

# Desenvolvimento e estudo de sondas para microscopia óptica de campo próximo

Thiago de Lourenço e Vasconcelos

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado

Coorientadores: Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues e Dr. Bráulio Soares

Archanjo

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS como requisito para  
obtenção do grau de *Doutor em Física*.

16 de novembro de 2015

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, pelo amor, carinho e por terem me incentivado a estudar e trabalhar no que gosto, proporcionando condições para a minha carreira como pesquisador.

Ao Luiz Gustavo, meu mestre na técnica de SNOM, pela paciência e dedicação à minha orientação, e por ter me ensinado o caminho para a ciência que constrói.

Ao Bráulio, meu mestre em microscopia eletrônica e amigo, por confiar e ajudar muito no trabalho.

Ao Wagner, que me orientou desde os primeiros anos da graduação, pelos ensinamentos que se tornaram meus alicerces na física.

Ao Achete, por acreditar no meu potencial, dando todas as condições para a realização dos trabalhos dessa tese, catalisando ainda meu crescimento como pesquisador do INMETRO.

Ao Ado, pelo entusiasmo com a pesquisa, pelo incentivo à defesa de propriedade intelectual, e pelo projeto da Rede que foi base para a pesquisa.

À Ana, pelo companheirismo, amor e apoio incondicional. Obrigado por estar sempre ao meu lado mesmo nos momentos difíceis.

À minha sobrinha Sofia, pela alegria inspiradora.

Aos meus irmãos, aos familiares, à “primaiada” e aos amigos, em especial ao Kiko, ao Zu, ao Rapaiz, ao Alex e ao Mangos, pelos momentos felizes que recarregam as energias, e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

À Sandra, Andrea e Martin (a turma do Titan), pela amizade e ensinamentos em mi-

croscopia de transmissão. Em especial, agradeço ao Martin pelas discussões construtivas a cerca da técnica de EELS.

Ao Bruno, meu aluno de IC, pela dedicação e ajuda nos experimentos.

Aos amigos e colegas do Inmetro, em especial ao Benjamin, Cristol, Erlon, Senna, e Tiago, pela excelente convivência e grande ajuda na pesquisa.

Ao Marcos, *in memoriam*, pela amizade, boas discussões e pelas deposições metálicas, parte do processo de fabricação das pirâmides.

Ao Cassiano, pelos ensinamentos relativos à instrumentação do sistema SNOM e pela grande ajuda na implementação do sistema no INMETRO.

Ao Leandro, ao Cassiano, à Jenainna, à Nadia e ao Rodolfo, por terem me recebido muito bem no laboratório LabNS da UFMG, dando todo o apoio que precisei.

Ao Douglas, pela fabricação de parte das pontas de ouro utilizadas no trabalho.

Ao INMETRO, que financiou a pesquisa e parte do sistema SNOM, e também pelo incentivo à pesquisa nessa área.

Ao CNPq, pelo projeto Rede de Instrumentação e Pesquisa em Nano Espectroscopia Raman, que financiou a pesquisa e parte do sistema SNOM montado no INMETRO.

À CAPES, pelo financiamento do meu primeiro ano de Doutorado, e à FAPERJ, pelo aquisição do microscópio Titan, instalado no INMETRO, essencial para a pesquisa realizada.

# Resumo

Esta tese de doutoramento apresenta a aplicação de técnicas de microscopia eletrônica no estudo e desenvolvimento de sondas de microscopia óptica de campo próximo (SNOM). São demonstrados dois diferentes métodos para fabricação de sondas para SNOM: o método de desbaste eletroquímico de fio de ouro, e a fabricação de pirâmides metálicas através da técnica de litografia por feixe de íons focalizado (FIB). Através de imagens de microscopia eletrônica (TEM e SEM) e análises por técnicas correlatas (XEDS e EBSD), melhoramos a eficiência do processo de fabricação das pirâmides e observamos defeitos superficiais nas pontas sólidas de ouro provocados por fronteiras de grãos que apresentam distância do ápice compatível com o necessário para a geração do efeito de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR). Empregando a técnica de espectroscopia de perda de energia de elétron (EELS) em um microscópio eletrônico de transmissão em modo varredura (STEM), observamos absorções localizadas nas laterais das pontas em energias menores que 2.3 eV, cujos valores dependem da distância entre o ponto de análise e o ápice da sonda. Nossos resultados proporcionam evidências experimentais de que essa absorção tem origem no efeito de interferência com plasmons-polaritons de superfície (SPP) refletidos no ápice da ponta. Com base nessas evidências, desenvolvemos uma rota reproduzível para gerar e sintonizar a LSPR em sondas de SNOM. O método é baseado na realização de um desbaste único e superficial feito por FIB, perpendicular ao eixo principal da ponta e próximo ao seu ápice. Novamente empregando a técnica de EELS, mostramos que ao alterar a distância entre o desbaste e o ápice, a ressonância pode ser sintonizada em uma faixa de energia específica. Geramos com isso uma simples expressão empírica que indica a posição de desbaste adequada para um determinado valor de energia de transição em processos de absorção óptica. Por fim, aplicamos as pontas de ouro modificadas em experimentos de espectroscopia Raman de campo-próximo (TERS) nos quais foram observadas melhoras significativas no aumento de sinal gerado por sondas possuindo ranhuras em posição apropriada.

# Abstract

This thesis reports the usage of electron microscopy on the study and development of probes for scanning near-field optical microscopy (SNOM). Two fabrication methods for the production of sharp SNOM probes are described: electrochemical etching of gold wires for making conventional solid gold tips, and lithography for the production of template stripped gold pyramids. The probes were characterized by electron microscopy (SEM and TEM) and other correlated analytical techniques such as EBSD and XEDS. Based on the information obtained from these analyses, we substantially improved the fabrication yield for the pyramid probes. Also, we observed morphological flaws on the surface of the solid gold tips, generally caused by grain boundaries. It is shown that those features are compatible with localized surface plasmon resonance (LSPR) generation that leads to optical absorption, although the transition energy is not controllable in this schema. In order to investigate the plasmonic properties of SNOM probes with high energy and spatial resolutions, we applied electron energy-loss spectroscopy (EELS) combined with scanning transmission electron microscopy (STEM). First, localized absorption channels were observed on EELS spectra acquired at the solid gold tips' shafts. Experimental results obtained from four different tips strongly suggest that those absorption channels are consequence of an interference effect on surface plasmon polariton (SPP) which are reflected on the tip apex. In the other hand, no LSPR absorption was seen on EELS spectra acquired at the vicinity of the apexes of nicely-shaped solid gold tips with no flaws. Finally, we introduce a simple and reproducible route for generating and tuning LSPR in SNOM probes. The method is based on the usage of a focused-ion-beam (FIB) made single groove in the vicinity of the tip apex. The EELS results reveal that the plasmonic properties are linked to the distance  $L$  between the groove and the apex of the gold probe, and by varying this single parameter we are able to tune the LSPR energy. Based on the experimental EELS data complemented by discrete dipole approximation simulations, and taking into account the effective wavelength of the plasmon oscillation, we obtained a simple relation to guide the LSPR tuning in FIB-grooved SNOM probes. The protocol was used for production of test probes applied to tip-enhanced Raman scattering (TERS) experiments which evidenced the improvement of the optical efficiency when operating on SNOM systems in the visible-nIR range.

# Conteúdo

<b>Conteúdo</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentos de SNOM</b>	<b>6</b>
2.1 O sistema SNOM . . . . .	6
2.1.1 Campo próximo e o limite de resolução óptica . . . . .	6
2.1.2 Cálculo do fator de aumento de campo elétrico em uma sonda de SNOM . . . . .	9
2.2 A configuração experimental do sistema SNOM . . . . .	11
2.2.1 O sistema óptico . . . . .	13
2.2.2 O sistema de SPM . . . . .	17
2.2.3 O sistema SNOM implementado no INMETRO . . . . .	21
<b>3 Fundamentos de plasmons</b>	<b>24</b>
3.1 Constantes ópticas de metais nobres [1,2] . . . . .	25
3.1.1 O modelo de Drude-Sommerfeld . . . . .	25
3.1.2 Correção da função dielétrica para transições interbandas . .	27
3.2 Relação de dispersão para plasmon de volume [1,2] . . . . .	28

3.3	Relação de dispersão para plasmon de superfície [1–3] . . . . .	30
3.4	Ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR) . . . . .	35
3.4.1	Solução teórica para LSPR com a aproximação quase-estática [4, 5] . . . . .	37
3.4.2	Soluções de LSPR por métodos numéricos . . . . .	39
3.5	Os casos específicos do ouro, prata, platina e alumínio. . . . .	41
3.6	Teoria de nanoantenas ópticas . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Sondas para SNOM</b> . . . . .	<b>47</b>
4.1	Mecanismos de aumento de campo elétrico em uma ponta . . . . .	47
4.1.1	Efeito de pontas ( <i>lightning-rod effect</i> ) . . . . .	48
4.1.2	Efeito de ressonância de plasmon . . . . .	49
4.2	Estado da arte . . . . .	54
4.3	Método de fabricação de ponta de SNOM por desbaste eletroquí- mico de fio de ouro . . . . .	58
4.4	Método de fabricação de pirâmides de ouro . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Caracterização de sondas de SNOM por técnicas de microscopia eletrônica</b> . . . . .	<b>66</b>
5.1	Técnicas de microscopia eletrônica aplicadas à caracterização de sondas de SNOM . . . . .	67
5.1.1	SEM, TEM e técnicas analíticas correlatas . . . . .	67
5.1.2	Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) . . . . .	70
5.2	SEM e EDS na caracterização de cavidades usadas na fabricação de pirâmides . . . . .	74
5.3	SEM e EBSD na caracterização de pontas feitas por desbaste ele- troquímico de fio de Au . . . . .	77

5.4	TEM na caracterização de pontas feitas por desbaste eletroquímico de fio de Au . . . . .	79
5.5	EELS na caracterização de pontas feitas por desbaste eletroquímico de fio de Au . . . . .	82
<b>6</b>	<b>Método para gerar e sintonizar LSPR em sondas de SNOM e estudo de espectros EELS adquiridos na lateral de pontas de ouro</b>	<b>86</b>
6.1	Tuning localized surface plasmon resonance in scanning near-field optical microscopy probes . . . . .	87
6.1.1	Results and discussion . . . . .	88
6.1.2	Conclusion . . . . .	98
6.1.3	Methods - FIB manipulation . . . . .	99
6.1.4	Methods - DDA simulations . . . . .	99
6.2	Estudo de espectros EELS adquiridos na lateral de pontas cônicas .	99
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>105</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>110</b>



# Lista de Figuras

2.1	Ilustração esquemática do sistema SNOM, com parte SPM baseado em AFM por força de cisalhamento e parte óptica com iluminação por baixo. . . . .	12
2.2	Diferentes formas de iluminação em um sistema SNOM baseado em AFM. . . . .	14
2.3	Desenho esquemático que ilustra um feixe de polarização radial sendo focalizado. . . . .	16
2.4	Diagrama dos circuitos relativos aos dois estágios de amplificação do sinal proveniente do diapasão. . . . .	19
2.5	Fotografias ópticas do sistema SNOM instalado na Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) no INMETRO. . . . .	22
2.6	Imagens de topografia e espectroscopia obtidas sistema SNOM instalado na Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) no Inmetro. . . . .	23
3.1	Parte real (curva sólida) e imaginária (curva pontilhada) da função dielétrica do ouro segundo o modelo de Drude-Sommerfeld. . . . .	27
3.2	Curva teórica para a contribuição de elétrons ligados na função dielétrica $\varepsilon_{interbanda}$ do ouro. . . . .	29
3.3	Gráfico esquemático das curvas de dispersão do plasmon de volume ( $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon}$ ) e da luz no vácuo ( $\omega = ck$ ). . . . .	30

3.4	Interface dos meios 1 e 2 com funções dielétricas $\varepsilon_1$ e $\varepsilon_2$ . A interface é definida em $z = 0$ . Considera-se apenas a polarização -p (TM). . . . .	31
3.5	Curvas de dispersão de SPP na interface entre um metal (ouro - meio 1) e um material dielétrico (meio $s$ ) ou vácuo (meio 2). . . . .	33
3.6	Ilustração da configuração de Kretschman para excitação de SPP. . . . .	34
3.7	Ilustração esquemática da oscilação do plasma em uma nano-esfera metálica. . . . .	36
3.8	Dependência de $E_{LSPR}$ com o diâmetro de nanodiscos de ouro com espessura constante ( $h = 20$ nm), obtido em medidas de extinção. . . . .	39
3.9	Constante dielétrica do ouro e prata em função da energia do fóton incidente. . . . .	43
4.1	Polarizabilidade elétrica calculada para esferóides prolatos de diferentes razões de aspecto para (a) Au e (b) W. . . . .	50
4.2	(a) ilustração esquemática do sistema de excitação de SPP por onda evanescente. (b) espectro de espalhamento de pontas de Au vistas em imagens de SEM. . . . .	51
4.3	Estado da arte em sondas de SNOM - imagens de SEM de diferentes designs para sondas de SNOM . . . . .	53
4.4	Ilustração esquemática do método lamelar de fabricação de nano ponteiros de Au. . . . .	59
4.5	Imagens de pontas fabricada no INMETRO pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. . . . .	60
4.6	Ilustração esquemática das etapas do processo de fabricação de pirâmides de ouro pelo método <i>template striped lithography</i> . . . . .	62
4.7	Imagens de etapas do processo de fabricação de pirâmides de ouro, do sistema de retirada de pirâmides das cavidades e da pirâmide de ouro já preparada como sonda de SNOM. . . . .	63

4.8	Imagem de SEM da cavidade em silício (a) que serve de forma para a cunha de ouro apresentada nas imagens de SEM em (c) e (d). Em (b), um desenho esquemático da máscara que leva à cavidade sugerida. . . . .	65
5.1	Preparação de pontas de ouro para análise em TEM. . . . .	69
5.2	Fotografia do microscópio Titan 80/300 e desenho esquemático relativo ao mecanismo de funcionamento do EELS. . . . .	72
5.3	Caracterização de cavidades piramidais por SEM. . . . .	75
5.4	Caracterização de cavidades piramidais por SEM e EDS. . . . .	76
5.5	imagens de SEM de pontas de ouro fabricadas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. . . . .	78
5.6	Aplicação da técnica de EBSD na análise de grãos cristalinos em ponta de ouro. . . . .	79
5.7	Caracterização por TEM, EDS e difração de elétrons de duas pontas produzidas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de Au. . . . .	81
5.8	Caracterização por TEM de três pontas produzidas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de Au e que apresentam camada policristalina na extremidade. . . . .	81
5.9	Análise por SEM e HRTEM de ponta de ouro manipulada por FIB . . . . .	83
5.10	Análise de espectros EELS adquiridos próximos ao ápice de quatro diferentes pontas de Au . . . . .	84
6.1	Imagens de SEM e HRTEM de uma ponta de ouro produzida pelo método de desbaste eletroquímico de Au. . . . .	89
6.2	Análise de EELS de ponta de ouro antes e depois da realização de uma ranhura por FIB distante 690 nm do ápice. . . . .	91
6.3	Análise de EELS de ponta sólida de ouro antes e depois da realização de uma ranhura por FIB distante 180 nm do ápice. . . . .	92

6.4	Simulação numérica por DDA de espectros EELS em cones de ouro de diferentes tamanhos. . . . .	93
6.5	Plot da distância $L$ entre a ranhura e o ápice em função do comprimento de onda do máximo de absorção relativa ao primeiro modo de LSPR $\lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$ . . . . .	95
6.6	Experimento de TERS onde uma sonda com ranhura em posição apropriada foi usada como sonda e aplicada em uma amostra de grafeno. . . . .	96
6.7	Experimento de TERS onde uma ponta de ouro foi testada antes e depois da realização de uma ranhura conforme método apresentado. . . . .	97
6.8	Análise de EELS da lateral de pontas de Au . . . . .	101
6.9	Gráficos do máximo de absorção observado em espectros EELS adquiridos na lateral de quatro diferentes pontas de Au. . . . .	103

# Lista de abreviaturas

Abreviação	Significado
AFM	Microscopia de força atômica ( <i>atomic force microscopy</i> )
DDA	Aproximação por dipolos discretos ( <i>discrete dipole approximation</i> )
EBSD	difração de elétrons retroespalhados (do inglês: <i>electron backscattered diffraction</i> )
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia ( <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
EELS	Espectroscopia de perda do energia do elétron ( <i>electron energy loss spectroscopy</i> )
FDTD	Método das diferenças finitas no domínio do tempo ( <i>finite difference time domain</i> )
FEG	Canhão de elétrons com emissão por efeito de campo ( <i>field emission gun</i> )
FIB	Feixe de íons focalizado ( <i>focused ion beam</i> )
FWHM	Largura à meia altura ( <i>full width at half maximum</i> )
HAADF	Campo escuro anular de alto ângulo ( <i>high-angle annular dark field</i> )
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução ( <i>high-resolution transmission electron microscopy</i> )
LSP	Plasmon de superfície localizado ( <i>localized surface plasmon</i> )
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado ( <i>localized surface plasmon resonance</i> )
MLWA	Método das diferenças finitas no domínio do tempo ( <i>modified long wavelength approximation</i> )
SEM	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>scanning electron microscopy</i> )
SERS	Espalhamento Raman aumentado por superfície ( <i>surface-enhanced Raman scattering</i> )

SNOM	Microscopia óptica de campo próximo ( <i>scanning near-field optical microscopy</i> )
SP	Plasmon de superfície ( <i>surface plasmon</i> )
SPM	Microscopia de varredura por ponta de prova ( <i>scanning probe microscopy</i> )
SPP	Poláriton de plasmon de superfície ( <i>surface plasmon polariton</i> )
STEM	Microscopia eletrônica por varredura de transmissão ( <i>scanning transmission electron microscopy</i> )
STM	Microscopia de tunelamento por varredura ( <i>scanning tunneling microscopy</i> )
tBLG	Bicamada de grafeno rodada ( <i>twisted bilayer graphene</i> )
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão ( <i>transmission electron microscopy</i> )
TERS	Espalhamento Raman aumentado por ponta ( <i>tip-enhanced Raman scattering</i> )
XFEG	Canhão de elétrons com emissão por efeito de campo - nova geração ( <i>field emission gun</i> )
ZLP	Pico no espectro EELS relativo a elétrons que não perderam energia ( <i>zero-loss peak</i> )

# Lista de símbolos

Símbolo	Significado
$\omega$	Frequência angular
$k$	Vetor de onda do plasma
$\lambda$	Comprimento de onda
$\alpha$	Polarizabilidade elétrica
N.A.	Abertura numérica de uma lente ou objetiva óptica
$e$	Carga do elétron
$\hbar$	Constante de Planck dividido por $2\pi$
<b>E</b>	Campo elétrico
<b>p</b>	Momento de dipolo elétrico
<b>P</b>	Polarização elétrica
$n$	Densidade eletrônica do metal
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$\epsilon$	Permissividade elétrica do meio
$\chi_e$	Susceptibilidade elétrica
$\epsilon$	Função dielétrica complexa
$\omega_p$	Frequência angular de plasma
$\lambda_p$	Comprimento de onda de plasma
$\gamma$	Termo de amortecimento plasmônico
$\tau$	Tempo de relaxação
$\ell$	Modo de dipolo elétrico
$K$	Constante elástica
$\omega_{SP}$	Frequência angular de plasmon de superfície
$\lambda_{SP}$	Comprimento de onda do plasmon de superfície
$\lambda_{SPP}$	Comprimento de onda do poláriton de plasmon de superfície

$\Phi$	Potencial elétrico
$\sigma_{ext}$	Seção de choque de extinção
$\sigma_{abs}$	Seção de choque de absorção
$G$	Fator de depolarização geométrica
$\mathcal{L}$	Comprimento de uma nanoantena óptica
$\lambda_{ef}$	Comprimento de onda efetivo do plasmon de superfície
$\theta$	Abertura cônica
$f$	Fator de aumento de campo elétrico no ápice de sondas de SNOM
$M$	Fator de aumento de sinal Raman
$S$	Dimensão linear do fundo da cavidade piramidal
$m$	Índice do modo azimutal
$R$	Raio
$R_C$	Raio crítico
$\mathcal{L}$	Distancia entre o ápice da ponta e a posição onde foi adquirido o espectro EELS
$\varnothing$	Diâmetro do ápice da sonda
$D$	Diâmetro
$L$	Distancia entre o ápice e o desbaste feito por FIB em uma sonda de SNOM



# Capítulo 1

## Introdução

Grande parte do desenvolvimento da ciência atual gira em torno da utilização ou manipulação de nanomateriais, i. e., partículas ou estruturas com uma de suas dimensões menor que 100 nm, assim definido pela norma ISO/TS 27687:2008 [6]. A motivação para o desenvolvimento da ciência na escala nano vem do fato de as propriedades particulares desses nanomateriais proporcionarem aplicações inovadoras [7]. Por exemplo, partículas de ouro e prata quando em dimensão nanométrica apresentam novas e intensas cores que dependem de seu tamanho e meio de imersão, o que as tornam adequadas para aplicações em diagnósticos médicos [8,9]. Outros exemplos são os materiais nanométricos a base de carbono (grafeno, nanotubos de carbono, fulereno, dentre outros), os quais são candidatos a integrar a base tecnológica de dezenas de dispositivos eletrônicos como telas com alta eficiência óptica para televisores flexíveis e telas sensíveis ao toque em smart-phones e notebooks [10]. A nanotecnologia, tecnologia que manipula ou utiliza nanomateriais ou nanoestruturas, é base ainda para a indústria de microprocessadores que visa a miniaturização de dispositivos eletrônicos, hoje na ordem de 40 nm, para alcançar maiores velocidades de processamento. Para se ter uma ideia, estima-se que a indústria de nanotecnologias em todo o mundo terá movimentação financeira anual de 1,5 trilhão de Euros já em 2015 [7]. Dentro do cenário de sustentabilidade, destacam-se novas tecnologias para eficientes células solares e de controle ambiental baseadas em nanomateriais [11]. Acima de tudo, observa-se ano a ano o desenvolvimento da ciência em nanomedicina, onde técnicas de alta resolução somadas ao uso de nanomateriais levam a descobertas que deverão alterar a qualidade de vida das pessoas em um futuro próximo [12].

A busca pelo entendimento e desenvolvimento de novos nanomateriais impulsionou,

nas últimas décadas, grandes avanços em técnicas de caracterização na escala nano, como foi o caso da microscopia eletrônica de varredura e transmissão (SEM e TEM), e microscopia de varredura por ponta de prova (SPM) [13]. Atualmente, todas estas técnicas permitem a caracterização química e estrutural na escala atômica. No entanto, cada técnica experimental apresenta vantagens e desvantagens. Tome o caso de TEM, por exemplo, que pode criar mapas químicos com resolução subnanométrica com o auxílio de técnicas acopladas como a espectroscopia de perda de energia do elétron (EELS) e espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), além de poder gerar imagens estruturais com resolução espacial subângstrom ( $< 0.1 \text{ nm}$ ) [14]. No entanto, a amostra precisa ser preparada de forma a ter espessura inferior a 50 nm e deverá suportar o vácuo e eventuais danos provocados pelo feixe de elétrons acelerados. Esses requisitos eliminam a caracterização de boa parte das amostras biológicas, a base de carbono ou voláteis, ou mesmo cria grandes dificuldades na etapa pré-análise.

A microscopia óptica, por outro lado, proporciona grandes potenciais de caracterização em condições ambientes, principalmente pela técnica de espalhamento Raman que proporciona o entendimento de características químicas e estruturais da amostra analisada. Porém, a exemplo de outras técnicas que envolvem microscopia óptica, sua resolução espacial permaneceu limitada a aproximadamente 300 nm até a década de 80 [2, 15]. Esse limite de resolução tem princípio físico baseado na difração da luz, o qual resulta no fato de duas fontes de luz só poderem ser distinguidas uma da outra quando a distancia entre elas for maior que aproximadamente metade do comprimento de onda da luz emitida. Essa definição é válida no caso do regime de campo distante, onde se utiliza a transmissão de informação por meio de ondas eletromagnéticas propagantes, que é o caso de técnicas de microscopia óptica convencionais.

Em 1928, Synge propôs a utilização de uma nanoesfera metálica, bem menor que o comprimento de onda da luz, que serviria como uma fonte nanométrica de luz evanescente, o que em princípio levaria à imagens de alta resolução espacial [15, 16]. Essa ideia é baseada no emprego do conceito de campo próximo para a melhora da resolução óptica. Mas Synge era um visionário, e sua proposta estava bem a frente de seu tempo. Apenas em 1984, após o advento do laser e novas técnicas de espectroscopia, foi possível gerar a primeira imagem com resolução menor que o comprimento de onda da luz [17]. Essa nova técnica, que é uma evolução da microscopia óptica convencional e que utiliza da informação de

campo próximo para gerar imagens ópticas de alta resolução, é chamada de microscopia óptica de campo próximo (SNOM, do inglês *scanning near-field optical microscopy*).

De forma geral, o SNOM combina dois equipamentos para seu funcionamento. Um microscópio óptico e um sistema de microscopia de ponta de prova (SPM) [2]. Assim, a sonda de SPM com ápice posicionado no foco do microscópio e bem próximo da amostra é usada para coletar a informação de campo próximo e transmitir para o campo distante. A informação analisada pode ser a luz emitida (fotoluminescência) ou espalhada (Raman) pela amostra em questão, ambas apresentando frequência diferente do campo de excitação. A imagem é então produzida ao se varrer o conjunto foco/sonda pela amostra, coletando-se a informação proveniente de cada ponto. Assim, a resolução espacial será dada pelo tamanho do ápice ou abertura da sonda.

As configurações de SNOM usadas até o fim do século XX, chamadas de SNOM por abertura (*aperture-SNOM* ou *a-SNOM*) utilizavam como sonda um fibra óptica alongada e afinada na extremidade, encapada por filme fino metálico e com uma abertura nanométrica no ápice. No entanto, a potência transmitida pela fibra óptica decai exponencialmente com o diâmetro da abertura. Por isso, essa técnica gerava imagens com resolução ainda limitada a aproximadamente 50 nm e apenas para aplicações onde o sinal analisado era muito intenso, como por exemplo a fotoluminescência [18].

Em 1998, Novotny *et al.* propuseram um novo esquema para SNOM, onde uma ponta totalmente metálica, preferivelmente de ouro e prata, afinada de forma a ter ápice nanométrico é utilizada como sonda no lugar da fibra óptica [19]. A luz incidente acopla com uma oscilação coletiva de elétrons da superfície metálica (poláriton de plasmon de superfície), gerando aumento da densidade eletrônica local e consequentemente aumento de emissão de luz no ápice. Para essa nova configuração dá-se o nome de SNOM por espalhamento (*scattering type-SNOM*, *s-SNOM* ou *apertureless-SNOM*), doravante apenas SNOM, uma vez que a-SNOM é uma técnica em crescente processo de desuso.

Por meio da utilização de plasmon de superfície, a potência transmitida será função do aumento de campo elétrico na extremidade da sonda, o qual é maior para sondas de menores ápices. Isso levou a uma grande melhora na resolução espacial da técnica, mesmo quando aplicada a sinais pouco intensos como o espalhamento Raman. No caso específico onde o espalhamento Raman é o sinal analisado, a técnica é chamada de TERS (*tip-enhanced Raman scattering*). Os primeiros trabalhos a reportarem imagens de alta

resolução feitas com sinal Raman foram publicados no ano 2000 [20–22]. Atualmente, as melhores resoluções espaciais reportadas na literatura em um sistema SNOM convencional, onde a sonda é controlada por microscopia de força atômica (AFM), são da ordem de  $\sim 10$  nm (por exemplo, no estudo de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) por Hartschuh et al. [23] e de DNA por Najjar *et al.* [24]). No entanto, resoluções ainda melhores foram obtidas em sistemas SNOM mais complexos e baseados em STM, como da ordem de  $\sim 2$  nm operando em condições ambientes [25] e  $< 1$  nm em câmara de ultra alto vácuo [26].

Apesar de seu grande potencial de aplicações, a SNOM ainda não é uma técnica de rotina na caracterização de nanomateriais [27]. O problema reside na falta de reprodutibilidade da fabricação de boas sondas, i. e., sondas que geram suficiente aumento de campo elétrico na proximidade de seu ápice nanométrico. A dificuldade na produção de boas sondas começa pelo fato de apenas sondas de ouro e prata gerarem o efeito plasmônico desejado para a funcionalidade da técnica. Pontas desses metais, com ápice nanométrico, são difíceis de serem fabricadas com reprodutibilidade. Mas o problema se agrava ao perceber que mesmo as sondas com formato adequado na maioria das vezes não geram aumento significativo de campo elétrico no ápice [28, 29].

N. Mauser, e coautores [29], comentam que estes fracos aumentos de sinal gerados nas sondas mais comumente usadas são consequência da não excitação de plasmon de superfície na ponta, tendo o aumento ligado apenas ao efeito de pontas (*lightning rod effect*). No entanto, fortes aumentos de campo elétrico são observados em pontas que funcionam como nanoantenas ópticas de meia onda. Trata-se do uso de efeitos relacionados à ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR, do inglês *localized surface plasmon resonance*) em nanoestruturas na extremidade da sonda. Por este motivo, grande parte dos trabalhos científicos da área nos últimos anos é dedicada ao desenvolvimento de novas sondas eficientes para SNOM, que invariavelmente adotam aspectos de nanoantenas ópticas [29, 30]. Mas, na prática, a fabricação dessas sondas é complexa e custosa, ou não apresenta controle na ressonância de LSPR, o que resulta na impossibilidade de controle da absorção óptica nessas sondas.

Esta tese é dedicada ao desenvolvimento de sondas de SNOM por técnicas de microscopia eletrônica e outras técnicas correlatas, enfatizando os aspectos morfológicos e propriedade plasmônicas. Procura-se, com isso, um melhor entendimento dos mecanismos

de aumento de sinal para o desenvolvimento de novas sondas eficientes e reprodutíveis. No capítulo 2, os mecanismos básicos para o funcionamento de SNOM e instrumentação do sistema são apresentados. No capítulo 3, são discutidos os diferentes tipos de plasmons, as principais características ópticas dos metais nobres e a teoria de nanoantenas ópticas. Ao fim deste capítulo, o leitor terá a compreensão da dificuldade de se gerar excitação de plasmon de superfície em sondas de SNOM e da possibilidade do uso de nanoestruturas para a melhoria na sensibilidade óptica da sonda. No capítulo 4, são apresentadas as características básicas das sondas de SNOM e mecanismos que levam ao aumento de campo em seu ápice. Em sequência, é apresentado um levantamento do estado da arte em fabricação de sondas e, por fim, são descritos os métodos mais comuns na fabricação das sondas utilizados nesta tese. Os fundamentos das técnicas experimentais de caracterização de sondas, bem como alguns resultados, são abordados no capítulo 5. No capítulo 6, são apresentados os principais resultados do trabalho, relativos ao desenvolvimento de um método simples para sintonizar a frequência de ressonância de LSPR em sondas de SNOM, o que impacta no aumento de sua eficiência óptica. Por fim, no capítulo 7, são descritas as conclusões e perspectivas do trabalho.

# Capítulo 2

## Fundamentos de SNOM

Este capítulo é dedicado aos fundamentos básicos de SNOM. Na primeira seção, serão discutidos os mecanismos que proporcionam a este sistema a capacidade de gerar imagens ópticas com resolução espacial maior que o limite de difração da luz. Também será apresentado um método para calcular o fator de aumento de sinal em SNOM, o qual é uma característica importante da sonda. A seção seguinte se dedica à descrição da instrumentação necessária para a aplicação da técnica SNOM. Ela será dividida em duas partes: o sistema óptico, que é baseado em um sistema Raman confocal, e o sistema de SPM, baseado em um sistema de *shear-force* AFM.

### 2.1 O sistema SNOM

#### 2.1.1 Campo próximo e o limite de resolução óptica

O sistema SNOM exige a realização de experimentos simultâneos de espectroscopia óptica e de topografia (AFM). Quando uma sonda metálica opticamente ativa é posicionada no foco do laser, um efeito de aumento de campo elétrico ocorre em seu ápice levando ao aumento do sinal adquirido pelo sistema de espectroscopia óptica se comparado ao regime de campo distante. Esse aumento de sinal está relacionado a efeitos ópticos que ocorrem localizados na área nanometricamente próxima ao ápice da sonda. Assim, a sonda é utilizada para detectar a informação de campo próximo e enviar para campo distante, e *vice versa* [2, 18, 31].

Para melhor entender o motivo pelo qual este mecanismo leva a melhores resoluções, é necessário primeiramente analisar como se comporta a onda eletromagnética ao ser

emitida por uma fonte pontual. Mais especificamente, iremos analisar a evolução do campo espalhado por um determinado ponto ao longo de um eixo  $z$  arbitrário. A forma como o campo elétrico da onda eletromagnética emitida no ponto  $z = 0$  evolui para a posição  $z > 0$  pode ser descrita se considerarmos a representação do espectro angular do campo elétrico [2, 32, 33]. No plano  $z = z'$ , a transformada de Fourier bidimensional do campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) é dada por:

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z') = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(x, y; z') e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy, \quad (2.1)$$

onde  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  são as projeções do vetor de onda nos eixos cartesianos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . A transformada inversa leva a:

$$\mathbf{E}(x, y; z') = \iint_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z') e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y. \quad (2.2)$$

Para que este campo elétrico descreva o campo óptico com frequência angular  $\omega$ , onde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \}$ , ele deverá satisfazer a equação de onda de Helmholtz:

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.3)$$

onde  $k$  é o número de onda, definido por:  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = (\omega/c)n = 2\pi n/\lambda$ ,  $n$  sendo o índice de refração do meio, e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz espalhada. Assim, o campo elétrico no plano  $z = z'$  que satisfaz a equação de onda (2.3) é dado por:

$$\mathbf{E}(x, y, z') = \iint_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i(k_x x + k_y y)} e^{\pm i k_z z'} dk_x dk_y, \quad (2.4)$$

onde  $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0)$  são as amplitudes de Fourier do campo elétrico em  $z = 0$ . Considerando o espaço sem cargas livres ( $\rho = 0$ ), o campo elétrico deverá satisfazer a Lei de Gauss  $\nabla \cdot \mathbf{E}(x, y, z) = 0$ , levando à seguinte relação para a projeção em  $z$  do vetor de onda:

$$k_z = \sqrt{(2\pi n/\lambda)^2 - k_{\parallel}^2}, \quad (2.5)$$

onde definimos  $k_{\parallel}^2 \equiv k_x^2 + k_y^2$ . Com isso, concluímos que quando  $k_{\parallel} \leq 2\pi n/\lambda$ ,  $k_z$  será real e a onda propagará carregando a informação de campo distante da radiação. Por outro lado, caso  $k_{\parallel} > 2\pi n/\lambda$ ,  $k_z$  terá valor imaginário e o campo elétrico decairá exponencialmente na direção  $z$  (onda evanescente), sendo esta a componente de campo próximo. Repare que

para qualquer posição  $z > 0$ , haverá perda de informação contida no campo próximo. Para uma distancia suficientemente grande, toda a informação do campo próximo será perdida. Veja ainda que a faixa onde  $k_{\parallel}$  é grande, alta frequência espacial, está relacionada com a faixa onde  $r_{\parallel} = 1/k_{\parallel}$  é pequeno. Isso quer dizer que a informação relativa a pequenos detalhes ou separações na amostra está contida no campo próximo e não será detectada longe da fonte.

Para entender como estes valores impactam na resolução espacial, considere que a onda emitida na origem é a soma de ondas planas descritas por campos elétricos com distribuição Gaussiana de frequências espaciais [2, 32]. Longe da fonte, toda a informação relativa a campo próximo será perdida e a distribuição Gaussiana deverá ter largura de banda  $\Delta k_{\parallel} = 2\pi n/\lambda$ . Como a transformada de Fourier de uma distribuição Gaussiana é outra distribuição Gaussiana com largura de banda  $\Delta r_{\parallel} = 1/\Delta k_{\parallel}$ , vemos que a melhor resolução em regime de campo distante é  $\Delta r_{\parallel} = \lambda/2\pi n$ , onde  $\Delta r_{\parallel} = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$  [2]. O leitor poderá encontrar maiores detalhes desse desenvolvimento numérico relativo à representação angular espectral de campos ópticos, bem como a análise da perda de informação de outras distribuições de campo, no livro de L. Novotny & B. Hetcht [2], e na Dissertação de Rodolfo Vieira Maximiano, defendida em 2012 no Departamento de Física da UFMG [33].

Este limite de resolução calculado pela distribuição Gaussiana é bastante otimista. Alguns outros critérios para máximo de resolução espacial consideram casos mais realistas e levam em conta a abertura numérica  $N.A.$  da objetiva usada no microscópio óptico convencional, onde  $N.A. = n \cdot \text{sen}\theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo de abertura de coleta da lente objetiva. Como exemplo, o critério de Abbé considera a sobreposição entre duas funções (*point spread function*) de dois dipolos elétricos com eixos perpendiculares ao eixo do microscópio. Por este critério, o limite da resolução por efeitos da difração é dado por

$$\Delta r_{\parallel} = \frac{0,61\lambda}{N.A.} \quad (2.6)$$

Logo, considerando que  $N.A.$  das melhores objetivas com imersão a óleo é de  $\approx 1.40$ , a resolução de um microscópio óptico convencional será limitada a aproximadamente  $\lambda/2$ , ou 275 nm para o laser de HeNe ( $\lambda = 632,8$  nm).

O ganho em resolução espacial proporcionado por um sistema SNOM é consequência do uso de parte da informação de campo próximo, possível pela aplicação de uma sonda



opticamente ativa com ápice nanométrico posicionado suficientemente próximo à amostra ( $< 10$  nm). No detector óptico, o campo elétrico ( $E_{tot}$ ) da radiação analisada será dado por uma série de campos que descrevem a interação sonda-amostra [2, 15]:

$$E_{tot} = E_A + E_S + E_{AS} + E_{SA} + E_{ASA} + E_{SAS} + \dots, \quad (2.7)$$

onde  $E_A$  e  $E_S$  são os campos espalhados ou emitidos pela amostra e pela sonda, respectivamente;  $E_{SA}$  é o campo espalhado pela amostra e então emitido pela sonda;  $E_{AS}$  é o campo emitido pela sonda e espalhado pela amostra; o restante são termos da série relativas a interações sonda-amostra de maiores ordens. A componente  $E_A$  leva apenas à informação de campo distante ao ser detectada, enquanto as componente  $E_{AS}$ ,  $E_{SA}$ , e as outras de maiores ordens, levam ao campo distante informações de campo próximo, e *vice-versa*. Assim, as componentes de campo próximo e campo distante são misturadas ao serem detectadas. Esse problema pode ser solucionado caso a parte relativa ao campo próximo seja amplificada, se tornando maior que a de campo distante e levando assim à obtenção de imagens predominantemente de campo próximo. Essa amplificação é realizada por propriedades particulares da sonda, e serão discutidas no capítulo 4.

### 2.1.2 Cálculo do fator de aumento de campo elétrico em uma sonda de SNOM

Como descrito na última seção, o aumento do campo elétrico detectado é efeito necessário para o aumento da resolução espacial em uma imagem de SNOM e está relacionado a termos de interação sonda-amostra que carregam informação de campo próximo. Assim, é preciso estabelecer uma conexão entre o aumento do campo elétrico no ápice da sonda e o conseqüente aumento de sinal detectado em campo distante. Para isso, vamos considerar o caso específico de TERS, onde o sinal analisado origina-se do espalhamento Raman.

O espalhamento Raman é um processo inelástico onde a luz incidente de frequência  $\omega_i$  é convertida em luz espalhada de frequência  $\omega_e$ , onde  $\omega_i \neq \omega_e$ . A diferença entre as duas frequências, dada por  $\omega_\Omega = \omega_i - \omega_e$  no caso do processo Stokes, gera informações relativas à excitação de modos vibracionais da estrutura analisada [2, 32]. Assim, a imagem criada pelo campo espalhado por efeito Raman contém informações químicas e estruturais da amostra analisada. Para um máximo desempenho em um experimento de TERS, é im-

portante que se tenha aumento tanto do campo espalhado ( $f(\omega_e)$ ), relativo à componente  $E_{SA}$  de interação amostra-sonda, como do campo incidente e localizado ( $f(\omega_i)$ ), relativo à componente  $E_{AS}$  de interação sonda-amostra. O fator de aumento de campo elétrico espalhado  $f(\omega_e)$  é definido como  $E_{ponta}(\omega_e)/E_{sem\ ponta}(\omega_e)$ , e o fator de aumento de campo elétrico incidente  $f(\omega_i)$  é definido como  $E_{ponta}(\omega_i)/E_{sem\ ponta}(\omega_i)$ . O espalhamento Raman espontâneo é um processo linear e portanto proporcional à intensidade da luz incidente. Assim, o fator de aumento total será dado por:

$$M = f^2(\omega_i)f^2(\omega_e) \sim f^4(\omega_e), \quad (2.8)$$

onde assumimos que  $\omega_\Omega \ll \omega_e \sim \omega_i$ , aproximação válida para espalhamento Raman. Essa equação indica que o aumento total de sinal em um experimento TERS é proporcional à quarta potência do aumento de campo elétrico proporcionado pela sonda [32]. Além disso, é importante notar que o coeficiente de aumento é característica da sonda utilizada, de sua interação com a amostra e do comprimento de onda da radiação analisada. Como o que se observa na prática em um experimento de TERS é o aumento de sinal Raman quando se aproxima a sonda da amostra, o coeficiente de aumento poderá ser obtido através da comparação das intensidades dos sinais com a sonda ( $I_{ponta}$ ) e sem ela ( $I_{sem\ ponta}$ ) [34]. Mas para isso é necessário saber a área ( $A_{luz}$ ) da amostra iluminada pelo feixe incidente, que possui diâmetro mínimo de  $\sim \lambda/2$ , e a área da amostra que interage opticamente com a sonda ( $A_{ponta}$ ). Assim, o aumento pode ser dado por:

$$M = \frac{(I_{ponta} - I_{sem\ ponta})}{I_{sem\ ponta}} \frac{A_{luz}}{A_{ponta}}. \quad (2.9)$$

Essa relação mostra a importância da dimensionalidade da amostra relativa a área iluminada pela radiação incidente. Considere, por exemplo, um caso particular onde a presença da sonda leva a um aumento  $M = 200$ . Caso a amostra observada seja bidimensional, a área da amostra iluminada terá o diâmetro do laser, suponha  $D = 600$  nm, logo:  $A_{luz} = \pi(300)^2 \text{ nm}^2$ . A área da amostra que interage com a sonda terá diâmetro da ordem da dimensão do ápice da ponta, suponha  $A_{ponta} = \pi(15)^2 \text{ nm}^2$ . Isso refletiria na observação de um aumento de sinal de uma determinada banda Raman em 50%. Por outro lado, caso a amostra seja pequena, como uma nanopartícula de diâmetro de 30 nm, por exemplo, teríamos  $A_{luz} \approx A_{ponta} = \pi(15)^2 \text{ nm}^2$ , o que refletiria na observação de um

aumento de sinal de 20.000%! Por este motivo, imagens de TERS de amostras grandes e bidimensionais são bem mais difíceis de serem adquiridas [34, 35].

É usual na literatura a utilização do fator de aumento de campo ( $f$ ) ao invés do fator de aumento de sinal Raman ( $M$ ) para descrever a eficiência de uma sonda de TERS. Na prática, calcula-se o  $M$  para então calcular  $f$  por meio da eq. 2.8. No exemplo dado, onde  $M = 200$ , teríamos portanto  $f = 3,76$ . No entanto, a eq. 2.8 considera que a sonda atua da mesma forma no aumento da luz incidente e da luz espalhada. Como veremos no capítulo 4, sondas de TERS que utilizam mecanismos de nanoantenas ópticas apresentam bandas de melhores absorções ópticas e portanto o aumento será diferente para a frequência de luz incidente e espalhada por efeito Raman. L. G. Cançado e coautores [36], descrevem uma forma mais elegante de interpretação do fator de aumento de campo elétrico que leva em conta inclusive efeitos de coerência espacial em espalhamento Raman. Por essa metodologia, o fator de aumento de campo elétrico é obtido no ajuste da curva de aumento de sinal de espalhamento Raman com a aproximação da sonda à amostra (*approach curve*) [36, 37].

## 2.2 A configuração experimental do sistema SNOM

A base de todo sistema SNOM é composta por um laser e um sistema óptico que focaliza o feixe no plano da amostra, onde uma sonda é posicionada no mesmo ponto focal por meio de um sistema de SPM. A luz emitida é então coletada e analisada. O plano focal é fixo enquanto a amostra é posicionada em um estágio com translação nos eixos X e Y por meio de cristais piezoelétricos para que se obtenha a informação de cada ponto. Nesta tese, foram utilizados dois sistemas SNOM, um instalado no departamento de Física da UFMG e outro, implementado durante a tese, instalado na Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO. A configuração geral dos dois sistemas é idêntica, ilustrada na Figura 2.1, e descrita com detalhes na tese de Doutorado de Paulo Antônio Trindade Araújo, defendida em 2010 no Departamento de Física da UFMG [38], e alternativamente na tese de Doutorado de Nádia Ferreira de Andrade, defendida em 2014 no Departamento de Física da UFC [39]. Esse sistema será descrito de forma breve nesta seção, sendo dividido em duas partes: a parte óptica e a parte de SPM.

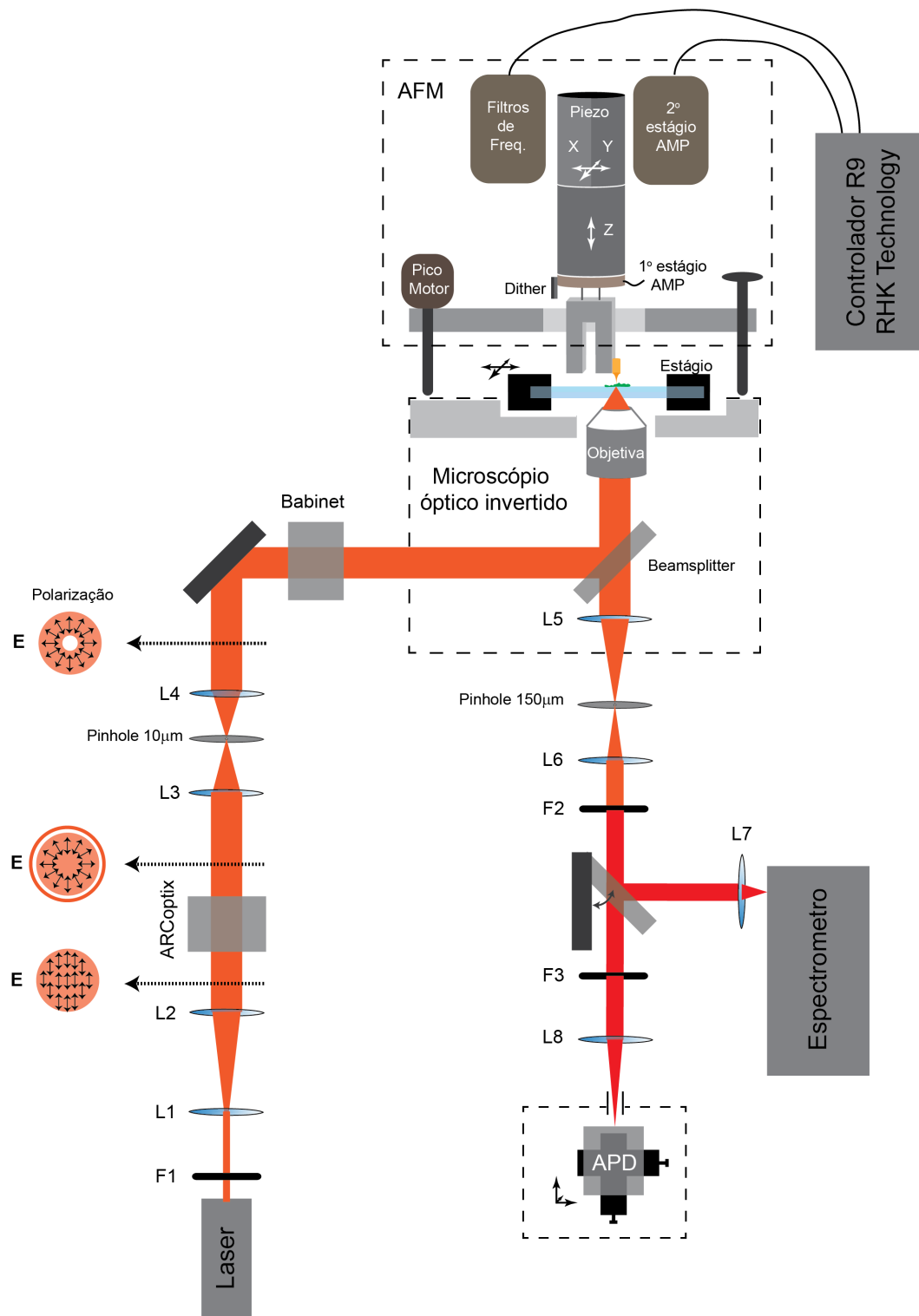


Figura 2.1: Ilustração esquemática do sistema SNOM, com parte SPM baseado em AFM por força de cisalhamento e parte óptica com iluminação por baixo.

### 2.2.1 O sistema óptico

A parte óptica do SNOM é baseada em um sistema de microscopia Raman confocal, onde a amostra pode ser iluminada de três formas distintas, ilustradas na Figura 2.2 [18,31,34]. Em todas elas, tanto a incidência da luz como a coleta da luz espalhada utiliza o mesmo caminho óptico por uma lente objetiva de um microscópio óptico. No entanto, cada forma de incidência possui vantagens e desvantagens que deverão ser ponderadas considerando a destinação do uso do sistema SNOM.

A iluminação por baixo (a), utilizada nos sistemas SNOM da UFMG e do INMETRO, utiliza um microscópio óptico invertido e tem a vantagem de permitir o uso de objetivas de grande abertura numérica, com N.A. de 1,4 a óleo, por exemplo, chegando bem próximo do limite de resolução para um sistema óptico convencional ( $\sim \lambda/2$ ). Por outro lado, esta forma de iluminação exige que a amostra seja transparente e depositada em um substrato de vidro fino especial (*glass coverslip* de espessura de  $170 \mu\text{m}$ ). Como o que se pretende fazer são imagens de nanomateriais, transparentes para a luz visível, essa exigência já é, em princípio, respeitada. Além disso, o laser deve entrar na objetiva do microscópio em modo de polarização radial para que, no plano focal, predomine o campo elétrico paralelo ao eixo da sonda. Isso é necessário, pois apenas o campo elétrico nesta direção leva ao aumento da densidade de elétrons no ápice e consequente aumento de campo nessa região [19, 32, 40, 41]. Esta é a forma de iluminação mais comum em SNOM que utiliza AFM por força de cisalhamento.

A iluminação lateral (b) e por cima (c) são semelhantes. Como não é possível o uso de objetivas imersas em óleo ou com pequena distância de trabalho, a abertura numérica será normalmente menor que 1.0. Para iluminação lateral, N.A. é tipicamente menor que 0.55. Além disso, a incidência oblíqua leva a uma iluminação não simétrica e a área de iluminação da amostra é normalmente maior que  $2 \mu\text{m}$ , o que reflete negativamente no coeficiente de aumento (eq. 2.9) [34]. Para o sistema com iluminação por cima, o N.A. da lente objetiva chega a ser de 1.0. No entanto, a ponta deverá ter formato especial, com extensão da extremidade na diagonal, a qual não é adequada para AFM por força de cisalhamento. Por outro lado, as vantagens desses dois sistemas baseiam-se na facilidade do uso do laser com polarização linear e paralela ao eixo da ponta, e na possibilidade de se fazer imagens de amostras opacas ou espessas. Além disso, estes sistemas de iluminação também podem trabalhar com substratos de ouro para fazer uso de aumentos de campo

elétrico gerados por plasmon de gap [34].

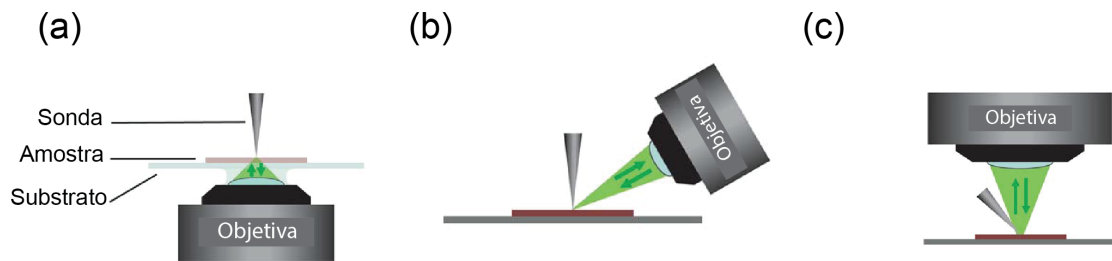


Figura 2.2: Diferentes formas de iluminação em um sistema SNOM baseado em AFM. (a) configuração de iluminação por baixo (transmissão), (b) configuração de iluminação lateral e (c) configuração de iluminação por cima. Adaptado de [34].

Vamos considerar aqui apenas a parte óptica dos sistemas SNOM utilizados nesta tese, os quais apresentam incidência de iluminação por baixo (Figura 2.2(a)). A Figura 2.1 ilustra as características básicas do sistema óptico. O laser utilizado em ambos os sistemas é o HeNe, que emite o comprimento de onda de  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  linearmente polarizado e com potência de saída de 21 mW, fabricado pela Thorlabs (HNL210L). Logo na saída do laser utiliza-se um filtro óptico (F1) passa-banda do tipo *632.8 nm MaxLine® laser clean-up filter* fabricado pela Semrock. O primeiro passo caracteriza-se pela expansão do feixe do laser. Para isso, duas lentes (L1 e L2) de diferentes distâncias focais são utilizadas. A primeira lente deverá ter menor distância focal, de tal forma que a magnificação do aumento do diâmetro, que é dado pela razão entre as distâncias focais, seja suficiente para que se obtenha o diâmetro mínimo de 10 mm após a expansão. Por exemplo, no sistema do INMETRO o diâmetro do feixe foi expandido à aproximadamente 11 mm ao utilizar a primeira lente com distância de 35 mm e a segunda de 300 mm. A posição da segunda lente é tal que o ponto focal de ambas coincidam no mesmo ponto, o que resulta em um feixe paralelo (colimado) após a expansão. É importante ressaltar que as lentes possuem um lado plano, direcionado no sentido do feixe colimado, e outro côncavo, direcionado no sentido do foco.

Em um segundo passo, o feixe deverá passar por um conversor de polarização, fabricado pela ARCOptix, que irá converter a polarização do laser de linear para radialmente polarizado. Para isso, o conversor impõe diferentes deslocamentos de fase para diferentes regiões espaciais do feixe inicialmente gaussiano. Na saída, o feixe terá seu perfil modificado de gaussiano para um perfil de rosca (*doughnut mode*), agora em modo de

polarização radial.

Após o conversor, o feixe deverá passar por um filtro espacial, que é composto por um sistema de lentes semelhantes ao usado na expansão do feixe, mas agora com uma pequena abertura (*pinhole* de  $10\ \mu\text{m}$  a  $25\ \mu\text{m}$ ) no ponto focal. Isso é feito para limpar o feixe. Pelo filtro espacial, passa-se apenas o pico central do padrão de difração, i. e., ele filtra picos de outras ordens e indesejáveis padrões produzidos por partículas em lentes e espelhos.

O feixe, já com polarização radial, é então direcionado à entrada do microscópio óptico invertido (Nikon Eclipse Ti-U). Próximo à entrada do microscópio utilizam-se espelhos com ajustes de posição para garantir a incidência normal e central no microscópio. Dentro dele, o feixe é refletido por um espelho divisor de feixes (*beam splitter*) e focalizado no plano da amostra por meio de uma objetiva a óleo (Nikon Plan Apochromat VC Objective 60x 1.4NA Oil). A luz espalhada pela amostra volta pela mesma objetiva e mesmo caminho óptico, porém parte do feixe atravessa o espelho divisor de feixes, seguindo para o caminho óptico de detecção.

Neste ponto, é importante chamar a atenção para a forma como o modo radial leva a uma intensa componente vertical do campo elétrico no plano focal, ilustrada na Figura 2.3. Neste plano, as componentes horizontais do feixe com polarização radial se anulam ao passo que as componentes verticais se somam. Para isso, é necessário que o feixe tenha distribuição de intensidade homogênea (Figura 2.3(a)). Caso contrário, o feixe resultante terá direção de polarização do campo elétrico oblíqua e não vertical como desejado (Figura 2.3(b)). Veja que mesmo quando o feixe entra no microscópio com polarização radial e homogênea, o espelho divisor de feixe e a própria objetiva podem quebrar a sua homogeneidade. Para ajustar isso, utiliza-se um compensador do tipo Soleil-Babinet, ou Berek, que altera a distribuição do feixe na entrada do microscópio de forma a se obter um feixe de polarização radial e homogênea no plano da amostra.

Ainda dentro do microscópio óptico, o feixe passa por uma lente (L5) que apresenta foco a poucos centímetros da saída do microscópio. Com o auxílio de outra lente (L6) o feixe é colimado para que seja direcionado aos detectores. No foco dessas lentes, é posicionada uma abertura (*pinhole*) grande em comparação à usada no filtro espacial pós conversor de polarização. Por exemplo, o sistema instalado no INMETRO utiliza uma abertura de  $150\ \mu\text{m}$  de diâmetro. Esse conjunto compõe assim um filtro espacial que

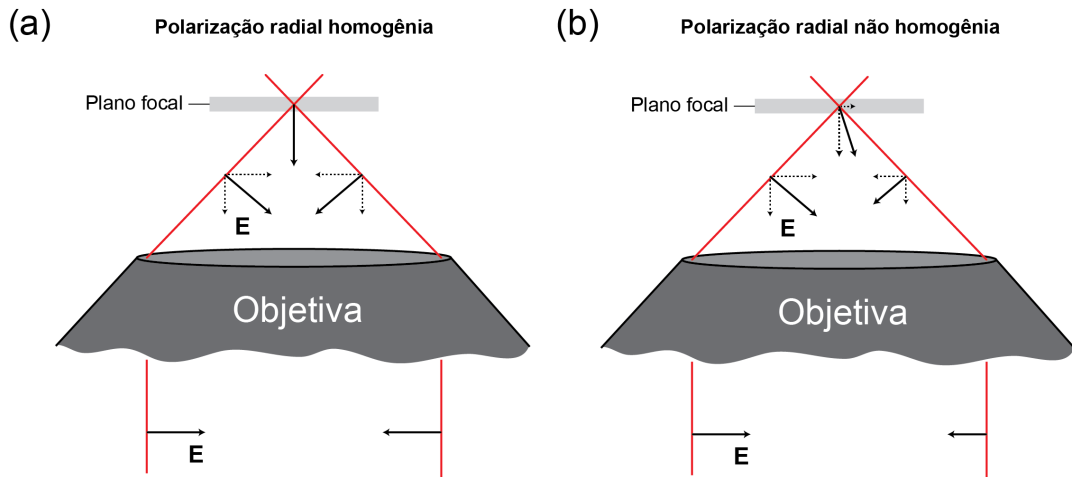


Figura 2.3: Desenho esquemático que ilustra um feixe de polarização radial sendo focalizado. A direção do campo elétrico no foco dependerá se o feixe incidente é homogêneo (a) ou não homogêneo (b).

garante a confocalidade do sistema. Esse filtro é usado para que apenas a luz espalhada pela amostra seja analisada, i. e., a luz proveniente do plano focal coincidente com o plano da amostra. A utilização desse filtro espacial diminui a linha de base na detecção (*background*), o que melhora a razão sinal/ruído da imagem de SNOM. A luz refletida no substrato, por exemplo, é filtrada nesse processo.

O sistema em questão é otimizado para TERS. Logo, apenas a parte da luz espalhada com comprimentos de onda maiores que do laser será de interesse. Para bloquear a forte intensidade do feixe espalhado elasticamente (componente Rayleigh), utiliza-se um filtro óptico (F2) passa-longas do tipo *633 nm RazorEdge® ultrasteep long-pass edge filter* fabricado pela Semrock. Esse filtro possui a vantagem de bloquear totalmente a linha do laser ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) mas transmitir mais de 93% de comprimentos de onda maiores que  $\lambda = 641 \text{ nm}$ , permitindo a análise de deslocamento Raman stokes a partir de  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

Após o filtro passa-longas, utiliza-se um espelho retrátil para direcionar o feixe ou para um espectrômetro ou para um fotodetector de efeito avalanche (APD). O Espectrômetro usado é um Andor Shamrock modelo 303i-A (número serial SR-1487) que apresenta as seguintes especificações: distância focal de 303 mm; três redes de difração (300 linhas/mm, 600 linhas/mm e 1200 linhas/mm, todas com blaze de 500 nm); e resolução espectral de até 0.10 nm (utilizando 1200 linhas/mm). O espectro é adquirido em uma câmera CCD iDus DU401A-BV, que trabalha a  $-70^\circ\text{C}$ . Uma lente (L7) de pequena distância focal (60 mm) é usada para focalizar o feixe na fenda de abertura do espectrômetro.



O APD usado no INMETRO é um módulo de contagem de único fóton (*SPCM - single photon counting module*)  $\tau$ -SPAD-FAST fabricado pela PicoQuant. Na UFMG o APD é um SPCMAQRH-14 fabricado pela PerkinElmer. Os dois APDs possuem eficiência na detecção de aproximadamente 65% a  $\lambda = 650$  nm e resolução de tempo de detecção de 350 ps. Mas diferem quanto a área ativa do detector (diâmetro) e contagem máxima no escuro, sendo esses valores de  $500 \mu\text{m}$  e 500 cps para o  $\tau$ -SPAD-FAST, e  $180 \mu\text{m}$  e 150 cps para o SPCMAQRH-14. O APD é montado em um estágio com translação em X, Y e Z com resolução de  $2 \mu\text{m}$ . Devido à grande sensibilidade de detecção, é necessário o uso de uma caixa escura com abertura apenas na entrada do feixe. Assim, a contagem terá relação apenas com o feixe analisado. Além disso, esse equipamento exige cuidados como zerar sua contagem antes de desligá-lo. Da mesma forma que no espectrômetro, uma lente é usada na entrada da caixa escura para focalizar o feixe na área ativa do detector.

Enquanto o espectrômetro poderá ser usado para gerar espectros Raman e imagens Raman (hiperespectros), o APD é usado para se analisar a intensidade de uma única banda de energia, possibilitando a realização de imagens Raman da ordem de  $100\times$  mais rápido<sup>1</sup>. Para isso, um filtro óptico (F3) passa-banda (FWHM  $\sim 10$  nm) com máximo de transmissão na frequência da banda a ser analisada deve ser posicionado na entrada do detector.

### 2.2.2 O sistema de SPM

O sistema de SPM em um SNOM é o responsável por posicionar a sonda bem próxima ( $< 10$  nm) da amostra e na posição do foco do laser. As cabeças de varredura utilizadas nos sistemas da UFMG e INMETRO foram inteiramente fabricadas no Laboratório de Nano-Espectroscopia do Departamento de física da UFMG. Elas são baseada em *shear-force* AFM, ou AFM por força de cisalhamento, onde um pequeno diapasão (*tuning-fork*) feito de piezo-elétrico é utilizado ao invés de cantilevers para sensoriamento de interação sonda amostra [2]. Essa escolha se deve a duas principais vantagens do primeiro tipo de sensor. Primeiro, a sonda utilizada em SNOM é feita de ouro ou prata, como será ainda discutido no próximo capítulo. Esses metais são muito macios e portanto a força de interação entre a ponta e a amostra deverá ser fraca para não danificá-la. No sistema AFM em modo contato, as forças são da ordem de  $10-100$  nN [42], enquanto no *shear-force* AFM as forças

<sup>1</sup>Valor medido no sistema do INMETRO para imagens Raman da banda G' do Grafeno.

de interação são menores que 0.10 nN [43, 44]. Segundo, os AFMs comerciais utilizam a reflexão de um laser no braço da alavanca para a medida da deflexão provocada pela interação sonda-amostra. Esse sistema óptico para sensoriamento de interação sonda-amostra pode interferir no sistema óptico do SNOM. De forma diferente, o *shear-force* AFM se baseia na conversão de oscilações mecânicas do diapásão em sinal elétrico, sendo assim adequados para o sistema SNOM.

Um método eficiente na detecção em *shear-force* AFM utiliza um diapásão de quartzo, que é um cristal piezoelétrico. Esse dispositivo é geralmente microfabricado para uso como elemento de contagem de tempo em circuitos eletrônicos. Trata-se de um cristal de quartzo milimétrico em formato de diapásão com eletrodos depositados em suas faces. Na frequência de ressonância, tipicamente 32.768 kHz em ar, o diapásão vibra com maior amplitude, levando a uma maior diferença de potencial nos eletrodos. Por propósitos comerciais, o diapásão é encapsulado com uma proteção metálica.

Para aplicação em AFM, essa capa metálica é retirada e uma ponta é fixada na extremidade de um dos braços do diapásão por meio de cola Epóxi. Em um sistema *shear-force* AFM, o diapásão é posto para vibrar em sua frequência de ressonância por meio de um outro piezo, chamado *Dither*, fixado em sua base de sustentação. A frequência de ressonância do *Dither* é sintonizada com a do diapásão, onde se observa a maior amplitude de sinal elétrico. Enquanto a frequência de ressonância do *Dither* se mantém constante durante o experimento, a frequência de ressonância do diapásão é alterada quando a sonda interage com a amostra. Nessa condição, o movimento da ponta corresponde a um oscilador harmônico amortecido forçado, onde o amortecimento aumenta com a diminuição da distância entre a sonda e a amostra. Como consequência, um deslocamento da frequência de oscilação do diapásão é observado. A origem dessa interação é ainda tema de debate [2], mas em condições ambientes e em distâncias menores que 20 nm da amostra é aceito que ela é atribuída principalmente ao confinamento de uma camada fina de água entre o ápice da sonda e a amostra, e à força de van der Waals [2, 45–47]. Um estudo relativo à força de interação sonda-amostra e a mudança no sinal originado pelo diapásão pode ser encontrado na referência [43].

As alterações na amplitude e fase do sinal gerado pelo diapásão são monitoradas por um sistema amplificador lock-in digital ou sistema *phase locked loop* (Easy-PLL). O Easy-PLL (incorporado ao R9 da RHK Technology no sistema do INMETRO e EasyPLL

plus Version 3.0 fabricado pela nanoSurf no sistema da UFMG) converte alterações na frequência de ressonância em tensões DC. Essa informação é analisada pelo controlador geral do sistema que por sua vez aplica tensões no piezo-Z, o qual controla a posição vertical da sonda. Esse processo é entendido como um *feedback loop*, ou circuito de realimentação, para o sensoriamento da interação sonda-amostra.

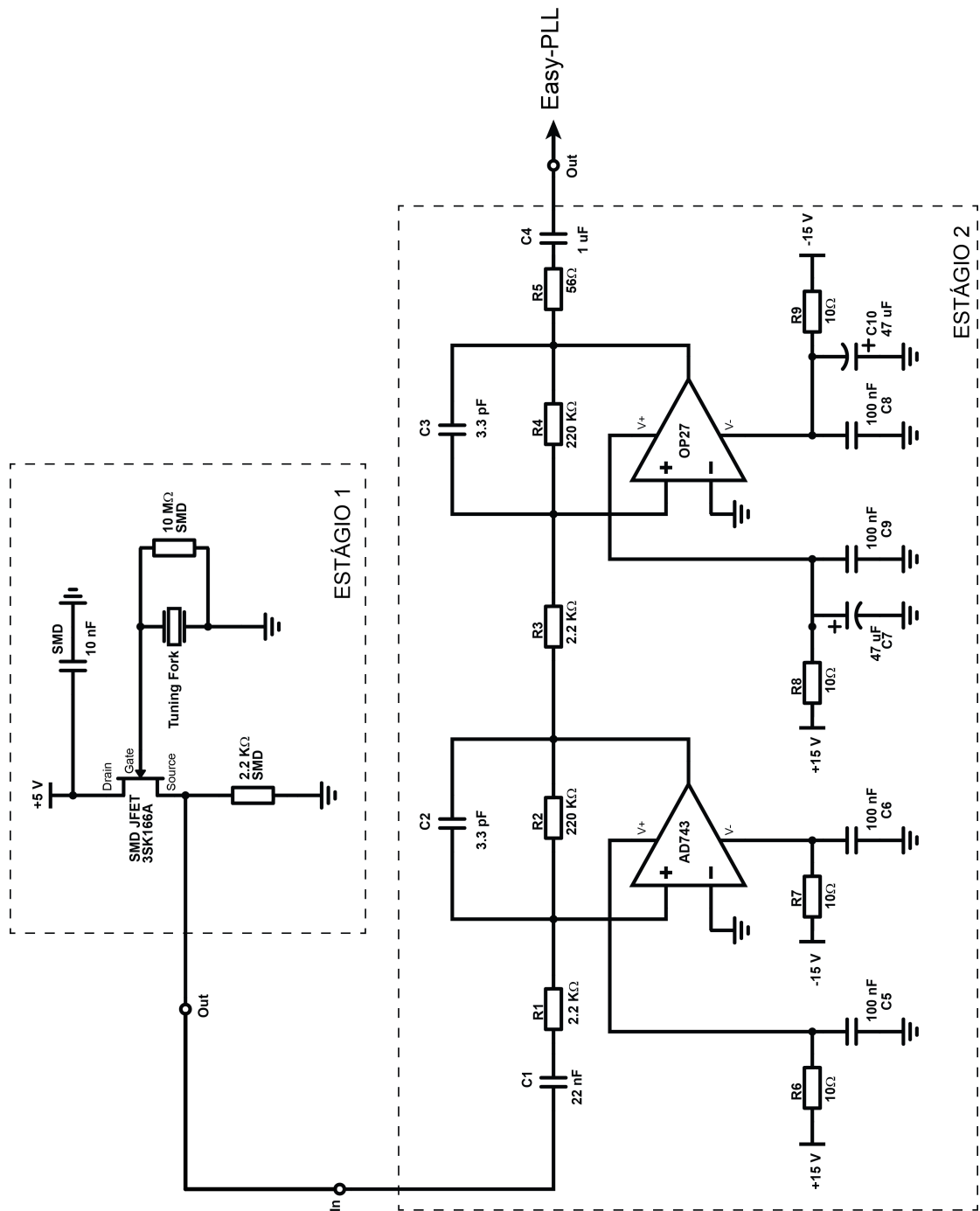


Figura 2.4: Diagrama dos circuitos relativos aos dois estágios de amplificação do sinal proveniente do diapasão.

Nas cabeças de varredura utilizadas nos sistemas da UFMG e INMETRO foram uti-

lizados diapasões de frequência de ressonância de 32.768 kHz e fabricados por Buerklin electronics ou HIB - Hosonic Industrial do Brasil. A saída de sinal é amplificada em dois estágios. O diagrama desses circuitos de amplificação está ilustrado na Figura 2.4. O primeiro estágio, já na base de fixação do diapasão, é um circuito de amplificação de corrente baseada em JFET discreto, como exemplo o JFET SMD 3SK166A. Já o segundo estágio, dividido em duas partes, é baseado em amplificadores operacionais. A primeira parte desse circuito utiliza um CI adequado para amplificação após circuitos baseados em JFET discreto como o AD743 ou OPA627, onde a entrada tem modulação na corrente e a saída a amplificação dessa modulação, já em tensão. A segunda parte do circuito já utiliza um CI AmpOP simples como o AD797 ou OP027. O que se espera ao fim é analisar um pico de ressonância com bom fator de qualidade e amplitude da ordem de poucos Volts, com a aplicação de apenas 200 mV de sinal no *Dither*. Outro fator que demonstra a qualidade do sistema de *shear-force* AFM é a incerteza da frequência do máximo de amplitude do sinal do diapasão ( $\Delta dF$ ). Esse valor é geralmente menor que 1 Hz e de ótima qualidade quando é menor que 0.2 Hz.

Sobre a base do diapasão, estão fixados dois cristais piezoelétricos tubulares fabricados pela EBL Products ([www.eblproducts.com](http://www.eblproducts.com)), como pode ser visto na Figura 2.1. O primeiro, o piezo-Z (modelo EBL4), é conectado ao feedback loop e recebe tanto tensões de varreduras, relativas ao posicionamento vertical sonda-amostra, como de deslocamento (*offset*). Já o segundo piezo tubular, piezo-XY (modelo EBL3), apenas recebe tensões relativas a deslocamentos em X e Y, usadas para o ajuste fino no posicionamento do ápice da sonda no foco submicrométrico do laser. Todas as tensões aplicadas passam por filtros notch a fim de se evitar influências externas ao sistema de AFM.

Toda a cabeça de varredura é fixada a uma base metálica (Figura 2.1). Três parafusos com ajuste micrométrico são utilizados para a aproximação grosseira da base, e consequentemente da sonda, à amostra. Um desses parafusos, no entanto, é também controlado por um atuador linear picomotorizado com resolução de 30 nm (*Picomotor Piezo Linear Actuators model 8302* fabricado pela Newport). Esse picomotor é utilizado em conjunto com o piezo-Z para a aproximação fina entre sonda e amostra. Essa aproximação ocorre da seguinte forma: o piezo-Z estica-se lentamente até sua extensão total ou até que se observe interação sonda-amostra. Caso não ocorra a interação, o piezo-Z é contraído e o controlador envia sinais TTLs para o picomoto abaixar a base da cabeça de varredura

por uma diferença de altura menor que a extensão total do piezo-Z. Assim, o piezo-Z e o picomotor atuam de forma sincronizada até que se observe uma alteração da frequência de ressonância do diapasão próxima ao limiar estabelecido (*set-point*), usualmente 2 Hz no sistema do INMETRO, o qual estabelece a condição de interação sonda-amostra.

O controlador geral do sistema SNOM utilizado é o R9 da RHK Technology no sistema do INMETRO e o SPM1000 da RHK Technology no sistema da UFMG. Ele é o responsável por controlar o circuito de realimentação do *shear-force* AFM, o picomotor para aproximação sonda-amostra, o estágio XY da amostra, e o APD para gerar imagens topográficas e óticas simultâneas. Ele também controla os piezos XY da cabeça de varredura para o posicionamento nanométrico da sonda no foco.

### 2.2.3 O sistema SNOM implementado no INMETRO

Durante a realização desta tese, um sistema de SNOM foi implementado na Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO. Alguns resultados experimentais de TERS obtidos com este sistema serão abordados no capítulo 6 (Figura 6.7). Uma parte do sistema é apresentado na Figura 2.5. Em (a) observa-se a linha do laser antes de entrar no microscópio óptico, onde é ressaltado o componente ARCoOptix que irá converter a polarização do laser de linear para radialmente polarizado. Em (b) é possível observar alguns dos componentes ópticos: o microscópio óptico invertido e o AFM à direita, o espectrômetro ao centro e parte da APD à esquerda. Em (c), observa-se com melhor resolução a cabeça de varredura de AFM, desenvolvida no LabNS (UFMG). A aproximação de uma ponta de ouro ao ponto focal é apresentada em (d) e representa a combinação dos sistemas óptico e de AFM.

A Figura 2.6 apresenta imagens de topografia e de espectroscopia realizadas no sistema do INMETRO. As primeiras imagens (a, b e c) são resultados de topografia de um material de referência para AFM (STS2-180P fornecido pela VLSI Standards Incorporated). A amostra utilizada apresenta padrões de poços quadrados com 18 nm de profundidade e 5  $\mu\text{m}$  de periodicidade. O padrão é feito em  $\text{SiO}_2$  e recoberto com uma fina camada de platina. O perfil apresentado em (c) mostra que o sistema está calibrado quanto à altura. As Figuras 2.6 (d)-(f) apresentam a combinação do sistema de AFM (d) com o sistema óptico (e-f). Esse experimento foi realizado em uma amostra de grafite. Em (f), um espectro Raman é apresentado ressaltando a faixa de energia em torno da banda

G utilizada para gerar a imagem (e). Uma imagem de topografia da mesma região da amostra é apresentada em (d).

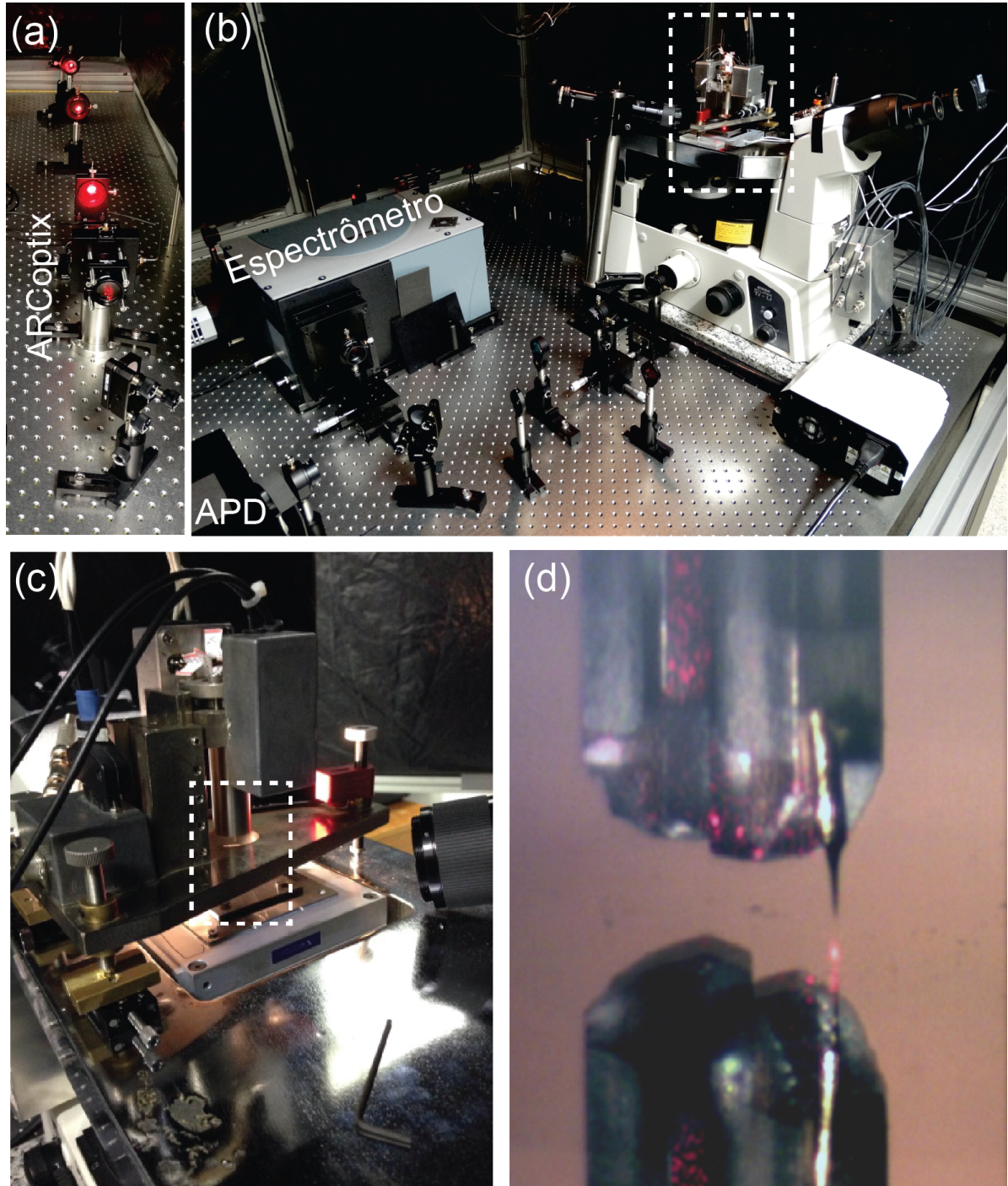


Figura 2.5: Fotografias ópticas do sistema SNOM instalado na Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) no INMETRO. (a) linha do laser antes de entrar no microscópio óptico, onde se ressalta o componente ARCoptix que irá converter a polarização do laser de linear para radialmente polarizado. (b) vista de parte do sistema, onde se observa parte do sistema óptico: o microscópio óptico invertido e o AFM à direita, o espectrômetro ao centro e parte da APD à esquerda; (c) a cabeça de varredura do sistema *shear-force* AFM; (d) imagem da aproximação da sonda à amostra, onde se observa-se também parte do diapasão.

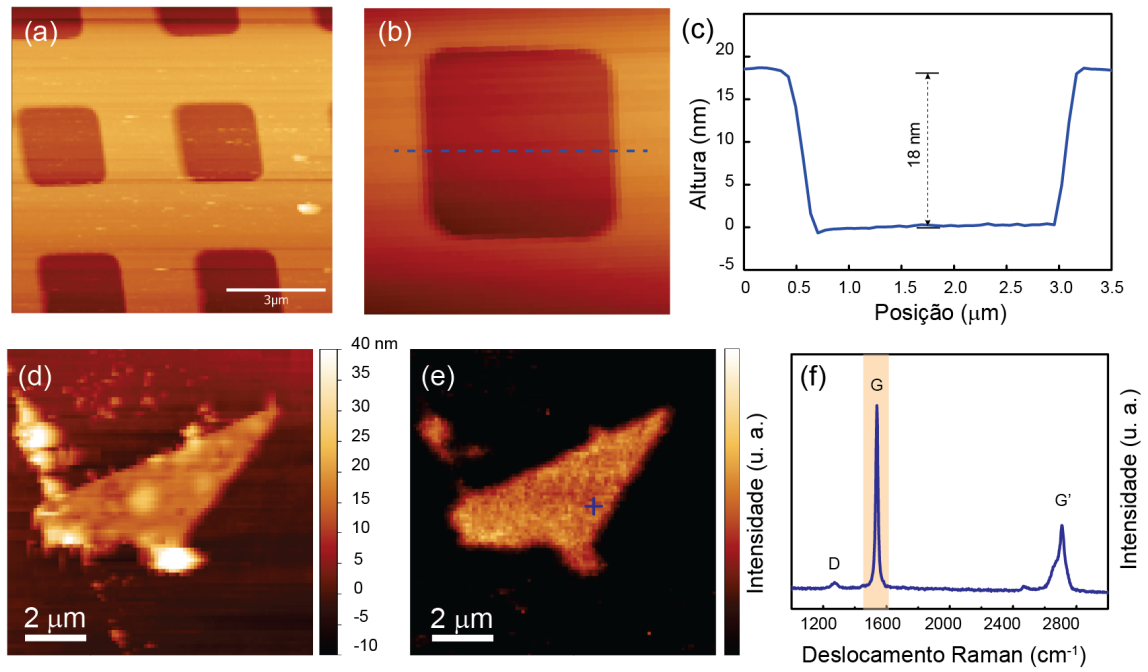


Figura 2.6: Imagens de topografia e espectroscopia obtidas sistema SNOM instalado na Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) no Inmetro. (a) e (b) são imagens de topografia da amostra de referência STS2-180P fornecido pela VLSI Standards Incorporated. O gráfico em (c) apresenta o perfil de altura analisado em uma cavidade de 18 nm de profundidade. Em (d), observa-se uma imagem de topografia de uma amostra de grafite. (e) é uma imagem Raman da banda G da mesma região analisada em (d). A marca em azul indica o ponto onde foi adquirido o espectro Raman apresentado em (f).

# Capítulo 3

## Fundamentos de plasmons

A excitação de plasmons de superfície (oscilações coletivas e ressonantes de elétrons de condução) na sonda de SNOM é o principal processo para gerar aumento de campo em seu ápice, e portanto o fator principal relativo à eficiência de uma sonda de SNOM. No entanto, a conversão da energia do laser do sistema SNOM em plasmons de superfície na sonda não é um processo trivial. Assim, este capítulo é dedicado ao estudo de fundamentos básicos de plasmons, necessário para o melhor entendimento dos mecanismos de funcionamento de sondas de SNOM e para o desenvolvimento de melhorias que levam a sondas de melhor eficiência óptica.

Uma descrição teórica de plasmons deve considerar a interação de campos eletromagnéticos com elétrons do metal. As condições de contorno impostas ao campo eletromagnético levam a diferentes condições para os plasmons dependendo de onde ocorrem as oscilações. Assim, vamos considerar três diferentes casos: o caso onde a oscilação ocorre no centro do metal (plasmon de volume ou bulk), na interface metal-dielétrico (plasmon de superfície) ou em estruturas metálicas menores que o comprimento de onda da luz incidente (plasmon de superfície localizado). Além disso, será também discutida a teoria de antenas aplicada a sondas de SNOM, a qual se beneficia das propriedades de plasmons de superfície localizados para aumentar a conversão fóton-plasmon e gerar confinamento de luz na proximidade do ápice de sondas de SNOM.



### 3.1 Constantes ópticas de metais nobres [1, 2]

Grande parte das propriedades ópticas de metais pode ser derivada da dependência da sua função dielétrica complexa  $\varepsilon(\omega)$  com a frequência da radiação incidente  $\omega$ . Em qualquer descrição de interação entre radiação eletromagnética e plasmons em um metal,  $\varepsilon(\omega)$  aparece como parâmetro de entrada que descreve o metal em questão. Essa função pode ser desenvolvida utilizando a teoria de estado sólido, onde se adota algumas aproximações. Principalmente para radiação incidente com grandes comprimentos de onda (radiação na faixa de micro-ondas, por exemplo) os valores teóricos para  $\varepsilon(\omega)$  descrevem de modo satisfatório a interação entre radiação incidente e plasmons em um metal. No entanto, para radiação de frequências visíveis e no infravermelho próximo, o ideal é que se utilize valores de  $\varepsilon(\omega)$  adquiridos experimentalmente. Os valores experimentais mais utilizados na literatura para a função dielétrica complexa de metais nobres provêm do trabalho de P. B. Johnson e R. W. Chrysty [48].

#### 3.1.1 O modelo de Drude-Sommerfeld

O modelo de Drude-Sommerfeld descreve a interação da radiação eletromagnética com elétrons “livres” do metal. Assim, são consideradas apenas transições intrabanda, condição razoável para metais nobres sob radiação no infravermelho, por exemplo. Os efeitos da estrutura de banda são consideradas na massa do elétron, dada pela massa efetiva  $m_e$  ao invés de  $m$ . O modelo assume que o elétron acelerado pela radiação é amortecido apenas por efeito de espalhamento. Assim, o modelo assume o amortecimento dado por  $\gamma = v_f/\ell = 1/\tau$ , onde  $v_f$  é a velocidade de Fermi,  $\ell$  é o livre caminho médio e  $\tau$  o tempo de relaxação. Nesse contexto, a equação de movimento para um elétron movido pela radiação eletromagnética incidente de frequência  $\omega$  é descrita por

$$m_e \left( \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right) = e \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (3.1)$$

onde  $\mathbf{r}$  é o deslocamento do elétron com respeito à sua posição de neutralidade,  $e$  é a carga do elétron e  $\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$  o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente. A solução dessa equação leva a;

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}, \quad \text{sendo} \quad \mathbf{r}_0 = -\frac{e \mathbf{E}_0}{m_e(\omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (3.2)$$

Vemos que o elétron oscila com relação à posição de neutralidade com frequência  $\omega$  e amplitude  $r_0$ . Assim, cada elétron contribui com um momento de dipolo dado por  $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ , e a interação da radiação com o metal leva a uma polarização  $\mathbf{P}$  que é dada por

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = -ner, \quad (3.3)$$

onde  $n$  é a densidade eletrônica do metal. Com isso, podemos calcular a função dielétrica complexa  $\varepsilon(\omega)$  por meio do *deslocamento elétrico* ( $\mathbf{D}$ ):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0\mathbf{E} + \epsilon_0\chi_e\mathbf{E}, \quad (3.4)$$

ou,

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}, \quad (3.5)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\epsilon \equiv \epsilon_0(1 + \chi_e)$ , e  $\chi_e$  é a de susceptibilidade elétrica. Já a razão  $\epsilon/\epsilon_0$  é a função dielétrica complexa  $\varepsilon$ .

Voltando à eq. 3.3, e definindo a frequência angular de plasma  $\omega_p$ , obtemos a função dielétrica para o modelo de Drude-Sommerfeld:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{onde} \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{m_e\epsilon_0}. \quad (3.6)$$

Como um exemplo, para o ouro a frequência angular de plasma é de aproximadamente  $\omega_p = 1.36 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ , seu comprimento de onda é de  $\lambda_p = 138 \text{ nm}$  ou sua energia de 8.98 eV, i. e., na faixa de ultravioleta. Essa frequência será melhor discutida nas seções seguintes, mas de forma geral ela define o limiar para a propagação de ondas transversais. Assim, o ouro será “transparente” para frequências superiores a  $\omega_p$ .

A Figura 3.1 ilustra gráficos das partes real e imaginária para a função dielétrica do ouro segundo o modelo de Drude-Sommerfeld. Foram considerados os parâmetros:  $\hbar\omega_p = 8.95 \text{ eV}$ ,  $\hbar\gamma = 0.658 \text{ eV}$ . Observe que a parte real é sempre negativa para energias menores que  $\hbar\omega_p$  e a parte imaginária é suave e apresenta baixo valor absoluto em comparação à parte real. Para grandes comprimentos de onda em comparação a  $\lambda_p$ , onde o modelo pode ser aplicado, a parte real da função dielétrica tende a grandes valores negativos, fato que será analisado na seção 3.6.

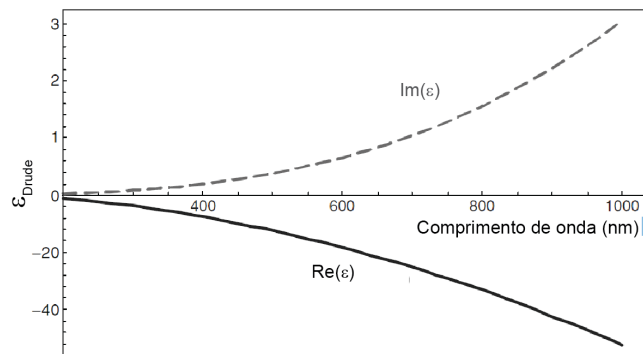


Figura 3.1: Parte real (curva sólida) e imaginária (curva pontilhada) da função dielétrica do ouro segundo o modelo de Drude-Sommerfeld. Os parâmetros usados foram:  $\hbar\omega_p = 8.95$  eV,  $\hbar\gamma = 0.658$  eV. Adaptado de [2].

### 3.1.2 Correção da função dielétrica para transições interbandas

Como mencionado, o modelo de Drude-Sommerfeld descreve  $\varepsilon(\omega)$  de forma satisfatória quando a radiação incidente leva apenas a transições eletrônicas dentro da mesma banda de condução. Por exemplo, para o caso do ouro e prata, esse modelo funciona para radiações no infravermelho. No entanto, quando a energia da radiação incidente é suficiente para que existam transições interbandas, frequências visíveis por exemplo, esse modelo já não pode ser aplicado. Neste novo contexto, devem-se levar em conta os elétrons ligados, i. e., que apresentam força de restauração. Essa força pode ser modelada por um potencial elástico, com constante elástica  $K = m_e\omega_0^2$ . Assim, a nova equação de movimento é dada por

$$m_e \left( \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + \omega_0^2 \mathbf{r} \right) = e \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (3.7)$$

onde  $\gamma$  é constante de amortecimento. Seguindo os mesmos passos da seção anterior, a função  $\varepsilon(\omega)$  pode ser dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad (3.8)$$

onde, novamente,

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m_e\epsilon_0}. \quad (3.9)$$

No caso mais geral, tanto elétrons livres como ligados são excitados ao mesmo tempo.

Assim,  $\varepsilon(\omega)$  é dado pela soma das expressões 3.6 e o segundo termo de 3.8, na forma

$$\varepsilon(\omega) = 1 - (1 - f_0) \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + f_0 \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad (3.10)$$

onde  $f_0$  é a fração de elétrons que apresentam constante elástica  $K_0 = m_e\omega_0^2$ .

De forma análoga, no caso em que outras forças restauradas ocorrem, a expressão geral será dada pela soma:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_j f_j [(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]^{-1}, \quad (3.11)$$

onde  $f_j$  é a fração de elétrons que apresenta constante elástica  $K_j = m_e\omega_j^2$ .

Este resultado leva a algumas conclusões. Geralmente, a constante de amortecimento  $\gamma$  é bem menor que  $\omega_0$ . Isso significa que a parte real predomina em  $\varepsilon(\omega)$  para a maior parte das frequências. Analisando a eq. 3.10,  $\varepsilon(\omega)$  é real e negativo para frequências  $\omega$  menores que  $\omega_0$ . No entanto, em frequências próximas de  $\omega_0$ ,  $\varepsilon(\omega)$  tem um comportamento explosivo. Nessa faixa de frequências,  $\varepsilon(\omega)$  é grande e predominantemente imaginário. Como valores positivos da parte imaginária da função dielétrica estão relacionados com dissipação de energia para o meio, observa-se absorção ressonante para frequências onde  $\omega \approx \omega_0$ .

A Figura 3.2 ilustra gráficos das partes real e imaginária para a contribuição de elétrons ligados na função dielétrica do ouro, segundo a eq. 3.8. Foram considerados os parâmetros:  $\hbar\omega_p = 2.96$  eV,  $\hbar\gamma = 0.59$  eV, e  $\hbar\omega_o = 2.75$  eV. O valor de  $\hbar\omega_o$  é a energia limiar para transições eletrônicas do tipo interbandas. Pode-se observar que próximo desse valor ocorre um aumento abrupto na parte imaginária de  $\varepsilon$ , o que indica uma absorção ressonante nessa região do espectro. Uma curva mais condizente com valores experimentais é elaborada pela soma das contribuições pelo modelo de Drude-Sommerfeld e pelo modelo de elétrons ligados, i. e., eq. 3.11 [2].

## 3.2 Relação de dispersão para plasmon de volume [1, 2]

A relação de dispersão de plasmon relaciona a frequência da radiação incidente  $\omega$  e o vetor de onda do plasma  $k$ , e é solução da equação de onda de Helmholtz. Assim, ao

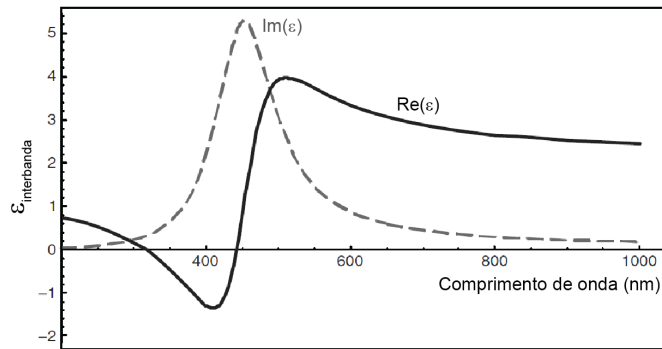


Figura 3.2: Curva teórica para a contribuição de elétrons ligados na função dielétrica  $\varepsilon_{interbanda}$  do ouro. Os parâmetros usados foram:  $\hbar\omega_p = 2.96$  eV,  $\hbar\gamma = 0.59$  eV, e  $\hbar\omega_o = 2.75$  eV. A curva sólida é a parte real de  $\varepsilon_{interbanda}$  e a curva pontilhada a parte imaginária de  $\varepsilon_{interbanda}$ . Adaptado de [2].

considerar a curva de dispersão de plasmon estamos tratando das condições para que exista propagação da onda no metal. Existem duas formas para que isso ocorra: em seu interior como ondas transversais (plasmon de volume), a qual será tratada nessa seção, ou na interface metal-dielétrico como ondas longitudinais (plasmon de superfície), que será tratada na próxima seção.

Da equação de onda de Helmholtz, obtemos os requisitos de  $\omega$  e  $k$  para a propagação de onda plana:

$$k = \sqrt{\mu\epsilon}\omega. \quad (3.12)$$

onde  $\epsilon$  e  $\mu$  são a permissividade elétrica e magnética do meio. Considerando a velocidade de fase da onda dada por  $v = \omega/k = c\sqrt{\mu_0\epsilon_o/\mu\epsilon}$ , e  $\mu = \mu_0$ , chega-se a seguinte relação:

$$c^2k^2 = \omega^2\epsilon. \quad (3.13)$$

Para frequências grandes ( $\omega \gg \omega_p$ ) e  $\gamma \approx 0$ , a equação para a função dielétrica (3.10) toma a forma de

$$\epsilon \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3.14)$$

Substituindo  $\epsilon$  na equação de dispersão (3.15), temos

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2k^2. \quad (3.15)$$

Essa curva descreve as condições para excitação de plasmon de volume, ou em outras

palavras, condições para que exista propagação de onda transversal no metal. A equação 3.15 descreve muito bem o comportamento de plasmons de volume sob radiação de altas energias ( $\omega \gg \omega_p$ ), mas desvia do real valor em frequências próximas de  $\omega_p$ . Na prática, o valor de  $\omega$  para  $k \rightarrow 0$  é um pouco maior que  $\omega_p$  devido à influência de transições interbandas ( $\omega_i$ ). Isso pode ser visto na equação da função dielétrica 3.11 ao considerar que  $\omega_p$  nem sempre é solução para  $\varepsilon = 0$ . Um exemplo de curva de dispersão de plasmon de volume é apresentado na Figura 3.3. Veja que, para frequências bem maiores que  $\omega_p$ , a curva de dispersão do plasmon de volume tende a aproximar da curva de dispersão da luz. Logo, a radiação incidente excita plasmon de volume levando à propagação da onda. Esse processo dá aos metais o efeito de transparência no ultravioleta.

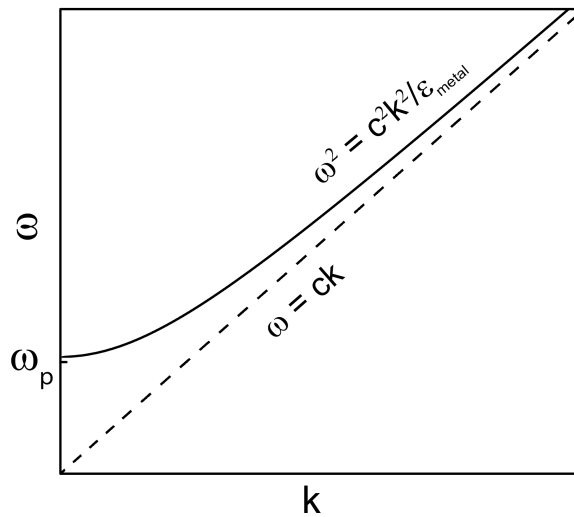


Figura 3.3: Gráfico esquemático das curvas de dispersão do plasmon de volume ( $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon}$ ) e da luz no vácuo ( $\omega = ck$ ). Os parâmetros usados foram:  $\hbar\omega_p = 9$  eV,  $\hbar\gamma = 0.16$  eV, e  $\hbar\omega_o = 2.75$  eV.

### 3.3 Relação de dispersão para plasmon de superfície

[1–3]

Além da possibilidade de propagar nos metais como ondas transversais, a radiação eletromagnética também pode propagar na superfície de um metal em interface a um dielétrico. Trata-se do polariton de plasmon de superfície (SPP, da sigla em inglês). Por definição, o SPP é o acoplamento do fóton incidente no meio dielétrico com o quanta de oscilação ressonante da densidade de carga superficial no metal. De forma geral, o SPP aparece como solução particular das equações de Maxwell ao considerar as condições de contorno

da superfície. Assim, diferentemente da frequência de plasmon de volume, que depende somente de propriedades do metal, os modos de superfície dependerão também da morfologia da interface metal-dielétrico. Como exemplo, será considerada uma interface plana entre um metal ( $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1'(\omega) + \varepsilon_1''(\omega)$ ) e um material dielétrico ( $\varepsilon_2(\omega)$  real).

É importante notar que as soluções homogêneas das equações de Maxwell localizadas na interface metal-dielétrico são modos normais, ou ressonantes, do sistema. Consequentemente, as soluções existirão mesmo quando interrompida a excitação externa. Assim, podemos considerar a existência dos modos do plasmon de superfície (SP) mesmo quando não há acoplamento com ondas eletromagnéticas (polariton). Por exemplo, no capítulo 5 desta tese será abordado o caso da excitação de plasmon de superfície por meio de feixe de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão. A ressonância de plasmon de superfície é solução da equação de onda de Helmholtz para condições de contorno específicas:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (3.16)$$

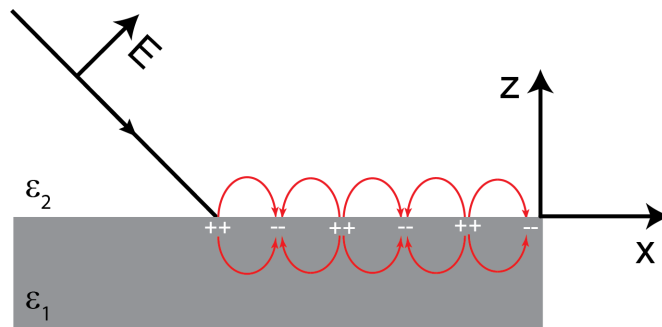


Figura 3.4: Interface dos meios 1 e 2 com funções dielétricas  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ . A interface é definida em  $z = 0$ . Considera-se apenas a polarização -p (TM).

A interface plana deste exemplo ocorre em  $z = 0$ ,  $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_1(\omega)$  para  $z < 0$  e  $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$  para  $z > 0$ . Como nenhuma solução é encontrada para o caso de polarização -s (modo TE - transverso-elétrico), será analisado apenas o caso de polarização p (modo TM - transverso-magnético), como ilustrado na Figura 3.4. Assim, a equação geral para

o campo elétrico é dada por

$$\mathbf{E}_j = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_x x - i\omega t} e^{ik_{j,z} z}, \quad j = 1, 2. \quad (3.17)$$

Ao considerar as condições de contorno ( $E_{1,x}|_s = E_{2,x}|_s$ ;  $\varepsilon_1 E_{1,z}|_s = \varepsilon_2 E_{2,z}|_s$ ), a equação de onda 3.16 para este campo elétrico leva às seguintes soluções:

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} k^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (3.18)$$

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} k^2, \quad j = 1, 2. \quad (3.19)$$

A equação 3.18 é a relação de dispersão para plasmon de superfície em uma interface plana. Isso é, a eq. 3.18 é a relação entre a energia, em termos da frequência angular  $\omega$ , e o momento do plasmon, em termos de vetor de onda  $k_x$ . Além dessas equações, para que exista propagação longitudinal na superfície,  $k_x$  deve ser real. Essa consideração leva às seguintes relações:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) \cdot \varepsilon_2(\omega) < 0, \\ \varepsilon_1(\omega) < -\varepsilon_2(\omega). \end{cases} \quad (3.20)$$

Assim, considerando o vácuo como meio 2, apenas haverá propagação de ondas longitudinais na superfície metálica em frequências menores que a frequência para a qual  $\varepsilon_1'(\omega) = -1$ . Outras morfologias de interface levam a outras assíntotas horizontais de limite de SPP, como  $\varepsilon_1' = -2$  para nanopartículas esféricas. Para frequências pequenas comparadas a  $\omega_p$ , a equação de Drude-Sommerfeld pode ser usada para uma correta descrição da curva de dispersão de SPP. No caso de metais nobres, modos de plasmon de superfície ocorrem dentro das condições de transições intrabanda podendo ter variações apenas em energias próximas ao limite de energia para SPP. Nesses casos, essa energia limite para SPP aparece próxima à energia do limiar para transições interbandas.

Outro resultado importante que deriva da relação de dispersão para SP (eq. 3.18) tem relação com o comprimento de onda do plasmon de superfície  $\lambda_{SP}$ . Separando as



partes real e imaginária de  $\varepsilon_1$  como  $\varepsilon_1'$  e  $\varepsilon_1''$ , e ainda considerando a aproximação de que  $|\varepsilon_1''| \ll |\varepsilon_1'|$ , as equações 3.18 levam a

$$\lambda_{SP} = \frac{2\pi}{k'_x} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}{\varepsilon_1' \varepsilon_2}} \lambda. \quad (3.21)$$

Em adição às relações 3.20, essa expressão mostra que o comprimento de onda do plasmon de superfície  $\lambda_{SP}$  é sempre menor que o comprimento de onda no vácuo. Como as conservações de energia e momento devem ser satisfeitas para que se excite os modos de SP, uma onda eletromagnética não poderá excitar diretamente polaritons de plasmon de superfície.

A figura 3.5 apresenta as curvas de dispersão de SPP na interface entre um metal (prata) e um material dielétrico (curva inferior, meio  $s$ ) ou vácuo (curva superior, meio 2). Foi considerado o modelo de Drude-Sommerfeld para a função dielétrica usada. Além disso, para comparação com a radiação incidente, são também apresentadas as curvas de dispersão da luz no vácuo (meio 2) e no dielétrico (meio  $s$ ). É possível observar que o vetor de onda da radiação incidente, no meio em questão, será sempre menor que o vetor de onda dos modos de SP, impossibilitando a direta conversão fóton-plasmon.

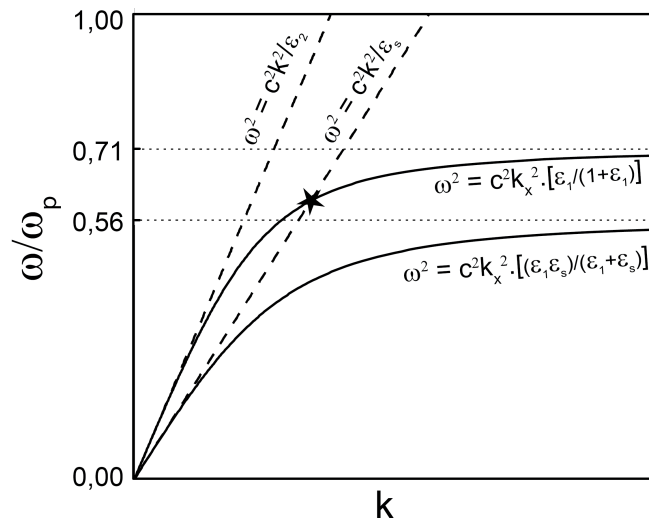


Figura 3.5: Curvas de dispersão de SPP na interface entre um metal (ouro - meio 1) e um material dielétrico (meio  $s$ ) ou vácuo (meio 2). As retas tracejadas são a curva de dispersão da luz nos meios  $s$  e 2. As retas pontilhadas horizontais são as assíntotas ou limites de energia para excitação de SPP. Os parâmetros usados foram:  $\varepsilon_2 = 1$ ,  $\varepsilon_s = 2,25$  e  $\hbar\omega_p = 9$  eV.

No entanto, é possível excitar SPP por meio de configurações engenhosas. Uma das formas possíveis é conhecida como configurações de Kretschmann (Figura 3.6). Nesta configuração, um filme fino metálico possui interfaces com um dielétrico (meio  $s$ ) e vácuo

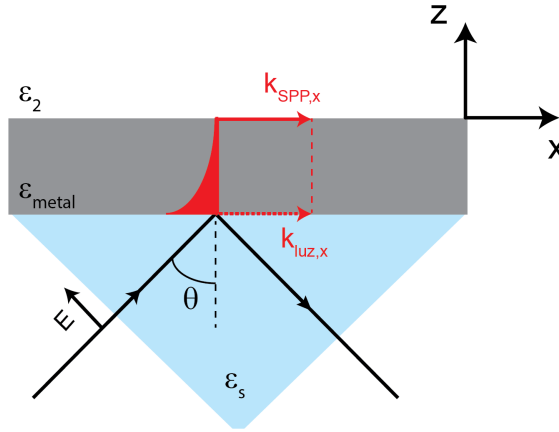


Figura 3.6: Ilustração da configuração de Kretschman para excitação de SPP.

(meio 2). O filme em questão é fino o suficiente para que a onda evanescente na direção  $z$  tenha intensidade suficiente ao encontrar a interface oposta, i. e., a radiação incidente é passível de excitar a outra interface do filme. Voltando a observar os gráficos da Figura 3.5 vemos que se a luz incidente vier do meio  $s$ , com maior constante dielétrica, ela terá o mesmo vetor de onda do SPP na interface do meio 2, em uma determinada energia. Para casar o momento da luz incidente com o momento do SPP, altera-se o ângulo  $\theta$  de incidência, o que reflete no valor de  $k_{luz,x}$ , como ilustrado na Figura 3.6. O que se observa na luz espalhada é um pico forte de absorção relativa à excitação de SPP em um determinado ângulo de incidência.

Na relação 3.21 foi considerado apenas a parte real do vetor de onda do plasmon de superfície ( $k'_x$ ). Como o campo elétrico da onda é dado por  $E \propto e^{ik_x x}$ , a parte imaginária do vetor de onda ( $k''_x$ ) é responsável pelo amortecimento exponencial da amplitude do campo elétrico. Esse amortecimento é causado predominantemente por perdas ôhmicas que resultam no aquecimento do metal e perdas por emissão de radiação ao acoplar com nanoestruturas com ressonância de plasmon de superfície localizado, que será abordado na próxima seção. Assim,  $k''_x$  leva a informação do comprimento de propagação de SPP. Da eq.3.18, e novamente considerando  $|\varepsilon''_1| \ll |\varepsilon'_1|$ ,  $k''_x$  é dado por

$$k''_x \approx \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}} \frac{\varepsilon''_1 \varepsilon_2}{2\varepsilon'_1(\varepsilon'_1 + \varepsilon_2)} \lambda. \quad (3.22)$$

O comprimento da propagação de SPP é muitas vezes mencionado em termos do comprimento de decaimento  $1/e$  do campo elétrico ( $1/k''_x$ ). Para os valores de função

dielétrica do ouro ( $\varepsilon_1 = -9.3 + 1.3i$ ) para comprimento de onda de  $\lambda = 633$  nm, obtidos no trabalho de P. B. Johnson e R. W. Chrysty [48], obtemos o comprimento de propagação de SPP de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Para a prata esse valor é ainda maior,  $\sim 60 \mu\text{m}$ .

Já a parte relativa à direção perpendicular à superfície,  $k_{j,z}^2$  leva a informação do comprimento de decaimento do campo evanescente de SPP ( $1/k_{1,z}$ ) dentro do metal, que pode ser obtido a partir da eq. 3.19 até primeira ordem em  $|\varepsilon_1''|/|\varepsilon_1'|$ :

$$k_{1,z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1'^2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}} \left[ 1 - i \frac{\varepsilon_1''}{2\varepsilon_1'} \right]. \quad (3.23)$$

Usando os mesmos parâmetros para o ouro,  $\varepsilon_1 = -9.3 + 1.3i$  e comprimento de onda de  $\lambda = 633$  nm, vemos que o comprimento de decaimento do campo evanescente de plasmon de superfície é de aproximadamente 31 nm. Isso mostra que a radiação decai muito rapidamente dentro do metal, sendo então quase totalmente refletida ou absorvida na superfície como SPP.

### 3.4 Ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR)

Plasmon de superfície localizado (LSP, da sigla em inglês) é um fenômeno que ocorre quando o plasmon de superfície é excitado em uma nanoestrutura de tamanho menor que o comprimento de onda da luz incidente ( $\lambda_{luz}$ ) [5, 25, 49]. Como a nanoestrutura é relativamente pequena, sua superfície age de forma a confinar a nuvem eletrônica do metal, o que resulta em sua polarização como ilustrado na Figura 3.7. Assim, uma força de restauração aparece pela atração coulombiana entre os polos carregados. Essa interação entre a luz incidente e a nuvem eletrônica confinada, produz oscilações coerentes de plasmon localizado com frequências de ressonância que dependem fortemente do tamanho e da morfologia da nanoestrutura, bem como da constante dielétrica do meio que a envolve.

A ressonância de LSP (LSPR), as vezes chamada de ressonância dipolar de plasmon de partículas [5], pode ser relacionada a modos de SP por tratar de oscilações longitudinais do plasma com frequência sempre menor que a frequência limite para a existência de SPP. No entanto, LSPR apresenta algumas diferenças importantes que geram grandes potenciais na sua aplicação em dispositivos ópticos. Primeiramente, as energias de LSPR são discretas

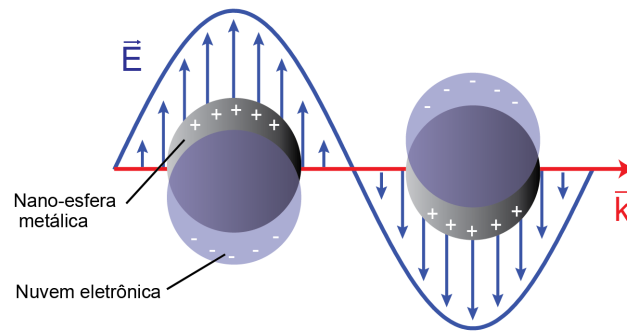


Figura 3.7: Ilustração esquemática da oscilação do plasma em uma nano-esfera metálica, onde o deslocamento da nuvem eletrônica relativo ao núcleo é desenhado de forma exagerada.

(modos de dipolos elétricos) e dependem fortemente da morfologia da nano-estrutura [5, 50]. Para se ter um ideia sobre a ordem de grandeza, nanopartículas de ouro com diferentes morfologias podem apresentar diferenças de alguns eVs na energia do primeiro modo de LSPR [51]. Segundo, a LSPR pode ser excitada por luz de mesma frequência, independentemente do vetor de onda da radiação [49, 50]. Assim, de forma análoga, a excitação poderá decair eficientemente em forma de emissão de luz, em contraste com SPP que apenas pode ser excitado se a radiação tiver a mesma frequência e vetor de onda do SP. Corrugações ou rugosidade na superfície de filmes metálicos são muitas vezes empregadas como formas eficientes de se excitar SPP. No entanto, é exatamente a LSPR nessas imperfeições da superfície que levam à conversão fóton-SPP [3]. Assim, LSPR é também uma forma eficiente de excitação de SPP.

Nanopartículas (NP) de ouro ou prata que carregam LSPR geram intensos efeitos ópticos. O coeficiente de extinção da luz (absorção + espalhamento) nessas nanopartículas é impressionantemente alto. Como exemplo, uma nanopartícula de prata de tamanho adequado exposta a luz de comprimento de onda de 445 nm apresenta coeficiente de extinção três ordens de magnitude maior que uma nanoesfera de mesmo tamanho preenchida de moléculas fluorescentes (fluorescein) [49]. Esta propriedade torna esses materiais únicos para aplicação como biosensores e contrastantes para imageamento de células. O forte aumento do campo elétrico localizado nos extremos das nanopartículas que carregam LSPR leva sua aplicabilidade para novas técnicas de caracterização, como SERS e TERS (SNOM), por servirem como nanoantenas ressonantes. Este último ponto será tratado na próxima seção.

### 3.4.1 Solução teórica para LSPR com a aproximação quase-estática [4, 5]

As frequências de LSPR podem ser determinadas analiticamente na aproximação eletrostática resolvendo a equação de Laplace com as condições de contorno específicas. A aproximação eletrostática (campo elétrico constante na nanoestrutura) é válida caso o diâmetro  $a$  da nanoestrutura seja pequeno comparado ao comprimento de onda da luz incidente ( $a \ll \lambda_{luz}$ ).

A equação de Laplace é dada por

$$\nabla^2 \Phi = 0, \quad (3.24)$$

onde  $\Phi$  é o potencial elétrico. Com o potencial elétrico em mãos, calcula-se a seção de choque de extinção ou absorção ( $\sigma_{ext}$  ou  $\sigma_{abs}$ ), que terá máximos nas frequências de ressonância de LSP. Para a sequência do desenvolvimento teórico, pode-se adotar diferentes métodos e aproximações. A *teoria de Mie* [4, 8] trata da solução analítica e integral da equação de Laplace. No entanto, essa solução existe apenas para poucas geometrias, como nanopartículas esféricas e cilíndricas, e é dada em termos das funções de Riccati-Bessel. Utilizando essa teoria, mas contando apenas com o termo do primeiro modo de dipolo elétrico ( $\ell = 1$ ),  $\sigma_{ext}$  de nanoesferas metálicas é dado por:

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_2^{3/2} V \frac{\varepsilon_1'(\omega)}{[\varepsilon_1'(\omega) + 2\varepsilon_2]^2 + \varepsilon_1''(\omega)^2}, \quad (3.25)$$

onde  $V$  é o volume da nanopartícula,  $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1'(\omega) + i\varepsilon_1''(\omega)$  a função dielétrica do metal e  $\varepsilon_2$  a constante dielétrica do meio. Veja que quando  $\varepsilon_1'(\omega) = -2\varepsilon_2$ ,  $\sigma_{ext}$  será máximo, tratando assim da frequência do primeiro modo de ressonância de LSPR de uma nanoesfera metálica. Como a excitação de LSPR ocorre na faixa de transições intrabanda, o modelo de Drude-Sommerfeld poderá ser usado para a função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  (eq. 3.6) e a frequência de ressonância é calculada. No entanto, pode-se observar que a frequência do primeiro modo de LSPR não altera com o tamanho da partícula, diferentemente do que é observado experimentalmente. Acontece que o modelo calculado pode ser aplicado somente no caso em que  $a \ll \lambda_{luz}$ . Quando  $a$  é comparável a  $\lambda_{luz}$  o campo elétrico não pode mais ser considerado homogêneo na partícula (efeito de retardamento), o que desloca a frequência de ressonância para o vermelho. Assim, quanto maior a partícula

menor a frequência de LSPR em nanoesferas metálicas. Veja que o efeito da dependência da energia de LSPR com o tamanho de nanoesferas metálicas é bem pequeno quando comparado a esse efeito em nanopartículas com geometrias de maior razão de aspecto.

Outra forma de resolver o problema é considerar a *teoria de Rayleigh* [5, 49, 52], que resolve a equação de Laplace considerando apenas o primeiro modo de dipolo elétrico ( $\ell = 1$ ). Calcula-se então o campo elétrico por meio da relação  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ . Por comparação com o campo elétrico de um dipolo elétrico, a polarizabilidade elétrica  $\alpha(\omega)$  da nanoestrutura poderá ser calculada. Como um exemplo, vamos considerar o caso de uma nanopartículas de formato de esferóide oblato [51, 53]. O procedimento descrito leva ao seguinte valor de  $\alpha(\omega)$ , sendo o vácuo o meio de imersão:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi a^2 b}{3} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{1 + G[\epsilon(\omega) - 1]}, \quad (3.26)$$

onde  $a$  e  $b$  são os eixos maior e menor do esferóide, e  $G$  o fator de depolarização geométrica. Como a excitação de LSPR ocorre na faixa de transições intrabanda, o modelo de Drude-Sommerfeld poderá ser usado para a função dielétrica  $\epsilon(\omega)$  (eq. 3.6). Além disso, no caso de nano-estruturas finitas comparadas a  $\lambda_{luz}$ , faz-se necessário aplicar uma correção à  $\alpha(\omega)$  chamada *modified long wavelength approximation* (MLWA) [54]. Nanopartículas que não são tão menores que  $\lambda_{luz}$  apresentam deslocamento da frequência real de LSPR para o vermelho devido a efeitos de retardamento, onde os elétrons de condução não se movem em fase [49]. Portanto, aplicar o MLWA é uma forma de corrigir a função  $\alpha(\omega)$  calculada ao considerar este efeito em esferóides. Com essa aproximação, a polarizabilidade elétrica passa a ser dada por

$$\alpha(\omega)_{MLWA} = \frac{4\pi D^2 h}{24} \times \frac{\omega_p^2}{\left[ G\omega_p^2 - \omega^2 \left( 1 + \frac{\omega_p^2 D h}{12c^2} \right) \right] - i\omega \left( \gamma + \frac{\omega_p^2 \omega^2 D^2 h}{36c^3} \right)}. \quad (3.27)$$

Para a determinação das frequências (modos dipolares) de LSPR, utiliza-se a seção de choque de absorção  $\sigma_{abs}(\omega)$  que é dada por

$$\sigma_{abs} = k \cdot \text{Im} \{ \alpha \}. \quad (3.28)$$

As frequências onde  $\sigma_{abs}(\omega)$  tem máximo local serão as frequências de LSPR, sendo a

de maior energia relacionada ao primeiro modo de LSPR. Veja que para cada geometria e tamanho da nanoestrutura existirá uma frequência de ressonância de LSP.

Langhammer [53] e Zoric [51] utilizam esse procedimento para a determinação das frequências de LSPR de nanodiscos metálicos, e as comparam a dados experimentais. A Figura 3.8, adaptada de [51], mostra a forte dependência da energia do primeiro modo de LSPR com o diâmetro de nanodiscos de ouro, mantendo a espessura constante.

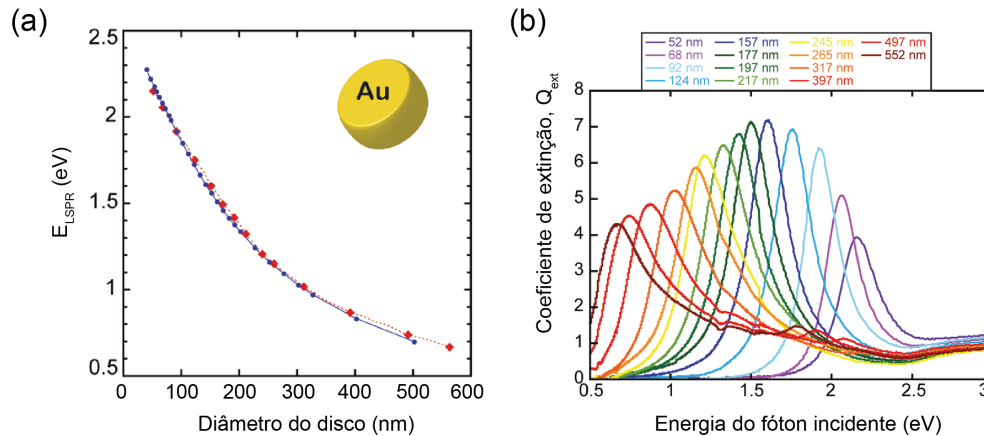


Figura 3.8: (a) Dependência de  $E_{LSPR}$  com o diâmetro de nanodiscos de ouro com espessura constante ( $h = 20$  nm), obtido em medidas de extinção. Valores teóricos (azul) são comparados a resultados experimentais (vermelho). As linhas entre pontos são guias para melhor visualização [51]. (b) Espectros de eficiência de extinção para nanodiscos de ouro de diferentes diâmetros. Adaptado de [51].

Como várias aproximações são consideradas nessa metodologia, os valores absolutos nem sempre correspondem perfeitamente aos valores medidos experimentalmente. No entanto, o procedimento descrito para a determinação das energias de LSPR pode ser usado para analisar o comportamento das ressonâncias ao variar algum parâmetro, como o diâmetro do nanodisco no exemplo anterior. É importante notar, no entanto, que a solução da equação de Laplace não é trivial para a maioria das geometrias. Assim, existem poucas geometrias de nanopartículas com soluções analíticas publicadas na literatura. Além dos nanodiscos [51, 53], outros exemplos já desenvolvidos são: nanoesferas [4, 49], nanotoros [55], nanofios [2] e nanohastes [4, 41]. Este último será considerado na seção 3.6 deste capítulo.

### 3.4.2 Soluções de LSPR por métodos numéricos

Para o cálculo de LSPR em nanopartículas grandes ou com geometrias que não permitem soluções analíticas, são necessários métodos numéricos. Nas últimas três décadas, vários

métodos foram empregados para esse fim, incluindo o método das diferenças finitas no domínio do tempo (*finite difference time domain* - FDTD) e a aproximação por dipolos discretos (*discrete dipole approximation* - DDA) [5]. Nos últimos anos, tem sido mais utilizado o método de DDA quando se trata da análise da absorção por LSPR em nanopartículas isoladas e na comparação com experimentos de EELS, técnica de caracterização que será discutida no capítulo 5 [5].

O DDA é um método numérico onde o objeto de interesse é representado por uma rede cúbica de  $N$  elementos polarizáveis. O elemento  $i$ , localizado na posição  $\mathbf{r}_i$ , apresenta polarizabilidade  $\alpha_i$ . A polarização induzida em cada elemento resulta da interação com o campo elétrico local  $\mathbf{E}_{loc}$  na forma:

$$P_i = \alpha_i \cdot \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i). \quad (3.29)$$

O campo local  $\mathbf{E}_{loc}$  é a soma do campo incidente com a contribuição dos outros dipolos induzidos:

$$\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_{inc,i} + \mathbf{E}_{dipolos,i} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i - i\omega t} - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{i,j} \cdot \mathbf{P}_j, \quad (3.30)$$

onde  $\mathbf{A}_{i,j}$  é a matriz de interação.

Este método não é exato, gerando resultados que podem apresentar desvios de energia de até 0.5 eV. Mas a dependência da energia de LSPR com variáveis da geometria do objeto de interesse pode ser muito bem prevista por DDA, e de forma semelhante por FDTD [35, 56–58].

Nos últimos anos, algumas variáveis da geometria de sondas para SNOM foram testadas por meio de simulações computacionais. Por exemplo, no trabalho de Zhang, *et al.*, [59], foram estudados a influência do diâmetro do ápice da sonda e a influência do ângulo cônico de abertura da sonda no aumento do campo elétrico no ápice. Variou-se o diâmetro entre 10 nm e 100 nm e o ângulo entre 15° e 25°, valores que coincidem com a maioria de sondas produzidas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro e que será discutido no capítulo 4. Foi observado que quanto menor o diâmetro do ápice e maior o ângulo de abertura, dentro dos limites supracitados, maior será o aumento de campo elétrico no ápice. Já no trabalho de Krug, *et al.*, [60], observou-se que sondas de seção transversal quadrada (pirâmides) geram maiores aumentos de campo elétrico no



ápice comparadas a sondas de seção transversal redonda (cone).

Em outros casos, o método de DDA é usado para embasar resultados obtidos na técnica de EELS e comparar esses resultados com o que seria previsto ao utilizar onda plana como fonte de excitação [56–58, 61]. O código permite substituir o campo elétrico incidente gerado por uma onda plana pelo gerado por um feixe de elétrons acelerados [62].

Um fator importante do método de DDA é a disponibilidade de pacotes de códigos de DDA em domínio público. Por exemplo, o DDSCAT (Fortran ou C++) permite o cálculo de seção transversal de extinção e espalhamento, ao passo que o DDEELS (Python [62]) permite gerar espectros de EELS em pontos localizados ou mesmo mapas de EELS. Este último código é utilizado neste trabalho e será apresentado no capítulo 6.

### 3.5 Os casos específicos do ouro, prata, platina e alumínio.

Os metais mais interessantes para o uso de LSPR na faixa de frequências visíveis são os metais nobres, mais especificamente o ouro e a prata. Esses metais apresentam energia limiar para transição interbanda relativamente alta (energia de Fermi relativa ao topo da banda de valência  $d$ ) que coincide aproximadamente com a energia do limite para plasmon de superfície. O ouro apresenta duas frequências de ressonância relativas a duas transições interbandas:  $\hbar\omega_1 = 2.7 \text{ eV}$  e  $\hbar\omega_2 = 3.0 \text{ eV}$  [63, 64]. Elas levam a absorção ressonante nessas energias, refletindo em um forte aumento de  $\epsilon'$  nessa região do espectro. Por consequência, o limiar de energia para excitação de plasmon de superfície em nanopartículas ocorre em  $\lambda \approx 530 \text{ nm}$  [4, 48]. De forma diferente, a energia limite para SPP em nanopartículas de prata ocorre no ultravioleta ( $\lambda = 390 \text{ nm}$ ) [58, 65]. Portanto, LSPR em nanoestruturas de Au ou Ag pode ser excitado por luz com comprimento de onda maior que esses valores. Assim, dispositivos ópticos baseados em LSPR operam na faixa das cores vermelha e laranja quando feitos com ouro, e em toda faixa de frequências visíveis quando feitos de prata. Além disso, na faixa de  $900 \text{ nm} > \lambda > 580 \text{ nm}$  para o ouro, e em todo o espectro visível para a prata, esses metais apresentam baixa componente imaginária da função dielétrica, i.e, baixo amortecimento de SP ( $\gamma$ ) [48, 64]. Com isso, a excitação de LSPR nesses metais leva a intensos efeitos ópticos.

Obviamente, a cristalinidade do metal também influencia no efeito de amortecimento

do SP. Quanto mais fronteiras de grãos por área superficial, maior será o  $\gamma$  [64,66]. Como por exemplo, Chen *et al.*, em [64], mostraram que ao se aumentar o tamanho de grão de 22 nm para 40 nm em nanopartículas de ouro por meio de tratamento térmico, diminui-se a constante de amortecimento de plasmon de  $\gamma = 5.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  para  $\gamma = 2.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Portanto, para aplicações na faixa visível do espectro, a prata seria o melhor metal para dispositivos ópticos que utilizam plasmon de superfície, uma vez que o dispositivo poderá ser projetado para ressonância em toda a faixa de frequências visíveis. No entanto, a prata apresenta um complicador: sua instabilidade química. A prata reage facilmente com gases da atmosfera em condições ambientes gerando sulfeto de prata. Por outro lado, o ouro é um metal muito estável quimicamente e pode ser manipulado em condições ambientais sem maiores problemas. Apesar de apenas ser possível trabalhar com plasmon de superfície na faixa das cores vermelha e laranja ( $E_{\text{incidente}} < 2.1 \text{ eV}$ ), na prática o ouro é o melhor elemento para dispositivos ópticos a base de ressonância de plasmons de superfície.

Na Figura 3.9, observa-se as funções dielétricas do ouro e da prata. Esses gráficos foram adaptados do trabalho experimental de Jonhson e Christy [48], onde faixas cinzas indicam a energia de plasmon de volume ( $E_p$ ) e a energia limite para SPP em nanopartículas esféricas ( $\epsilon' \approx -2$ ).

Além desses metais, a platina e o alumínio também apresentam LSPR no visível [51,53]. Diferentemente do ouro e prata, a platina e o alumínio apresentam o limiar de transições interbandas na faixa do infravermelho próximo. Como apresentado na seção anterior, essas transições levam a uma absorção ressonante (aumento abrupto de  $\epsilon''$ ) nessa energia, e a um forte aumento da parte real de sua função dielétrica ( $\epsilon'$ ). Na maioria dos casos, essa singularidade é o suficiente para levar  $\epsilon'$  ao limite de propagação de SPP para nanopartículas ( $\epsilon' \approx -2$ ). No entanto, a platina e o alumínio apenas apresentam frequência limite para SPP na faixa da cor azul e do ultravioleta, respectivamente. Assim, esses metais podem apresentar LSPR em quase toda a faixa de frequências visíveis. No entanto, por já apresentarem transições interbandas, a componente imaginária da função dielétrica ( $\epsilon''$ ) é relativamente alta, o que resulta em alto amortecimento de SP ( $\gamma$ ). Como exemplo, para nanopartículas esféricas de 200 nm de diâmetro, a razão entre a seção de choque de extinção máxima da Pt e da Ag é de  $\approx 0.3$  [53]. O mesmo acontece para o Al, que além disso apresenta camada de óxido em condições ambientes.

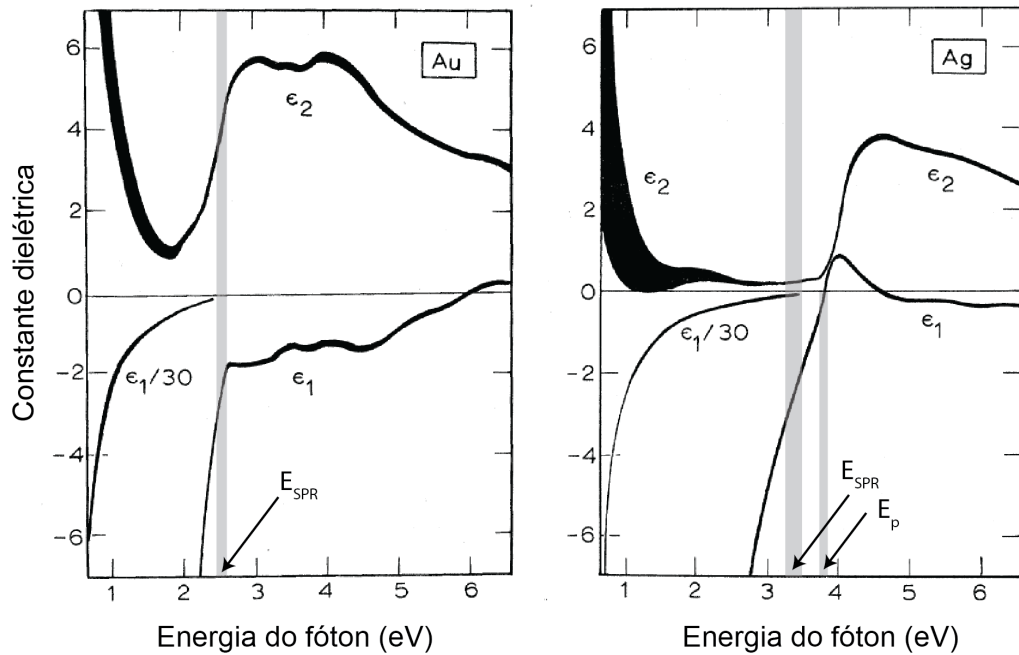


Figura 3.9: Constante dielétrica do ouro e prata em função da energia do fóton incidente. A largura das curvas representam a incerteza experimental. Faixas cinzas indicam a energia de plasmon de volume ( $E_p$ ) e o limite de energia para excitação de SPP ( $E_{SPR}$ ) em nanopartículas ( $-3 < \epsilon' < -2$ ). Adaptado de [48].

### 3.6 Teoria de nanoantenas ópticas

Para o regime de baixas frequências ( $< 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ), apenas transições intrabandas ocorrem nos metais. Assim, o modelo de Drude (eq. 3.6) pode ser aplicado e a condutividade elétrica superficial ( $\sigma$ ) pode ser dada por [1]:

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \omega_p}{\gamma_0 - i\omega} = \frac{\epsilon_0 \omega_p \gamma_0}{\gamma_0^2 + \omega^2} + i \frac{\epsilon_0 \omega_p \omega}{\gamma_0^2 + \omega^2}. \quad (3.31)$$

Para melhor entender este resultado, considere o caso do ouro. Na faixa de baixas frequências ( $\omega < 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) a constante de amortecimento é de  $\gamma_0 \approx 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Logo,  $\gamma_0/\omega > 3 \times 10^2$ . Conseqüentemente, a condutividade em metais é essencialmente real e independente da frequência [1]. Assim, nessa faixa de frequências, os metais podem ser considerados metais perfeitos, de forma que os elétrons se movem quase livremente. O efeito de amortecimento se origina apenas de colisões envolvendo transferência de momento apreciável entre os elétrons e as vibrações da rede, imperfeições da rede e impurezas.

Outra característica da resposta de metais a baixas frequências é o alto valor negativo de  $\epsilon'_1(\omega)$ . Voltando a utilizar a equação 3.21, relativa a relação de dispersão para plasmon

de superfície em uma superfície metálica plana, vemos que para essa condição o comprimento de onda do SPP ( $\lambda_{SPP}$ ) é aproximadamente o mesmo do comprimento de onda da radiação incidente:

$$\lambda_{SPP} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}} \lambda \approx \lambda. \quad (3.32)$$

Em resumo, metais na faixa de baixas frequências (micro-ondas e outras radiações menos energéticas) são considerados metais perfeitos por apresentarem condutividade elétrica real e independente da frequência. Além disso,  $\lambda_{SP} \approx \lambda$  nessa faixa de frequências e, portanto, SPP pode ser direta e eficientemente excitado pela radiação incidente (não há diferenças no vetor de onda do SP e radiação).

O conceito de nanoantenas ópticas provém da teoria clássica de antenas de frequência de rádio e micro-ondas, amplamente usadas na conversão de radiação eletromagnética em energia localizada, e *vice-versa*. Nessas antenas de baixa frequência, como argumentado, o metal age como metal perfeito e o comprimento de onda de plasmon de superfície é aproximadamente o mesmo da radiação incidente. Assim, o design para antenas tradicionais utiliza a relação direta entre o comprimento da antena  $\mathcal{L}$  e o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação incidente ou transmitida. Um exemplo seria uma antena de dipolo de meia onda, idealmente feita de uma haste metálica com comprimento  $\mathcal{L} = 1/2\lambda$  [2, 67].

No entanto, as nanoestruturas metálicas, elemento constitucional para nanoantenas ópticas, não podem ser consideradas metais perfeitos na faixa de frequências visíveis [2]. O comprimento de onda do plasmon na nanoestrutura de metais nobres será sempre menor que o da radiação incidente, como visto na seção 3.3. Logo, a relação entre  $\mathcal{L}$  e  $\lambda$  para antenas clássicas não vale mais, e o tamanho da nanoestrutura  $\mathcal{L}$  passa a ser relacionado com o comprimento de onda efetivo de plasmon de superfície  $\lambda_{ef} \equiv \lambda_{plasmon}$ , que depende do metal e que será sempre menor que  $\lambda$ . Assim, uma nanoantena óptica de dipolo de meia onda deverá ter tamanho

$$\mathcal{L} = \frac{\lambda_{ef}}{2} < \frac{\lambda}{2}. \quad (3.33)$$

O efeito plasmônico que rege o mecanismo de funcionamento de uma nanoantena óptica é a ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), já que o comprimento  $\mathcal{L}$  é menor que o comprimento de onda da luz incidente  $\lambda$ . Como já comentado, LSPR pode ser excitada eficientemente com luz de mesma energia, independente do vetor de onda.

De forma análoga, a LSPR em nanoantenas ópticas poderá gerar emissão de radiação de forma eficiente. Tanto a absorção óptica quanto a emissão de luz ocorrem localizadas nos extremos da nanoestrutura devido ao forte aumento da densidade eletrônica, e conseqüente aumento de campo, nessa região. Uma nanoantena óptica baseada em uma nanoestrutura de metal nobre irá produzir os mesmos efeitos desejados de uma antena clássica, porém em escala nano: a otimização da transferência de energia ou informação de uma fonte localizada (campo próximo) para o campo de radiação livre (campo distante), ou do campo distante para um detector localizado (campo próximo). Assim, nanoantenas ópticas podem ser usadas como eficiente sondas de SNOM.

Para o desenvolvimento de nanoantenas ópticas é necessário o cálculo de suas dimensões, visando sua utilização para alguma frequência de radiação específica. Isso pode ser feito calculando o comprimento de onda do primeiro modo de LSPR para a geometria da nanoantena que será usada, conforme apresentado na seção 3.4. Veja por exemplo o trabalho intitulado *Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas* [67], onde L. Novotny calcula de forma analítica o comprimento de onda de LSPR de nanobastonetes de alta razão de aspecto, gerando a seguinte relação entre  $\lambda_{ef}$  (que é igual a  $\lambda_{LSPR}$ ) e  $\lambda$ :

$$\lambda_{ef} = n_1 + n_2 \frac{\lambda}{\lambda_p}, \quad (3.34)$$

onde  $\lambda_p$  é o comprimento de onda relativo a frequência de plasma (138 nm para o ouro),  $n_1$  e  $n_2$  são coeficientes que, para nanorods de espessura  $D \ll \lambda$ , são dados, em nanômetros, por:

$$\begin{cases} n_1 = (13.74\pi D - 2D) - 0.12\pi D(1 + 141.04\varepsilon_2)/\varepsilon_2, \\ n_2 = 0.12\pi D\sqrt{1 + 141.04\varepsilon_2}/\varepsilon_2. \end{cases} \quad (3.35)$$

Um exemplo comparativo a dados experimentais consiste em um nanobastonete de ouro com razão de aspecto 8 : 1 (comprimento  $\mathcal{L} = 80$  nm e espessura  $D = 10$  nm) e suspenso em solução de constante dielétrica  $\varepsilon_2 = 1.72$ . O comprimento de onda efetivo será de  $\lambda_{ef} = 2L = 160$  nm. Assim, espera-se que para este caso  $n_1 = -122.25$  e  $n_2 = 34.21$ . Utilizando esses valores na relação 3.34, temos que o comprimento de onda da radiação que leva à ressonância de dipolo de meia onda nesse nanobastonete é  $\lambda = 1180$  nm. Este valor concorda com valores adquiridos por técnicas experimentais [67].

É importante ressaltar que a eq. 3.35 vale apenas para o caso de nanobastonetes com grande razão de aspecto. No entanto, a relação 3.34 é mais geral e pode ser usada para uma grande variedade de nanoantenas ópticas, sendo exigido apenas seu formato alongado. Assim, quando novos designs de nanoantenas ópticas são desenvolvidos, a relação 3.34 é utilizada para ajustar dados experimentais de LSPR, gerando assim novos valores de coeficiente  $n_1$  e  $n_2$  para a relação entre  $\lambda_{ef}$  e  $\lambda$  que dependerão da geometria e metal utilizado.

# Capítulo 4

## Sondas para SNOM

As sondas de SNOM são responsáveis por captar a informação em campo próximo e transmiti-la para campo distante, e *vice-versa*. Portanto, é a sonda o principal componente do sistema SNOM, a qual definirá a sua qualidade. Tanto o aumento de sinal, ligado ao contraste da imagem final, como o limite de resolução produzida pelo sistema, aproximadamente o tamanho do raio de seu ápice, dependem da sonda utilizada em SNOM. No entanto, como observado na introdução desta tese, a fabricação com reprodutibilidade de boas sondas de SNOM é ainda desafiador, e portanto tema de grande parte dos trabalhos publicados nessa área do conhecimento nos últimos anos [18, 29, 31].

Este capítulo começa pela descrição dos mecanismos de aumento de campo no ápice de sonda, seguido pela apresentação do estado da arte na fabricação de sondas para SNOM. Na seção seguinte, será descrito o método de fabricação de sondas de SNOM mais utilizado atualmente: o desbaste eletroquímico de fio de ouro [29, 68]. Na sequência, será abordado o método litográfico de fabricação de micropirâmides metálicas, que chamam a atenção devido à sua reprodutibilidade e factibilidade industrial [69].

### 4.1 Mecanismos de aumento de campo elétrico em uma ponta

Dois diferentes efeitos levam ao aumento de campo elétrico no ápice de uma ponta: o efeito eletrostático de pontas (*lightning-rod effect*) e o efeito de ressonância de plasmon de superfície. O primeiro gera pequenos fatores de aumento de campo que dependem do raio do ápice e da abertura cônica da ponta, mas apresenta fraca relação com o comprimento

de onda incidente. Por outro lado, o efeito plasmônico leva a intensos aumentos de campo elétrico que dependem fortemente do comprimento de onda da luz incidente, bem como do formato da sonda. Quando os dois mecanismos ocorrem simultaneamente, dependendo da configuração e metal da ponta, grandes fatores de aumento de campo elétrico são observados.

#### 4.1.1 Efeito de pontas (*lightning-rod effect*)

Mesmo quando não há a excitação de plasmons de superfície, uma estrutura cônica ou pontiaguda pode apresentar um aumento de campo elétrico não ressonante em seu ápice [2,30]. Neste caso, o aumento de campo é consequência do aumento da densidade eletrônica no ápice, conhecido como efeito de pontas (*lightning-rod effect*) em eletrostática. O campo elétrico tratado em um sistema SNOM é componente da radiação eletromagnética incidente. Apesar disso, o campo elétrico pode ser considerado eletrostático na região da extremidade da sonda quando o diâmetro do ápice for muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente. Assim, o campo movimenta os elétrons no metal, os quais acumulam nas regiões de singularidades [1]. Quando o campo tem polarização paralela ao eixo da ponta, um forte aumento de densidade elétrica ocorre em seu ápice [30,40,41].

É importante notar que esta oscilação de elétrons na superfície da sonda, como ocorre no efeito de pontas, difere da ressonância de plasmon de superfície. Como apresentado no capítulo 3, o polariton de plasmon de superfície (SPP) é a oscilação coerente e ressonante de elétrons de superfície, sendo um modo normal da função de onda e portanto uma onda que propaga na superfície metálica [2,5]. Isso contrasta com o movimento de cargas aqui considerado, que não são ondas propagantes no metal. Um exemplo claro desta distinção é o aumento de campo elétrico em pontas de tungstênio na faixa de frequências visíveis [40,70]. Nessas frequências, SPP não podem propagar em sondas desse metal, pois neles o limite de frequência para excitação de SPP ocorre na faixa do infravermelho. Mas como a frequência de plasma desse metal ocorre na faixa do ultravioleta, oscilações de elétrons não ressonantes são permitidas em frequências visíveis [71]. Dessa forma, o pequeno fator de aumento de campo observado nessas sondas provém unicamente do efeito de pontas [72,73].

As características mais importantes no aumento de campo por efeito de pontas são: (a) o aumento varia apenas fracamente com a frequência da radiação incidente até a frequência



de plasma ( $\omega_p$ ) do metal, a partir da qual o efeito é extinto [72, 74]; (b) o fator de aumento do campo elétrico depende da geometria da sonda, sendo inversamente proporcional ao diâmetro de seu ápice [72]; (c) a abertura cônica ( $\theta$ ) também tem influência, sendo os melhores valores de  $\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$  [74].

A característica relativa à pequena influência da frequência da radiação no aumento de campo deve ser entendida com ressalvas. O aumento dependerá da condutividade do metal e portanto será maior para menores comprimentos de onda [31]. Mas essa relação com a frequência da luz é bem mais comportada ao comparar com a dependência espectral de efeitos plasmônicos, como observado na Figura 4.1. Em geral, o efeito de pontas varia linearmente com a frequência na faixa de frequências visíveis.

Apesar do efeito de pontas, sondas de tungstênio não são adequadas para aplicações em SNOM. Elas apresentam fraco aumento de campo elétrico no ápice, o qual não é suficiente para gerar contraste entre o sinal de campo próximo e o sinal de campo distante [2]. De uma forma geral, o mecanismo de aumento relativo apenas ao efeito de pontas é considerado fraco mesmo em pontas de metais nobres, onde o efeito de ressonância plasmônica tem papel principal [70]. No entanto, ainda não existem trabalhos que apresentam uma clara distinção entre fatores de aumento de pontas de ouro e prata gerados apenas pelo efeito de pontas e gerados pelo efeito conjunto de pontas e excitação de plasmon de superfície. O que se pode inferir é que sondas de formato adequado para gerar o efeito de pontas, como sondas cônicas, lisas e de pequeno ápice, mas que ainda assim não apresentam bom fator de aumento de campo não devem suportar modos de plasmon de superfície. Dos nossos testes, observamos que o fator de aumento apenas por este efeito não deve ser superior a  $f = 2.5$ , como será apresentado no capítulo 6.

### 4.1.2 Efeito de ressonância de plasmon

A excitação de plasmon de superfície em sondas de SNOM leva a grande aumento de campo elétrico e pode ocorrer de três formas distintas: por nanoestruturas no ápice da sonda que suportam ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), por plasmon de gap entre a sonda e um substrato condutor, e por corrugações no corpo da sonda e distante do ápice [29]. Devido ao descasamento do vetor de onda (capítulo 3), uma simples sonda que não apresenta nenhum limite estrutural em escala submicrométrica e aplicada sobre um substrato dielétrico não apresentará ressonância de plasmon de superfície. Uma

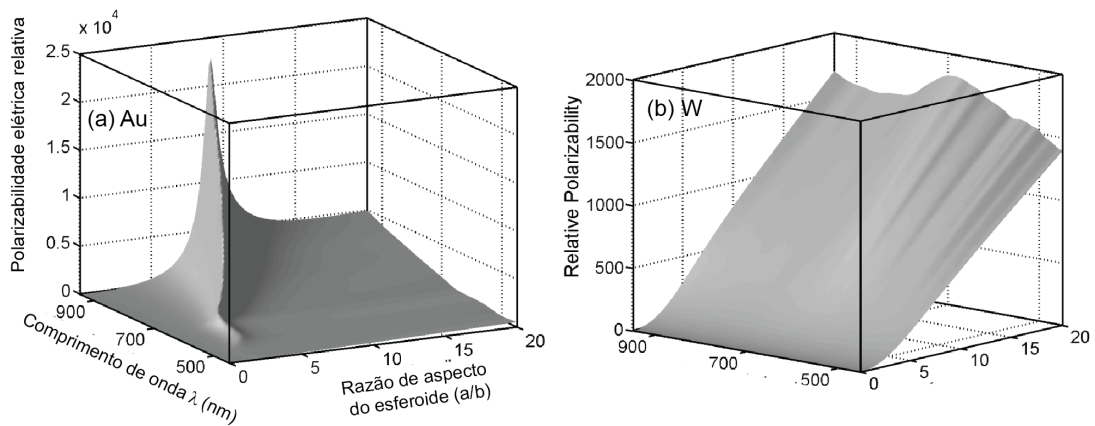


Figura 4.1: Polarizabilidade elétrica calculada para esferóides prolatos de diferentes razões de aspecto para (a) Au e (b) W. A polarizabilidade elétrica é proporcional ao fator de aumento de campo elétrico nas extremidades do esferóide [72]. Observa-se a pequena dependência da polarizabilidade com o comprimento de onda da radiação incidente para o esferóide de W. Por outro lado, a forte dependência da polarizabilidade do Au com a razão de aspecto do esferóide e com o comprimento de onda sugerem fortes efeitos plasmônicos. Adaptado de [72].

sonda simples como essa poderá apresentar apenas o efeito de pontas e conseqüentemente levará a baixos fatores de aumento de campo. Assim, grande parte da literatura da área se dedica à elaboração de novas sondas para SNOM que utilizam efeitos plasmônicos para a melhoria de sua eficiência óptica. Algumas dessas sondas serão apresentadas na próxima seção e baseiam-se, na maioria dos casos, no uso de nanoestruturas fixadas no ápice que geram o efeito de nanoantenas ópticas.

Como discutido no capítulo 3, a ressonância de LSP em nanoestruturas de metais nobres pode ser excitada diretamente por radiação eletromagnética, sem a necessidade do casamento entre vetores de onda. Além disso, LSPR apresenta grande aumento de campo elétrico nas extremidades da nanoestrutura e forte dependência da frequência de absorção com a sua dimensão e geometria. Assim, caso uma sonda utilize uma nanoestrutura ou limites que distam do ápice a metade do comprimento de onda efetivo, ela apresentará características de nanoantenas ópticas de meia onda. Como consequência, grandes aumentos de sinal são esperados.

Veja que qualquer imperfeição na superfície como fronteiras de grãos, por exemplo, funciona como barreira de potencial que poderá levar à LSPR. Assim, efeitos de LSPR podem ocorrer mesmo que por acaso em sondas feitas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. Essa pode ser a explicação para que apenas uma pequena fração de pontas produzidas por esse método apresenta bom fator de aumento de campo elé-

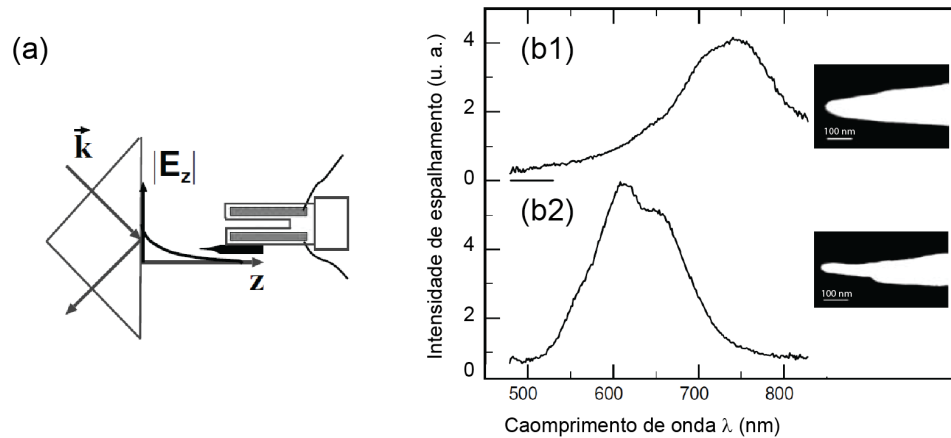


Figura 4.2: (a) ilustração esquemática do sistema de excitação de SPP por onda evanescente. (b) espectro de espalhamento de pontas de Au vistas em imagens de SEM. Adaptado de [72].

trico, como reportado na literatura [28]. Neacsu e coautores [72] utilizaram um sistema engenhoso para o estudo de efeitos plasmônicos em sondas de ouro e tungstênio. Nesse sistema, as sondas são posicionadas próximo à região de reflexão da luz incidente em um prisma, como observado na Figura 4.2. A onda evanescente que aparece do outro lado do prisma excita plasmons de superfície na sonda e a luz espalhada é coletada por lentes objetivas de longa distância de trabalho. Como já comentado, as sondas de W apresentaram apenas aumentos de campo fracos e independentes do comprimento de onda da luz. Por outro lado, as sondas de Au apresentaram fortes aumentos de campo elétrico quando a polarização é paralela ao eixo da sonda. Esses aumentos de campo aparecem como bandas de espalhamento relativos a bandas de absorção de plasmon de superfície, as quais são fortemente influenciadas pelo comprimento de onda da luz incidente. Além disso, foi observado que cada sonda de Au apresentava uma banda distinta, as quais foram relacionadas com imperfeições de sua superfície que levam a diferentes energias de LSPR, como observado nas imagens de SEM. Por exemplo, a segunda sonda apresenta uma dobra a aproximadamente 200 nm do ápice e máximo de aumento de campo elétrico em 600 nm.

Outra forma de excitação de plasmon de superfície na sonda de SNOM se baseia na utilização de ponta de ouro ou prata sobre substrato metálico e atômica e plano. O mecanismo plasmônico que ocorre nessa configuração é chamado de plasmon de gap. Quando uma ponta metálica pontiaguda, polarizada por efeito de pontas, é aproximada a uma superfície metálica, cargas opostas se concentram no substrato metálico. Pelo

método de imagem, pode-se considerar que a densidade de cargas induzidas no substrato corresponde a uma ponta imagem com polarização oposta dentro do substrato e à mesma distância da interface. Logo, a configuração geral retrata um dipolo que interage com o dipolo imagem induzido no substrato [30]. A energia de ressonância do plasmon de gap, assim como o aumento de campo elétrico na lacuna entre a ponta e o substrato, diminuirá com o aumento da separação entre a sonda e a amostra. Este é o mecanismo de aumento de campo usado em sistemas SNOM baseados em STM, onde a ponta pode ser aproximada do substrato a distâncias bem menores que as realizadas por SNOM baseado em AFM. Com esse sistema, a luz pode ser acoplada a plasmons de forma eficiente e em espaço confinados bem menores que o raio do ápice da sonda, produzindo imagens de resolução espacial da ordem de 1 nm [25, 26]. A grande vantagem dessa configuração é o controle da banda de absorção plasmônica pelo ajuste da distância entre a sonda e amostra, o qual é um processo bem mais preciso que por dimensionamento de nanopartículas de ouro coladas na extremidade de pontas dielétricas. Por outro lado, a necessidade do uso de substrato atômicamente plano e sistema de STM restringe a aplicabilidade da técnica.

A terceira forma é baseada na utilização de corrugações no corpo da sonda a distâncias entre 5 e 30  $\mu\text{m}$  do ápice, para acoplamento do laser do sistema com SPP na sonda. Como apresentado no capítulo 3, o comprimento de propagação do SPP é da ordem de 10  $\mu\text{m}$  para o ouro. Isso significa que o SPP que propaga na sonda terá seu campo elétrico reduzido por um fator de  $\sim 0.37$  após percorrer 10  $\mu\text{m}$ , chegando ao ápice da sonda com intensidade relativamente alta. Por fatores geométricos da sonda, assim como ocorre no efeito de pontas, essa excitação plasmônica leva a um grande aumento de densidade elétrica no ápice. Uma grande vantagem dessa configuração é que o laser é focalizado no corpo da sonda utilizando um sistema SNOM com iluminação lateral. Assim, o sinal coletado por outra lente objetiva no plano da amostra conterá apenas informação de campo próximo, proveniente do ápice da sonda. Com a eliminação do sinal de campo distante em adição a efeitos plasmônicos, valores altos de fator de aumento de campo são possíveis [29].

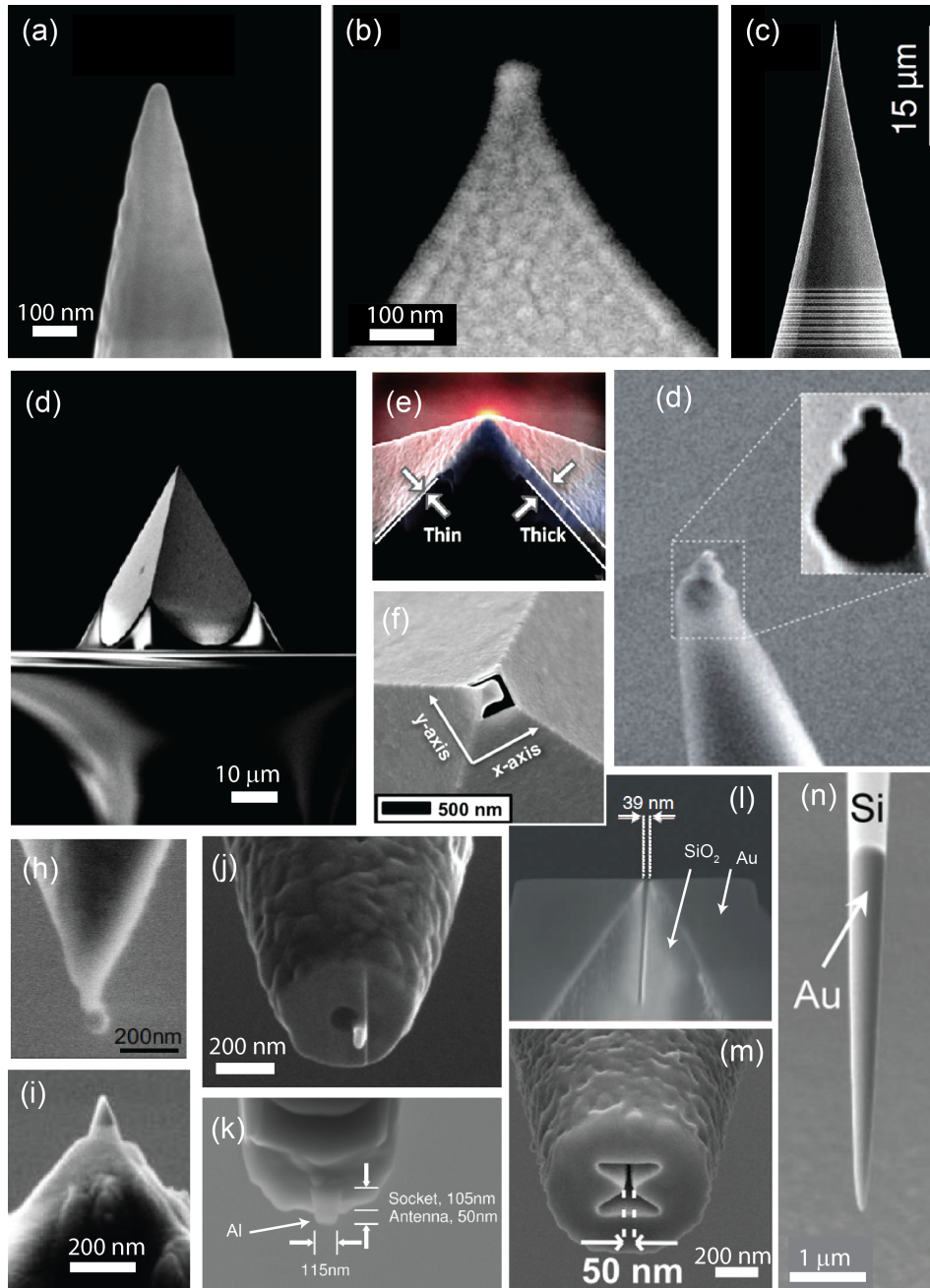


Figura 4.3: Imagens de SEM de diferentes geometrias para sondas de SNOM. (a) ponta de ouro fabricada por desbaste eletroquímico de fio de ouro; (b) sonda de AFM encapada com filme de Ag [18]; (c) ponta de ouro com corrugação em seu corpo desbastado por FIB para excitação de SPP [75]; (g) nanoantena óptica baseada em trímeros de nanoesferas de ouro de diferentes diâmetros que levam ao aumento de campo por efeito cascata [76]; (d) pirâmide micrométrica de ouro fabricada por método litográfico [69]; (e) pirâmide de ouro com diferença nas espessuras das paredes [77]; (h) pirâmide de prata com corte em forma de C na sua extremidade [78]; (h) ponta de material dielétrico com nanoesfera de ouro fixada ao ápice [79]; (i) sonda de AFM com cone de Au fabricado por técnica litográfica e fixado ao ápice [80]; (j) antena de 1/4 de onda feita de Al e esculpida no ápice de uma sonda de *aperture-SNOM* [81]; (k) antena de 1/2 onda feita de Al esculpida no ápice de uma ponta de material dielétrico e com eixo perpendicular ao eixo da ponta [82]; (l) sonda “campanile” microfabricada por método litográfico [83]; (m) nanoantena com abertura do tipo “bowtie” [84]; (n) nanoantena de ouro fixada em sonda de AFM e esculpida por FIB para aplicação em NIR-SNOM [85].

## 4.2 Estado da arte

Atualmente, existe uma grande variedade em designs de sondas para SNOM. Provavelmente as sondas mais utilizadas são baseadas em pontas sólidas de ouro fabricadas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro [29] (Figura 4.3 (a)). Esse método será apresentado com detalhes na próxima seção (4.3) e foi utilizado para a fabricação de sondas para os estudos desta tese. Inclusive, essa é uma sonda de SNOM comercial, como pode ser visto em [86], talvez influenciada pela aceitação deste tipo de sonda no mercado, uma vez que grande parte das publicações em SNOM na última década tenham usado sondas como a descrita. Boas sondas podem ser produzidas por esse método, apresentando boas qualidades estruturais como ângulo de abertura cônica entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$ , ápice de diâmetro inferior a 30 nm e superfície lisa. No entanto, o processo de fabricação não controla sua geometria e tamanho de ápice e, portanto, essas sondas não são reproduzíveis. Mais importante ainda, a taxa de sucesso deste método é bastante baixa e boa parte das sondas produzidas são descartadas por uma primeira inspeção por microscopia óptica [30]. Além da dificuldade na reprodutibilidade da morfologia das pontas, efeitos plasmônicos que geram aumento de campo elétrico no ápice são dificilmente observados nessas sondas. Mas por se tratar de uma ponta com grãos cristalinos [87], imperfeições na superfície podem acidentalmente gerar LSPR na faixa do visível. Por consequência, mesmo em trabalhos de TERS onde pontas com boa morfologia são selecionadas, um amplo espectro de fatores de aumento de campo elétrico é observado [28,29].

Outra forma bastante difundida para fabricação de sondas de SNOM é a deposição de filmes de ouro, prata ou alumínio sobre pontas fabricadas para AFM [88–91] (Figura 4.3 (b)). Sondas como essas são também vendidas comercialmente [92]. Esse tipo de sonda é muitas vezes usado em sistema SNOM baseado em AFM convencional, onde se utiliza cantilever para o sistema de sensoriamento de interação sonda-amostra. Uma desvantagem desse tipo de sonda é a alta rugosidade da superfície metálica, o que impacta diretamente no amortecimento de SPP e, por consequência, na diminuição de efeitos plasmônicos [30]. Por outro lado, pontas cobertas com filmes de prata podem gerar aumentos de sinal quando a rugosidade na sua extremidade casa com a energia de LSPR, assim como em filmes de prata usados na técnica de SERS [91]. Mas infelizmente esse método de fabricação de sondas para SNOM não é reprodutível. Primeiro, a deposição metálica influencia o desempenho do cantilever. Segundo, caso uma ponta de polímero for

utilizada, o aquecimento devido à deposição térmica pode degradar sua geometria. Caso pontas de silício ou óxido de silício sejam usadas como base, o formato final da sonda não será bem controlado devido à baixa adesão de filmes de prata e ouro nesses materiais [18]. Na prática, apenas 20 a 30% dessas sondas apresentam aumento de campo, e mesmo assim da ordem de apenas  $f \approx 2$  [18, 89–91].

Uma forma de garantir bons aumentos de campo elétrico em pontas sólidas de ouro e evitar informação de campo distante ( $E_A$ ) é a excitação de SPP no corpo de pontas sólidas. Ao evitar a informação de campo distante, observa-se uma melhor razão sinal/ruído. Recentemente, Schmidt, *et al.* [75], e Berweger, *et al.* [93], utilizaram feixe de íons focalizado (FIB) para a realização de corrugações a distancias da ordem de  $30 \mu\text{m}$  e  $20 \mu\text{m}$ , respectivamente (Figura 4.3 (c)). Quando o período  $a$  das corrugações for igual a  $2\pi/k_g$ , sendo  $k_g$  a diferença de momento entre o laser e o plasmon de superfície, a energia do laser é eficientemente convertida em SPP que propaga até o ápice da sonda. Com isso, excelentes fatores de aumento de campo elétrico são obtidos, uma vez que a informação de campo distante é suprida. Por outro lado, as desvantagens da utilização desse tipo de sonda recaem sobre a necessidade do uso de um sistema óptico especial, com uma objetiva dedicada à incidência do laser nas corrugações, e outra lente objetiva dedicada à detecção da luz espalhada na amostra, além da necessidade de fabricação de sondas sólida monocristalinas que apresentem superfície com baixíssima rugosidade. Qualquer imperfeição na superfície entre as corrugações e o ápice refletiria em absorção de SPP e diminuição do aumento de sinal.

Recentemente, Johnson e coautores [69] introduziram um novo método de fabricação de sondas. Trata-se da aplicação de pirâmides de ouro ou prata como sondas de SNOM (Figura 4.3 (d)). As pirâmides são produzidas pela deposição de aproximadamente 200 nm de ouro ou prata em cavidades piramidais em silício (*template stripped gold pyramids*). As cavidades são fabricadas com reprodutibilidade por método litográfico que utiliza o efeito da forte anisotropia no desbaste do silício por solução de KOH para gerar cavidades de formato piramidal que são usadas como moldes para as pirâmides metálicas [94–96]. As pirâmides são retiradas das cavidades colando-as em fio fino de tungstênio com cola Epóxi ( $\varepsilon \approx 2.4$ ), transformando-as em sondas para SNOM. Esse método tem a grande vantagem em produzir com reprodutibilidade pirâmides de ouro ou prata que apresentam superfície lisa e ápice nanométrico, da ordem de 20 nm. Por ser baseado em técnicas

litográficas, essas sondas podem ser fabricadas em escala industrial. Esse método será apresentado com maiores detalhes na seção 4.4 e foi utilizado para fabricação de sondas para estudos desta tese. Apesar de demonstrarem a reprodutibilidade em aumento de sinal da ordem de  $f \approx 3.3$ , nenhum efeito plasmônico foi demonstrado. Assim, o efeito de aumento observado pode ser atribuído ao efeito de pontas, que nesse caso é intenso devido à geometria piramidal e ápice de 20 nm. Outras sondas piramidais foram reportadas na literatura e resultam de pequenas modificações no processo litográfico descrito. Como exemplo, pirâmides com diferença na espessura das paredes [77] (Figura 4.3 (e)) ou com cortes não simétricos na proximidade do ápice [78] (Figura 4.3 (f)) resultam na excitação de SPP quando iluminadas internamente, assim como ocorre na configuração de Kretschman, mas com interferência construtiva no ápice. Veja que a pirâmide simples levaria à interferência destrutiva nesse ponto. Im *et al.* [97] reportam a modificação das cavidades piramidais por crescimento de SiO<sub>2</sub> para gerar pirâmides com ápices mais finos.

Outros designs de sondas de SNOM têm como princípio a aplicação do conceito de nanoantenas ópticas de meia onda para aumento de sinal [29]. Como exemplo, pontas dielétricas com nanopartículas coloidais fixadas em seus ápices [79,98–102] (Figura 4.3 (h)), ou nanocones de ouro fabricados por litografia e fixados à pontas de AFM [80] (Figura 4.3 (i)) apresentam reprodutibilidade no aumento de campo elétrico [29]. Como comentado no capítulo 3.6, para a utilização dessas sondas, a frequência do laser deve ser sintonizada com a banda de absorção relativa à excitação do primeiro modo de LSPR. Além disso, é essencial que a polarização do campo elétrico coincida com o eixo da nanoantena. Assim, a utilização de nanopartículas no ápice da sonda com orientação adequada é ainda um processo complexo. Uma forma de facilitar este ponto é usar nanopartículas esféricas. No entanto, ou elas apresentam baixo fator de aumento de campo por serem muito pequenas, ou não geram imagens de boa resolução espacial [29]. Höppener *et al.* [76] demonstraram excelente fator de aumento de campo conjugado a boa resolução espacial ao acoplar três esferas de ouro no ápice da sonda (Figura 4.3 (g)). Taminiou *et al.* [81] (Figura 4.3 (j)), e Neumann *et al.* [82] (Figura 4.3 (k)) apresentaram sondas dielétricas com nanoantenas de alumínio esculpidas no ápice por meio de deposição metálica seguida de desbaste por FIB, gerando ressonância óptica na direção do eixo da sonda e perpendicular ao eixo, respectivamente. As duas sondas apresentam bom fator de aumento de campo associado a boa resolução espacial quando a energia do laser é casada com a energia da ressonância



das nanoantenas ópticas.

Uma sonda que merece destaque é a apresentada por Huth, *et al.* [85]. Trata-se de uma ponta de ouro sólida monocristalina e de tamanho micrométrico como prolongamento de uma ponta de AFM comercial feita de silício (Figura 4.3 (n)). Essa sonda é produzida inteiramente dentro de um microscópio de feixe dual. Uma peça micrométrica e monocristalina de ouro é fixada na extremidade da ponta de AFM por meio de deposição de Pt induzida por FIB. Em seguida a ponta é totalmente moldada por meio de desbaste com FIB. O resultado é uma nanoantena óptica baseada em uma ponta sólida de ouro com tamanho determinado pelo desbaste com FIB. Nesse trabalho, os autores utilizam mapa de EELS para criar uma relação entre o tamanho da sonda e o comprimento de onda para o primeiro modo de ressonância de LSP (ressonância da antena de meia onda). Essa caracterização é semelhante ao que será apresentado nesta tese no capítulo 6. A sonda produzida por este método provou ser altamente eficiente na região do infravermelho, sendo assim apropriada para SNOM nessa faixa de frequências. Para haver ressonância na faixa de frequências visíveis a antena deverá ter tamanho inferior a 400 nm, mas o desbaste não possibilita controle para a fabricação de pontas nessa escala.

Outro tipo de sonda é a que utiliza o mecanismo de aumento por plasmon de gap, como por exemplo a sonda “campanile” microfabricada por método de litografia [83] (Figura 4.3 (l)), ou a chamada nanoantena com abertura do tipo “bowtie” fabricada por desbaste por FIB de fibra óptica metalizada [84] (Figura 4.3 (m)). Nessas sondas, múltiplas estruturas de ouro, prata ou alumínio são produzidas na extremidade de guias de onda de forma a criarem um espaçamento de poucos nanômetros ( $< 50$  nm) entre elas e assim produzir o efeito de plasmon de gap. Com elas, bons aumentos de sinal acompanhados a resolução da ordem de 40 nm foram reportados [83, 84].

De uma forma geral, sondas simples como feitas por desbaste eletroquímico ou deposição metálica sobre pontas de AFM não apresentam fator de aumento de campo reproduzível. Sondas feitas por litografia não geram efeitos plasmônicos, e o aumento de campo é então limitado. Excelentes aumentos de campo elétricos aliados a boa resolução espacial podem ser alcançados pelo uso do conceito de nanoantena óptica no ápice de sondas de SNOM. No entanto, sondas como essas que apresentam controle na energia de ressonância da nanoantena óptica são fabricadas por métodos complexos e que demandam grandes gastos em sua fabricação. Um novo método para gerar LSPR em sondas de SNOM com

alto controle da energia de ressonância no visível e de simples fabricação foi desenvolvido no trabalho desta tese e será apresentado no capítulo 6.

### 4.3 Método de fabricação de ponta de SNOM por desbaste eletroquímico de fio de ouro

Como comentado anteriormente, o método de fabricação de sondas de SNOM baseado em desbaste eletroquímico de fio de ouro é provavelmente o mais utilizado devido à sua simplicidade. O método de desbaste eletroquímico de fio é utilizado há décadas para fabricação de pontas de tungstênio para técnica de STM, e por isso apresenta muitas variações. Mas, em geral, esse método trata da aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo, normalmente um aro de fio mais espesso de platina, e o fio de ouro que formará a ponta (ânodo) que é posicionado no centro do aro. A reação ocorre sob solução eletrolítica, normalmente uma solução de HCl (37%) e álcool etílico. Convencionalmente, tanto o cátodo como o ânodo ficam submersos na solução [103, 104].

Neste trabalho, no entanto, utilizamos uma variação desse método conhecida como método laminar de desbaste eletroquímico (*lamella-dropoff electrochemical etching method*) [38, 103–105]. Nesse método, o aro de platina suporta uma membrana do eletrólito. Assim, o fio de ouro (ânodo) transpassa a membrana de eletrólito, como ilustrado na Figura 4.4. O desbaste ocorrerá predominantemente na interface eletrólito-ar, onde em certo momento o fio é rompido. Caso a corrente seja interrompida no exato momento em que o rompimento ocorre, uma ponta com ápice nanométrico é obtida. Em nossos experimentos, utilizamos um aro de diâmetro de 5 mm feito de fio de platina de espessura de 1 mm. Utilizamos fio de ouro de espessura de  $100\ \mu\text{m}$  e pureza de 99.995%, o qual dá origem às pontas. Antes do desbaste, os fios de ouro foram submetidos a tratamento térmico ( $850\ ^\circ\text{C}$  por 1 h seguido de lento decréscimo da temperatura) e limpeza com acetona, a fim de se obter pontas com maiores grãos cristalinos e livre de contaminações.

O uso de HCl na solução eletrolítica justifica-se pelo baixo potencial de oxidação do Au com íons  $\text{Cl}^-$ . O etanol diminui a formação de bolhas durante o processo de desbaste, além de ajudar a dispersar as partículas de  $\text{AuCl}_x^-$  produzidas no processo e que atrapalham o prosseguimento da reação [104].

O desbaste eletroquímico de ouro em solução altamente ácida envolve três processos:

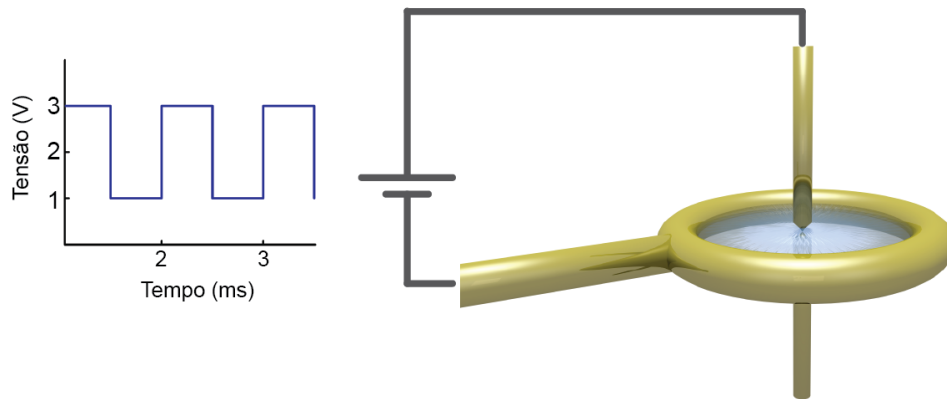
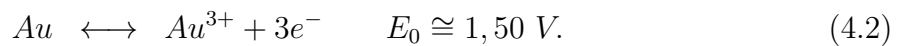
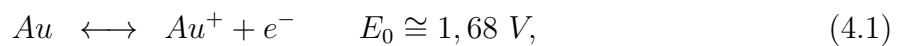


Figura 4.4: Ilustração esquemática do método lamelar de fabricação de nano ponteiros de Au.

a oxidação, a complexação e a difusão. Nesse primeiro processo um elétron de valência  $6s$  e dois dos elétrons  $5d$  são extraídos [104]. Essas reações de oxidação necessitam dos seguintes potenciais:



Na presença de ácido hidrocloreto,  $Au^+$  e  $Au^{3+}$  formam vários complexos de cloretos de ouro que são bastante estáveis [104]. A fonte de  $Cl^-$  (agente complexador) vem da dissolução de  $HCl$  em ambiente aquoso. É importante notar que, apesar da maior parte dos cátions de ouro se transformarem em ânions de cloretos de ouro, íons de ouro podem reagregar ao fio de ouro. Por isso é necessário uma boa difusão dos íons nessa região. A reação mais comum é a seguinte:



Um fator crítico no processo de fabricação de pontas por esse método é a interrupção da corrente quando ocorre o rompimento do fio (ânodo) e a queda da parcela inferior do mesmo. O processo de desbaste deve ser interrompido exatamente no momento do rompimento. Caso prossiga, mesmo por milésimos de segundos, o ápice da ponta produzida será corroído aumentando seu diâmetro.

Com base nesses conceitos, montamos uma instalação para a produção de pontas de

Au para SNOM. Trata-se de um estágio com liberdade de translação vertical que suporta o eletrólito e um suporte vertical com uma pinça em altura fixa, acima do estágio, onde fica posicionado o fio de Au na vertical. Para aplicar a corrente com controle por Labview, utilizamos uma fonte de tensão da HP-Agilent 6812B.

Após os primeiros testes observamos que a aplicação de uma diferença de potencial com ondas quadradas (AC) gerava resultados mais homogêneos que para tensão DC. Isso é consequência da melhor difusão dos cloretos de ouro no eletrólito e corrobora com os resultados da referência [38]. Os melhores valores de tensão e frequência (2 V AC + 1 V DC, 1 kHz) foram determinados experimentalmente e podem variar dependendo da configuração utilizada. Por exemplo, a oxidação das pinças e conexões com os fios alteram a resistência do circuito e modificam os valores ótimos. Por esse motivo, todas as partes metálicas tiveram que ser bem protegidas com filme plástico para a diminuição do efeito de oxidação.

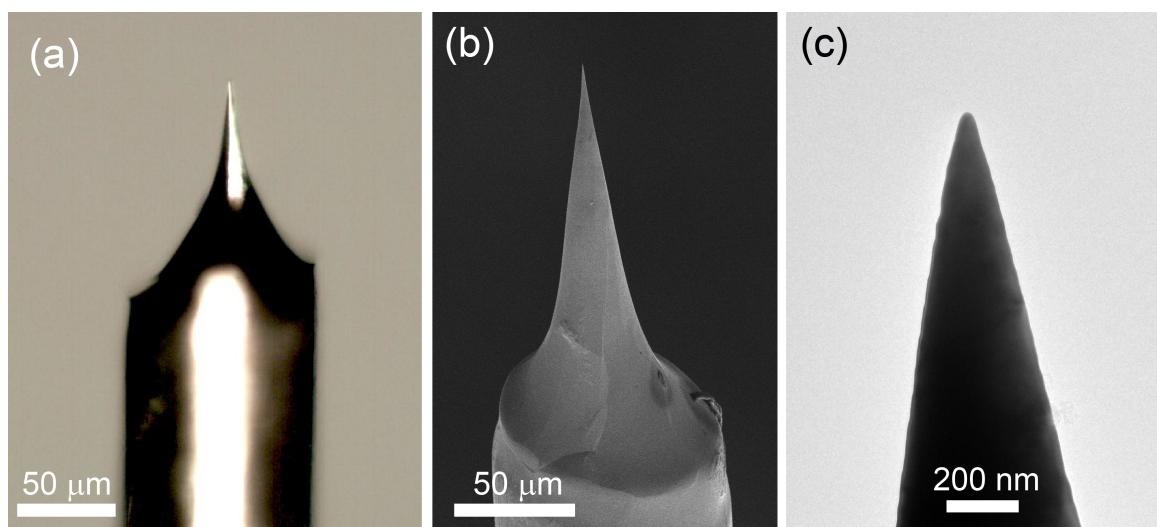


Figura 4.5: Imagens de pontas fabricada no INMETRO pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. As imagens foram adquiridas por microscopia óptica, SEM e TEM, respectivamente.

Elaboramos então um programa Labview, como exemplo da referência [38], que projeta a tensão AC+DC estabelecida e que é capaz de cortar a corrente quando uma variação brusca da corrente é analisada. Essa variação da corrente ocorre exatamente no momento em que o fio é rompido e indica o momento em que o desbaste deve ser interrompido. Por esse método, pudemos produzir pontas com boa razão de aspecto, baixa rugosidade e tamanho de ápice. No entanto, essas pontas representam uma porcentagem inferior a 5% de todas as pontas produzidas pelo sistema já otimizado. Veja que esse resultado já era esperado e apenas reforça o fato da falta de reprodutibilidade de sondas feitas dessa

forma. Para o objetivo traçado, que é a caracterização dessas pontas por microscopia eletrônica, obtivemos amostras suficientes e com boa qualidade, como pode ser visto na Figura 4.5.

## 4.4 Método de fabricação de pirâmides de ouro

A utilização de pirâmides de ouro como sondas de SNOM foi apresentado pela primeira vez na referência [69], de 2012. Em seguida, modificações estruturais dessas pirâmides foram reportadas, como apresentado na seção 4.2 dessa tese [77, 78, 97]. Paralelamente, Jose *et al.* [106] apresentam a aplicação dessas pirâmides para dieletroforese. Mas é importante notar que o método de fabricação de pirâmides de ouro ou prata pelo método *template striped lithography* já tinha sido reportado anteriormente, como pode ser visto nas referências [95, 96, 107, 108].

O método é baseado em dois princípios básicos: a forte anisotropia espacial no desbaste de silício com solução aquosa de hidróxido de sódio, e a fraca adesão de metais nobres à superfície do silício. Assim, as cavidades piramidais em silício são produzidas como consequência da forte anisotropia do desbaste, revelando os planos  $\{111\}$ , e servem como molde para as pirâmides de ouro ou prata. A Figura 4.6 ilustra cada passo do processo de fabricação de sondas de SNOM baseadas em pirâmides de ouro, enquanto a Figura 4.7 apresenta imagens de SEM e de microscopia óptica de três etapas do processo de fabricação e da pirâmide de ouro já preparada como sonda de SNOM.

Um *waffer* monocristalino de Si  $\{100\}$  com camada de 100 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou 300 nm de  $\text{SiO}_2$ , é o material de partida. Para melhores resultados, é aconselhável utilizar  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como máscara já que esse material é  $14\times$  mais resistente à solução de KOH em comparação ao  $\text{SiO}_2$ . Além disso, quanto mais puro o Si maior será a razão de anisotropia do desbaste ( $\{100\}/\{111\}$ ), e melhor será a qualidade da cavidade piramidal produzida [94]. Portanto, especificações desejáveis para o *waffer* de Si são: a dopagem tipo  $n$  e resistividade inferior a  $0.06 \Omega \cdot \text{cm}$ . O primeiro passo do processo de fabricação, ilustrado na Figura 4.6 (a), constitui a remoção da camada protetora de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de áreas circulares com diâmetro da ordem de  $20 \mu\text{m}$ , expondo o Si nessas regiões. Para isso, pode-se utilizar o FIB em um microscópio de feixe dual (*ion-beam lithography*) ou mesmo o processo de litografia convencional. Nesse último, deposita-se um filme fino de fotoresist (ou PMMA no caso

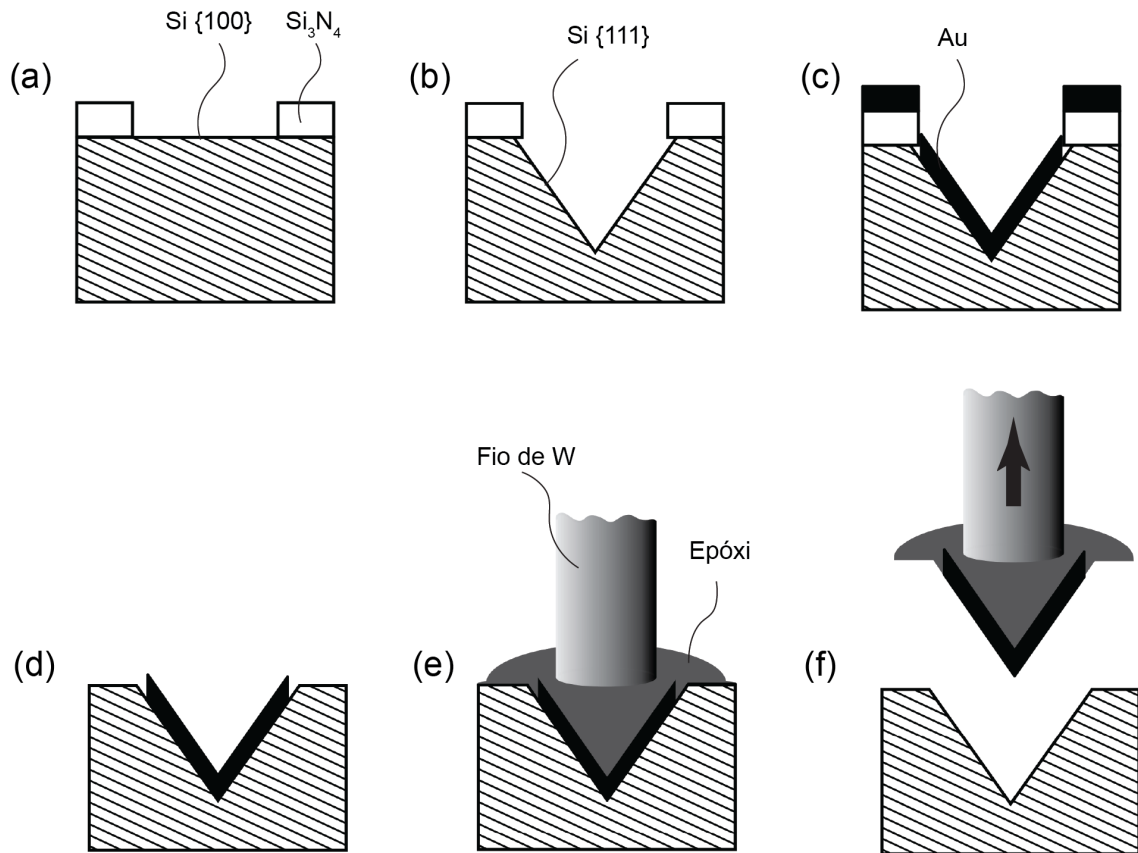


Figura 4.6: Ilustração esquemática das etapas do processo de fabricação de pirâmides de ouro pelo método *template striped lithography*.

de litografia por feixe de elétrons) onde é realizada a litografia óptica. Após o processo de revelação, onde é removido o filme polimérico sensibilizado das regiões circulares, utiliza-se uma solução de baixa concentração de ácido fluorídrico (HF) para retirar o óxido das regiões circulares não protegidas por fotoresiste (ou PMMA). O restante da camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SiO}_2$  servirá de máscara para o processo de desbaste químico. A Figura 4.7(a) mostra uma imagem de SEM do resultado dessa etapa.

O próximo passo, Figura 4.6 (b), é o processo de desbaste químico em solução aquosa de KOH, ou NaOH, de concentração em massa igual a 30%. Preferivelmente, utiliza-se KOH por apresentar maior razão de anisotropia [94, 107]. O processo é realizado à  $60^\circ\text{C}$  por 140 min e o resultado desse processo são cavidades piramidais nas regiões onde o Si estava exposto. o formato piramidal das cavidades é consequência do fato do Si apresentar forte anisotropia no desbaste químico com essa solução, revelando as facetas mais resistentes à corrosão (planos {111}). A próxima etapa, Figura 4.6 (c), é a deposição do metal que

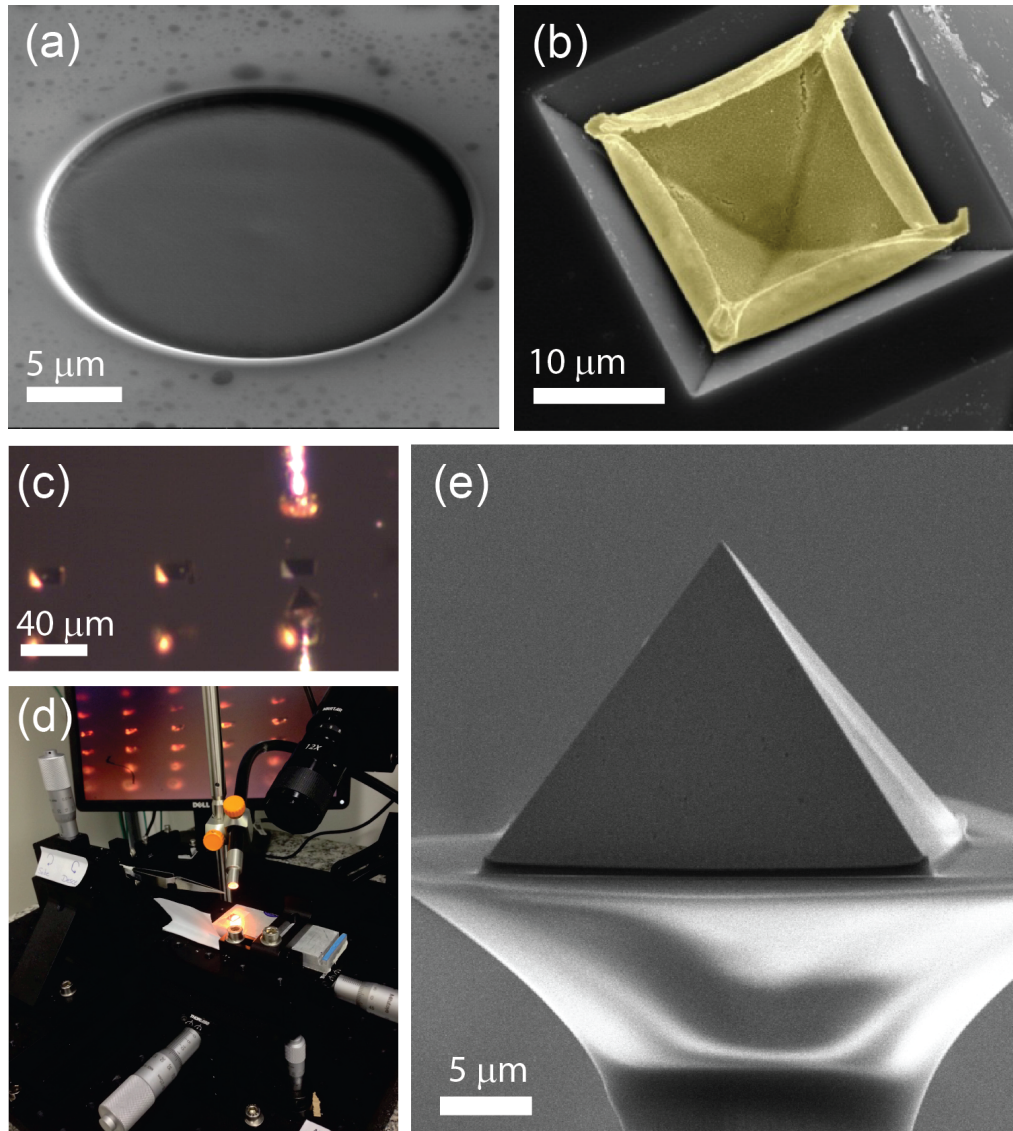


Figura 4.7: (a) e (b) são imagens de SEM de duas etapas do processo de fabricação de pirâmides de ouro, a criação da máscara em  $SiO_2$  e a retirada da máscara por HF. Nessa última, em uma imagem de SEM artificialmente colorida, observa-se a pirâmide dentro da cavidade de Si. (c) é uma imagem de microscopia óptica do momento em que a pirâmide é retirada da cavidade, etapa realizada no sistema de preparação de sondas visto em (d). (e) é uma imagem de SEM da pirâmide de ouro já preparada como sonda de SNOM.

constituirá a pirâmide por evaporação térmica à taxa de  $3 \text{ \AA/s}$  [107]. Observamos que a deposição por *sputter* leva a maior rugosidade na superfície das pirâmides e por isso a deposição térmica é preferível. Em sequência, a máscara de  $Si_3N_4$  ou  $SiO_2$  é removida, extraindo conjuntamente o filme metálico depositado por cima dela. Para isso, a amostra é imersa por 5 min em solução de ácido fluorídrico (HF) de concentração em volume igual a 5%. Essa etapa é necessária para que as pirâmides sejam posteriormente retiradas sem que sejam danificadas. O resultado dessa etapa é ilustrado na Figura 4.6 (d). A Figura 4.7 (b) apresenta uma imagem de SEM, artificialmente colorida, onde observa-se uma

pirâmide de ouro ôca dentro de uma cavidade piramidal.

Por fim, as Figuras 4.6 (e) e (f) mostram um fio de tungstênio, de  $15 \mu\text{m}$  de diâmetro já colado na extremidade de um *tuning fork*, que é usado para retirar a pirâmide, resultando em uma sonda de SNOM pronta para uso como observado na Figura 4.7 (e). Para tanto, utiliza-se cola Epóxi tanto para fixar o fio no *tuning fork*, como para fixar a pirâmide na extremidade do fio. O processo de montagem da pirâmide no fio de tungstênio deve ser feito em um sistema de estágios de translação micrométricos com o auxílio de um telescópio óptico com eixo na diagonal. Esse sistema é apresentado na Figura 4.7 (d), e o processo de remoção da pirâmide é observado na Figura 4.7 (c).

Esse método de fabricação foi realizado com êxito no Inmetro, resultando em pirâmides como a apresentada na Figura 4.7 (e). Cada etapa descrita foi otimizada por experimentos e caracterizações por microscopia óptica e SEM. Como exemplo, o tempo e a temperatura ótimas do processo de desbaste químico foram obtidas após testes experimentais seguidos por inspeção das cavidades por SEM. Considerando que a cavidade reflete no formato da pirâmide, o fundo dela deverá ser menor que  $40 \text{ nm}$  para que se obtenha uma pirâmide com dimensão do ápice inferior a esse valor. Alguns resultados relativos à reprodutibilidade do método serão apresentados no próximo capítulo.

Dos testes e caracterizações feitas nas cavidades piramidais, observamos que quando a área do silício exposto pela máscara apresentava pequenas variações na simetria circular, com um eixo da elipse maior que o outro, o resultado do processo de desbaste era uma cavidade em forma de cunha. Isso é, o fundo da cavidade piramidal gerada não era mais zerodimensional ( $< 40 \text{ nm}$ ) mas sim unidimensional ( $> 40 \text{ nm}$ ), como visto na Figura 4.8(a). A direção da linha do fundo dessas cavidades estará sempre na direção  $(110)$  ou  $(\bar{1}10)$ . A direção e dimensão  $S$  da linha do fundo da cavidade dependem dos eixos maior  $(\vec{a})$  e menor  $(\vec{b})$  da elipse da máscara (Figura 4.8(b)) da seguinte forma:

$$S = (\vec{a} + \vec{b}) \cdot (110) - (\vec{a} + \vec{b}) \cdot (\bar{1}10). \quad (4.4)$$

Caso  $S > 0$  sua direção será  $(110)$ , e se  $S < 0$  sua direção será  $(\bar{1}10)$ .

Ao completar o método de fabricação com essas cavidades, criam-se micromachados de ouro, como o apresentado nas Figuras 4.8(c) e (d). Em tese, essas estruturas também podem apresentar aumento de campo devido à ressonância de LSP na direção do ápice linear. Quando a energia e polarização do laser casarem com a da LSPR da microcunha,



fortes aumentos de campo elétrico são esperados nas extremidades do ápice, de forma semelhante ao apresentado na referência [82]. Considerando seu potencial tecnológico, esse desenvolvimento foi incorporado a um certificado de adição de um pedido de patente e foi depositado em 2012 [109].

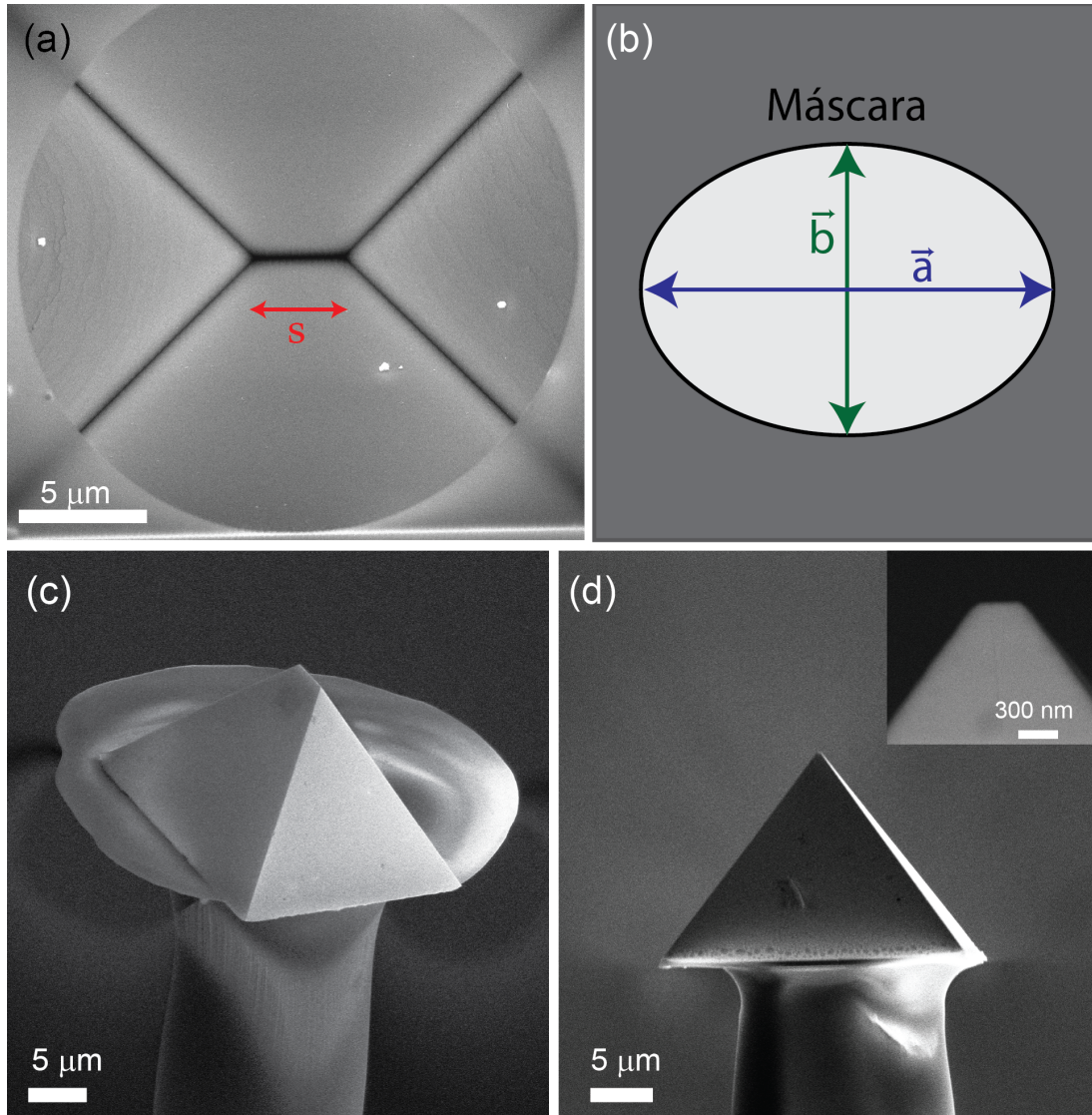


Figura 4.8: Imagem de SEM da cavidade em silício (a) que serve de forma para a cunha de ouro apresentada nas imagens de SEM em (c) e (d). Em (b), um desenho esquemático da máscara que leva à cavidade sugerida.

## Capítulo 5

# Caracterização de sondas de SNOM por técnicas de microscopia eletrônica

As propriedades ópticas de sondas de SNOM são fortemente dependentes do seu formato. Por este motivo, SEM é a técnica usual para a análise de características morfológicas de sondas de SNOM, como a dimensão do ápice, ângulo de abertura cônica, rugosidade e defeitos na superfície [29,30]. Porém, essas características dão informações indiretas sobre a eficiência óptica dessas sondas. A caracterização direta das suas propriedades ópticas é ainda um fator desafiador, haja vista a dimensão submicrométrica da parte opticamente sensível das pontas. Os métodos mais usuais para o estudo das funcionalidades ópticas de sondas de SNOM são a análise da luz espalhada elasticamente na região de seu ápice e a análise do aumento de sinal Raman ou de fluorescência quando aplicadas às amostras como moléculas fluorescentes e nanotubos de carbono. O uso dessas análises na determinação do aumento de campo elétrico na região do ápice das sondas foi discutido no capítulo 2 dessa tese. Uma forma mais consistente para a avaliação de propriedades plasmônicas com alta resolução espacial é a aplicação da técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) dentro de um microscópio eletrônico de transmissão. Essa técnica foi recentemente aplicada na análise de LSPR em nanopartículas metálicas, gerando com isso informações de efeitos plasmônicos locais e levando a melhor interpretação desses efeitos plasmônicos e de suas relações com a geometria das nanopartículas e meio de imersão [58,110].

Além da discussão da aplicação de técnicas como SEM, TEM e técnicas analíticas relacionadas para a caracterização de propriedades morfológicas das sondas, serão ainda discutidos os resultados da aplicação dessas técnicas na caracterização de cavidades piramidais em silício, e de pontas maciças fabricadas pela técnica de desbaste eletroquímico de fio de ouro.

## 5.1 Técnicas de microscopia eletrônica aplicadas à caracterização de sondas de SNOM

### 5.1.1 SEM, TEM e técnicas analíticas correlatas

A técnica de SEM aplicada à caracterização da morfologia de sondas de SNOM apresenta a vantagem de ser uma técnica rápida para este tipo de análise, quando comparada à TEM, ainda assim podendo gerar imagens com resolução espacial subnanométrica. Além disso, a ampla câmara de vácuo com estágio de longa translação possibilita analisar várias pontas de uma só vez. A preparação das amostras para a análise de SEM é também bastante simples, bastando fixar as pontas em um *stub* de alumínio com o uso de fita de carbono. Por todos estes motivos, o uso de SEM tem acompanhado o desenvolvimento de sondas de SNOM desde o advento dessa técnica, como pode ser visto nas referências [28, 30, 72, 98, 111], por exemplo. As principais características da sonda que resulta dessa análise são: a dimensão do ápice, que reflete na resolução espacial e no aumento de campo elétrico; o ângulo de abertura cônica, que indica a estabilidade mecânica da sonda e aumento de campo elétrico devido ao efeito de pontas; a rugosidade e defeitos na superfície da sonda, os quais atuam no amortecimento de plasmons e resultam na diminuição de efeitos ópticos na sonda.

Já a TEM é uma técnica mais sofisticada que leva à obtenção de imagens de alta resolução espacial (resolução atômica), mas que demanda maior tempo na preparação da amostra e na análise. Existem duas formas principais para a preparação da sonda para análise de TEM. A primeira é a fixação da extremidade da ponta em um suporte anelar de cobre de 3 mm próprio para a técnica, como pode ser visto na Figura 5.1 (a). Para isso, a ponta é primeiramente fixada no suporte, utilizando cola de prata coloidal ou cola Epóxi para alto vácuo, de tal forma que o ápice da ponta fique no centro do furo. A

extremidade da ponta, cerca de 2 mm, é então cortada do resto do fio. Todo o processo é realizado com o auxílio de um estereoscópio para uma manipulação mais precisa. A outra forma de preparar a ponta para TEM é pela utilização de FIB em um microscópio de feixe dual. A extremidade da ponta, cerca de 15  $\mu\text{m}$  do ápice, é cortada com FIB e fixada em um grid de TEM utilizando um nanomanipulador (agulha micrométrica com translação motorizada de resolução nanométrica) e deposição de platina auxiliada por FIB. O processo é semelhante ao utilizado na preparação de amostras convencionais para TEM e tem a vantagem de poder trabalhar no TEM com mais de uma amostra (Figura 5.1 (b)). Essa preparação foi usada na referência [112], por exemplo. Por outro lado, esse último método de preparação é bem mais complexo e caro que a preparação convencional, e pode afetar propriedades plasmônicas por limitar a superfície da sonda em dimensão próxima do comprimento de propagação de SPP.

Além das características morfológicas das sondas, o tamanho e direção cristalográfica de grãos podem ser obtidos pela técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) dentro do microscópio eletrônico de varredura. Essa técnica permite a visualização dos contornos de grão na superfície do metal até tamanhos da ordem de 50 nm. Esse tipo de análise foi usada na caracterização de pontas de SNOM fabricadas pelo método de desbaste anisotrópico de fio de ouro na referência [87]. Nela, Roy *et al.* mostram que pontas feitas a partir de fios tratados termicamente geram melhor aumento de sinal Raman quando aplicadas na caracterização de nanotubos de carbono de parede única. Outra técnica analítica que pode ser aplicada tanto em SEM como em TEM é a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Essa técnica analisa a emissão de raios-X característicos na interação elétrons-matéria e possibilita mapear elementos químicos na amostra analisada.

Curiosamente, TEM não é uma técnica muito utilizada na caracterização de sondas e poucas referências são encontradas [35, 80, 85, 88, 104, 112–114]. Talvez isso seja consequência da suposição de que o SEM já possibilitaria uma suficiente análise morfológica das sondas. No entanto, além da possibilidade de adquirir imagens de alta resolução, o TEM possibilita uma boa visualização de domínios cristalinos na extremidade submicrométrica das pontas. Essa análise pode ser feita tanto pela própria imagem de TEM, já que diferentes orientações cristalográficas geram diferentes contrastes, como por difração de elétrons de área selecionada, onde o padrão de difração é observado em regiões selecionadas.

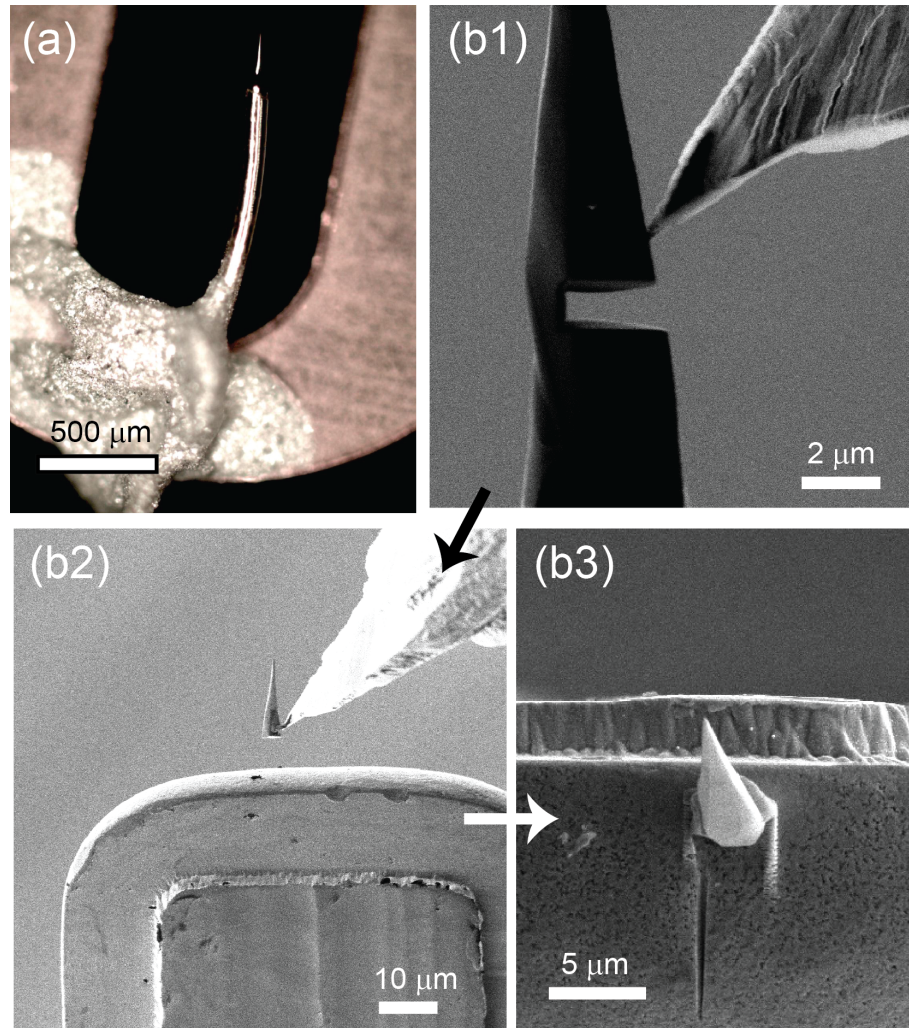


Figura 5.1: Preparação de pontas de ouro para análise em TEM. (a) preparação convencional, onde a ponta é fixada com cola de prata coloidal em grid oval de Cu de 3 mm de diâmetro e a sobra do fio de Au é cortada. (b1) a (b3) preparação por FIB, onde a extremidade da ponta de aproximadamente  $15\ \mu\text{m}$  é cortada com FIB (b1) e fixada em um grid próprio para TEM por meio de deposição de Pt assistida por FIB, (b2) e (b3).

Ainda no microscópio eletrônico de transmissão, é possível utilizar o modo de varredura (STEM), onde o feixe é focalizado em regiões subnanométricas e usado para varrer a amostra. A imagem é produzida por elétrons espalhados em alto ângulo por meio de um detector anular HAADF (imagem de campo escuro anular - HAADF), ou pela detecção dos elétrons transmitidos (imagem de campo claro). Por este motivo, imagens geradas por HAADF apresentam contraste invertido em comparação a imagens de TEM convencionais. O modo STEM apresenta a vantagem de realizar análises de EELS ou EDS de determinado ponto da amostra, como será abordado nas próximas seções.

Neste trabalho, utilizamos os seguintes equipamentos: o microscópio eletrônico de varredura *Magellan* (FEI Company); os microscópios de feixe dual *Nova-Nanolab 600*

(FEI Company) e o *Helios-Nanolab 650* (FEI Company); e o microscópio eletrônico de transmissão *probe-corrected* Titan 80/300, equipado com um monocromador e espectrômetro modelo post-column GIF Tridiem 866 (Gatan), permitindo análises de EELS com resolução energética  $< 200$  meV. Todas as imagens e análises de TEM foram realizadas utilizando tensão de aceleração de 300 kV.

### 5.1.2 Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)

*Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) em um microscópio eletrônico de transmissão é uma técnica que envolve a análise da energia dos elétrons do feixe eletrônico após a interação com a amostra. O funcionamento dessa técnica está ilustrado na Figura 5.2, onde em (a) é apresentado uma fotografia detalhada do microscópio eletrônico de transmissão *probe-corrected* Titan 80/300 instalado no INMETRO e utilizado neste trabalho. Já a Figura 5.2 (b) é um desenho esquemático que ilustra o mecanismo de funcionamento da técnica de EELS. Em linhas gerais, dentro do microscópio eletrônico de transmissão, o feixe de elétrons é focalizado em uma pequena região da amostra, utilizando o modo de *scanning transmission electron microscopy* (STEM). A área de interação poderá ser de subnanométrica a tão pequena quanto necessária para a análise. Após interagir com a amostra, o feixe de elétrons passa por um prisma magnético que o dispersa em um gradiente de energia em uma direção espacial. Ele então é analisado no espectrômetro, resultando em um espectro EELS que apresenta a contagem de elétrons em função da perda de energia do elétron. Assim, um pico nesse espectro EELS em um dado valor de perda de energia estará relacionado a alguma excitação que ocorreu na amostra e que exigiu a mesma variação de energia.

As interações que resultam em perda de energia de elétrons que atravessam a amostra, ou passam próximo a ela, podem ser diversas [115]. Como exemplo, elétrons de níveis de caroço do material podem ser excitados caso recebam energia superior à energia do nível de Fermi. Esse processo pode ser identificado como picos de energia da ordem de dezenas a centenas de eV no espectro EELS (*core-loss EELS*) e leva a informações da composição elementar e das ligações químicas. Elétrons de valência também podem ser excitados com energias bem menores (*low-loss EELS*). Dessa forma, uma transição eletrônica banda-a-banda levaria à identificação de energia de gap de isolantes na região de poucos eV. Outra possibilidade, e a de interesse neste trabalho, é a excitação de plasmons na amostra.

Diferentemente do que ocorre com a luz como fonte de excitação, elétrons de alta energia podem excitar não somente LSPR mas também SPP. A transferência de momento do elétron para a amostra no espalhamento inelástico pode ser muito alta, levando assim à excitação de SPP independentemente do vetor de onda correspondente [116].

Como apresentado no capítulo 3, SP em ouro só pode ser excitado em energias menores que a energia limiar, essa que dependerá da morfologia do objeto mas será próxima de 2.4 eV. No entanto, medidas nessa faixa de energia são fortemente afetadas pela cauda do *zero-loss peak* (ZLP), o pico no espectro relativo a elétrons que não perderam energia ( $E = 0$ ). O ZLP tem intensidade da ordem de  $10^4$  maior que os picos relativos à ressonância de plasmons de superfície. Consequentemente, a resolução energética do sistema EELS é um fator chave para caracterização de plasmons nesse metal. Como exemplo, mesmo com resolução de 1 eV seria difícil analisar perdas de energia abaixo de 5 eV [117]. É importante notar que o FWHM do ZLP é usado como uma medida de resolução energética do sistema já que implica na resolução energética dos picos relativos a interações na amostra. Mas a melhoria desse valor é apenas um dos fatores que afetam positivamente na observação de sinais de baixa perda de energia [118].

O espectro EELS é o resultado da convolução do sinal original (assumido como sendo uma representação sem ruído da informação real originada de um feixe monocromático) com a função de resposta instrumental. Essa função leva em conta todas as contribuições que levam ao alargamento energético do sinal, como a dispersão energética do feixe incidente na amostra, a instabilidade do tanque de alta tensão e a resolução do espectrômetro [118]. A convolução também deve levar em conta contribuições externas como a interferência por campo eletromagnético e vibrações mecânicas que têm maior relevância para maiores tempos de aquisição.

De fato, a dispersão energética do feixe incidente é o fator que mais contribui no alargamento do sinal. Por exemplo, canhões de elétrons do tipo FEG e XFEG levam a feixes com resolução energética (FWHM do ZLP) da ordem de 0.7 eV e 1.0 eV, o que impossibilitaria a observação de perdas por excitação de plasmons em ouro [117]. No entanto, nos últimos anos foram desenvolvidos monocromadores para TEM especiais que reduzem essa dispersão de energia consideravelmente. O monocromador atua na saída do canhão de elétrons dispersando o feixe em um gradiente de energia. Por meio de uma fenda física antes da primeira lente condensadora do microscópio, é possível selecionar apenas uma

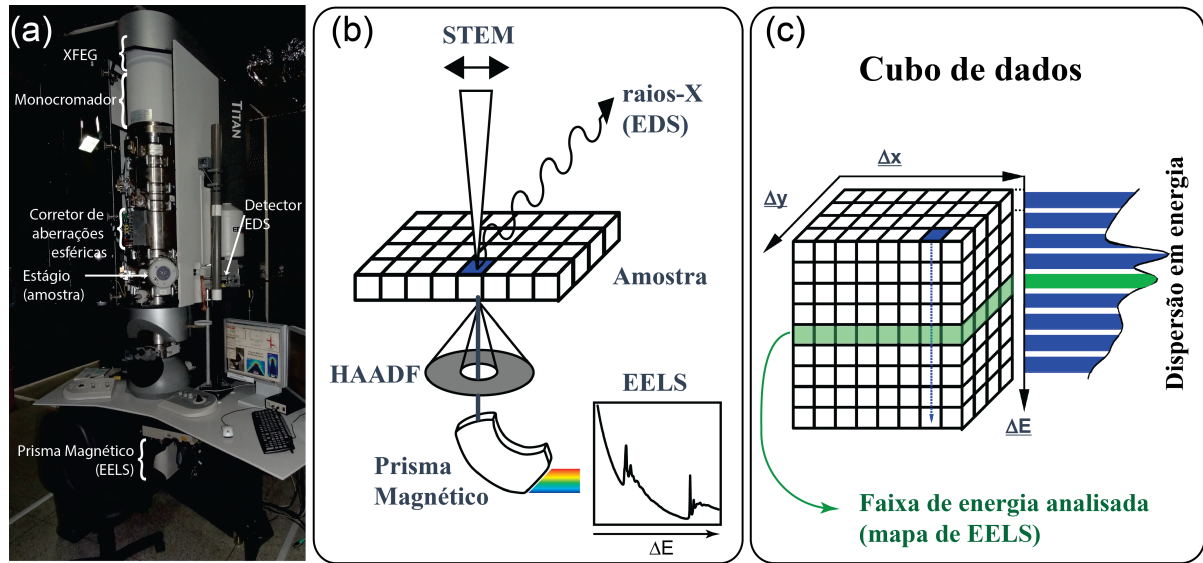


Figura 5.2: Em (a), fotografia detalhada do microscópio de transmissão *probe-corrected* Titan 80/300 (*FEI Company*) instalado no INMETRO e usado neste trabalho. (b) e (c) são desenhos esquemáticos que descrevem o mecanismo de funcionamento da técnica EELS e o cubo de dados gerado por ela. Esses desenhos foram adaptados de figuras da referência [119].

faixa de energia, reduzindo assim a dispersão energética do feixe eletrônico que interage com a amostra. É importante notar que, apesar de atuar na melhoria na resolução energética, o monocromador acaba levando a uma deteriorização na resolução espacial uma vez que introduz aberrações esféricas ao feixe eletrônico. Mas essas aberrações poderão ser amenizadas por meio da utilização de um corretor de aberrações esféricas. Assim, com essa configuração, o feixe incide na amostra já com uma menor dispersão de energia e pode gerar imagens de boa resolução espacial (resoluções subnanométricas). Esses avanços em monocromadores e corretores de aberrações do feixe tornaram o EELS em um microscópio eletrônico de transmissão uma poderosa ferramenta na caracterização de ressonâncias plasmônicas em nanoestruturas metálicas por apresentar análises com alta resolução espacial e excelente resolução energética ( $< 200$  meV), somados a possibilidade de excitação de SPP independentemente do vetor de onda [117].

O modo de operação descrito possibilita a aquisição de espectros pontuais e também a aquisição de cubo de dados (ou imagem espectral), como ilustrado na Figura 5.2 (c). Para a aquisição do cubo de dados, o feixe varre a amostra e em cada ponto (pixel da imagem) um espectro é adquirido. Assim, o cubo de dados é uma representação 3D da informação de absorções em uma área. Com isso é possível analisar mapas de absorção ao selecionar janelas de energias. A imagem apresentará o mapa de perda de energia da faixa escolhida e a intensidade da perda será relacionada ao contraste dela.



Recentemente, mapas de EELS têm sido usados para determinar as energias dos modos de LSPR em nanopartículas metálicas e analisar a posição dos máximos de absorção, como demonstrado nas referências [56, 57, 61, 110, 120–128], por exemplo.

No sistema usado nesta tese, é possível alcançar resoluções de energia da ordem de 180 meV em modo STEM-EELS com monocromador, e todos os espectros utilizados neste trabalho apresentam resolução melhor que 200 meV. Mas a boa resolução energética não implica, por si só, na aquisição de bons espectros, ela apenas a possibilita. Para uma boa medida, são necessárias boa razão sinal/background e boa razão sinal/ruído. Em *low-loss* EELS, a razão sinal/background corresponde à razão entre a intensidade do sinal adquirido na amostra em determinada energia (relativa ao pico a ser analisado) e a intensidade do sinal na mesma energia adquirido no vácuo. O estreitamento do ZLP, i. e., uma melhor resolução na medida, e o aumento da corrente do feixe incidente levam a uma melhor razão sinal/background. Por outro lado, o aumento do tempo de exposição influencia negativamente a razão sinal/background, pois acentua efeitos da instabilidade do tanque de alta tensão levando à degradação da resolução do espectro. Logo, o ideal é utilizar maior corrente do feixe incidente e menor tempo de coleta por quadro. Um fator importante nesse ponto é a possibilidade da saturação da câmera CCD devido à alta intensidade do ZLP. Em resumo, a aquisição de espectros de ressonância de plasmons é uma arte de trabalhar no limite máximo da contagem por quadro na CCD com baixo tempo de exposição. O aumento da razão sinal/background implica o aumento da razão sinal/ruído, mas esse último pode ser ainda aprimorado por meio da soma de espectros. Como exemplo, 10 espectros adquiridos no mesmo ponto e da mesma forma, quando alinhados e somados geram um espectro de mesma resolução energética de apenas um espectro, mas com melhor razão sinal/ruído.

Outro fator importante na análise de espectros de *low-loss* EELS é a extração do sinal referente ao ZLP. Esse tratamento do espectro pode ser feito através de várias formas diferentes. Softwares de microscopia (*Digital Micrograph*, por exemplo) disponibilizam ferramentas para a subtração do ZLP. Por exemplo, é possível a subtração do ZLP por meio do ajuste de curvas modelo centradas em  $E = 0$  e sua subsequente subtração dos dados experimentais, ou o espelhamento da parte negativa do espectro em  $E = 0$  e sua subsequente subtração dos dados experimentais na parte positiva. No entanto, esses procedimentos pressupõem o ZLP experimental como sendo simétrico em  $E = 0$ . Na

prática, os espectros não são 100% simétricos e essa subtração pode gerar resultados que levam a interpretação equivocada do espectro [117, 118, 129]. Nos últimos anos, outros métodos foram apresentados, sendo o mais usado o algoritmo de deconvolução iterativa Richardson-Lucy [117, 118]. Outra forma para a subtração do ZLP é a subtração do ZLP adquirido no vácuo e com as mesmas condições da medida feita na amostra [129]. Apesar de não levar à melhora de resolução como quando o algoritmo de Richardson-Lucy é aplicado, esse método é simples e confiável.

Para os experimentos realizados neste trabalho, desenvolvemos primeiramente um protocolo de alinhamento do microscópio eletrônico de forma a gerar resoluções energéticas melhores que 200 meV ao mesmo tempo que excelentes resoluções espaciais (subnanométricas). Inclusive, esse protocolo foi publicado como uma norma interna técnica no INMETRO. Seguindo, definimos uma metodologia de aquisição dos espectros EELS e tratamento de dados referentes às caracterizações de sondas de SNOM. Os espectros apresentados referentes à aquisição na proximidade do ápice de sondas são somas de 100 espectros alinhados em energia. Cada espectro adquirido na lateral de sondas é a soma de 2 espectros alinhados. Para cada aquisição, foi adquirida uma série de 40 espectros no vácuo para subsequente soma e utilização na deconvolução do espectro na amostra correspondente. Para gerar os mapas de EELS em uma dada energia, janelas de energias de 100 meV centradas na energia nominal foram utilizadas. Todo o tratamento dos dados foi realizado por meio de algoritmos de Matlab também desenvolvidos durante a realização desta tese.

Destaca-se que a aplicação de EELS na caracterização de LSPR em nanopartículas metálicas é um tema relativamente recente (primeiros artigos de 2007). Por este motivo, é importante ressaltar que o desenvolvimento em *low-loss* EELS como descrito, bem como os mapas de plasmons realizados neste trabalho e publicados em periódicos científicos internacionais, são os primeiros do gênero produzidos no Brasil.

## 5.2 SEM e EDS na caracterização de cavidades usadas na fabricação de pirâmides

Como apresentado na seção 4.4 do último capítulo, a qualidade de pirâmides metálicas, usadas como sondas reprodutíveis para SNOM dependem diretamente da qualidade das

cavidades piramidais em silício. Portanto, a caracterização das cavidades por meio de análises de SEM é fundamental para aperfeiçoar o processo de fabricação e para inspecionar a limpeza e dimensão do fundo, a qual corresponde ao tamanho do ápice da pirâmide produzida. Assim, pode-se criar um mapa de cavidades de boa qualidade que pode ser usado para a fabricação de boas pirâmides.

A Figura 5.3 (a) apresenta uma imagem de SEM de uma cavidade que levaria a uma boa pirâmide de ouro, uma vez que apresenta boa limpeza, baixa rugosidade e fundo menor que 40 nm. Já a cavidade piramidal vista na Figura 5.3 (b) deverá ser evitada. Por apresentar impurezas no fundo, a pirâmide ali produzida apresentaria defeitos no ápice.

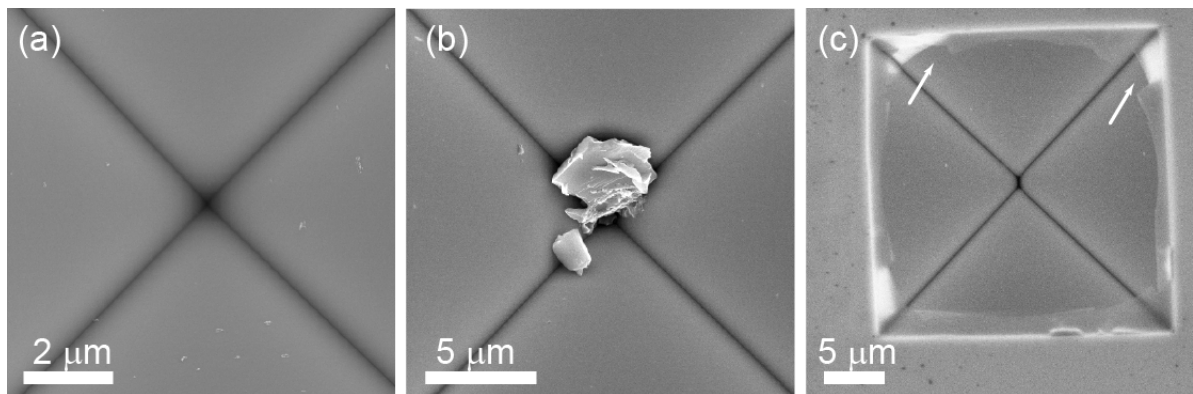


Figura 5.3: Caracterização de cavidades piramidais por SEM. (a) e (b) cavidades limpa e suja. (c) observação de fraturas na máscara de  $SiO_2$ , indicadas por setas brancas, as quais resultam no aumento do fundo da cavidade.

Para investigar a natureza das impurezas observadas dentro de cavidades de Si, realizamos análises de EDS. Os resultados indicam que as impurezas são constituídas majoritariamente de óxido de silício e óxido de gálio, proveniente da inclusão de gálio no processo de litografia por FIB. Em outra caracterização apresentada na Figura 5.4, utilizamos EDS para investigar uma cavidade incompleta, onde o processo de desbaste foi interrompido antes do fim. Pela imagem de SEM (Figura 5.4 (a)) é possível observar um filme que cobre o centro da cavidade, e que claramente atrasa o processo de desbaste daquela região. O resultado da análise de EDS (Figura 5.4 (b)) indica que o filme investigado apresenta alta concentração de gálio. Logo, a inclusão de gálio, pelo uso de FIB na preparação da máscara de litografia, não só leva a cavidades mais sujas como também retarda o processo de desbaste químico. Com o aumento do tempo do desbaste químico, observa-se a diminuição da espessura da máscara de  $SiO_2$ , a qual também é desbastada pela solução de KOH mesmo que em uma taxa bem mais lenta que para o Si. Por consequência, a borda

circular da máscara se torna frágil e quebradiça (Figura 5.3 (c)), o que pode resultar tanto no aumento das impurezas nas cavidades, como no aumento da dimensão média do fundo das cavidades, uma vez que deformidades da máscara contribui para a quebra de simetria no desbaste.

Para tentar diminuir o efeito da inclusão de gálio, adicionamos um processo de limpeza da amostra de silício antes do desbaste químico. Trata-se do uso de HCl (37%) à 40°C por 90 min. Por análises do EDS de amostras antes e depois do tratamento, percebemos uma diminuição de aproximadamente 61% do gálio na superfície de Si em áreas abertas com FIB. Conseqüentemente, esse tratamento também alterou o resultado da fabricação das cavidades, levando a uma melhora no percentual de cavidades limpas e com fundos menores que 40 nm de 3.2% para 12.0%. Ainda assim, o processo de fabricação de pirâmides por litografia de FIB é ineficiente. No entanto, é esperado que o uso de litografia óptica ou eletrônica ao invés de FIB leva a melhores resultados em termos de eficiência na produção de boas pirâmides. Além disso, a substituição da máscara de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a diminuição da dopagem do silício são outras variáveis que podem ajudar na melhora da eficiência no processo de fabricação de pirâmides.

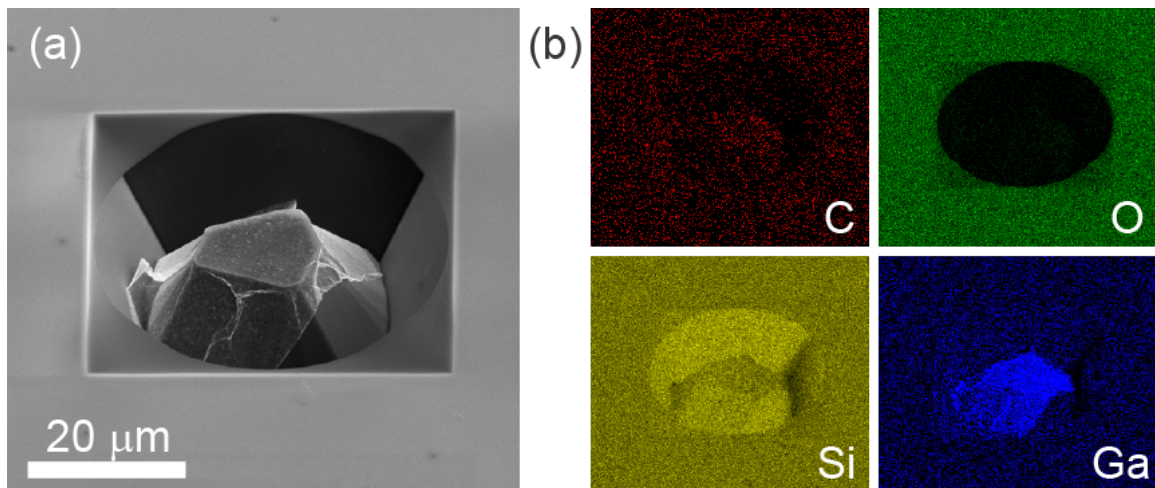


Figura 5.4: Caracterização por SEM e EDS de cavidade resultante do processo químico incompleto. (a) imagens de SEM da cavidade caracterizada por EDS em (b).

### 5.3 SEM e EBSD na caracterização de pontas feitas por desbaste eletroquímico de fio de Au

Como apresentado na seção 4.2, pontas de ouro fabricadas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro são provavelmente as mais utilizadas como sondas de SNOM [29]. No entanto, seu método de fabricação descrito na seção 4.3 não permite um bom controle da morfologia das pontas, sendo portanto não reproduzíveis. O que ocorre na prática é o emprego de técnicas como microscopia óptica e SEM tanto na otimização do método de fabricação como para selecionar sondas de boa morfologia. Outro ponto importante desse método de fabricação, como reportado nas referências [18, 28], é que mesmo pontas que apresentam boa morfologia vistas por SEM raramente geram intensos efeitos de aumento de campo elétrico no ápice. A hipótese criada é que defeitos ocasionais na superfície das boas pontas geram LSPR em energia adequada e conseqüentemente levam a fortes aumentos de sinal. Nesta seção, vamos analisar imperfeições da geometria e superfície de pontas feitas por desbaste eletroquímico por meio de imagens de SEM.

A Figura 5.5 apresenta imagens de SEM de oito pontas diferentes. Imperfeições na superfície são observadas em quase todas as pontas e são indicadas por setas brancas. Pelas imagens da Figura 5.5 (a) e (b), desníveis da superfície na escala de dezenas de micrômetros podem ser observados. Esses desníveis são ocasionados por mudança de grãos cristalinos, como será melhor descrito adiante. Já as Figuras 5.5 (c) e (d), em uma maior magnificação, apresentam pontas com claros desníveis na escala de poucos micrômetros. Como discutido no capítulo 3.4, efeitos de LSPR na faixa visível do espectro apenas poderão ser observados em distâncias menores que aproximadamente 600 nm do ápice. Assim, as últimas quatro imagens da Figura 5.5 apresentam imagens da extremidade submicrométrica de diferentes sondas. As pontas das Figuras 5.5 (e), (f) e (g) claramente apresentam desníveis ou defeitos superficiais de 200 nm a 300 nm do ápice, os quais podem gerar intensos efeitos de LSPR. Já a ponta apresentada na Figura 5.5 (h) possui superfície lisa e boa geometria. Mas, como nenhum limite na superfície é observado, essa ponta não deve apresentar efeitos de ressonância de plasmon e conseqüentemente não deve exibir bom aumento de campo elétrico no ápice.

Boa parte dos defeitos superficiais dessas pontas origina das fronteiras de grãos cristalinos. Para provar isso, analisamos uma ponta por EBSD. O resultado é apresentado

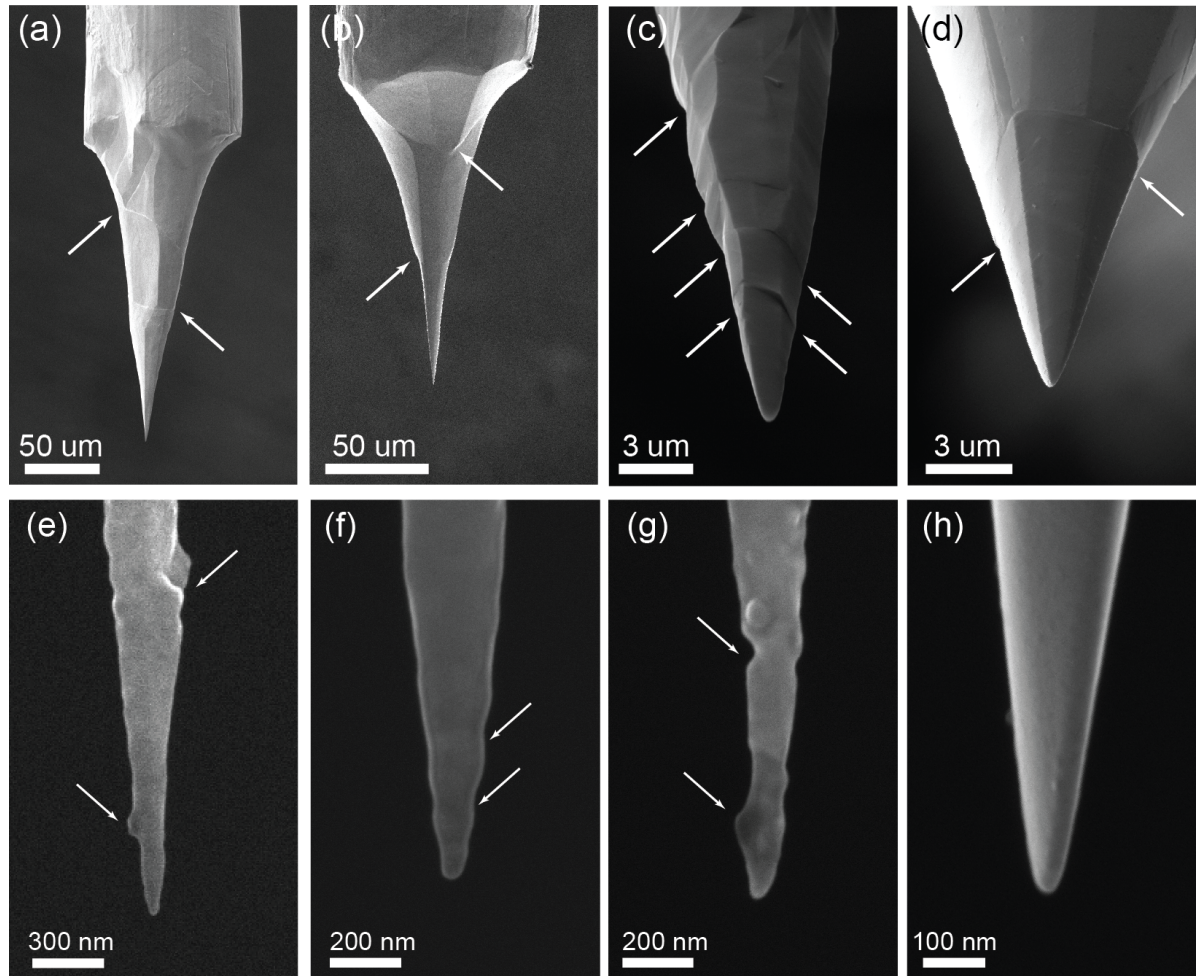


Figura 5.5: imagens de SEM de pontas de ouro fabricadas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. Setas brancas indicam imperfeições na superfície.

na Figura 5.6 e corrobora com resultados apresentados na referência [87]. Na figura de EBSD (Figura 5.6 (b)), as diferentes cores indicam diferentes direções cristalográficas, referenciadas na Figura 5.6 (c). Comparando a figura de EBSD com a região quadriculada da imagem de SEM (Figura 5.6 (a)) é possível perceber que as fronteiras de grãos correspondem a imperfeições na superfície da ponta. Esse resultado indica também a dimensão típica dos grãos de ouro, sendo da ordem de poucos micrômetros neste caso. É esperado que essa dimensão varie com o tempo à 850°C no tratamento térmico do fio de ouro realizado antes do desbaste eletroquímico. Em distâncias submicrométricas do ápice, no entanto, os defeitos também podem se originar de outras causas que serão abordadas na próxima seção com o auxílio da técnica de TEM.

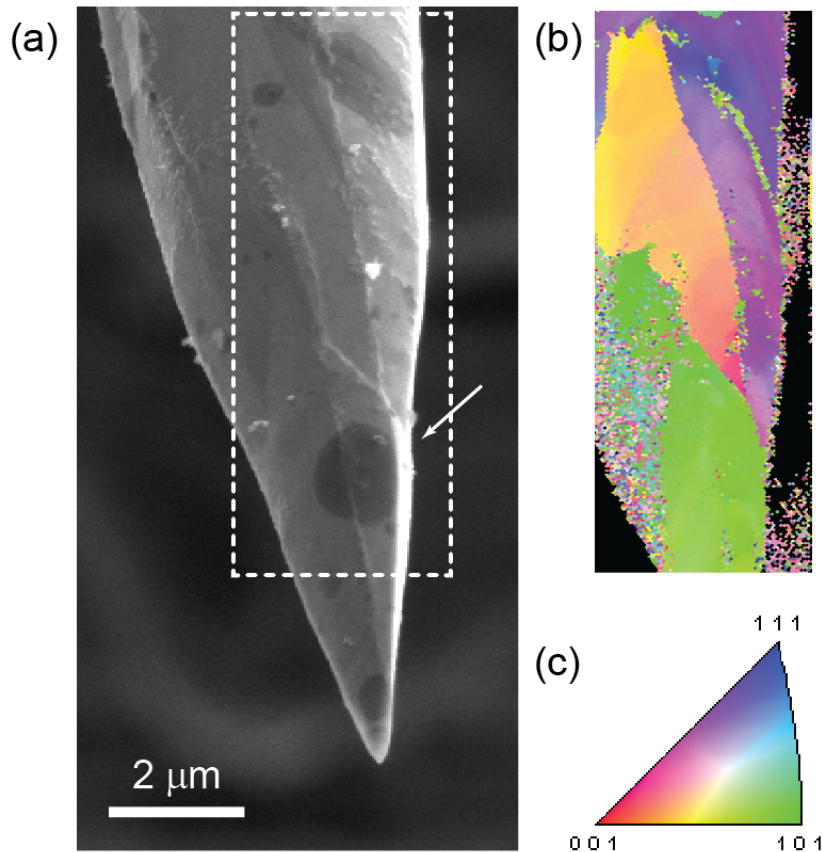


Figura 5.6: Aplicação da técnica de EBSD na análise de grãos cristalinos em ponta de ouro. (a) imagem de SEM da ponta analisada. A seta branca indica uma região de aparente defeito superficial e o quadrante branco pontilhado indica a região de análise de EBSD. (b) figura de EBSD, onde as cores indicam diferentes direções cristalográfica apresentadas pela paleta em (c).

## 5.4 TEM na caracterização de pontas feitas por desbaste eletroquímico de fio de Au

São poucos os relatos do uso de TEM na caracterização de pontas de ouro produzidas por desbaste eletroquímico [35, 104, 112–114]. Nas referências [104, 113], as pontas aparecem com uma camada mais clara encobrindo o ápice. Os autores indicam que essa camada pode ser relacionada ao carbono amorfo depositado durante a análise de SEM anterior à de TEM.

As Figuras 5.7 (a) e (d) apresentam imagens de TEM de alta resolução (HRTEM) de duas diferentes pontas fabricadas neste trabalho por desbaste eletroquímico de fio de ouro. De forma similar ao mencionado pelos autores, observamos uma fina camada encobrindo a ponta da Figura 5.7 (a). Por meio de uma análise de EDS pontual, feito em modo STEM de forma a analisar apenas uma região menor que 1 nm nas regiões indicadas pelos

marcadores coloridos na Figura 5.7 (a), concluímos que realmente se tratava de carbono amorfo (Figura 5.7 (b)). Observamos também que o uso de um processo de limpeza com plasma de oxigênio por 2 min é o suficiente para eliminar essa camada amorfa, melhorando assim a caracterização das pontas e sua aplicação em SNOM pós análise por SEM.

Como visto na seção anterior, os resultados de análises de SEM e EBSD indicam que os domínios cristalinos dos grãos observados nas pontas produzidas por desbaste eletroquímico são da ordem de alguns micrômetros, consequência do tratamento térmico do fio de ouro antes do desbaste. Corroborando com as expectativas, a imagem de TEM de alta resolução (HRTEM) (Figura 5.7 (a)) e o padrão de difração de área selecionada de poucos micrômetros da extremidade da primeira ponta (Figura 5.7 (c)) mostram que a estrutura da extremidade da ponta é cristalina. No entanto, outro resultado chamou nossa atenção. Por imagens de TEM percebemos que algumas pontas apresentavam outra camada distinta e policristalina, como visto na segunda ponta da Figura 5.7. Por análises de EDS pontuais e imagens de STEM HAADF (Figura 5.7 (f)), confirmamos que essa camada é composta de ouro policristalino com espessura de algumas dezenas de nanômetros, como pode ser visto nas Figuras 5.7 (d), (e) e (f).

Em outras pontas, apresentadas na Figura 5.8, essa camada policristalina se estende na extremidade em formato cônico, levando à diminuição de seu ápice. Nossa hipótese para a formação dessa camada é a redeposição de ouro durante o processo de desbaste eletroquímico. Isso pode ocorrer quando parte dos íons de ouro não formam sais de  $\text{AuCl}_4^-$ , a chamada reação de complexação, devido a falta de íons de cloro na região de desbaste [104]. É importante observar que a diferença de estrutura dessa camada policristalina e o corpo monocristalino da extremidade da ponta gera defeitos na superfície a distâncias de poucas dezenas de nanômetros do ápice, como observado na Figura 5.8, que podem levar a LSPR e conseqüentemente uma melhor eficiência óptica da sonda. Por outro lado, os vários defeitos no ouro policristalino levam a maior absorção de plasmon, o que pode mitigar o efeito do LSPR como visto na referência [64].

Também utilizamos TEM para caracterizar pontas de ouro feitas pelo método convencional e esculpidas com FIB. Vários artigos citam que o FIB pode ser usado para afinar pontas de SNOM, levando a menores dimensões do ápice. No entanto, nenhum apresenta resultados experimentais, e algumas questões ainda precisam ser respondidas. Por exemplo, qual seria o tamanho do ápice de pontas manipuladas por FIB? A interação do feixe



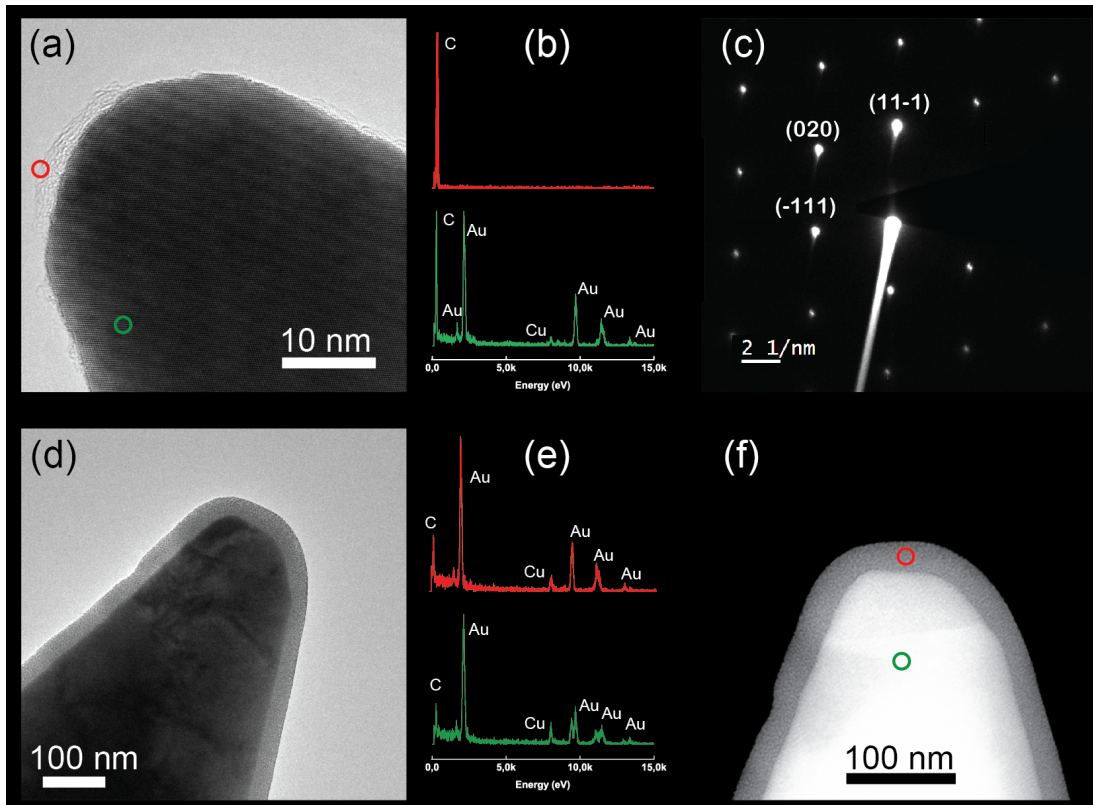


Figura 5.7: Caracterização por TEM, EDS e difração de elétrons de duas pontas produzidas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de Au. Em (a), imagem de HRTEM de uma ponta com ápice monocristalino. A caracterização dessa ponta foi feita por EDS (b) em modo STEM e difração de elétrons, em (c), onde observou-se a ponta no eixo de zona [101]. Em (d), uma ponta com uma camada de Au policristalina. A caracterização dessa ponta foi feita por EDS (e) em modo STEM. (f) imagem HAADF-STEM da ponta vista em (d).

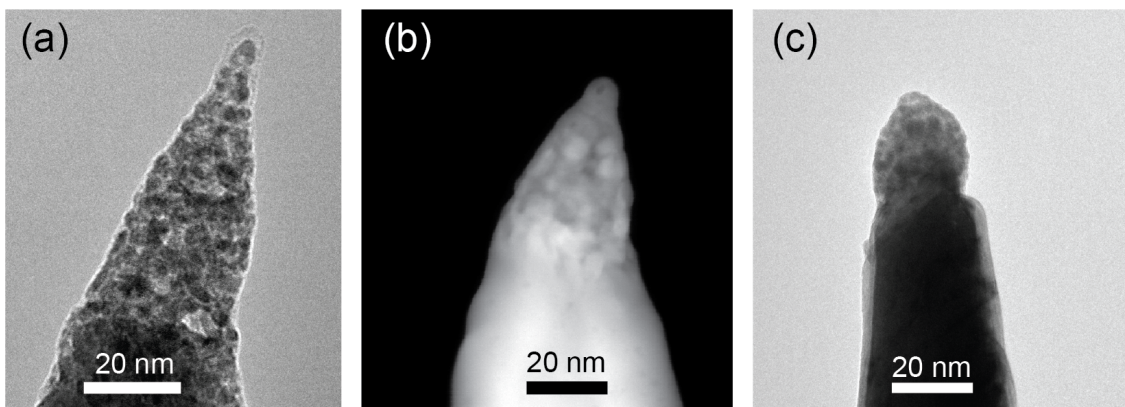


Figura 5.8: Caracterização por TEM de três pontas produzidas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de Au e que apresentam camada policristalina na extremidade. Em (a) e (c), imagens de TEM. Em (b), imagem de HAADF-STEM da ponta (a).

de íons de Ga com a ponta gera defeitos na superfície ou inclusões de Ga? Dessa forma, utilizamos o microscópio de feixe dual *Helios-Nanolab 650* (FEI Company) para afinar algumas pontas que apresentavam ápices grandes ( $> 100$  nm). A Figura 5.9 apresenta

alguns resultados da caracterização dessas pontas. Pela Figura 5.9 (a) é possível observar que esse procedimento levou à diminuição do tamanho do ápice para algo próximo de 30 nm, e o formato da extremidade da ponta criada é piramidal, como pode ser visto na Figura 5.9 (b). A Figura 5.9 ainda apresenta os resultados da caracterização por TEM de uma dessas pontas manipuladas por FIB. Observamos pela imagem de HRTEM, Fig. 5.9 (c), e pela comparação do FFT dessa imagem com a difração de elétrons da Fig. 5.9 (d) em área selecionada de poucos micrômetros da extremidade da ponta, que essa manipulação resultou em uma ponta com extremidade cristalina, sem defeitos aparentes. Além disso, a análise de EDS no TEM não indicou a presença de gálio, o que implica que a concentração desse elemento deve ser menor que 1% (limite de detecção da técnica). Apesar dos resultados serem relativos à apenas 2 pontas podemos concluir que eles indicam que FIB é uma técnica que pode ser usada para esculpir o ápice de sondas de SNOM, apesar da complexidade, preço desse procedimento e limites mencionados.

## 5.5 EELS na caracterização de pontas feitas por desbaste eletroquímico de fio de Au

A caracterização de sondas de SNOM por meio da técnica de EELS em um TEM pode ser usada para identificar características plasmônicas. Como exemplo, pode-se observar se a ponta suporta LSPR em determinadas energias, nas quais a sua excitação levaria a um forte aumento de campo elétrico no ápice. As Figuras 5.10, 6.8 e 6.9 apresentam resultados da caracterização de pontas de ouro fabricadas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. Já no próximo capítulo (6), pontas modificadas por FIB são analisadas por EELS.

A Figura 5.10 apresenta a análise de espectros EELS adquiridos próximos ao ápice de quatro diferentes pontas de ouro. Os espectros EELS adquiridos nessa região da ponta são de grande interesse, uma vez que remetem a absorções que podem ser relacionadas a efeitos ópticos que determinam a eficiência da ponta como sonda de SNOM. O gráfico em (a) apresenta esses espectros onde, de forma geral, observa-se uma absorção quase contínua antes de aproximadamente 1.8 eV, um aumento da absorção entre 1.8 eV e 2.7 eV, e a ausência de absorções a partir de 2.7 eV. Dependendo da estrutura observada, a causa de absorções nessa região pode variar. A maioria dos artigos utilizam EELS na caracterização

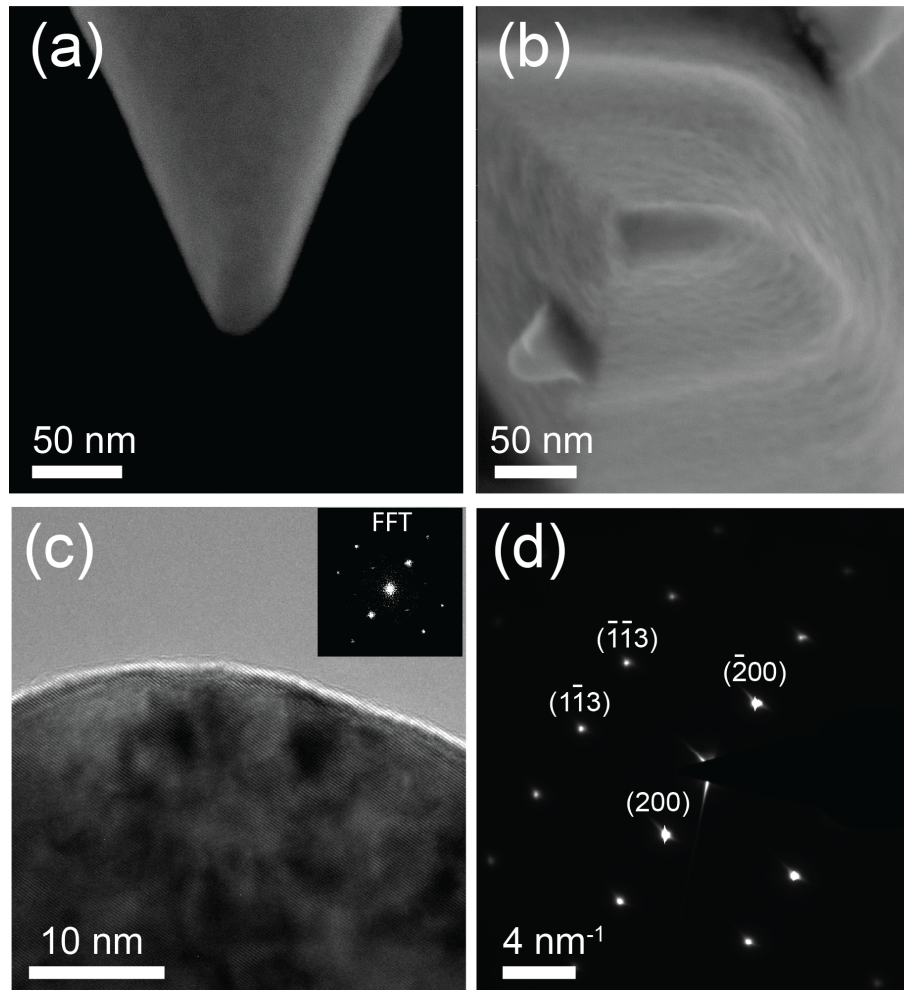


Figura 5.9: Análise por SEM e HRTEM de ponta de ouro manipulada por FIB. Em (a) e (b), imagens de SEM de diferentes ângulos, de uma ponta de ouro, produzida pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro, esculpida por FIB de forma a apresentar ápice da ordem de 30 nm. (c) imagem de HRTEM de uma ponta de Au manipulada por FIB, e sua transformada de furier (FFT). (d) padrão de difração de elétrons de área selecionada da extremidade da ponta.

de nanopartículas (NP) metálicas [4, 25, 130–132]. Neles, as absorções na região entre 1.8 eV e 2.5 eV são muitas vezes relacionadas a LSPR na direção de menores dimensões das NPs. Já em maiores estruturas de ouro, as absorções nessa região do espectro devem ter outra causa. Diferentemente do que é observado em espectros EELS de materiais de prata, onde um forte pico observado próximo a 3.9 eV é relacionado à excitação de plasmon de volume [58, 65], a função dielétrica do ouro é negativa nessa faixa de energia e, portanto, plasmons de volume não podem ser excitados [48]. Uma hipótese plausível para a causa desse pico de absorção próximo a 2.5 eV é a excitação interbanda de elétrons [63, 114]. Essa transição pode ocorrer a partir de aproximadamente 1.8 eV [48, 66], e teria o primeiro máximo em aproximadamente 2.65 eV [63, 64].

Outro efeito que deve ser levado em conta é a excitação de SPP na ponta, a qual gera a

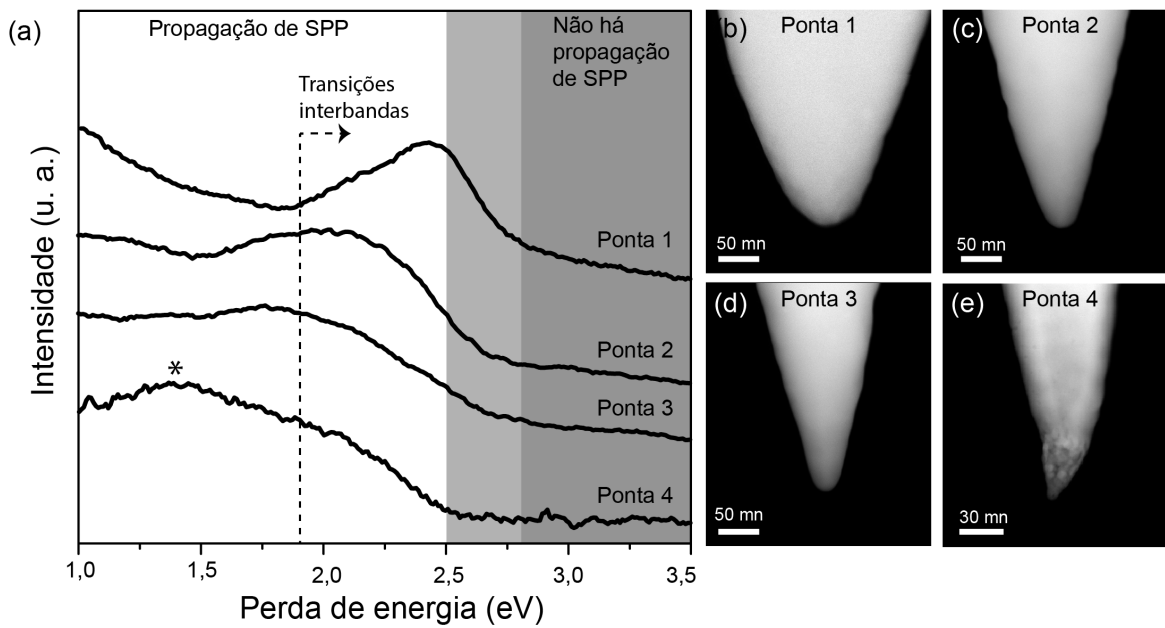


Figura 5.10: Em (a), espectros EELS adquiridos próximos ao ápice de quatro diferentes pontas de Au, produzidas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de Au. O gráfico é dividido em três partes. A branca, região onde SPP podem ser excitados; a cinza clara, região de transição; e a parte cinza escura, onde SPP não podem ser excitados. A reta vertical pontilhada demarca o limiar para transições interbandas, e o asterisco indica o máximo de um pico largo de absorção na Ponta 4. (b)-(e) são imagens de SEM das quatro pontas.

banda larga de absorção observada nos gráficos até a energia de aproximadamente 1.8 eV. Como os elétrons de alta energia do feixe eletrônico podem transferir grandes quantidades de momento na interação com elétrons do metal, SPP podem ser eficientemente excitados até energias próximas à energia limite para plasmons de superfície. No gráfico, a região branca indica onde SPP podem ser excitados. A energia limiar para plasmons de superfície depende também da geometria da superfície. Por exemplo, o limiar para excitação de SP ocorre em  $\epsilon' = -2$  e  $\epsilon' = -1$  para superfícies esféricas e cilíndricas, respectivamente. Isso corresponde a energias limiares de aproximadamente 2.5 eV e 2.8 eV [48]. Quando a ponta de ouro apresenta pequeno ápice, como as pontas 2-4 (5.10 (c)-(e)), o limiar para SP tende para 2.5 eV, enquanto grandes ápices, como da ponta 1 (5.10 (a)), levam a energia limiar para excitação de SP da ordem de 2.8 eV. A região entre essas energias corresponde à região de transição, identificada com cor cinza claro no gráfico. Já a região de energias superiores a 2.8 eV é identificada com cor cinza escuro no gráfico e corresponde a região onde não há excitação de SPP. É importante notar que o limiar de energia para existência de SP é definida como a energia do SP no limite de  $k \rightarrow \infty$ . Na prática, a probabilidade de excitação de SPP em EELS decai com o aumento de  $k$ , e portanto os limites observados

nos espectros EELS ocorrem em energias da ordem de 0.3 eV menores.

Portanto, o limite para excitação de SP é a causa do deslocamento para menores energias do máximo de absorção relativa à transição interbanda observada em EELS. O máximo dessa absorção é observada em 2.5 eV no ápice da ponta 1 (5.10 (b)), e em aproximadamente 2.1 eV no ápice das pontas 2-4 (5.10 (c), (d) e (e)). A ausência de absorção em energias maiores que 2.8 eV é resultado da não excitação de SPP nessa região do espectro.

Para aplicação em sistemas ópticos, no entanto, essas absorções identificadas não podem ser excitadas. SPP não pode ser excitado com luz na faixa do visível do espectro, e transições interbandas não geram efeitos localizados, além de resultarem em efeitos indesejáveis de luminescência. Logo, os resultados das três primeiras pontas apresentadas em 5.10 indicam que elas não apresentariam efeitos de ressonância de plasmons, e portanto não levariam a bons aumentos de sinal ao serem aplicadas como sondas de SNOM. Por outro lado, o espectro da ponta 4 apresenta um pico largo de absorção distinto e com máximo em aproximadamente 1.4 eV. Essa ponta apresenta extremidade policristalina (5.10 (d)) e defeitos em sua superfície. Como discutido na seção anterior, essas imperfeições podem gerar LSPR e, conseqüentemente, picos de absorção como o observado no espectro EELS. Logo, essa seria a única das quatro pontas a apresentar efeitos de LSPR. No entanto, o alto amortecimento de plasmon devido às várias fronteiras de grãos, observado também pelo alargamento do pico de LSPR visto em EELS, resultaria na atenuação do efeito.

Os resultados apresentados nesta seção são relativos apenas ao estudo das absorções observadas nos espectros EELS adquiridos próximo ao ápice de pontas fabricadas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. Outros resultados, mais interessantes, serão discutidos no próximo capítulo. São eles: o estudo de espectros EELS adquiridos na lateral das pontas de SNOM e a aplicação de um método para transformar uma ponta metálica que não apresenta ressonância plasmônica em uma nanoantena ressonante.

## Capítulo 6

# Método para gerar e sintonizar LSPR em sondas de SNOM e estudo de espectros EELS adquiridos na lateral de pontas de ouro

Na última seção do capítulo 5, a técnica de EELS foi empregado para analisar propriedades plasmônicas próximas ao ápice de pontas para SNOM fabricadas por desbaste eletroquímico de fio de ouro. Nessa análise, LSPR apenas foi observado em uma ponta que apresentava defeitos de superfície próximos ao ápice. Infelizmente, a posição desses defeitos, a qual define a energia de ressonância, não podem ser controlada. Portanto, apesar deste tipo de sonda ser passível de apresentar aumento de sinal por LSPR, ela não é reprodutível. Em contraste, na primeira seção deste capítulo (excepcionalmente na língua inglesa) será apresentado um método simples e reprodutível para gerar e sintonizar LSPR em sondas de SNOM. O método é baseado na realização de uma ranhura, feita por FIB e transversal ao eixo da ponta, a qual define uma região de confinamento do plasmon de superfície. Como resultado da aplicação da técnica de EELS na caracterização dessas sondas modificadas, será mostrado que a energia do primeiro modo de LSPR escala com a distancia  $L$  entre a ranhura e o ápice, e uma lei de escala será apresentada. Testes de pontas com ranhura em posição adequada aplicadas em experimentos de TERS serão apresentados como prova da eficácia do método.

Em sequência, na seção 6.2, será apresentado um estudo de absorções observadas em

espectros EELS adquiridos na lateral de pontas fabricadas por desbaste eletroquímico de fio de ouro. Esse tema foi recentemente abordado em duas publicações [112, 114], e a natureza dessa absorção é ainda tema de debate, o que realça a importância dos resultados experimentais que serão apresentados.

## 6.1 Tuning localized surface plasmon resonance in scanning near-field optical microscopy probes

Localized surface plasmon is a collective oscillation of conduction electrons occurring on the surface of sub-wavelength metal nanostructures [5, 49]. A remarkable characteristic of the LSPR phenomena is that the resonance energy can be tuned by changing the size and shape of the host nanostructure [5, 51, 131–134], which has driven great nano-engineering efforts towards the morphological control and characterization of plasmonic nanostructures [5, 49]. Among numerous technological applications for LSPR, the scanning near-field optical microscopy (SNOM) has drawn special attention due to its high potential for optical characterization in the nanometre scale [2, 18, 20, 31, 67, 68, 135, 136].

In the apertureless SNOM type, a metal nanostructure is positioned near the sample's surface to act as a nano-antenna that transfers the information contained in the near-field to the far-field, enabling sub-wavelength spatial resolution solely defined by the size of the nanostructure [2, 18, 31, 67, 68, 135, 137, 138]. Different approaches for producing efficient SNOM probes have been reported in the literature, namely: nano-particles attached to the apex of scanning probe tips [100, 101, 139], Au and Ag pyramids made by template-stripped lithography [30, 69, 108], thermal evaporation of thin metal films on standard atomic force microscopy (AFM) tips [91, 140], FIB milled grating coupled Au tips with broad bandwidth for far-field background suppression [93], and FIB milled bowtie nanoaperture Al probes with broadband field enhancement for single molecule fluorescence studies [84]. However, none of these processes has provided a reproducible control of LSPR energy in the visible range, and the challenge resides on the intrinsic difficulties to perform particle shaping at nano-scale. Recently, Huth *et al.* [85] developed a resonate-antenna suitable for infrared SNOM. For that, the authors produced gold tips with sizes varying from 500 nm to a few micra, and good control of the LSPR energy was achieved by sizing the tip using a focused ion beam (FIB) setup. The drawback in this case is the expensive and time

consuming FIB shaping process, since the entire gold structure is FIB-milled to the final narrow cone-like shape.

Here we introduce a reproducible protocol to generate scattering type SNOM probes with well-defined LSPR energy in the visible/near-infrared range. The method consists of drawing a single FIB-milled transversal groove near the apex of an electrochemically etched gold tip. As theoretically proposed [59,60,141], the confinement processes due to the presence of the groove generates LSPR at the probe apex, and we use electron energy loss spectroscopy (EELS) combined with scanning transmission electron microscopy (STEM) to investigate the plasmonic properties before and after FIB manipulation as described in section 5.1.2. The results reveal that these properties are linked to the distance  $L$  between the groove and the apex of the gold probe, and by varying this single parameter we are able to tune the LSPR energy. As a proof of functionality, we perform tip-enhanced Raman scattering (TERS) experiments in graphene using the FIB-milled probes with suitable LSPR energy. The dependence of the Raman response on the tip-sample distance confirms the near-field character of the enhanced signal. Signal enhancement values on the order of 250 were obtained from the tip approach data, and this value is comparable with enhancement factors previously reported in the literature for TERS experiments performed in graphene [37,142] and carbon nanotubes [32,137].

### 6.1.1 Results and discussion

Figures 6.1(a) and (b) show, respectively, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images of a typical gold tip prepared by electrochemical etching (see details in the section 4.3). Prior to the etching process, the gold wire was annealed at 850°C to improve crystallinity. Figures 1(c) and (d) show, respectively, a lattice resolved TEM image of the tip apex, and the corresponding electron diffraction pattern revealing that the produced gold tips are monocrystalline at the apex. This crystallinity is very important, since it minimizes plasmon damping and avoids undesired thermal losses [87,143]. To create LSPR at the apex of the electrochemically etched gold tips, we FIB-milled a single superficial groove perpendicular to the tip shaft (see the details in the section 6.1.3). The LSPR phenomena is based on the electron cloud confinement in sub-wavelength sized materials, where the resonance is mediated by the matching between the nano-structure dimension and the effective wavelength of the free



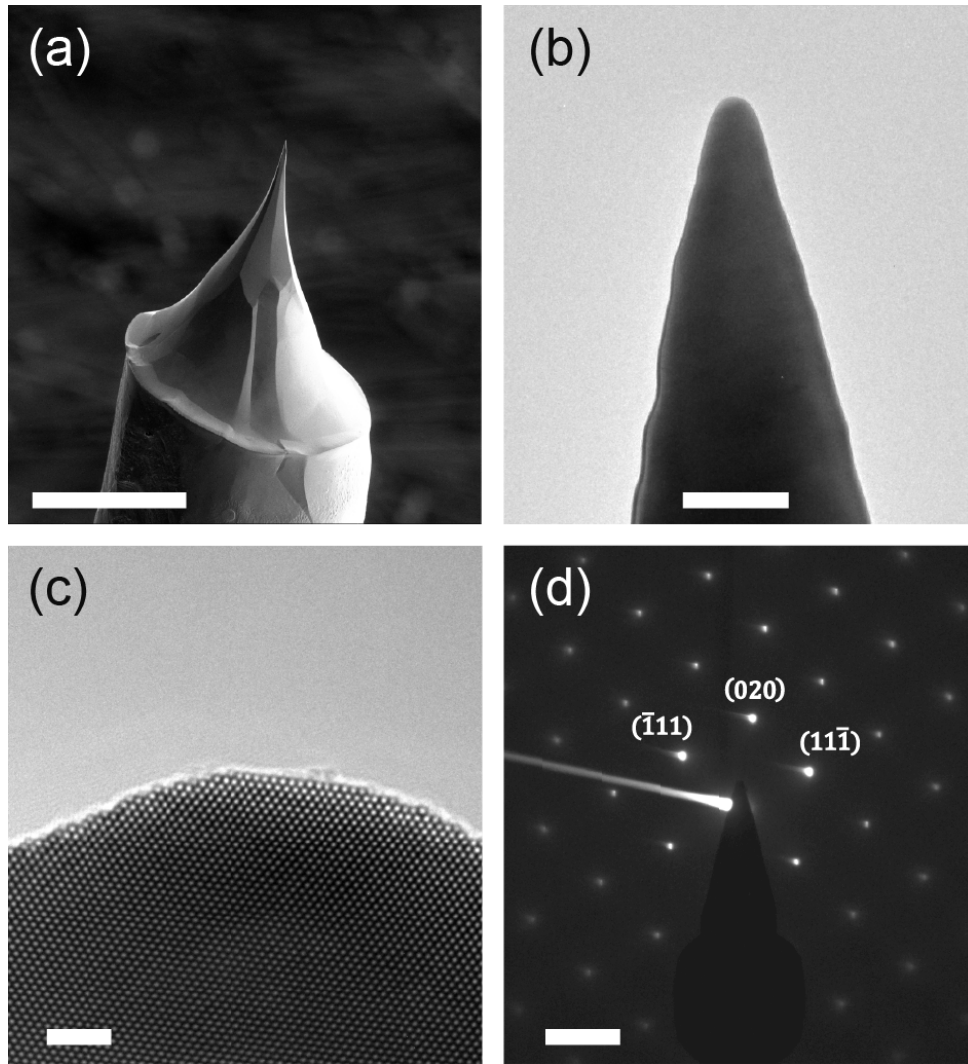


Figure 6.1: (a) SEM image of a gold tip produced by electrochemical etching. (b) TEM image of the tip, magnified at the apex. (c) Lattice resolved TEM image of the tip apex, exposing the gold crystal structure. (d) Electron diffraction pattern of the same region as shown in panel (c), in the  $[101]$ -zone axis. Scale bars:  $50\ \mu\text{m}$ ,  $100\ \text{nm}$ ,  $2\ \text{nm}$  and  $4\ \text{nm}^{-1}$ , respectively.

electron gas oscillation. In the present case, the groove promotes the confinement of plasmon oscillations parallel to the tip shaft, which is the suitable polarization for a strong local field enhancement at the apex [41].

Figure 6.2(a) shows EELS spectra acquired at the vicinity of an etched gold tip before (blue line) and after (red line) FIB manipulation. The inset shows an SEM image of the tip after FIB milling, in which a groove located  $690\ \text{nm}$  far from the apex can be observed. Before the manipulation, the EELS spectrum shows a strong absorption peak centered at  $\sim 2.4\ \text{eV}$ . This peak is related to surface plasmon resonance (SPR) driven by interband transitions connecting upper energy states in the  $5d$  valence band with unoccupied states

in the half-filled hybridized  $6sp$  band [133, 144, 145]. Unlike LSPR, morphological changes can only shift the SPR energy by a small factor, and for this reason the SPR absorption in gold is usually observed around 2.4 – 2.6 eV. In contrast to that, the EELS spectrum obtained after FIB manipulation [red line in Figure 6.2(a)] presents three new absorption peaks (highlighted with asterisk marks) with energies 1.1 eV, 1.6 eV and 2.1 eV, which are related to LSPR modes. Figure 6.2(b) shows EELS maps of the FIB manipulated tip, where the color scale renders the intensity of the absorption peaks observed in the EELS spectrum depicted in Figure 6.2(a). At 1.1 eV (left panel) only two absorption spots are observed, one close to the apex and the other near the groove. In the middle and right panels, (absorption peaks at 1.6 and 2.1 eV, respectively) three and four absorption spots are observed, respectively. Those EELS maps indicate that the three absorption peaks observed in the EELS spectrum of the FIB manipulated tip correspond to the three first LSPR modes, with the first harmonic mode ( $\ell = 1$ ) occurring at  $\sim 1.1$  eV, the second ( $\ell = 2$ ) at  $\sim 1.6$  eV, and the third ( $\ell = 3$ ) at  $\sim 2.1$  eV.

The first LSPR mode ( $\ell = 1$ ) is of crucial importance, since it is the one that leads to the higher absorption intensity. So far we have generated the first mode in the infrared range (1.1 eV, or  $\lambda = 1130$  nm) by making the groove 690 nm far from the apex (Figure 6.2). Aiming for a first mode of LSPR occurring in the visible range, we milled a groove closer to the tip apex ( $L \approx 180$  nm). Figure 6.3 shows the EELS spectra obtained at the vicinity of the tip apex with (red line) and without (blue line) the groove. Before the FIB manipulation, we again observed the SPR peak centered at  $\sim 2.4$  eV. After FIB manipulation (red line) a new absorption peak with maxima at 2.1 eV is observed. To confirm that this peak is related to the first LSPR mode, we acquired an EELS hyperspectrum line along the tip surface, from the apex to the groove. The spectra are shown in Figure 6.3(b), and the white dots in the STEM image aside indicate the position where each spectrum was acquired. The SPR peak at  $\sim 2.5$  eV is present in all spectra. In the other hand, a new peak at  $\sim 2.1$  eV can be only observed in the spectra acquired near the apex and the groove. The EELS map at 2.1 eV [Figure 6.3(c)] confirms this result, and unambiguously assign this feature to the first LSPR mode generated by the FIB-milled groove. Figure 6.3(d) shows the EELS map at 2.5 eV, where the delocalized SPR absorption can be observed all over the tip surface.

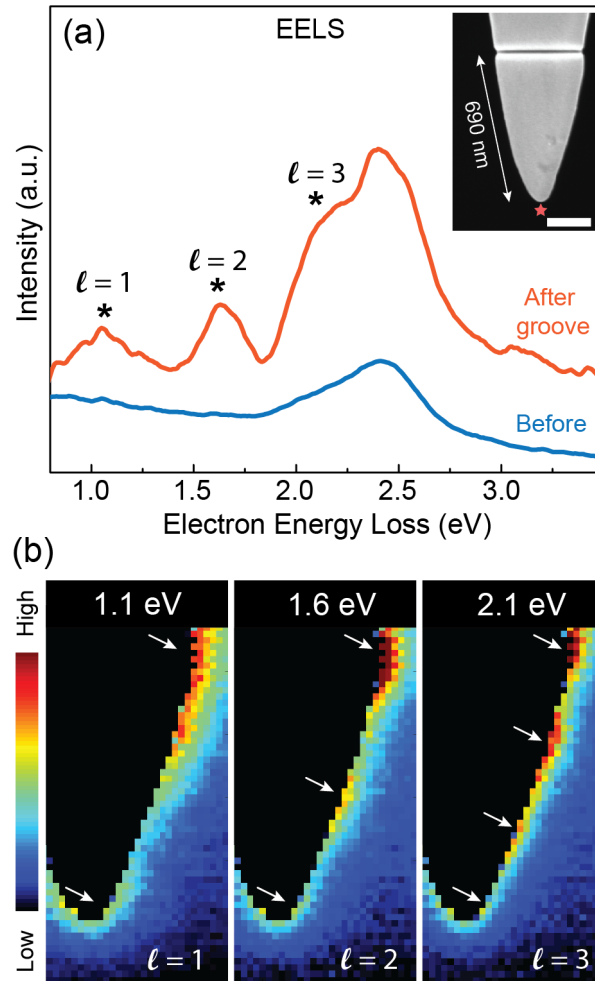


Figure 6.2: EELS analysis of an electrochemically etched gold tip, with an FIB-milled groove located 690 nm far from the apex. (a) EELS spectra acquired at the vicinity of the tip apex before (blue) and after (red) FIB manipulation. The inset shows an SEM image of the tip after FIB milling, in which the groove can be observed (scale bar: 100 nm). (b) EELS maps at 1.1 eV (left panel), 1.6 eV (middle) and 2.1 eV (right), respectively, obtained after FIB manipulation. The white arrows highlight the LSPR hot spots.

To gain insight on the LSPR generation process, we have performed *discrete-dipole approximation* (DDA) simulation of the EELS response in finite gold cones (see the section 6.1.4 for details) [56, 62]. Figure 6.4(a) shows simulated EELS spectra of four different gold cones (different lengths  $L$ ), all of them with the same open angle ( $32^\circ$ ) and apex diameter (30 nm), as for the tip analyzed in Figure 6.3. All spectra show the presence of a strong absorption peak (assigned to the dipolar resonance mode) that blue-shifts with the cone shortening ( $L$  decreasing). We can also notice the presence of a much less intense peak at 2.5 eV (assigned as the SPR absorption peak), which is just slightly affected by variations on the lateral length  $L$ . Figure 6.4(b) shows the simulated EELS intensity map

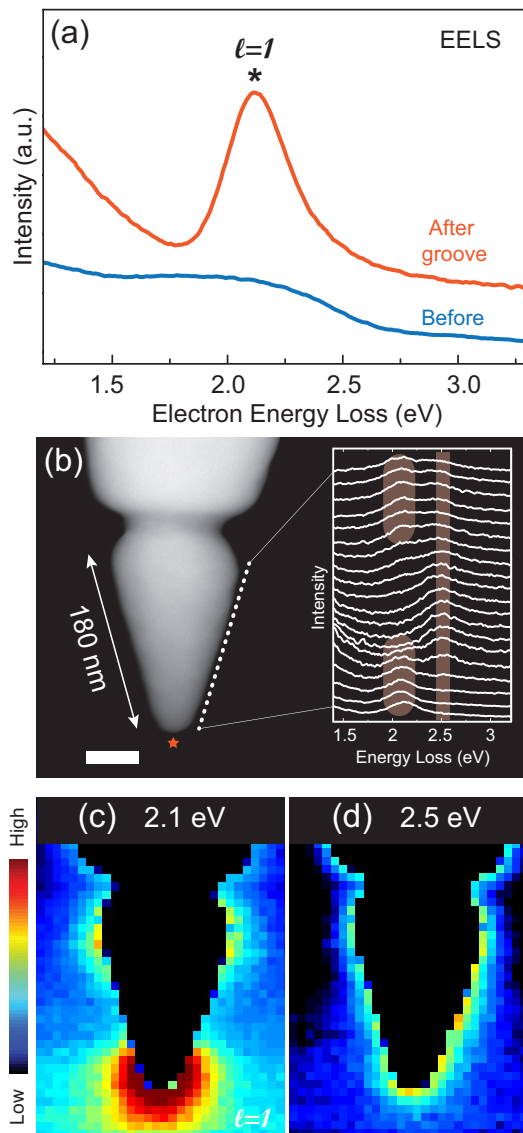


Figure 6.3: EELS analysis of an electrochemically etched gold tip with a FIB-milled groove located 180 nm far from the apex. (a) EELS spectra acquired at the apex before (blue) and after (red) FIB manipulation. (b) STEM-HAADF image of the tip obtained after FIB manipulation (scale bar: 50 nm). The graphics show a hyperspectral data set (20 spectra) acquired along the tip surface, from the apex to the groove. The white dots in the STEM image indicate the position where each spectrum was acquired. (c,d) EELS intensity maps plotted at 2.1 and 2.5 eV, respectively.

at 2.15 eV for the cone with  $L = 195$  nm. The simulated map is in excellent agreement with the experimental map shown in Figure 6.3(c), revealing two hot spots, one at the tip apex and the other (less intense) at the groove.

The next step in our analysis is to establish a relation between the length  $L$  and the wavelength  $\lambda$  of the incident (or scattered) radiation field to promote LSPR in the FIB-milled s-SNOM probes. According to the classical dipole antenna theory applied to

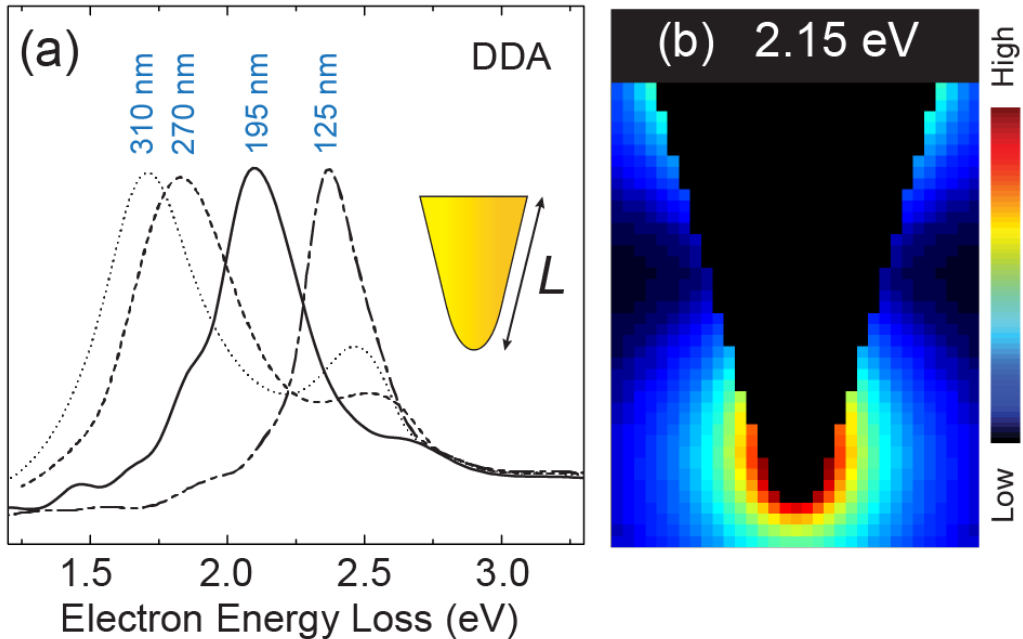


Figure 6.4: (a) DDA simulated EELS spectra analyzed at the apex of four different gold cones ( $L = 125, 195, 270,$  and  $310$  nm, as indicated on the top of each corresponding spectrum). (b) DDA simulation of the EELS intensity map for a gold cone with  $L = 195$  nm, plotted at  $2.15$  eV.

a thin rod, this connection is simply  $L = \lambda/2$  [146]. However, this relation is based on the premise that the antenna is made of a perfect metal with infinity conductivity, into which the radiation field does not penetrate. Although this approach is still valid for antennas that resonate in the long-wavelength range (microwave regime), a most realistic relation (suitable for optical frequencies) has been recently introduced by Novotny [67], who proposed that the plasmon oscillation generated by the interaction between the radiation field and the free electron gas inside the metal nano-structure holds an effective wavelength  $\lambda_{\text{eff}}$  (shorter than  $\lambda$ ) with the form

$$\lambda_{\text{eff}} = n_1 + n_2 \left( \frac{\lambda}{\lambda_p} \right), \quad (6.1)$$

where  $n_1$  and  $n_2$  are parameters that depend on the geometry and material properties of the antenna, and  $\lambda_p$  is the plasmon frequency (for gold,  $\lambda_p = 138$  nm).

Figure 6.5(a) shows the plot of the lateral length  $L$  of four different FIB-milled gold tips as a function of the first LSPR mode wavelength  $\lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$  (filled symbols) extracted from experimental EELS data [corresponding spectra shown in Figure 6.5(b)]. The upper horizontal axis is scaled with the corresponding first LSPR mode energy  $E_{\text{LSPR}}^{(1)}$  for

reference.<sup>1</sup> We also included the theoretical results (empty symbols) obtained from DDA simulation [spectra shown in Figure 6.4(a)]. Notice that the theoretical results follows the same trend as the experimental data, for which the farther from the apex the groove is ( $L$  increases), the longer  $\lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$  takes ( $E_{\text{LSPR}}^{(1)}$  decreases). The plot in Figure 6.5(a) clearly shows a linear relation between  $L$  and  $\lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$ , confirming that the FIB-milled tips behave as optical antennas. The solid line is the fit to the experimental data according to 6.1, where we have considered the constraint  $L = \lambda_{\text{eff}}/2$ , and the resonance condition  $\lambda = \lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$ . With the fitting output parameters ( $n_1 = -560$  nm,  $n_2 = 225$  nm), we can set up the relation

$$L = -280 + 0.815\lambda, \quad (6.2)$$

( $L$  and  $\lambda$  in nm units) which can be used as a guide for tuning LSPR in gold FIB-milled SNOM probes.

We have performed tip-enhanced Raman scattering (TERS) experiments to test the liability of the FIB-milled gold tips. The experimental setup is similar to that described in Ref. [32]. The experiment was carried out using a HeNe laser source (excitation wavelength  $\lambda_L = 632.8$  nm), and the results are summarized in Figure 6.6. Guided by 6.2, we produced a FIB-milled gold tip with  $L \approx 240$  nm [SEM image shown in Figure 6.6(a)], which is expected to promote an LPSR match with the excitation laser source [see dashed lines in Figure 6.5(a)]. Figures 6(b,c) show correspondent confocal and near-field hyperspectral images (obtained with and without the FIB-milled gold tip, respectively) of a CVD-grown twisted bilayer graphene (tBLG). [147] The color scale in both images renders the amplitude of the bond stretching G mode ( $\sim 1580$  cm<sup>-1</sup>). The comparison between both images highlights the considerably higher spatial resolution achieved in the near-field image [panel (c)]. The profits in signal enhancement and spatial resolution promoted by the presence of the tip can be clearly noticed in the upper panel of Figure 6.6(d), which shows intensity profiles obtained from hyperspectral scan lines taken along the dashed lines in Figures 6.6(b) and (c). The pure near-field contribution is presented in the bottom panel of Figure 6.6(d), which shows the result of the subtraction of the intensity profile obtained without the tip (far-field contribution) from the profile obtained with the tip. The relatively sharp edges indicate a spatial resolution of  $\sim 40$  nm, in good

---

<sup>1</sup>The translation between the values of the first LSPR mode's wavelength and energy is made through the relation  $\lambda_{\text{LSPR}}^{(1)} = hc/E_{\text{LSPR}}^{(1)}$ , with  $h \approx 4.14 \times 10^{-15}$  eV·s being the Planck's constant, and  $c \approx 3 \times 10^{17}$  nm/s the speed of light in vacuum.

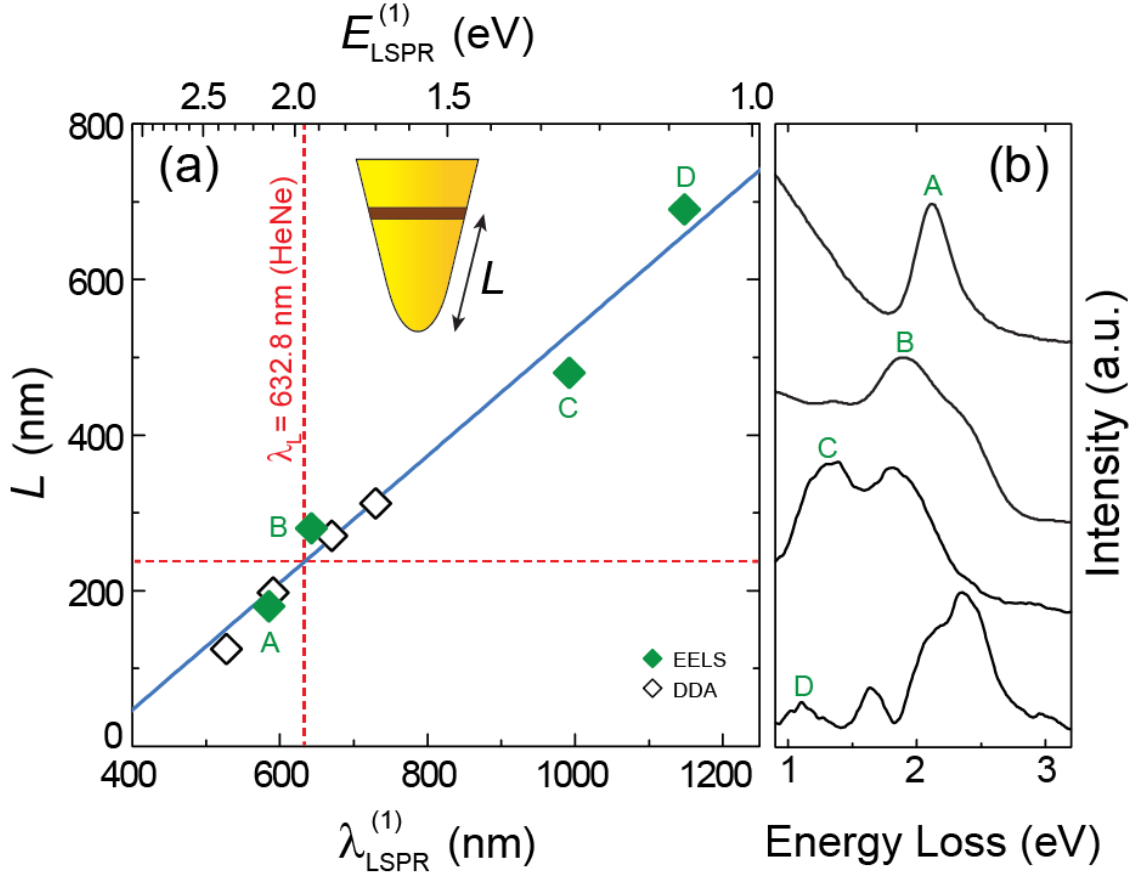


Figure 6.5: (a) Plot of the of the distance  $L$  between the groove and the apex of FIB-milled gold tips as function of the first LSPR mode wavelength ( $\lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$ ). The upper axis is scaled with the corresponding first LSPR mode energy ( $E_{\text{LSPR}}^{(1)}$ ). The filled symbols are experimental data extracted from EELS spectra [shown in panel (b)] obtained from FIB-milled gold tips. The empty symbols are theoretical results from DDA simulation. The solid line is the fit to the experimental data according to 6.1, where we have considered the constraint  $L = \lambda_{\text{eff}}/2$ , together with the resonance condition  $\lambda = \lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$ . Substitution of the output parameters ( $n_1 = -560$  nm,  $n_2 = 225$  nm) in 6.1 yields  $L = -280 + 0.815\lambda$  [6.2]. The vertical dashed line indicate the He-Ne laser wavelength (632.8 nm), and the horizontal dashed line indicate the length  $L$  that generates the corresponding LSPR. (b) Experimental EELS spectra. The green letters connect each observed absorption peak to the corresponding data point in (a).

agreement with the tip's morphology observed in the SEM image [inset to Figure 6.6(a)].

Figure 6.6(e) shows the G band spectra obtained with (blue spectrum) and without (black spectrum) the tip. As shown in the graphics, the Raman response more than doubles when the tip is located near the sample. Taking into consideration that we are probing a two-dimensional system, the observed gain in signal strength corresponds to an expressive enhancement factor. Figure 6.6(f) shows the plot of the G mode intensity as a

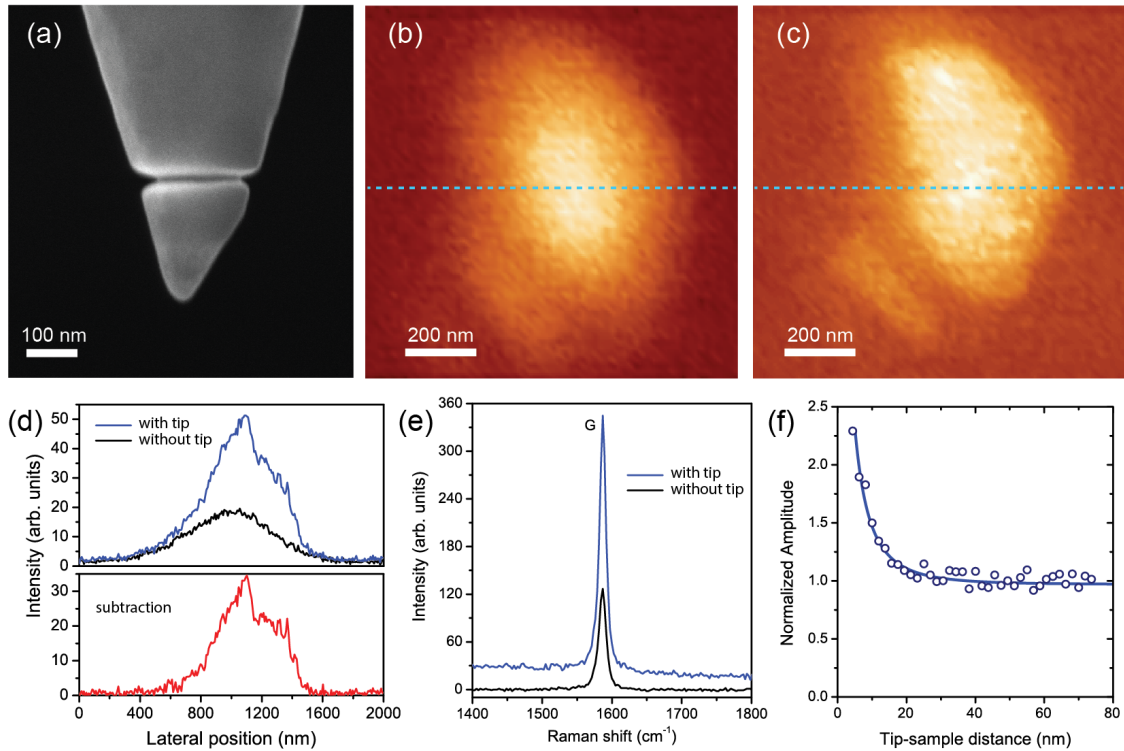


Figure 6.6: Tip-enhanced Raman scattering (TERS) data carried out using a HeNe laser source (excitation wavelength  $\lambda_L = 632.8$  nm). (a) SEM image of the FIB-milled gold tip used in the experiment. To promote the match between  $\lambda_L$  and the first LSPR mode wavelength ( $\lambda_{\text{LSPR}}^{(1)}$ ), the groove was milled at  $L \approx 240$  nm, following the protocol established in 6.2. (b,c) Correspondent confocal and near-field hyperspectral images of a tBLG piece obtained without and with the tip, respectively. The color scale in both images renders the amplitude of the bond stretching G mode ( $\sim 1580$   $\text{cm}^{-1}$ ). (d) Upper panel: G mode intensity profiles obtained from hyperspectral scan lines taken along the dashed lines in panels (b,c). Bottom panel: pure near-field intensity profile obtained by the subtraction of the profile taken without the tip (far-field contribution) from the profile taken with the tip. The sharp edges in this intensity profile indicate a spatial resolution of  $\sim 40$  nm. (e) G band spectra obtained with (blue spectrum) and without (black spectrum) the tip. (f) G mode intensity as a function of the tip-sample distance (approach curve). The empty symbols are experimental data, and the whole dataset was normalized by the average intensity obtained when the tip is far from the sample (above 80 nm). The solid line is a fit to the experimental data following the theory proposed in Refs. [36, 37]

function of the tip-sample distance (approach curve). The empty symbols are experimental data, and the whole dataset was normalized by the average intensity obtained when the tip is positioned far from the sample (above 60 nm). The highest intensity is obtained when the tip is closest to the surface ( $\sim 5$  nm), and this value is  $\sim 2.3\times$  larger than that obtained when the tip is far from the surface, revealing that the FIB-milled tip promotes



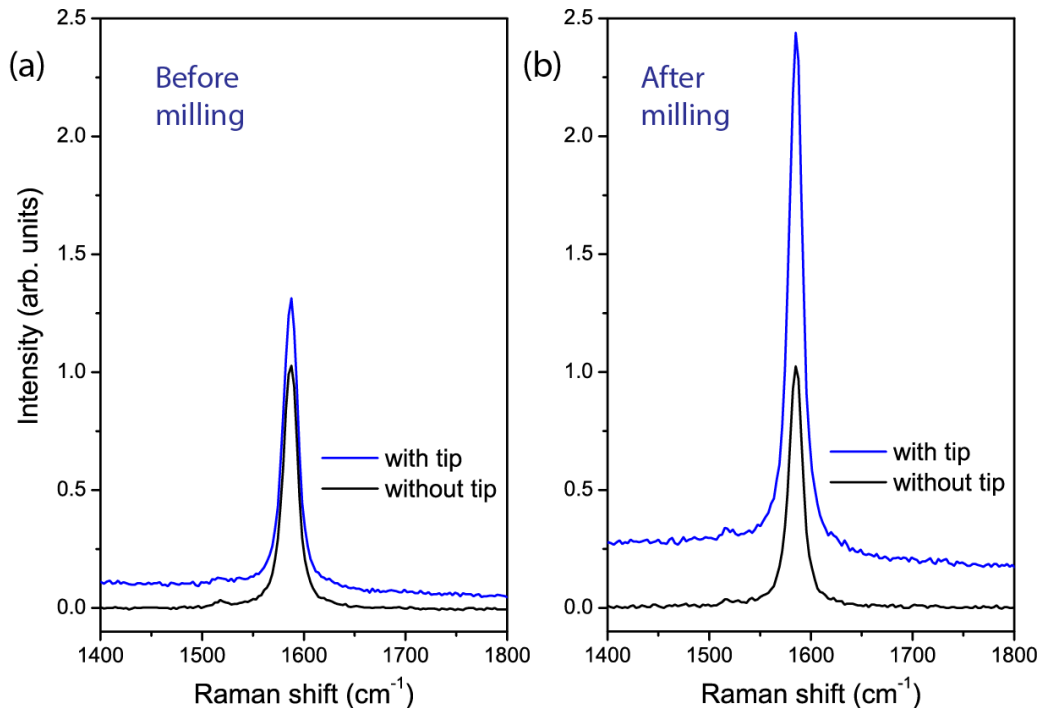


Figure 6.7: G band spectra obtained before [panel (a)] and after [panel(b)] the milling process take place. The tip was milled at  $L = 240$  nm, which is the same value as for the tip used in the experiment shown in Figure 6.6 (proper for  $\lambda_L = 632.8$  nm). The blue spectra were obtained in the presence of the tip, and the black spectra were obtained without the tip.

an intensity enhancement of  $M \approx 245$ .<sup>1</sup> This is an excellent achievement if compared to representative values reported in the literature for TERS experiments performed in graphene [37, 142] and carbon nanotubes [32, 137]. The solid line in Figure 6.6(f) is the fit to the experimental data following the theory proposed in Ref. [36], and undoubtedly confirm that the enhancement observed in this experiment is mediated by the near-field contribution to the scattered signal. In order to test for the reproducibility of our method, four additional tips were also tested, and similar results were obtained.

To check for the actual improvement promoted by the presence of the groove, we have measured the field enhancement generated by the Au tips before and after undergo the milling processes. A representative result is presented in Figure 6.7, showing G band spectra obtained before [panel (a)] and after [panel(b)] the milling process take place. The

<sup>1</sup>The signal enhancement is defined as  $M = [(I_{\text{tip}} - I_{\text{FF}})/I_{\text{FF}}] * (A_{\text{FF}}/A_{\text{NF}})$ , where  $I_{\text{tip}}$  and  $I_{\text{FF}}$  are the intensities recorded with the tip (near-field signal plus far-field background signal) and without the tip (far-field signal), respectively, and  $A_{\text{NF}}$  and  $A_{\text{FF}}$  are the sample areas probed in the near-field (area under the tip) and far-field (focus area) regimes respectively [34]. In the present experiment, the tip and the focus radii are  $r_{\text{tip}} \approx 20$  nm and  $r_{\text{focus}} \approx 275$  nm, respectively, the later defined by the Rayleigh criterion ( $r_{\text{focus}} = 0.61\lambda_L/\text{NA}$ , with  $\lambda_L = 632.8$  nm, and  $\text{NA} = 1.4$ ) [34].

tip was milled at  $L = 240$  nm, which is the same value as for the tip used in the experiment shown in Figure 6.6 (proper for  $\lambda_L = 632.8$  nm). Before the milling process [panel (a)], the G band intensity recorded in the presence of the tip was  $1.2\times$  larger than the intensity recorded without the tip, which corresponds to a signal enhancement of  $M \approx 38$ . After the milling process [panel (b)], the G band intensity recorded in the presence of the tip was found to be  $2.1\times$  larger than the intensity recorded without the tip, revealing a signal enhancement of  $M \approx 210$ . Therefore, we conclude that the milling process can improve the signal enhancement by - at least - a factor 5.5. This is an important test, since the milling process produces  $\text{Ga}^+$  implantation into the Au lattice, which could harm the plasmonic properties of the tip. However the data presented in Figure 6.7 show that the gain engendered by the presence of the groove overtakes any damage generated by the milling process.

### 6.1.2 Conclusion

We presented a reproducible route to generate SNOM probes with tunable LSPR in the visible/near-infrared range. For that, we have performed FIB milling of a single groove near the apex of electrochemically etched gold tips. Experimental EELS analysis combined with theoretical DDA simulations revealed that the distance  $L$  between the groove and the tip apex can be taken as the only parameter to tune the LSPR energy, providing high absorption and scattering efficiencies at desired wavelengths. Based on the experimental EELS data, and taking into account the effective wavelength of the plasmon oscillation, we obtained a simple relation [6.2] to guide the LSPR tuning in FIB-milled SNOM probes. The protocol was applied to the production of test SNOM probes applied to TERS experiments. By successfully performing near-field Raman spectroscopy of a twisted-bilayer graphene piece, the FIB-milled tips were proved to work as efficient resonant nano-antennas. The single-step nano-fabrication process proposed here opens a new route for increasing the yield of SNOM probes applied to experiments performed in optical frequencies, which has been a strong drawback in the use of near-field spectroscopy as a versatile tool for materials science.

### 6.1.3 Methods - FIB manipulation

The FIB milling processes were performed using a dual beam microscope equipped with a gallium column, model Helios Nanolab 650 (FEI Company). The accelerating voltage and ion current were set to 30 kV and 7 pA, respectively, generating milled grooves with  $\sim 20$  nm of width and depth. To avoid surface damage, a single ion image with 300 ns dwell time is performed prior to the milling process. The position of the FIB milled groove is controlled by the dual beam microscope, and variations on the order of  $\pm 10$  nm can occur.

### 6.1.4 Methods - DDA simulations

Discrete-dipole approximation (DDA) simulations of EELS spectra were performed using the DDEELS code v2.1 [148]. The dipole separation was set as a fixed parameter of 5 nm. The simulations were performed for four different conical tips (different lengths of 125, 195, 270, and 310 nm), all of them having the same apex diameter (30 nm) and open angle ( $32^\circ$ ). The dielectric constants for gold were taken from Ref. [48]. Although the DDA simulation is very helpful for understanding the plasmon absorption source, polarization direction, hot spot positions, and the relationship between the energy shift and the morphologic modification, it is important mentioning that, for long structures ( $L > 70$  nm), the absolute energy values for the absorption peaks are suspicious. When compared to the experimental data, an energy shift up to 0.7 eV for large structures has been previously reported in the literature [56–58]. This shift can be linked to a combination of factors, including roundness of the edge structure [56], retardation effects [58], parametrization of the dielectric function [58] and contamination/damaging generated by the e-beam [57]. Our simulations also presented a blue-shift of 0.45 eV, which has been subtracted from the data shown in Figures 4 and 5(a).

## 6.2 Estudo de espectros EELS adquiridos na lateral de pontas cônicas

Espectros EELS adquiridos na lateral de pontas sólidas de ouro apresentam interessantes propriedades plasmônicas. A Figura 6.8 (a) apresenta mapas de EELS de uma ponta feita por desbaste eletroquímico de fio de ouro, em energias entre 1.0 eV e 2.0 eV. Cada

imagem apresenta a intensidade de absorção em uma faixa de energia de 0.1 eV em torno da energia nominal. Interessantemente, máximos de absorção são observados na lateral da ponta, indicados por setas brancas, e tendem a aproximar do ápice com o aumento da energia analisada. Para uma melhor interpretação desses dados, uma sequência de 20 espectros EELS foi adquirido na lateral da ponta até uma distância de aproximadamente 720 nm do ápice. Esses dados estão apresentados na Figura 6.8 (c), onde a intensidade de absorção é dada em uma escala de cores. Para maior clareza na interpretação desses dados, o gráfico da Figura 6.8 (d) apresenta três espectros EELS adquiridos em três pontos distintos. De forma similar ao analisado nos espectros adquiridos no ápice de diferentes pontas (Figura 5.10 (a)), um pico de absorção com máximo em 2.5 eV é observado em todos os espectros até bem próximo do ápice, onde essa absorção desaparece. Novamente, trata-se da excitação de elétrons relativos à transição interbanda, observada apenas em estruturas que apresentam limiar de excitação de SP em energias maiores que 2.5 eV.

Curiosamente, dois outros fortes picos de absorção são observados em energias menores que 2.3 eV. O primeiro pico ocorre apenas na região do infravermelho, se estende até 1.5 eV próximo ao ápice, e tende a menores energias com o aumento da distancia entre o feixe de elétrons e o ápice. Assim, à distancia de 250 nm do ápice, ele desaparece completamente. O outro pico de absorção é observado em 2.3 eV à distancia de 150 nm do ápice e tende suavemente a menores energias a medida que o feixe de elétrons é posicionado mais distante do ápice. Esse segundo pico de absorção pode ser bem ajustado por curva gaussiana dentro da faixa de 0.9 eV a 2.1 eV, levando a boa interpretação dos dados dentro dessa região espectral. A relação do máximo do segundo pico de absorção lateral com a distância ao ápice foi analisada para quatro diferentes pontas e os resultados serão apresentados na Figura 6.9 mais adiante.

Recentemente, dois artigos com dados experimentais similares foram publicados. O primeiro, de Talebi *et al.* [114], publicado em julho de 2015, compara os dados experimentais à simulações numéricas (FDTD) e soluções de um modelo analítico. Como soluções analíticas para estruturas cônicas são complexas, os autores aproximam a ponta a uma série de cilindros com raios que aumentam gradualmente a medida que se distanciam do ápice. Na posição de interação do elétron de alta energia com a ponta, um cilindro de raio definido e que se estende até a posição do ápice da ponta pode ser usado como aproximação. Modos de SPP ligados à superfície do cilindro aparecem como soluções da equação

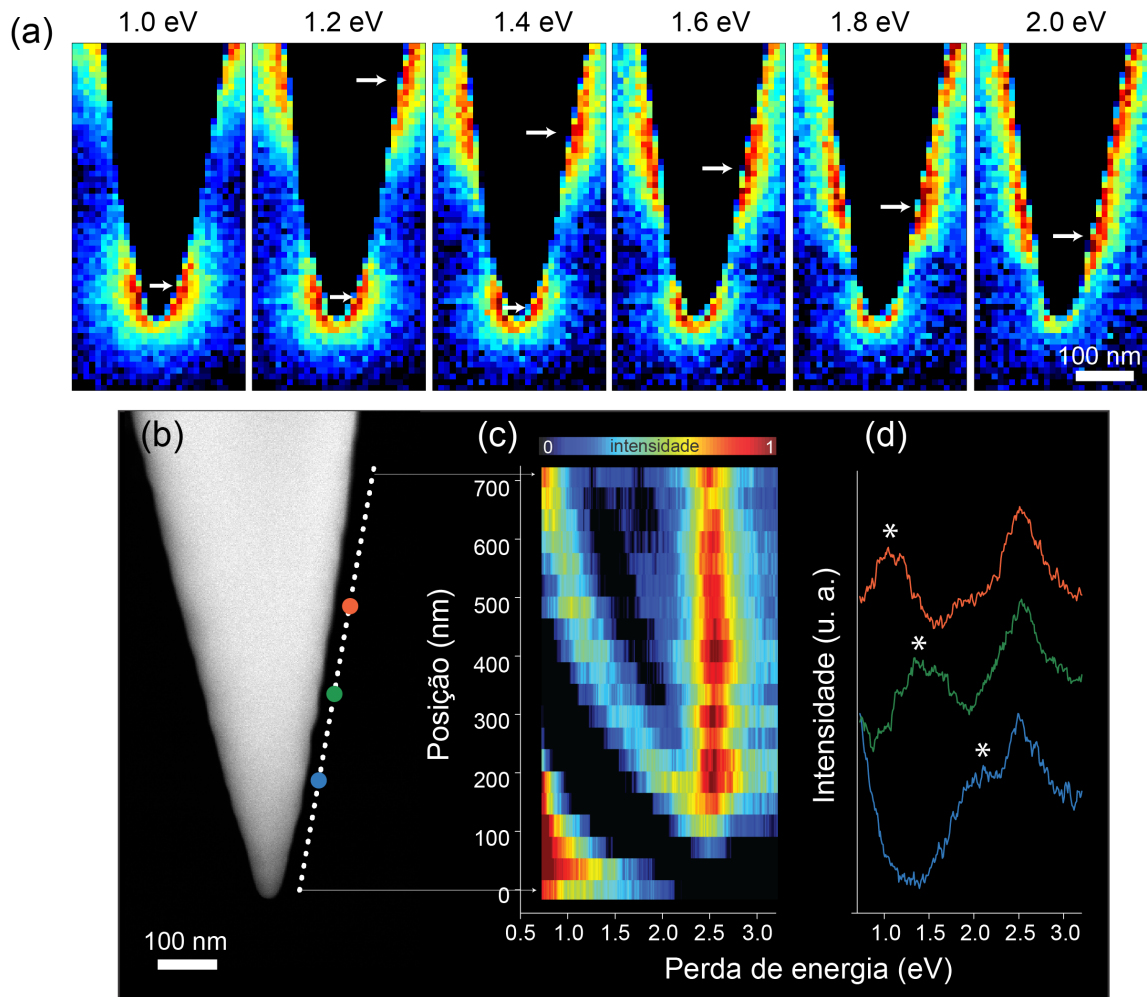


Figura 6.8: Mapas de EELS de janela de 0.1 eV em seis energias de uma ponta de Au, produzida pelo método de desbaste eletroquímico de fio de Au, são apresentados em (a). As setas brancas indicam máximos de absorção. Em (c), espectros EELS adquiridos na lateral de uma ponta de Au, apresentada em imagem de SEM em (b). A linha pontilhada indica os pontos onde foram coletados os dados. Os espectros em (c) são apresentados em forma de imagem, onde cores quentes indicam maiores intensidades de absorção. Três espectros EELS, adquiridos nos pontos indicados por círculos coloridos em (b), são apresentados no gráfico em (d).

de Helmholtz, e são caracterizados por um vetor de onda complexo ( $k_z$ ) na direção do eixo do cilindro (ou eixo da ponta) e modos azimutais de índice  $m$  (referentes à direção perpendicular a  $k_z$ , i. e., direção da circunferência do cilindro). Assim, pacotes de onda de SPP são excitados na direção do eixo do cilindro e em sentidos opostos para cada um dos modos azimutais. O modo  $m = 0$ , modo fundamental, é o único que não depende do raio (pode ocorrer em qualquer ponto da lateral da ponta). Já os modos  $|m| \geq 1$  apresentam raio de corte, sendo apenas excitados para posições onde o raio do cilindro (ponta) é maior que um raio crítico ( $R_c$ ). Como exemplo, observando em comprimento de onda de 800 nm,  $R_{c,m=1} \approx 100$  nm e  $R_{c,m=2} \approx 600$  nm. Os autores desse artigo concluem que as absorções localizadas observadas são consequências do casamento da fase entre o elétron

do feixe e a fase dos diferentes modos azimutais. Como esses modos apenas dependem do raio ( $R$ ) da ponta no local de interação, uma relação empírica entre a energia de absorção e  $R$  é apresentada por base em experimentos de uma única ponta. Por fim, os autores ainda expressam que a reflexão de SPP no ápice também pode gerar efeitos de absorção, mas sua contribuição é bem menor que a de modos azimutais, como indicado por suas simulações numéricas.

O outro artigo, de Schröder *et al.* [112] publicado em agosto de 2015, apresenta a utilização do mesmo modelo analítico do primeiro artigo, mas aplicam o método *discontinuous Galerkin time domain* (DGTD) para a simulação numérica. Os autores discordam da conclusão do artigo de Talebi *et al.* [114] ao apontarem para a reflexão de SPP no ápice da ponta como a causa da absorção localizada na lateral das pontas cônicas. O pacote de onda de SPP gerado em  $t = 0$  s na posição de interação do elétron com a ponta ( $z = 950$  nm nesse exemplo), reflete no ápice e intercepta a posição inicial em aproximadamente  $t = 9$  fs. A ação do campo induzido no elétron do feixe é responsável pela perda de energia do elétron. Em outras palavras, a absorção ocorre em posições na lateral da ponta condizentes com a excitação de ondas estacionárias de SPP. Por fim, os dados do modelo analítico, que conta com efeitos de reflexão no ápice, concordam perfeitamente com os dados experimentais. Mesmo quando apenas o modo azimutal fundamental ( $\mathbf{m} = 0$ ) é considerado, os dados analíticos concordam com os experimentais, indicando que o modo  $\mathbf{m} = 0$  é o de maior relevância para a região da ponta e energia de absorção tratada.

No nosso caso, contamos com um melhor conjunto de dados experimentais pois estudamos a absorção na lateral de quatro diferentes pontas. Esses dados podem ser usados para indicar o mecanismo que leva a essa absorção localizada na lateral das pontas cônicas de ouro. A Figura 6.9 apresenta gráficos do máximo de absorção observado em espectros EELS adquiridos na lateral das quatro pontas de ouro. A primeira ponta ( $\blacktriangle$ ) se distingue das outras três por apresentar pequeno ângulo de abertura ( $\theta = 17,1^\circ$ ). Já a quarta ponta ( $\bullet$ ) se distingue por apresentar largo diâmetro do ápice ( $\phi = 67$  nm). As outras duas pontas ( $\blacksquare$  e  $\blacktriangledown$ ) possuem geometrias bastante parecidas.

Na Figura 6.9 (a), o comprimento de onda do máximo de absorção ( $\lambda_{EELS}$ ) é apresentado como função da distância ( $\mathfrak{L}$ ) entre o ápice e a posição onde foi adquirido o espectro. Observa-se que  $\lambda_{EELS}$  escala linearmente com  $\mathfrak{L}$  e praticamente não depende do ângulo de abertura e tamanho do ápice da ponta. Por exemplo, o valor de  $\lambda_{EELS}$  para  $\mathfrak{L} = 400$  nm

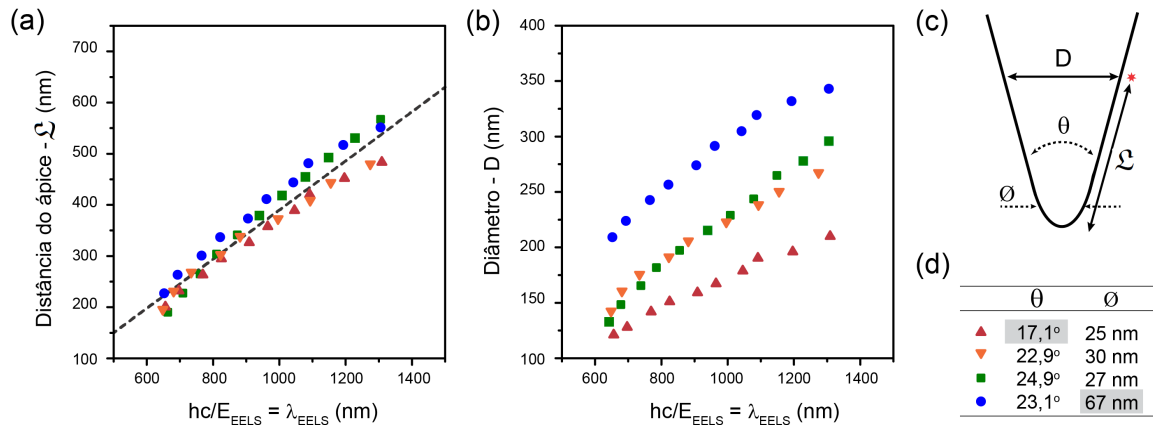


Figura 6.9: Gráficos do máximo de absorção observado em espectros EELS adquiridos na lateral de quatro diferentes pontas de Au. Em (a), o comprimento de onda da absorção é apresentada como função da distancia ( $L$ ) entre o ápice e a posição onde foi adquirido o espectro. A reta tracejada corresponde à eq. 6.3 de ajuste linear dos dados. Em (b), a absorção é apresentada como função do diâmetro ( $D$ ) da ponta na posição onde foi adquirido o espectro. Em (c), um desenho esquemático que apresenta as variáveis analisadas. Em (d), uma tabela do ângulo de abertura ( $\theta$ ) e diâmetro do ápice das quatro pontas.

varia de 946 nm a 1081 nm, ou é dado por  $\lambda_{EELS} = (1015 \pm 63)$  nm para o conjunto de dados. Veja que o desvio padrão é de apenas 6% do valor médio de  $\lambda_{EELS}$  para essa distância do ápice. Por outro lado, na Figura 6.9 (b),  $\lambda_{EELS}$  é plotado como função do diâmetro da ponta ( $D$ ) medido na posição onde foi adquirido o espectro. Claramente os dados de diferentes pontas se distanciam nesse plot. Por exemplo, o valor de  $\lambda_{EELS}$  para  $D = 210$  nm varia entre 655 nm e 1288 nm. Para o conjunto de dados nesse diâmetro específico,  $\lambda_{EELS} = (9.5 \pm 2.6) \cdot 10^2$  nm. Nesse caso, o desvio padrão é de 28% do valor médio de  $\lambda_{EELS}$ .

A ponta ●, de maior ápice, apresenta um fator importante na comparação com as demais. Como sua geometria se assemelha à de um cone incompleto,  $\mathfrak{L}$  é bem menor que  $D/[2\sin(\theta/2)]$ . O mesmo pode ser dito para o resultado da ponta ▲ que, por apresentar pequeno ângulo de abertura, possui menor  $D$  para o mesmo valor de  $\mathfrak{L}$  quando comparada às pontas ■ e ▼. Logo, o fato dos dados dessas pontas aproximarem dos dados das outras pontas no plot  $\lambda_{EELS}$  em função de  $\mathfrak{L}$ , e distanciarem no plot  $\lambda_{EELS}$  em função de  $D$ , indica que a reflexão do SPP no ápice é o principal mecanismo que mais contribui para o aparecimento da absorção observada nos espectros EELS adquiridos na lateral das pontas cônicas, corroborando com o artigo de Schröder *et al.* [112]. Caso o mecanismo apresentado no artigo de Talebi *et al.* [114] fosse o de maior contribuição para o aparecimento da absorção no espectro EELS adquirido na lateral da ponta, veríamos pouca dispersão

nos valores de  $\lambda_{EELS}$  de diferentes pontas para um determinado valor de  $D$ , o que não foi observado experimentalmente.

A fim de gerar um expressão empírica que relacione a distância  $\mathfrak{L}$  e o comprimento de onda da absorção observado  $\lambda_{EELS}$ , utilizamos o ajuste de uma reta com a forma  $\mathfrak{L} = a + b\lambda_{EELS}$ . Utilizando os parâmetros gerados pelo ajuste nos dados das quatro pontas [ $a = -(90 \pm 36)$  nm e  $b = (0.48 \pm 0.05)$ ], temos a seguinte relação:

$$\mathfrak{L} = -90 + 0.48\lambda_{EELS}. \quad (6.3)$$

Em resumo, os dados experimentais aqui apresentados não só indicam a natureza da absorção observada nos espectros EELS adquiridos na lateral de pontas cônicas de ouro, como também foram usados para gerar uma simples expressão empírica que relaciona a posição de análise de EELS com o comprimento de onda da absorção. No entanto, é esperado que essa absorção seja observada apenas em análise de EELS em modo STEM, não ocorrendo, portanto, com excitação óptica.



# Capítulo 7

## Conclusões

Esta tese apresenta a aplicação de técnicas de microscopia eletrônica no estudo de SNOM objetivando o desenvolvimento de meios reprodutíveis para torna-las opticamente eficientes. Para isso, fabricamos dois tipos de sondas: as convencionais pontas maciças de ouro fabricadas pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro, e as pirâmides de ouro fabricadas pela técnica de litografia por feixe de íons focalizado. Esse último método chama a atenção devido a sua reprodutibilidade e factibilidade industrial, e foi implementado com sucesso nesta tese. Para tanto, foram necessárias análises de SEM e EDS das cavidades em silício usadas na fabricação das pirâmides de forma a otimizar a eficiência do processo. Para explicar o principal mecanismo de aumento de campo elétrico no ápice de sondas de SNOM, aplicamos o conceito de nanoantenas ópticas baseadas em LSPR. Com isso, criamos uma hipótese a respeito do fato de que raras pontas de ouro produzidas por desbaste eletroquímico geram bons resultados ópticos: elas devem apresentar limites em sua superfície, a distâncias submicrométricas do ápice, de forma a gerar confinamento de plasmon e conseqüentemente LSPR, fortuitamente em energias adequadas.

Para analisar aspectos morfológicos e estruturais de pontas maciças de ouro, utilizamos técnicas de microscopia eletrônica, tais como SEM, TEM e EBSD. Como resultado, observamos linhas de defeitos superficiais provocados por fronteiras de grãos na superfície da extremidade de algumas pontas. Além disso, a partir da análise de TEM observamos uma estrutura de ouro policristalina na extremidade de algumas pontas, nunca antes reportada. Essa estrutura é identificada como resultado da redeposição de ouro no processo de desbaste eletroquímico. Tanto as fronteiras de grãos cristalinos como a interface entre a camada policristalina e o corpo da ponta geram imperfeições superficiais condizentes com o esperado para gerar LSPR. De fato, um pico de absorção referente à LSPR foi

observado na análise do espectro EELS adquirido no ápice de uma ponta que apresentava uma camada policristalina e desnível na superfície na escala de poucas dezenas de nanômetro do ápice. Por outro lado, espectros EELS adquiridos na proximidade do ápice de pontas maciças e lisas não apresentaram nenhuma absorção referente à LSPR e portanto não levariam ao aumento de sinal óptico. Portanto, as análises reforçam a hipótese criada e indicam de forma contra-intuitiva que pontas deformes podem apresentar melhores eficiência óptica, apesar de que de forma não controlada.

Em outro experimento, onde espectros EELS foram adquiridos na lateral de pontas de ouro maciças, observamos pontos de absorção localizada. Essa absorção é tema de dois artigos publicados nos últimos meses, os quais apontam para causas distintas. Corroborando com um desses artigos, nossos resultados dão evidências experimentais de que a absorção na lateral de pontas cônicas observada em espectros EELS provém do efeito gerado pela reflexão de SPP no ápice da ponta. Além disso, utilizamos dados de quatro diferentes pontas para gerar uma expressão que relaciona linearmente a distância entre o ápice e a posição de análise EELS ao comprimento de onda do máximo de absorção.

Finalmente, apresentamos uma rota reprodutível para gerar e sintonizar LSPR em sondas de SNOM. O método é baseado na realização de um desbaste único feito por FIB, perpendicular ao eixo principal da ponta e próximo ao ápice de uma ponta fabricada pelo método de desbaste eletroquímico de fio de ouro. Por meio do emprego da técnica de EELS, geramos mapas de absorção plasmônica com alta resolução espacial e de energia ( $< 200$  meV) que revelam LSPR em frequências na faixa do visível e do infravermelho, gerada a partir da realização da ranhura. Ao alterar a distancia entre o desbaste e o ápice ( $L$ ), a ressonância poderá ser sintonizada em uma energia específica. Por meio do ajuste da curva de nanoantenas ópticas aos nossos dados experimentais, geramos uma simples expressão empírica que indica a posição onde o desbaste deve ser realizado visando o máximo de absorção óptica em um determinado comprimento de onda:  $L = -280 + 0.815\lambda_{luz}$ , dada em nanômetros. Por fim, aplicamos uma ponta com desbaste em posição apropriada em um experimento de TERS. Uma amostra de bicamada de grafeno rodada (tBLG) foi usada na análise. Ao aproximar a sonda modificada à amostra, observamos um forte aumento de sinal Raman, suficiente para produzir uma imagem óptica da banda G com resolução espacial da ordem de  $40$  nm. Para demonstrar a melhora nas propriedades ópticas da sonda provocada ao aplicar o método, realizamos um último experimento. Primeira-

mente, aplicamos uma ponta convencional e observamos apenas um fraco aumento de sinal Raman. Em seguida realizamos a ranhura por FIB nessa mesma ponta e em posição adequada e voltamos a aplica-la à mesma região da amostra. O resultado mostrou que o procedimento descrito melhorou a eficiência óptica da ponta em aproximadamente 5,5×. Em conclusão, o método apresentado não só é um meio reproduzível para tornar sondas de SNOM opticamente eficientes, como também demonstra a importância do efeito de ressonância plasmônica no mecanismo de aumento de sinal óptico.

Relativo às perspectivas futuras deste trabalho vislumbramos duas linhas de pesquisa. A primeira delas se refere à fabricação de pirâmides metálicas (de ouro, prata, alumínio ou combinações desses metais) que apresentem segmentação nas proximidades do ápice e que sejam produzidas diretamente pelo processo litográfico. A ideia é gerar LSPR em energias específicas como proporcionado pelo método da ranhura, mas adequando-se a um processo de fabricação em larga escala. Inclusive, um pedido de patente referente a um dispositivo e um processo litográfico para gerar esse tipo de estrutura já depositado [149].

A segunda linha de pesquisa a ser seguida se baseia na fabricação de materiais de referência para SNOM. Com o recente desenvolvimento dessa técnica, se tornam essenciais o desenvolvimento da metrologia e a fabricação de amostras de referência para este sistema. Essas amostras serão usadas na caracterização da eficiência de sondas. Além disso, a amostra de referência poderá auxiliar atividades cotidianas, como o alinhamento óptico do sistema SNOM. A amostra de referência a ser desenvolvida deverá proporcionar de forma reproduzível o cálculo do fator de aumento de campo elétrico proporcionado pela sonda e a rastreabilidade dimensional da resolução de uma imagem de SNOM ao sistema internacional de unidades. Este é um tema aberto na área, e o seu desenvolvimento deverá proporcionar um impacto considerável no desenvolvimento da técnica de SNOM.

Este trabalho originou as seguintes publicações técnicas e científicas:

**1. Tuning localized surface plasmon resonance in scanning near-field optical microscopy probes** Thiago L Vasconcelos, Bráulio S Archanjo, Benjamin Fagneaud, Bruno S Oliveira, Juha Riikonen, Changfeng Li, Douglas S Ribeiro, Cassiano Rabelo, Wagner N Rodrigues, Ado Jorio, Carlos A Achete, and Luiz Gustavo Cançado; ACS nano **9**, 6297 (2015).

**2. (Patente) Dispositivo metálico para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo e método de fabricação do mesmo** Thiago L. Vasconcelos, Luiz G. Cançado, Bráulio S. Archanjo, Carlos A. Achete, Ado Jório, Wagner N. Rodrigues, Benjamin Fragneaud, Douglas S. Ribeiro, Cassiano Rabelo, Bruno S. Oliveira; Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201501035-2, data de depósito: 07/05/2015.

**3. (Patente) Dispositivo metálico para microscopia por varredura por sonda e método de fabricação do mesmo** Thiago L. Vasconcelos, Bruno S. Oliveira, Bráulio S. Archanjo, Carlos A. Achete, Ado Jório, Luiz G. Cançado, Wagner N. Rodrigues; Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR102015031203-2, data de depósito: 14/12/2015.

**4. (Patente) Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo** Ado Jório, Luiz G. Cançado, Thiago L. Vasconcelos, Jenaina R. Soares, Wagner N. Rodrigues, Rodrigo Andrade, Bráulio S. Archanjo, Carlos A. Achete, Alex S. Duarte, Ricardo R. B. Correia, Marcos A. Z. Vasconcelos; Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR102012033304-0, data de depósito: 27/12/2012.

Outras publicações científicas foram geradas de forma indireta pela aplicação do conhecimento adquirido no desenvolvimento do processo de doutorado:

**5. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies** Nádia F. Andrade, Thiago L. Vasconcelos, Cristol P. Gouvea, Bráulio S. Archanjo, Carlos A. Achete, Y. A. Kim, Morinobu. Endo, Cristiano Fantini, Mildred S. Dresselhaus, and Antonio G. Souza Filho; Carbon **90** 172 (2015).

**6. Interaction between lamellar twinning and catalyst dynamics in spontaneous core-shell InGaP nanowires** Douglas S. Oliveira, Luiz H. G. Tizei, Ang Li,

Thiago L. Vasconcelos, Carlos A. Senna, Bráulio S. Archanjo, Daniel Ugarte, and Monica A. Cotta; *Nanoscale* **7** 12722 (2015).

**7. Heat dissipation interfaces based on vertically-aligned diamond/graphite nanoplatelets** Nuno Santos, Tiago Holz; Tiago Santos, António Fernandes, Thiago Vasconcelos, Cristol Gouvea, Bráulio Archanjo, Carlos Achete, Rui Silva, and Florinda Costa, Accepted for publication in *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** 24772 (2015).

**8. Characterizing inorganic crystals grown on organic self-assembled bilayers with scanning probe and electron microscopies** Mariana C. Prado, Bráulio S. Archanjo, Thiago L. Vasconcelos, Luiz O. Ladeira, and Bernardo R. A. Neves; *Microscopy Research and Technique* **76** 1278 (2013).

# Bibliografia

- [1] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: Wiley New York etc., 1962. v. 3. [v](#), [vi](#), [25](#), [28](#), [30](#), [43](#), [48](#)
- [2] NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of nano-optics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2012. [v](#), [vi](#), [2](#), [3](#), [6](#), [7](#), [8](#), [9](#), [17](#), [18](#), [25](#), [27](#), [28](#), [29](#), [30](#), [39](#), [44](#), [48](#), [49](#), [87](#)
- [3] BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 424, n. 6950, p. 824–830, 2003. [vi](#), [30](#), [36](#)
- [4] LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 19, n. 3, p. 409–453, 2000. [vi](#), [37](#), [39](#), [41](#), [83](#)
- [5] KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003. [vi](#), [35](#), [36](#), [37](#), [38](#), [40](#), [48](#), [87](#)
- [6] ISO, C. TS 27687: 2008–Nanotechnologies–Terminology and definitions for nano-objects–Nanoparticle, nanofibre and nanoplate (ISO/TS 27687: 2008). *German version: Vornorm DIN CEN ISO/TS*, v. 27687, 2008. [1](#)
- [7] SAVOLAINEN, K. et al. Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies a review. *Toxicology*, Elsevier, v. 269, n. 2, p. 92–104, 2010. [1](#)
- [8] LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 103, n. 40, p. 8410–8426, 1999. [1](#), [37](#)
- [9] DREADEN, E. C. et al. The golden age: Gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 7, p. 2740–2779, 2012. [1](#)

- [10] JARIWALA, D. et al. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 7, p. 2824–2860, 2013. [1](#)
- [11] MAUTER, M. S.; ELIMELECH, M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, ACS Publications, v. 42, n. 16, p. 5843–5859, 2008. [1](#)
- [12] MAYNARD, A. D. et al. Safe handling of nanotechnology. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 444, n. 7117, p. 267–269, 2006. [1](#)
- [13] LIN, P.-C. et al. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnology advances*, Elsevier, v. 32, n. 4, p. 711–726, 2014. [2](#)
- [14] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *The transmission electron microscope*. [S.l.]: Springer, 1996. [2](#)
- [15] NOVOTNY, L. From near-field optics to optical antennas. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 64, n. 7, p. 47–52, 2011. [2](#), [9](#)
- [16] SYNGE, E. Xxxviii. a suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 6, n. 35, p. 356–362, 1928. [2](#)
- [17] POHL, D. W.; DENK, W.; LANZ, M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ . *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 44, n. 7, p. 651–653, 1984. [2](#)
- [18] YEO, B.-S. et al. Tip-enhanced Raman spectroscopy—its status, challenges and future directions. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 472, n. 1, p. 1–13, 2009. [3](#), [6](#), [13](#), [47](#), [53](#), [55](#), [77](#), [87](#)
- [19] NOVOTNY, L.; SÁNCHEZ, E. J.; XIE, X. S. Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order hermite–gaussian beams. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 21–29, 1998. [3](#), [13](#)
- [20] STÖCKLE, R. M. et al. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 318, n. 1, p. 131–136, 2000. [4](#), [87](#)

- [21] ANDERSON, M. S. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 76, n. 21, p. 3130–3132, 2000. [4](#)
- [22] HAYAZAWA, N. et al. Metallized tip amplification of near-field Raman scattering. *Optics Communications*, Elsevier, v. 183, n. 1, p. 333–336, 2000. [4](#)
- [23] HARTSCHUH, A. et al. Nanoscale optical imaging of excitons in single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 5, n. 11, p. 2310–2313, 2005. [4](#)
- [24] NAJJAR, S. et al. Tip-enhanced Raman spectroscopy of combed double-stranded DNA bundles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 2, p. 1174–1181, 2014. [4](#)
- [25] CHEN, C.; HAYAZAWA, N.; KAWATA, S. A 1.7 nm resolution chemical analysis of carbon nanotubes by tip-enhanced Raman imaging in the ambient. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, 2014. [4](#), [35](#), [52](#), [83](#)
- [26] ZHANG, R. et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 498, n. 7452, p. 82–86, 2013. [4](#), [52](#)
- [27] BERWEGER, S.; RASCHKE, M. B. Signal limitations in tip-enhanced Raman scattering: the challenge to become a routine analytical technique. *Analytical and bioanalytical chemistry*, Springer, v. 396, n. 1, p. 115–123, 2010. [4](#)
- [28] HARTSCHUH, A. et al. High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, APS, v. 90, n. 9, p. 095503, 2003. [4](#), [51](#), [54](#), [67](#), [77](#)
- [29] MAUSER, N.; HARTSCHUH, A. Tip-enhanced near-field optical microscopy. *Chemical Society reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 4, p. 1248–1262, 2014. [4](#), [47](#), [49](#), [52](#), [54](#), [56](#), [66](#), [77](#)
- [30] LINDQUIST, N. C. et al. Tip-based plasmonics: squeezing light with metallic nanoprobles. *Laser & Photonics Reviews*, Wiley Online Library, v. 7, n. 4, p. 453–477, 2013. [4](#), [48](#), [52](#), [54](#), [66](#), [67](#), [87](#)



- [31] HARTSCHUH, A. Tip-enhanced near-field optical microscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 47, n. 43, p. 8178–8191, 2008. [6](#), [13](#), [47](#), [49](#), [87](#)
- [32] CANÇADO, L. G.; HARTSCHUH, A.; NOVOTNY, L. Tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 40, n. 10, p. 1420–1426, 2009. [7](#), [8](#), [9](#), [10](#), [13](#), [88](#), [94](#), [97](#)
- [33] MAXIMIANO, R. V. *Espectroscopia de Campo-Próximo em Sistemas Bidimensionais*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2012. [7](#), [8](#)
- [34] STADLER, J.; SCHMID, T.; ZENOBI, R. Developments in and practical guidelines for tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 6, p. 1856–1870, 2012. [10](#), [11](#), [13](#), [14](#), [97](#)
- [35] VASCONCELOS, T. L. et al. Tuning localized surface plasmon resonance in scanning near-field optical microscopy probes. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 6, p. 6297–6304, 2015. [11](#), [40](#), [68](#), [79](#)
- [36] CANÇADO, L. G. et al. Theory of spatial coherence in near-field Raman scattering. *Physical Review X*, APS, v. 4, n. 3, p. 031054, 2014. [11](#), [96](#), [97](#)
- [37] BEAMS, R. et al. Spatial coherence in near-field Raman scattering. *Physical review letters*, APS, v. 113, n. 18, p. 186101, 2014. [11](#), [88](#), [96](#), [97](#)
- [38] ARAÚJO, P. A. T. *Study of the Electrostatic Shielding and Environmental Interactions in Carbon Nanotubes by Resonance Raman Spectroscopy*. Tese (PhD in Physics) — Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2010. [11](#), [58](#), [60](#)
- [39] ANDRADE, N. F. *Propriedades vibracionais e estruturais de cadeias lineares de carbono*. Tese (PhD in Physics) — Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 2014. [11](#)
- [40] MARTIN, O. J.; GIRARD, C. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 70, n. 6, p. 705–707, 1997. [13](#), [48](#)

- [41] NOVOTNY, L.; BIAN, R. X.; XIE, X. S. Theory of nanometric optical tweezers. *Physical Review Letters*, APS, v. 79, n. 4, p. 645, 1997. [13](#), [39](#), [48](#), [89](#)
- [42] LAPSHIN, D. et al. Direct measurement of the absolute value of the interaction force between the fiber probe and the sample in a scanning near-field optical microscope. *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 81, n. 8, p. 1503–1505, 2002. [17](#)
- [43] KARRAI, K.; GROBER, R. D. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 66, n. 14, p. 1842–1844, 1995. [18](#)
- [44] SCHMIDT, J.; BERGANDER, H.; ENG, L. Experimental and theoretical analysis of shear-force interaction in the non-contact regime with 100 pn force resolution. *Applied surface science*, Elsevier, v. 157, n. 4, p. 295–301, 2000. [18](#)
- [45] RUITER, A. et al. Tuning fork shear-force feedback. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 149–157, 1998. [18](#)
- [46] DAVY, S.; SPAJER, M.; COURJON, D. Influence of the water layer on the shear force damping in near-field microscopy. *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 73, n. 18, p. 2594–2596, 1998. [18](#)
- [47] HUANG, F. M. et al. Effect of the surface water layer on the optical signal in apertureless scanning near field optical microscopy. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 1, p. 015501, 2007. [18](#)
- [48] JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R.-W. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, APS, v. 6, n. 12, p. 4370, 1972. [25](#), [35](#), [41](#), [42](#), [43](#), [83](#), [84](#), [99](#)
- [49] PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing a review. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 706, n. 1, p. 8–24, 2011. [35](#), [36](#), [38](#), [39](#), [87](#)
- [50] ZAYATS, A. V.; SMOLYANINOV, I. I.; MARADUDIN, A. A. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics reports*, Elsevier, v. 408, n. 3, p. 131–314, 2005. [36](#)
- [51] ZORIC, I. et al. Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: Material independence, subradiance, and damping mechanisms. *ACS nano*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 2535–2546, 2011. [36](#), [38](#), [39](#), [42](#), [87](#)

- [52] FAN, X.; ZHENG, W.; SINGH, D. J. Light scattering and surface plasmons on small spherical particles. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 6, p. e179, 2014. [38](#)
- [53] LANGHAMMER, C. et al. Plasmonic properties of supported pt and pd nanostructures. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 4, p. 833–838, 2006. [38](#), [39](#), [42](#)
- [54] YANG, W.-H.; SCHATZ, G. C.; DUYN, R. P. V. Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 103, n. 3, p. 869–875, 1995. [38](#)
- [55] MARY, A. et al. Optical absorption of torus-shaped metal nanoparticles in the visible range. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 24, p. 245422, 2007. [39](#)
- [56] BIGELOW, N. W. et al. Characterization of the electron- and photon-driven plasmonic excitations of metal nanorods. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 8, p. 7497–7504, 2012. [40](#), [41](#), [73](#), [91](#), [99](#)
- [57] MAZZUCCO, S. et al. Ultralocal modification of surface plasmons properties in silver nanocubes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 1288–1294, 2012. [40](#), [41](#), [73](#), [99](#)
- [58] NICOLETTI, O. et al. Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 502, n. 7469, p. 80–84, 2013. [40](#), [41](#), [66](#), [83](#), [99](#)
- [59] ZHANG, W.; CUI, X.; MARTIN, O. J. Local field enhancement of an infinite conical metal tip illuminated by a focused beam. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 40, n. 10, p. 1338–1342, 2009. [40](#), [88](#)
- [60] II, J. T. K.; SANCHEZ, E. J.; XIE, X. S. Design of near-field optical probes with optimal field enhancement by finite difference time domain electromagnetic simulation. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 116, n. 24, p. 10895–10901, 2002. [40](#), [88](#)
- [61] MYROSHNYCHENKO, V. et al. Plasmon spectroscopy and imaging of individual gold nanodecahedra: A combined optical microscopy, cathodoluminescence, and elec-

- tron energy-loss spectroscopy study. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 8, p. 4172–4180, 2012. [41](#), [73](#)
- [62] GEUQUET, N.; HENRARD, L. EELS and optical response of a noble metal nanoparticle in the frame of a discrete dipole approximation. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 110, n. 8, p. 1075–1080, 2010. [41](#), [91](#)
- [63] ETCHEGOIN, P. G.; RU, E. L.; MEYER, M. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 16, p. 164705, 2006. [41](#), [83](#)
- [64] CHEN, K.-P. et al. Drude relaxation rate in grained gold nanoantennas. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 3, p. 916–922, 2010. [41](#), [42](#), [80](#), [83](#)
- [65] SCHOLL, J. A.; KOH, A. L.; DIONNE, J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 483, n. 7390, p. 421–427, 2012. [41](#), [83](#)
- [66] SÖNNICHSEN, C. et al. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Physical Review Letters*, APS, v. 88, n. 7, p. 077402, 2002. [42](#), [83](#)
- [67] NOVOTNY, L. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Physical Review Letters*, APS, v. 98, n. 26, p. 266802, 2007. [44](#), [45](#), [87](#), [93](#)
- [68] BAILO, E.; DECKERT, V. Tip-enhanced Raman spectroscopy of single RNA strands: Towards a novel direct-sequencing method. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 47, n. 9, p. 1658–1661, 2008. [47](#), [87](#)
- [69] JOHNSON, T. W. et al. Highly reproducible near-field optical imaging with sub-20-nm resolution based on template-stripped gold pyramids. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 10, p. 9168–9174, 2012. [47](#), [53](#), [55](#), [61](#), [87](#)
- [70] THOMAS, S. et al. Probing of optical near-fields by electron rescattering on the 1 nm scale. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 10, p. 4790–4794, 2013. [48](#), [49](#)
- [71] NOMEROVANNAYA, L.; KIRILLOVA, M.; NOSKOV, M. Optical properties of tungsten monocrystals. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 33, p. 405, 1971. [48](#)

- [72] NEACSU, C.; STEUDLE, G.; RASCHKE, M. Plasmonic light scattering from nanoscopic metal tips. *Applied Physics B*, Springer, v. 80, n. 3, p. 295–300, 2005. [48](#), [49](#), [50](#), [51](#), [67](#)
- [73] YANAGISAWA, H. et al. Laser-induced field emission from a tungsten tip: Optical control of emission sites and the emission process. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 11, p. 115429, 2010. [48](#)
- [74] THOMAS, S. et al. Large optical field enhancement for nanotips with large opening angles. *New Journal of Physics*, v. 17, n. 6, p. 063010, 2015. [49](#)
- [75] SCHMIDT, S. et al. Adiabatic nanofocusing on ultrasmooth single-crystalline gold tapers creates a 10-nm-sized light source with few-cycle time resolution. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 7, p. 6040–6048, 2012. [53](#), [55](#)
- [76] NOVOTNY, L.; HULST, N. V. Antennas for light. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 2, p. 83–90, 2011. [53](#), [56](#)
- [77] CHERUKULAPPURATH, S. et al. Template-stripped asymmetric metallic pyramids for tunable plasmonic nanofocusing. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 11, p. 5635–5641, 2013. [53](#), [56](#), [61](#)
- [78] LINDQUIST, N. C. et al. Plasmonic nanofocusing with a metallic pyramid and an integrated C-shaped aperture. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, 2013. [53](#), [56](#), [61](#)
- [79] BHARADWAJ, P.; NOVOTNY, L. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Optics Express*, Optical Society of America, v. 15, n. 21, p. 14266–14274, 2007. [53](#), [56](#)
- [80] FLEISCHER, M. et al. Gold nanocone near-field scanning optical microscopy probes. *ACS nano*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 2570–2579, 2011. [53](#), [56](#), [68](#)
- [81] TAMINIAU, T. H. et al.  $\lambda/4$  resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence. *Nano letters*, ACS Publications, v. 7, n. 1, p. 28–33, 2007. [53](#), [56](#)

- [82] NEUMANN, L.; OEVER, J. vant; HULST, N. F. van. A resonant scanning dipole-antenna probe for enhanced nanoscale imaging. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 11, p. 5070–5074, 2013. [53](#), [56](#), [65](#)
- [83] BAO, W. et al. Mapping local charge recombination heterogeneity by multidimensional nanospectroscopic imaging. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 338, n. 6112, p. 1317–1321, 2012. [53](#), [57](#)
- [84] MIVELLE, M. et al. Ultrabright bowtie nanoaperture antenna probes studied by single molecule fluorescence. *Nano Lett.*, v. 12, n. 11, p. 5972–5978, 2012. PMID: 23098104. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl303440w>>. [53](#), [57](#), [87](#)
- [85] HUTH, F. et al. Resonant antenna probes for tip-enhanced infrared near-field microscopy. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 3, p. 1065–1072, 2013. [53](#), [57](#), [68](#), [87](#)
- [86] Bruker. *TERS-AFM Probes*. 2015. [Http://www.brukerafmprobes.com/a-3887-TERS-AFM.aspx](http://www.brukerafmprobes.com/a-3887-TERS-AFM.aspx). Acessado em 10/09/2015. [54](#)
- [87] ROY, D.; WILLIAMS, C.; MINGARD, K. Single-crystal gold tip for tip-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, AVS: Science & Technology of Materials, Interfaces, and Processing, v. 28, n. 3, p. 631–634, 2010. [54](#), [68](#), [78](#), [88](#)
- [88] ECKERT, R. et al. Near-field optical microscopy based on microfabricated probes. *Journal of microscopy*, Wiley Online Library, v. 202, n. 1, p. 7–11, 2001. [54](#), [68](#)
- [89] RICHARDS, D. et al. Tip-enhanced Raman microscopy: practicalities and limitations. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley-Blackwell, 111 River Street Hoboken NJ 07030-5774 USA, v. 34, n. 9, p. 663–667, 2003. [54](#), [55](#)
- [90] VANNIER, C. et al. Multifunctional microscope for far-field and tip-enhanced Raman spectroscopy. *Review of scientific instruments*, AIP Publishing, v. 77, n. 2, p. 023104, 2006. [54](#), [55](#)
- [91] YEO, B.-S. et al. Towards rapid nanoscale chemical analysis using tip-enhanced Raman spectroscopy with Ag-coated dielectric tips. *Analytical and bioanalytical chemistry*, Springer, v. 387, n. 8, p. 2655–2662, 2007. [54](#), [55](#), [87](#)

- [92] NTMDT. *TERS-AFM Probes*. 2015. [Http://www.ntmdt-tips.com/products/group/ters-afm-probes-new](http://www.ntmdt-tips.com/products/group/ters-afm-probes-new). Acessado em 10/09/2015. [54](#)
- [93] BERWEGER, S. et al. Light on the tip of a needle: Plasmonic nanofocusing for spectroscopy on the nanoscale. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 3, n. 7, p. 945–952, 2012. [55](#), [87](#)
- [94] YUN, M. Investigation of KOH anisotropic etching for the fabrication of sharp tips in silicon-on-insulator (SOI) material. *Journal-Korean physical society*, Korean Physical Society; 1999, v. 37, n. 5/1, p. 605–610, 2000. [55](#), [61](#), [62](#)
- [95] HENZIE, J.; KWAK, E.-S.; ODOM, T. W. Mesoscale metallic pyramids with nanoscale tips. *Nano letters*, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 1199–1202, 2005. [55](#), [61](#)
- [96] JIN, M. et al. High-density periodic arrays of self-aligned subwavelength nanopyramids for surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 50, p. 21953–21959, 2010. [55](#), [61](#)
- [97] IM, H.; OH, S.-H. Oxidation sharpening, template stripping, and passivation of ultra-sharp metallic pyramids and wedges. *small*, Wiley Online Library, v. 10, n. 4, p. 680–684, 2014. [56](#), [61](#)
- [98] KALKBRENNER, T. et al. A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy. *Journal of Microscopy*, Wiley Online Library, v. 202, n. 1, p. 72–76, 2001. [56](#), [67](#)
- [99] VAKARELSKI, I. U.; HIGASHITANI, K. Single-nanoparticle-terminated tips for scanning probe microscopy. *Langmuir*, ACS Publications, v. 22, n. 7, p. 2931–2934, 2006. [56](#)
- [100] HÖPPENER, C.; NOVOTNY, L. Antenna-based optical imaging of single Ca<sup>2+</sup> transmembrane proteins in liquids. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 642–646, 2008. [56](#), [87](#)
- [101] BECKER, M. et al. Nanowires enabling signal-enhanced nanoscale Raman spectroscopy. *Small*, Wiley Online Library, v. 4, n. 4, p. 398–404, 2008. [56](#), [87](#)

- [102] BHARADWAJ, P.; BEAMS, R.; NOVOTNY, L. Nanoscale spectroscopy with optical antennas. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 1, p. 136–140, 2011. [56](#)
- [103] DOARTE, A. S. *Fabricação e caracterização de nanoponteiras metálicas para microscopia Óptica de campo próximo*. Tese (MSc in Physics) — Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2009. [58](#)
- [104] KHARINTSEV, S. S. et al. Near-field optical taper antennas fabricated with a highly replicable ac electrochemical etching method. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 22, n. 2, p. 025202, 2011. [58](#), [59](#), [68](#), [79](#), [80](#)
- [105] KLEIN, M.; SCHWITZGEBEL, G. An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy. *Review of scientific instruments*, AIP Publishing, v. 68, n. 8, p. 3099–3103, 1997. [58](#)
- [106] JOSE, J. et al. Individual template-stripped conductive gold pyramids for tip-enhanced dielectrophoresis. *ACS photonics*, ACS Publications, v. 1, n. 5, p. 464–470, 2014. [61](#)
- [107] NAGPAL, P. et al. Ultrasooth patterned metals for plasmonics and metamaterials. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 325, n. 5940, p. 594–597, 2009. [61](#), [62](#), [63](#)
- [108] LINDQUIST, N. C. et al. Three-dimensional plasmonic nanofocusing. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1369–1373, 2010. [61](#), [87](#)
- [109] Ado Jório, Luiz G. Cançado, Thiago L. Vasconcelos, Jenaina R. Soares, Wagner N. Rodrigues, Rodrigo Andrade, Bráulio S. Archanjo, Carlos A. Achete, Alex S. Duarte, Ricardo R. B. Correia, Marcos A. Z. Vasconcellos e Júlio R. Schoffen. *Dispositivo maciço com extremidade unidimensional para microscopia e espectroscopia óptica de campo próximo*. 2012. BR 102012033304-0. [65](#)
- [110] SCHAFFER, B. et al. High-resolution surface plasmon imaging of gold nanoparticles by energy-filtered transmission electron microscopy. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 4, p. 041401, 2009. [66](#), [73](#)



- [111] GARCIA-PARAJO, M.; TATE, T.; CHEN, Y. Gold-coated parabolic tapers for scanning near-field optical microscopy: fabrication and optimisation. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 155–163, 1995. [67](#)
- [112] SCHRÖDER, B. et al. Real-space imaging of nanotip plasmons using electron energy loss spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 8, p. 085411, 2015. [68](#), [79](#), [87](#), [102](#), [103](#)
- [113] BOYLE, M. G.; FENG, L.; DAWSON, P. Safe fabrication of sharp gold tips for light emission in scanning tunnelling microscopy. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 108, n. 6, p. 558–566, 2008. [68](#), [79](#)
- [114] TALEBI, N. et al. Excitation of mesoscopic plasmonic tapers by relativistic electrons: Phase matching versus eigenmode resonances. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 7, p. 7641–7648, 2015. [68](#), [79](#), [83](#), [87](#), [100](#), [102](#), [103](#)
- [115] EGERTON, R. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011. [70](#)
- [116] ABAJO, F. G. D. et al. Boundary effects in cherenkov radiation. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 15, p. 155420, 2004. [71](#)
- [117] BELLIDO, E. P.; ROSSOUW, D.; BOTTON, G. A. Toward 10 mev electron energy-loss spectroscopy resolution for plasmonics. *Microscopy and Microanalysis*, Cambridge Univ Press, v. 20, n. 03, p. 767–778, 2014. [71](#), [72](#), [74](#)
- [118] LAZAR, S.; BOTTON, G.; ZANDBERGEN, H. Enhancement of resolution in core-loss and low-loss spectroscopy in a monochromated microscope. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 106, n. 11, p. 1091–1103, 2006. [71](#), [74](#)
- [119] COMPANY, F. Manual de operação - Titan 80/300. 2008. [72](#)
- [120] BOSMAN, M. et al. Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 16, p. 165505, 2007. [73](#)
- [121] NELAYAH, J. et al. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 5, p. 348–353, 2007. [73](#)

- [122] CHU, M.-W. et al. Probing bright and dark surface-plasmon modes in individual and coupled noble metal nanoparticles using an electron beam. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 399–404, 2008. [73](#)
- [123] NGOM, M. et al. Electron-beam mapping of plasmon resonances in electromagnetically interacting gold nanorods. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 11, p. 113411, 2009. [73](#)
- [124] MAZZUCCO, S. et al. Spatially resolved measurements of plasmonic eigenstates in complex-shaped, asymmetric nanoparticles: gold nanostars. *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, Cambridge Univ Press, v. 54, n. 33512, p. 1–9, 2011. [73](#)
- [125] WILLETS, K. A. Probing local electromagnetic field enhancements on the surface of plasmonic nanoparticles. *Progress in surface science*, Elsevier, v. 87, n. 9, p. 209–220, 2012. [73](#)
- [126] KOCIK, M.; ABAJO, F. G. de. Nanoscale mapping of plasmons, photons, and excitons. *MRS Bull*, v. 37, n. 01, p. 39–46, 2012. [73](#)
- [127] BIGELOW, N. W. et al. Signatures of fano interferences in the electron energy loss spectroscopy and cathodoluminescence of symmetry-broken nanorod dimers. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 5, p. 4511–4519, 2013. [73](#)
- [128] BOSMAN, M. et al. Surface plasmon damping quantified with an electron nanoprobe. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, 2013. [73](#)
- [129] RAFFERTY, B.; PENNYCOOK, S.; BROWN, L. Zero loss peak deconvolution for bandgap eel spectra. *Journal of electron microscopy*, Jpn Soc Microscopy, v. 49, n. 4, p. 517–524, 2000. [74](#)
- [130] CHEN, H. et al. Shape-and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 10, p. 5233–5237, 2008. [83](#)
- [131] KNIGHT, M. W. et al. Aluminum plasmonic nanoantennas. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 11, p. 6000–6004, 2012. [83](#), [87](#)
- [132] ANDERSON, L. J. et al. A tunable plasmon resonance in gold nanobelts. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 11, p. 5034–5037, 2011. [83](#), [87](#)

- [133] SCAFFARDI, L. B.; TOCHO, J. O. Size dependence of refractive index of gold nanoparticles. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 17, n. 5, p. 1309, 2006. [87](#), [90](#)
- [134] SCHIMPF, A. M. et al. Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 1065–1072, 2013. [87](#)
- [135] MARTIN, Y. C.; HAMANN, H. F.; WICKRAMASINGHE, H. K. Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 89, n. 10, p. 5774–5778, 2001. [87](#)
- [136] OGAWA, Y. et al. Tip-enhanced Raman mapping of a single ge nanowire. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 99, n. 5, p. 053112, 2011. [87](#)
- [137] CANÇADO, L. et al. Mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems. *Physical review letters*, APS, v. 103, n. 18, p. 186101, 2009. [87](#), [88](#), [97](#)
- [138] VERMA, P. et al. Nano-imaging through tip-enhanced Raman spectroscopy: Stepping beyond the classical limits. *Laser & Photonics Reviews*, Wiley Online Library, v. 4, n. 4, p. 548–561, 2010. [87](#)
- [139] UMAKOSHI, T. et al. Fabrication of near-field plasmonic tip by photoreduction for strong enhancement in tip-enhanced Raman spectroscopy. *Applied Physics Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 5, p. 052001, 2012. [87](#)
- [140] WEBER-BARGIONI, A. et al. Hyperspectral nanoscale imaging on dielectric substrates with coaxial optical antenna scan probes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 3, p. 1201–1207, 2011. [87](#)
- [141] ANTOSIEWICZ, T. J.; WRÓBEL, P.; SZOPLIK, T. Performance of scanning near-field optical microscope probes with single groove and various metal coatings. *Plasmonics*, Springer, v. 6, n. 1, p. 11–18, 2011. [88](#)
- [142] SU, W.; ROY, D. Visualizing graphene edges using tip-enhanced Raman spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol., B*, v. 31, n. 4, p. 041808–041813, 2013. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/31/4/10.1116/1.4813848>. [88](#), [97](#)

- [143] KUSAR, P. et al. Measurement and reduction of damping in plasmonic nanowires. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 2, p. 661–665, 2012. [88](#)
- [144] POLITANO, A.; FORMOSO, V.; CHIARELLO, G. Dispersion and damping of gold surface plasmon. *Plasmonics*, Springer, v. 3, n. 4, p. 165–170, 2008. [90](#)
- [145] PULISCIANO, A.; PARK, S.; PALMER, R. Surface plasmon excitation of au and ag in scanning probe energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 93, n. 21, p. 213109, 2008. [90](#)
- [146] MILLIGAN, T. A. *Modern antenna design*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. [93](#)
- [147] RIIKONEN, J. et al. Photo-thermal chemical vapor deposition of graphene on copper. *Carbon*, Elsevier, v. 62, p. 43–50, 2013. [94](#)
- [148] GEUQUET, N.; HENRARD, L. EELS and optical response of a noble metal nanoparticle in the frame of a discrete dipole approximation. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 110, n. 8, p. 1075–1080, 2010. [99](#)
- [149] Thiago L. Vasconcelos, Ado Jório, Luiz G. Cançado, Wagner N. Rodrigues, , Bráulio S. Archanjo e Carlos A. Achete. *Dispositivo metálico para microscopia por varredura por sonda e método de fabricação do mesmo*. 2015. BR 102015031203-2. [107](#)