

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Nanoestruturação de Ponteiros Metálicas para Espectroscopia

Jessica Villa Real

Trabalho de conclusão de curso realizado sob orientação do Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia, apresentado à Comissão de Graduação em Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Porto Alegre

2011

Sumário

Resumo	1
Abstract	2
Introdução	3
2. Nano-Óptica	5
2.1 Princípios de Nano-Óptica	5
2.1.1 Campo Evanescente e Limites de Confinamento	6
2.2 Nanoponteiras	8
2.2.1 Nanoponteiras Dielétricas.....	9
2.2.2 Nanoponteiras Metálicas	10
2.2.3 Amplificação do Campo Próximo	11
2.3 Nanoestruturação	15
3. Métodos de Produção e Estruturação de NPM	18
3.1 Desbaste Eletroquímico	18
3.1.1 Método <i>Drop-off</i>	19
3.1.2 Método Laminar.....	21
3.2 Nanoponteiras de Ouro	23
3.3 FIB (Focused Ion Beam).....	24
4. Resultados Experimentais	27
4.1 Nanoponteiras de Tungstênio	27
4.2 Nanoponteiras de Ouro	29
4.3 Nanoestruturação de Ponteiras.....	32
5. Considerações Finais	36
Referências Bibliográficas	37

Resumo

Desenvolvemos, neste trabalho, a produção de Nanoponteiras Metálicas (NPM) com diâmetro final da ordem de dezenas de nanômetros, para a aplicação em técnicas de Espectroscopia Óptica de Campo Próximo (EOCP). Primeiramente, apresentamos como ocorre a amplificação e o confinamento do campo elétrico óptico na região próxima ao ápice da NPM. A seguir, apresentamos os métodos experimentais utilizados para a confecção das nanoponteiras. Finalizamos com a descrição da técnica de nanoestruturação dessas estruturas metálicas, a qual faz uso do equipamento de feixe de íons focalizados (Focused Ion Beam-FIB).

Abstract

We developed in this work the production of metallic nanotips with final diameter of the order of tens of nanometers, in order to implement Near-Field Optical Spectroscopy techniques. Initially we present how the amplification and confinement of an optical electric field occur near the apex region of a nanotip. Next we present the experimental methods used for the production of the nanotips. We finalize describing the nanostructuring technique applied in these metallic structures, which makes use of Focused Ion Beam (FIB) equipment.

Capítulo 1

Introdução

A nano-óptica (NO) está relacionada a um grande número de tópicos tanto de tecnologia, quanto de ciências básicas da abordagem da óptica em escala nanométrica [1,2]. No curso do desenvolvimento da Teoria Eletromagnética, o interesse principal na propagação de sinais a longas distâncias, ou seja, o estudo de campos distantes desviou a atenção sobre as propriedades ópticas de campo próximo devido às pequenas dimensões envolvidas. Já para os pesquisadores da área de microondas, onde a natureza desses fenômenos se manifesta de forma semelhante, tornou-se absolutamente necessária essa discussão em função das condições de contorno de fontes e detectores.

A óptica de campo próximo consiste na utilização de luz emergente de uma abertura ou espalhada por uma nanoestrutura metálica (ambas de dimensão inferior ao comprimento de onda da luz) na iluminação de um objeto na vizinhança próxima desta abertura ou nanoestrutura. A interação desta luz com o objeto em estudo (e.g., moléculas, células, bactérias, superfícies) fornece a base da chamada Microscopia (ou Espectroscopia) Óptica de Campo Próximo, com resolução abaixo de 100 nm , sendo uma ferramenta poderosa para imageamento e estudo de efeitos ópticos em escala nanométrica [2].

Para a óptica, atingir resolução espacial na escala abaixo das dimensões de um comprimento de onda, ou seja, $\text{sub-}\lambda$, é necessário construir campos parcialmente confinados a essas dimensões ou ainda, da definição de regiões $\text{sub-}\lambda$ pela interação ressonante com a matéria. Esse é o caso para a região espectral compreendendo a da luz visível ao se atingir escalas nanométricas. Nessas dimensões, a resolução espacial, requerida para esses comprimentos de onda, leva a estes limites da óptica, isto é, à criação de uma sub-área denominada nano-óptica. Portanto, tornam-se necessárias técnicas que utilizam os campos de ondas evanescentes, efeitos de acoplamentos de ondas propagantes com nanoestruturas ou ainda efeitos de acoplamentos de ondas eletromagnéticas com a resposta não linear da matéria.

Nanoponteiras são comumente utilizadas nas diversas técnicas de Microscopia Óptica de Campo Próximo, sendo que o descobrimento de novos fenômenos ou o avanço na melhora do sinal de efeitos já conhecidos tem motivado, cada vez mais, o estudo do aprimoramento dos métodos de confecção de nanoponteiras.

Neste trabalho, vamos introduzir os conceitos teóricos que partem do limite de difração à geração de luz fortemente localizada. No capítulo inicial faremos uma revisão teórica com o intuito de situar o leitor em relação aos fenômenos físicos que permitem o aumento da resolução óptica. O confinamento espacial do campo elétrico, resultando em um campo não propagante na direção perpendicular, será explorado e relacionado com o confinamento encontrado em uma nanoponteira. Vamos mostrar que, teoricamente, o campo elétrico pode ser confinado indefinidamente em uma direção espacial sem violar a relação de incerteza, desde que na direção perpendicular a componente do campo permaneça puramente imaginária.

Em seguida, discutiremos as diferentes técnicas experimentais utilizadas para produzir nanoponteiras por desbaste eletroquímico, desenvolvidas em laboratório. Por fim, relatamos a utilização de um feixe de íons focalizados para a estruturação de nanoponteiras tendo em vista o acoplamento do Plasmon Polariton de Superfície (PPS) para a amplificação do campo na extremidade.

Capítulo 2

Nano-óptica

Neste capítulo inicial, descrevemos as principais características da interação entre a luz e nanoponteiras de dimensão inferior ao comprimento de onda, λ . Basicamente, vamos tratar do comportamento do campo elétrico frente a tais estruturas nanométricas e como este comportamento pode ser utilizado em técnicas de microscopia e espectroscopia.

2.1 Princípios de Nano-Óptica

A luz, também denominada de **campo óptico**, ao interagir com um meio material pode ser absorvida, se convertendo em energia para tal meio, ou espalhada, quando é reirradiada não somente na mesma direção de incidência, mas também em todas as direções. A luz espalhada, em uma distância afastada do meio espalhador, várias vezes maior que seu respectivo comprimento de onda, é comumente denominada de **campo distante**. O campo distante corresponde, por exemplo, à luz incidente em um anteparo distante após sua passagem por uma fenda (fenômeno de difração de Fraunhofer).

Ao interagir com a luz, nanoponteiras podem apresentar a propriedade de amplificação e confinamento deste campo óptico na região próxima ao seu ápice. Este campo é denominado de **campo próximo** e tem como principal característica o fato de ser um campo evanescente, isto é, um campo não propagante e com uma amplitude que diminui exponencialmente a partir da superfície da nanoponteira. O campo evanescente, localmente confinado na extremidade final da nanoponteira, proporciona o aumento da resolução espacial em técnicas de microscopia [3, 4, 5], como também permite a investigação de fenômenos em escala nanométrica nas chamadas técnicas de espectroscopia de campo próximo.

O método de microscopia de campo próximo está baseado no princípio físico de conversão do campo evanescente, presente no ápice da nanoponteira, em um campo

propagante quando ocorre a interação da nanoponteira com alguma estrutura também de ordem nanométrica (e.g., fenda ou rugosidade). Costumamos dizer que ocorre o *desacoplamento* do campo evanescente quando este se aproxima de uma estrutura posicionada em uma distância dentro de seu alcance, sendo que o campo propagante, quando detectado, informa sobre a presença de tais estruturas. Desta forma, a nanoponteira age como um sensor de resolução espacial limitada apenas pelo decaimento exponencial do campo evanescente.

Já na técnica de espectroscopia de campo próximo, o campo evanescente interage com átomos ou moléculas próximos à nanoponteira. Este campo evanescente, além de confinado, pode se apresentar amplificado pela ressonância com transições das moléculas (e.g. eletrônica, vibracional ou Raman) e, com isto, aumenta-se a eficiência na geração de efeitos pelas moléculas da amostra investigada. Por exemplo, efeitos não lineares, somente observados quando luz de alta intensidade é incidida sobre um meio, tornam-se acessíveis com uma quantidade reduzida de luz, mas que, quando confinada e amplificada no ápice da nanoponteira, apresenta uma intensidade equivalente ou superior à do campo incidente com alta intensidade. Além disso, a região investigada é de tamanho muito inferior quando comparada àquela analisada em técnicas convencionais, isto é, obtém-se uma alta resolução, chegando ao ponto de investigação de moléculas isoladas [6, 7, 8].

2.1.1 Campo Evanescente e Limites de Confinamento

Antes de prosseguirmos, vamos apresentar uma discussão levemente formal a respeito da possibilidade de confinamento do campo óptico e aumento da resolução espacial.

Para uma partícula livre, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, o produto da incerteza no momentum (Δp_x) em uma dada direção, pela incerteza na posição (Δx) na mesma direção, obedece a relação:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (2.1)$$

Um fóton propagando no espaço livre segue a relação $\hbar\omega = cp = c\hbar k$, onde $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o módulo do vetor de onda \vec{k} que representa o fóton e ω é a sua frequência angular [1]. De maneira análoga à partícula livre, temos a seguinte relação entre as incertezas para o momentum e a posição de um fóton, ao longo da direção x :

$$\hbar\Delta k_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (2.2)$$

Ou ainda:

$$\Delta x \geq \frac{1}{2\Delta k_x} , \quad (2.3)$$

que possui a seguinte interpretação: o confinamento espacial (Δx) que pode ser alcançado para fótons é inversamente proporcional à dispersão na magnitude da componente do vetor de onda (Δk_x) na respectiva direção espacial, neste caso, na direção x .

Considerando, por simplicidade, um campo em que $k_y = 0$, temos:

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_z^2} = \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (2.4)$$

$$|k_z| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - k_x^2} . \quad (2.5)$$

Se k_x obedece à condição:

$$k_x \leq \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (2.6)$$

a componente k_z é real. Assim, temos um campo propagante na direção z , ou seja,

$$|\vec{E}| \propto e^{-ik_z z} . \quad (2.7)$$

Neste caso, o máximo valor da dispersão que a componente k_x pode assumir é $\Delta k_x = \frac{2\pi}{\lambda}$. A partir de (2.3), concluímos que:

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{4\pi} \quad (2.8)$$

o que nos dá o confinamento do campo elétrico na direção x .

Entretanto, se:

$$k_x > \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (2.9)$$

a componente do vetor de onda na direção z será puramente imaginária. Dessa forma,

$$|\vec{E}| \propto e^{-|k_z|z} , \quad (2.10)$$

ou seja, temos um campo evanescente na direção z .

Agora, a dispersão na componente k_x pode assumir valores $\Delta k_x > \frac{2\pi}{\lambda}$, representando um maior confinamento para o campo do que aquele expresso na relação (2.8), uma vez que Δx é inversamente proporcional à dispersão de k_x (equação 2.3). Desta forma, o extremo confinamento (na direção z) deste campo não propagante (campo evanescente) proporciona uma maior resolução espacial na direção x .

A princípio, podemos ter um limite indefinido para o valor de Δk_x e, conseqüentemente, para Δx , uma vez que o princípio da incerteza não limita o confinamento do campo, mas apenas garante a relação inversa entre Δx e Δk_x . Na prática, as características da nanoponteira constituem um dos fatores experimentais limitantes na resolução espacial.

2.2 Nanoponteiras

Nanoponteiras são estruturas pontiagudas com dimensão final de ordem nanométrica, tipicamente menores que 20 nm até a escala de apenas alguns átomos. Tais estruturas são indispensáveis em técnicas de Microscopia Óptica de Campo Próximo (MOCP), pois geram campos altamente confinados que permitem o acesso à informação sobre estruturas menores que o comprimento de onda utilizado.

Em tese, o campo óptico pode ser confinado indefinidamente. Porém, em termos práticos, este confinamento é limitado pela capacidade de construir nanoponteiras cada vez menores e otimamente estruturadas. Atualmente, nanoponteiras metálicas com até um único átomo na extremidade são construídas utilizando técnicas de focalização de íons [9].

Quanto à natureza das nanoponteiras, podemos classificá-las em dielétricas e metálicas, e quanto à estrutura básica, em nanoponteiras de abertura ou cônicas.

2.2.1 Nanoponteiras Dielétricas

Nanoponteiras dielétricas podem ser obtidas a partir de fibras ópticas através do aquecimento e estiramento de uma de suas extremidades ou por meio de métodos de desbaste eletroquímico [9], resultando em uma fibra com abertura de dimensão nanométrica.

A iluminação de nanoponteiras dielétricas se dá através do próprio núcleo da fibra (Fig. 2.1.a), sendo que o campo óptico emanado na extremidade nanométrica é formado por dois campos distintos: um campo propagante, de vetor de onda real, ou seja, o campo que comumente sai de uma fibra óptica; um campo não propagante, de vetor de onda imaginário, chamado de **campo evanescente** [2]. Este campo não propagante, de fato, está sempre presente quando a luz difrata em aberturas, sendo proveniente das condições de contorno impostas pelas suas bordas.

Conforme a dimensão da abertura vai se tornando inferior ao comprimento de onda da luz, a parcela do campo propagante fica cada vez menor e a contribuição do campo evanescente torna-se dominante. Cria-se, assim, uma maneira de se realizar uma microscopia de alta resolução, a já mencionada MOCP, baseada neste campo evanescente, um campo confinado em uma escala menor que o comprimento de onda da luz (escala sub- λ). Ao interagir com alguma estrutura, o campo evanescente torna-se um campo propagante, podendo ser detectado e utilizado para imageamento de superfícies, por exemplo.

Contudo, a principal função das nanoponteiras dielétricas é servir de base para a construção de nanoponteiras de abertura, estas muito utilizadas em MOCP. Nanoponteiras

de abertura são construídas através de um processo de recobrimento metálico sobre a superfície de uma nanoponteira dielétrica. Como resultado, temos um cone metálico com um núcleo dielétrico de abertura menor que o comprimento de onda (Fig. 2.1.b). O propósito do recobrimento metálico consiste na amplificação do campo evanescente gerado no ápice da nanoponteira dielétrica, através de um mecanismo de deslocamento de cargas na parte metálica, efeito denominado de Plasmon Polariton de Superfície (PPS) [9].

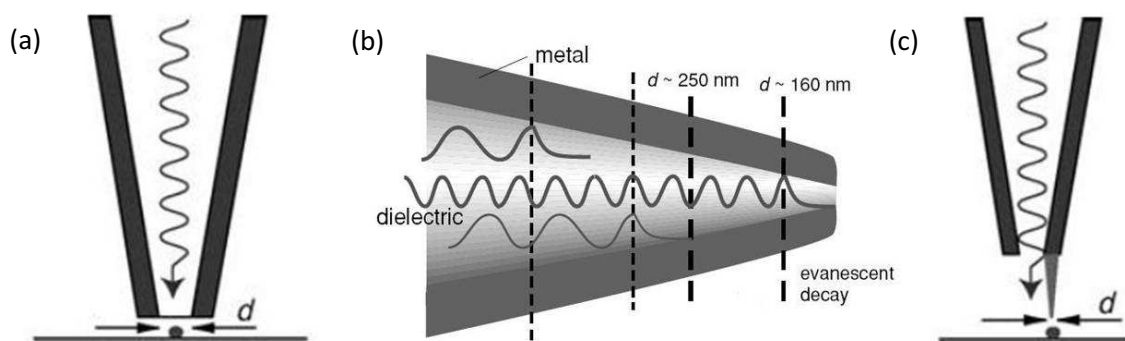


Figura 2.1: (a) Propagação do campo através do núcleo de uma Nanoponteira dielétrica. (b) Nanoponteira de abertura e os modos interno [1]. (c) Tentativa de obter uma menor extremidade final em uma Nanoponteira de abertura.

Com o intuito de se obter uma menor extremidade final, podemos ter ainda nanoponteiras de abertura com uma ponta metálica em seu ápice, como ilustra a Figura 2.1.c. Neste caso, o campo evanescente proveniente da abertura dielétrica é espalhado de forma amplificada na ponta metálica, aumentando ainda mais a resolução espacial.

De fato, no caso de nanoponteiras metálicas, o campo gerado na extremidade é amplificado de maneira mais efetiva do que para nanoponteiras dielétricas [5, 10, 11], o que será discutido com maiores detalhes nas próximas seções. Desse modo, o foco deste trabalho se volta para a exploração de efeitos ópticos em NPM.

2.2.2 Nanoponteiras Metálicas

Nanoponteiras construídas diretamente a partir de fios finos metálicos são largamente exploradas por pesquisadores em técnicas de MOCP. Esta relevância é claramente entendida

quando percebemos que estruturas metálicas menores que o comprimento de onda da luz, ao serem excitadas por um campo externo, podem conduzir a efeitos que amplificam o campo local de maneira mais eficiente quando comparadas a estruturas dielétricas. Tal eficiência deve-se a efeitos exclusivos das interações entre o campo externo e as cargas livres do condutor. Em comparação com as nanoponteiras de abertura, as NPM podem apresentar uma estrutura final menor, que pode chegar a um único átomo na sua extremidade.

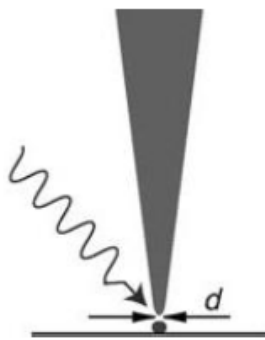


Figura 2.2: Nanoponteira Metálica

Neste trabalho, nos limitamos a discutir formas cônicas para a estrutura final das NPM (Fig. 2.2). Discutiremos técnicas de construção essencialmente baseadas no desbaste eletroquímico de metais, sendo que o limite inferior do diâmetro obtido é da ordem de dezenas de nanômetros. Atualmente, utilizando um feixe de íons focalizado podemos construir estruturas que excedem esse limite.

2.2.3 Amplificação do campo próximo

Antes de introduzir a descrição, no próximo capítulo, sobre a construção de NPM, faremos uma breve discussão sobre como ocorrem os efeitos de confinamento e amplificação do campo elétrico da luz na extremidade da NPM, os quais são resultantes da interação entre o campo elétrico e as cargas do condutor. Quando uma NPM é iluminada, o campo elétrico da luz provoca a movimentação dos elétrons livres do metal ao longo de sua direção de polarização. Enquanto que a densidade de carga é nula no interior do metal ($\nabla \cdot \vec{E} = 0$), carga é acumulada na superfície metálica.

Quando o campo elétrico tem polarização perpendicular ao eixo da nanoponteira, oscilações de cargas na superfície do condutor geram densidades de carga perpendicularmente opostas ao eixo, resultando em uma densidade de carga efetiva nula na extremidade da nanoponteira (Fig. 2.3.c, esquerda). Por outro lado, quando o deslocamento de cargas ocorre ao longo do eixo, com a polarização do campo paralela ao mesmo, temos uma densidade muito maior de carga confinada na extremidade da nanoponteira (Fig. 2.3.c, direita), como consequência do balanço entre as cargas induzidas em uma região maior (corpo da nanoponteira) e uma região menor (extremidade).

As Figuras 2.3.a e 2.3.b apresentam os resultados numéricos para uma nanoponteira de ouro imersa em água, com raio de curvatura $r_0 = 5 \text{ nm}$, iluminada por um feixe de luz com $\lambda = 810 \text{ nm}$, com polarizações perpendicular e paralela ao eixo da ponteira, respectivamente [1]. Os resultados indicam uma intensidade de campo gerado muito maior para a polarização paralela ao eixo, resultante do acúmulo de cargas no ápice da NPM. De fato, este efeito de acúmulo de cargas no ápice da NPM e consequente amplificação local do campo é aquele que dá origem ao conceito de **poder das pontas** [12].

Outro importante efeito resultante da interação entre o campo eletromagnético e as cargas do condutor é o **Plasmon Polariton de Superfície (PPS)**. As cargas livres na superfície do condutor sofrem oscilações de densidade ao serem perturbadas pelo campo eletromagnético. Pela presença da estrutura nanométrica periódica, este campo acopla sobre a superfície, transferindo energia ao movimento coletivo de cargas. Essas oscilações de carga formam uma onda estacionária e resultam em uma amplificação de campo elétrico próximo à superfície do metal. Podemos tratar essas interações que resultam na excitação de um PPS como a perturbação do campo causada pelo deslocamento coletivo de elétrons livres [13].

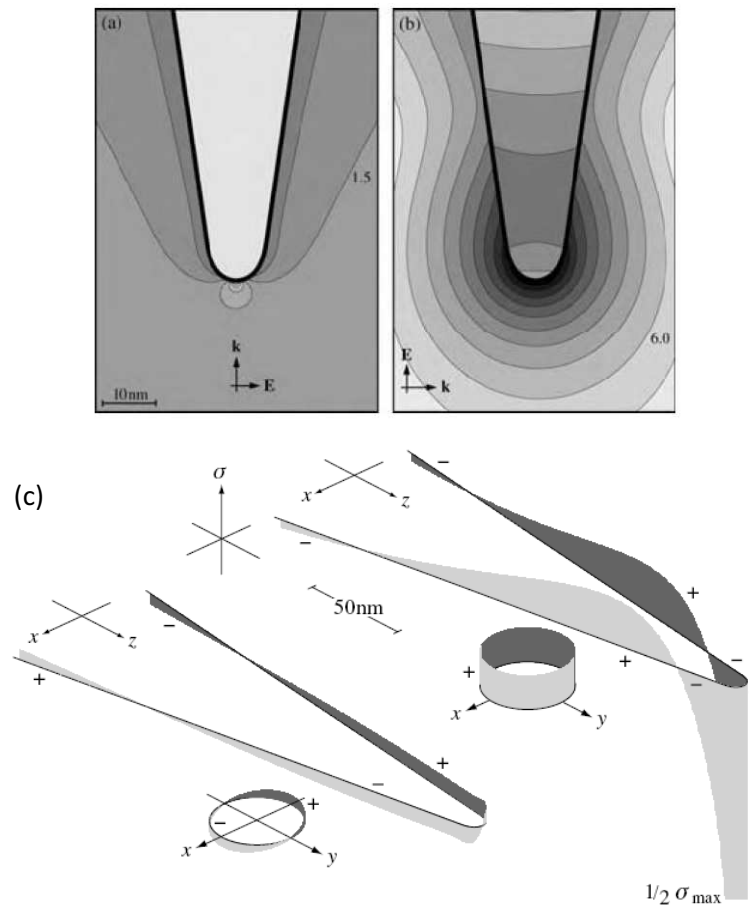


Figura 2.3: Simulação computacional das polarizações induzidas pelos campos ópticos: (a) \vec{E} perpendicular ao eixo definido pela nanoponteira de Au, e (b) \vec{E} paralelo ao eixo da nanoponteira. As linhas representam contornos de intensidade constante, com um fator de 2 entre sucessivas linhas. (c) Respectivas oscilações de carga induzidas por polarização perpendicular (esquerda) e paralela (direita) ao eixo da nanoponteira [1].

Sendo a extremidade da NPM de dimensão muito menor que o comprimento de onda da luz, as oscilações de carga serão *oscilações dipolares*. De fato, os resultados numéricos para o campo gerado por uma NPM e por uma nano-esfera são comparáveis e concluímos que, com boa aproximação analítica, podemos considerar um dipolo induzido no ápice da nanoponteira como um modelo esférico quase-estático simples, desde que se introduza uma anisotropia ao longo do eixo da nanoponteira [1, 3]. De acordo com isso, um campo externo incidente, \vec{E}_0 , com frequência angular, ω , induz no ápice da nanoponteira um dipolo, \vec{p} , descrito por:

$$\vec{p}(\omega) = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} \vec{E}_0(\omega) \quad (2.11)$$

onde a direção z é escolhida ao longo do eixo da nanoponteira. A polarizabilidade perpendicular e paralela é representada por α_{\perp} e α_{\parallel} , respectivamente.

Agora, α_{\perp} é dada por:

$$\alpha_{\perp} = 4\pi\epsilon_0 \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m} r_0^3 \quad (2.12)$$

onde ϵ_0 é a permissividade de vácuo; ϵ_{NP} e ϵ_m são, respectivamente, a constante dielétrica da nanoponteira e do meio dielétrico em seu entorno. Sendo assim, se percebe que existirá uma amplificação acentuada (ou seja, uma *ressonância*) no momento de dipolo induzido quando ocorrer a condição $\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m = 0$. No caso de α_{\parallel} , a expressão similar é dada por:

$$\alpha_{\parallel} = 4\pi\epsilon_0 f(\omega) r_0^3 \quad (2.13)$$

que apresenta uma ressonância deslocada para valores menores que a presente em α_{\perp} , devido a um fator de forma, mas localizada na região visível do espectro.

Esta condição corresponde à excitação ressonante de um PPS, amplificando ainda mais a resposta da polarização induzida na nanoponteira para as regiões espectrais correspondentes. No caso, por exemplo, de uma ponteira de Au no vácuo, analisando os valores das constantes dielétricas do metal, esta ressonância corresponde a comprimentos de onda na região visível do espectro acima de 520 *nm*.

Percebemos que o campo localmente intenso na extremidade de uma NPM fornece uma ferramenta muito útil para a observação de efeitos em escala nanométrica, já que a excitação óptica do objeto de estudo também ocorre nesta escala. Assim, por exemplo, moléculas podem ser localmente excitadas por um campo altamente confinado e amplificado, aumentando consideravelmente a resolução bem como a eficiência de efeitos não lineares (e.g., Raman), já que o volume de interação com o campo óptico é muito pequeno [11].

2.3 Nanoestruturação

Após a produção de NPM por meio de desbaste eletroquímico, podemos melhorar a sua qualidade óptica, utilizando o feixe de íons focalizados (Focused Ion Beam, FIB). A aplicação usual do FIB consiste em nanoestruturar NPM's, com o objetivo de excitar o campo próximo, deixando a sua superfície mais polida que a obtida pela técnica de desbaste.

Neste trabalho, assumimos por nanoestruturação, basicamente, dois outros procedimentos: a impressão da sequência de ranhuras periódicas (grooves), distante do ápice da NPM, e a redução da extremidade nanométrica da ponteira.

Com o auxílio do FIB construímos essas ranhuras igualmente espaçadas (Fig. 2.4.a), em um ponto distante do cume, viabilizando o acoplamento do campo óptico incidente com as oscilações coletivas de cargas do Plasmon Polariton de Superfície (PPS) no corpo da NPM. Assim, através da propagação do PPS, a energia do campo é levada até a extremidade da NPM resultando na amplificação do campo próximo [1] (Fig. 2.4.b).

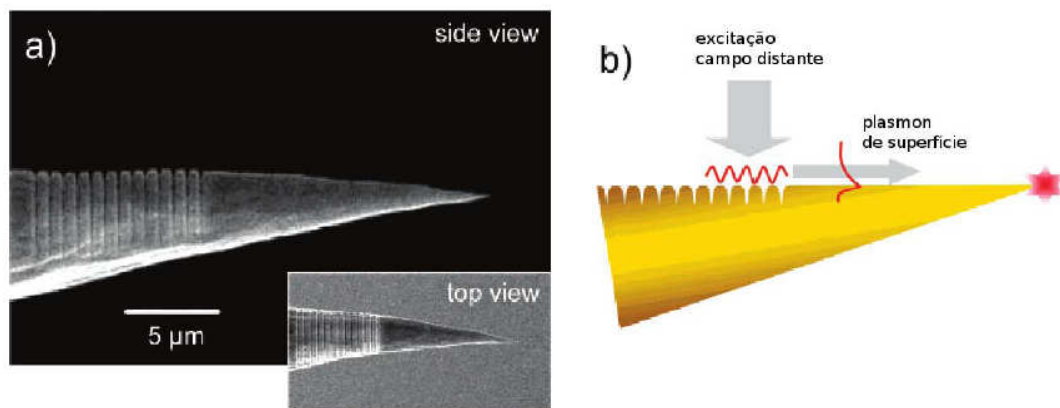


Figura 2.4: (a) Nanoestruturação de ponteiras metálicas para o acoplamento do PPS. (b) Princípio de excitação e propagação do PPS em Nanoponteiras [1].

Essas ranhuras funcionam como uma grade de periodicidade nanométrica, nos proporcionando o casamento de fase do vetor de onda do PPS com a periodicidade da rede.

O módulo do vetor de onda do campo incidente é dado por:

$$k(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.14)$$

sendo λ o comprimento de onda do campo óptico e ω sua frequência.

De forma semelhante, a projeção do vetor de onda do PPS na direção do ápice é:

$$k_p(\omega) = \frac{\omega}{v_p(\omega)} \quad (2.15)$$

onde v_p é a velocidade de propagação do PPS.

Para que ocorra o casamento de fase, a seguinte relação deve ser satisfeita entre a periodicidade da rede, Λ e o comprimento de onda Λ_p associado ao vetor de onda do PPS:

$$\Lambda \sim \Lambda_p = \frac{2\pi}{k_p(\omega)}. \quad (2.16)$$

De uma forma geral, a periodicidade da rede requerida para o acoplamento é resultante da diferença das componentes tangenciais dos vetores de onda do campo incidente e do plasmon.

$$k_p(\omega) = \pm k \sin \theta \pm 2\pi/\Lambda \quad (2.17)$$

Esta diferença resulta para o período da grade em:

$$\Lambda = \lambda \left(\frac{c}{v_p(\omega)} - \sin \theta \right)^{-1} \quad (2.18)$$

onde θ é o ângulo de incidência do campo.

Como para esta região espectral $v_p(\omega) \sim c$ e, se o ângulo do campo incidente for perpendicular as ranhuras, concluímos que $\Lambda \sim \lambda$. Ou seja, o espaçamento entre as ranhuras é da ordem do comprimento de onda do campo incidente.

Ao incidir uma onda eletromagnética em uma superfície lisa, há oscilações de cargas, mas não ocorre o acoplamento do PPS. Desta forma, notamos que são essas ranhuras periódicas que nos garantem esse acoplamento.

A grande vantagem deste tipo de estruturação é o fato de podermos excitar o campo próximo focalizando o feixe de incidência sobre as ranhuras, sem a necessidade de incidir o feixe diretamente na extremidade da NPM, evitando a iluminação direta da amostra e, assim, reduzindo o ruído gerado pelo espalhamento na superfície.

Com a finalidade de acoplar o campo incidente e excitar o PPS, um ângulo de abertura maior é desejável, visto que resulta em uma região nanoestruturada maior, coletando uma maior parte do feixe incidente. Algumas características como a profundidade e a largura dos vales podem ser ajustados para resultar em um acoplamento mais eficiente.

Podemos também caracterizar a extremidade da ponteira e, caso seja necessário, ser pós-processada pelo FIB para melhoria da qualidade de seu ápice, para uma ampliação do campo e, conseqüentemente, da resolução espacial óptica.

Capítulo 3

Métodos de Produção e Estruturação de NPM

Neste capítulo, vamos descrever as técnicas experimentais utilizadas para a produção de NPM. Grande parte do tempo dedicado ao desenvolvimento deste trabalho foi gasto para confeccionar NPM de qualidade óptica, com diâmetro final da ordem de dezenas de nanômetros. O método escolhido para a confecção de NPM foi o desbaste eletroquímico, por ser de baixo custo e fácil manutenção. Contudo, a obtenção de NPM por meio desta técnica não apresenta uma boa reprodutibilidade, sendo relatados diversos esforços para o desenvolvimento de uma técnica realmente reprodutível [14].

Dentre as técnicas para a obtenção de NPM bem sucedidas, destaca-se a utilização do feixe de íons focalizados (FIB) capaz de obter estruturas com um único átomo na extremidade [11]. Atualmente o FIB é utilizado para nanoestruturação de NPM obtidas através de desbaste eletroquímico, a fim de um melhor acoplamento do Plasmon Polariton de Superfície, PPS.

3.1 Desbaste Eletroquímico

Em geral, a técnica consiste em aplicar um potencial entre dois eletrodos, ambos imersos em uma solução eletrolítica, própria para cada tipo de metal, denominada **eletrólito**. A tensão aplicada entre os eletrodos promoverá o desbaste através da recombinação iônica do metal com o eletrólito, onde o ânodo sofre oxidação (desbaste) e o cátodo a redução. Durante a troca de elétrons, dada a corrente induzida entre os eletrodos, o ânodo atrai os ânions suspensos na solução, recombina e formando óxidos, desbastando o metal [15]. Assim, a montagem deve ser construída de modo a definir o fio metálico que formará a NPM como ânodo, e o contra-eletródo como cátodo, mesmo se utilizarmos o mesmo metal para ambos os eletrodos.

Como resultado desta configuração, o desbaste do ânodo acontece em apenas uma parte do fio metálico, radialmente ao seu eixo, formando um menisco logo abaixo da superfície do eletrólito. A extremidade nanométrica da ponteira é formada pelo rompimento mecânico do fio metálico na região do desbaste. Após romper a última estrutura a corrente deve ser interrompida imediatamente. Caso isso não ocorra, a estrutura nanométrica formada continuará sendo oxidada pelo eletrólito, resultando, indesejavelmente, em uma NPM rombuda.

Apesar de utilizarem o mesmo princípio, existem diversas configurações de desbaste eletroquímico para a construção NPM. Essa variação deve-se ao fato de que os parâmetros envolvidos no processo de desbaste são diversos e variam conforme a montagem, o metal utilizado, o eletrólito, a concentração, etc. Além disso, a escolha certa destes parâmetros influencia não somente na obtenção de uma estrutura nanométrica adequada, mas também no perfil macroscópico da ponteira que, dependendo do tipo de técnica à qual se destina a NPM, pode ser extremamente relevante.

Por meio de desbaste eletroquímico, dois métodos foram utilizados neste trabalho para a confecção de NPM: o método *drop-off* e o método laminar, que serão discutidos a seguir.

3.1.1 Método *Drop-off*

O método *drop-off* é o método mais frequentemente utilizado na confecção de NPM. Seu princípio básico é o desbaste eletroquímico, discutido anteriormente.

Na construção do desbaste eletroquímico, o potencial externo aplicado define o eletrodo que será oxidado, a princípio, sem restrições ao material utilizado. No entanto, dado o material que formará a NPM, o contra-eletrodo deve ser escolhido de maneira a não contaminar a solução, ou seja, deve ser razoavelmente inerte ao eletrólito.

Na montagem deste método, como ilustra a Figura 3.1, aplicamos um potencial entre os dois eletrodos, parcialmente imersos no eletrólito, onde um dos eletrodos é o fio fino metálico que formará a NPM, de forma que o desbaste eletroquímico ocorre na interface eletrólito/metal/ar.

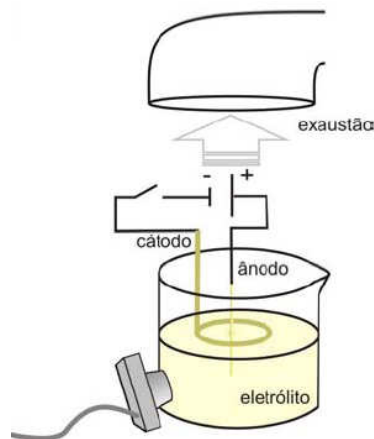


Figura 3.1: Montagem experimental para o método drop-off [6].

O potencial aplicado é um parâmetro muito importante neste método, sendo relativo aos íons ao qual o metal está combinando. O potencial ideal aplicado aos eletrodos pode variar segundo outros parâmetros físicos, como a concentração do eletrólito e a espessura do fio empregado aos eletrodos.

Junto ao potencial DC aplicado utilizamos uma modulação alternada. Isto se explica se considerarmos o acúmulo de óxidos e a produção de bolhas, consequência das reações químicas, na região do desbaste. A presença excessiva de óxidos e a formação de bolhas na região do menisco dificultam a chegada do eletrólito até a região de desbaste, podendo causar rugosidades na superfície da ponteira. Para isso, utilizamos uma frequente oscilação na corrente para desacelerar a reação, auxiliando assim na difusão destes óxidos e diminuindo a produção destas bolhas, resultando em NPM mais polidas [14].

Podemos considerar como fator mais relevante no método *drop-off* o momento em que o desbaste é interrompido. Utilizamos um circuito para acompanhar a corrente formada entre os eletrodos. Esta corrente se aproxima de zero à medida que o fio fica menos espesso, e desta maneira, com o circuito sugerido podemos interromper a corrente no momento exato de rompimento do fio, evitando assim que a estrutura nanométrica continue sendo oxidada, resultando em uma NPM com diâmetro final maior que o desejado. Com a utilização do circuito de monitoramento da corrente, temos uma melhora nos resultados obtidos, conseguindo assim um aumento da reprodutibilidade da técnica.

Desejamos, neste método, que a extremidade nanométrica da ponteira seja formada

pelo rompimento mecânico dos últimos átomos que mantêm a parte inferior suspensa. Com isso, o desbaste eletroquímico serve apenas para criar a situação ideal de ruptura. O comprimento da parte imersa do fio metálico é um parâmetro de extrema relevância na formação da extremidade da NPM. Afinal, esta formação é determinada pelo compromisso entre o estiramento e desbaste, dependendo fortemente da força peso da parte inferior do fio.

3.1.2 Método Laminar

Este método é muito semelhante ao anterior, e também utiliza fundamentalmente o desbaste eletroquímico.

Uma haste metálica fina é utilizada com uma abertura circular na extremidade, como na forma de um anel chato (Fig. 3.2). Dentro desta abertura, estabilizamos uma lâmina do eletrólito ideal para o metal que vamos utilizar. Para tanto, o diâmetro d da abertura fica limitado, não podendo ser muito grande, o que impossibilita a estabilização da lâmina líquida. Podemos montar esta película gotejando o eletrólito sobre uma lamínula de vidro e levando a gota até a abertura por baixo da mesma. Desta maneira, também evitamos remover a haste com a abertura da posição ideal dentro da montagem.

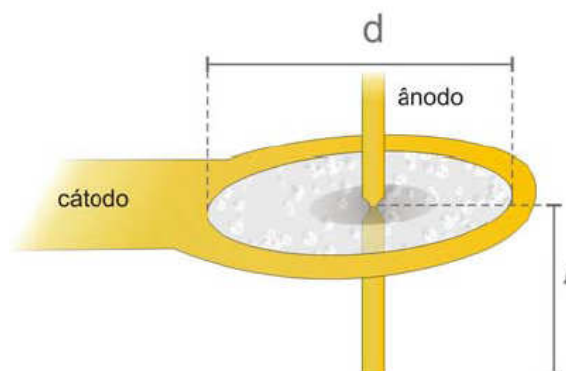


Figura 3.2: Montagem experimental para o método laminar [9].

Centrado na abertura, suspendemos o fio metálico que dará origem a NPM. Aplicamos uma tensão entre a haste e o fio, onde os mesmos fazem o papel de cátodo e ânodo,

respectivamente. O potencial aplicado entre os eletrodos é o mesmo utilizado na técnica anterior, ou seja, um valor DC junto com uma modulação alternada. As partes inferiores e superiores do fio não permanecem em contato com o eletrólito, não estando, assim, sujeitas ao desbaste eletroquímico. O menisco desbastado no fio fica, então, limitado à região de contato do mesmo com a película de eletrólito. Assim como no método *drop-off*, a extremidade nanométrica é definida quando o diâmetro do fio metálico torna-se estreito o suficiente para que este se rompa com a força peso da parte inferior. Novamente, o comprimento l da parte inferior é extremamente relevante na formação de uma NPM ideal.

Neste método as reações químicas ocorrem exatamente como no método *drop-off*, mas a formação de óxidos e bolhas é um tanto mais problemática. Devido ao volume reduzido de eletrólito, a dissipação dos óxidos formados na região de desbaste é menos eficiente (Fig. 3.3), e a formação de bolhas provoca oscilações na lâmina, podendo provocar seu rompimento e, conseqüentemente, interromper a corrente entre os eletrodos. Para contornar isso, podemos aumentar o diâmetro da abertura, o que torna a lâmina mais suscetível a oscilações. Dependendo da espessura do fio metálico, maior quantidade de metal deve ser removida para formar o menisco, assim mais óxidos serão produzidos. O fato de termos uma lâmina suspensa torna a superfície do eletrólito mais suscetível ao ruído provocado pelas oscilações sonoras.

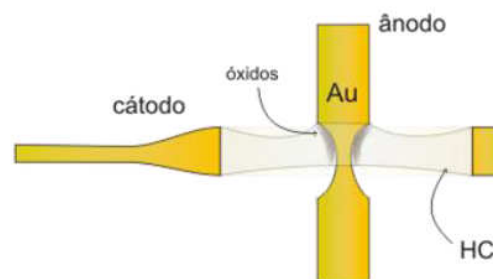


Figura 3.3: Formação de óxidos na região do menisco.

A lâmina pode assumir basicamente dois perfis em relação ao plano que define a abertura: pode ser espessa, resultando em uma maior região de contato com o metal, ou delgada, que resulta em uma região de desbaste muito estreita. Este último perfil normalmente não sobrevive ao processo de acúmulo de óxidos e formação de bolhas, pois

acaba rompendo precocemente. Um diâmetro maior da abertura pode impedir a formação do perfil espesso. Neste último caso, a lâmina estabiliza em posições distintas, conforme a profundidade do menisco. A passagem entre uma e outra posição estável ocorre descontinuamente, resultando em alguns poucos degraus na formação micrométrica do cone que forma a ponteira. A Figura 3.4 exemplifica este comportamento. Os resultados mostrados na seção seguinte demonstram este tipo de formação.

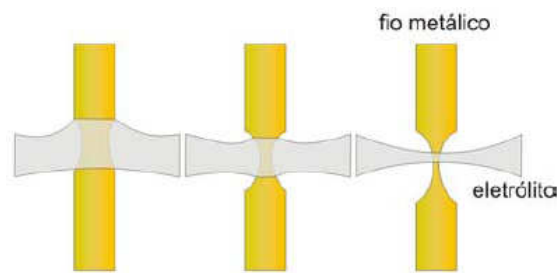


Figura 3.4: Evolução da lâmina em relação ao menisco durante o desbaste [9].

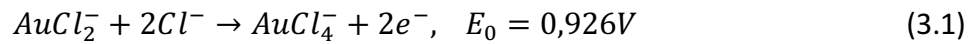
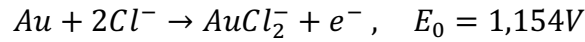
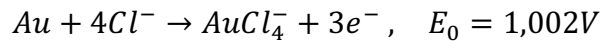
3.2 Nanoponteiras de Ouro

Inicialmente, confeccionamos NPM de tungstênio, por ser um material de baixo custo e para ganhar experiência em relação às técnicas de desbaste. Por degradar em condições ambientes, o tungstênio não é um metal ideal para fins de emissão óptica.

Em MOCP, o Au é escolhido como metal de melhor qualidade óptica devido à baixa absorção em parte do espectro visível e no ultravioleta próximo. Em condições ambientes, um fator fundamental é a oxidação do metal utilizado na construção de NPM. Apesar de podermos fabricar e manter ponteiras de diversos metais nobres, este fator consagra a escolha do Au como metal ideal, pois ele permanece inerte por um tempo muito maior.

Ao confeccionar nanoponteiras de Au, utilizando o método *drop-off*, notamos que o desbaste ocorreu de maneira uniforme ao longo da extensão submersa no eletrólito, exceto na região próxima à superfície, onde o cone da NPM se formou, resultando em uma NPM rombuda. Por este motivo, utilizamos o método laminar.

No caso de Au, o desbaste ocorre segundo as seguintes reações:



onde E_0 é o potencial de oxidação que envolve cada reação. Percebemos que a energia necessária para a combinação do Au com os íons de Cl^- é relativamente baixa e que as reações resultam em um consumo considerável de íons próximos à região de contato entre o metal e o eletrólito. O acúmulo de óxidos, como o $AuCl_4^-$, na região em que ocorre a oxidação, acaba diminuindo o contato do eletrólito com o metal e, por conseqüência, reduz a corrente entre os eletrodos. Contudo, o aumento da quantidade de íons Cl^- na região ajuda a dissolver os óxidos, expondo novamente a superfície do metal. Este processo de acúmulo de óxidos, e a subsequente reexposição do metal, ocorre sucessivamente, resultando em uma oscilação da corrente, modificando a estrutura da ponteira.

As reações acima não são as únicas que ocorrem durante o processo de desbaste eletroquímico. Devemos considerar que o desbaste ocorre em situação ambiente na interface eletrólito/ metal/ ar e, com isso, as demais reações produzem gases como o O_2 e Cl_2 [11]. Devido a essa produção do gás tóxico Cl_2 , utilizamos em nossa montagem um pequeno exaustor durante o processo de desbaste.

3.3 FIB (Focused Ion Beam)

Após a confecção das NPM de Au por desbaste eletroquímico, as mesmas foram pós-processadas utilizando o FIB (Focused Ion Beam). Este feixe de íons focalizados nos disponibiliza uma alta resolução em escala nanométrica, possibilitando tanto o imageamento, quanto o processamento nessa escala.

O FIB é um canhão de focalização de íons. Ele acelera átomos de gálio ionizados que, ao incidirem sobre a amostra, espalham uma grande quantidade de elétrons secundários, permitindo um melhor detalhamento da imagem formada. O feixe de íons focalizados pode

ser ajustado para deformar a amostra, já que a alta energia dos íons incidentes pode desprender os átomos que compõem a amostra de maneira controlada. Para isso, parâmetros como focalização do feixe e o tempo de exposição são determinantes [9].

Utilizando baixa intensidade de corrente tem-se uma técnica de caracterização que fornece informações de regiões muito próximas da superfície, gerando imagens com contraste cristalográfico similar àquele obtido no contraste de canalização de elétrons no MEV. O feixe de íons, quando utilizado com elevada corrente, pode desbastar a superfície do material com precisão de poucos nanômetros e desta forma podem ser processadas as nanoponteiras propostas.

Com o FIB, podemos construir as ranhuras periódicas nas NPM e também desbastar estas últimas, reduzindo a sua extremidade nanométrica, dessa forma, deixando a sua superfície mais polida, para que não ocorra o desacoplamento do campo óptico.

Usando um padrão de pontos binários (preto e branco) em um formato do tipo *bitmap* (Fig. 3.5), podemos melhorar o ápice da NPM. O feixe de íons deve ser alinhado com o eixo da ponteira, e em seguida aplicamos essa densidade de pontos. Os pontos de aplicação do feixe são diferenciados pelas cores pretas e brancas, onde os pontos brancos indicam as regiões desbastadas pelo FIB e os pretos as regiões preservadas. A dimensão dos feixes utilizados nesse trabalho são maiores que a do ponto do padrão, logo o FIB faz uma média destes pontos através da convolução dos perfis do feixe e do padrão.

Graças à alta resolução nanométrica disponível do FIB, essas novas possibilidades de conformação permitem o desenvolvimento de protótipos de estruturas mais complexas, levando a perfis de sonda com maior confinamento e amplificação do campo.

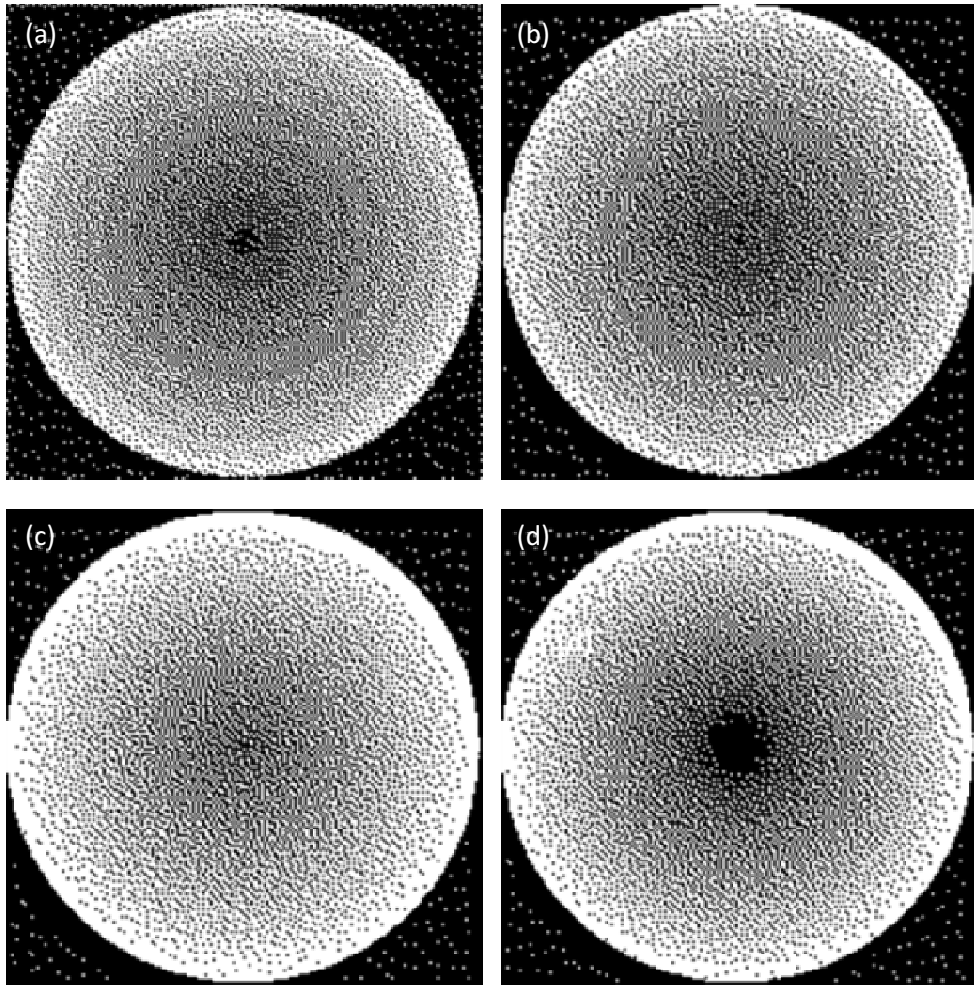


Figura 3.5: Padrões de pontos

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Os resultados obtidos na construção de NPM através de desbaste eletroquímico serão apresentados neste capítulo. Também vamos demonstrar a nanoestruturação de ponteiros utilizando o feixe de focalização de íons. Basicamente, em ordem cronológica, vamos apresentar os resultados com dois metais diferentes: W e Au. Tais resultados são evidenciados através de imagens obtidas por microscópio óptico, microscopia eletrônica e utilizando um feixe de íons focalizados (FIB).

4.1 Nanoponteiras de Tungstênio

Para a confecção das nanoponteiras de W, utilizamos como eletrólito uma solução aquosa de 2 M NaOH que representa uma concentração de 80 g/l [16]. O método usado foi o *drop-off*, discutido na seção 3.1.1, e como contra-eletródo utilizamos um fio de W. O comprimento escolhido, para o fio que deu origem a nanoponteira foi de 6 mm , sendo que aproximadamente 4 mm foram imersos na solução eletrolítica.

Nesta primeira etapa experimental, tomamos conhecimento de alguns parâmetros mais relevantes. O primeiro parâmetro estudado foi a tensão aplicada entre os eletrodos. Inicialmente, utilizando uma modulação alternada junto com o potencial DC, notamos que o desbaste ocorreu de forma muito lenta, em torno de 40 minutos, e os resultados obtidos não foram satisfatórios. Obtivemos ponteiros com a extremidade muito prolongada do cone formado, como ilustra a Figura 4.1.

Com intuito de tentar melhorar o perfil da ponteira, resolvemos utilizar somente uma tensão DC, e assim conseguimos obter ponteiros com um ápice menos alongado. Os valores de tensão e o tempo de formação estão relacionados na Figura 4.2, onde as imagens, ampliadas 10 vezes, foram obtidas por meio de um microscópio óptico.

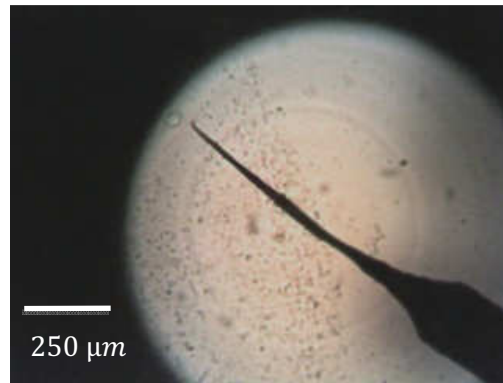


Figura 4.1: Resultado para Nanoponteira de tungstênio, imagem obtida por microscópio óptico. Utilizamos tensão **2,3V DC** acrescida de um valor alternado de **5,84 V AC**, com tempo de desbaste de **39 min**.

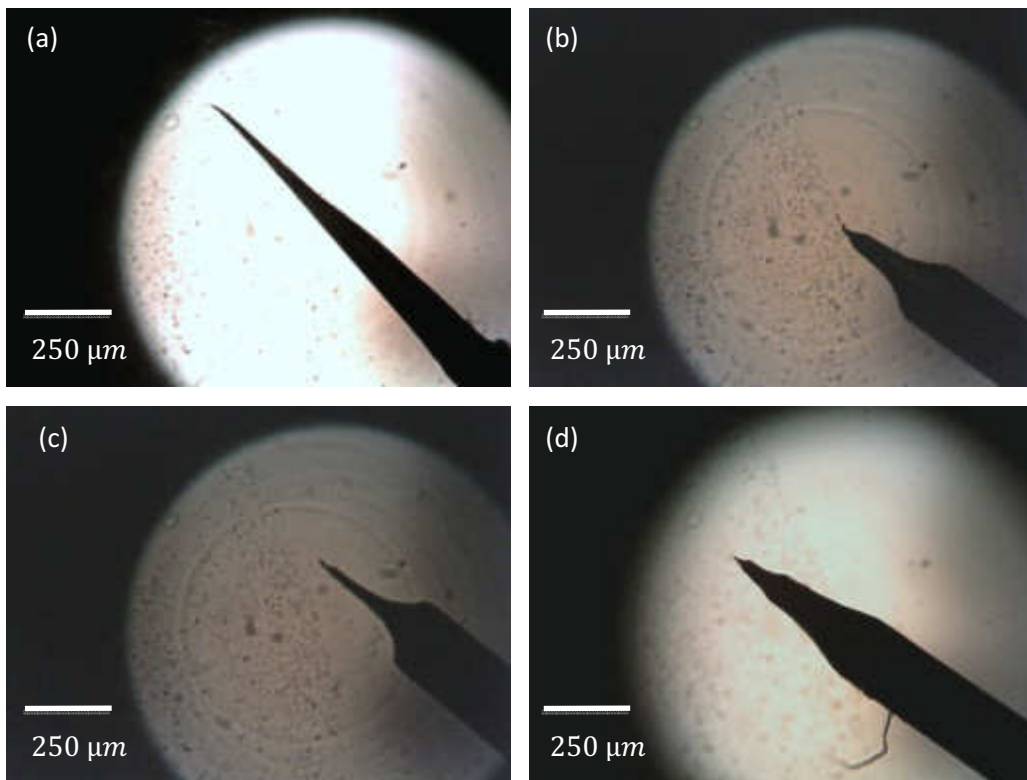


Figura 4.2: (a) **3 V DC, 27 min 20 seg.** (b) **7 V DC, 22 min 51 seg.** (c) **5 V DC, 12 min 33 seg.** (d) **5 V DC, 15 min 32 seg.**

Analisando a formação micrométrica do cone que forma a nanoponteira, notamos que algumas irregularidades são formadas, como ilustrado na Figura 4.3. Isso ocorre pela estabilização da superfície do líquido na região de desbaste do metal. Conforme evolui o desbaste, óxidos e bolhas são formados, como discutido na seção 3.1.1, consequência das reações químicas, resultando nas ondulações observadas.

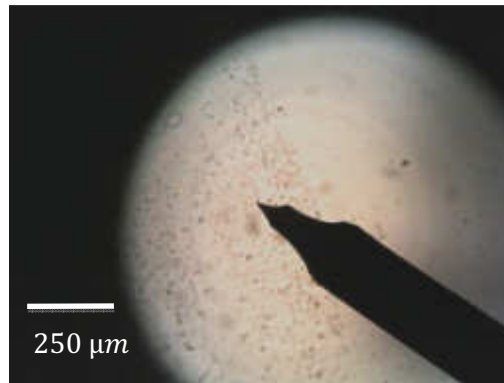


Figura 4.3: Ondulações na superfície da Nanoponteira, devido a estabilizações sucessivas do eletrólito.

4.2 Nanoponteiras de Ouro

Após obtermos familiaridade com a técnica de desbaste, utilizando o W, iniciamos a confecção de nanoponteiras de Au.

O método empregado, em função dos resultados obtidos pelo método *drop-off*, foi o laminar, discutido na seção 3.1.2. O fio de ouro utilizado nesta abordagem tem espessura de $0,1\text{ mm}$ e uma pureza de 99,99%. Os melhores resultados obtidos foram ponteiras construídas a partir de fios com 6 mm de comprimento.

Nossa montagem consiste em um transladador que cumpre o movimento vertical do fio metálico, inserido ao centro do contra-eletrodo. O contra-eletrodo é constituído de um anel de tungstênio com diâmetro de 4 mm , como ilustra a Figura 3.2. Utilizamos como suporte um fio de metal rígido inoxidável, onde nele soldamos o fio de Au. Encaixamos esse fio em um pino de apoio para circuito integrado. Um suporte preso ao transladador faz o contato elétrico com o pino e movimenta o fio em direção ao centro do anel.

Para auxiliar no isolamento mecânico, devido ao fato de termos uma lâmina de eletrólito suspensa, a montagem era fixada a uma base de chumbo e a mesma era apoiada sobre uma base de borracha. Desenvolvemos a técnica utilizando como eletrólito *HCl* em solução de 37% e etanol, a concentração foi tomada sendo [1:1] [11]. O etanol foi acrescentado pela propriedade de evitar a formação excessiva de bolhas durante o processo [17].

Quanto ao potencial aplicado ao sistema, utilizamos a alimentação alternada juntamente à tensão DC, para obter uma dissipação mais eficiente de óxidos. Variamos as tensões DC e AC para determinar valores ideais para o sistema desenvolvido. Os melhores resultados obtidos foram para um valor de tensão $2,3\text{ V}$ DC e $6,0\text{ V}$ AC. Partindo de valores obtidos da literatura, definimos a frequência de 1 kHz e uma onda quadrada como sendo ideal para o sinal alternado aplicado ao sistema. A Figura 4.4 ilustra o tempo em que o potencial alternado é aplicado, sendo Δt e τ os tempos que este potencial desliga e liga, respectivamente.

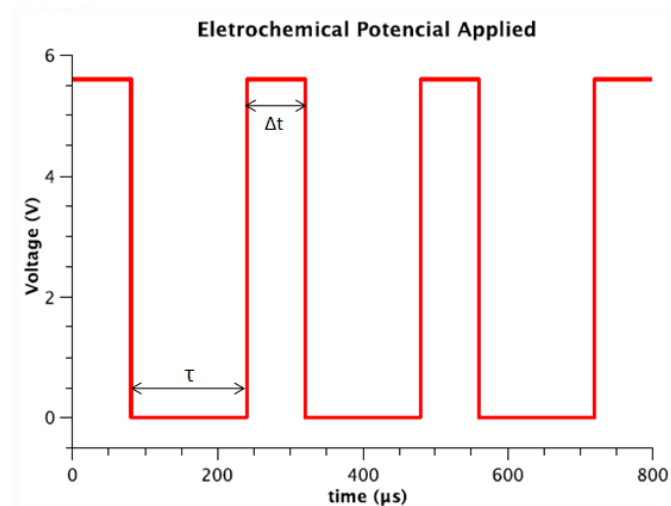


Figura 4.4: No desgaste eletroquímico do Au, os valores utilizados para a tensão aplicada foram $\Delta t = 250\ \mu\text{s}$ e $\tau = 85\ \mu\text{s}$. Tensão alternada desligada e ligada, respectivamente.

Concluimos que abaixo de um determinado valor de tensão o processo pode levar um tempo muito maior, ou seja, o tempo de desgaste não escala linearmente com a tensão.

Apesar das alterações realizadas principalmente no sentido de reduzir ruídos mecânicos, este sistema apresenta uma reprodutibilidade baixa. Em média cerca de 60% das tentativas são aproveitadas na análise óptica da estrutura micrométrica, das quais nem todas apresentam uma estrutura efetivamente nanométrica.

A observação de imagens feitas por microscópio óptico (Figura 4.5) não revela muito sobre a possível estrutura nanométrica da extremidade, mas revela, sim, informação sobre a formação micrométrica, que por sua vez é determinante na qualidade óptica da nanoponteira.

Na Figura 4.6, imagens obtidas por FIB, temos exemplos de diferentes perfis obtidos para nanoponteiras de Au. Podemos ter diferentes ângulos de abertura do cone (Figura 4.6.a e 4.6.b), com boa estrutura final. As Figuras 4.6.c e 4.6.d são exemplos de ponteiras com boa e má formação do seu ápice, respectivamente.

Percebemos ainda, nesta mesma imagem, ponteiras que nos pareciam ideais através das imagens feitas por microscópio óptico, mas que por meio das imagens obtidas pelo FIB podemos notar que elas não são adequadas. A ponteira da Figura 4.6.e apresenta formação micrométrica em forma de ondulações ao longo do cone formado, associada às diferentes estabilizações da lamina em relação ao fio metálico durante o processo de desbaste. A Figura 4.6.f apresenta resíduos de óxidos, resultante do processo de desbaste eletroquímico.

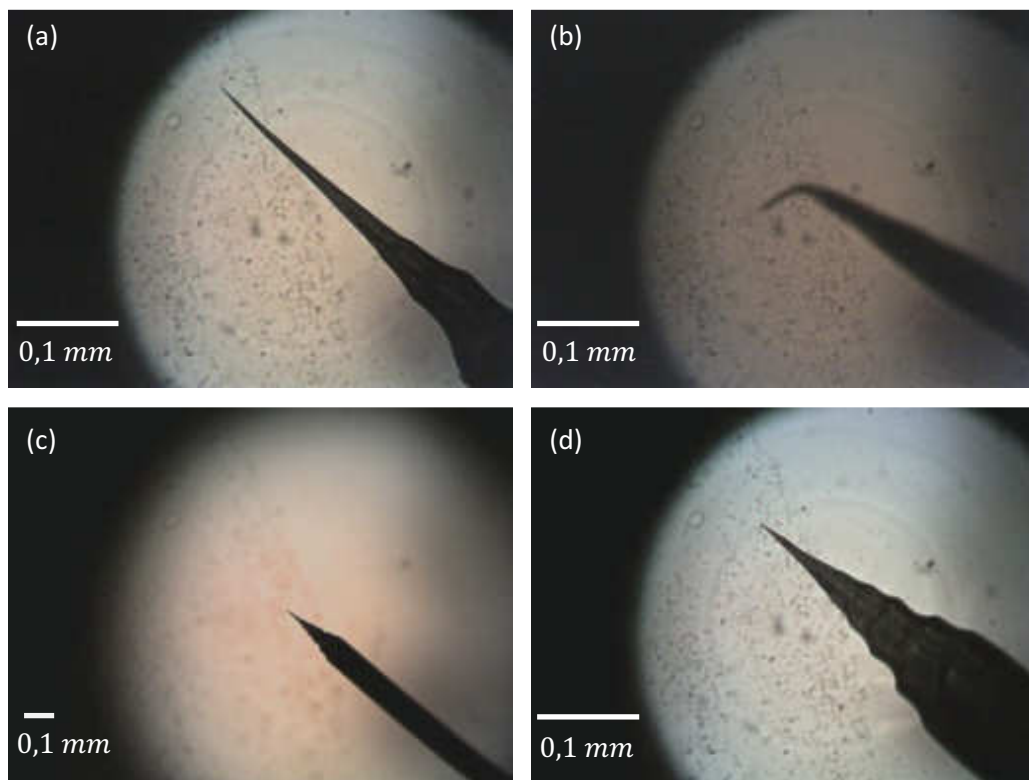


Figura 4.5: Nanoponteiras de Au obtidas com os parâmetros definidos para o sistema: **2,3 V DC, 3 V AC** e **f = 1kHz**. (a) Ponteira candidata a nanoestruturação. (b) Ponteira com ápice irregular. (c) e (d) Diferentes estabilizações da lâmina, ampliada em 10 e 40 vezes, respectivamente.

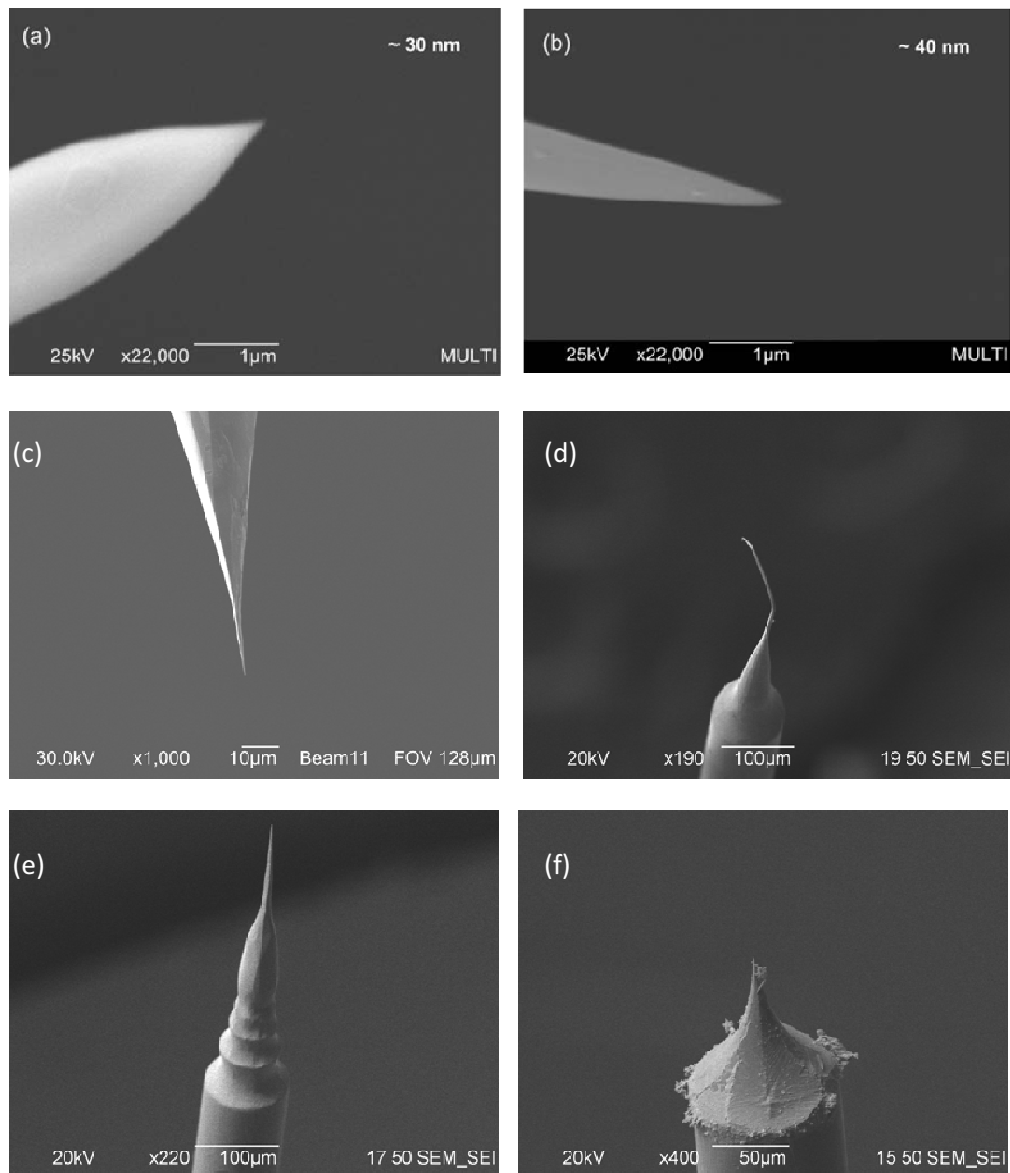


Figura 4.6: Nanoponteiras de Au, imagens por FIB. (a) e (b) Diferentes ângulos de abertura do cone. (c) Ponteira com boa qualidade óptica, candidata a nanoestruturação. (d) Ponteira com má formação na estrutura nanométrica. (e) Diferentes estabilizações da lâmina. (f) Resíduos resultantes do processo de desbaste.

4.3 Nanoestruturação de Ponteiras

Nesta seção, vamos apresentar os resultados obtidos através da nanoestruturação das ponteiras de Au obtidas pelo método de desbaste laminar. Para tanto, foi utilizado o FIB disponível em nossa universidade.

Conforme a discussão feita na seção 2.3, a presença de estruturas nanométricas periódicas auxiliam no acoplamento do campo incidente e na excitação das oscilações de cargas na superfície. O PPS propaga da região das ranhuras até a extremidade da nanoponteira, resultando na amplificação do campo próximo [17].

Na Figura 4.7, apresentamos os resultados obtidos na impressão de ranhuras. As estruturas periódicas construídas sobre a superfície da nanoponteira distam de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ do ápice da ponteira. Nesta mesma figura, podemos observar a estrutura de formato *bitmap* aplicado, para construção dessas ranhuras espaçadas (Fig. 4.7.b).

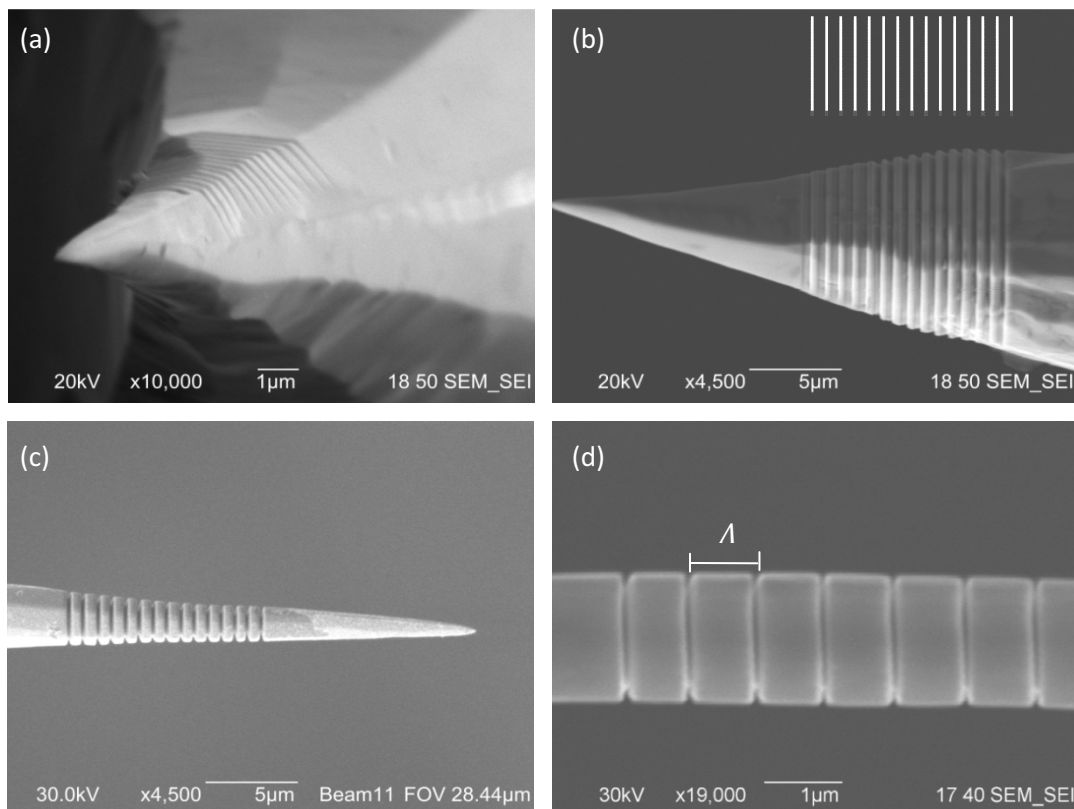


Figura 4.7: (a)-(d) Impressão de ranhuras em nanoponteiras de Au utilizando FIB. Em (b) apresentamos na parte superior a figura bmp utilizada para a construção de ranhuras espaçadas por $\Lambda \sim 800\ \text{nm}$.

Na Figura 4.8, apresentamos os resultados obtidos na redução da estrutura final. Aplicamos os padrões de pontos (Fig. 3.5) nas ponteiras ilustradas nas Figuras 4.8.a, b, c e d. Podemos visualizar (Figuras 4.8.e e 4.8.f) o desbaste da amostra feito pelo FIB, na tentativa da remoção de um resíduo do corpo da ponteira.

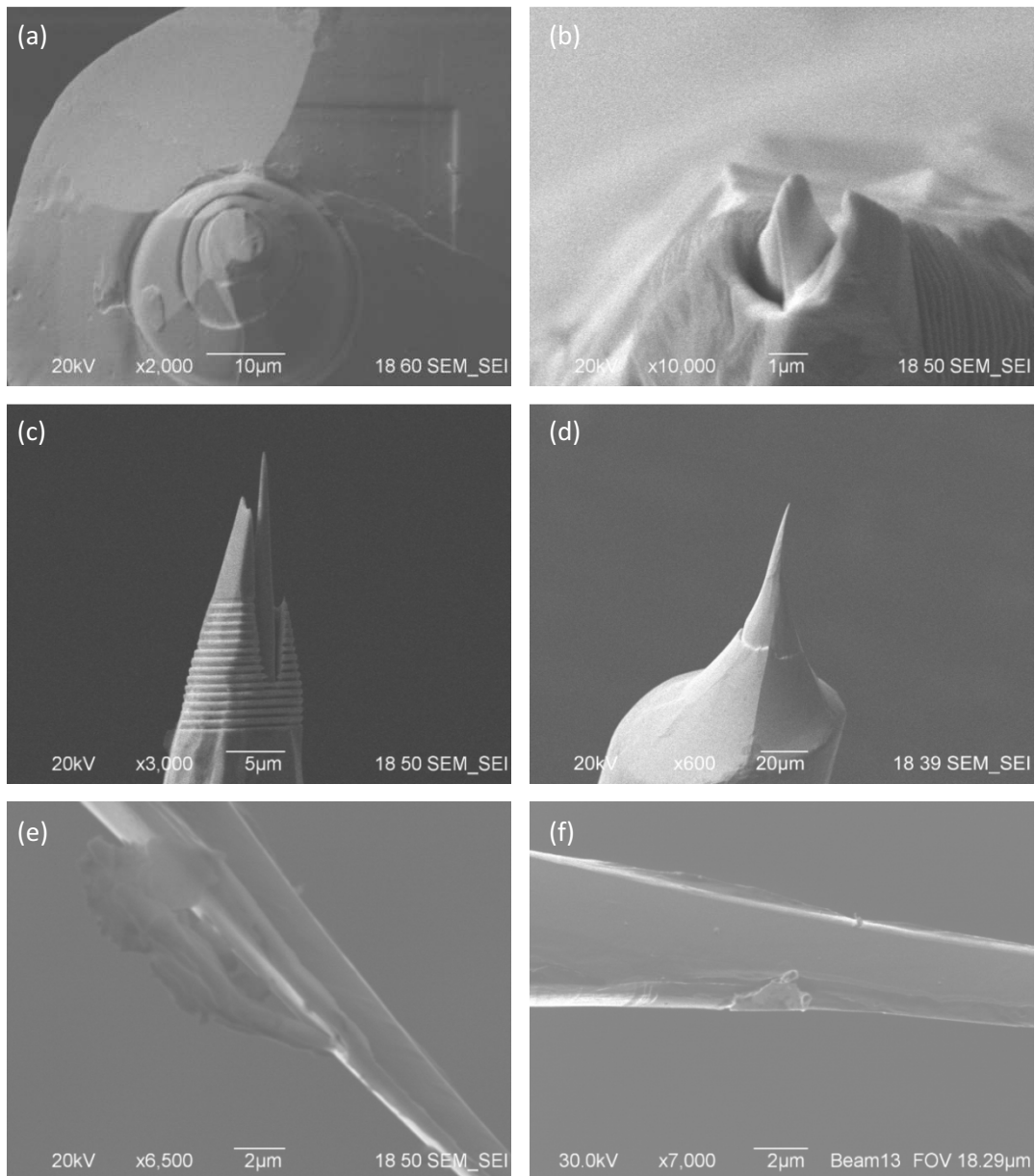


Figura 4.8: Redução da extremidade de nanoponteiras utilizando o FIB.

Podemos ainda, utilizando os padrões de pontos, construir uma estrutura nanométrica no ápice da ponteira. Primeiro fizemos um corte perpendicular ao eixo da ponteira, como ilustra a Figura 4.9.a, e em seguida, aplicamos o padrão de pontos (Figura 4.9.b). Para isso os padrões mais indicados são os ilustrados nas Figuras 3.5.b e 3.5.c.

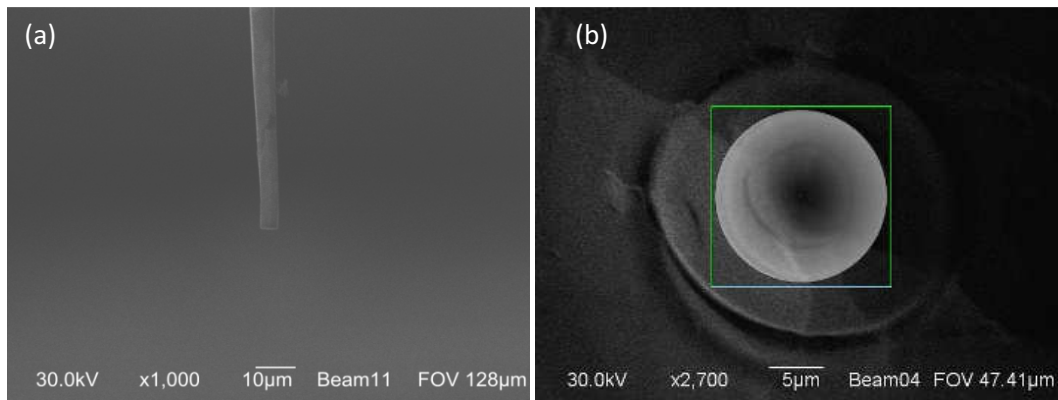


Figura 4.9: Redução da extremidade de nanoponteiras utilizando o FIB. (a) Corte da extremidade superior e (b) reformatação do ápice com padrão.

Capítulo 5

Considerações Finais

O presente trabalho teve como objetivo o estudo de fundamentos básicos de nano-ótica, como o confinamento de campos em escala nanométrica, suas consequências e como podemos usar campos evanescentes para melhorar a resolução em técnicas de microscopia óptica de campo próximo (MOCP).

Nossos esforços foram direcionados para a produção de nanoponteiras de Au utilizando o método laminar. Podemos constatar que a formação da estrutura nanométrica da nanoponteira pelo rompimento mecânico do fio desbastado, como ocorre neste método, é mais eficiente do que no método *drop-off*.

Demonstramos ainda que, através da focalização de íons, podemos construir ranhuras nanométricas, em forma de grade periódica, na superfície da nanoponteira, que auxiliam no acoplamento do campo elétrico excitando oscilações de cargas na superfície da nanoponteira. Tais estruturas são construídas distantes da extremidade e permitem que o PPS propague até o ápice da nanoponteira, o que resulta na amplificação do campo próximo. Nesta região, um campo evanescente é formado, através do qual é possível ampliar a resolução de técnicas de microscopia óptica. Além disso, podemos incidir o feixe na região das ranhuras relativamente longe da extremidade, podendo, desta maneira, reduzir o ruído de técnicas de MOCP, uma vez que a amostra não precisa ser diretamente iluminada.

Como perspectivas, as ponteiras produzidas pelo método podem ainda ser melhoradas, através melhoria das condições do desbaste, e.g. eliminação de bolhas e isolamento acústico, assim como do desenvolvimento da técnica de acabamento das NPM pelo FIB. O teste dessas ponteiras será feito em um sistema de caracterização óptica não linear de geração de harmônicos, onde será estudado esse sinal não linear em função da proximidade a uma superfície.

Refências Bibliográficas

- [1] NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of Nano-Optics*. New York: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, (2006).
- [2] PRASAD, P. N. *Nanophotonics*. Wiley-Interscience, (2004).
- [3] NOVOTNY, L.; STRANICK, S. J. *Near-field Optical Microscopy and Spectroscopy with Pointed Probes*. ANNUAL REVIEW OF PHYSICS AND CHEMISTRY, Vol. 57, pág. 303-331, (2006).
- [4] ROPERS, C.; SOLLI, D.R.; SCHULZ, C.P.; LIENAU, C.; ELSAESSER, T. *Localized Multiphoton Emission of Femtosecond Electron Pulses from Metal Nanotips*. PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 98, 043907, (2007).
- [5] BATELAAN, H.; UITERWAAL, K. *Tip-top Imaging*. NATURE, Vol. 446, nº29, pág. 500-5001, (2007).
- [6] BETZIG, E.; CHICHESTER, J. *Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy*. SCIENCE, Vol. 262, pág. 1422–1425, (1993).
- [7] TRAUTMAN, J. K.; MACKLIN, J. J. *Time-Resolved Spectroscopy of Single Molecules Using Near-Field and Far-Field Optics*. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, Vol. 205, pág. 221–229, (1996).
- [8] HOSAKA, N.; SAIKI, T. *Near-Field Fluorescence Imaging of Single Molecules with a Resolution in the Range of 10 nm*. JOURNAL OF MICROSCOPY, Vol. 202, pág. 362–364, (2001).
- [9] DUARTE A. S. *Fabricação e Caracterização de Nanoponteiras Metálicas para Microscopia Óptica de Campo Próximo*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, (2009).
- [10] BOUHELIER, A.; BEVERSLUIS, M.; HARTSCHUH, A.; NOVOTNY, L. *Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement*. PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 90, 013903, (2003).
- [11] 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, Vol. 75, nº 4, pág. 837-841, (2004).
- [12] LIAO, P.F.; WOKAUN, A. *Lightning Rod Effect in Surface Enhanced Raman Scattering*. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. Vol. 76, pág. 751, (1982).

- [13] PEREIRA, M. K. *Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, (2009).
- [14] BOYLE M. G.; FENG L.; DAWSON P. *Safe Fabrication of Sharp Gold Tips for Light Emission in Scanning Tunneling Microscopy*. ULTRAMICROSCOPY, Vol. 108, pág. 558-566, (2008).
- [15] OLIVEIRA, M. F.; *Corrosão e Desgaste – Notas de Aula*. CIÊNCIA E ENG. DOS MATERIAIS II, 2º (2007).
- [16] MÜLLER A. D.; MÜLLER F.; HIETSHOLD M.; DEMMING F.; JERSCH J.; DICKMANN K. *Characterization of Electrochemically Etched Tungsten Tips for Scanning Tunneling Microscopy*. REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 70, n° 10, 3970-3972, (1999).
- [17] SEYCHELL A. <http://members.optusnet.com.au/eseychell/index.html>. ETCHING WITH AIR REGENERATED ACID CUPRIC CHLORIDE.