

O procedimento de produção de nanoponteiras de Au por desbaste eletroquímico é rápido e simples (Ren, B. et al. Review of Scientific Instruments 75, 837-841(2004)). Um fio de Au de espessura 0,1 mm (99,99% de pureza) foi utilizado como anodo em uma célula eletrolítica. Como catodo foi utilizado um anel construído com fio de tungstênio com diâmetro de aproximadamente 6 mm. O anel foi posicionado sobre a superfície líquida do eletrólito (leve contato) utilizado: uma solução de ácido clorídrico (HCl) e Etanol [1:1]. O fio de Au deve ser introduzido concêntrico ao anel de tungstênio, de maneira que aproximadamente 5 mm do mesmo fique submerso ao eletrólito. Uma fonte de corrente contínua estável deve aplicar 2,4 V entre o dois eletrodos, promovendo o desbaste concêntrico do anodo (fio de Au) que ocorre preferencialmente na interface líquido-metal-ar. A boa qualidade da extremidade cônica da ponteira de Au formada ocorreu não pelo desbaste eletroquímico, mas sim pelo rompimento mecânico entre as duas partes. Esse rompimento ocorreu em um período menor que 2 min, após o estabelecimento da tensão entre os eletrodos. Logo após o rompimento, a extremidade superior, que carrega a ponteira formada, foi cuidadosamente lavada com Etanol para remover possíveis resíduos resultantes da reação de desbaste eletroquímico

do ouro, tais como cloreto de ouro(I), cloreto de ouro(III) ou ácido cloro-áurico (Quian, G et al. Review of Scientific Instruments 81, 016110 (2010)).

A extremidade da ponteira foi afinada com o uso de feixe de íons de gálio de diâmetro submicrométrico em um equipamento FIB. Em primeiro lugar, foi  
5 efetuado um corte no plano perpendicular ao eixo do fio, com o propósito de eliminar irregularidades. A seguir, foram efetuados cortes em dois outros planos, buscando dar à extremidade um formato de cunha. O feixe de íons de gálio foi ainda utilizado para se obter imagens do dispositivo (Figura 5), através da emissão de elétrons secundários. Das imagens, pode-se concluir que, ao  
10 final do processo, a extremidade media menos de 5 micrometros na sua dimensão alongada.

**Exemplo 2 – Processo de fabricação do dispositivo maciço com extremidade unidimensional utilizando Si como forma para deposição de metal.**

15 Cavidades produzidas por desbaste anisotrópico do silício foram usadas como forma para a produção do dispositivo. Devido ao alto controle do formato dessas cavidades, sondas maciças com pontas unidimensionais de diferentes tamanhos e com ápice menor que 50 nm podem ser produzidas. Estruturas semelhantes a essa, mas com formato de pirâmides com ápice zero  
20 dimensional, foram apresentadas por diversos grupos (Henzie, J. et al. Nano letters 5(7), 1199–1202 (2005); Cui B., et al. Nanotechnology, 19(14), 145302 (2008); Nagpal P., et al. Science 325, 594-597 (2009); Johnson, T.W. et al. ACS Nano 6(10), 9168–9174 (2012)). Nesses trabalhos, propriedades como a rugosidade, raio do ápice e razão de aspecto correspondem ao que se espera  
25 de uma sonda que apresenta alta eficiência, reprodutibilidade e que levariam a imagens de alta resolução espacial. No trabalho de Johnson (2012) (Johnson, T.W. et al. ACS nano 6(10), 9168–9174 (2012)), a aplicação dessas pirâmides em TERS e NSOM foi demonstrada. O dispositivo pleiteado no presente pedido, por sua vez, apresentou um formato diferente, isto é, uma extremidade  
30 unidimensional (Figura 6).

O procedimento de fabricação do objeto da presente invenção (Figuras 1 e 6) consistiu na utilização de uma lâmina (*wafers*) monocristalina de silício

revestida com camada de óxido ( $\text{SiO}_2$ ) ou de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) como material de partida. Iniciou-se o procedimento retirando áreas da camada de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , revelando o Si nessas regiões onde posteriormente ocorreu o desbaste anisotrópico (Figura 7(a)). Cada região possuiu uma abertura compreendida entre  $5\mu\text{m}$  e  $100\mu\text{m}$ , preferencialmente  $20\mu\text{m}$ , e com formato de elipse, retângulo ou bastonete; com eixos nas direções ou coordenadas (110) e (1-10) da lâmina de silício. A diferença entre a dimensão maior e a menor variou entre  $50\text{nm}$  e  $10\mu\text{m}$ , preferencialmente  $50\text{nm}$ . As sondas descritas ainda puderam ser produzidas direcionando as áreas com silício exposto fora das direções mencionadas e/ou com formato diferente. Porém, o uso dessas três geometrias na direção proposta facilitou o dimensionamento do ápice unidimensional da sonda, uma vez que essa dimensão é igual à diferença entre o tamanho dos eixos do retângulo, elipse ou bastonete. A exposição do silício nas áreas determinadas foi feita de três formas diferentes: utilizando litografia por feixe de íons focalizados (FIB do inglês "*focused ion beam*"), litografia por feixe eletrônico ou pela fotolitografia convencional.

O segundo passo foi o desbaste anisotrópico das regiões de Si exposto (Figura 7(b)). Para tanto, a amostra foi imersa em uma solução concentrada de NaOH ou KOH em  $\text{H}_2\text{O}$  e álcool isopropílico, em temperaturas que variaram entre  $20^\circ\text{C}$  e  $95^\circ\text{C}$ , preferencialmente  $80^\circ\text{C}$ , por um período de tempo que variou entre  $30\text{min}$  e  $300\text{min}$ , preferencialmente  $165\text{min}$ . A concentração de NaOH ou KOH variou entre 2% e 45% w/w, porém a melhor solução foi NaOH ou KOH (30% w/w) em  $\text{H}_2\text{O}$  (60% w/w) e álcool isopropílico (10% w/w).

Soluções alternativas que puderam ser utilizadas foram: KOH em  $\text{H}_2\text{O}$ ; NaOH em  $\text{H}_2\text{O}$ ; HF,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ; CsOH em  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ ; TMAH em  $\text{H}_2\text{O}$ ; etilenodiamina em  $\text{H}_2\text{O}$  e pirocatecol; hidrazina em  $\text{H}_2\text{O}$  e álcool isopropílico. No entanto, essas soluções geraram corrosões com anisotropia reduzida ou geraram rugosidade indesejável nas paredes das cavidades do Si, conforme constatado por Bean (1978) (Bean, K.E., IEEE Transactions on Electron Devices 25(10), 1185-1193 (1978)).

Após essa etapa, a amostra foi lavada adequadamente para retirar os agentes corrosivos. Para tanto, utilizou-se primeiramente água,

preferencialmente destilada, seguida de uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:1 w/w) e por fim, água novamente. A secagem foi feita com nitrogênio gasoso.

A terceira etapa compreendeu a deposição do metal na cavidade (Figura 7(c)). Utilizou-se o ouro, devido à sua estabilidade química e ao fato da sua energia de plasmons estar dentro da faixa do espectro visível, o que levou à maior eficiência de aumento de sinal em NSOM e TERS. Além disso, o Au não se aderiu ao Si ou ao  $\text{SiO}_2$ , o que facilitou a retirada das estruturas de Au da cavidade. No entanto, outros metais puderam gerar sondas que ainda apresentaram aumento de sinal, quando aplicadas em NSOM ou TERS, como, por exemplo: Ag,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , Cu e Al.

A deposição do metal foi feita por pulverização catódica (“*sputtering*”), por evaporação térmica, ou por deposição eletroquímica, com taxas que variaram entre 0,05Å/s e 40 Å/s, preferencialmente 1 Å/s. Dentre essas técnicas de deposição metálica, a evaporação térmica foi a escolhida. A camada do metal possuiu uma espessura final entre 50nm e 500nm, preferencialmente 200nm.

A quarta etapa do processo é também chamada de *lift-out* em microfabricação. Compreendeu a remoção da camada de óxido ou nitreto de silício (Figura 7(d)). Para tanto, foi usada uma solução concentrada (10% a 60%, preferencialmente 49%) de ácido fluorídrico (HF) em  $\text{H}_2\text{O}$ . A adição de fluoreto de amônio (BHF, do inglês “*Buffered Hydrofluoric Acid*”) levou à remoção da camada de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de forma mais lenta e controlada; levando ao mesmo resultado esperado. Lavou-se, então, a amostra com água. Para que as estruturas metálicas que permaneceram dentro das cavidades não saíssem durante a lavagem, a amostra foi imersa em água durante pelo menos 2 minutos. Por fim, a amostra foi secada. Assim, foram obtidas estruturas metálicas micrométricas com a extremidade unidimensional, invertidas e acopladas dentro das cavidades (Figura 7(d)).

Mesmo que o metal da estrutura tenha sido acoplado ao Si, o mesmo pode ser facilmente desacoplado. Para tanto, foi montado um fio fino (10µm a 100µm de diâmetro, preferencialmente 15µm) na lateral de um oscilador piezoelétrico em forma de diapásão (*tuning fork*) utilizado em técnicas como



STM, AFM, SNOM e TERS. Foi adicionada uma pequena quantidade de cola (preferencialmente resina epóxi de secagem rápida) no ápice desse fio e este foi pressionado sobre uma das estruturas metálicas ainda localizada na cavidade do Si (Figura 7(e)). Após a secagem da cola, retirou-se a sonda na  
5 direção normal à superfície. Obteve-se, portanto, o dispositivo com extremidade unidimensional na ponta de um fio preso a um dos lados de um diapásão (Figura 6 e Figura 7(f)); estando esse dispositivo então, pronto para o uso em técnicas como TERS e SNOM, por exemplo.

## REIVINDICAÇÕES

1. **Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, caracterizado por compreender um corpo substancialmente cilíndrico (1) de modo que (1)**  
5 **possua um prolongamento representado por uma região facetada (2) que, por sua vez, termine em uma região unidimensional (3), composta, preferencialmente, por Au, Ag ou Cu, ou combinados entre si; e (1) seja acoplado a um sistema para sensoriamento da interação sonda superfície (exemplo: oscilador diapasão ou *tuning fork*) (5), podendo girar, quando**  
10 **acoplado a (5), ao longo dos planos xz, xy e yz em relação à superfície (4).**
2. **Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas dimensões da região unidimensional (3) poder variar de 1 angstrom a 50 nm em sua dimensão reduzida (7 na Figura 4),**  
15 **e de 1 nm a 5 µm em sua dimensão alongada (8 na Figura 4).**
3. **Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por todo o dispositivo ((1), (2) e (3) na Figura 1) ser composto por material metálico, preferencialmente, por Au, Ag ou**  
20 **Cu, ou combinados entre si.**
4. **Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pela extremidade do dispositivo ((2) e (3) na Figura 1) ser recoberta com material metálico, preferencialmente, por Au,**  
25 **Ag ou Cu, ou combinados entre si.**
5. **Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo acoplamento de um elemento unidimensional na região (3), preferencialmente, um nanotubo de carbono, ou um feixe de nanotubos, ou nanofio ou nanobastão.**  
30

**6. Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado por poder ser utilizado nas microscopias e espectroscopias ópticas de campo próximo; preferencialmente, SNOM.**

**7. Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo, de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado por compreender meios de avaliar a topografia e as propriedades ópticas de uma superfície.**

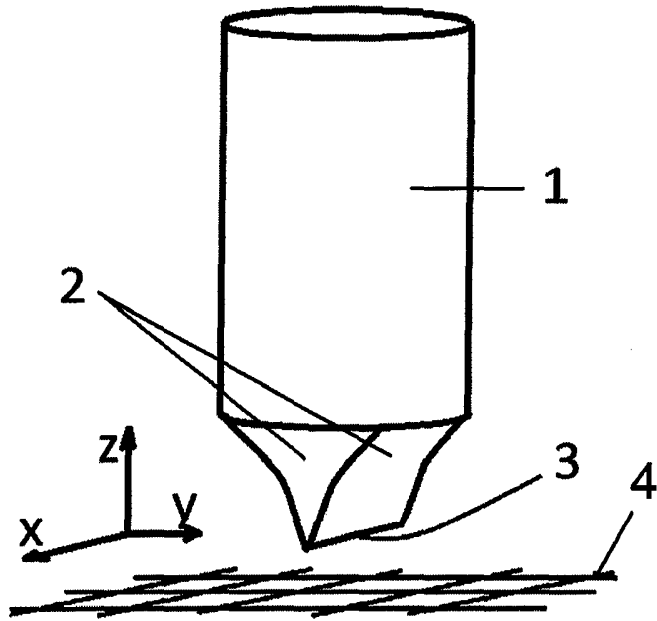


Figura 1

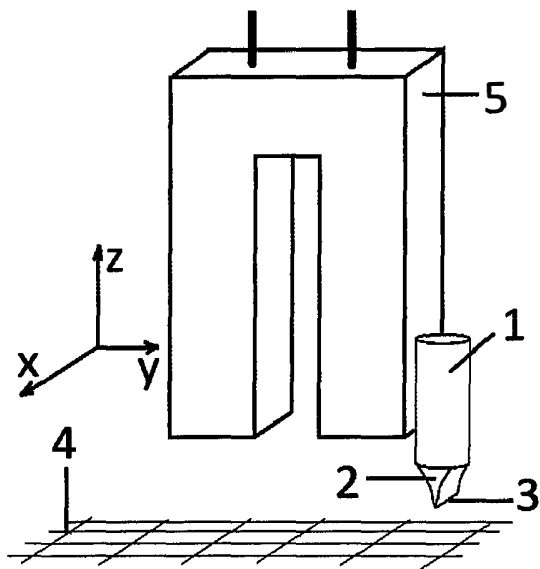


Figura 2

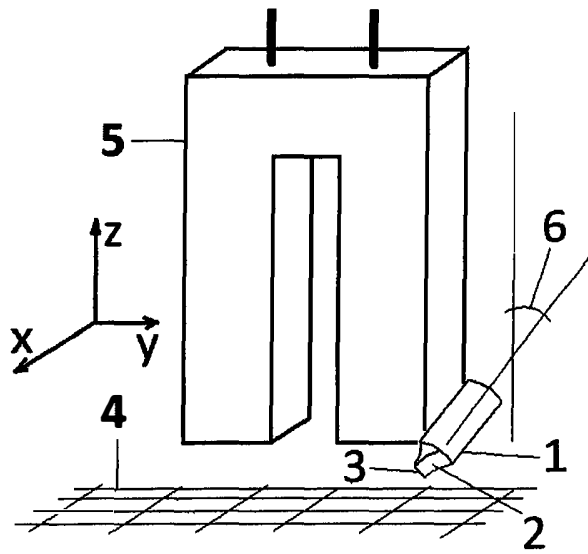


Figura 3

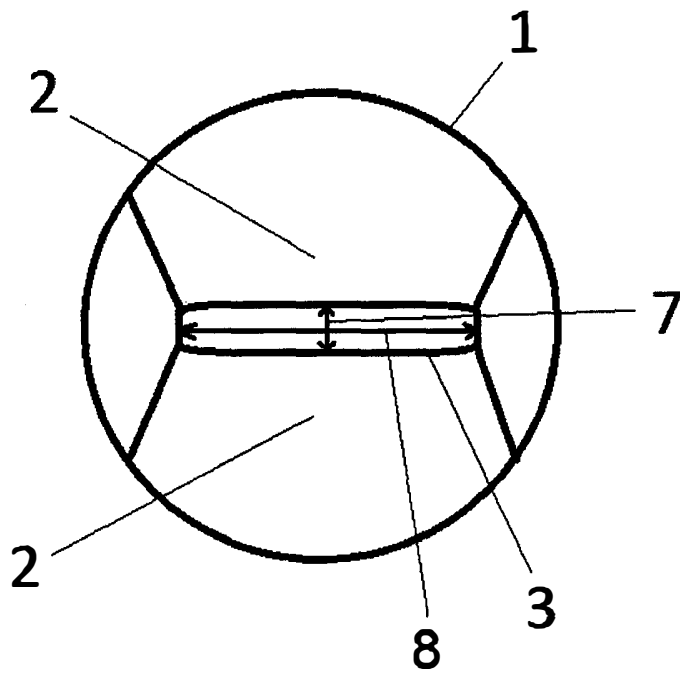


Figura 4

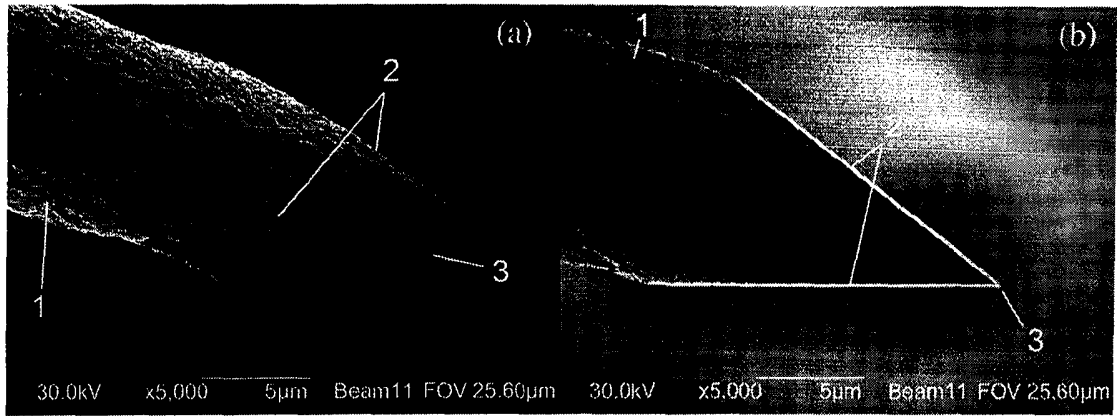


Figura 5

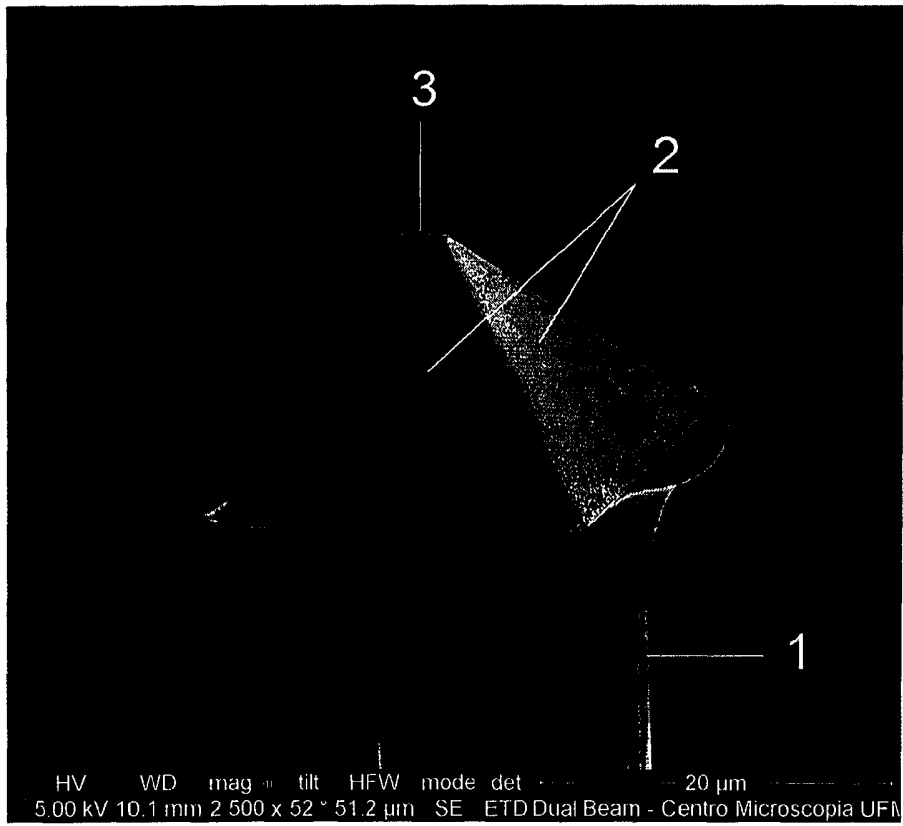


Figura 6

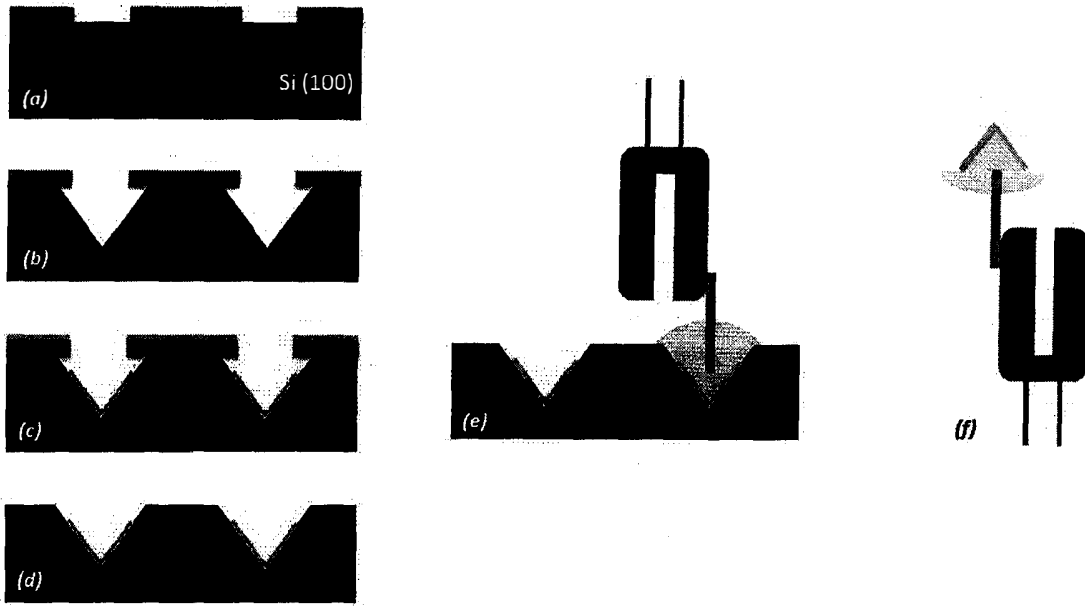


Figura 7

**RESUMO****“DISPOSITIVO MACIÇO COM EXTREMIDADE UNIDIMENSIONAL PARA MICROSCOPIA E ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE CAMPO PRÓXIMO”**

A matéria tratada (Figura 1) é descrita por um dispositivo maciço com  
5 extremidade unidimensional, para microscopia e espectroscopia óptica de  
campo próximo. Este dispositivo compreende uma sonda maciça, podendo  
esta ser aplicada, preferencialmente, em equipamentos e técnicas de  
microscopia e espectroscopia, ambas por varredura de sonda. O dispositivo  
proposto (Figura 1) apresenta dimensões adequadas para o acoplamento com  
10 o campo elétrico de luz que propaga preferencialmente na direção normal à  
superfície a ser analisada. A matéria tratada (Figura 1) apresenta robustez  
durante o processo de análise superficial, podendo analisar com alta resolução  
estruturas de dimensões nanométricas.