

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Fabricação e Caracterização de Nanoponteiras
Metálicas para Microscopia Óptica de Campo Próximo***

Alex Soares Duarte

Dissertação realizada sob a orientação dos Professores Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia e Dr. Marcos Antônio Zen Vasconcellos apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2009

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Sumário

1. Introdução	8
2. Nanoponteiras e nano-óptica	12
2.1 Limites de confinamento do campo elétrico	13
2.1.1 Imagem de uma fonte puntiforme (critério de Rayleigh)	13
2.1.2 Relação de incerteza e confinamento de um fóton	15
2.2 Representação Angular de Campos Ópticos	17
2.3 Campos Evanescentes e Campos Propagantes	20
2.4 Nanoponteiras	22
2.5 Nanoponteiras dielétricas	23
2.5.1 Desbaste químico	23
2.5.2 Aquecimento e esticamento	24
2.5.3 Nanoponteiras de abertura	25
2.6 Nanoponteiras metálicas	26
2.6.1 Amplificação do campo próximo	27
2.6.2 Construção de NP metálicas por desbaste eletroquímico	31
2.7 Efeitos não lineares e Geração de Segundo Harmônico	32
3. Microscopia óptica de campo próximo	37
3.1 Distribuição de campo local gerado pela NP	38
3.1.1 Polarização da fonte incidente e modelo de dipolo simples	39
3.1.2 Interação ponteira/amostra	42
3.2 Relação sinal-ruído	43
3.3 Aproximação ponteira/amostra	45

3.3.1	Corrente de tunelamento	46
3.3.2	Arraste nanométrico (Nanotribologia)	48
3.4	Geração de Segundo Harmônico em campo próximo	52
4.	Descrição experimental - Nanoponteiras	55
4.1	Desbaste eletroquímico	56
4.1.1	O metal ideal	56
4.1.2	O eletrólito	57
4.1.3	As reações químicas	58
4.2	Método <i>drop-off</i>	59
4.2.1	Variação do método <i>drop-off</i>	61
4.3	Método laminar	62
4.4	Resultados	64
4.4.1	Nanoponteiras de cobre	64
4.4.2	Nanoponteiras de tungstênio	68
4.4.3	Nanoponteiras de ouro	69
4.4.4	Nanoestruturação de pontes metálicas	74
5.	Análise experimental do sinal de campo próximo	78
5.1	Sistema de aproximação ponteira/amostra	79
5.1.1	Translação submicrométrica	79
5.1.2	Translação nanométrica	81
5.1.3	Nanotransladador cúbico	81
5.1.4	Nanotransladador em disco	84
5.2	Iluminação e detecção do sinal	87
5.2.1	Montagem para detecção do sinal de campo próximo	88
5.2.2	Montagem para detecção do sinal de segundo harmônico	89
5.3	Resultados	90
5.3.1	Medidas de campo próximo	91
5.3.2	Medidas de geração de segundo harmônico	93
	Conclusões e Perspectivas	i

Referências Bibliográficas x

Agradecimentos

Primeiramente aos meus pais, Paulo Duarte e Marli Soares, por me apoiarem e me darem força, em todos os momentos, durante a minha vida inteira. A todos os meus colegas de laboratório, que sempre se mostraram prestativos em ajudar, principalmente ao Guilherme Vebber e ao Magnus Kaldief, que diretamente tomaram parte deste trabalho. Agradeço especialmente ao meu orientador Ricardo Rego Correia por tornar possível, não somente este trabalho mas todo o meu desenvolvimento científico até o momento. Ao importante apoio financeiro do CNPq durante os dois anos de bolsa de pós-graduação. Agradeço ao demais pesquisadores que desenvolveram seus trabalhos ao longo dos anos, que serviram de base para este, através de livros e publicações, contribuindo para o avanço da ciência. Agradeço também ao café Mellita por me manter desperto durante o trabalho neste relato.

E por fim, e mais importante, à minha esposa Mercedes Salgueiro por dar sentido a tudo isso, por me apoiar sempre nas minhas escolhas, por me ajudar nos momentos críticos de incertezas, por me fazer feliz sempre e principalmente por ser "*a vida*".

Resumo

Desenvolvemos, neste trabalho, as ferramentas fundamentais para a construção de um sistema de microscopia óptica de campo próximo (MOCP). O trabalho foi dividido em duas partes, sendo a primeira dedicada à construção de nanoponteiras metálicas e a segunda à montagem do sistema de campo próximo. Definimos um conjunto de parâmetros que ajustam o método utilizado e que resultaram em nanoponteiras afiadas com até $13,3\text{ nm}$ de diâmetro no ápice. Uma vez obtidas as ponteiras de prova, um sistema de aproximação baseado em materiais piezoelétricos foi desenvolvido. Por fim, os parâmetros foram testados através de medidas que relacionam o sinal óptico detectado localmente com a distância entre a nanoponteira e a amostra. Também detectamos o sinal de segundo harmônico de uma fonte laser com pulsos de sub-picossegundos espalhado na extremidade da nanoponteira, comprovando a capacidade de utilizar o sistema de campo próximo com detecção de sinal óptico não linear.

Abstract

We developed in this work the fundamental tools to set up a near-field scanning optical microscopy (NSOM) system. The work was divided in two parts, where the first was dedicated to construct metallic nanotips and the second to build the optical system. We set an amount of parameters that adjust the used method and results in sharp nanotips with $13,3\text{ nm}$. Once we get the probe tips, an approach system based on piezoelectric materials was developed. Afterwards the parameters were tested by measurements that relate the optical signal locally detected with the distance between the nanotip and the sample. We also detected the second harmonic scattering of a sub-picosecond pulsed laser source from the nanotip apex to prove the ability of near-field system to be used as a nonlinear optical detector.

Capítulo 1

Introdução

O progresso da nanotecnologia está vinculado diretamente ao sucesso de técnicas capazes de obter informações sobre propriedades de estruturas em escala nanométrica. Nas últimas duas décadas, a resolução de técnicas de microscopia óptica, que era limitada por difração, atingiu a escala nanométrica, utilizando o campo evanescente como principal ferramenta. Apesar da teoria ter sido desenvolvida no início do século passado, a incapacidade de produzir estruturas nanométricas ideais adiaram a realização de técnicas de microscopia óptica em escala nanométrica. Neste caso, as técnicas que fazem uso do campo evanescente excitado em estruturas nanométricas fazem com que a resolução óptica possa ser ampliada para observar estruturas da ordem de 10 nm .

A possibilidade de obter imagens de estruturas nanométricas e realizar a espectroscopia óptica resolvida no tempo simultaneamente é uma das vantagens deste tipo de técnica, pois permitem o estudo de propriedades dinâmicas de nanoestruturas localizadas espacialmente. Além disso, os efeitos de amplificação do campo local permite o acesso a propriedades não lineares do meio. Com isso, técnicas ópticas não lineares, como as de geração de segundo harmônico e espalhamento Raman, podem ser exploradas localmente com resolução nanométrica. A iluminação de nanoestruturas com pulsos ultracurtos permite o estudo de fenômenos físicos de dinâmica ultrarrápida, inacessíveis às demais técnicas de espectroscopia, chegando ao nível de apenas uma molécula. O conceito de nano-óptica não linear ultrarrápida configura uma região de caracterização material espaço-temporal, onde fenômenos físicos em dimensões da ordem de $1 - 100\text{ nm}$, como propagação de pacotes de onda eletrônicos em átomos e vibracionais em moléculas e transporte eletrônico e de energia em polímeros e biomoléculas, possuem comportamento transiente em escala de tempo de

sub-picossegundos.

No sentido de construir um sistema de baixo custo capaz de realizar medidas de microscopia óptica de campo próximo, técnicas de produção de nanoponteiras, aproximação ponteira/amostra, iluminação e detecção do sinal espalhado foram desenvolvidas e relatadas neste trabalho. Claramente, a primeira preocupação em explorar os efeitos de campo próximo é a construção de nanoponteiras. Diferentes tipos de nanoponteiras são utilizadas em microscopia de campo próximo. Entre as mais usuais, estão as nanoponteiras de abertura e as nanoponteiras metálicas. Considerando a importância fundamental desta estrutura de prova, dedicamos a maior parte dos esforços à obtenção de nanoponteiras ideais para utilização em óptica.

Nos dois capítulos iniciais, uma revisão teórica será realizada com o intuito de colocar o leitor situado entre os 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 pormenorizadamente 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 de campo permaneça puramente imaginária. Vamos também tratar de alguns métodos para a produção de nanoponteiras e comparar suas virtudes e desvantagens. Para tanto, vamos considerar o objetivo final de utilização em microscopia óptica de campo próximo. Também dedicaremos uma atenção especial ao sistema de aproximação da nanoponteira em relação a superfície da amostra. A utilização de materiais piezoelétricos para a translação nanométrica da ponteira será discutida. Dois métodos distintos de reconhecer a proximidade da amostra serão tratados: a corrente de tunelamento e o sinal de arraste nanométrico.

Aos dois últimos capítulos reservamos o relato do trabalho experimental desenvolvido em laboratório. Ao longo do capítulo 4, descrevemos as diferentes técnicas testadas para produzir nanoponteiras metálicas por desbaste eletroquímico. Ao fim do mesmo, sugerimos algumas modificações às técnicas utilizadas na literatura e definimos uma montagem e um conjunto de parâmetros ideais. Os resultados obtidos são apresentados por meio de imagens de microscopia eletrônica. Em média, conseguimos nanoponteiras de Au com estrutura final de $\sim 30\text{ nm}$, sendo a melhor amostra obtida com apenas $13,3\text{ nm}$. Na sequência,

utilizamos um feixe de íons focalizados para estruturação de nanoponteiras obtidas por desbaste eletroquímico tendo em vista o acoplamento do plasmon de superfície para a amplificação do campo na extremidade.

Por fim, relatamos os esforços dispensados para construir o sistema de microscopia de campo próximo. Em primeiro lugar, desenvolvemos dois dispositivos de aproximação nanométrica, porém um deles não teve desempenho satisfatório. Utilizamos um interferômetro de Michelson para caracterizar a translação nanométrica de tais dispositivos. Relatamos duas montagens distintas de iluminação e detecção de sinal óptico. Primeiro, medimos a dependência do sinal de campo próximo com a distância entre ponteira e a amostra. Por último, realizamos uma medida do sinal de segundo harmônico gerado na extremidade da nanoponteira de Au.

c

Capítulo 2

Nanoponteiras e nano-óptica

Neste capítulo inicial, descrevemos as principais interações entre campos ópticos e estruturas com dimensões menores que λ . Basicamente, vamos tratar do comportamento do campo elétrico frente a estruturas com dimensões nanométricas ($< 100\text{ nm}$) e como este comportamento pode ser utilizado em técnicas de microscopia. Fundamentos básicos da nano-óptica serão discutidos, como o confinamento de campos em regime nanométrico, suas consequências e como podemos usar campos evanescentes para melhorar a resolução em técnicas de microscopia de campo próximo.

Iremos ainda descrever, neste capítulo, a produção de **nano-ponteiras (NP)**, estruturas pontiagudas com dimensão final de ordem nanométrica. Tais estruturas são indispensáveis em técnicas de microscopia de campo próximo, pois geram campos altamente confinados que permitem o acesso à informação sobre estruturas menores que o comprimento de onda utilizado. Os diversos tipos de estruturas obtidas na fabricação de NP dielétricas e metálicas serão classificados em: (i) NP de abertura, construídas a partir de fibra óptica, podendo ou não ser cobertas por um filme de metal, e (ii) NP metálicas, essencialmente construídas a partir de fios finos metálicos.

Contudo, o enfoque deste trabalho se volta para a exploração de efeitos ópticos não lineares em estruturas nanométricas, como a **geração de segundo harmônico (GSH)**. Para isso, estruturas metálicas que amplificam o campo local quando excitadas por um campo externo são tratadas com maior detalhamento.

2.1 Limites de confinamento do campo elétrico

Antes de seguir a discussão sobre a construção de NP, é pertinente uma breve discussão sobre os limites de confinamento do campo elétrico em estruturas nanométricas. Queremos saber qual é o comportamento do campo elétrico quando levado ao confinamento nanométrico, ao irradiarmos uma estrutura com dimensões muito menores que λ .

2.1.1 Imagem de uma fonte puntiforme (critério de Rayleigh)

Consideramos uma fonte eletromagnética monocromática infinitamente pequena, em uma dimensão, representada pela sua intensidade de emissão $f(x) = \delta(x - x_0)$. Podemos analisar o campo emitido por esta fonte através da representação angular [1], muito utilizada para representar e tratar campos ópticos, que para este caso se reduz à transformada de Fourier da intensidade de emissão:

$$\begin{aligned}\hat{f}(k) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{ikx} dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0)e^{ikx} dx \\ &= e^{ikx_0}.\end{aligned}\tag{2.1}$$

No entanto, se quisermos observar esta fonte com uma objetiva comum, devemos considerar o ângulo de aceitação que filtra parte das componentes do espectro de momenta emitidas pela fonte. Para uma objetiva posicionada a uma distância $d \gg \lambda$ de uma superfície (ver fig. 2.1 (a)), o ângulo de aceitação θ limita as componentes entre o intervalo $[-k_{max} = -\frac{\omega}{c} \sin \theta; k_{max} = \frac{\omega}{c} \sin \theta]$, onde k é o módulo do vetor de onda, sendo $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$. Assim, tomando a transformada inversa da $\hat{f}(k)$ temos,

$$\begin{aligned}
 f'(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-k_{max}}^{+k_{max}} \hat{f}(k) e^{-ikx} dk \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-k_{max}}^{+k_{max}} e^{ikx_0} e^{-ikx} dk \\
 &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{i(x-x_0)} e^{-ik(x-x_0)} \right]_{-k_{max}}^{+k_{max}} \\
 &= \frac{\sin [k_{max}(x-x_0)]}{\pi(x-x_0)} \\
 &= \frac{\sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \Delta x \right]}{\pi \Delta x}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

A $f'(x)$ representa a imagem da fonte pontual detectada por uma objetiva [2], como a de uma abertura infinitamente pequena representada na fig. 2.1 (b).

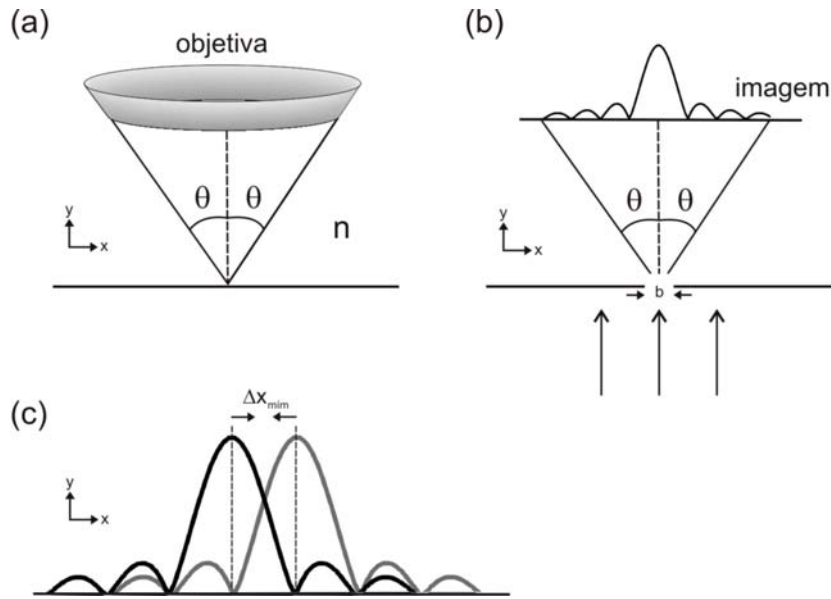


Fig. 2.1: (a) Ângulo de abertura de uma objetiva comum imersa em um meio de índice de refração n ; (b) Distribuição de intensidade no campo distante de uma abertura irradiada por um campo eletromagnético; (c) Definição de resolução máxima entre duas fontes eletromagnéticas.

A detecção feita diretamente com uma objetiva, como proposta acima, é um tipo de configuração comumente denominada de detecção em campo distante (*far-field*). Para tanto, definimos a máxima resolução espacial de um detector como a menor distância entre duas fontes onde o máximo da função, que define a distribuição de intensidade oriunda de

um ponto espalhador, coincide com o mínimo da outra e vice-versa [fig.2.1 (a)]. Em outras palavras, um detector é capaz de resolver dois pontos separados pela distância definida pelo primeiro mínimo da função (2.2), portanto,

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \quad (2.3)$$

representa a resolução máxima de uma objetiva com ângulo de abertura θ , e n é o índice de refração do meio. A expressão (2.3) limita a resolução óptica em $\Delta x \geq \frac{\lambda}{2}$ (critério de Rayleigh), sem violar o princípio da incerteza [2], para detecção em campo distante. Porém, outras configurações são possíveis, combinações de detecção e iluminação em campo distante e campo próximo [1]. A configuração em campo próximo (near-field) consiste em explorar efeitos próximos a estruturas nanométricas irradiadas por um campo eletromagnético. Tais estruturas, quando excitadas por um campo externo, geram efeitos de amplificação do campo local [1, 3, 4, 5, 7, 12], que serão discutidos detalhadamente no decorrer deste trabalho. Estes efeitos têm como consequência fundamental a geração de campos evanescentes, não-propagantes, na vizinhança próxima da estrutura nanométrica e são esses campos que permitem o aumento da resolução - através de técnicas de espectroscopia de campo próximo - além do limite de difração. Algumas das configurações possíveis estão ilustradas na fig.2.2.

2.1.2 Relação de incerteza e confinamento de um fóton

Segundo a relação de incerteza de Heisenberg, o produto da componente de incerteza do momentum (Δp_x) em uma dada direção pela incerteza na posição (Δx), na mesma direção, de uma partícula livre não pode ser menor que $\frac{\hbar}{2}$,

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (2.4)$$

Um fóton propagando no espaço livre segue relação de dispersão $\hbar\omega = cp = c\hbar k$, onde, $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ é o módulo vetor de onda \vec{k} que representa o fóton e ω é a sua frequência angular [1]. Assim, temos a seguinte relação entre as incertezas para um fóton:

$$\hbar\Delta k_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.5)$$

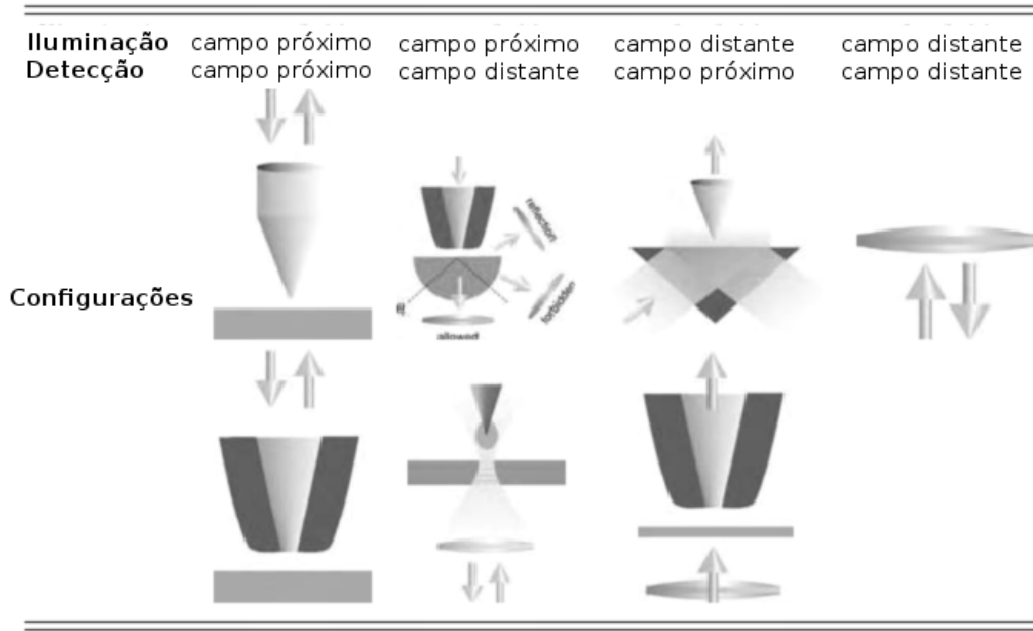


Fig. 2.2: Possíveis configurações para iluminação em campo distante e campo próximo. Para explorar efeitos de campo próximo, são utilizadas nano-ponteiras com e sem abertura [1].

ao longo da direção x . Podemos, então, reescrever a condição de confinamento para um fóton em uma determinada direção como

$$\Delta x \geq \frac{1}{2\Delta k_x} . \tag{2.6}$$

A interpretação direta dessa relação revela que o confinamento espacial do campo elétrico em uma dada direção é inversamente proporcional à variação da componente do vetor de onda (Δk_x) nesta mesma direção. Contudo, o módulo do vetor de onda para um campo propagante no espaço livre, é dado por $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Desta forma, temos para o confinamento do campo elétrico, considerando um campo com uma única componente do vetor de onda $k = k_x = \frac{2\pi}{\lambda}$,

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{4\pi} . \tag{2.7}$$

No entanto, podemos aumentar uma das componentes do vetor de onda sem deixar de satisfazer o limite superior para k . Basta admitirmos que uma das componentes é puramente imaginária. Consideramos um campo propagando no espaço livre ao longo da

direção z , para um meio com $n = 1$, temos

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$k_x^2 + k_y^2 = k^2 - k_z^2 \quad (2.8)$$

Assim, se admitirmos a componente k_z puramente imaginária ($k_z = i|k_z|$), temos a partir da relação (2.8)

$$k_x^2 + k_y^2 = k^2 + |k_z|^2 \quad (2.9)$$

ou seja, $k_x^2 + k_y^2 > k^2$, ou ainda se considerarmos a componente $k_y = 0$, temos

$$k_x > k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.10)$$

o que representa um confinamento para o campo maior que o expresso na relação (2.7), uma vez que Δx é inversamente proporcional à variação de k_x (eq. 2.6).

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 . Em outras palavras, se tivermos um confinamento extremo na direção x perderemos informação sobre o momento p_x na mesma direção.

2.2 Representação Angular de Campos Ópticos

O confinamento alcançado nas direções perpendiculares à de propagação leva ao surgimento de uma componente de vetor de onda imaginária. Fisicamente, estes campos podem apenas decair exponencialmente com a distância nesta direção, levando ao conceito de campos **não propagantes**, ou **evanescentes**, gerados em condições restritas espaciais. Para demonstrar a consequência de termos uma componente do vetor de onda imaginária, vamos fazer uso novamente da representação angular para campos ópticos [1, 2]. Assim, representamos um campo arbitrário como uma superposição de ondas planas (e veremos que também ondas evanescentes contribuem) com amplitudes e direções de propagação variadas.

Supomos que o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r})$, com $\vec{r} = (x, y, z)$, é conhecido em todo o espaço. Por exemplo, $\vec{E}(\vec{r})$ pode ser solução de um problema de espalhamento, como ilustrado

na fig. 2.3, onde o campo considerado é a soma do campo incidente \vec{E}_{inc} com o campo espalhado \vec{E}_{es} , $\vec{E} = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{es}$.

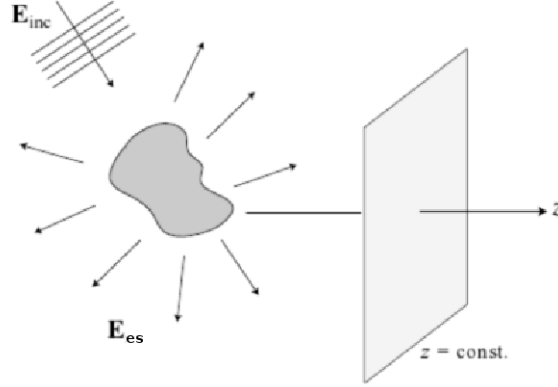


Fig. 2.3: Figura que ilustra a representação angular de campos ópticos. O campo $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{inc} + \mathbf{E}_{es}$ é calculado sobre um plano perpendicular ao eixo considerado $z = const.$ [1]

Na representação angular, definimos um eixo arbitrário z e sobre um plano perpendicular com $z = const.$, consideramos a transformada de Fourier do campo $\vec{E}(\vec{r})$ em duas dimensões,

$$\hat{E}(k_x, k_y; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(x, y, z) e^{-i[k_x x + k_y y]} dx dy \quad (2.11)$$

e a transformada inversa,

$$\vec{E}(x, y, z) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{E}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y \quad (2.12)$$

onde ambas expressões definem independentemente as três componentes de cada vetor; $\hat{E} = (\hat{E}_x, \hat{E}_y, \hat{E}_z)$ e $\vec{E} = (\vec{E}_x, \vec{E}_y, \vec{E}_z)$.

Supondo que ao longo do plano considerado o meio seja homogêneo, isotrópico, linear e livre de fontes. Com essas considerações, um campo óptico com uma dependência temporal tipo $e^{i\omega t}$ satisfaz a equação de Helmholtz,

$$(\nabla^2 + k^2)\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{0} \quad (2.13)$$

onde

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = Re \left\{ \vec{E}(x, y, z) e^{i\omega t} \right\} \quad (2.14)$$

$k = \frac{\omega}{c}n$, e $n = \sqrt{\mu\epsilon}$ índice de refração do meio. Substituindo a eq. (2.14) em (2.13), temos

$$\int \int_{-\infty}^{+\infty} \left[(-k_x^2 - k_y^2 + k^2) \widehat{E}(k_x, k_y; z) + \frac{\partial^2 \widehat{E}(k_x, k_y; z)}{\partial z^2} \right] e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y = 0 \quad (2.15)$$

Assim, a expressão entre colchetes da eq. (2.15) propõe uma relação que leva à seguinte solução,

$$\begin{aligned} \widehat{E}(k_x, k_y; z) &= \widehat{E}(k_x, k_y; 0) \left[\pm i \sqrt{-k_x^2 - k_y^2 + k^2} z \right] \\ &= \widehat{E}(k_x, k_y; 0) e^{\pm i k_z z} \end{aligned} \quad (2.16)$$

sendo, $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$. O sinal \pm especifica que devemos considerar a superposição de duas soluções; o sinal positivo representa a onda propagante no espaço onde $z > 0$, enquanto o sinal negativo representa a propagação no espaço onde $z < 0$. Vemos na expressão (2.16) que a solução espectral sobre um plano com $z = \text{const.}$ é o produto da solução em $z = 0$ com um fator $e^{\pm i k_z z}$, o qual é denominado propagador no espaço recíproco dentro da representação angular. Podemos tomar a transformada inversa do campo no espaço recíproco $\widehat{E}(k_x, k_y; z)$ para obter a seguinte expressão para o campo elétrico:

$$\vec{E}(x, y, z) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \widehat{E}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y \pm k_z z]} dk_x dk_y \quad (2.17)$$

A expressão acima demonstra a dependência de $\vec{E}(x, y, z)$ na direção de propagação com $e^{\pm i k_z z}$. Contudo, ao considerarmos k_z uma componente puramente imaginária, a solução em (2.16) deixa de ser válida para todo o espaço, uma vez que o comportamento ao longo de z deixa de ser oscilatório e passa a ser exponencial e divergente para $\pm i k_z z \rightarrow +\infty$. Logo, considerar k_z um imaginário puro significa admitir um meio inhomogêneo onde a solução para o campo elétrico \vec{E} é válida separadamente para duas regiões distintas.

De uma maneira geral, teremos ondas planas quando as componentes transversais $k_x^2 + k_y^2 \leq k^2$ e ondas evanescentes para $k_x^2 + k_y^2 > k^2$ (ver eq. 2.8 e 2.9).

$$\begin{aligned} \text{ondas planas :} & \quad e^{i[k_x x + k_y y]} e^{\pm i k_z z} \quad , \quad k_x^2 + k_y^2 \leq k^2 \\ \text{ondas evanescentes :} & \quad e^{i[k_x x + k_y y]} e^{-|k_z||z|} \quad , \quad k_x^2 + k_y^2 > k^2 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Em muitas teorias de campo distante, as componentes evanescentes são desprezadas devido ao decaimento exponencial, que têm um alcance característico de dezenas de nanômetros.

2.3 Campos Evanescentes e Campos Propagantes

As distinções entre detecção de campo distante e campo próximo se resumem na banda espectral aproveitada nas diferentes técnicas. Em campo distante, as componentes desprezadas $k > k_{max} = \frac{2\pi}{\lambda}$ limitam a resolução óptica. Por outro lado, quando exploramos tais componentes que geram o campo evanescente na direção de propagação, podemos ampliar o limite de resolução (eqs. 2.6 e 2.10).

O confinamento do campo elétrico pode ser utilizado para ampliar a resolução óptica em técnicas de microscopia [3, 4, 5]. No entanto, como visto anteriormente, o confinamento transversal do campo resulta no decaimento exponencial na direção perpendicular à de propagação. Com isso, é necessário explorar fenômenos ópticos que permitam propagar e detectar a informação do campo evanescente.

O fenômeno que permite propagar a informação e detectá-la é o mesmo que ocorre na "reflexão interna total frustrada" [1]. Quando um feixe incide sobre uma interface, de um meio com índice de refração maior em direção à um meio com índice menor ($n > n'$), acima do ângulo crítico θ_c , um campo evanescente é gerado além da interface (fig. 2.4). Esse fenômeno se explica pela continuidade do campo elétrico e pela inhomogeneidade entre os meios de diferentes índices de refração. O ângulo crítico é determinado diretamente através da lei de Snell, $n \sin \theta = n' \sin \theta'$ [6], onde percebemos que o ângulo de refração é limitado, $\theta' \leq \frac{\pi}{2}$. Assim o ângulo crítico é dado para $\theta' = \frac{\pi}{2}$,

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n'}{n} \right) \quad (2.19)$$

Se incidirmos um feixe na interface entre dois meios em um ângulo onde $\theta > \theta_c$, teremos a reflexão total do feixe incidente sem a presença de uma campo propagante no meio n' . No entanto, a única maneira de ainda satisfazer a lei de Snell é considerar $\sin \theta' > 1$, o que significaria que θ' é um ângulo complexo e que $\cos \theta'$ é puramente imaginário,

$$\begin{aligned} \cos \theta' &= \sqrt{1 - \sin^2 \theta'} \\ \cos \theta' &= i \sqrt{\left(\frac{\sin \theta}{\sin \theta_c} \right)^2 - 1} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Com isso, a componente na direção z do vetor de onda que descreve o feixe refratado

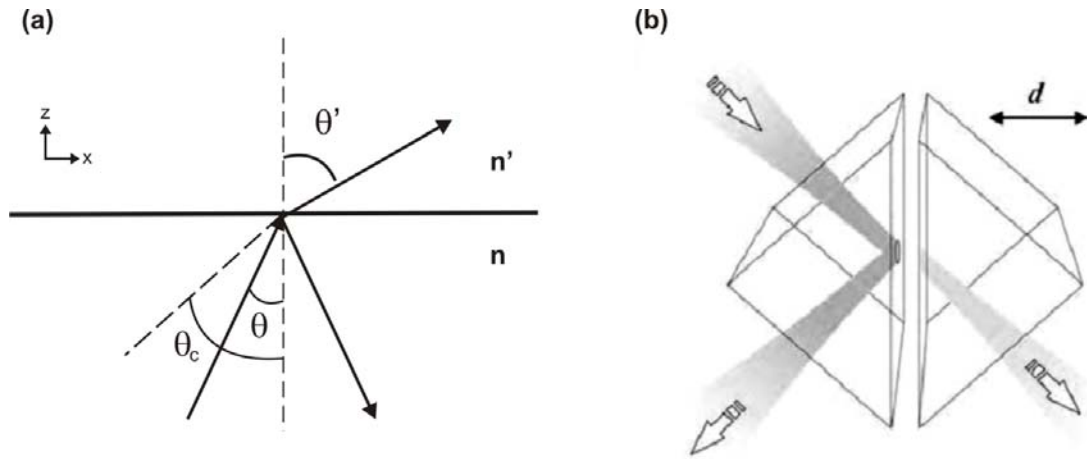


Fig. 2.4: (a) Reflexão sobre a interface entre dois meios de índices de refração $n > n'$. (b) Esquema que ilustra a reflexão interna total frustrada, que torna em propagante o campo evanescente que segue a interface interna do primeiro prisma no segundo prisma [1]

$$k_z = k \cos \theta',$$

$$k_z = i k \sqrt{\left(\frac{\sin \theta}{\sin \theta_c}\right)^2 - 1} \quad (2.21)$$

é uma componente puramente imaginária o que resulta, como já visto acima, em um campo evanescente nessa direção. Com um raciocínio análogo para a componente k_x , percebemos que o campo propaga ao longo da direção paralela à interface. O fluxo de energia através da interface durante a reflexão interna total resulta em um pequeno deslocamento do feixe refletido, da ordem de $\frac{\lambda}{100}$, que denominamos de efeito Goos-Hänchen [6].

Ao aproximarmos uma nova interface a uma distância d menor que o comprimento de penetração do campo evanescente no meio n' , temos que parte da energia do campo evanescente é convertida em um campo propagante no terceiro meio. Isso ocorre por tunelamento do fóton sobre uma barreira de potencial configurada pela mudança de meio. Para tanto, é necessário que o índice de refração do terceiro meio seja maior que o segundo, ou igual ao meio de incidência, como exemplificado na fig. 2.4 (b) onde, por exemplo, dois prismas são utilizados para demonstrar o princípio. O fenômeno óptico de reflexão interna total frustrada é análogo ao tunelamento através de uma barreira de potencial em

mecânica quântica. Neste caso, a barreira é representada pelo meio intermediário entre os dois prismas e depende da distância d entre eles e da relação entre os índices de refração dos meios.

Contudo, discutimos como um campo evanescente pode ser gerado e mostramos um exemplo de como podemos interagir com o campo próximo e torná-lo propagante, possibilitando, assim, a sua detecção. Nos capítulos que seguem, vamos discutir como isso se aplica às estruturas nanométricas. Vamos ver como explorar as assimetrias e inomogeneidades em escala menor que o comprimento de onda para confinar o campo elétrico e utilizar as interações entre essas estruturas para recuperar a informação de campos evanescentes.

2.4 Nanoponteiras

Como pudemos ver, técnicas de microscopia óptica podem ter a resolução espacial ampliada explorando o confinamento dos campos, fazendo propagar a informação do campo próximo evanescente. Para tanto, é necessário criar condições para tal confinamento, através de inomogeneidades do meio. Nanoponteiras representam um papel fundamental para esse tipo de microscopia e podem atuar tanto como geradoras do campo evanescente como ponteiras de prova ao fazer propagar o campo gerado pela amostra. Ao propagar através de uma NP, o campo proveniente de uma fonte óptica encontra uma condição de assimetria espacial e de inomogeneidade de índices de refração. No caso de NP metálicas, o campo gerado na extremidade é amplificado de maneira mais efetiva do que para NP dielétricas [5, 7, 8].

Como visto no cap. 2.2, o campo elétrico pode ser confinado indefinidamente. Porém, em termos práticos, este confinamento é limitado pela capacidade de construir estruturas nanométricas cada vez menores e otimamente estruturadas. A relação entre a resolução da **microscopia óptica de campo próximo (MOCP)** e o tamanho final da NP é inversa. Atualmente, ponteiras com até um único átomo na extremidade são construídas utilizando técnicas de focalização de íons (*focused ion beam – FIB*). No entanto, estas técnicas necessitam de um equipamento sofisticado e indisponível à maioria dos pesquisadores.

As técnicas que serão discutidas neste trabalho visam à construção de NP com estrutura final muito menor que o comprimento de onda λ , em geral com dimensões menores

que 100 nm , a serem utilizadas como fonte em técnicas de microscopia óptica. Além disso, técnicas de desbaste serão enfatizadas, por serem de fácil reprodução e largamente exploradas na literatura [8, 9, 10, 11]. A fim de focar o tema deste trabalho, vamos nos deter à estruturas finais na forma de cone, ainda que outras estruturas têm se mostrado mais eficientes tais como nanoantenas ou moléculas únicas fixas à extremidade de uma NP [1, 3]. Quanto à natureza das NP, vamos classificá-las em dielétricas e metálicas, e quanto à estrutura, em NP de abertura ou cônicas.

2.5 Nanoponteiras dielétricas

Ponteiras dielétricas podem ser obtidas a partir de fibras ópticas, através de moldagem polimérica ou por técnicas de micro fabricação em silício [1]. As NP produzidas a partir de fibras têm uma grande vantagem em relação às demais, pois podem ser iluminadas através do próprio núcleo ou utilizar o mesmo para propagar um campo evanescente próximo à sua extremidade. Como as demais ponteiras dielétricas são raramente utilizadas, trataremos neste trabalho NP dielétricas como sendo as construídas a partir de fibra óptica.

NP dielétricas desempenham um papel característico para MOCP e são utilizadas, principalmente, quando desejamos obter apenas o sinal gerado pela superfície analisada, uma vez que o campo gerado pelas NP metálicas - que por efeitos próprios da mobilidade eletrônica - contribuem intensamente com campo local (NP + amostra). Por exemplo, para MOCP com geração de segundo harmônico, NP dielétricas podem ser diretamente aplicadas quando se deseja obter a resposta não linear somente da amostra iluminada, uma vez que a presença de metal na superfície da NP também perturbaria a não linearidade do meio [12, 13].

Basicamente, podem-se obter NP dielétricas através de dois processos distintos: desbaste químico ou por aquecimento local e subsequente estiramento.

2.5.1 Desbaste químico

Por desbaste químico, duas técnicas diferenciam-se sutilmente, o **método de Turner** e o **desbaste tubular** [1].

O método de Turner consiste em imergir um pedaço de fibra óptica em uma solução de

40% de ácido fluorídrico (HF). Sobre a solução de HF acrescenta-se uma estreita camada de um solvente orgânico imiscível ao ácido. Esta camada tem como finalidade controlar o ângulo de abertura do cone que forma a ponteira e também prevenir contra os gases tóxicos resultantes da reação. Neste método, a capa plástica que protege a fibra é retirada e a parte descoberta inserida na solução. A altura do menisco, formado pelo solvente orgânico em torno da fibra, é função do diâmetro submerso. Com o decorrer do desbaste químico na parte submersa o menisco orgânico vai reduzindo o diâmetro do contato entre a fibra e a solução de HF. Como limite, o diâmetro torna-se zero e teoricamente o desbaste é auto-interrompido (fig. 2.5 (a)). No entanto este método tem seus contrapontos. O desbaste não é realmente auto-interrompido; por difusão, algumas moléculas de HF permanecem reagindo com a extremidade da ponteira, produzindo uma ponta arredondada (menos aguda), criando a necessidade de se acompanhar e interromper mecanicamente a reação. Outro contraponto irreversível é a rugosidade resultante ao longo da superfície da NP, que deve-se ao movimento do menisco não ser contínuo e suave, mas sim de ocorrer em saltos entre uma posição estável e outra. Essa rugosidade resulta em uma superfície opaca indesejável na construção de NP de abertura.

O outro método é conhecido como desbaste tubular, justamente por não remover a proteção plástica que envolve a fibra. A maioria das capas que protegem as fibras são inertes ao HF, limitando a reação ao tubo formado pelo plástico (fig. 2.5 (b)). Neste caso, a camada de solvente orgânico tem como finalidade evitar as emissões gasosas tóxicas, e o processo deve ser necessariamente acompanhado e interrompido. Como resultado, temos uma superfície muito menos rugosa para o segundo método, como mostram as imagens da fig. 2.5 (c).

2.5.2 Aquecimento e esticamento

Existem outros processos para produzir NP dielétricas, entre eles destacamos o processo de aquecimento e esticamento. Inicialmente, o mesmo foi desenvolvido para fabricação de micropipetas na Alemanha (Max Planck Institute) nos anos 70. Em 1991 Erwin Neher e Bert Sakmann ganharam o prêmio Nobel de medicina pela descoberta. A técnica para micropipetas foi desenvolvida utilizando capilares de quartzo, aquecendo-se uma pequena

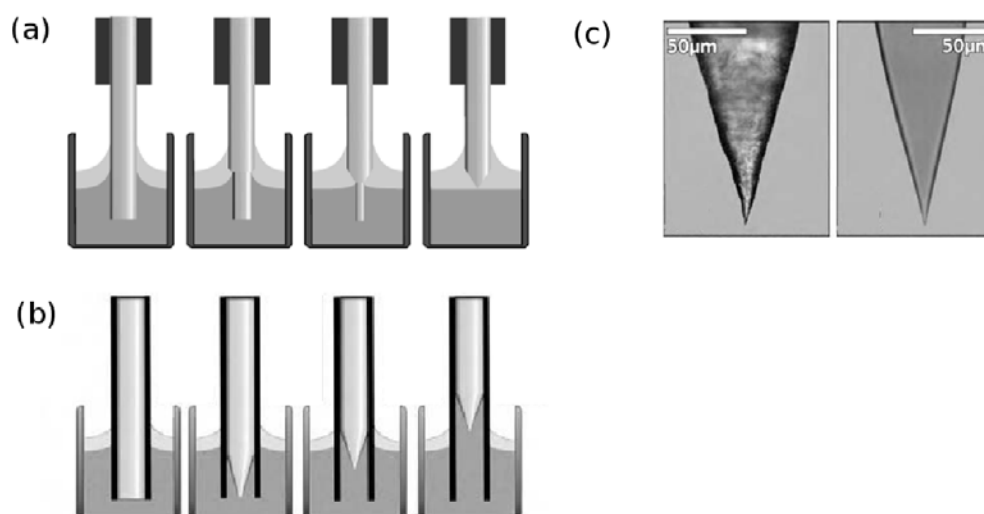


Fig. 2.5: *Evolução temporal do (a) método de Turner e do (b) desbaste tubular. Imagens feitas por um microscópio óptico convencional (c) a esquerda, NP dielétrica produzida pelo método de Turner e à direita, pelo método do desbaste tubular [1]*

região do capilar e puxando-se as extremidades a fim de romper na região aquecida. Posteriormente, a técnica foi adaptada para produzir NP dielétricas utilizando, em vez de capilares, fibras ópticas. No entanto, esta técnica envolve diversos parâmetros como: área da região aquecida; viscosidade desejada durante o processo de estiramento; velocidade do estiramento; a maneira que é feito o aquecimento. No caso das NP dielétricas é desejável um cone com maior ângulo de abertura, uma vez que para ângulos demasiadamente pequenos o campo pode ser tornar evanescentes e se extinguir antes da abertura da NP. Para tanto, a região aquecida deve ser a menor possível. Geralmente, a região é aquecida focando um feixe de laser de CO_2 emitido em $10,6 \mu m$, comprimento de onda que é eficientemente absorvido pelo vidro. Comercialmente, existem equipamentos para produção de micropipetas que podem ser adaptados para controle de parâmetros na produção de NP dielétricas [1].

2.5.3 Nanoponteiras de abertura

Contudo, a principal função das NP dielétricas é servir de base para a construção de **NP de abertura**, estas muito utilizadas em MOCP. NP de abertura são construídas através

de um processo de recobrimento metálico sobre a superfície de uma NP dielétrica. Como resultado, temos um cone metálico com núcleo dielétrico e uma abertura menor que o comprimento de onda. Uma técnica direta para a realização desse recobrimento é através da deposição por vapor de alumínio, imprimindo um movimento de rotação sobre o próprio eixo e mantendo-o em um determinado ângulo em relação a direção de deposição (fig. 2.6 (b)).

NP de abertura podem ser iluminadas através do próprio núcleo da fibra ou ainda serem utilizadas para tornar propagante um campo próximo através do seu núcleo. No primeiro caso, o ângulo do cone e a relação entre os índices de refração de metal e do dielétrico definem condições diferentes para os diferentes modos propagantes dentro da ponteira. Quanto maior o ângulo de abertura do cone, maior a transmissão da NP de abertura. Para a maioria dos modos, o decaimento exponencial, consequente do confinamento espacial (vide cap. 2.3), se extingue antes da abertura definida no ápice da NP (fig.2.6 (a)). Os modos que permanecem até a abertura contribuem para o campo evanescente formado no meio externo, o qual permite a resolução além do limite de difração.

No entanto, o confinamento do campo na extremidade da NP aumenta muito a densidade de energia local, resultando em um aquecimento e podendo destruir a estrutura. Logo, a intensidade de luz incidente deve ser limitada. Aproximadamente $\frac{1}{3}$ da energia incidente é refletida, sendo o restante dissipado na interface com o metal. Também, as NP de abertura geram uma amplificação do campo local superior às NP dielétricas, resultante das interações do campo elétrico com os elétrons livres da cobertura metálica, podendo até mesmo gerar efeitos ópticos não lineares, como a GSH. Contudo, devido à finalidade de se obter uma abertura com o recobrimento metálico, temos uma limitação em relação à estrutura final da NP, não podendo ser menor que algumas dezenas de nanômetros.

2.6 Nanoponteiras metálicas

NP construídas diretamente a partir de fios metálicos são largamente exploradas por pesquisadores em técnicas de MOCP. Esta relevância é claramente entendida quando percebemos que estruturas metálicas menores que λ , ao serem excitadas por um campo externo, podem conduzir a efeitos que amplificam o campo local de maneira mais eficiente

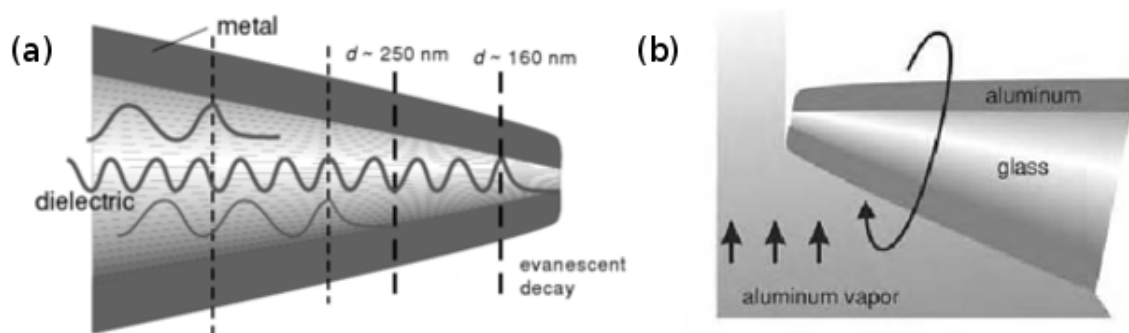


Fig. 2.6: (a) NP de abertura e os modos internos; (b) Recobrimento metálico com vapor de alumínio. O ângulo de incidência garante a abertura metálica no ápice da NP [1]

quando comparadas à estruturas dielétricas. Tal eficiência deve-se a efeitos exclusivos das interações entre o campo externo e as cargas livres do condutor, aliado à quebra de simetria espacial e ao extremo confinamento do campo elétrico. Em comparação com as NP de abertura, as NP metálicas carregam a característica de obter uma estrutura final menor podendo chegar a um único átomo na sua extremidade.

A estrutura final das NP tratadas neste trabalho, limita-se a discutir formas cônicas para NP metálicas, sendo atualmente possível produzir outras estruturas - por vezes mais eficientes na amplificação do campo - através de técnicas mais elaboradas. Quanto ao limite inferior do diâmetro obtido, discutiremos técnicas de construção essencialmente baseadas no desbaste eletroquímico de metais, as quais não ultrapassam dezenas de nanômetros como limite inferior. Atualmente, utilizando um feixe de íons focalizado podemos construir estruturas que excedem esse limite. Porém, esta técnica exige uma infraestrutura elaborada indisponível à maioria dos pesquisadores.

2.6.1 Amplificação do campo próximo

Efeitos de amplificação de campo próximo ocorrem eficientemente em NP metálicas, resultantes da interação entre campo elétrico e as cargas do condutor. O efeito esperado mais direto é o efeito que dá origem ao conceito de **poder das pontas**. Segue da eletrostática,

que as cargas livres de um condutor se localizam em sua superfície. Também, a relação $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ deve se satisfeita para o interior do condutor. Com isso, temos que, em descontinuidades de superfície (como a extremidade de uma NP), deve ocorrer um aumento na densidade de cargas superficiais, a fim de compensar a divergência do campo interno, resultando em um campo local mais intenso [6].

Outro importante efeito, que é resultante da interação entre o campo eletromagnético e as cargas do condutor, é o **plasmon de superfície**. As cargas livres na superfície sofrem oscilações de densidade ao serem perturbadas pelo campo eletromagnético. Essas oscilações de superfície resultam em uma amplificação de campo espacialmente confinado próximo à superfície do metal. Podemos tratar estas interações que resultam em plasmon de superfície como (i) a perturbação causada pelo deslocamento coletivo dos elétrons livres ou, se o fóton incidente tiver energia suficiente, (ii) a promoção de elétrons ligados para a banda de condução.

No primeiro caso, as oscilações podem ser descritas pelo modelo de Drude-Sommerfeld para um gás de elétrons livres. Neste modelo, consideramos um deslocamento \vec{r} de um elétron, perturbado por um campo externo, associado a um momento de dipolo

$$\vec{\mu} = e\vec{r} \quad (2.22)$$

onde e é a carga do elétron. O efeito conjunto de todos momentos de dipolos resulta na polarização macroscópica do meio $\vec{P} = n\vec{\mu}$, onde n é a densidade de elétrons. A partir das equações de Maxwell da eletrodinâmica, temos

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (2.23)$$

onde χ_e é a susceptibilidade elétrica do condutor e ω a frequência do campo externo. Utilizando as relações constitutivas, que descrevem o comportamento da matéria sob a influência de campos eletromagnéticos, e completando as equações de Maxwell, chegamos à seguinte expressão para a constante dielétrica dependente da frequência ω :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega). \quad (2.24)$$

Podemos então, resolver a equação de movimento para o elétron na banda de condução

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.25)$$

onde m_e é a massa do elétron e $\Gamma = \frac{v_f}{l}$ é o termo de viscosidade, sendo v_f a velocidade de Fermi e l o livre caminho médio do elétron. Notamos que, na equação anterior, não existe nenhum termo restaurador. Utilizando o “*Ansatz*” $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ para resolver a eq. 2.25, podemos através da eq. 2.22, obter a polarização macroscópica do meio e consequentemente a constante dielétrica (eq. 2.24). Assim, podemos obter [1, 6],

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.26)$$

ou ainda, separando a expressão 2.26 em parte real e imaginária, temos

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.27)$$

onde $\omega_p = \sqrt{ne^2/m_e\epsilon_0}$ é a frequência de plasma. Utilizando os valores encontrados na literatura [1] para o ouro, temos: $\omega_p = 13,8 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ e $\Gamma = 1,075 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Com isso, temos valores negativos para a parte real da constante dielétrica como mostra a fig.2.7 (a). A consequência direta disto é a penetração do campo elétrico $\vec{E}(\omega)$ no condutor, uma vez que o índice de refração é definido por $n = \sqrt{\epsilon}$, e $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$, resultando em um vetor de onda k imaginário definindo um campo que cai exponencialmente no condutor (ver cap. 2.3). Essa parte do campo que penetra no condutor permite a interação com os elétrons livres, resultando no plasmon de superfície. A parte imaginária de ϵ resulta no termo de dissipação da energia do campo.

Contudo, se o fótons incidentes sobre a superfície do metal tiverem energia suficiente para promover transições inter-bandas (IB), o modelo de Drude-Sommerfeld não descreve corretamente, a constante dielétrica em função do comprimento de onda. Para tanto, devemos acrescentar um potencial restaurador na equação 2.25.

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \alpha \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.28)$$

Sendo m a massa efetiva do elétron ligado, γ o termo de viscosidade e α a constante de restauração para o movimento do elétron. Seguindo os passos análogos ao modelo de Drude, podemos chegar a uma expressão para a constante dielétrica quando ocorre a promoção de elétrons de um estado ligado para a banda de condução. Assim, teremos

$$\epsilon_{IB}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}$$

$$\epsilon_{IB}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\tilde{\omega}_p^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \gamma^2\omega^2} \quad (2.29)$$

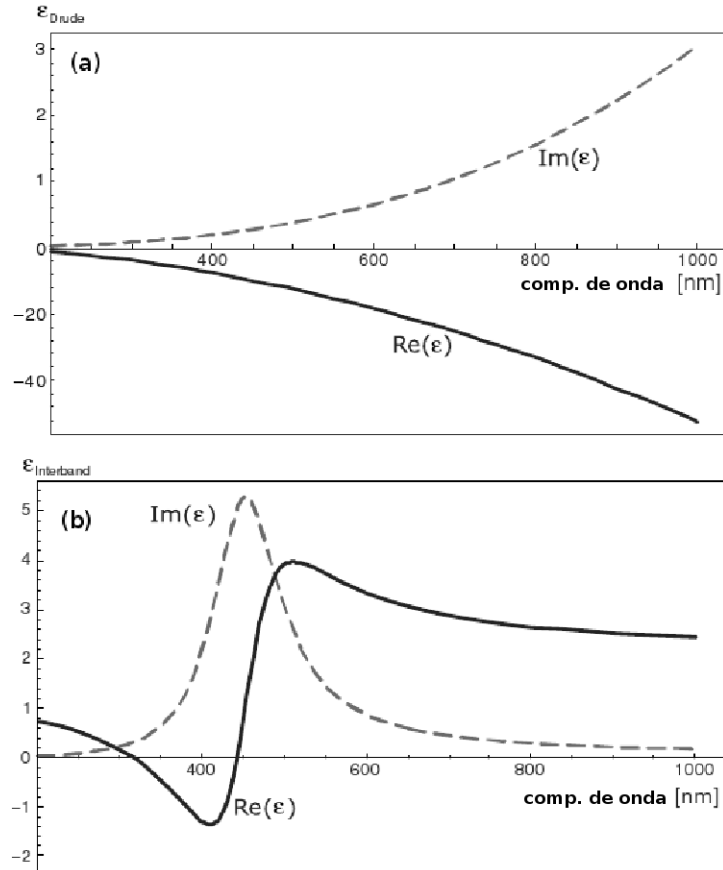


Fig. 2.7: (a) Constante dielétrica segundo modelo de Drude-Sommerfeld, tomando os valores de ω_p e Γ da literatura (ver texto), note a diferença de escala entre a parte real $\text{Re}(\epsilon)$ e a parte imaginária $\text{Im}(\epsilon)$; (b) Modelo de inter-bandas para a constante dielétrica [1]

onde, $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\tilde{n}e^2/m\epsilon_0}$ a frequência de plasma para os os elétrons ligados, \tilde{n} a densidade de elétrons ligados e $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$.

Este modelo demonstra claramente uma ressonância ilustrada pela parte imaginária da constante dielétrica $\text{Im}(\epsilon_{IB})$, como podemos observar pela curva numérica descrita na fig. 2.7 (b) que, para o ouro, encontra-se próximo a $\lambda = 450 \text{ nm}$. Porém, percebemos que a parte real $\text{Re}(\epsilon_{IB})$ não é muito relevante frente ao efeito consequente das oscilações das cargas livres. De fato, este modelo não descreve bem os resultados experimentais para comprimentos de onda $\lambda < 500 \text{ nm}$, o que é de certa maneira esperado, uma vez que este modelo considera apenas uma das possíveis transições eletrônicas. Um modelo inter banda

adequado pode ser resumido daquele apresentado na seguinte citação [14].

2.6.2 Construção de NP metálicas por desbaste eletroquímico

Apesar de utilizar o mesmo princípio, existem diversas técnicas de desbaste eletroquímico para a construção de NP metálicas. Essa variação deve-se aos diversos parâmetros que envolvem o processo de desbaste, bem como aos variados tipos de estruturas desejadas para as diferentes técnicas. Pequenas variações de parâmetros, como a concentração ou a tensão aplicada entre eletrodos, resultam em significantes transformações na estrutura final da ponteira e seus detalhes serão discutidos no capítulo 3. Dependendo da técnica à qual se destina a ponteira, diferentes estruturas podem ser desenhadas. Por exemplo, para microscopia óptica de emissão, uma ponteira pouco rugosa e de menor diâmetro possível favorece a geração de efeitos ópticos, lineares ou não, bem como o ângulo de abertura do cone que forma a ponteira ou estruturas nanométricas periódicas (*grooves*) influenciam no acoplamento do campo incidente e na geração do plasmon de superfície [1, 9, 12, 15], efeito que resulta na amplificação do campo local, como visto no capítulo anterior.

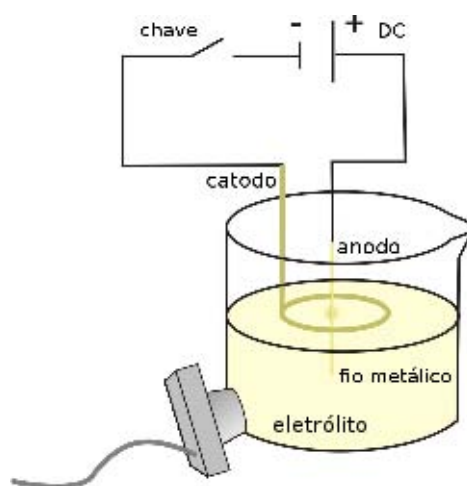


Fig. 2.8: Esquema que ilustra a montagem para o método “drop-off” [8, 9], comumente usado em desbaste eletroquímico.

Em geral, a técnica consiste em aplicar um potencial entre dois eletrodos, ambos imersos em uma solução eletrolítica, própria para cada tipo de metal (Au, W, Pt..), denominada **eletrólito**. A tensão aplicada entre os eletrodos promove o desbaste através da recombinação iônica do metal com o eletrólito, onde o ânodo sofre a oxidação (desbaste) e o cátodo

a redução. Por estar imerso no eletrólito, o metal sofre um processo de oxi-redução, no caso, acelerado pelo potencial aplicado [16]. O método mais comum consiste em emergir no eletrólito parte de um anel metálico, cerca de 2/3 da espessura do fio, e inserir perpendicularmente à superfície do anel, em seu centro, o outro fio metálico que dará origem à NP, conforme ilustra a fig. 2.8. O potencial DC aplicado garante que o fio permanece sendo o ânodo, mesmo se utilizarmos o mesmo metal em ambos eletrodos. A parte imersa do fio deve estar recoberta com alguma substância inerte à reação do eletrólito, para que a oxidação do metal ocorra somente em uma pequena parte do fio. Como resultado desta configuração, o desgaste do ânodo acontece radialmente ao eixo do fio e a NP se forma quando a parte inferior do fio se desprende. Neste instante, é necessário interromper a corrente imediatamente, pois o menisco que se forma na superfície do líquido junto à NP permanece oxidando o metal, resultando em ponteiras mais rombudas.

Diversos detalhes acerca desta técnica, denominada “drop-off” serão discutidos e acrescentados no capítulo 3, onde apresentaremos discussões pormenorizadas sobre o desgaste eletroquímico juntamente com os resultados obtidos de sua aplicação. Por exemplo, a utilização de uma corrente alternada para a obtenção de uma NP metálica com melhor qualidade óptica e as reações químicas que ocorrem no eletrólito e que resultam no desgaste do metal.

2.7 Efeitos não lineares e Geração de Segundo

Harmônico

Quando um campo eletromagnético incide sobre um meio condutor, uma polarização é induzida neste meio. A susceptibilidade elétrica χ_e representa a resposta eletrônica do meio. De uma maneira geral, o campo aplicado \vec{E} pode alterar o potencial ao qual o elétron está submetido na rede, caso tenha amplitude suficiente.

Para baixas amplitudes do campo incidente, a resposta do meio é linear, conforme expressa na equação 2.23. Como a GSH depende da resposta eletrônica do meio, o sinal de segundo harmônico gerado em NP metálicas depende fortemente da orientação da polarização do campo incidente em relação ao eixo da NP [1, 3, 7, 12, 17, 18], e detalhes sobre

esta dependência serão discutidos no decorrer deste trabalho.

Contudo, se o campo aplicado for suficientemente intenso, o meio responde de maneira não linear, ou seja, fenômenos ópticos são observados nos quais a susceptibilidade depende da amplitude do campo elétrico. Neste caso, podemos considerar uma expansão perturbativa para o campo elétrico, admitindo que a resposta não linear ainda é muito pequena frente a resposta linear do meio [19]. Esta consideração somente é válida dentro do limite em que o campo aplicado é menor que o campo atômico interno que atua sobre o elétron, ou seja, $\vec{E} \ll \vec{E}_{at} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_0^2}$, onde e é a carga do elétron e a_0 o raio de Bohr. Alguns lasers de alta potência são capazes de produzir campos da ordem do campo atômico \vec{E}_{at} , sendo assim a expansão perturbativa não é mais correta uma vez que o potencial, ao qual o elétron é submetido, é alterado pelo campo aplicado, podendo causar fotoionização do meio.

Nas condições em que a expansão perturbativa do campo elétrico é válida, podemos reescrever a polarização macroscópica do meio como

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \epsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots] \\ &\equiv \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.30)$$

sendo $\chi^{(2)}$ a susceptibilidade de segunda ordem, $\chi^{(3)}$ a susceptibilidade de terceira ordem e assim sucessivamente. Como consequência dos produtos vetoriais que seguem, $\chi^{(2)}$ é um tensor de segunda ordem, $\chi^{(3)}$ um tensor de terceira ordem e assim por diante.

A susceptibilidade representa as propriedades eletrônicas e estruturais do meio. A um material cujo potencial ao qual o elétron é submetido é simétrico em relação a uma origem, denominamos **centrossimétrico** (fig. 2.9 (a)). Para esse tipo de meio, a susceptibilidade deve ser invariante frente à operação de inversão espacial, ou seja, a seguinte condição deve ser satisfeita

$$\chi(\vec{r}) = \chi(-\vec{r}). \quad (2.31)$$

No caso de um material centrossimétrico, no qual a polarização induzida \vec{P} responde instantaneamente ao campo aplicado, dizemos que o material possui **inversão de simetria**. Neste tipo de meio, a polarização acompanha a mudança de direção do campo elétrico aplicado ao meio. Por exemplo, se o campo incidente depende temporalmente

como $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$, em um meio com inversão de simetria a polarização $\vec{P}(t)$ deve acompanhar a inversão do campo elétrico, assim, como $\vec{E}(t + \frac{\tau}{2}) = -\vec{E}(t)$, onde $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$, devemos ter a seguinte relação satisfeita para polarização em todas as ordens

$$\vec{P}(t + \frac{\tau}{2})^{(n)} = -\vec{P}(t)^{(n)} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.32)$$

No entanto, para as polarizações com ordens pares ($\vec{P}(t)^{(2n)}$), segundo a relação definida na eq. 2.30 isto não ocorre,

$$\vec{P}(t + \frac{\tau}{2})^{(2n)} = \chi^{(2n)}[-\epsilon_0 \vec{E}(t)]^{(2n)} = \vec{P}(t)^{(2n)} \quad (2.33)$$

com isso, a eq. 2.32 somente é satisfeita em todas as ordens de polarização independentemente, se

$$\chi^{(2n)} = 0 \quad (2.34)$$

Logo, as polarizações induzidas de ordem par são identicamente nulas em materiais que apresentam simetria de inversão, $\vec{P}^{(2n)} = \vec{0}$, e somente podemos observar efeitos não lineares de ordem par em materiais **sem simetria de inversão** cujo potencial é **assimétrico** (fig. 2.9 (b)), onde a condição de inversão 2.32 não é definida.

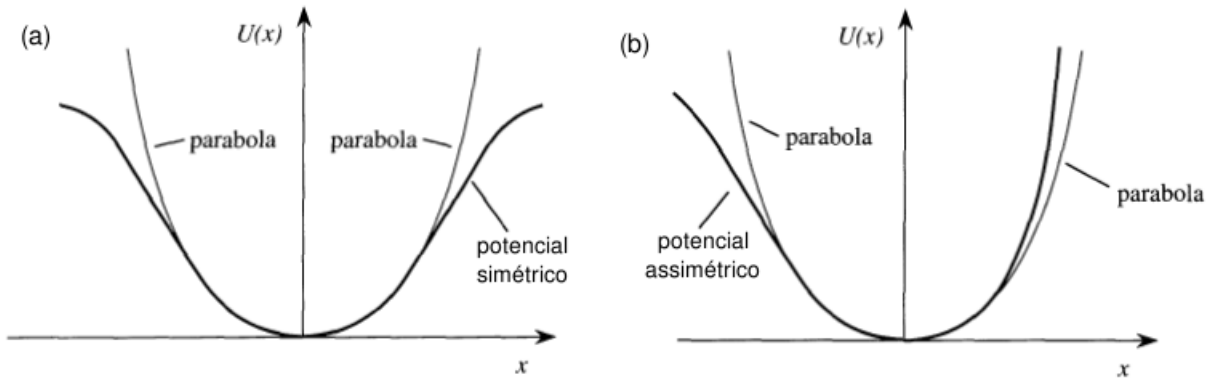


Fig. 2.9: (a) *Potencial centrossimétrico* e (b) *potencial assimétrico*, ambos representados unidimensionalmente [19]

As diversas ordens de polarização definidas na eq. 2.30 darão origem a diversos efeitos ópticos não lineares, entre eles: a geração de segundo harmônico (GSH); a geração de soma e diferença de frequências; a absorção de dois fótons; as oscilações paramétricas; a

geração de terceiro harmônico, entre outros. No entanto, neste trabalho vamos focar na descrição dos efeitos gerados pela polarização de segunda ordem $\vec{P}^{(2)}$, mais precisamente a GSH. Como a teoria aplicada na expansão da polarização induzida é perturbativa, temos que a intensidade decresce rapidamente com a ordem do efeito. Sendo assim, temos a polarização de segunda ordem como a contribuição não linear mais significativa se o meio não apresentar simetria de inversão [19].

A assimetria necessária para a GSH é encontrada em moléculas não centrossimétricas, nas quais a geometria favorece a assimetria do potencial. Porém, basta a interface entre dois meios distintos para que a condição de inversão 2.32 não seja satisfeita localmente, permitindo assim a geração de efeitos não lineares como a GSH. Vamos considerar um campo que propaga em um meio não linear com susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ não nula com frequência angular ω

$$\vec{E}(t) = \vec{E}e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.35)$$

onde *c.c.* representa o complexo conjugado do termo anterior. A polarização de segunda ordem, de acordo com a eq. 2.30, fica definida por $\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} [\vec{E}(t)]^2$. Assim,

$$\vec{P}^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)}\vec{E}\vec{E}^* + (\chi^{(2)}\vec{E}^2 e^{-i2\omega t} + c.c.) . \quad (2.36)$$

Analisando equação acima, vemos que o primeiro termo dá origem a um campo estático que não configura um campo eletromagnético. Os termos restantes na eq. 2.36 originam um campo eletromagnético que oscila com frequência 2ω , ou seja, com o dobro da energia incidente (2.35), dando origem à GSH. Um exemplo típico da utilização deste efeito é encontrada no laser de Nd:YAG que opera em $\lambda = 1064 \text{ nm}$, no qual rotineiramente converte-se a frequência fundamental ω em 2ω para obter uma emissão em $\lambda = 532 \text{ nm}$ no centro do espectro visível.

O processo de GSH pode ser interpretado como um processo quântico de aniquilação e criação de fótons, em que, dois fótons incidentes com frequência ω são aniquilados e dão origem a um único fóton com frequência 2ω [12, 19]. Por conservação de momento, o fóton criado propaga na mesma direção e sentido da radiação incidente, conforme ilustra a fig. 2.10 (a). O diagrama da fig. 2.10 (b) representa a troca de energia no processo de GSH, a linha inferior contínua representa o **estado fundamental** do átomo, enquanto

que, as linhas pontilhadas representam os **estados virtuais** de energia. Estes últimos não configuram um auto estado de energia do átomo livre, mas sim uma combinação de auto estados com energia de um ou mais fótons incidentes. Sendo assim, o estado virtual não é estável, resultando em um processo simultâneo de combinação dois fótons para a GSH.

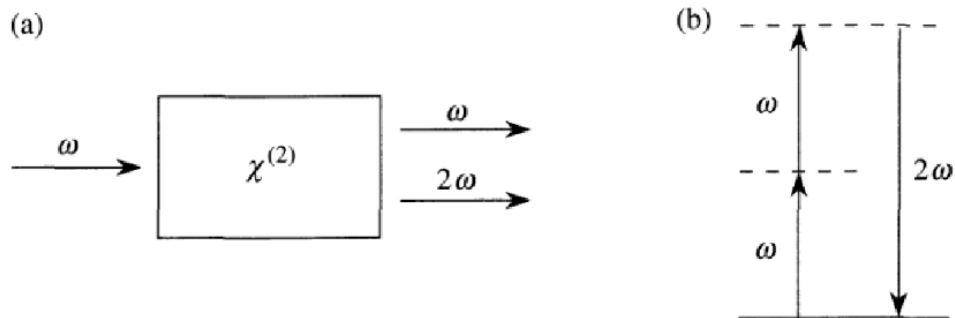


Fig. 2.10: (a) Direção de propagação do sinal de 2ω e (b) diagrama de níveis de energia para a GSH [19].

Capítulo 3

Microscopia óptica de campo próximo

No presente capítulo serão tratadas, de uma maneira geral, técnicas de microscopia que utilizam o campo evanescente - formado em estruturas nanométricas excitadas por um campo eletromagnético - para ampliar a resolução além do limite de difração. Segundo a formulação de Abbe e Rayleigh [1, 2], a resolução espacial em técnicas de microscopia óptica convencionais é dada pela expressão

$$\Delta x = \frac{0,61 \lambda}{N.A.} \quad (3.1)$$

onde $N.A. = n \sin \alpha$ é a abertura numérica de um detector, como definido na figura 3.1. Alguns truques para ampliar parcialmente a resolução espacial em técnicas de microscopia confocal utilizam a alteração do índice de refração e detectores com maior abertura numérica. Contudo a melhor resolução obtida por estas técnicas, regidas pela expressão 3.1, ainda é limitada diretamente pelo comprimento de onda não podendo ser significativamente melhor que $\frac{\lambda}{2}$.

Como discutido no Cap. 2, o limite expresso pela formulação de Abbe pode ser superado através do confinamento do campo elétrico, que na prática é limitado pelo **comprimento característico “d”** definido pelo raio menor que descreve a extremidade de uma NP (fig. 3.1 (b)) ou pelo diâmetro da abertura no caso de NP de abertura. Como consequência, o confinamento do campo também limitará a resolução de técnicas de MOCP definindo a mesma por $\Delta x > d$, ou seja, a resolução não depende mais do λ , mas sim do comprimento característico “d”.

A ideia de utilizar uma pequena abertura metálica, perfeitamente refletora, para obter uma fonte luminosa menor que comprimento de onda foi proposta primeiramente por Synge, em 1928 [21]. No entanto, técnicas de nanofabricação não eram disponíveis na

época, e a ideia foi deixada de lado por algumas décadas. Somente em 1984 Pohl, Denk e Lanz publicam o primeiro resultado experimental em frequências ópticas com resolução espacial de $\frac{\lambda}{20}$. Esta medida foi obtida no laboratório de pesquisas da IBM da universidade de Cornell com uma NP de abertura recoberta por alumínio [22]. Mais tarde, em 1991, os mesmos pesquisadores publicam um trabalho que sugere a utilização de NP metálicas, irradiadas por um feixe de laser, como fonte local de radiação (ver fig. 3.1 (b)) para obter uma resolução menor que λ combinando efeitos de amplificação do campo local e espectroscopia óptica não linear [23].

Nos anos que seguem, NP metálicas e de abertura são largamente exploradas como centros locais espalhadores e irradiantes de campo. NP podem ser usadas tanto como centros espalhadores, fazendo propagar o campo evanescente excitado em superfícies nanoestruturadas, como também podem atuar como excitador local utilizando o campo evanescente gerado na própria extremidade.

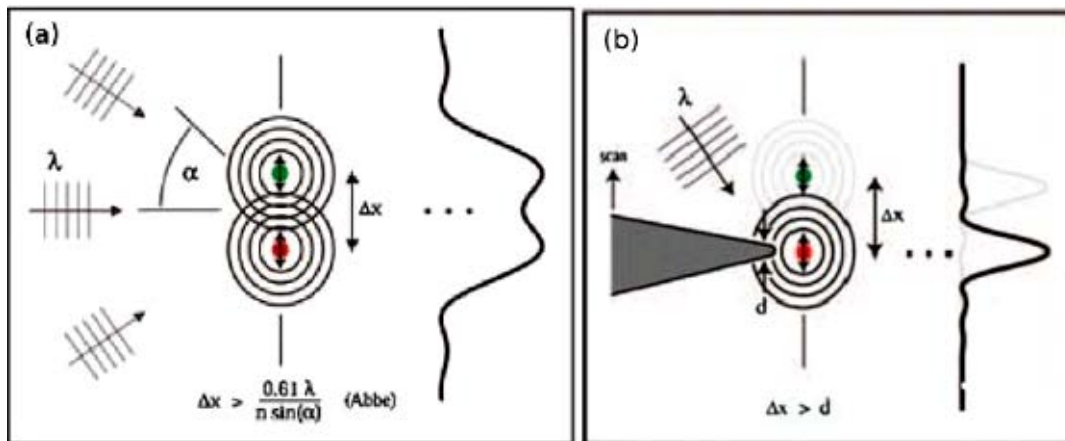


Fig. 3.1: *Microscopia óptica limitada por difração (a) e microscopia óptica de campo próximo (b). A representação indica a resolução de ambas técnicas limitadas por λ e pelo comprimento característico “d”, respectivamente [3].*

3.1 Distribuição de campo local gerado pela NP

NP metálicas, ao serem irradiadas por laser, são mais eficientes amplificadores de campo local do que NP dielétricas [4, 7, 12, 17]. Em frequências ópticas, metais apresentam uma baixa penetração do campo eletromagnético (*skin depth*), associada à presença de

elétrons livres na superfície. Ao incidir sobre a superfície do metal, o campo óptico excita oscilações coletivas dos elétrons livres acoplando a energia do feixe incidente às oscilações eletrônicas, ou seja, excitando os plasmons de superfície (ver seção 2.6.1). Dependendo do tipo de metal e da geometria da estrutura nanométrica irradiada, a intensidade do campo incidente pode ser convertida e altamente amplificada localmente na extremidade da NP metálica, através da propagação dos plasmons de superfície.

A geometria final de uma NP pode ser modificada para explorar uma condição de ressonância de plasmon que otimiza a amplificação do campo incidente. Também pode-se otimizar a geometria de NP metálicas para tornar propagante um campo evanescente, que é normalmente gerado em uma superfície nanoestruturada iluminada por laser. NP metálicas utilizadas em MOCP também são conhecidas como **antenas ópticas**. Certamente que esta otimização também depende do tipo de material envolvido, ou seja, do casamento de índices de difração; ponteira/amostra. Um exemplo de antena óptica consiste em utilizar uma nanopartícula fixa na extremidade de uma NP de abertura.

Como as equações de Maxwell envolvem equações diferenciais de primeira e segunda ordens, o campo elétrico gerado em estruturas nanométricas poderia ter singularidades quando as derivadas não estivessem definidas. Metais reais tem condutividade finita, assim como NP e nanopartículas reais apresentam raio de curvatura finito. Portanto, não existem singularidades nos campos reais gerados por nanoestruturas. No entanto, uma alta amplificação do campo gerado é permitida, uma vez que a mesma é consequência dos efeitos de pontas e plasmon de superfície, como discutido no seção 2.6.1, que apresentam uma dependência inversa com o raio de curvatura da nanoestrutura.

3.1.1 Polarização da fonte incidente e modelo de dipolo simples

Uma importante dependência do campo local diz respeito à maneira com que é iluminada a NP. Devido às oscilações de carga na superfície do metal, a orientação da polarização do campo incidente em relação ao eixo da NP exerce forte influência sobre o campo gerado. Dada a geometria cônica de uma NP metálica o vínculo espacial resulta em um deslocamento de cargas mais eficiente para o campo elétrico polarizado na direção paralela ao eixo da NP. Este resultado é comprovado na literatura através de simulações numéricas (ver

fig. 3.2), combinando a teoria angular com a técnica de múltiplos multipolos (MMP), [7] juntamente com resultados experimentais [12, 17].

A fig. 3.2 (a) e (b) representa os resultados numéricos para uma NP de Au em água, com raio de curvatura $r_0 = 5 \text{ nm}$, iluminada por um feixe com $\lambda = 810 \text{ nm}$ com polarizações perpendicular e paralela ao eixo da ponteira respectivamente [1]. Os resultados indicam uma intensidade de campo próximo gerado muito maior para a polarização paralela ao eixo, sendo que na figura os contornos representam um fator de 2 para $|\vec{E}|^2$ entre duas linhas sucessivas. Podemos notar também que, para ambos casos, o campo gerado tem simetria axial.

As condições de contorno para \vec{E} perpendicular ao eixo da NP induzem oscilações de cargas na superfície do condutor que geram densidades de carga axialmente opostas, resultando em uma densidade de carga efetiva nula na extremidade da NP (fig. 3.2 (c) esquerda). Por outro lado, quando o deslocamento de cargas ocorre ao longo do eixo, \vec{E} paralelo, temos uma densidade de carga induzida na extremidade da NP muito maior como consequência do balanço de carga induzidas entre uma região maior (corpo da NP) e uma região menor (extremidade) (fig. 3.2 (c) direita).

Os resultados numéricos para o campo gerado por uma NP metálica e por uma nanosfera são comparáveis e conclui-se que, como boa aproximação analítica, podemos considerar um dipolo induzido no ápice da NP como um modelo esférico quasi-estático simples, desde que se introduza uma anisotropia ao longo do eixo da NP [1, 3]. De acordo com isso, um campo externo incidente \vec{E}_0 com frequência angular ω induz no ápice da NP um dipolo, descrito por

$$\vec{p}(\omega) = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} \vec{E}_0(\omega) \quad (3.2)$$

onde a direção z é escolhida ao longo do eixo da NP. A polarizabilidade transversal α_{\perp} é idêntica a de uma pequena esfera no modelo quasi-estático

$$\alpha_{\perp}(\omega) = 4\pi\epsilon_0 r_0^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} \quad (3.3)$$

onde r_0 é o mínimo raio que define a extremidade da ponteira e $\epsilon(\omega)$ é a função dielétrica do material que compõe a NP. A polarizabilidade paralela α_{\parallel} fica definida por

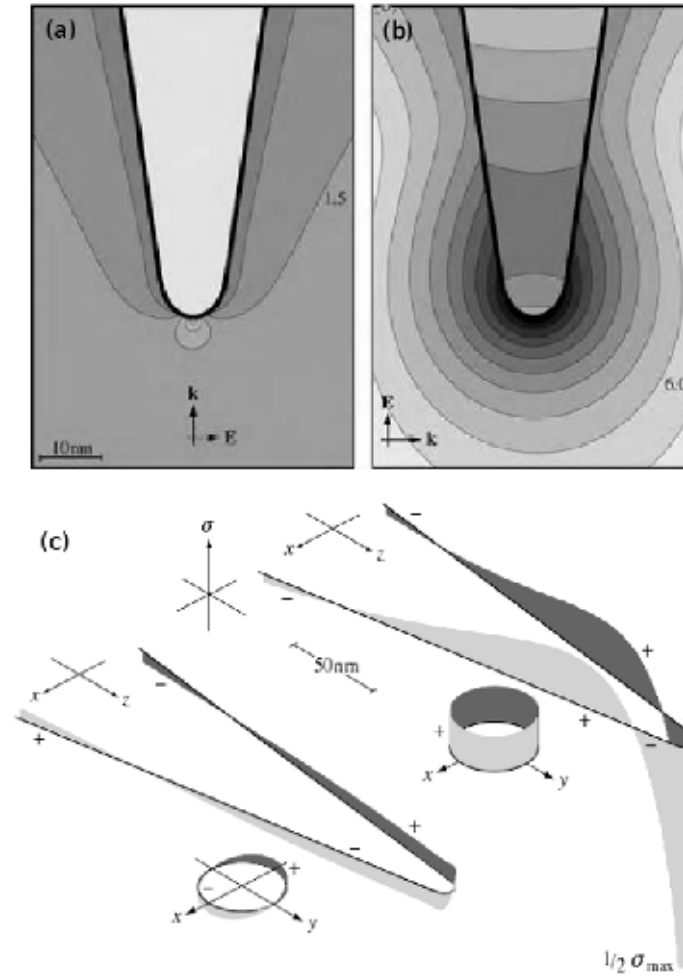


Fig. 3.2: (a) Polarização do campo \vec{E} perpendicular ao eixo definido pela NP de Au com raio de curvatura $r_0 = 5 \text{ nm}$, e (b) \vec{E} paralelo ao eixo da NP. As linhas representam contornos de $|\vec{E}|^2$ constante, sendo um fator de 2 entre sucessivas linhas. (c) Oscilações de cargas induzidas por polarização perpendicular (esquerda) e paralela (direita) ao eixo da NP [1].

$$\alpha_{\parallel}(\omega) = 8\pi\epsilon_0 r_0^3 f_e(\omega) \quad (3.4)$$

sendo $f_e(\omega)$ o **fator de amplificação do campo local** (*field-enhancement factor*), que é um valor complexo. Para uma NP de Au com $\epsilon = -24,9 + 1,57i$ e raio $r_0 = 10 \text{ nm}$, irradiada por um feixe de $\lambda = 830 \text{ nm}$ os cálculos numéricos revelam um fator de amplificação de campo de $f_e = -2,9 + 11,8i$. A expressão (3.4) para α_{\parallel} é definida exigindo-se que o

valor calculado numericamente para o campo \vec{E} na superfície da NP seja igual a $f_e \vec{E}_0$ [7].

Com isso, o campo elétrico na vizinhança da NP pode ser aproximado pela expressão,

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{E}_0(\vec{r}, \omega) + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \overleftrightarrow{G}^0(\vec{r}, \vec{r}_0, \omega) \vec{p}(\omega) \quad (3.5)$$

onde \vec{r}_0 determina a origem do dipolo \vec{p} e $\overleftrightarrow{G}^0(\vec{r}, \vec{r}_0)$ é a função diádica espacial de Green [1]. Na teoria eletromagnética, a função diádica de Green define o campo elétrico em um ponto \vec{r} gerado por um dipolo elétrico induzido localizado em \vec{r}_0 , no caso, o dipolo irradiado é considerado o ápice da NP metálica. O segundo termo em (3.5), que somado ao campo incidente compõe o campo próximo \vec{E} , além de depender do campo gerado por um dipolo induzido apresenta também uma anisotropia espacial, através do termo $\vec{p}(\omega)$, confirmando a dependência do campo próximo com a polarização do campo \vec{E}_0 incidente.

3.1.2 Interação ponteira/amostra

O modelo de dipolo descrito acima pode ser facilmente estendido utilizando susceptibilidades de ordem maior para descrever a resposta não linear do sistema. Este modelo considera uma NP no espaço livre, mas pode-se estendê-lo para considerar um dipolo induzido frente a um plano que representa a amostra. Obviamente, a interação do dipolo com a superfície do plano altera a distribuição do campo local e conseqüentemente o fator de amplificação f_e . Por causa das pequenas dimensões envolvidas e da proximidade com a superfície da amostra, a distribuição do campo pode ser considerada no limite quasi-estático, ou seja, todos os campos de interesse na região oscilam em fase e os retardos são desprezados. Sendo assim, a equação de Helmholtz se reduz à equação de Laplace que pode ser prontamente resolvida pelo **método de imagem**. Por este, consideramos o campo elétrico logo acima do plano da amostra como sendo a superposição do campo gerado por dois dipolos distintos: (i) o dipolo na ponteira e (ii) a imagem do dipolo localizado a uma distância $d + r_0$ abaixo da superfície da amostra, sendo d e r_0 a distância ponteira/amostra e o raio da NP respectivamente. Podemos também descrever a influência da amostra como inserida em uma “polarizabilidade efetiva”

$$\vec{p} = \alpha [\vec{E}_0 + \vec{E}_{imagem}] = \alpha_{eff} \vec{E}_0 . \quad (3.6)$$

Assim como a polarizabilidade definida somente para a ponteira, a polarizabilidade efetiva também depende da polarização do campo incidente em relação ao eixo da ponteira. Com isso, a polarizabilidade efetiva transversal fica definida por

$$\alpha_{eff,\perp} = \frac{\alpha_{\perp} [1 - \beta]}{1 - \alpha_{\perp} \beta / [32 \pi \epsilon_0 (d + r_0)^3]} \quad (3.7)$$

sendo β o coeficiente de reflexão de Fresnel quasi-estático

$$\beta = \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 1}$$

e ϵ_a a função dielétrica local da amostra [3]. Também definimos a polarizabilidade efetiva paralela como

$$\alpha_{eff,\parallel} = \frac{\alpha_{\parallel} [1 + \beta]}{1 - \alpha_{\parallel} \beta / [16 \pi \epsilon_0 (d + r_0)^3]} \quad (3.8)$$

Portanto, o sinal de campo próximo obtido traz informação sobre (i) a distância entre a ponteira e a amostra, sobre as (ii) propriedades da ponteira e as (iii) propriedades da amostra. Por exemplo, se mantivermos d e α constantes, varrendo a ponteira em relação à amostra teremos informação sobre a variação local da função dielétrica da amostra, ϵ_a . Neste ponto, vale enfatizar que o sinal de campo próximo tem origem em efeitos distintos e interrelacionados: o modo de **espalhamento local** e o modo de **excitação local**. No modo de espalhamento local, o laser irradia a amostra gerando um campo evanescente nas nanoestruturas presentes. Com isso, a NP atua como um **centro espalhador** aproximando da amostra e fazendo propagar o campo excitado na amostra. No modo de excitação local, a laser irradia a NP que amplifica o campo local, atuando como uma **fonte luminosa**, de dimensões menores que λ , que excita a amostra. Como na prática é difícil iluminar com o laser apenas a ponteira (ou apenas a amostra), normalmente ambos efeitos ocorrem simultaneamente.

3.2 Relação sinal-ruído

Os dois modos de iluminação citados acima, espalhamento local e excitação local, envolvem uma área iluminada muito maior que a região que gera o campo próximo. Isto ocorre porque a região de foco de um feixe luminoso é limitada e depende do modo de

propagação. Com isso, as regiões da ponteira e principalmente da amostra, que não envolvem a geração do campo próximo espalham radiação incidente inserem um grande ruído no sinal detectado.

Se considerarmos o modo de iluminação de espalhamento local, a maior parte do feixe incide sobre a amostra e, sendo assim, podemos considerar o ruído detectado proveniente desta região. Para ser distinguível entre o ruído, o sinal de campo próximo deve ser maior, ou de mesma ordem, que o sinal espalhado pela região da amostra iluminada. Se considerarmos uma interação óptica de n -ésima ordem podemos relacionar o sinal detectado da região da amostra como

$$S_r \sim A I_0^n \quad (3.9)$$

onde A é a área da amostra iluminada e I_0 , a intensidade do laser incidente [1]. Denominando o fator de amplificação para a intensidade do feixe por f_a , escrevemos a seguinte relação para o sinal de campo próximo

$$S_{cp} \sim a (f_a I_0)^n \quad (3.10)$$

sendo a a área reduzida da região que gera o sinal de campo próximo. Assim, para distinguir o sinal desejado $S_{cp}/S_r > 1$ e utilizando valores razoáveis para as áreas ($a = (10 \text{ nm})^2$ e $A = (500 \text{ nm})^2$), podemos estimar a grandeza do fator de amplificação

$$f_a > (2500)^{1/n} . \quad (3.11)$$

Segundo esta estimativa, para efeitos de 1ª ordem ($n = 1$), como espalhamento e fluorescência, o fator de amplificação do campo f_a precisa ser de 3 a 4 ordens de magnitude para que o sinal de campo próximo seja identificado. Contudo, para efeitos de segunda ordem ($n = 2$) o fator precisa ser de apenas 50. Isto explica a vantagem em utilizar efeitos de segunda ordem para MOCP [7, 13, 12, 17].

Outras técnicas são comumente utilizadas para identificar o sinal de campo próximo, como a modulação do sinal por oscilações na direção de aproximação (*tapping-mode*), detecção por amplificação “lock-in” e detecção heterodina [3], mais detalhes serão discutidos em capítulos seguintes. Quanto ao fator de amplificação do campo, este pode ser manipulado através da geometria do centro espalhador (ápice da ponteira), com desbaste

utilizando o focalizador de feixe de íons (FIB) ou ainda combinando NP de abertura com nanopartículas ou nanoestruturas elipsóides [1].

Recentemente, NP metálicas são estruturadas para acoplar o plasmon de superfície distante da região de campo próximo [15]. Ranhuras periódicas (grooves) são gravadas na superfície de uma NP metálica distante $10 \mu\text{m}$ aproximadamente do ápice da ponteira com o auxílio de um feixe de íons focalizados (FIB). A interação do campo incidente com a grade de periodicidade nanométrica favorece o acoplamento do campo com as oscilações de cargas excitadas na superfície do metal. O plasmon propaga a energia incidente até a extremidade da NP gerando a amplificação do campo próximo, como mostra figura 3.3. Sendo assim, o feixe de incidência pode ser focalizado sobre as ranhuras evitando a iluminação direta da amostra reduzindo o ruído gerado pelo espalhamento na superfície.

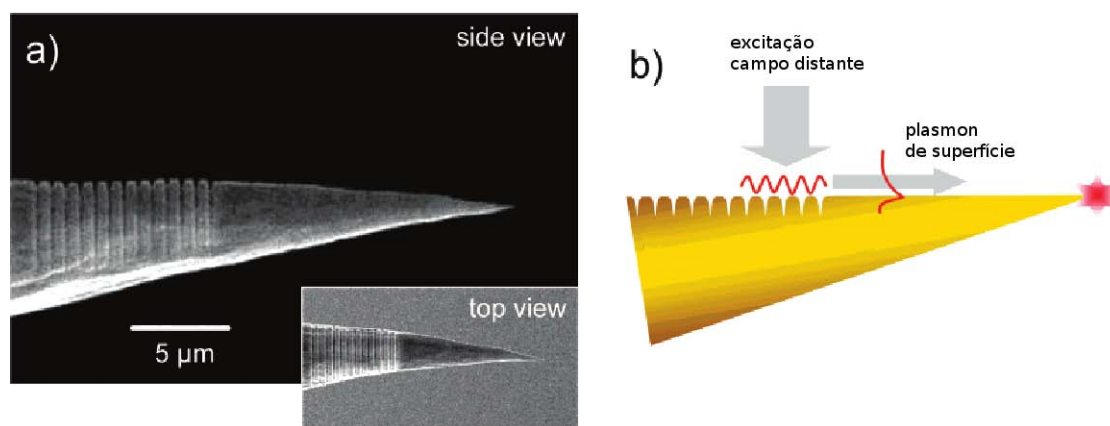


Fig. 3.3: Nanoestruturação de ponteiras metálicas para acoplamento de plasmon. (a) imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e (b) princípio de excitação e propagação do plasmon em NP [15].

3.3 Aproximação ponteira/amostra

Em MOCP, o sinal gerado na região de campo próximo (entre a ponteira e a amostra), proveniente da interação entre campos evanescentes, somente é acessível em campo distante, tornando-se propagantes a distâncias muito pequenas entre a ponteira e a amostra, de ordem nanométrica menor que o confinamento lateral do campo elétrico $> \frac{\lambda}{4\pi}$ (ver seção 2.1). Normalmente, técnicas de imageamento que utilizam sinal de campo próximo, tanto

em espalhamento na frequência fundamental, como em geração de segundo harmônico, requerem uma proximidade menor que a própria resolução espacial da técnica [1].

Para garantir essa proximidade, algum tipo de interação de curto alcance com uma precisão nanométrica deve ser utilizada. Além disso, uma distância constante entre a ponteira e a amostra deve ser mantida na maioria das técnicas de MOCP. Para isso, a interação de curto alcance deve variar de maneira monótona, a fim de garantir uma distância única durante a varredura. Dois tipos de interações são utilizadas em técnicas de aproximação de ponteiros: **corrente de tunelamento** e o **arraste nanométrico** (nanotribologia).

Em geral, a aproximação é feita utilizando um dispositivo piezoelétrico, que tem a habilidade de variar distâncias micrométricas com uma precisão nanométrica. Dispositivos de posicionamento piezoelétricos são compostos de cerâmica piezoelétrica, que submetida a um potencial elétrico se dilata. Assim, submetendo a cerâmica a tensões aplicadas em eletrodos estrategicamente posicionados podemos controlar a dilatação parcial da mesma provocando pequenos deslocamentos efetivos. Para um dispositivo piezoelétrico tubular, tipicamente utilizado em técnicas de aproximação, o deslocamento lateral é de $20\text{--}30\text{ nm/V}$ e de $5\text{--}10\text{ nm/V}$ ao longo do eixo [24].

3.3.1 Corrente de tunelamento

Uma tensão aplicada entre a ponteira e a amostra pode promover o tunelamento de elétrons dependendo da barreira de potencial, que é inversamente proporcional à distância ponteira/amostra. A utilização da corrente de tunelamento para controlar a distância ponteira/amostra limita os materiais utilizados à condutores e semicondutores. O potencial efetivo correspondente à barreira depende da geometria da NP, da condutividade de cada material (ponteira e amostra) e principalmente da impedância local na superfície da amostra. Com isso, torna-se impossível determinar a distância exata em que, dada uma tensão aplicada, os elétrons superam a barreira e então podemos medir uma corrente de tunelamento. Contudo, o regime de tunelamento deve corresponder a distâncias da ordem de centenas de nanômetros e também deve variar exponencialmente, com a distância entre ponteira e amostra, permitindo assim o controle da aproximação até o limite onde podemos

observar efeitos de propagação do campo próximo.

Em todas as técnicas que utilizam a aproximação de ponteiros a distâncias nanométricas é necessário um controle que garanta um determinado afastamento constante durante a varredura sobre a amostra. Para tanto, é comum a utilização de um **circuito de realimentação** que utiliza diferentes tipos de interações de curto alcance que dependem da distância ponteira/amostras para controlar e garantir um afastamento constante durante a varredura, permitindo uma imagem topográfica da amostras e evitando danificar mecanicamente a ponteira [1, 24].

Normalmente, o circuito de realimentação pode ser entendido como composto de um amplificador de corrente de tunelamento (ACT) e um comparador de corrente (CC), que compara a corrente medida através do amplificador com uma corrente predeterminada que corresponde a distância desejada constante. A figura 3.4 demonstra um diagrama onde o circuito de realimentação determina a tensão de aproximação aplicada ao piezo.

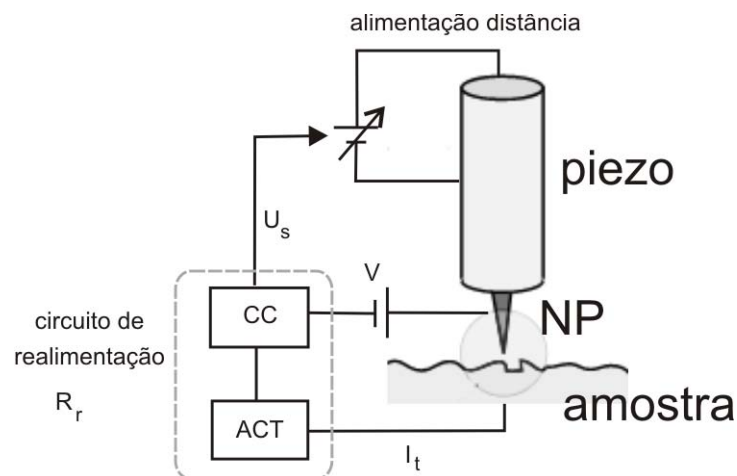


Fig. 3.4: Diagrama do controle de aproximação. O circuito de realimentação utiliza a corrente de tunelamento para determinar a tensão de aproximação no piezo. ACT (amplificador de corrente de tunelamento) CC (Comparador de Corrente).

A variação da corrente de tunelamento obtida em um sistema de microscopia de tunelamento (STM - *scanning tunneling microscopy*) ao varrer uma amostra nanoestruturada é da ordem de 1 nA . Para mantermos uma distância confiável da amostra, devemos ser capazes de medir uma corrente da ordem de 100 pA sem flutuações relevantes. Para tanto, circuitos amplificadores são utilizados para o sinal de corrente. De uma maneira geral, a

corrente de tunelamento passa por um circuito com impedância R_r . Assim, o sinal obtido fica sendo $U_s = R_r \cdot I_t$. Para um circuito com $R_r = 100 \text{ MOhm}$ uma corrente típica de 1 nA correspondente a um sinal de 100 mV . Na maioria dos amplificadores, o ruído não excede a 5 mV o que resulta em uma resolução de 50 pA [24]. Como o sinal de tunelamento varia exponencialmente com a distância ponteira/amostra, alguns sistemas utilizam amplificadores logarítmicos, para garantir uma maior precisão e uma aproximação suave, que fornecem o sinal de $U_s \cdot \log(I_t)$.

3.3.2 Arraste nanométrico (Nanotribologia)

Uma ponteira que oscila na direção paralela a uma superfície tem a frequência de oscilação alterada pela proximidade da superfície. Este efeito ocorre para distâncias menores que 100 nm , dependendo do tipo de ponteira e suas dimensões, e a sua origem física ainda é discutida. Em condições ambientes poderíamos sugerir que o efeito resulta de uma camada de umidade sobre a superfície. Porém, o mesmo também é observado sob alto vácuo e a temperaturas muito baixas, o que sugere interações mais fundamentais como um arraste de origem eletromagnética [1, 25]. A Nanotribologia é o estudo que se dedica a explicar este tipo de fenômeno, sugerindo interações como forças atômicas e moleculares. Independente da natureza, o arraste nanométrico é um tipo de interação de curto alcance muito utilizado para o controle da proximidade entre ponteira e amostra. Tal interação não é descrita apenas por forças de Van der Waals, e sua perfeita dedução ainda é objeto de estudo científico.

Podemos utilizar um prolongamento de fibra óptica, por exemplo, que oscila em ressonância para detectar o efeito de arraste nanométrico. Para um segmento cilíndrico de raio R , tamanho L , densidade ρ e módulo de Young E , a frequência de ressonância é expressa por [1]

$$\omega_0 = 1,76 \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{R}{L}} . \quad (3.12)$$

Ao aproximarmos a NP de uma superfície, a frequência do movimento sofre um deslocamento, bem como ocorre uma redução na amplitude do movimento e uma alteração na fase da oscilação. Essas grandezas podem ser facilmente medidas através de técnicas ópticas,

interferométricas por exemplo, interagindo através de um feixe incidente sobre a extremidade da fibra. A figura 3.5 mostra um exemplo destas variações para distâncias d menores que 100 nm entre a fibra e a superfície.

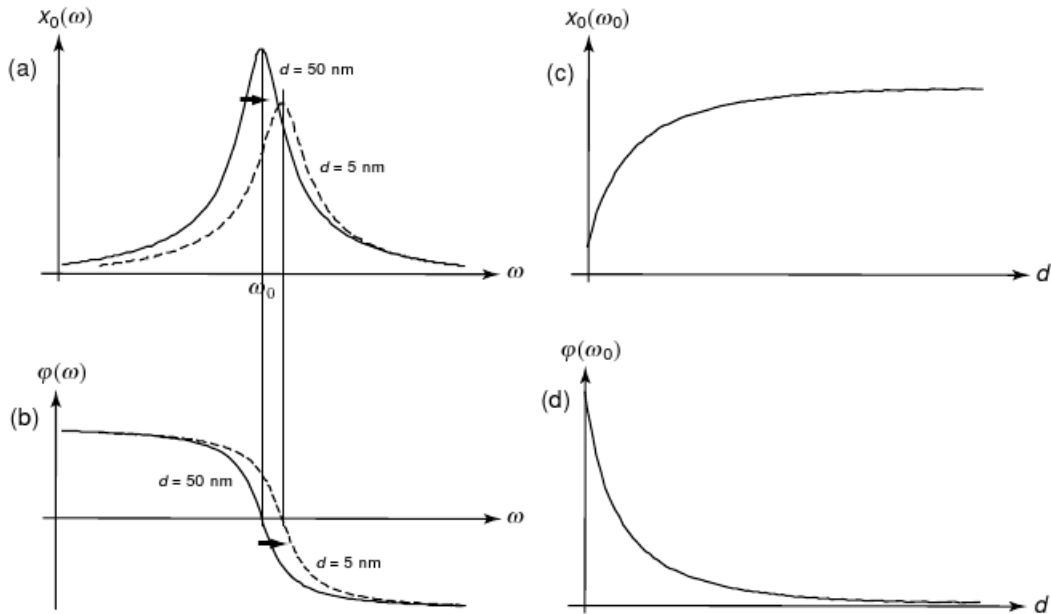


Fig. 3.5: Arraste nanométrico. (a) e (c) dependência da amplitude do movimento x_0 com a frequência ω aplicada ao sistema e com a distância d entre a fibra e a superfície, respectivamente. (b) e (d) dependência da fase do movimento φ com os mesmos parâmetros [1].

Contudo, a oscilação da ponteira diretamente, como sugere o exemplo da fibra, traz importante desvantagens. Na prática, utilizar técnicas ópticas para identificar efeitos de arraste nanométrico implica em limitações espaciais pela sua implementação, e principalmente interfere na detecção do sinal óptico de campo próximo. A solução é utilizar um **diapasão de quartzo** (*tuning-fork*) utilizado como referência de tempo em relógios. O dispositivo consiste em duas haste unidas em forma de “U” feito de quartzo e com eletrodos metálicos depositados na superfície (ver fig. 3.6). O diapasão microfabricado tem dimensão de $5,87\text{ mm}$ de comprimento, largura de $1,38\text{ mm}$ e espessura de $220\ \mu\text{m}$ [1]. Comercialmente, o diapasão é encontrado coberto por uma cápsula metálica de proteção contra condições ambientes, tais como a umidade. A grande vantagem deste dispositivo, e por isso que ele se destina a dispositivos de precisão, é a frequência de ressonância bem

definida com uma largura de banda estreita. Normalmente, os dispositivos são encontrados em duas frequências características de ressonância, $2^{15} Hz = 32\,768 Hz$ e $100 kHz$.

Ao ser excitado mecanicamente, por ação de um dispositivo piezoelétrico por exemplo, o diapasão induz na sua superfície cargas que são conduzidas pelos eletrodos, permitindo assim, a medida de um sinal de corrente proporcional ao deslocamento de suas hastes. O contrário também ocorre se aplicarmos uma tensão alternada sobre os contatos do diapasão. Este movimento ocorre fundamentalmente pelo mesmo princípio de funcionamento do piezo. Devido ao posicionamento dos eletrodos, a tensão aplicada localmente provoca uma dilatação direcionada no quartzo, ocasionando o deslocamento. As hastes se deslocam em fase e em direções opostas, assim não havendo deslocamento do centro de massa do dispositivo, o que permite alto fator Q , de $10^3 - 10^4$ em condições ambientes, e uma frequência de ressonância bem definida.

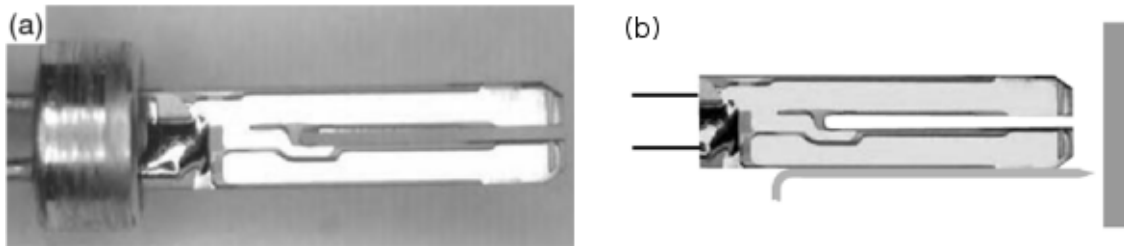


Fig. 3.6: *Diapasão microfabricado de quartzo, utilizado como sensor de efeitos de arraste nanométrico. (a) Imagem ampliada do diapasão e (b) esquema de detecção utilizando NP fixa ao diapasão [1].*

Em técnicas de MOCP, que utilizam o diapasão de quartzo para detecção de efeitos de arraste nanométrico, usa-se, na maioria dos trabalhos presentes na literatura, uma excitação mecânica através do próprio dispositivo piezoelétrico que controla o avanço em direção à amostra. No entanto, podemos também excitar eletronicamente o diapasão, utilizando o sinal aplicado como referência para identificar o deslocamento de frequência na corrente induzida através de um detector *lock-in* [26].

O movimento lateral $x(t)$ da haste do diapasão é descrito por um oscilador harmônico efetivo forçado, descrito pela equação

$$m \frac{\partial^2 x(d, t)}{\partial t^2} + m \gamma(d) \frac{\partial x(d, t)}{\partial t} + m \omega_0^2(d) x(d, t) = F e^{-i\omega t} \quad (3.13)$$

onde $\gamma(d)$ é a constante de restauração, d é a distância relativa à superfície, $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ é a frequência de ressonância e F é a constante do forçador externo, por exemplo, a tensão aplicada ao diapasão. Para pequenas oscilações, a solução para equação (3.13) é dada por

$$x(d, t) = \frac{F/m}{\omega_0(d)^2 - \omega^2 - i\gamma(d)\omega} e^{-i\omega t} \quad (3.14)$$

A amplitude de oscilação $x(t)$, solução do oscilador harmônico forçado, tem forma de uma Lorentziana, com fator Q expresso por

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} = \frac{\omega_0}{\gamma\sqrt{3}} \quad (3.15)$$

onde Δf é a largura a meia altura da ressonância. A proximidade com a superfície da amostra afeta essencialmente duas forças presentes na equação (3.13): (1) a força de dissipação, associada ao segundo termo e (2) a força de restauração relativa ao terceiro termo, dada a dependência de $\gamma(d)$ e $\omega_0(d)$ com a distância. Considerando que as constantes de ambas forças são compostas por termos intrínsecos e de interação com a superfície, é possível deduzir expressões para as forças e conseqüentemente determinar a magnitude da força de interação. Tais expressões são obtidas detalhadamente nas referências [1, 25]. Tomando parâmetros realistas para um diapasão de quartzo de 32 kHz com uma constante elástica de $k_{stat} = 40 \text{ kN/m}$, obtemos uma amplitude de oscilação $x_0(\infty) = 10 \text{ pm}$ (menor que o raio de Bohr) [1].

Com isso, vemos que o sinal dos efeitos de arraste nanométrico variam monotonicamente e servem como sinal de realimentação para o controle da distância ponteira/amostra em técnicas de MOCP. Este tipo de aplicação não restringe o tipo de amostra nem o tipo de ponteira. Além disso, podemos utilizar o sinal obtido através do diapasão para realizar medidas topográficas simultaneamente com o sinal óptico de campo próximo. A figura 3.7 demonstra uma medida topográfica feita sobre uma grade nanométrica, também mostra resultados obtidos de aproximação que comprovam que o sinal de arraste nanométrico ocorre em curto alcance, para distâncias $< 50 \text{ nm}$.

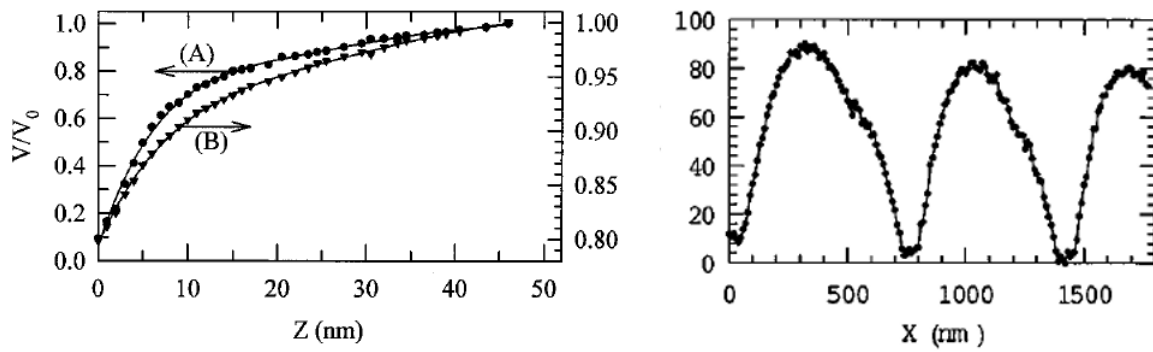


Fig. 3.7: Medidas de efeitos de arraste nanométrico. À esquerda, dependência do sinal com a distância em relação à superfície; curva (A) sinal óptico e (B) sinal sobre o diapasão. À direita, varredura topográfica sobre uma grade obtida por fotolitografia. O sinal de arraste é utilizado em um sistema de realimentação e controle da distância [25].

3.4 Geração de Segundo Harmônico em campo próximo

Discutimos, até o presente, propriedades que relacionam o campo elétrico gerado em radiações ópticas com estruturas menores que o próprio comprimento de onda resultando em campos não-propagantes capazes de explorar efeitos ópticos locais e aumentar a resolução de técnicas de microscopia além do limite de difração. Também tratamos de expor algumas técnicas utilizadas para contornar dificuldades comuns em técnicas de MOCP, como a aproximação da ponteira em relação à amostra (seção 3.3) e a detecção do sinal de campo próximo frente ao ruído espalhado pela iluminação de uma região muito maior da amostra (seção 3.2).

Quanto à natureza física, podemos obter um sinal linear, quando exploramos o espalhamento na própria frequência de incidência do campo elétrico, ou não linear, explorando a GSH na região de campo próximo, por exemplo [12, 18]. Outros fenômenos não lineares de ordem maior são explorados utilizando técnicas de MOCP, como o espalhamento Raman e o espalhamento Raman anti-Stokes coerente (*coherent anti-Stokes Raman scattering* - CARS) [1, 3, 8, 19]. MOCP baseada no espalhamento Raman oferece a vantagem de explorar o espectro vibracional das moléculas envolvidas e, por isso, o sinal está deslocado

espectralmente em relação à radiação incidente, além de escalar com a quarta potência do campo elétrico [3].

Contudo, voltaremos este trabalho para efeitos não lineares de segunda ordem. As técnicas para a detecção do sinal de segundo harmônico gerado pela excitação do campo próximo diferem pouco das técnicas que utilizam a frequência fundamental. Para ser detectável o efeito de GSH, é necessário que a radiação incidente tenha uma alta potência de pico, pois apesar do sinal escalar com a segunda potência do campo incidente, a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é usualmente pequena (ver seção 2.7). Podemos fazer uma estimativa da magnitude da $\chi^{(2)}$ considerando que a não linearidade tem origem eletrônica [19]. Podemos esperar que a polarização de segunda ordem $\vec{P}^{(2)}$ será da ordem da polarização de primeira ordem $\vec{P}^{(1)}$ quando a campo incidente for da ordem do campo atômico característico $E_{at} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_0^2}$, onde $-e$ é a carga do elétron e a_0 o raio de Bohr. Numericamente $E_{at} = 6 \times 10^{11} \text{ V/m}$ e para condições fora da ressonância a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ deve ser da ordem de $\chi^{(1)}/E_{at}$, sendo $\chi^{(1)} \simeq 4\pi$ no SI, temos

$$\chi^{(2)} \simeq 2 \times 10^{-11} \frac{m}{V} \simeq 5 \times 10^{-8} \text{ esu} . \quad (3.16)$$

A rigor, se considerarmos a GSH na extremidade da NP, utilizando o modelo de dipolo único no ápice da NP, devemos descrever o sinal gerado através do momento de dipolo induzido $\vec{p} = \epsilon_0[\alpha\vec{E} + \beta\vec{E}\vec{E} + \gamma\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots]$, desta forma, a hiperpolarizabilidade β seria o termo determinante. Normalmente, pulsos com duração de femtosegundos são utilizados para excitação de segundo harmônico em técnicas MOCP. Osciladores comerciais de Ti:Safira podem fornecer pulsos de 7 a 15 fs com uma alta repetição, tipicamente em torno de 100 MHz, o que permite uma alta densidade de energia por pulso.

Medidas de espalhamento fundamental e de segundo harmônico podem ser feitas simultaneamente como sugere a figura 3.8. O sinal separado por filtros ainda é de baixa intensidade, sendo necessário utilizar uma fotomultiplicadora como detector. Valores típicos do sinal de segundo harmônico são de $10^3 - 10^4$ fótons/s [18, 20]. Detalhes sobre a montagem e detecção de técnicas de MOPC serão discutidos nos capítulos seguintes.

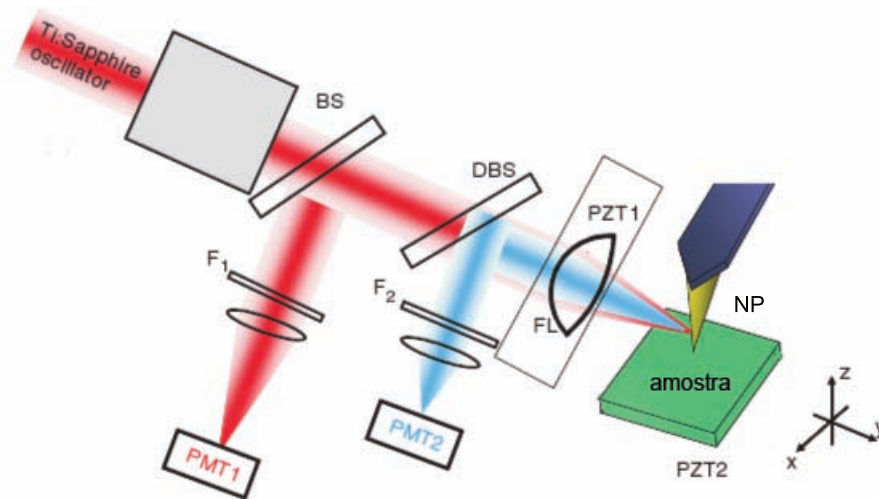


Fig. 3.8: Montagem para detecção de espalhamento fundamental (vermelho) e segundo harmônico (azul) em MOCP. BS - divisor de feixe, DBS - divisor de feixe dicróico, PZT - scanner piezoelétrico, PMT - fotomultiplicadora [20].

Capítulo 4

Descrição experimental - Nanoponteiras

Neste capítulo, vamos discutir a respeito das experiências iniciais, as diferentes montagens, os ajustes de parâmetros e as modificações feitas em torno da técnica escolhida para a produção de NP metálicas sem abertura.

NP metálicas sem abertura foram escolhidas basicamente porque permitem uma resolução espacial maior que as NP de abertura em técnicas de microscopia. Isto pode ser explicado considerando o comprimento de penetração do campo elétrico na superfície do metal (*skin depth*). Por exemplo, para o Au o comprimento de penetração é aproximadamente de 10 nm . Desta forma, uma NP de abertura recoberta com Au e com diâmetro da extremidade idealmente desprezível teria um diâmetro de abertura efetivo mínimo de 20 nm . Para valores reais de abertura, o diâmetro efetivo, que limita a resolução da técnica, varia entre valores de $50\text{--}100\text{ nm}$. Por outro lado, técnicas de desbaste eletroquímico garantem NP sem abertura de $\sim 10\text{ nm}$ [8, 9, 10].

Pouco mais que a metade do tempo dedicado ao trabalho relatado aqui foi gasto para desenvolver NP de qualidade óptica com diâmetro final de algumas dezenas de nanômetros. A técnica escolhida para a produção de NP foi o **desbaste eletroquímico**. A escolha foi feita baseada na literatura onde esta técnica é largamente utilizada por ser de baixo custo e fácil construção. Contudo, a obtenção de NP por meio de desbaste não apresenta uma boa reprodutibilidade, sendo relatados diversos esforços para o desenvolvimento de uma técnica realmente reprodutível [9]. Dentre as técnicas para obtenção de NP metálicas bem sucedidas, destaca-se a utilização do feixe de íons focalizado (*FIB*) capaz de obter estruturas com um único átomo na extremidade [8]. Atualmente, o *FIB* é utilizado para nano-estruturação de NP obtidas através de técnicas de desbaste eletroquímico, a fim de

um melhor acoplamento do plasmon de superfície (ver cap. 3.2). Complementarmente, vamos apresentar resultados obtidos na nano-estruturação de NP metálicas utilizando um feixe de focalização de íons, recentemente disponível nesta universidade.

4.1 Desbaste eletroquímico

De um modo geral, a técnica de desbaste eletroquímico foi relatado na seção 2.6.2 e ilustrada na figura 2.8. Basicamente, aplicamos um potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica (eletrólito), onde um dos eletrodos é o fio fino metálico que formará a NP. O eletrólito apropriado para reagir com o tipo de metal utilizado não é único para cada metal.

Os parâmetros envolvidos no processo de desbaste são diversos e variam conforme a montagem, o metal utilizado, o eletrólito, a concentração e etc. Além disso, a escolha certa destes parâmetros influenciam 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 NP, pode ser extremamente relevante. Por exemplo, para NP que se destinam à microscopia de força atômica é desejável um perfil mais resistente com um ângulo de abertura maior. Para utilização em dispositivos ópticos, a característica relevante é a polidez da superfície, como já dito anteriormente.

4.1.1 O metal ideal

Quanto ao metal escolhido para a construção, consideramos também a técnica na qual a NP será empregada. Em MOCP, o metal ideal é o Au, mas também o método de desbaste se aplica a outros metais tais como W, Pt e Ag. O Au é escolhido como o metal de melhor qualidade óptica devido à baixa absorção em parte do espectro visível e no ultravioleta próximo, o que significa que a parte imaginária da constante dielétrica para o Au é pequena comparada aos outros metais. NP de Ag também apresentam uma boa resposta óptica, porém em uma região espectral diferente. Quanto às NP de W, muito utilizado em microscopia de força atômica pela rigidez, apresentam uma resposta óptica ordens de grandeza menor que a obtida com as NP de Au.

Em condições ambientes, um fator fundamental é a oxidação do metal utilizado na

construção de NP. Este fator consagra a escolha do Au como o metal ideal, uma vez que a Ag reage com o enxofre na atmosfera formando Ag_2S em poucos dias, enquanto o Au permanece inerte por um tempo muito maior. A presença do Ag_2S altera as propriedades eletrônicas da NP, impedindo o tunelamento de elétrons entre ponteira e amostra. As propriedades ópticas também são alteradas pela oxidação da Ag, a presença do Ag_2S altera as condições de oscilação das cargas na superfície do metal, influenciando a propagação do plasmon [9].

4.1.2 O eletrólito

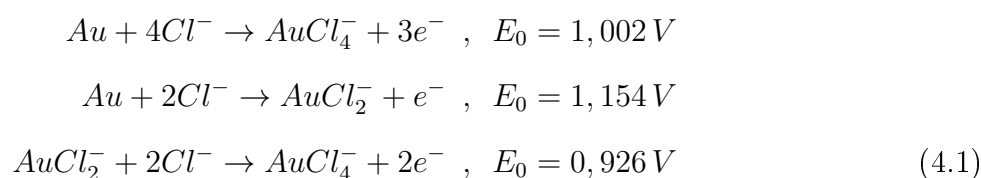
Para o Au, três tipos de eletrólitos são encontrados na literatura: HCl , $CaCl_2$ e KCN [8, 9]. A utilização do KCN resulta em gases extremamente tóxicos como produto da reação química induzida, apesar de resultar em NP polidas. O $CaCl_2$, em geral, resulta em superfícies pouco polidas - segundo alguns autores - e melhores resultados exigem uma técnica mais elaborada dividida em duas etapas, desenvolvida no trabalho de Michael Boyle [9]. Contudo, uma técnica mais simples é desenvolvida utilizando uma solução de HCl e etanol, em que uma única etapa é necessária para obter bons resultados, segundo o trabalho de Gennaro Picardi [8]. A utilização do HCl também se destaca, pela combinação do Au com os íons de Cl^- necessitar de um potencial de oxidação relativamente baixo, permitindo que a reação ocorra com menos que 3 Volts aplicados entre os eletrodos. O etanol exerce a função de controlar a formação excessiva de bolhas durante o processo. A utilização do HCl como eletrólito também resulta em resíduos tóxicos, porém menos tóxicos que o KCN .

Neste trabalho, vamos optar pela utilização do HCl como eletrólito, pela simplicidade das técnicas relatadas e pela fácil disponibilidade, cientes da sua toxicidade e tomando os devidos cuidados. Nos capítulos que seguem, vamos relatar experiências preliminares com a utilização de outros metais, tais como o Cu e o W. Como já foi dito, a escolha do eletrólito depende do metal, e para o Cu foi usado o próprio HCl , enquanto que para o W utilizamos uma solução aquosa de $NaOH$.

4.1.3 As reações químicas

O potencial aplicado entre os dois eletrodos imersos na solução eletrolítica define o ânodo e cátodo da reação de oxi-redução que resulta na oxidação do ânodo permitindo, assim, o desgaste do mesmo. Durante a troca de elétrons, dada a corrente induzida entre os eletrodos, o ânodo atrai os ânions suspensos na solução, recombinando e formando óxidos, desbastando o metal [16]. Assim, a montagem deve ser construída de modo a definir o fio metálico que formará a NP como ânodo.

Especificamente no caso do Au, o desgaste feito com o HCl , 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 consequência, reduz a corrente entre os eletrodos. Contudo, o aumento da quantidade de íons de Cl^- na região ajudam à 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 em 4.1 não são as únicas que ocorrem durante o processo de desgaste eletroquímico. Devemos considerar que o desgaste ocorre em situação ambiente na interface eletrólito/metál/ar e, com isso, as demais reações produzem gases como o O_2 e Cl_2 [8]. A presença excessiva de bolhas, próximas a superfície da NP, isola localmente o metal do eletrólito, impedindo um desgaste uniforme e formando uma ponteira com uma superfície mais rugosa, indesejável para fins ópticos. Baseado na experiência da indústria do silício, onde o etanol é utilizado para reduzir o efeito de bolhas em processos eletroquímicos, junto ao HCl também é acrescentado etanol para reduzir a produção bolhas e assim produzir NP

mais polidas. A figura 4.1 (a) ilustra a região onde ocorre o desbaste do fio de Au. A formação de bolhas e o acúmulo de óxidos de Au também estão representados.

4.2 Método *drop-off*

Existem diversas técnicas para construção de NP que utilizam desbaste eletroquímico como princípio, e entre elas o método *drop-off*, que consiste em deixar suspenso o elemento de fio inferior à superfície do eletrólito, e é o mais utilizado [8, 9, 11, 17]. Ainda dentro deste método, diversas variações são encontradas, uma vez que os parâmetros são muitos e mesmo uma pequena variação pode resultar em um resultado bem distinto, principalmente em escala nanométrica. Nesta seção vamos discutir mais detalhadamente esta técnica, que foi brevemente introduzida na seção 2.6.2.

Em geral, o método consiste em inserir um fio metálico fino no centro de um anel, também metálico, e ambos parcialmente imersos em solução eletrolítica. Denominamos o fio como eletrodo e o anel como contra-eletrodo, e aplicando um potencial DC entre eles definimos o fio metálico, que dará origem à NP, como ânodo e o anel como cátodo (ver fig. 4.1 (b)). O anel serve para definir um campo radialmente uniforme em torno do fio. Contudo, a influência da distribuição do campo não é bem explorada na literatura, existindo inclusive alguns trabalhos que utilizam um segundo fio como contra-eletrodo. De fato o diâmetro variado entre diferentes técnicas não é apontado como responsável por um melhor ou pior desempenho. Neste trabalho, ponteiras de W foram desenvolvidas com o contra-eletrodo tipo anel e com um fio imerso, e não foram observadas alterações relevantes, principalmente quanto à simetria da NP formada.

Em uma célula eletrolítica, não é aplicado um potencial externo aos eletrodos. Por outro lado, dois materiais distintos são colocados em soluções que contém íons do próprio material. Como resultado, um material oxida e o outro se reduz, provocando uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Desta forma, o potencial de oxidação de cada material é definido utilizando um eletrodo padrão de H^+ [16]. 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 metal que formará a NP, o contra-eletrodo deve ser escolhido de maneira a não contaminar a solução, ou seja, deve ser

razoavelmente inerte ao eletrólito. Para os metais, a platina apresenta o maior potencial de oxidação, sendo o melhor material para ser usado como contra-eletrodo.

Desejamos, neste método, que a extremidade nanométrica da ponteira seja formada pelo rompimento mecânico dos últimos átomos que matém a parte inferior suspensa. Assim, o desbaste deve acontecer apenas em uma parte do fio metálico, próximo ao plano definido pelo anel, como sugere a figura 4.1 (a), formando um menisco logo abaixo da superfície do eletrólito. Com isso, o desbaste serve apenas para criar a situação ideal de ruptura. Para tanto, a parte inferior do fio deve ser recoberta por algum material inerte ao eletrólito (com cera ou esmalte, por exemplo). Caso contrário, o desbaste ocorrerá de maneira uniforme em toda a parte submersa [9]. O comprimento da parte imersa do fio metálico é um parâmetro de extrema relevância na formação da extremidade da NP. Afinal, a formação da extremidade, determinada pelo compromisso entre o estiramento e desbaste, depende fortemente da força peso da parte inferior do fio.

O potencial aplicado certamente é o parâmetro mais relevante. Um potencial DC é aplicado entre os eletrodos e o mesmo deve, no mínimo, exceder o potencial de oxidação do metal que formará a NP. Certamente, o potencial de oxidação considerado é relativo aos íons ao qual o metal está combinando. Para o caso do Au ligando-se ao Cl^- , o potencial é expresso nas relações 4.1. 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. Muitos trabalhos defendem a utilização de uma modulação alternada junto ao potencial DC aplicado. Isto se explica se considerarmos o acúmulo de óxidos, como exemplificado no capítulo anterior. A presença excessiva de óxidos na região do menisco pode causar rugosidades na superfície da ponteira. Para isso, uma frequente oscilação na corrente é utilizada para auxiliar na difusão destes óxidos, resultando em NP mais polidas [9]. No trabalho desenvolvido, adotamos este tipo de corrente aplicada.

Por fim, consideramos o fator mais relevante no método *drop-off*: o momento em que o desbaste é interrompido. Após romper a última estrutura a corrente deve ser imediatamente interrompida. Caso isso não ocorra, a estrutura nanométrica formada continuará sendo oxidada pelo eletrólito resultando em uma NP rombuda com diâmetro final maior que o desejado. Muitos autores sugerem a utilização de um circuito que acompanha a corrente formada entre os eletrodos. Esta corrente vai se aproximando de zero à medida em

que o fio vai ficando menos espesso, e desta maneira o circuito sugerido pode interromper a corrente no momento exato de rompimento do fio. Contudo, para a obtenção de ponteiras com cerca de 30 nm , o momento de ruptura pode ser acompanhado visualmente e o a corrente interrompida através de uma chave manual [8]. Certamente, o emprego do circuito de monitoramento de corrente melhora os resultados obtidos, permitindo o aumento da reprodutibilidade da técnica. Contudo, no trabalho aqui relatado, utilizamos a observação visual para controlar a interrupção da corrente.

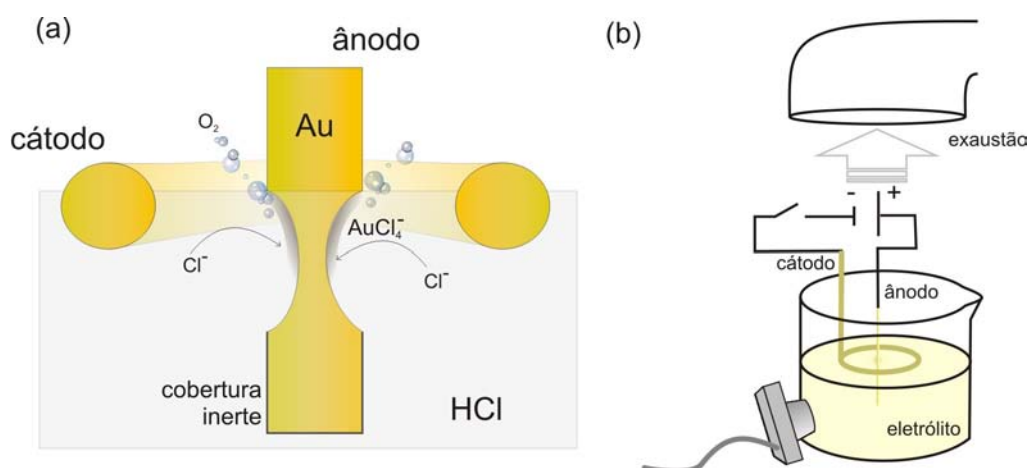


Fig. 4.1: (a) Desbaste eletroquímico do Au: a reação ocorre na interface eletrólito/metal/ar. (b) Montagem experimental para o método *drop-off*.

4.2.1 Variação do método *drop-off*

Neste trabalho, utilizamos uma variação do método *drop-off* pela simplicidade e inspirado nos resultados relatados na literatura [8]. Nesta variação, não utilizamos a cobertura inerte ao eletrólito que evita o desbaste da extremidade inferior do fio metálico. Como consequência, o desbaste ocorre de maneira uniforme ao longo da extensão submersa, exceto na região próxima à superfície, onde o cone da NP se forma. Quando a espessura da parte inferior chega a um determinado limite de espessura, o desbaste começa a reduzir drasticamente o comprimento do fio. Neste momento, a extremidade nanométrica se forma e a corrente deve ser interrompida antes da extremidade formada chegar até a superfície do eletrólito, para evitar a formação de ponteiras rombudas indesejáveis.

Fundamentalmente, a extremidade nanométrica deste método é obtida pelo desbaste

eletroquímico, e não através do rompimento mecânico, como ocorre na técnica original. O controle da corrente é fundamental em qualquer técnica de desbaste, e nesta variação pode ser feito através do tempo de desbaste ou mesmo pela observação direta do momento em que o comprimento do fio é reduzido. Para isso, utilizamos uma *webcam* para controlar visualmente a interrupção da corrente, como sugere a figura 4.1 (b).

4.3 Método laminar

O método de desbaste laminar é utilizado nos trabalhos referenciados [10, 11]. No entanto, ambos trabalhos datam do século passado e são aplicados para NP de W e PtIr. Neste trabalho, sugerimos a utilização do método laminar para produzir NP de Au com qualidade óptica. Este método é muito semelhante ao anterior, com a vantagem de não ser necessária a utilização de uma cobertura de proteção para a parte inferior do fio metálico.

Um haste metálica fina é utilizada com uma abertura circular na extremidade, como na forma de um anel chato (ver fig. 4.2 (a)). 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 facilmente 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.

Centrado na abertura, suspendemos o fio metálico que origina a NP. 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. A parte inferior do fio (e a superior) não permanece em contato com o eletrólito, não estando, assim, sujeita ao desbaste eletroquímico. O menisco desbastado no fio fica, então, limitado à região de contato do mesmo com a película de eletrólito, tornando desnecessária a proteção da parte inferior. 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 NP ideal.

As reações químicas ocorrem exatamente como no método anterior, mas a formação de óxidos é um tanto mais problemática. Devido ao volume reduzido de eletrólito, a dissipação dos óxidos formados na região de desbaste é menos eficiente, podendo interromper a corrente entre os eletrodos, e conseqüentemente, provocar o rompimento da lâmina. Para contornar isto, podemos aumentar o diâmetro da abertura, mas dependendo da espessura do fio metálico, maior quantidade de metal deve ser removida para formar o menisco e portanto mais óxidos são produzidos. Neste trabalho, tivemos sucesso em ajustar parâmetros para esta técnica utilizando fio de Au com $150\ \mu\text{m}$ de espessura. Ao utilizarmos o fio de $250\ \mu\text{m}$, o acúmulo de óxidos resultava frequentemente no rompimento da lâmina. Detalhes serão apresentados a seção que segue.

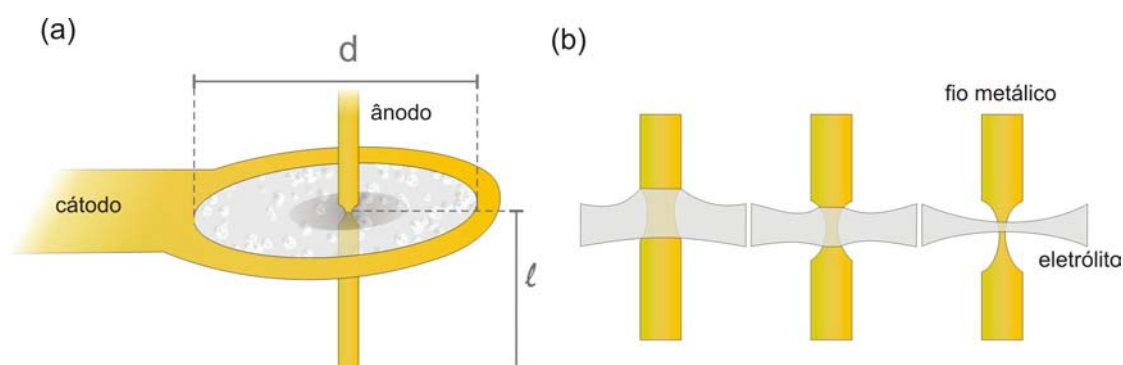


Fig. 4.2: (a) Montagem do método laminar e (b) Evolução da lâmina em relação ao menisco durante o desbaste.

O fato de termos uma lâmina suspensa torna a superfície do eletrólito mais suscetível ao ruído provocado pelas oscilações sonoras. 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 rompe 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 fig. 4.2 (b) exemplifica este comportamento. Os resultados apresentados na seção seguinte demonstram este tipo de formação.

4.4 Resultados

Os resultados obtidos na construção de NP metálicas sem abertura através do desbaste eletroquímico serão apresentados nesta secção. Também vamos demonstrar a nanoestruturação de ponteiras utilizando o feixe de focalização de íons. Basicamente em ordem cronológica, vamos apresentar resultados com três metais diferentes: Cu, W e Au. Tais resultados são evidenciados através de imagens obtida por microscópio óptico, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ainda utilizando o canhão de focalização de íons (*focused-ion-beam* - FIB).

O MEV consiste em um canhão de elétrons acelerados por um potencial da ordem de dezenas de quilo Volts, dependendo da magnificação desejada. Os elétrons com alta energia que incidem sobre a superfície da amostra condutora espalham elétrons secundários que são detectados para formar a imagem. De maneira semelhante, o FIB acelera átomos de gálio ionizados que, ao incidirem sobre a amostra, espalham uma quantidade de elétrons secundários maior do que a que ocorre para o MEV, permitindo um detalhamento maior 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 a focalização do feixe e o tempo de exposição são determinantes.

4.4.1 Nanoponteiras de cobre

Inicialmente, mesmo sabendo que não é um metal usual neste tipo de técnica, utilizamos o cobre para testar e ganhar experiência em relação às técnicas de desbaste. Nesta primeira etapa experimental, tomamos conhecimento de alguns parâmetros mais relevantes. A técnica utilizada é a variação do método *drop-off*, descrita acima.

Utilizamos um suporte tipo pinça, onde duas hastes metálicas pressionadas uma contra a outra seguram um fio de cobre entre elas. Um mini becker foi usado como recipiente de suporte ao eletrólito (ver fig. 4.3). O eletrólito utilizado foi o *HCl*, juntamente com etanol em solução de [1 : 1]. A escolha do *HCl* baseia-se no uso do mesmo para o desbaste em impressão de placas de circuito eletrônico e o etanol foi acrescentado pela propriedade de evitar a formação excessiva de bolhas [28]. Nesta abordagem, foi utilizado um conjunto

de 5 transladores ópticos para dar liberdade ao sistema; 2 transladores para mover o contra-eletródo, 2 para mover a plataforma de acrílico que suspende o becker com o eletrólito e 1 para mover verticalmente o suporte com o fio metálico.

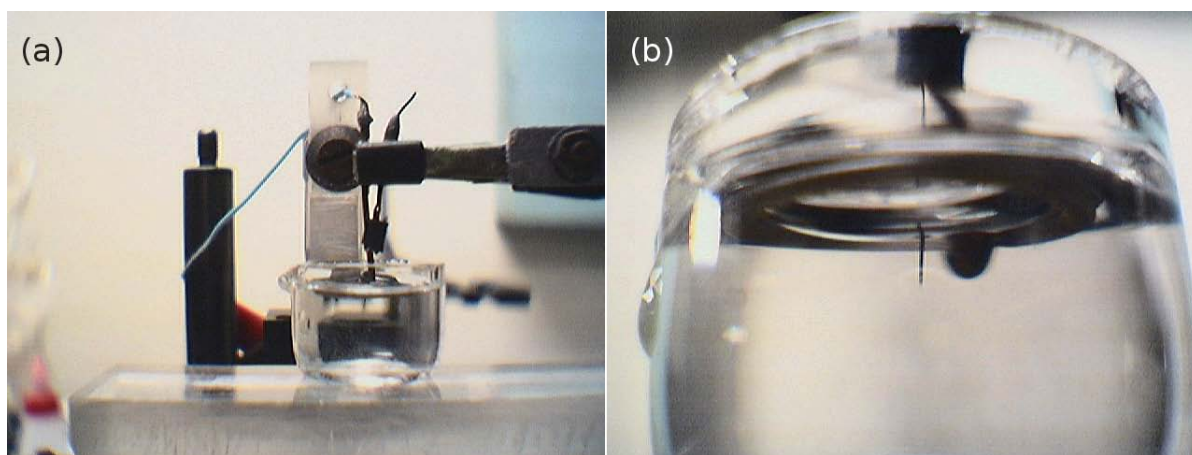


Fig. 4.3: (a) *Montagem experimental do método drop-off.* (b) *Notamos o anel metálico parcialmente submerso no eletrólito.*

Foi usado um fio espesso de tungstênio com 1 mm de diâmetro para construir o anel, com 1 cm de diâmetro, que serve como contra-eletródo. O fio de cobre foi extraído de um cabo elétrico comercial e tem $50\ \mu\text{m}$ de diâmetro. Antes de iniciar o processo de desbaste, é indispensável remover o esmalte que protege o fio contra a oxidação, e para isso utilizamos um banho em acetona.

Inicialmente, analisamos a formação micrométrica do cone que forma a NP e foi notado que, próximo à superfície do eletrólito, algumas irregularidades são formadas, como ilustrado na figura 4.4 (a). Isso ocorre pela estabilização da superfície do líquido na região de contato com o metal, que depende da espessura do fio metálico acima e abaixo da superfície. Assim, conforme evolui o desbaste da parte inferior, a estabilização da superfície em torno do metal procede de maneira descontínua, resultando nas ondulações observadas. Como podemos observar na figura 4.3 (b), a presença do anel metálico deforma a superfície do eletrólito, influenciando, assim, a estabilização em torno do fio.

A fig. 4.4 (b) demonstra um desvio na formação da NP distante algumas dezenas de micrômetros da extremidade. Este desvio ocorre quando o fio não está bem alinhado na direção vertical. Sendo assim, o desbaste final que ocorre exclusivamente na direção

vertical, não forma a ponteira na mesma direção do eixo definido pelo fio. As figuras em 4.4 (a) a (c) referem-se a mesma NP. A fig. 4.4 (c) revela o melhor resultado obtido nestes teste preliminares com o cobre, mostrando um diâmetro final de $\sim 250\text{ nm}$. Por fim relatamos os efeitos da oxidação do cobre. Na fig. 4.4 (d), é notável a oxidação após 32 dias de exposição às condições ambientes. Este efeito não foi devidamente relevado nesta primeira abordagem e as ponteiras mais recentes ficaram expostas por 6 dias. A oxidação do cobre certamente é o motivo mais relevante para o descarte deste metal na construção de NP para microscopia.

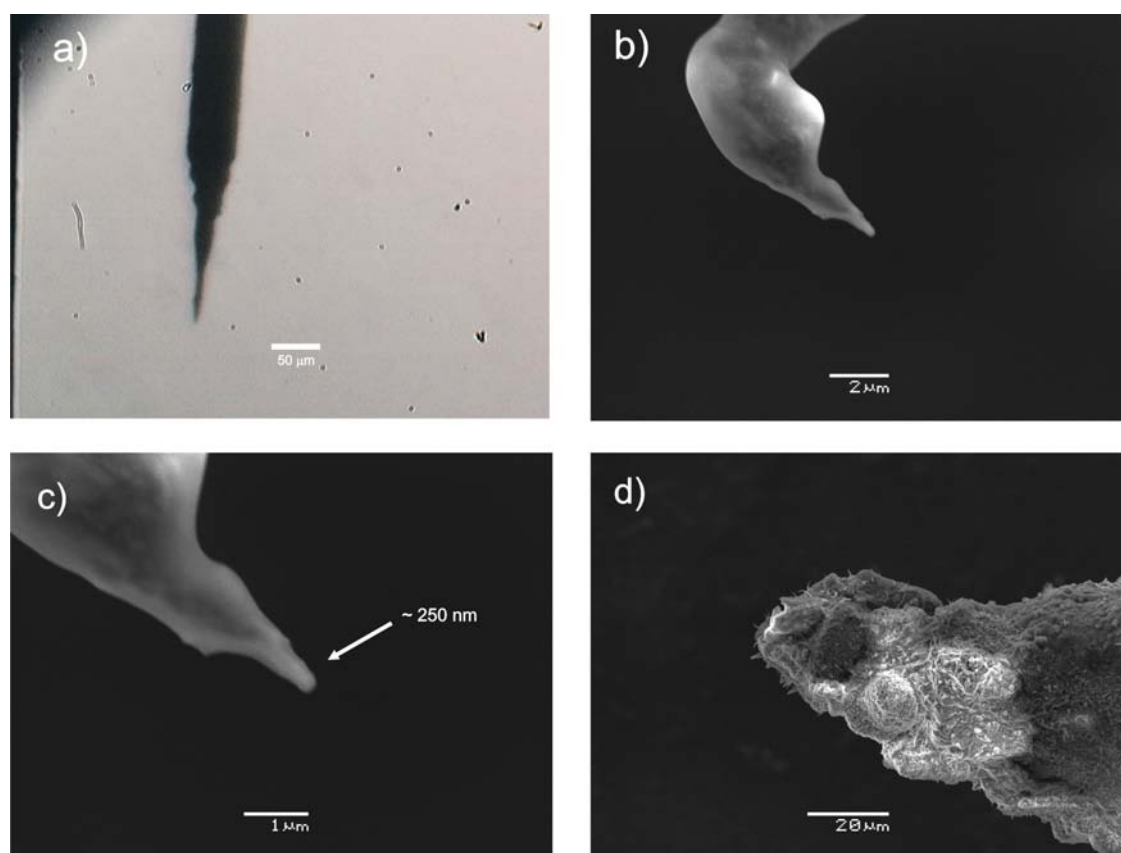


Fig. 4.4: Resultados preliminares da formação de NP de cobre. (a) Microscópio óptico, perfil micrométrico do cone. (b) MEV, desvio na formação e (c) perfil nanométrico. (a-c) referem-se à mesma ponteira obtida com uma tensão DC, 1,82 V 0:45 min. (d) Efeito da oxidação, 32 dias exposta a condições ambientes.

O primeiro parâmetro estudado nestes testes iniciais foi a tensão DC aplicada entre os eletrodos. A fig. 4.5 mostra alguns resultados representativos. Analisamos as formações micrométrica e nanométrica, relacionando as imagens por microscópio óptico figuras (a-c)

com as obtidas por MEV (d-f). Os tempos de desbaste também foram relacionados. Estas imagens foram feitas com 12 dias de exposição sob condições ambientes e a oxidação já é visível.

Concluimos, com a análise destas figuras, que abaixo de um determinado valor de tensão o processo pode levar um tempo muito maior, ou seja, o tempo de desbaste não escala linearmente com a tensão. Percebemos que na fig. 4.5 (a) e (d) o processo de desbaste não foi concluído, pela presença de uma parte inferior muito fina como um prolongamento da extremidade do cone formado. As figuras (b,d) e (c,f) mostram uma formação do cone alinhada com a direção definida pelo fio metálico, como é desejável. Apesar destas imagens não corroborarem esta conclusão, o melhor parâmetro de tensão foi encontrado para $\sim 1,8V$ DC, como sugere a fig. 4.4 (c). O bom resultado não se reflete na 4.5 (e), pois o tempo de 69 *seg* é excessivo, enquanto na fig. 4.4 (c) o tempo de 45 *seg* se aproxima do ideal. A relação entre as imagens de microscópio óptico e as imagens obtidas por MEV revela que não se pode inferir nada a respeito do perfil nanométrico a partir das imagens do microscópio óptico.

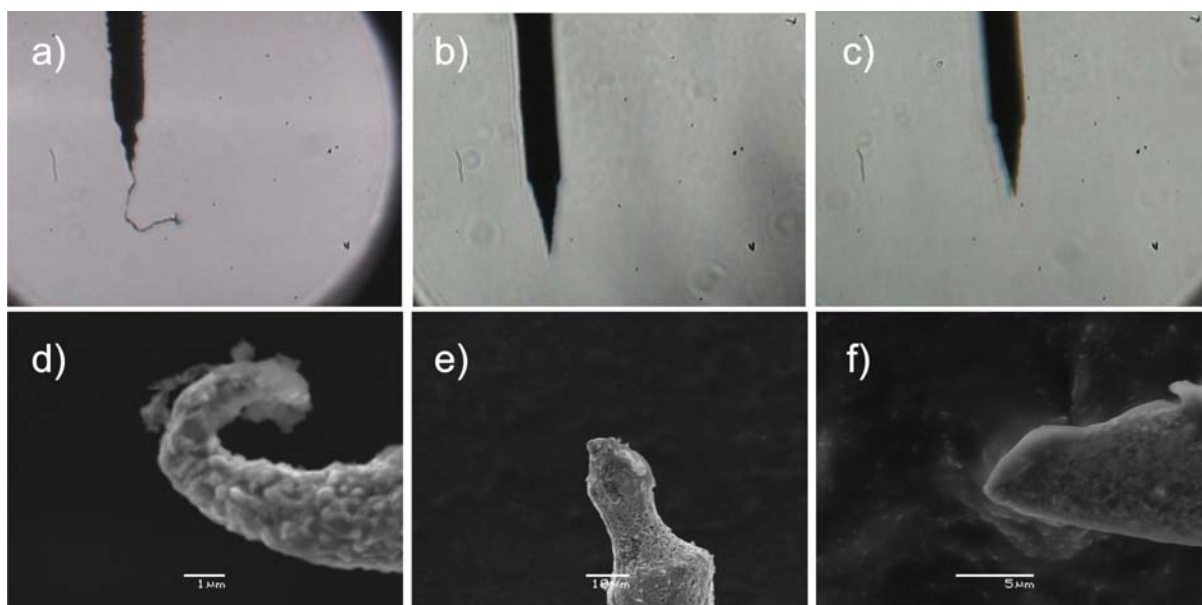


Fig. 4.5: *Variação da tensão DC aplicada na construção de NP de cobre. Linha de cima, imagens por microscópio óptico e linha de baixo, imagens por MEV. (a) e (d) 0,6 V 225 seg; (b) e (e) 1,79 V 69 seg; (c) e (f) 2,4 V 80 seg.*

4.4.2 Nanoponteiras de tungstênio

O tungstênio é um metal utilizado para a construção de NP, principalmente em técnicas que exigem o contato da NP com a superfície analisada, como a microscopia de força atômica (AFM) e perfilometria. Para fins de emissão óptica, o tungstênio não é um metal ideal, conforme a discussão feita na seção 4.1.1. Contudo, ainda para obter experiência testamos este metal, que de partida oferece uma vantagem em relação ao cobre, por praticamente não degradar em condições ambientes.

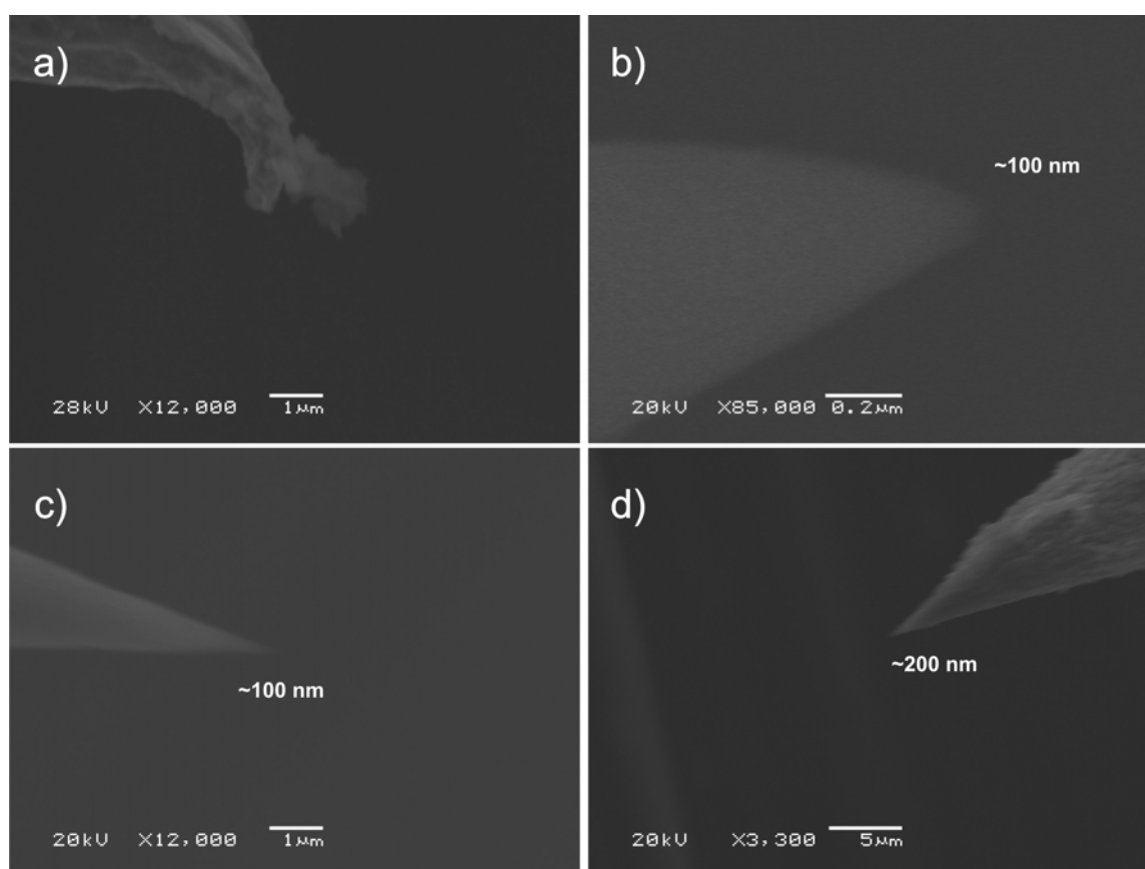


Fig. 4.6: Resultados obtidos para NP de tungstênio. Em todas as ponteiras foi usada uma tensão de 2V DC acrescida de um valor alternado de (a) 3V AC, >20 min; (b) 5V AC, 17min e 35 seg; (c) 7V AC, 2 min e 25 seg; (d) 9V AC, 1 min;

O eletrólito usado foi uma solução aquosa de 2M NaOH que representa uma concentração de 80g/l [11]. A montagem permanece a mesma utilizada anteriormente para o cobre, inclusive o contra-eletródo de tungstênio. A tensão aplicada difere, baseado nos parâmetros utilizados na literatura: tensão de $\sim 2V$ DC foi aplicada entre os eletrodos.

Contudo, resolvemos testar os efeitos do desbaste eletroquímico utilizando a modulação alternada acrescida ao valor de tensão DC. Os valores de tensão AC e o tempo de formação estão relacionados na fig. 4.6. Mais uma vez, percebemos que o tempo de desbaste não escala linearmente com a tensão aplicada.

Infelizmente devido à condutividade inferior do tungstênio em relação ao cobre, e também às condições adversas em que se encontrava o microscópio eletrônico na ocasião destas medidas, não obtivemos imagens muito nítidas. Fazendo uso de um *software* livre para análise de imagens, chamado *ImageJ* (<http://rsb.info.nih.gov/ij>), pudemos verificar e estimar o menor diâmetro obtido através das imagens feitas no MEV, que estão expressas na fig. 4.6. O melhor parâmetro encontrado refere-se à fig. 4.6 (c), com $7VAC$ aplicados aos eletrodos, além de um valor de $2VDC$, que serve fundamentalmente para definir qual eletrodo predomina como ânodo e conseqüentemente sofre o desbaste eletroquímico. Apesar de não ser muito relevante nesta variação do método *drop-off*, mantivemos um comprimento do fio metálico abaixo da superfície do eletrólito de $l = 2mm$.

4.4.3 Nanoponteiras de ouro

A maior parte dos nossos esforços se concentram na produção de NP de Au, pois, como já discutimos, este é o metal ideal para obter NP com qualidade óptica. Os metais anteriormente utilizados serviram para ganharmos familiaridade com o processo de desbaste eletroquímico. Conseqüentemente, percebemos que a maioria dos graus de liberdade adotados na montagem anterior eram desnecessários e acabavam por acrescentar instabilidade ao sistema.

A partir deste ponto, adotamos a técnica de **desbaste laminar**, motivados pelos trabalhos [11, 10]. O método de desbaste laminar não é muito explorado na literatura e não encontramos aplicação do mesmo para a fabricação de NP de Au. Os dois trabalhos citados acima propõem a fabricação de NP de W e Pt/Ir. Uma das abordagens é um tanto mais complexa que a outra, considerando a montagem experimental. Fundamentalmente, o desbaste laminar é muito semelhante ao *drop-off* convencional, uma vez que a estrutura nanométrica é formada pelo rompimento mecânico do fio metálico na região do desbaste (ver seção 4.3). O principal motivo que nos levou a utilizar esta técnica é a simplicidade

da montagem e o fato de não ser necessária a cobertura inerte da parte inferior, o que é imprescindível para o método *dro-off*.

Adotamos, desta vez, uma montagem mais robusta, com apenas um transladador que cumpre o movimento vertical do fio metálico inserido ao centro do contra-eletródo. Para auxiliar no isolamento mecânico, a montagem está fixa a uma base de chumbo e o mesmo apoiado sobre quatro pés de borracha. O contra-eletródo é construído de uma haste estreita de Au (com uma aliança cortada e achatada) com um furo de 4 mm em uma das extremidades, como sugere a fig. 4.2 (a). Passamos a utilizar um suporte para prender o fio de Au com a finalidade de obter mais estabilidade e auxiliar a garantir a orientação correta do fio. O suporte é um pino de apoio para circuito integrado, o qual apresenta um orifício que enchemos de solda (estanho) e no qual mergulhamos parte do fio de Au. Usamos este pino, como suporte padrão nos experimentos que seguem. Um suporte preso ao transladador faz o contato elétrico com o pino e movimento o fio em direção ao contra-eletródo posicionado logo abaixo (ver fig. 4.2).

Como já foi adiantado na seção 4.1.2 utilizamos como eletrólito HCl em solução de 37% e etanol, a concentração foi tomada idêntica ao trabalho [8] sendo [1:1]. Sendo em grande número os parâmetros relevantes na formação da NP por desbaste, não foi viável neste trabalho testar uma grande parte deles, e a concentração do eletrólito faz parte deste conjunto.

Quanto ao potencial aplicado ao sistema, partimos dos valores aplicados na literatura para o Au no método *drop-off* convencional. Contudo, o trabalho de referência, que utiliza o HCl como eletrólito, faz uso de uma tensão de $\sim 2,4\text{ VDC}$ somente. Ao executar o método laminar, percebemos que o acúmulo de óxidos de Au na região de desbaste é crítico e leva ao rompimento da lâmina antes do término do processo. Para obter uma dissipação mais eficiente dos óxidos, resolvemos adotar a alimentação alternada juntamente à tensão DC, como havíamos utilizado anteriormente para o W. A observação de imagens feitas por microscópio óptico 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 NP.

Com base neste tipo de observação e partindo dos valores encontrados na literatura, variamos as tensões DC e AC para determinar valores ideais para o sistema desenvolvido.

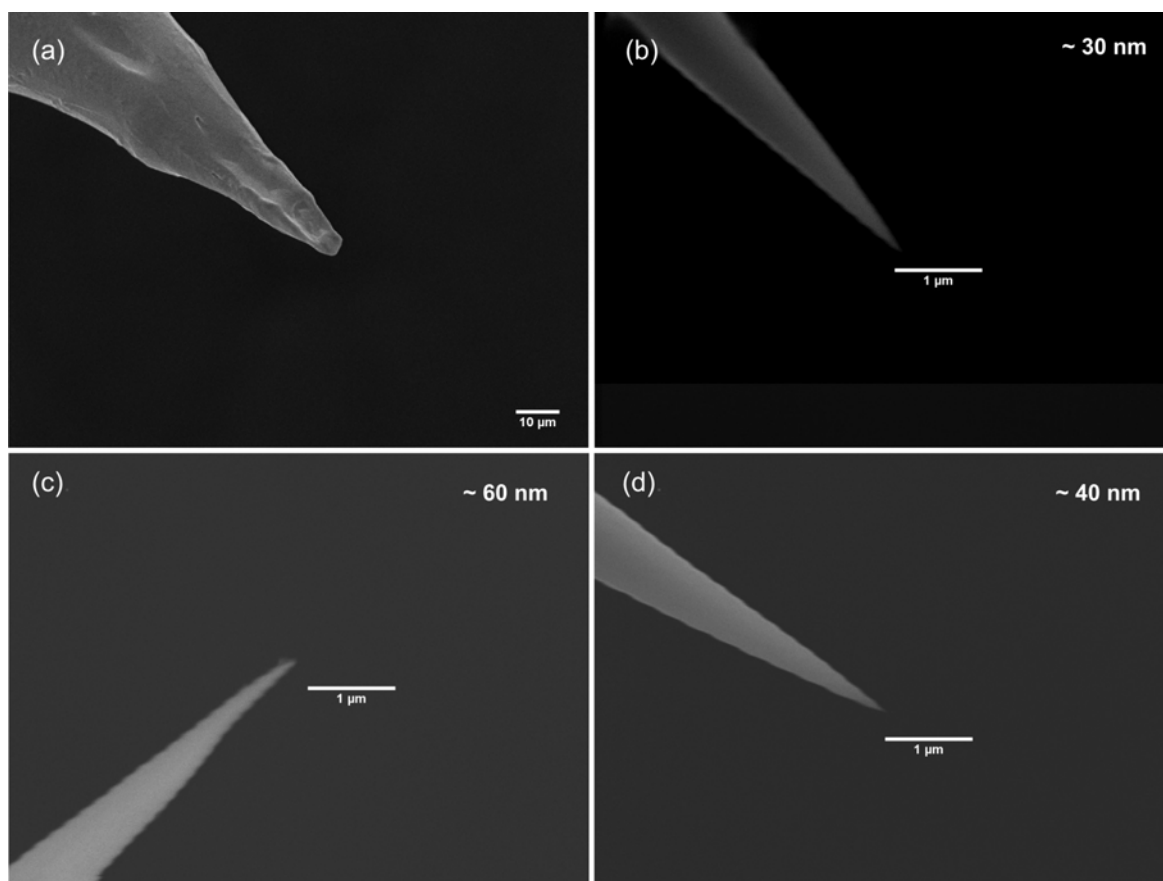


Fig. 4.7: *Imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Variação do comprimento l abaixo da lâmina. A indicação no canto superior direito refere-se a menor estrutura da NP. (a) $l = 4,0$ mm; (b) $l = 6,0$ mm; (c) $l = 7,5$ mm; (d) $l = 10,0$ mm;*

Os melhores resultados foram obtidos para uma valor de tensão $2,3V DC$ e $3V AC$. Partindo também de valores obtidos da literatura, definimos a frequência de $1kHz$ e uma onda quadrada como sendo ideal para o sinal alternado aplicado ao sistema. No entanto, alguns obstáculos surgiram no momento de realizar as medidas com MEV. Algumas amostras foram perdidas ao remover a NP do suporte para fixá-las no porta-amostras do MEV. Além disso, no momento das primeiras medidas, o MEV disponível não estava em melhores condições, e alguns ruídos de ordem eletromagnética e mecânica não permitiram uma magnificação suficiente e algumas amostras não foram analisadas. Nas imagens na fig. 4.7, podemos perceber um “serrilhado” no contorno da NP, resultado dos ruídos presentes.

A fig. 4.7 traz resultados obtidos pelo MEV para 4 diferentes NP produzidas com os

seguintes parâmetros: $2,3V DC$, $3V AC$ e $f = 1kHz$. Foi variado entre elas o comprimento l do fio abaixo da lâmina de eletrólito. Escolhemos este parâmetro por considerá-lo fundamental na formação da estrutura nanométrica segundo o princípio *drop-off*. Valores de 4,0 mm, 6,0 mm, 7,5 mm e 10,0 mm são exibidos na fig. 4.7. O fio de Au utilizado nesta abordagem tem espessura de $0,1\mu m$ e uma pureza de 99,9%. Junto às imagens (b), (c) e (d) estão indicados os tamanhos encontrados para a menor estrutura, segundo a análise utilizando o *software ImageJ*. Com estas, podemos afirmar que boas ponteiras são obtidas a partir de um valor mínimo da tensão mecânica exercida pela força peso da parte inferior do fio. Percebemos que para $l = 4,0mm$, uma ponta rombuda com alguns micrômetros de raio de curvatura foi obtida e que o melhor resultado foi para $l = 6,0mm$, com uma estrutura de aproximadamente $30nm$. Contudo, vemos que, para pequenos valores acima $6mm$ a formação da estrutura nanométrica não é extremamente deformada, tanto que para $l = 10,0mm$ foi obtido uma estrutura de $40nm$ (fig. 4.7 (d)). Dado que, para um valor intermediário de $l = 7,5mm$ obtivemos uma estrutura maior do que para o comprimento seguinte, observamos que a formação da estrutura nanométrica é influenciada por outras condições, como, por exemplo, a vibração da lâmina excitada por ruídos sonoros.

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 um estrutura efetivamente nanométrica, como por exemplo a NP da fig. 4.8 (c). Muitos outros esforços podem ser dispensados no sentido de obter uma maior estabilidade e conseqüentemente um aumento na reprodutibilidade. Podemos sugerir um isolamento acústico que também evite qualquer corrente de ar próxima a lâmina. No entanto, deve-se manter o uso de um pequeno exaustor durante o processo, pois a oxidação do Au tem como produto o gás tóxico Cl_2 .

Na mesma figura, apresentamos diferentes ângulos de abertura do cone, fig. 4.8 (a) e (b), com uma boa estrutura final. Ainda não temos o controle de parâmetros que permitam definir um ângulo de abertura maior ou menor. Para fins ópticos, o ângulo tem pouca influência, mas para ponteiras nano estruturadas (ver seção seguinte), um ângulo maior significa uma área maior para o acoplamento da radiação incidente. Diferente de todas as NP de Au apresentadas até agora, a fig. 4.8 (d) apresenta a imagem obtida por FIB de

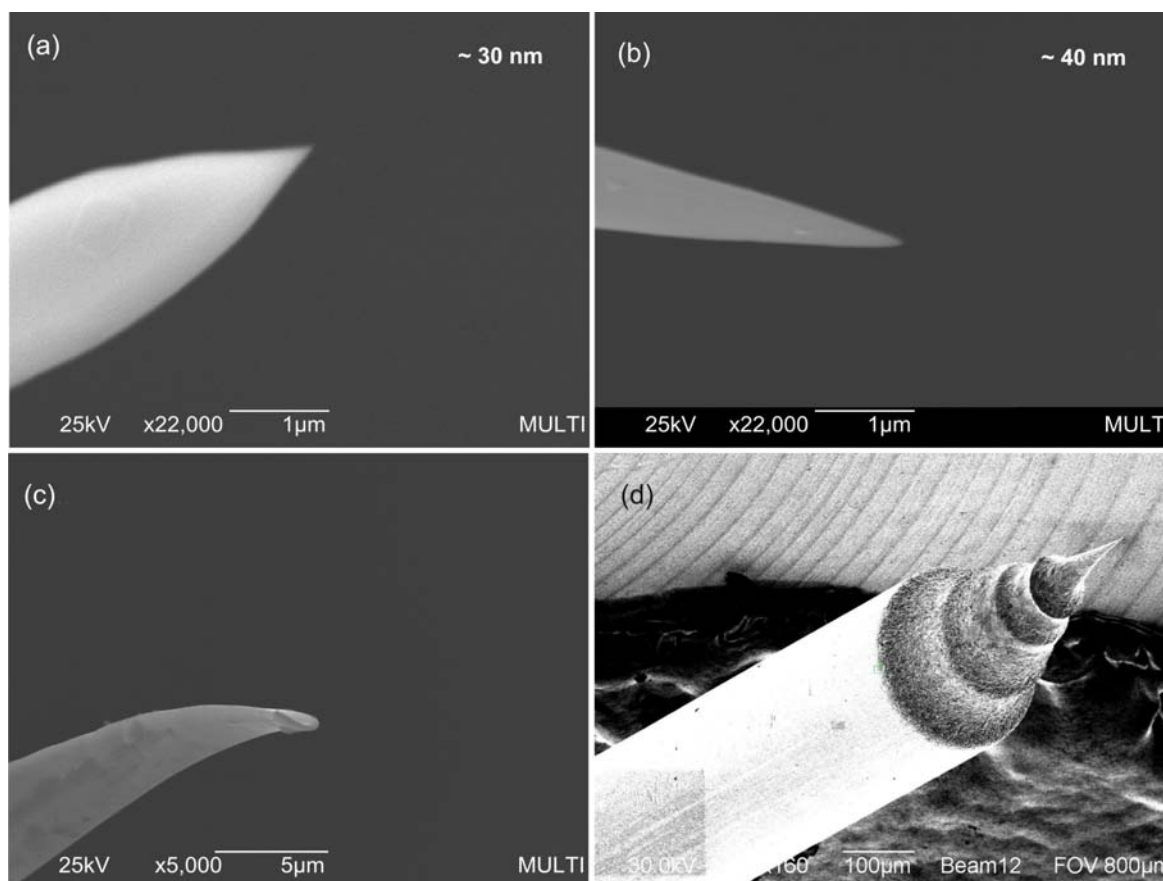


Fig. 4.8: NP de Au obtidas com os parâmetros definidos para o sistema: 2,3 V DC, 3 V AC e $f = 1$ kHz. (a) Perfil nanométrico mais robusto; (b) Perfil de maior ocorrência; (c) Ponta rombuda não detetável por microscopia óptica e (d) Imagem por FIB, diferentes estabilizações da lâmina.

uma ponteira construída a partir de um fio de $0,25 \mu\text{m}$. Queremos destacar, nesta imagem, a formação micrométrica em forma de ondulações ao longo do cone formado, associada às diferentes estabilizações da lâmina em relação ao fio metálico durante o processo de desbaste, como sugerimos no seção 4.3.

Durante este trabalho, testamos também a formação de NP pelo método laminar partindo de um fio mais espesso, com $0,25 \mu\text{m}$ de diâmetro. Porém, não pudemos definir ainda um parâmetro ideal para o processo de desbaste destas. A formação excessiva de óxidos de Au resulta no rompimento precoce da lâmina. Para um fio mais espesso, uma quantidade maior de metal deve ser convertida em óxido antes de ocorrer o rompimento mecânico. Normalmente, isso ocasiona um rompimento precoce da lâmina de eletrólito.

Uma possível solução seria aumentar o diâmetro de formação da lâmina no contra-eletrodo, permitindo, assim, um volume maior de eletrólito para a dissipação dos óxidos. As poucas tentativas bem sucedidas de produzir NP a partir do fio mais espesso, utilizando um contra-eletrodo com 5 mm de diâmetro, resultaram em ponteiras mais rombudas na escala nanométrica, incluindo a apresentada na fig. 4.8 (d).

4.4.4 Nanoestruturação de ponteiras metálicas

Nesta seção, vamos apresentar os últimos resultados obtidos na nano-estruturação das ponteiras de Au obtidas pelo método de desbaste laminar descrito acima. Para tanto, foi utilizado o FIB disponível através de um projeto para criação de um laboratório de conformação nanométrica recentemente instalado na universidade.

Tomamos por nano-estruturação basicamente dois procedimentos: a impressão de uma sequência de ranhuras igualmente espaçadas ao longo da formação micrométrica da NP e a redução da extremidade nanométrica da ponteira. Conforme a discussão feita na seção 3.2, a presença de estruturas nanométricas periódicas auxiliam no acoplamento do campo incidente e na excitação das oscilações de cargas na superfície. O plasmon propaga da região das ranhuras até a extremidade da NP, resultando na amplificação do campo próximo [15]. A grande vantagem deste tipo de estruturação é o fato de podermos excitar o campo próximo sem a necessidade de incidir o feixe diretamente na extremidade da NP, evitando, assim, a iluminação direta da amostra e o acréscimo de ruídos de espalhamento ao sistema.

Na fig. 4.9, apresentamos os resultados recentes na impressão de nano ranhuras. As NP utilizadas foram obtidas pelo método de desbaste laminar com os parâmetros considerados ideais para o sistema: $2,3\text{ V DC}$, 3 V AC e $f = 1\text{ kHz}$. As estruturas periódicas construídas sobre a superfície da NP distam de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ do ápice da ponteira. A NP apresentada nas figuras 4.9 (a) e (b) apresenta um ângulo de abertura maior que da NP em (c) e (d). Para a finalidade de acoplar o campo incidente e excitar o plasmon na superfície, um ângulo de abertura maior é desejável, visto que resulta em uma região nano estruturada 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

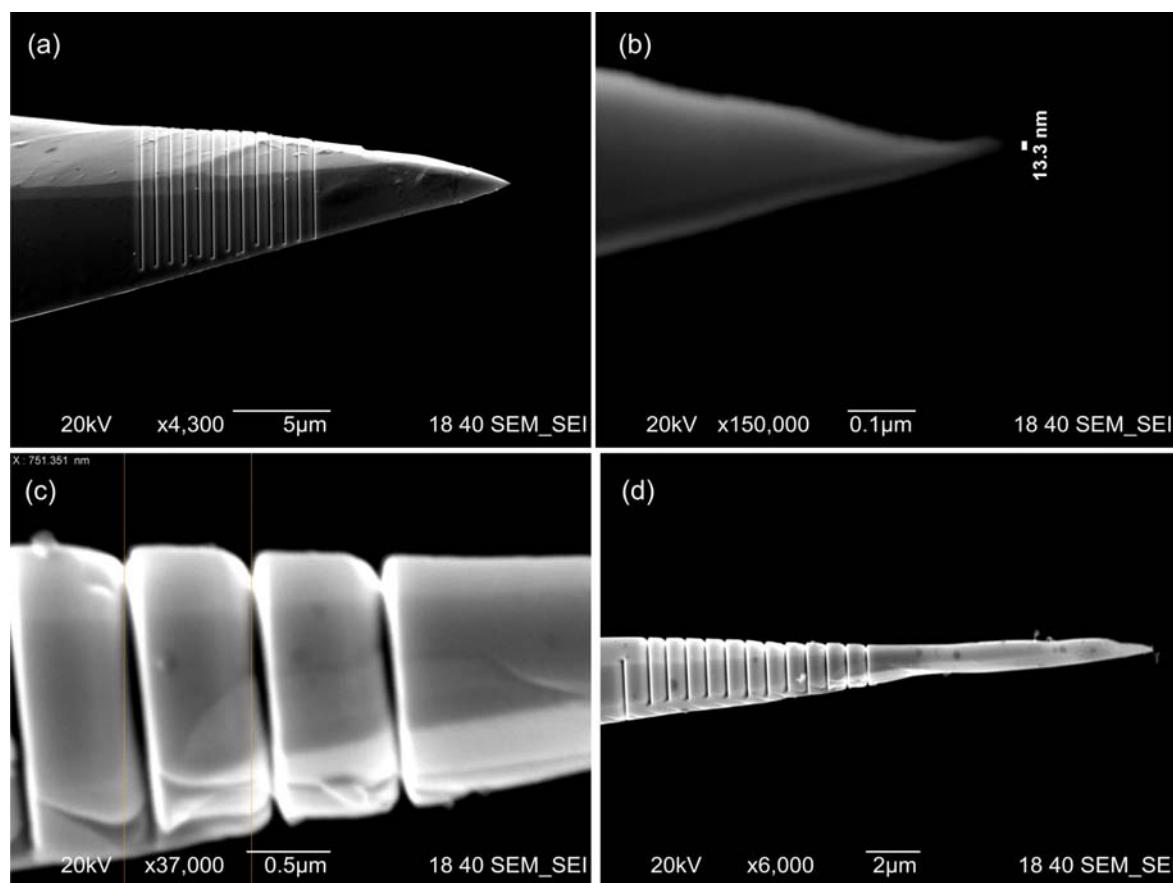


Fig. 4.9: *Impressão de ranhuras em NP de Au utilizando um feixe focalizado de íons de Ga (FIB). As imagens da direita representam as NP da esquerda respectivamente. Construimos ranhuras espaçadas por ~ 750 nm. (b) apresenta a menor estrutura obtida neste trabalho.*

acoplamento mais eficiente. No entanto, como estes resultados são recentes, ainda não realizamos teste de acoplamento com essas NP estruturadas.

Na fig. 4.10, apresentamos os resultados obtidos na redução da estrutura final de NP rombudas produzidas inicialmente pelo método laminar. Como também é recente a instalação do FIB da universidade, ainda não temos a experiência que permite garantir a estruturação exatamente como desejamos. Nas figuras 4.10 (a) e (b), apresentamos o resultado do procedimento de redução da estrutura final de uma NP, de ~ 180 nm para ~ 60 nm. Apesar de termos obtido uma redução considerável, a estrutura final obtida não foi intencional. Por outro lado, o resultado seguinte foi completamente bem sucedido. A fig. 4.10 (c) apresenta uma NP com ~ 100 nm que foi reduzida para ~ 20 nm (d). Adotando

uma abordagem diferente no procedimento aplicado no caso anterior, obtivemos um corte ideal para a redução da extremidade, o que pode ser verificado observando a região mais clara da fig. 4.10 (d). Basicamente, a diferença está nos parâmetros de ajuste do FIB durante o procedimento de corte, tais como tempo de exposição, dosagem, focalização e posicionamento da NP em relação a linha de operação do feixe de íons.

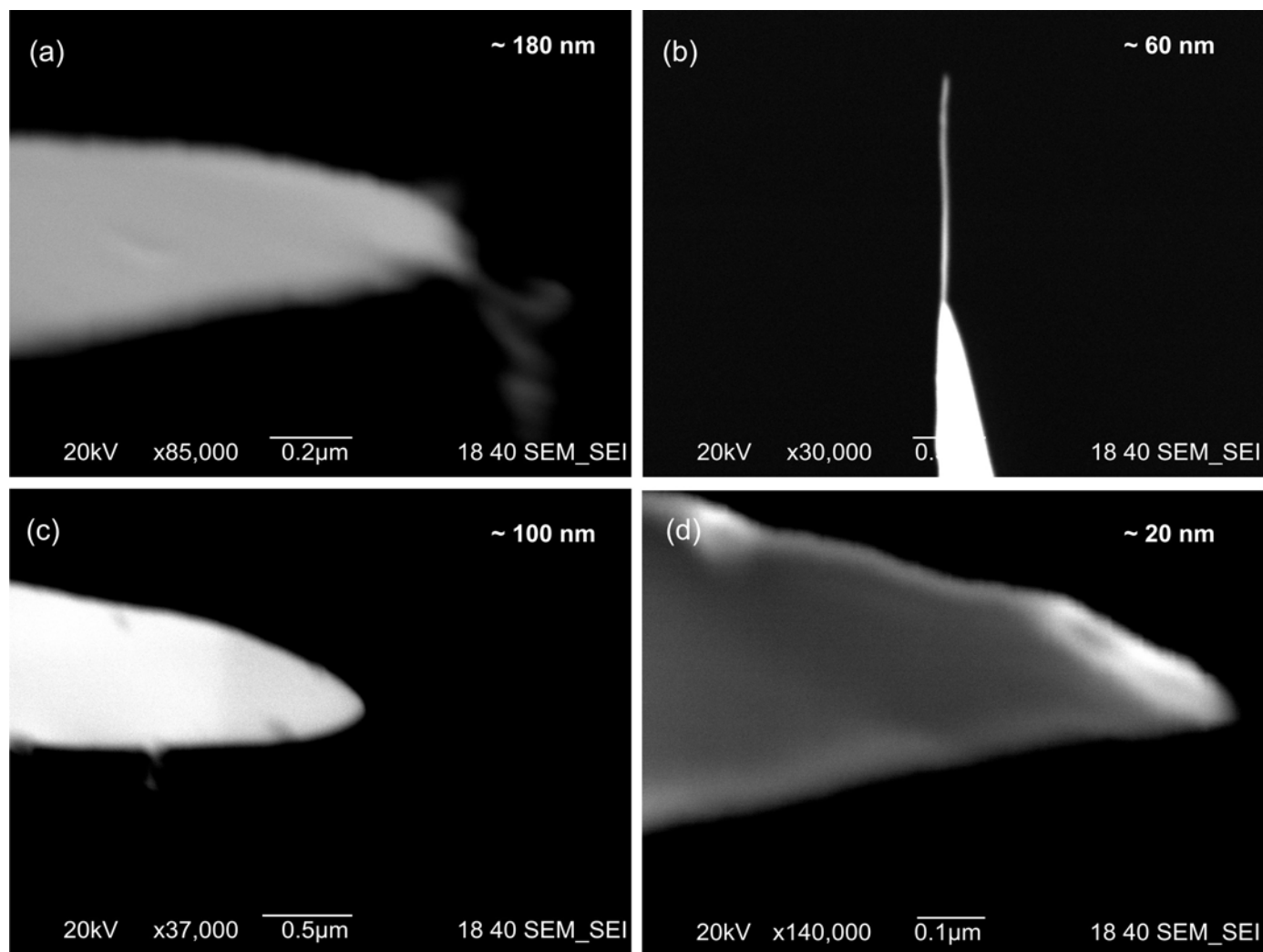


Fig. 4.10: *Redução da extremidade de NP utilizando o FIB. As imagens da direita representam as NP da esquerda após o procedimento de redução. No canto superior direito de cada imagem, a informação sobre a menor estrutura de cada NP.*

Capítulo 5

Análise experimental do sinal de campo próximo

Neste capítulo que encerra o trabalho, vamos relatar os esforços para desenvolver um sistema simplificado para MOCP. A proposta do trabalho realizado é desenvolver um sistema de aproximação e varredura com baixo custo, utilizando materiais disponíveis no laboratório.

Como vimos ao longo deste relato, para aumentarmos a resolução espacial de técnicas de microscopia óptica utilizando o campo próximo gerado na extremidade de uma NP é necessário uma proximidade entre ponteira e amostra menor que o comprimento característico de decaimento exponencial do campo evanescente gerado. Para garantir essa proximidade, dezenas de nanômetros tipicamente, é necessário desenvolver um sistema preciso de aproximação, bem como utilizar algum parâmetro que permita identificar a distância, uma vez que o sinal óptico de campo próximo deve ser devidamente filtrado em meio, principalmente, aos ruídos de espalhamento.

Vamos sugerir uma aproximação mecânica, dividida basicamente em duas etapas: a primeira, através de um sistema de alavanca que aproxima a ponteira da amostra com uma precisão sub-micrométrica e, a seguir, a aproximação nanométrica realizada pelo sistema piezo elétrico. A amostra também realiza translações de maior ordem apenas para preservar a NP em situações de troca da mesma. O restante do sistema consiste em iluminação e detecção sobre a região ponteira/amostra, que é realizado basicamente através de uma única objetiva. Como parâmetro complementar de aproximação, um sinal de tunelamento entre a ponteira e a amostra é acompanhado.

Por fim, vamos apresentar resultados que indicam a aproximação da ponteira e a identificação do sinal de campo próximo que comprovam a funcionalidade do sistema sugerido. A geração de segundo harmônico na ponteira iluminada com um laser de alta potência de pico também foi observada.

5.1 Sistema de aproximação ponteira/amostra

A ideia fundamental da montagem construída reside na separação entre dois conjuntos: um contendo o **sistema de aproximação** (ponteira/amostra) e o outro os sistemas de iluminação e detecção do sinal. Consideramos o sistema de aproximação composto pelos mecanismos de translação que permitem sustentar e aproximar a NP da superfície da amostra.

A conexão entre o sistema de aproximação e o restante da montagem é feita através da objetiva que focaliza o feixe sobre a NP. Como o foco da objetiva define uma área de iluminação circular de aproximadamente $30\ \mu\text{m}$ de diâmetro, precisamos realizar um posicionamento preciso do sistema de aproximação em relação à objetiva, que se mantém fixa em relação aos sistemas de iluminação e detecção.

Para acoplar o sistema de aproximação com o restante da montagem, utilizamos um microscópio óptico invertido simples, cuja a base de translação se posiciona acima da objetiva. Com isso, podemos utilizar a própria objetiva do microscópio para focalizar o feixe de iluminação, fixando o sistema de aproximação à mesa de translação do mesmo para posicionar a região ponteira/amostra precisamente sob o foco da objetiva (ver fig. 5.6). Além disso, dentro de uma precisão óptica, podemos utilizar tal microscópio para aproximar a ponteira da amostra, controlando a aproximação através da imagem feita pelas oculares, e facilmente converter para a iluminação da região, para isto, bastando posicionar um espelho próprio do dispositivo.

5.1.1 Translação submicrométrica

Um posicionamento inicial ocorre através do suporte da amostra, preso a um translador, que serve para aproximar e afastar a amostra por alguns centímetros, necessários para quando desejamos trocar a NP. Contudo, fica claro que tal dispositivo não é suficiente-

mente preciso para o controle da aproximação. Quando, por meio da observação feita através das oculares do microscópio adaptado, percebemos uma distância entre ponteira e amostra da ordem de dezenas de micrômetros, fazendo-se necessária uma aproximação mais lenta e precisa.

Para tanto, aplicamos uma alavanca utilizada para reduzir a translação realizada por sobre a base do suporte piezoelétrico que sustenta a NP. Este dispositivo comercial adaptado consiste em duas placas metálicas presas uma à outra em uma das extremidades e atuada na outra por uma traslador micrométrico, como sugere a fig. 5.1. Considerando o deslocamento na direção z na extremidade onde atua o micrômetro, distante x do ponto de apoio entre as duas placas, como Δz e o deslocamento na mesma direção $\Delta z'$ de um ponto próximo x' do ponto de apoio, podemos descrever a seguinte relação fazendo uso de uma aproximação para pequenos ângulos,

$$\frac{\Delta z}{\Delta z'} = \frac{x \sin \theta}{x' \sin \theta} = \frac{x}{x'} \quad (5.1)$$

ou seja, quanto mais próximo do ponto de apoio for posicionado o suporte piezo elétrico da NP, menor será o avanço na direção de aproximação z' relativa à translação aplicada pelo micrômetro. Essa redução na translação permite um avanço lento, da ordem de centenas de nanômetros. De fato, uma componente ao longo da direção perpendicular à direção de aproximação é adicionada pelo sistema de alavanca, podendo até mesmo retirar a NP da região de foco da objetiva, porém pode-se corrigir cuidadosamente a posição da NP facilmente atuando a translação da mesa a qual o sistema de aproximação está fixado.

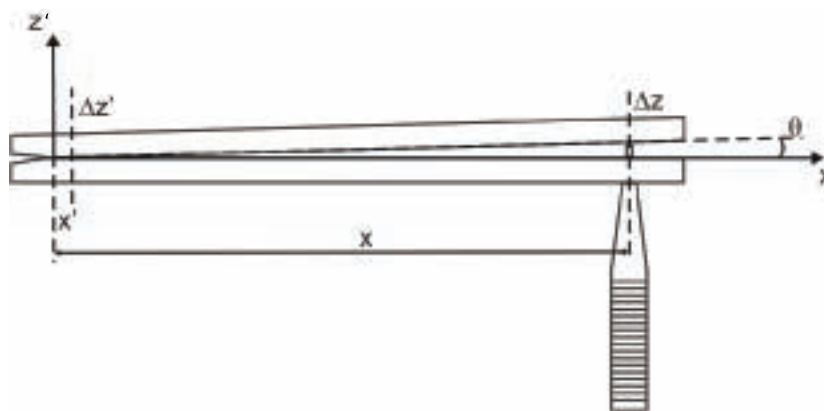


Fig. 5.1: Sistema de alavanca para a aproximação sub micrométrica.

5.1.2 Translação nanométrica

Fundamentalmente, a aproximação final entre ponteira e amostra é feita através de dispositivos piezoelétricos. Um dispositivo piezoelétrico permite um deslocamento nanométrico preciso, através da dilatação quando o material é submetido a um potencial elétrico. O dispositivo mais usado e eficiente para aplicação em MOCP é um tubo piezo elétrico, que permite a translação nas três direções espaciais com um alcance de dezenas de micrômetros. Este dispositivo tubular é comercializado como nanotransladador, no entanto o seu custo é relativamente alto.

Entretanto, o objetivo deste trabalho é construir um sistema de baixo custo. Assim, optamos por adaptar um dispositivo - também piezo elétrico - de baixo custo que não é produzido com esta finalidade. Um “*buzzer*” é um dispositivo piezo elétrico utilizado para vibrar e emitir o som de alarme em relógios de pulso, pode custar comercialmente cerca de R\$ 0,60. Uma cerâmica piezoelétrica é perfeitamente aderida a uma superfície metálica condutora, no caso latão. Ambos materiais são discos finos, sendo a cerâmica com o diâmetro menor e recoberta por um material condutor, formando, assim, duas placas condutoras paralelas (cobertura da cerâmica e disco de latão) semelhante a um capacitor. Ao submetermos os eletrodos a uma tensão, a cerâmica piezoelétrica dilata, ou contrai dependendo da direção do campo, fazendo o conjunto cerâmica/latão curvar como uma membrana. Se submetermos uma tensão alternada em frequência determinada, a superfície do *buzzer* provoca uma perturbação sonora no meio. Este deslocamento da superfície do *buzzer* é de ordem nanométrica e ocorre para pequenos valores de tensão, aproximadamente 30 nm/V .

Valendo-nos deste dispositivo de baixo custo, vamos apresentar duas construções distintas para um nanotransladador: o **cúbico** e o em **disco**. O principal objetivo é obter movimento nanométrico independente nas três direções espaciais com um alcance da ordem de λ .

5.1.3 Nanotransladador cúbico

Primeiramente, tentamos construir um dispositivo inédito com a vantagem de depender de apenas três valores de tensão independentes. Para isso, cortamos o *buzzer* em seis fatias.

Aproveitamos apenas três, que foram mantidas vinculadas na extremidade. Utilizando como base um cubo de granito com 2 cm de lado, fixamos a borda de cada fatia, por um único ponto, em três arestas do cubo como sugere a fig. 5.2.

Esta construção se justifica porque supúnhamos que, devido ao novo vínculo imposto pela colagem da fatia à aresta do cubo, o deslocamento efetivo, devido à dilatação da cerâmica piezoelétrica, ocorreria preferencialmente ao longo da direção paralela ao plano da fatia. Desta maneira, ao colocarmos os 3 atuadores perpendiculares entre si, teríamos o movimento da extremidade comum às três fatias independente ao longo das dimensões espaciais. A figura 5.2 indica a disposição dos atuadores, e a posição do espelho adaptado para as medidas de translação. . Uma técnica interferométrica foi utilizada para medir a

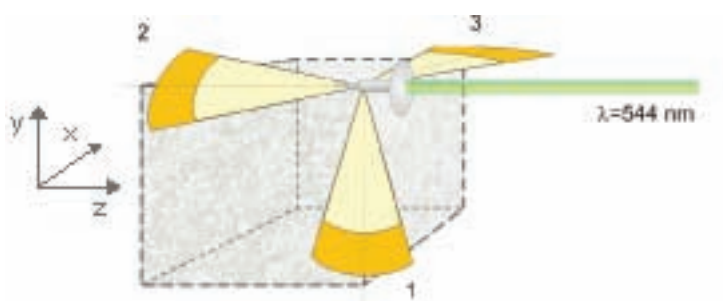


Fig. 5.2: *Nano transladador cúbico.*

translação do dispositivo proposto. O espelho posicionado no lugar da NP, é alinhado para refletir um dos braços de um interferômetro de Michelson. Assim, a translação ao longo da direção definida pelo feixe do braço é medida pela variação do padrão de franjas de interferência sobre um fotodetector, com o auxílio de um osciloscópio. A tensão aplicada a cada atuador, variou de $0 - 100\text{ V DC}$. Para isso, utilizamos um controlador multicanal, desenvolvido anteriormente no nosso laboratório durante o trabalho de mestrado de Guilherme Cañete Vebber [29]. Este dispositivo, possui uma interface gráfica computadorizada que permite atuar 32 canais com uma precisão de 0.5 V , independentemente. A fig. 5.3 apresenta os resultados medidos nas direções perpendiculares (x e y) e paralela à direção de aproximação (z).

Os gráficos da fig. 5.3 representam as variações de intensidade sobre o detector conforme o deslocamento das franjas. A variação entre um máximo e um mínimo de intensidade representa um deslocamento de $\lambda/4$ pelo nanotransladador. O laser utilizado tem $\lambda = 544\text{ nm}$,

de forma que uma oscilação completa nas medias de interferometria representa um deslocamento de 272 nm . Analisando as medidas realizadas ao longo da direção y , percebemos que ao aplicarmos uma tensão entre $0 - 100\text{ V}$ DC em qualquer um dos três atuadores observamos um deslocamento ao efetivo ao longo da direção y . O maior deslocamento ocorre para o atuador 1, como era esperado.

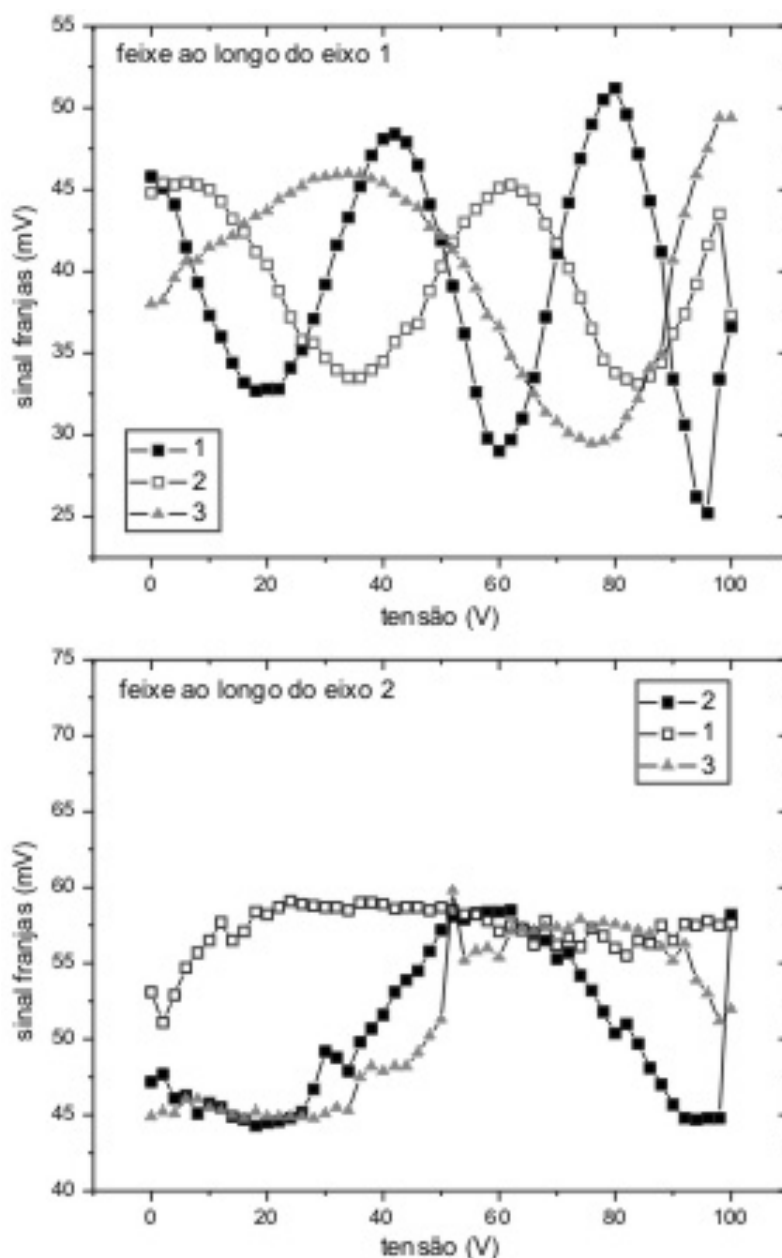


Fig. 5.3: Medidas interferométricas com laser de $\lambda = 544\text{ nm}$. Acima, translação perpendicular à direção de aproximação (1). Abaixo, ao longo da direção de aproximação (2), conforme fig. 5.2.

Uma pequena translação nesta direção poderia ser justificada para o atuador 3 pelo alinhamento imperfeito, contudo, a larga amplitude de translação observada não se justifica. Além disso, idealmente, ao atuarmos 2 não deveríamos observar translação ao longo de 1, o que não ocorre nas medidas realizadas.

Complementarmente, medimos a translação ao longo da direção z , definida pelo atuador 2. Como os resultados representados na figura inferior de 5.2, percebemos que o atuador 3 desloca $\sim \lambda/2$ em $100 V$. O mesmo gráfico apresenta um pequeno deslocamento para os demais atuadores, que ocorre principalmente para valores altos de tensão.

Concluindo, o nanotransladador cúbico não funcionou da maneira esperada. Ainda que, para pequenos valores de tensão, poderíamos compensar as tensões aplicadas aos atuadores de maneira a obter movimentos independentes. Porém, o esperado era obter o movimento independente em cada direção atuando cada atuador individualmente. O insucesso da montagem deve-se ao fato de cada fatia, que forma os atuadores, desloca a sua extremidade nas duas direções: ao longo do plano e perpendicular a ele. Sendo assim, o desacoplamento dos movimentos ao longo das direções espaciais torna-se inviável dentro deste esquema simplificado de montagem.

5.1.4 Nanotransladador em disco

Esta construção consiste em dividir a cerâmica piezo elétrica, presente no *buzzer*, em quatro quadrantes. Cada quadrante é atuado por um valor distinto de tensão. Um suporte para sustentar a NP é fixo ao centro do disco, mantendo o contato mecânico com cada quadrante, como podemos perceber na fig. 5.4. Esta construção é usada em alguns projetos amadores de microscópios de tunelamento [24].

A ideia desta construção é atuar cada quadrante fazendo com que a deformação da superfície em cada região movimente o suporte, causando um deslocamento pendular à extremidade da ponteira. Isso permite, atuando pares de quadrantes contíguos com valores de tensão opostos, varrer o plano perpendicular à direção de aproximação e atuando os quatro quadrantes simultaneamente podemos avançar ao longo desta direção. Certamente, como o movimento de translação ao longo do plano é pendular temos também um componente de deslocamento ao longo do eixo de aproximação. Contudo, dada a ordem

nanométrica do deslocamento e o comprimento do pêndulo, determinado pela distância entre o ponto fixo no disco e a extremidade da NP, esta componente pode ser desprezada.

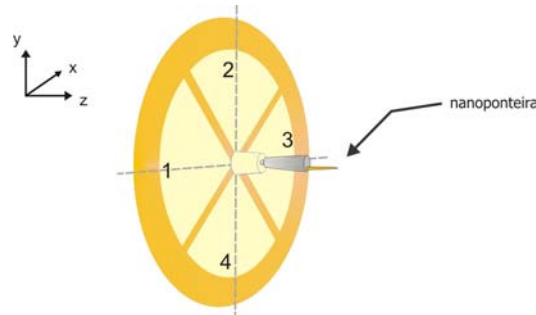


Fig. 5.4: *Nano tradador em disco.*

Uma dificuldade prática surge ao cortar a cerâmica piezo elétrica. Ao tentar cortar com algum objeto afiado, como uma lâmina de estilete, percebemos que a cerâmica sofre rachaduras e a cobertura condutora acaba sendo removida em grande pedaços. Uma solução encontrada foi utilizar uma pequena serra circular própria de aparelhos dentários. Com isto, podemos gastar lentamente a cerâmica mantendo inalterado o disco de latão.

Medidas de interferometria foram realizadas para este dispositivo, semelhante às realizadas para o nanotradador cúbico. Os resultados obtidos correspondem às expectativas e estão representados nos gráficos da fig. 5.5. O gráfico (a) demonstra o deslocamento ao longo da direção perpendicular a direção de aproximação, denominada x segundo a indicação da fig. 5.4, quando atuamos os quadrantes 1 e 3 compensadamente. Atuar compensadamente, neste caso, significa acrescentar um valor de tensão a um quadrante e subtrair o mesmo valor de tensão ao quadrante oposto. Na prática, valores de tensão negativos não são desejáveis, uma vez que a deformação do *buzzer* não é perfeitamente simétrica entre valores positivos e negativos. Para contornar isso, tomamos um valor base de tensão de saída idêntico para ambos quadrantes, 20 V por exemplo. O gráfico (a) apresenta uma translação de $\sim 270\text{ nm/V}$, segundo os parâmetros descritos anteriormente. A translação quando atuamos apenas um dos quadrantes é no mínimo duas vezes menor.

Contudo, a intenção em atuar compensadamente os quadrantes não é somente ganhar amplitude de translação, mas sim tornar independente os movimentos nas direções x e z . Nos gráficos (b) e (c), temos as medidas de deslocamento na direção de aproximação z atuando somente o quadrante 1 e atuando os quadrantes 1 e 3 compensadamente. Obser-

vando o gráfico (b), percebemos que ao atuarmos somente o quadrante 1 ganhamos um movimento também na direção z de $\sim 1,22 \mu\text{m}$ numa variação de $0-10 \text{ V}$. Por outro lado, ao atuarmos compensadamente os dois quadrantes opostos o deslocamento ao longo de z é desprezível, principalmente para valores baixos de tensão entre $0-6 \text{ V}$, como podemos observar no gráfico (c). O gráfico (d) demonstra um deslocamento de $\sim 145 \text{ nm/V}$ ao longo de z aplicando os mesmos valores de tensão nos quadrantes 1 e 3 simultaneamente. A

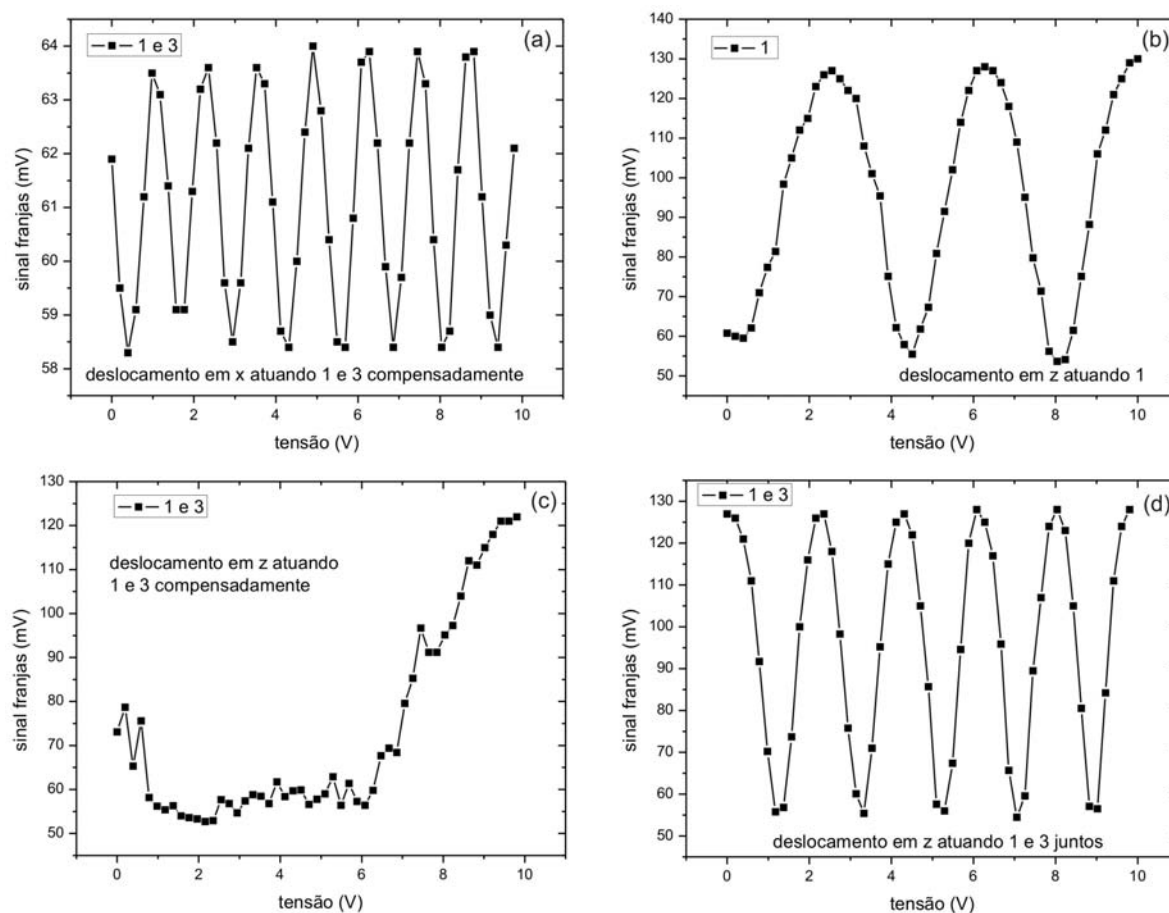


Fig. 5.5: Medidas de translação por interferometria. A direções x e z estão indicadas na fig. 5.4. (a) Medidas ao longo da direção x , atuando os quadrantes 1 e 3 compensadamente. (b) Deslocamento em z atuando apenas 1. (c) Deslocamento em z , atuando 1 e 3 compensadamente. (d) Deslocamento em z , atuando 1 e 3 simultaneamente.

translação é consideravelmente maior quando atuamos os 4 quadrantes simultaneamente.

Por fim, o nanotransladador em disco permite a varredura no plano perpendicular à direção de aproximação de uma maneira fácil, bastando compensar o potencial aplicado

aos dois quadrantes que atuam na direção desejada. Por exemplo, na direção x atuamos os quadrantes 1 e 3 e na direção y os quadrantes 2 e 4. Para deslocar ao longo da direção de aproximação z aplicamos um valor igual de tensão a dois ou quatro quadrantes simultaneamente. Observamos também que os movimentos são independentes, o que viabiliza a varredura em medidas de MOCP. Poderíamos pensar em atuar os quadrante aos pares, mas isto limitaria a varredura no plano perpendicular à direção de aproximação em apenas uma dimensão.

5.2 Iluminação e detecção do sinal

Continuando a descrever a montagem experimental correspondente a um sistema simples de MOCP de baixo custo, vamos relatar os sistemas de iluminação e detecção do sinal de campo próximo. Como já foi dito, adaptamos um microscópio óptico para acoplar o sistema de aproximação com o restante da montagem. Uma vantagem desta adaptação é a utilização de um sistema de iluminação externa presente no microscópio adaptado, permitindo alternar a observação direta por meio das oculares juntamente com a iluminação externa.

Vamos relatar aqui duas abordagens distintas com diferentes configurações do conjunto iluminação e detecção. A primeira foi desenvolvida para medir o **sinal de campo próximo**, dada a aproximação da NP em direção à amostra. A segunda abordagem foi adaptada para medir o espalhamento não linear, mais especificamente o sinal de **segundo harmônico**, na extremidade da NP.

O que se faz presente em ambas abordagens é a conexão com o sistema de aproximação. A objetiva do próprio microscópio serve tanto para focalizar o feixe que ilumina a amostra quanto para coletar a sinal proveniente dela. Certamente que o sinal coletado provém de toda a região de focalização, seja por espalhamento nas superfícies da ponteira e da amostra, seja por efeitos de campo próximo. Sendo assim, sinal desejado em meio ao restante do sinal de espalhamento deve ser devidamente selecionado posteriormente.

5.2.1 Montagem para detecção do sinal de campo próximo

Para observar o sinal de campo próximo, utilizamos o nanotransladador em disco no sistema de aproximação descrito acima. Uma NP de Au, obtida pelo método de desbaste eletroquímico laminar, foi usada. Como superfície de amostra, utilizamos um padrão nanométrico semelhante a uma grade de difração construída em nosso laboratório pelo prof. Marcelo Barbalho Pereira sobre um filme foto sensível através um padrão interferométrico. Após o processo de gravação sobre o filme foto sensível, uma camada nanométrica de prata é depositada a fim de obter o caráter condutor necessário para utilizar a corrente de tunelamento como controle de aproximação.

Para iluminar a região entre ponteira/amostra utilizamos um laser de HeNe com $\lambda = 633\text{ nm}$ e potência média de 30 mW . O feixe é direcionado diretamente na entrada de iluminação externa do microscópio adaptado. Foi usada uma objetiva com abertura numérica de 0,65 com amplificação de $20\times$. A detecção do sinal emitido pela região de campo próximo poderia ser mais eficiente se utilizássemos uma objetiva com abertura numérica maior, mas a amostra utilizada não permite uma aproximação maior da objetiva sem comprometer as características da região medida.

O sinal coletado proveniente da região de foco da objetiva retorna colimado e paralelo ao feixe de incidência. É possível alinhar o sistema para que o sinal coletado volte separado espacialmente do feixe incidente, mas isso causa uma redução considerável na intensidade do sinal. A melhor construção consiste em utilizar na linha do feixe um divisor de feixe, como sugere a fig. 5.6. Ao retornar sobre a superfície do divisor, o sinal refletido é detectado por um fotodetector, o qual é ligado a um amplificador do tipo *lock-in*.

Para selecionar o sinal de campo próximo, usamos de uma técnica comum a este tipo de abordagem, conhecida como *tapping mode*. Neste tipo de técnica de detecção, utilizamos a modulação do sinal de campo próximo variando a distância de aproximação com a amostra. Para tal, acrescentamos um pequeno sinal de $\sim 100\text{ mV AC}$ aos quadrantes 1 e 3 simultaneamente, com uma frequência de $1,4\text{ kHz}$. Assim, garantimos que o sinal modulado tem dependência com a distância ponteira/amostra. A mesma frequência utilizada para modular o avanço da NP é utilizada como referência para o *lock-in*, que então seleciona o sinal óptico modulado na mesma frequência (ver fig. 5.6).

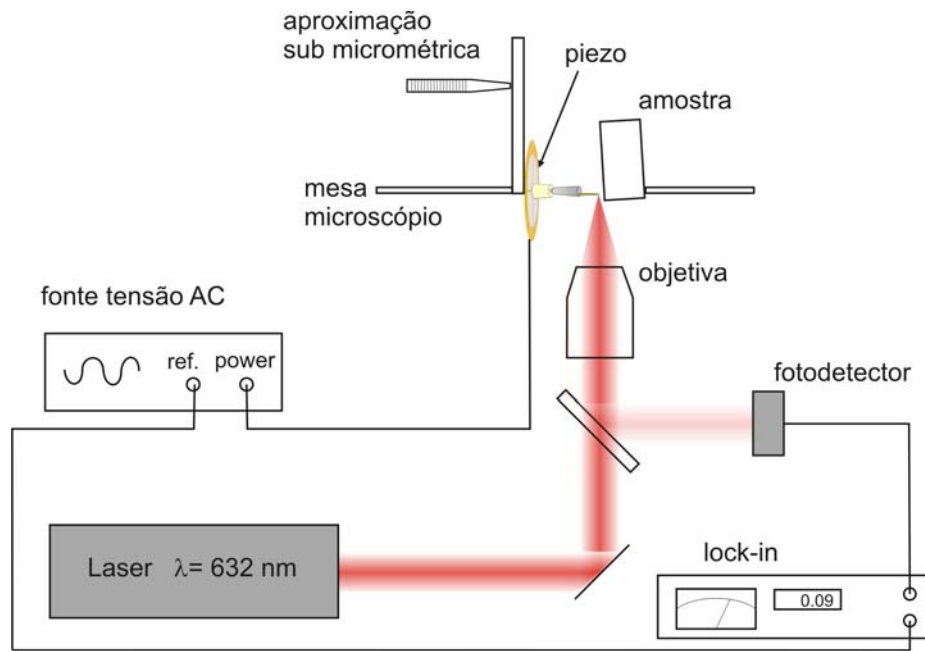


Fig. 5.6: Montagem para detecção do sinal de campo próximo.

5.2.2 Montagem para detecção do sinal de segundo harmônico

Para medir o espalhamento não linear, na extremidade da NP, realizamos algumas alterações na montagem proposta anteriormente. A origem da geração de segundo harmônico já foi descrita ao longo deste trabalho, bem como a dependência do sinal com a polarização da radiação incidente (ver seção 2.7). O posicionamento da objetiva em relação à NP favorece a incidência do campo elétrico alinhado com o eixo da NP, ideal para a excitação do efeito não linear.

Para a medida direta do espalhamento não linear a amostra não se faz necessária. A mesma montagem sugerida aqui, com a presença da amostra, pode ser utilizada para medidas de campo próximo com geração de segundo harmônico [12, 13]. Foi usada uma NP de Au, por conta da eficiência na geração de efeitos não lineares e qualidade óptica. O que difere da montagem anterior basicamente trata-se do sistema de iluminação e detecção do sinal gerado.

A fonte eletromagnética é trocada por um laser de Ti:Safira com $\lambda = 780 \text{ nm}$, que proporciona um pulso ultra curto de $\sim 200 \text{ fs}$ com uma taxa de repetição de 76 MHz e alta

potência de pico. A detecção do sinal de segundo harmônico precisa ser mais sensível, já que o sinal é muito menor que o espalhado na frequência fundamental. Contudo, a medida não linear permite uma seleção mais eficiente apenas filtrando a frequência fundamental. Para tanto, foi usado um filtro azul tipo passa alta, que bloqueia a frequência fundamental $\lambda = 780\text{ nm}$ e permite a passagem do segundo harmônico $\lambda = 390\text{ nm}$ (ver fig. 5.7). Ainda, o sinal detectado é de baixa intensidade, sendo necessária a utilização de uma fotomultiplicadora para amplificar o sinal de segundo harmônico.

A ausência da amostra permite uma aproximação maior da objetiva em relação à nanoponteira. A utilização de uma objetiva com maior abertura numérica, no caso utilizamos uma objetiva de $40\times$, coleta uma quantidade maior de sinal espalhado. No entanto, as objetivas utilizadas são projetadas para a região do espectro visível. Sendo assim, ao utilizarmos o infra-vermelho próximo estamos admitindo possíveis aberrações que podem prejudicar a focalização do feixe.

Com o objetivo de utilizar a precisão do amplificador *lock-in* o feixe é modulado por um *chopper*, dispositivo que interrompe o feixe periodicamente com uma frequência definida, que serve de referência para o amplificador. A modulação do feixe incidente se faz necessária para garantir que somente a radiação proveniente da fonte esteja sendo detectada, uma vez que a fotomultiplicadora é um detector muito sensível e o sinal de fotocorrente integrado não distingue espectralmente a radiação incidente. Com isso, o sinal de segundo harmônico espalhado pela extremidade da NP pode ser identificado como sugere a fig. 5.7.

5.3 Resultados

Vamos apresentar aqui os resultados obtidos pelas duas montagens propostas ao longo deste capítulo: uma para medir o sinal de **campo próximo** na frequência fundamental do feixe incidente e a outra para detectar o sinal de **segundo harmônico** gerado na extremidade da NP. Devido à proposta de construir um sistema de baixo custo, enfrentamos muitas dificuldades na adaptação dos dispositivos de aproximação. A falta de um controle preciso de aproximação e de variação da distância ponteira/amostra resulta em medidas pouco reprodutíveis. Contudo, encerramos este trabalho apresentando duas medidas conclusivas que corroboram a viabilidade do sistema proposto.

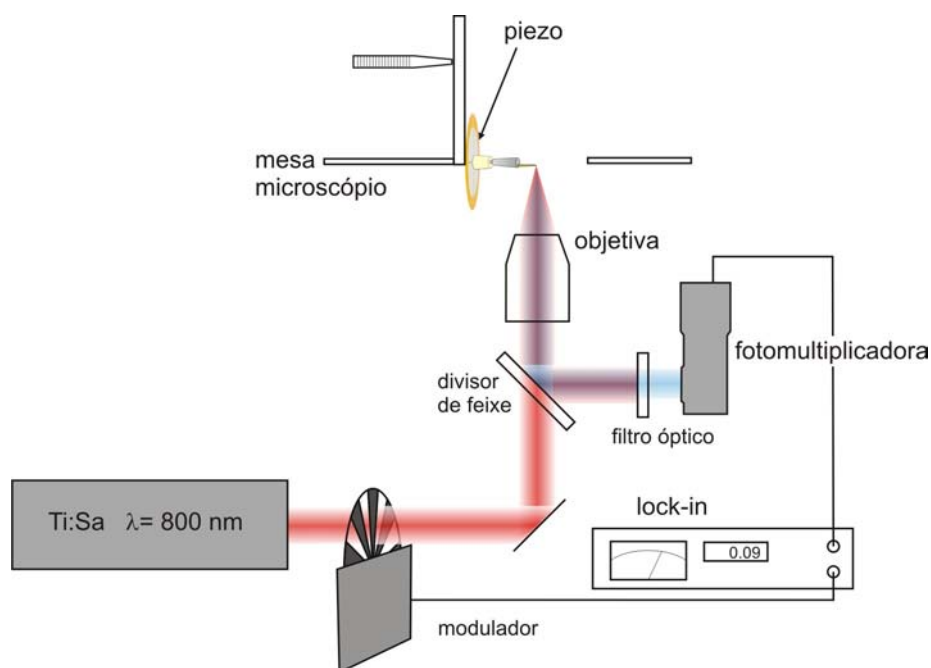


Fig. 5.7: Montagem para detecção do sinal de segundo harmônico espalhado na extremidade da NP.

5.3.1 Medidas de campo próximo

A aproximação da NP em relação à amostra foi a grande dificuldade deste trabalho. A corrente de tunelamento para o controle da distância não apresentou bons resultados, primeiramente por limitar o tipo de amostra por condutora levando a uma construção que dificulta um pouco a detecção do sinal espalhado. O comportamento da corrente de tunelamento não se mostrou estável e reproduzível, uma vez que posicionando a NP a uma distância que apontava um certo valor de corrente, ao afastar e retornar a esta mesma distância não medíamos sempre o mesmo valor de corrente. Isto nos deixa um tanto sem referência para realizar diversas aproximações, uma vez que a saturação da corrente de tunelamento pode ser interpretada como o contato físico da ponteira com a amostra.

Esta inconsistência nos valores de corrente durante a aproximação revelam uma extrema sensibilidade desta medida às condições eletrônicas locais. Uma NP frente a uma superfície de Ag, sem qualquer recobrimento dielétrico e exposta à oxidação ambiente, pode facilmente se aproximar de regiões com condições de condutividade adversas. Sendo assim, pequenas variações da extremidade da NP frente à superfície, ocasionadas pela im-

precisão esperada do dispositivo de aproximação, pode resultar em diferentes condições para a corrente de tunelamento.

A fig. 5.8 apresenta o gráfico de sinal de campo próximo obtido durante a aproximação da NP em direção à amostra segundo a montagem descrita na secção anterior. O método *tapping mode* foi utilizado para identificar o sinal dependente da distância ponta/amostra. O avanço da NP é controlado pela tensão aplicada aos quadrantes do

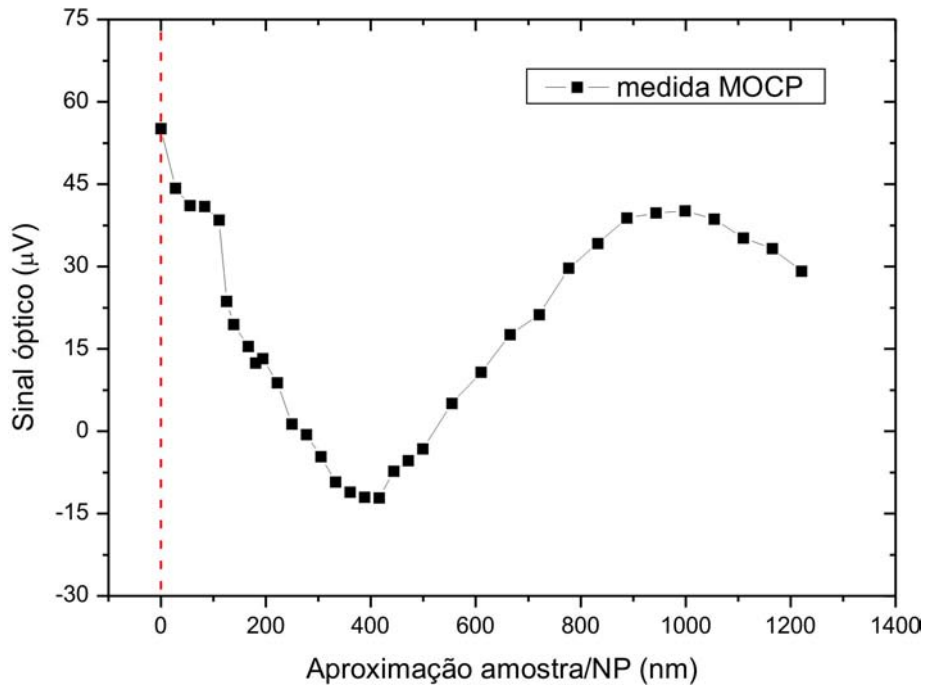


Fig. 5.8: Medida de aproximação detectando o sinal na frequência fundamental do feixe incidente. A distância “zero” não representa a superfície da amostra, mas sim um valor alto da corrente de tunelamento antes de saturar.

dispositivo de aproximação nanométrica. Comparando com os resultados de translação medidos por interferometria para o nanotransladador em disco podemos converter os valores de tensão em distância percorrida pela NP. A distância apontada com “zero” no gráfico não representa a superfície da amostra, mas sim um valor alto da corrente de tunelamento antes da saturação. Para fins de comparação, a fig. 5.9 traz o resultado obtido e publicado por Lukas Novotny no artigo de revisão de 2006 [3], utilizando uma técnica muito semelhante à desenvolvida neste trabalho. A diferença fundamental entre as duas medidas reside no uso de uma detecção heterodina utilizada no trabalho citado.

O sinal de campo próximo é identificado pelo comportamento dos últimos 400 *nm* me-

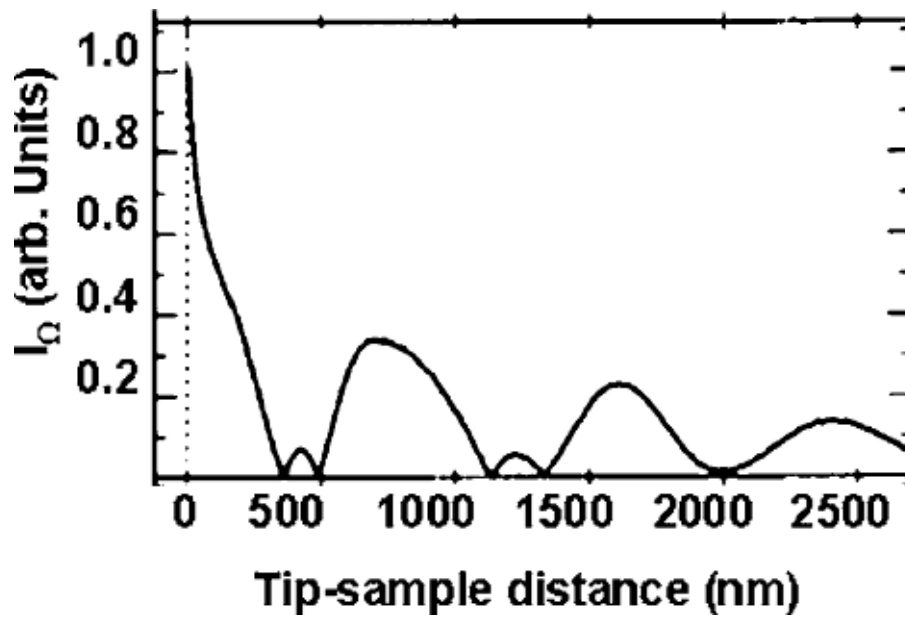


Fig. 5.9: Medida de aproximação ponteira/amostra detectando o sinal na frequência fundamental espalhado pela região de campo próximo, publicado no trabalho de L. Novotny e J. L. Stranick [3].

didos. Notamos uma nítida troca de comportamento quando a distância ponteira/amostra se torna menor que λ . O aumento da intensidade máxima e o comportamento exponencial para os últimos nanômetros confirmam a presença do fenômeno de propagação do campo evanescente gerado na região. O caráter oscilatório para distâncias maiores revela um comportamento interferométrico, resultado da coleção do sinal espalhado por uma estrutura pequena, que ao aproximar da superfície desloca os máximos e mínimos de interferência detectados pela objetiva. Ao iluminar uma ponteira, obtemos como sinal de espalhamento, um padrão de interferência semelhante ao de um pequeno obstáculo. Na medida em que a NP se desloca em direção à amostra, este padrão de interferência também se desloca em relação à objetiva que coleta o sinal.

5.3.2 Medidas de geração de segundo harmônico

Para identificar o sinal não linear espalhando pela extremidade de uma NP de Au, utilizamos uma montagem semelhante à anterior, com algumas modificações fundamentais para a seleção apenas do sinal de segundo harmônico. O campo incidente provém de um

pulso curto com alta potência de pico com comprimento de onda centrado em 780 nm . Ao incidir sobre uma nano estrutura metálica, a combinação dos efeitos de plasmon de superfície e o efeito de pontas resulta na amplificação do campo local, que por sua vez permite o acesso às propriedades não lineares do meio. A geração de segundo harmônico, que depende do $|\vec{E}_{local}|^2$, é o efeito não linear mais evidente e ocorre somente no ápice da NP devido à quebra de simetria do meio proporcionada pela estrutura nanométrica.

A montagem utilizada foi detalhadamente descrita na secção anterior. A fig. 5.10 representa a melhor medida obtida na observação do sinal de segundo harmônico gerado pela NP. O gráfico foi plotado em escala logarítmica para melhor identificar a ordem de

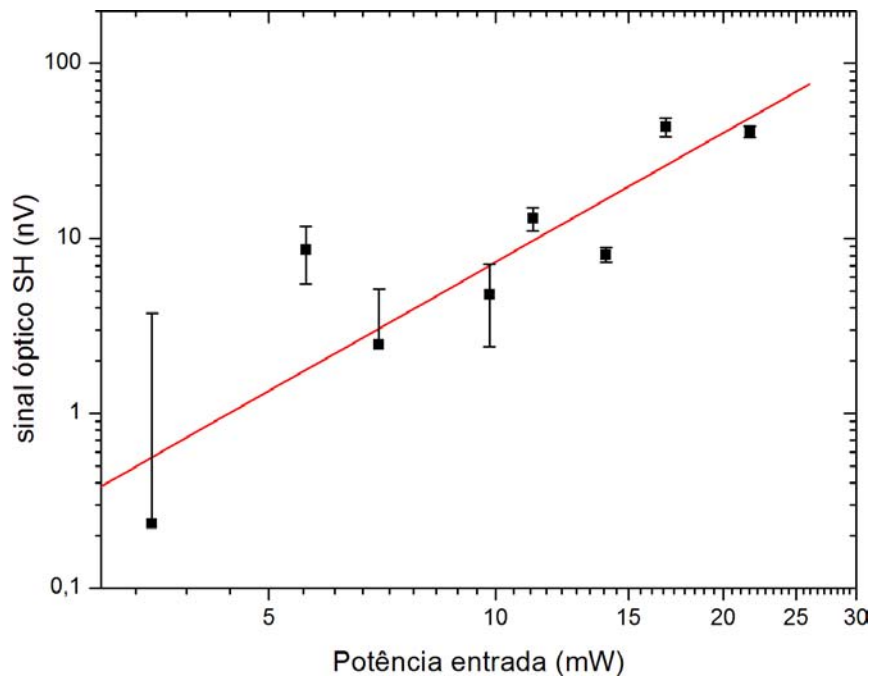


Fig. 5.10: Medida do sinal de segundo harmônico gerado na extremidade da NP, pela amplificação do campo próximo, plotado em escala logarítmica. A inclinação da reta em vermelho igual a $2,24 \pm 0,53$ indica a dependência quadrática do sinal óptico.

potência relativa ao sinal medido. A reta em vermelho representa o melhor ajuste dos dados obtidos e apresenta uma inclinação $b = 2,45 (\pm 0,53)$, que denota um comportamento não linear de segunda ordem para o sinal óptico. Percebemos que, apesar da pouca estatística, o sinal medido na frequência dobrada $\lambda = 390\text{ nm}$ apresenta um comportamento não linear. A variação da potência média incidente foi realizada através de um controle do próprio

laser de Ti:Safira e para os valores desejados a variação não é muito suave, o que explica em parte a pouca quantidade de pontos na medida. Evitamos valores muito altos de potência média para não danificar a NP.

Em vez de aproximarmos a ponteira da superfície de uma amostra para detecção do sinal modificado de campo próximo, preferimos observar a estrutura da ponteira utilizada com o auxílio de um MEV. A fig. 5.11 apresenta a imagem da NP sobre a qual realizamos a medida acima. A figura indica uma estrutura final de $33,4\text{ nm}$, o que não representa o melhor resultado obtido para NP de Au mas é suficiente para gerar efeitos de amplificação do campo próximo. No entanto, esta NP apresenta algumas irregularidades na sua superfície, o que pode contribuir negativamente para a excitação do plasmon de superfície. De fato, a extremidade não parece perfeitamente cônica como seria esperado, e durante a microscopia eletrônica percebemos que ao girar a NP que a extremidade apresentava uma dimensão maior, como se fosse uma cunha. Estas imperfeições, impossíveis de ser observadas sem o MEV, certamente impediram um resultado melhor das medidas de segundo harmônico.

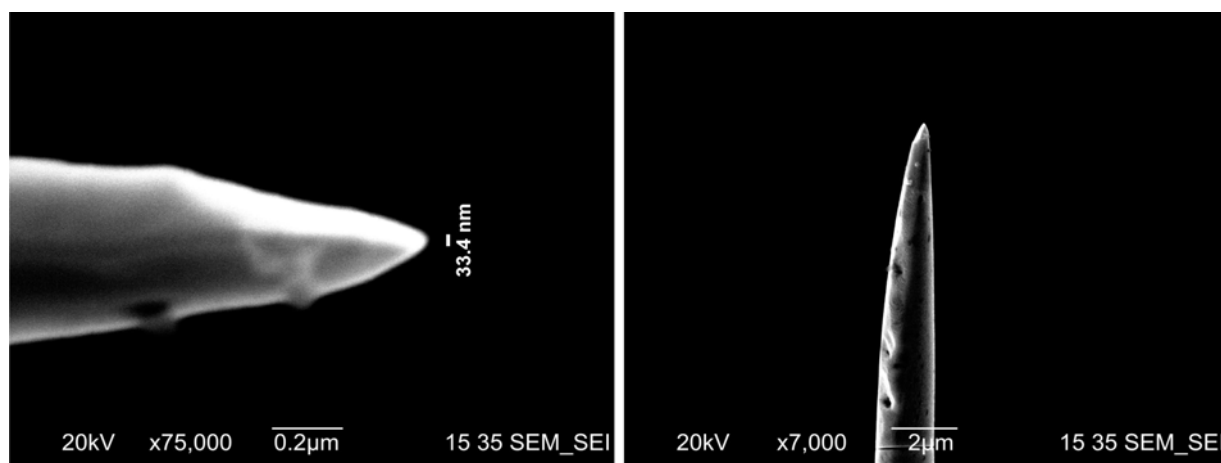


Fig. 5.11: *Imagens por microscopia eletrônica da NP de Au, com a qual realizamos a medida da fig. 5.10.*

Conclusões e Perspectivas

O trabalho aqui descrito foi dividido em duas etapas, conforme relatado nos capítulos 4 e 5. Esses dois segmentos são complementares e são apresentados em separado por questão de clareza.

Nanoponteiras

Concluimos o cap. 4 apresentando os resultados obtidos durante o trabalho na produção de NP metálicas para a utilização em MOCP. Os esforços foram direcionados para a produção de NP de Au utilizando o método de desbaste laminar. Testes preliminares nos permitiram constatar que a formação da estrutura nanométrica da NP pelo rompimento mecânico do fio desbastado (como ocorre no método laminar) é mais eficiente do que na variação do método *drop-off*, em que deixamos o desbaste proceder até formar a nanoestrutura.

Além disso, demonstramos que, através da focalização de íons podemos construir ranhuras nanométricas, em forma de grade periódica, na superfície da NP, que auxiliam no acoplamento do campo elétrico excitando oscilações de cargas na superfície da NP. Tais estruturas são construídas distantes da extremidade e permitem que o plasmon de superfície propague até o ápice da NP, 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 de trabalho, podemos incluir um ajuste de parâmetros para a produção de NP partindo de um fio de Au de $0,25\text{ mm}$. Esperamos que um fio mais espesso

do que o atual de $0,1\text{ mm}$ possa trazer uma maior estabilidade do sinal de campo próximo. Um parâmetro considerável para a produção de NP partindo de fios mais espessos seria o aumento do diâmetro do anel que forma a lâmina, com o objetivo de dissipar mais eficientemente a formação de óxidos, evitando o rompimento precoce da lâmina. Também o isolamento acústico e mecânico durante o processo de desbaste laminar podem ser melhorados para aumentar a reprodutibilidade da técnica. E por fim, um controle preciso da força exercida pela parte inferior do fio metálico durante o processo de desbaste laminar pode trazer resultados relevantes na formação da estrutura nanométrica e conseqüentemente melhorar a reprodutibilidade.

Microscopia óptica de campo próximo

Ao longo do cap. 5, descrevemos a viabilidade de se construir um sistema para MOCP com baixo custo. Para isso, medimos a dependência do campo na frequência fundamental proveniente da região de campo próximo com a distância ponteira/amostra. Outro resultado importante foi a geração de segundo harmônico na extremidade da NP de Au, comprovando, assim, a amplificação do campo local e a possibilidade de utilizar este sinal para MOCP evitando o ruído de espalhamento na frequência fundamental.

A fig. 5.8 apresenta o resultado da medida de aproximação. Percebemos que, para distâncias menores que λ , ocorre uma mudança de comportamento e um acréscimo no valor máximo do sinal medido, o que sugere a influência exponencial da propagação do campo evanescente gerado pelo confinamento do campo na nanoestrutura. A medida apresentada na fig. 5.10 comprova uma dependência quadrática do espalhamento não linear medido.

Contudo, as poucas medidas conclusivas revelam as dificuldades de construir um sistema de MOCP completo. Apontamos aqui que a maior dificuldade é o controle de aproximação, para o qual utilizamos a corrente de tunelamento entre a ponteira e a amostra. Percebemos que a variação das características eletrônicas locais tornaram inviável a utilização da corrente de tunelamento como controle de aproximação. Tentativas de realizar varreduras, mesmo em uma única direção, não foram bem sucedidas por conta da instabilidade do sinal medido e pela imprecisão do controle de aproximação.

Muitas são as melhorias que podem ser sugeridas a este sistema. A principal delas seria

a troca do sinal utilizado para o controle de aproximação. A medida do sinal de arraste nanométrico (ver seção 3.3.2) parece ser a referência ideal, pois não limita a natureza da amostra e é a mais utilizada em sistemas de MOCP. Assim, a principal perspectiva para este segmento seria a implementação, junto ao nanotransladador, de um sistema que permite medir o arraste nanométrico com a proximidade da NP em relação à amostra. Para tanto, a utilização de um diapasão de quartzo se torna uma alternativa de baixíssimo custo.

Considerações finais

Por fim, consideramos o trabalho de comprovar os efeitos de campo próximo e de viabilizar a construção de um sistema de baixo custo para MOCP bem sucedidos. Contudo, não pretendemos dar continuidade na obtenção de um sistema definitivo pelos caminhos aqui apresentados. A disponibilidade de equipamentos ideais para a construção de um sistema de MOCP nos levará a reformular a montagem para obter um sistema mais eficiente. Equipamentos como o nanotransladador bidimensional que permite o imageamento de superfícies, objetiva reflexiva e transladores piezoelétricos comerciais já estão disponíveis ao laboratório para uma montagem eficiente e definitiva.

A exploração de efeitos de campo próximo utilizando NP metálicas nanoestruturadas fazem parte dos projetos futuros a serem desenvolvidos pelo grupo. Apesar de utilizarmos pulsos de femtossegundos apenas para obter uma alta intensidade de pico, fica clara a possibilidade de explorar a resolução temporal para analisar a dinâmica de processos dentro das dimensões espaciais alcançadas pela NP. A aplicação das NP estruturadas em técnicas de espalhamento Raman coerente (*coherent anti stokes Raman scattering - CARS*) é uma possível aplicação. Para isso, precisamos explorar as possibilidades de design de estruturas nanométricas similares às de grades. Em função do tipo de aplicação, ou seja, do tipo de sinal de imageamento desejado, é necessário que se otimize o acoplamento de plasmons de superfície para a amplificação do campo na extremidade da NP.

Atualmente, depois das medidas apresentadas neste trabalho, desenvolvemos uma forma segura de fazer a imagem com o MEV sem remover a NP da base adaptada e utilizada nas montagens que apresentamos. Um suporte de amostras para o FIB foi adaptado para

sustentar a base das NP, evitando prováveis acidentes ao realizar o imageamento das nanoponteiras.

Lista de Figuras

2.1	(a) Ângulo de abertura de uma objetiva comum imersa em um meio de índice de refração n ; (b) Distribuição de intensidade no campo distante de uma abertura irradiada por um campo eletromagnético; (c) Definição de resolução máxima entre duas fontes eletromagnéticas.	14
2.2	Possíveis configurações para iluminação em campo distante e campo próximo. Para explorar efeitos de campo próximo, são utilizadas nano-ponteiras com e sem abertura [1].	16
2.3	Figura que ilustra a representação angular de campos ópticos. O campo $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{inc}} + \mathbf{E}_{\text{es}}$ é calculado sobre um plano perpendicular ao eixo considerado $z = \text{const.}$ [1]	18
2.4	(a) Reflexão sobre a interface entre dois meios de índices de refração $n > n'$. (b) Esquema que ilustra a reflexão interna total frustrada, que torna em propagante o campo evanescente que segue a interface interna do primeiro prisma no segundo prisma [1]	21
2.5	Evolução temporal do (a) método de Turner e do (b) desbaste tubular. Imagens feitas por um microscópio óptico convencional (c) a esquerda, NP dielétrica produzida pelo método de Turner e à direita, pelo método do desbaste tubular [1]	25
2.6	(a) NP de abertura e os modos internos; (b) Recobrimento metálico com vapor de alumínio. O ângulo de incidência garante a abertura metálica no ápice da NP [1]	27

2.7	(a) Constante dielétrica segundo modelo de Drude-Sommerfeld, tomando os valores de ω_p e Γ da literatura (ver texto), note a diferença de escala entre a parte real $Re(\epsilon)$ e a parte imaginária $Im(\epsilon)$; (b) Modelo de inter-bandas para a constante dielétrica [1]	30
2.8	Esquema que ilustra a montagem para o método “drop-off” [8, 9], comumente usado em desbaste eletroquímico.	31
2.9	(a) Potencial centrossimétrico e (b) potencial assimétrico, ambos representados unidimensionalmente [19]	34
2.10	(a) Direção de propagação do sinal de 2ω e (b) diagrama de níveis de energia para a GSH [19].	36
3.1	Microscopia óptica limitada por difração (a) e microscopia óptica de campo próximo (b). A representação indica a resolução de ambas técnicas limitadas por λ e pelo comprimento característico “d”, respectivamente [3].	38
3.2	(a) Polarização do campo \vec{E} perpendicular ao eixo definido pela NP de Au com raio de curvatura $r_0 = 5\text{ nm}$, e (b) \vec{E} paralelo ao eixo da NP. As linhas representam contornos de $ \vec{E} ^2$ constante, sendo um fator de 2 entre sucessivas linhas. (c) Oscilações de cargas induzidas por polarização perpendicular (esquerda) e paralela (direita) ao eixo da NP [1].	41
3.3	Nanoestruturação de ponteiros metálicas para acoplamento de plasmon. (a) imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e (b) princípio de excitação e propagação do plasmon em NP [15].	45
3.4	Diagrama do controle de aproximação. O circuito de realimentação utiliza a corrente de tunelamento para determinar a tensão de aproximação no piezo. ACT (amplificador de corrente de tunelamento) CC (Comparador de Corrente).	47
3.5	Arraste nanométrico. (a) e (c) dependência da amplitude do movimento x_0 com a frequência ω aplicada ao sistema e com a distância d entre a fibra e a superfície, respectivamente. (b) e (d) dependência da fase do movimento φ com os mesmos parâmetros [1].	49

- 3.6 Diapasão microfabricado de quartzo, utilizado como sensor de efeitos de arraste nanométrico. (a) Imagem ampliada do diapasão e (b) esquema de detecção utilizando NP fixa ao diapasão [1]. 50
- 3.7 Medidas de efeitos de arraste nanométrico. À esquerda, dependência do sinal com a distância em relação à superfície; curva (A) sinal óptico e (B) sinal sobre o diapasão. À direita, varredura topográfica sobre uma grade obtida por fotolitografia. O sinal de arraste é utilizado em um sistema de realimentação e controle da distância [25]. 52
- 3.8 Montagem para detecção de espalhamento fundamental (vermelho) e segundo harmônico (azul) em MOCP. BS - divisor de feixe, DBS - divisor de feixe dicróico, PZT - scanner piezoelétrico, PMT - fotomultiplicadora [20]. 54
- 4.1 (a) Desbaste eletroquímico do Au: a reação ocorre na interface eletrólito/metal/ar. (b) Montagem experimental para o método *drop-off*. 61
- 4.2 (a) Montagem do método laminar e (b) Evolução da lâmina em relação ao menisco durante o desbaste. 63
- 4.3 (a) Montagem experimental do método *drop-off*. (b) Notamos o anel metálico parcialmente submerso no eletrólito. 65
- 4.4 Resultados preliminares da formação de NP de cobre. (a) Microscópio óptico, perfil micrométrico do cone. (b) MEV, desvio na formação e (c) perfil nanométrico. (a-c) referem-se à mesma ponteira obtida com uma tensão DC, 1,82 V 0:45 min. (d) Efeito da oxidação, 32 dias exposta a condições ambientes. 66
- 4.5 Variação da tensão DC aplicada na construção de NP de cobre. Linha de cima, imagens por microscópio óptico e linha de baixo, imagens por MEV. (a) e (d) 0,6 V 225 seg; (b) e (e) 1,79 V 69 seg; (c) e (f) 2,4 V 80 seg. 67
- 4.6 Resultados obtidos para NP de tungstênio. Em todas as ponteiras foi usada uma tensão de 2V DC acrescida de um valor alternado de (a) 3V AC, >20 min; (b) 5V AC, 17min e 35 seg; (c) 7V AC, 2 min e 25 seg; (d) 9V AC, 1 min; 68

4.7	Imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Variação do comprimento l abaixo da lâmina. A indicação no canto superior direito refere-se a menor estrutura da NP. (a) $l = 4,0$ mm; (b) $l = 6,0$ mm; (c) $l = 7,5$ mm; (d) $l = 10,0$ mm;	71
4.8	NP de Au obtidas com os parâmetros definidos para o sistema: 2,3 V DC, 3 V AC e $f = 1$ kHz. (a) Perfil nanométrico mais robusto; (b) Perfil de maior ocorrência; (c) Ponta rombuda não detetável por microscopia óptica e (d) Imagem por FIB, diferentes estabilizações da lâmina.	73
4.9	Impressão de ranhuras em NP de Au utilizando um feixe focalizado de íons de Ga (FIB). As imagens da direita representam as NP da esquerda respectivamente. Construimos ranhuras espaçadas por ~ 750 nm. (b) apresenta a menor estrutura obtida neste trabalho.	75
4.10	Redução da extremidade de NP utilizando o FIB. As imagens da direita representam as NP da esquerda após o procedimento de redução. No canto superior direito de cada imagem, a informação sobre a menor estrutura de cada NP.	77
5.1	Sistema de alavanca para a aproximação sub micrométrica.	80
5.2	Nano translador cúbico.	82
5.3	Medidas interferométricas com laser de $\lambda = 544$ nm. Acima, translação perpendicular à direção de aproximação (1). Abaixo, ao longo da direção de aproximação (2), conforme fig. 5.2.	83
5.4	Nano translador em disco.	85
5.5	Medidas de translação por interferometria. A direções x e z estão indicadas na fig. 5.4. (a) Medidas ao longo da direção x , atuando os quadrantes 1 e 3 compensadamente. (b) Deslocamento em z atuando apenas 1. (c) Deslocamento em z , atuando 1 e 3 compensadamente. (d) Deslocamento em z , atuando 1 e 3 simultaneamente.	86
5.6	Montagem para detecção do sinal de campo próximo.	89
5.7	Montagem para detecção do sinal de segundo harmônico espalhado na extremidade da NP.	91

5.8	Medida de aproximação detectando o sinal na frequência fundamental do feixe incidente. A distância “zero” não representa a superfície da amostra, mas sim um valor alto da corrente de tunelamento antes de saturar.	92
5.9	Medida de aproximação ponteira/amostra detectando o sinal na frequência fundamental espalhado pela região de campo próximo, publicado no trabalho de L. Novotny e J. L. Stranick [3].	93
5.10	Medida do sinal de segundo harmônico gerado na extremidade da NP, pela amplificação do campo próximo, plotado em escala logarítmica. A inclinação da reta em vermelho igual a $2,24 \pm 0,53$ indica a dependência quadrática do sinal óptico.	94
5.11	Imagens por microscopia eletrônica da NP de Au, com a qual realizamos a medida da fig. 5.10.	95

Referências Bibliográficas

- [1] NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of Nano-Optics*. New York: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS (2006).
- [2] DUKE ECE, T. YOSHIE, *L2 (near field optics)*, 1/17/2007.
- [3] NOVOTNY, L.; STRANICK, S. J. *Near-field Optical Microscopy and Spectroscopy with Pointed Probes* ANNUAL REVIEW OF PHYSICS AND CHEMISTRY, v.57, 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, v.98, 043907, (2007).
- [5] BATELAAN, H.; UITERWAAL, K. *Tip-top imaging*. NATURE, v.446, n°29, 500-5001, (2007).
- [6] JACKSON J. D. *Classical Electrodynamics*. Third Edition, United States of America: JOHN WILEY & SONS, INC. (1999).
- [7] BOUHELIER, A.; BEVERSLUIS, M.; HARTSCHUH, A.; NOVOTNY, L. *Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement*. PHYSICAL REVIEW LETTERS, v.90, 013903, (2003).
- [8] 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, v.75, n°4, 837-841, (2004).
- [9] BOYLE M.G.; FENG L.; DAWSON P. *Safe fabrication of sharp gold tips for light*

- emission in scanning tunnelling microscopy*. ULTRAMICROSCOPY, v.108, 558-566, (2008).
- [10] KLEIN M.; SCHWITZGEBEL G. *An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy*. REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, v.68, n°8, 3099-3103, (1997).
- [11] MÜLLER A.D.; MÜLLER F.; HIETSCHOLD M.; DEMMING F.; JERSCH J.; DICKMANN K. *Characterization of electrochemically etched tungsten tips for scanning tunneling microscopy*. REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, v.70, n°10, 3970-3972, (1999).
- [12] ZAYATS, A. V.; SMOLYANINOV, I. I. *Near-field second-harmonic generation*. PHIL. TRANS. R. SOC. LOND. A, v. 362, 843-860, (2004).
- [13] BREIT M.; MALKMUS S.; FELDMANN J.; DANZEBRINK H. U. *Near-field second harmonic generation by using uncoated silicon tips*. APPLIED PHYSICS LETTERS, v.90, 093114-093117, (2007).
- [14] SCAFFARDI L. B. *Size dependence of refractive index of gold nanoparticles*. NANOTECHNOLOGY, n°17, 1309-1315, (2006).
- [15] ROPERS, C.; LIENAU, C.; ELSAESSER, T.; NEACSU C. C., ALBRECHT M., RASCHKE M. B. *Grating-Coupling of Surface Plasmons onto Metallic Tips: A Nanoconfined Light Source*. NANO LETTERS, v.7, n°9, 2784-2788, (2007).
- [16] OLIVEIRA, M. F.; *Corrosão e Desgaste - Notas de Aula*. CIÊNCIA E ENG. DOS MATERIAIS II, 2º (2007).
- [17] TAKAHASHI, S.; ZAYATS, A. V. *Near-field second-harmonic generation at a metal tip apex*. APPLIED PHYSICS LETTERS, v. 80, pg. 3479-3481, (2002).
- [18] LABARDI M.; ALLEGRINI M.; ZAVELANI-ROSSI M.; POLLI D.; CERULLO G.; SILVESTRI S.; SVELTO O. *Highly efficient second-harmonic nanosource for near-field optics and microscopy*. OPTICS LETTERS, v.29, n°1, 62-64, (2004).

- [19] BOYD R. W. *Nonlinear Optics*. Second Edition, New York: ACADEMIC PRESS (2003).
- [20] ROPERS, C.; SOLLI, D. R.; LIENAU, C.; ELSAESSER, T.; CERULLO G.; ZAVELANI-ROSSI M.; *Ultrafast optical excitations of metallic nanostructures: from light confinement to a novel electron source*. NEW JOURNAL OF PHYSICS, v.9, 397, (2007).
- [21] SYNGE E. H. *A suggested methode for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region*. PHILOS. MAG. , v.6, 356-362, (1928).
- [22] POHL D. W.; DENK W.; W, LANZ M. *Optical stethoscopy: image recording with resolution $\frac{\lambda}{20}$* . APPLIED PHYSICS LETTERS, v.44, 651-653, (1984).
- [23] POHL D. W.; DENK W. *Near-field Optics: microscopy with nanometer-size field*. J. VAC. SCI. TECHNOL. B, V.9, 510-13, (1991).
- [24] JURGÜEN M. <http://www.e-basteln.de/electronics.htm#tunneling> STM PROJECT.
- [25] KARRAI K.; GROBER R. D. *Piezoelectric tip-sample distance control for near-field optical microscopes* . APPLIED PHYSICS LETTERS, v.66, n°14, 1842-1844, (1995).
- [26] Grober R. D.; Acimovic J.; Schuck J.; Hessman D.; Kindlemann P. J.; Hespanha J.; Morse A. S.; Karrai K.; Tiemann I.; Manus S. *Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks* . REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, v.71, n°7, 2776-2778, (2000).
- [27] PRASAD P. N. *Nanophotonics*. New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC. (2004).
- [28] SEYCHELL A. <http://members.optusnet.com.au/eseychell/index.html> ETCHING WITH AIR REGENERATED ACID CUPRIC CHLORIDE.
- [29] VEBBER G. C. *Desenvolvimento e caracterização de um modelador óptico programável* UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, (2007).