

*Tallado químico de puntas a partir de fibras ópticas e hilos de plata
(Ag) para nano-Raman (TERS)*

ANDRÉS FELIPE VALDIVIESO MOSQUERA.
Código: 2082698



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2015

*Tallado químico de puntas a partir de fibras ópticas e hilos de plata
(Ag) para nano-Raman (TERS)*

ANDRÉS FELIPE VALDIVIESO MOSQUERA.
Código: 2082698

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE FÍSICO

DIRECTOR
Profesor: JÁDER ENRIQUE GUERRERO BERMÚDEZ

CODIRECTOR
Profesor: RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2015

“A la memoria de Ángel María Valdivieso y Ana Dolores Olarte de Mosquera, por permitirme aprender de ellos a través de mis maravillosos padres”

AGRADECIMIENTOS

A DIOS pues es él quien ha guiado mis pasos siempre y hoy me ha demostrado que con su apoyo y mi dedicación todo es posible.

A mi director Jáder E. Guerrero Bermúdez y a mi codirector Rafael Cabanzo Hernández, por sus valiosas ideas, acompañamiento, dedicación y paciencia.

A los profesores David Alejandro Miranda Mercado y Ángel Manuel Meléndez Reyes, por compartir conmigo sus valiosos conocimientos en las áreas de nanociencia y nano-tecnología, mi total gratitud por el apoyo brindado. Asimismo, quiero resaltar el soporte experimental brindado por el laboratorio de electroquímica al permitirme ocupar un espacio en sus instalaciones, gracias.

A esa persona que siempre está ahí para todos nosotros, abuelita hortensia te amo y gracias por tu apoyo incondicional.

A mis maravillosos padres Claudio M. Valdivieso y Libia Mosquera Olarte, por el amor y apoyo incondicional que siempre me brindan y quienes han hecho de mi todo lo que soy. Asimismo, quiero agradecer a mis hermanos Ángel Mauricio, Juan pablo y Sara Alejandra, esto es de ustedes y para ustedes.

A mi futura esposa Ingrid C. Ardila por apoyarme en estos casi 11 años de convivencia y regalarme siempre una palabra de esperanza cuando más la he necesitado. A mi hija Salomé Valdivieso Ardila, hija gracias porque llegaste a mi vida cuando más te necesitaba; siempre serás la motivación más grande en mi corazón, TE AMO.

A mi hermano Miguel Fabián Sanabria Valdivieso, primo gracias por estar conmigo siempre que te he necesitado, te quiero mucho.

A todos mis tíos; tía Alba gracias porque siempre estás ahí para todos nosotros (nuestra segunda mamá). Gracias familia Valdivieso Martínez por el gran apoyo tanto espiritual como económico que me han brindado durante estos años de estudio a ustedes mi completa gratitud y amor incondicional. Gracias familia Valdivieso Porras, MIS SEGUNDOS PADRES, por ver en mí un hijo más de la familia y apoyarme siempre, los amo. Gracias familia Vargas Valdivieso, la distancia nunca nos ha quitado ni nos quitará ese lazo que hemos tejido con amor a la distancia, los amo y tengo siempre en mi corazón. Gracias Tía angélica y dianita, princesas sé que siempre están ahí para nosotros las amo y pienso todos los días.

A la familia Valdivieso Romero en cabeza mi ahora oficial colega Julián Valdivieso, TÍO LO HICIMOS, gracias por ser esa inspiración que ahora me lleva al camino del éxito.

A la familia Plata Mosquera, gracias por sus palabras de ánimo, amor y apoyo incondicional, los amo.

A mis suegros Javier Ardila y Mabel C. Gómez, por su oportuno apoyo al acogerme en su hogar cuando nació mi hija y brindarme ese calor de hogar, los quiero mucho.

A mis amigos y próximamente colegas, Cesar E. Pachón, Joseph Vergel, Oscar Forero, Sergio Pinilla, Fernando Flores, Paola Reyes, Francy Karina y Fabián Gonzáles, por su apoyo e incontables horas de estudio y dedicación.

Agradezco el apoyo económico aportado por Colciencias, para la realización de este trabajo de grado, mediante el proyecto (8820), titulado: FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO TEORICO DE PELICULAS DELGADAS NANO-ESTRUCTURADAS DE $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Se}$.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1 DISPERSIÓN.....	16
1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	17
1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN MEJORADA POR PUNTAS (<i>TERS</i>).....	25
1.3.1 Mecanismo electromagnético de <i>TERS</i>	25
1.4 PROCESOS DE FABRICACIÓN	29
1.4.1 Tallado químico de fibras ópticas (Método <i>Turner</i>)	30
1.4.2 Grabado electroquímico de hilos metálicos	32
2. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	36
2.1 PREPARACIÓN Y TALLADO DE PUNTAS METALIZADAS (Fibra óptica con recubrimiento de oro).....	36
2.2 GRABADO ELECTROQUÍMICO DE HILOS DE PLATA.....	45
3. CONCLUSIONES	52
APÉNDICE A	53
A.1 Serie de Taylor	53
A.2 Cálculo del potencial de una esfera metálica inmersa en un medio dieléctrico mediante la solución general a la ecuación de Laplace.....	53
A.3 Seguimiento de la corriente en el circuito.....	59
A.4 Rutina de retroalimentación para la celda electroquímica	60
BIBLIOGRAFÍA	61

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la respuesta de una molécula diatómica no-polar expuesta a un campo eléctrico oscilante. Imagen adaptada de [3].	18
Figura 2. Diagrama de la dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes. Imagen adaptada de [4].	22
Figura 3. Espectro Raman Normal del CCl ₄ . Imagen adaptada de referencia [4].	23
Figura 4. Fechas importantes en la espectroscopía Raman. Adaptación de [5].	24
Figura 5. Posicionamiento de una sonda local metalizada en el campo cercano de una muestra irradiada por láser polarizado. Imagen adaptada de [8].	25
Figura 6 . Representación esquemática del desprendimiento del polímero plástico que protege el interior de una fibra óptica, cuando ésta se sumerge en acetona.	31
Figura 7 En la figura se muestra la influencia del menisco ácido en el proceso de tallado químico a una fibra óptica. Imagen adaptada de [16].	32
Figura 8. Celda electroquímica utilizada para el tallado de hilos metálicos. Aplicación del método Drop-off. Grabado electroquímico: Estático (a)-(c). Dinámico (d)-(f).	33
Figura 9. Celda electroquímica para el tallado de hilos de plata con shut-off en una solución (1:4) de ácido perclórico y metanol.	35
Figura 10. La parte izquierda de la figura muestra el espectro Raman del cladding de una de las fibras utilizadas. La parte derecha presenta el espectro Raman reportado en la base de datos de Horiba sobre una muestra que contiene dióxido de silicio sometido a diferente energía del láser (0-15 μ J).	37
Figura 11. El cilindro externo corresponde al polímero plástico que recubre la fibra óptica (<i>jacket</i>), el cilindro interior es el revestimiento (<i>cladding</i>).	37
Figura 12. Montaje utilizado para grabar fibras ópticas. Implementación del método Turner (6)	38

Figura 13. Fibras ópticas sometidas a ataque químico con ácido fluorhídrico a una concentración 48%. En ausencia de una capa de aceite mineral. Tiempo de ataque 15-90 minutos, con intervalos de 15 minutos (a-f) respectivamente.	39
Figura 14. Fibras ópticas sometidas a ataque químico con ácido fluorhídrico, concentración de 48%, en presencia de una fina capa de aceite mineral. Tiempo de ataque 55, 61 y 65 minutos (a)-(c) respectivamente.	40
Figura 15. Fibras ópticas sometidas a ataque químico con ácido fluorhídrico a una concentración de 43,2%, en presencia de una fina capa de aceite mineral y un tiempo de tallado de 75 minutos aproximadamente.	42
Figura 16. Medición del ángulo de agudeza del cono tallado.	43
Figura 17. Imagen SEM de una punta tallada y recubierta con una película de oro, se puede circunscribir una esfera cercana a los 300 nm de diámetro.	44
Figura 18. Hilo de plata de alta pureza (99.99%) utilizado para el grabado electroquímico.	45
Figura 19. Celda electroquímica utilizada para el grabado de hilos de plata (Ag).	46
Figura 20. Esquema e imagen del circuito implementado para proporcionar el voltaje a la celda electroquímica.	47
Figura 21. Variación temporal de la diferencia de potencial en la resistencia del circuito implementado.	47
Figura 22. Imágenes adquiridas por microscopía óptica convencional de dos hilos de plata expuestos al grabado electroquímico un tiempo de 8 minutos aproximadamente. Diferencia de potencial entre electrodos 1.2 V. Volumen de solución 10 ml. Izquierda 10x, derecha 50x.	48
Figura 23. En la figura se muestra una gota de solución electrolítica soportada por tensión superficial sobre un electrodo de acero inoxidable (<i>diámetro 0.5 cm</i>).	49
Figura 24. Montaje experimental utilizado para el grabado electroquímico de hilos de plata. Manejo de una gota de solución electrolítica renovada por una bomba peristáltica.	51

Figura 25. Imagen SEM de un hilo de plata grabado electroquímicamente implementando. Se puede circunscribir sobre la punta una esfera de aproximadamente 100 nm de diámetro.51

Figura 26. En la imagen se muestra una esfera metálica (zona *II*) de radio a y constante dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ inmersa en un medio dieléctrico ε_m (zona *I*). La línea punteada de color rojo representa las zonas de separación aledañas a la superficie de discontinuidad Aa54

RESUMEN

TÍTULO: Tallado químico de puntas a partir de fibras ópticas e hilos de plata (Ag) para nano-Raman (TERS)¹

AUTOR: VALDIVIESO MOSQUERA, Andrés Felipe²

PALABRAS CLAVE: Raman, Electroquímica, Plasmón, TERS.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo de grado se fabricaron puntas nanométricas, a partir de fibras ópticas e hilos de plata (Ag). En el primer caso se realizó un ataque químico a fibras ópticas utilizando una solución de ácido fluorhídrico *HF* y agua desionizada con un tiempo de tallado de 75 minutos. En efecto, se trata de la implementación del método patentado por Turner (1984), para el grabado de fibras de óxido de silicio amorfo, el cual evidencia alcances relativamente altos de reproducibilidad. La fibra óptica es desprovista de su chaqueta plástica, dejando el revestimiento (*cladding*), estrato adyacente al núcleo, expuesto al ataque con ácido. Luego del ataque químico, la fibra es metalizada aplicando una película de oro mediante pulverización catódica. El segundo procedimiento fue desarrollado para la obtención de puntas a partir de un hilo de plata de alta pureza (99.99%) con un diámetro de 0.5 mm, en una solución electrolítica de ácido perclórico y metanol en relación [1:4]. El grabado requiere una celda electroquímica dotada con un circuito que permite el apagado del voltaje entre los electrodos. El circuito se apoya en una tarjeta de lectura y escritura de datos: *NI USB-6009 DAQ*³. Este procedimiento, conocido como *shut-off*, logra ciertos márgenes de reproducibilidad en la fabricación de puntas agudas. Para ambas clases de punta, la geometría y la agudeza de las puntas fueron determinadas por microscopía óptica y electrónica. Las puntas fabricadas pueden ser empleadas en técnicas de microscopía y espectroscopía. Es bien conocido que la plata y el oro son metales nobles, con alta densidad de portadores de carga libre, que favorecen los procesos de amplificación de la señal Raman convencional y constituyen el elemento básico de la técnica *TERS*.

¹ Trabajo de grado.

² Facultad de Ciencias, Escuela de Física. Director: Prof. Jáder Enrique Guerrero Bermúdez, Codirector: Prof. Rafael Cabanzo Hernández.

³ Del inglés *data acquisition* (adquisición de datos), *National Instruments*.

ABSTRACT

TITLE: *Chemical etching of fiber optics and electrochemical etching of silver wire for nano-Raman (TERS)*⁴

AUTHOR: *VALDIVIESO MOSQUERA, Andrés Felipe*⁵

KEYWORDS: *Raman spectroscopy, TERS, electrochemical etching*

In this work some procedures to obtain nanometric tips are revised and developed. Optical fibers were etching with a solution of hydrofluoric acid (*HF*) and deionized water for 75 minutes. This procedure is called Turner Method's (1984), it is known for the high reproducibility in finishing tips. The optical fiber is stripped of its plastic jacket, leaving the cladding, basically amorphous silicon oxide (SiO_2) subjected to the chemical attack. Once the tips are achieved, they are metallized with gold (Au) using the sputtering technique. The second technique was developed for obtaining tips from electrochemical etching of silver wire (99.99%) with a diameter of 0.5 mm. The electrolyte consists of perchloric acid and methanol [1:4]. Electrochemical etching requires an electrochemical cell provided with a circuit allowing the voltage shut-off between the electrodes. The circuit is based on data-reading/(writing) card: *NI USB-6009 DAQ*. This procedure ensures sharpness of tips, although reproducibility is a little questionable. The geometry and sharpness of the tips, in all cases, were determined by optical and electron microscopy. The tips produced could be used in microscopy and spectroscopy techniques. It is well known, the silver and gold are noble metals with high density of free charge carriers, which is used in the enhancement of conventional Raman signal, given rise to TERS technique.

⁴ *Undergrade project.*

⁵ *Facultad de Ciencias, Escuela de Física. Director: Prof. Jáder Enrique Guerrero Bermúdez, Codirector: Prof. Rafael Cabanzo Hernández.*

INTRODUCCIÓN

Son numerosas las técnicas de espectroscopía y microscopía que requieren el uso de puntas, metálicas o dieléctricas, con geometría de pocos nanómetros; en algunos casos la intención es generar un intenso campo electromagnético e ionizar el medio circundante. En otros, y mediante un barrido espacial, se pretende sensar las variaciones del campo eléctrico, generalmente campos evanescentes, en la vecindad de una muestra. De igual manera, las sondas conformadas por puntas agudas pueden generar un fuerte campo electromagnético local que amplifica las señales espectrales y ópticas emitidas por un analito. Así pues, la motivación de este trabajo de grado obedece a la implementación de dos procedimientos para el tallado de puntas que pueden ser potencialmente empleadas en técnicas de microscopía y espectroscopía que requieran una sonda aguda y con resolución espacial lateral en el orden de nanómetros. El interés principal se dirige hacia el mejoramiento de una señal Raman.

A principios de este siglo la espectroscopía *Raman* convencional recibió un fuerte impulso con la implementación de una técnica experimental, que permitía la obtención de una alta razón señal a ruido en el registro de espectros Raman. Esta técnica se denominó *TERS* (del inglés *Tip-enhanced Raman spectroscopy*) porque lograba la amplificación de la señal *Raman* a partir de una muestra de interés, mediante el confinamiento del campo electromagnético localizado en el vértice agudo de una punta metálica o metalizada. *TERS* ha evolucionado como una notable herramienta para el análisis de especies químicas. Su carácter mínimamente invasivo, su alta sensibilidad, poca preparación de la muestra y la posibilidad de hacer imágenes espectroscópicas de barrido, con alta resolución espacial y temporal, la convierten en una alternativa para la caracterización de materiales de diferente naturaleza. Recientes estudios comparativos, entre diferentes grupos de investigación en *TERS*, destacan la confiabilidad de esta técnica analítica para la identificación de sustancias, principalmente cuando la

muestra requiere barridos con resolución espacial de nanómetros; al mismo tiempo se hace énfasis en estandarizar los montajes, considerando que el tamaño y localización de la punta pueden afectar fuertemente las intensidades relativas de los picos o bandas de la señal Raman.

Un montaje *TERS* básicamente requiere: Una adecuada geometría para irradiar con el láser y para la detección de la radiación que sufre dispersión *Raman*, la disponibilidad de sustratos adecuados para soportar la muestra y un sistema de nano-posicionamiento. A menudo, para lograr el posicionamiento nanométrico de las puntas se utilizan cabezales de microscopios de barridos a sonda local (*AFM-Atomic force microscope*, *STM- Scanning tunneling microscope*). De igual forma se puede hacer un diseño y montaje de una unidad que conste de una punta y un sistema de posicionamiento con la precisión de nanómetros. Esto requiere la implementación de protocolos para la obtención de puntas nanométricas con alta reproducibilidad y relativa prontitud.

En este documento, se encontrarán tres capítulos: El primero contiene los fundamentos teóricos de la espectroscopía *Raman* convencional, *TERS* y los procedimientos necesarios en la fabricación de puntas nanométricas. En el segundo se describen los métodos y materiales que fueron utilizados en el desarrollo de los procesos experimentales para la fabricación de puntas nanométricas y el análisis de los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo tres, se presentan las conclusiones del presente trabajo de grado.

1. MARCO TEÓRICO

El escenario natural para abordar los fundamentos de la espectroscopía Raman se encuentra en el modelo de la dispersión de la radiación electromagnética. En este capítulo se revisan las ideas elementales sobre la dispersión Raman normal y la técnica de mejoramiento de la señal Raman mediante una punta metálica.

1.1 DISPERSIÓN

A finales del siglo XIX el físico británico *Lord Rayleigh* (John Strutt, 1842-1919) propuso un modelo con el cual fue capaz de explicar el color azul del cielo. Basado en la introducción de un nuevo fenómeno físico, el cual denominó dispersión⁶, explicó que la luz proveniente del sol (espectro visible) en forma de radiación electromagnética interactúa con las moléculas de los gases presentes en la atmósfera con lo cual se ve forzada a ‘desviar’ su trayectoria. Rayleigh encontró una fuerte dependencia de la dispersión con la longitud de onda de la radiación ($\sim\lambda^{-4}$), cuando se iluminan partículas (moléculas) de tamaño mucho menor que esta longitud de onda, indicando que las longitudes de onda más cortas (azules) sufren mayor dispersión que las longitudes de onda más largas (rojas) [30]. Esta descripción, que no es exclusiva de un medio gaseoso, fue exitosa y aún hoy se usa en los experimentos modernos para caracterizar la dispersión elástica e inelástica de la radiación, incluyendo líquidos y sólidos.

La dispersión es un proceso físico en el cual diferentes formas de radiación o partículas en movimiento se someten a desviaciones de una trayectoria recta hacia uno o más caminos debido a no-uniformidades en el medio a través del cual pasan. Los tipos de no-uniformidades que pueden causar dispersión, algunas veces conocidas como dispersores, son demasiado numerosas, entre ellas

⁶ Aunque en este documento se emplea el término dispersión, realmente la mejor traducción es *esparcimiento*.

encontramos: Partículas, burbujas, gotas, fluctuaciones de la densidad en fluidos, defectos en sólidos monocristalinos, entre otros. Los efectos de tales características en la trayectoria de cualquier tipo de onda viajera o partícula en movimiento pueden ser descritos en el marco de la teoría de la dispersión [14].

La mayoría de las formas de dispersión elástica de la luz son dispersión tipo Rayleigh y tipo Mie. En este caso las moléculas con las que interactúa la radiación actúan como dipolos oscilantes, o pequeñas antenas, que re-irradian a la misma frecuencia de la radiación incidente. Por otro lado, la dispersión inelástica, donde naturalmente existen desplazamientos de frecuencia de la radiación incidente, incluye dispersión de Brillouin, dispersión Raman, dispersión inelástica de Rayos X y dispersión Compton.

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo al tamaño de las partículas, y definiendo un parámetro adimensional $\beta = \pi D_p / \lambda$ [30], donde πD_p es la longitud de la circunferencia de la partícula (D_p , diámetro de la partícula) y λ es la longitud de onda de la radiación incidente, se pueden definir los siguientes dominios:

- $\beta \ll 1$: Dispersión Rayleigh (Partícula pequeña comparada con la longitud de onda de la luz).
- $\beta \approx 1$: Dispersión Mie (Partícula casi del mismo tamaño de la longitud de onda de la luz, válido sólo para esferas).
- $\beta \gg 1$: Dispersión Geométrica (Partícula mucho más grande que la longitud de onda de la luz incidente).

1.2 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

En 1928, Chandrashekhara Venkata Raman (1888-1970), descubrió un fenómeno de dispersión inelástica de radiación cuando luz monocromática, y relativamente intensa, incidía sobre una superficie. Raman observó un cambio en la longitud de onda del haz dispersado, que estudios posteriores mostraron que se generaba por

la interacción del haz monocromático con la estructura molecular de la superficie. En efecto, esta observación dio origen a la *espectroscopía Raman*, una técnica de análisis espectral usada en química y física para estudiar modos de baja frecuencia, como los modos vibracionales y rotacionales. Se basa principalmente en los fenómenos de dispersión inelástica de la radiación visible o infrarroja. En la espectroscopía Raman normal la intensidad de las líneas espectrales es típicamente varios órdenes de magnitud más débil que la intensidad de la fuente de excitación, esto implica un desafío instrumental en la detección y optimización de la razón señal a ruido. No obstante, la actual disponibilidad de detectores de radiación más eficientes, y un amplio rango de fuentes láser han convertido a la espectroscopía Raman en una herramienta común en la caracterización elemental y estructural de materiales.

La descripción básica que podemos realizar del efecto Raman se apoya en argumentos de la interacción de campos eléctricos oscilantes desde un punto de vista clásico; este enfoque es conocido como modelo ondulatorio de la dispersión Raman y Rayleigh [24]. En la Figura 1, se ilustra la respuesta de una molécula diatómica *no-polar* expuesta a un campo eléctrico oscilante. En este esquema el campo eléctrico se representa por un condensador de placas paralelas; la carga positiva presente en la placa superior del capacitor atrae los electrones que se encuentran muy débilmente acoplados. Cerca de la placa negativa del capacitor se origina en la molécula una región o polo de carga positiva.

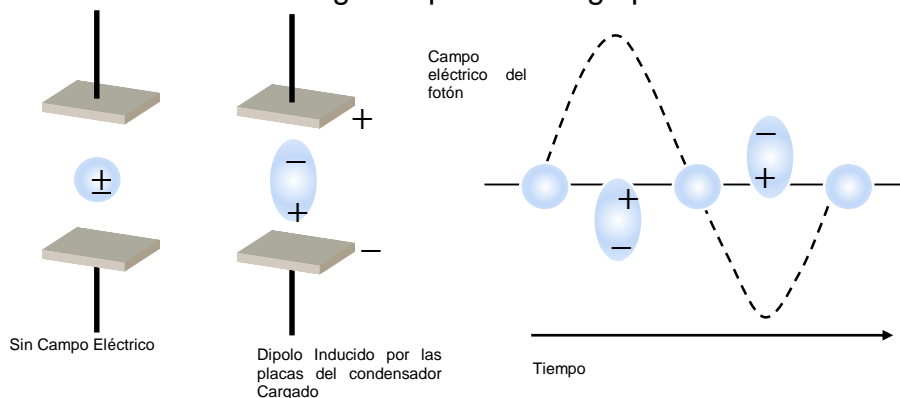


Figura 1. Representación esquemática de la respuesta de una molécula diatómica *no-polar* expuesta a un campo eléctrico oscilante. Imagen adaptada de [24].

El *momento dipolar* inducido se produce como resultado de la polarizabilidad molecular α (un tensor de orden dos), que es la medida de la deformabilidad de un enlace químico cuando éste se encuentra expuesto a un campo eléctrico externo. Así, y asumiendo un **tratamiento escalar** para facilitar la apropiación del modelo sin perder generalidad, el momento dipolar inducido p , que se genera por la perturbación del campo electromagnético incidente E_i , se puede escribir como [8]

$$p = \alpha E_i \quad (1)$$

La polarizabilidad molecular varía en función de la separación entre los núcleos atómicos y puede escribirse como una serie de Taylor (Apéndice A.1) alrededor del punto de equilibrio interatómico de acuerdo con la ecuación

$$\alpha = \alpha_o + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (2)$$

Donde α_o es la polarizabilidad a una distancia de equilibrio r_{eq} y r es la distancia de separación en cualquier instante de tiempo. Supongamos que los polos o núcleos de la molécula se separan en el tiempo a una frecuencia vibracional ν_v , esto es,

$$(r - r_{eq}) = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3)$$

Aquí hemos denominado r_m a la amplitud del desplazamiento de los núcleos con relación a su posición de equilibrio. Al sustituir la ecuación (3) en (2) se obtiene

$$\alpha = \alpha_o + r_m \cos(2\pi\nu_v t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (4)$$

Con este resultado, el momento dipolar inducido se puede reescribir en términos de la polarizabilidad reemplazando la ecuación (4) en (1)

$$p = \left(\alpha_o + r_m \cos(2\pi\nu_v t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \right) E_i \quad (5)$$

Asumiendo una componente armónica para el campo eléctrico E_i , correspondiente a la radiación (fotón) incidente (ver figura 1), tenemos

$$E_i = E_o \cos(2\pi\nu_{\text{ext}} t) \quad (6)$$

Donde E_o y ν_{ext} son la amplitud y frecuencia de la onda incidente respectivamente.

Al sustituir la ecuación (6) en (5), el momento dipolar inducido adquiere la forma

$$p = \left(\alpha_o + r_m \cos(2\pi\nu_v t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \right) E_o \cos(2\pi\nu_{\text{ext}} t) \quad (7)$$

Por consiguiente,

$$p = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_{\text{ext}} t) + r_m E_o \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{\text{ext}} t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (8)$$

Una ligera modificación de la ecuación (8), mediante identidades trigonométricas, conduce a la ecuación (9),

$$p = \underbrace{\alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_{\text{ext}} t)}_{\text{I}} + \underbrace{\frac{1}{2} E_o r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi(\nu_{\text{ext}} - \nu_v) t)}_{\text{II}} + \underbrace{\frac{1}{2} E_o r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi(\nu_{\text{ext}} + \nu_v) t)}_{\text{III}} \quad (9)$$

El primer (I) término de la ecuación (9) representa el proceso de dispersión tipo *Rayleigh* el cual tiene lugar a la frecuencia de excitación ν_{ext} , mientras que el segundo (II) y el tercer (III) término de la ecuación (9) corresponden a las

frecuencias *Raman Stokes*⁷ y *Raman anti-Stokes*, las cuales toman valores de $(\nu_{\text{ext}} - \nu_{\text{v}})$ y $(\nu_{\text{ext}} + \nu_{\text{v}})$ respectivamente.

Desde un punto de vista mecano-cuántico, el proceso de dispersión *Raman* involucra la absorción momentánea de un fotón incidente cuya energía es proporcional a $h\nu$; esta energía es la responsable de las transiciones entre estados vibracionales. Ahora bien, una vez se produce el proceso de dispersión, parte de la radiación incidente presenta un cambio en su energía, estos cambios energéticos se denominan *Raman Stokes* y *Raman anti-Stokes*. En la figura 2, se esquematizan las transiciones entre estados vibracionales fundamentales y "virtuales" (estados que no corresponden a una transición cuantizada). Obsérvese el proceso de dispersión *Rayleigh*, el cual involucra la transferencia de energía a moléculas en el estado vibracional fundamental, promoviéndolas a un estado virtual y la posterior reemisión de radiación cuando las moléculas retoman nuevamente el estado fundamental. Por el contrario, los procesos de dispersión *Raman Stokes* y *Raman anti-Stokes*, son generados cuando la molécula que interactúa con el fotón retoma estados vibracionales de mayor o menor energía respectivamente.

- $E_{\text{stokes}} = h(\nu_{\text{ext}} - \nu_{\text{v}})$
- $E_{\text{anti-stokes}} = h(\nu_{\text{ext}} + \nu_{\text{v}})$

⁷ Las líneas Stokes toman su nombre de Sir George Gabriel Stokes (1829-1903)

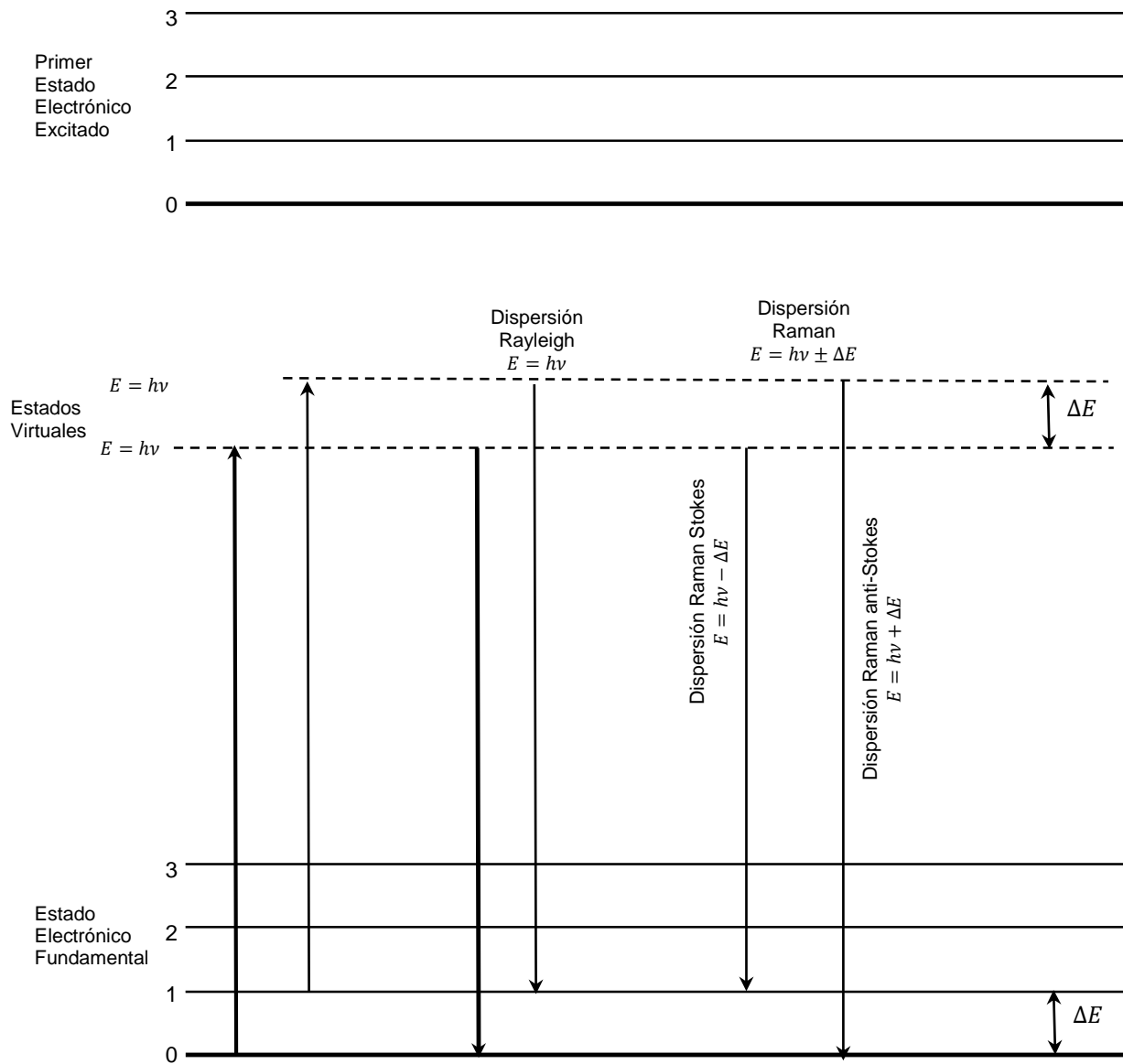


Figura 2. Diagrama de la dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes. Imagen adaptada de [8].

Para los estados vibracionales, la relación entre las intensidades de los picos de dispersión *Raman Stokes* y *Raman anti-Stokes* está gobernada por la temperatura absoluta del medio y la diferencia de energía entre los estados vibracionales excitados. Además, las líneas *Raman Stokes* son muchos más intensas que las líneas *Raman anti-Stokes*, ya que a temperatura ambiente existe una mayor probabilidad de encontrar las moléculas en su estado vibracional fundamental. Como un ejemplo, la figura 3 exhibe el ilustrativo espectro Raman del CCl_4 , excitado con un haz láser de longitud de onda de 448 nm (número de onda $\approx 20492 \text{ cm}^{-1}$)

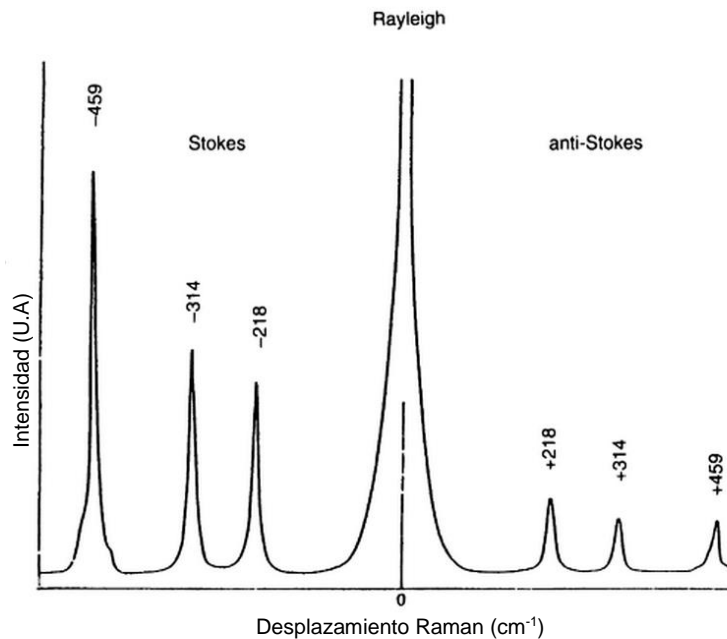


Figura 3. Espectro Raman Normal del CCl_4 . Imagen adaptada de referencia [8].

Para finalizar esta breve introducción al efecto *Raman*, y con el propósito de fijarlo en un contexto histórico, el esquema de la figura 4 muestra algunos hitos, organizados cronológicamente, desde algunos antecedentes, en la teoría de la dispersión de *Rayleigh* hasta las tendencias actuales en *TERS*.

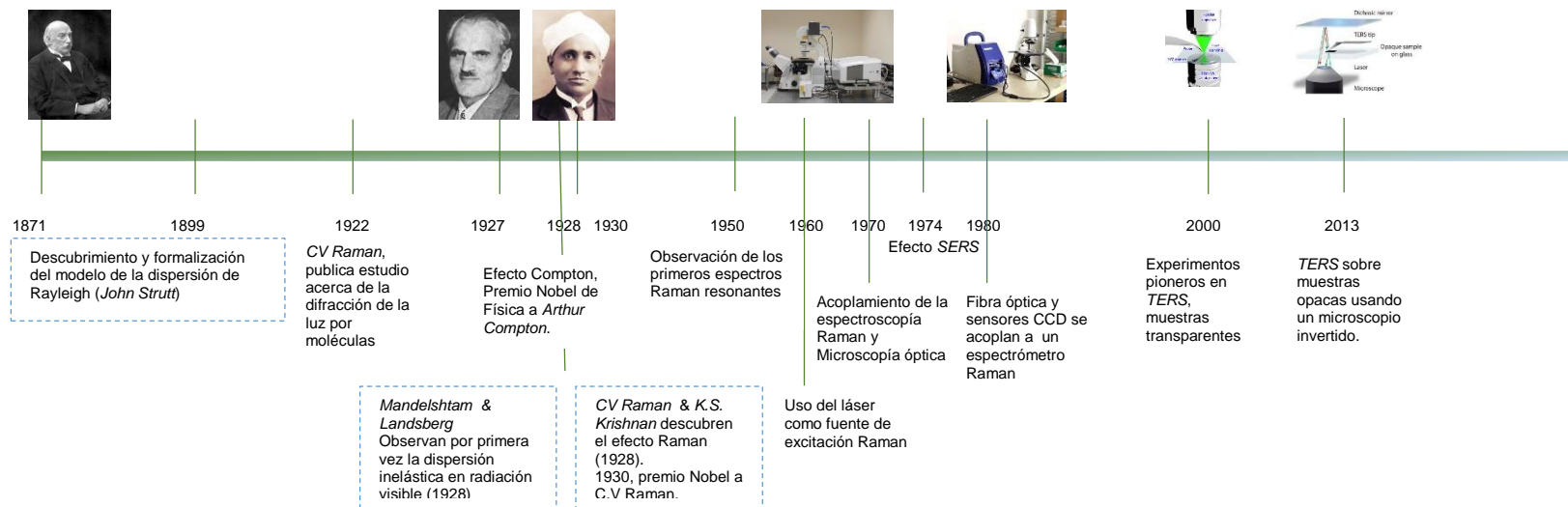


Figura 4. Fechas importantes en la espectroscopía Raman. Adaptado de referencia [11].

1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN MEJORADA POR PUNTAS (TERS)

Desde la primera obtención de espectros Raman mejorados [17,18], las técnicas *TERS* y *SERS*⁸ han tenido un fuerte impacto en la caracterización de muestras que presentan señales Raman normal de muy baja intensidad. El electromagnetismo clásico ofrece un marco para la discusión de la interacción entre la muestra y una punta de dimensiones por debajo de la longitud de onda que ilumina la muestra. En esta sección expondremos aspectos que fundamentan el fenómeno de *TERS*.

1.3.1 Mecanismo electromagnético de TERS

En el proceso de implementación de *TERS*, una nano-punta metálica o metalizada se ubica en el campo cercano de una muestra, ver figura 5. Cuando una fuente de radiación láser irradia el área de la interfaz entre la molécula y el ápice de la punta ocurre una amplificación del campo electromagnético local [26].

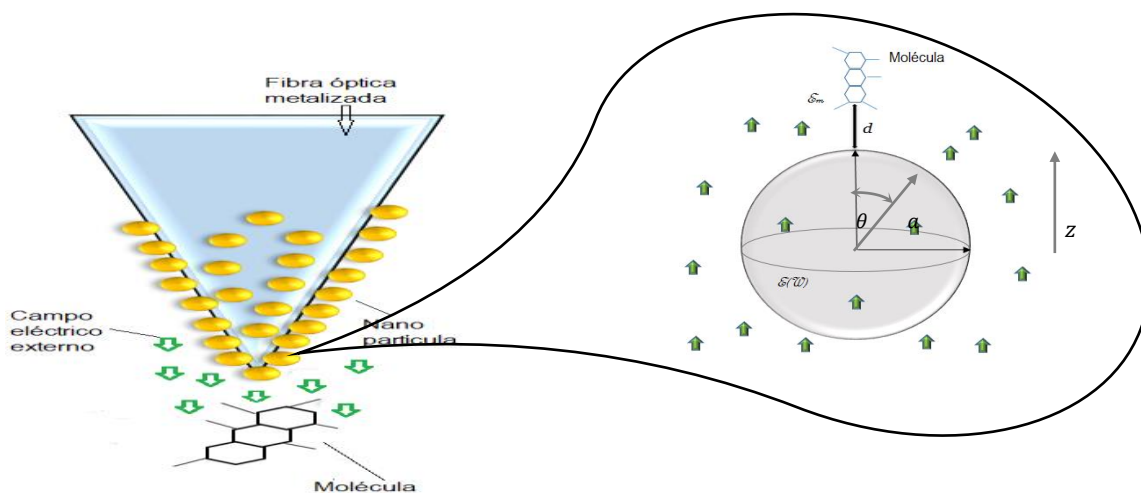


Figura 5. Posicionamiento de una sonda local metalizada en el campo cercano de una muestra irradiada por láser polarizado. Imagen adaptada de [26].

⁸ Del inglés *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (Espectroscopía Raman por Superficies Mejoradas).

Como se mencionó en el apartado 1.1 (Dispersión), estaremos en el dominio de dispersión de Rayleigh, es decir, vamos a considerar una partícula pequeña comparada con la longitud de onda de la luz [7]. Por simplicidad, la nano-punta se modela como una esfera metálica de radio a , densidad de carga volumétrica nula $\rho = 0$, función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$, y se encuentra inmersa en un medio dieléctrico isotrópico, no absorbente, de constante dieléctrica ε_m . La esfera se irradia con un campo eléctrico externo que consiste en una onda electromagnética plana y polarizada a lo largo del eje z . Dadas las dimensiones de la esfera, inferiores a la longitud de onda, podemos despreciar los efectos de potenciales de retardo y asumir una aproximación “cuasi-electrostática”. Este tratamiento no restringe la oscilación temporal ($e^{i\omega t}$) [14] [26] [29].

Asumiendo que la esfera se encuentra en el origen del sistema de coordenadas y simetría azimutal, la ecuación (10) presenta el potencial escalar, en coordenadas esféricas, fuera de la esfera dispersora ϕ_{ext} . Éste se obtiene solucionando la ecuación de Laplace (ver detalles del cálculo en el apéndice A.2)

$$\phi_{\text{ext}}(r, \theta) = \underbrace{-E_o r \cos \theta}_I + \underbrace{\left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \frac{a^3}{r^2} E_o \cos \theta}_{II} \quad (10)$$

El término I de la ecuación (10) representa el potencial generatriz asociado al campo aplicado $E_o \hat{z}$. El término II se interpreta como un potencial asociado a un dipolo eléctrico localizado en el centro de la esfera. Ciertamente II constituye un potencial de dispersión ϕ_{disp}

$$\phi_{\text{disp}}(r, \theta) = \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \frac{a^3}{r^2} E_o \cos \theta \quad (11)$$

Definamos

$$g = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (12)$$

Conocido como el *factor de amplificación* o *factor de mejoramiento del campo local*.

El campo asociado a este potencial de dispersión, se obtiene mediante $\vec{E}_{\text{disp}} = -\nabla\phi_{\text{disp}}(r, \theta)$, el cual puede ser escrito como

$$\vec{E}_{\text{disp}} = \frac{ga^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \hat{e}_r + \sin \theta \hat{e}_\theta) \quad (13)$$

Por otro lado, la magnitud del dipolo eléctrico, al cual se atribuye este campo dispersado viene dada por

$$p = |\vec{p}| = 4\pi\varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} a^3 E_0 = 4\pi\varepsilon_m a^3 g E_0 \quad (14)$$

En términos de la polarizabilidad de la esfera α_{esf} , la magnitud del momento dipolar eléctrico resulta

$$p = \varepsilon_m \alpha_{\text{esf}} E_0 \quad (15)$$

De acuerdo a las ecuaciones (14) y (15), la polarizabilidad (compleja) de la esfera corresponde a

$$\alpha_{\text{esf}} = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (16)$$

Así, podemos reescribir el campo dispersado de la siguiente manera

$$\vec{E}_{\text{disp}} = \frac{p}{4\pi\varepsilon_m r^3} E_0 (2 \cos \theta \hat{e}_r + \sin \theta \hat{e}_\theta) \quad (17)$$

Como se mencionó antes, el régimen *cuasi-electrostático* no impone restricciones a la oscilación en el tiempo del campo electromagnético, esto significa que el dipolo eléctrico radiará de la forma

$$\vec{p}(t) = \varepsilon_m \alpha_{\text{esf}} \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (18)$$

con α_{esf} dado por el resultado electrostático.

En la medida en que se cumple la **condición de resonancia** para la polarizabilidad de la nano-punta, es decir, $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$, es posible obtener un campo dispersado con mayor intensidad, ecuación (17). Esta oscilación en resonancia, también se conoce como resonancia de un *plasmón superficial localizado*.

El campo externo a la esfera es la superposición del campo incidente y el campo dispersado, en éste se coloca la muestra de la cual se quiere obtener la señal Raman mejorada.

1.4 PROCESOS DE FABRICACIÓN

En el modelo electromagnético se evidencia que el tamaño de las puntas para *TERS* es un parámetro altamente relacionados con el mejoramiento del campo local y por consiguiente de la señal *Raman*. En tal sentido, es importante obtener dimensiones de fabricación que permitan llegar a volúmenes de tallado del orden de nanómetros; particularmente, dimensiones menores a 250 nm, logran gran ajuste al modelo teórico y además, superan el límite de resolución para la luz visible, ganando resolución óptica lateral espacial.

Los primeros ensambles experimentales de *TERS* utilizaron puntas y sistemas de posicionamiento tomados de microscopios de fuerza atómica o de algún tipo de microscopio a sonda local [2][20][25]. Esta opción continua vigente, de hecho, las puntas de los microscopios de fuerza atómica se recubren con oro o plata; pero es frecuente fabricar las puntas e implementar los sistemas de posicionamiento con el propósito específico de asistir un espectrómetro Raman. Los estudios comparativos, entre diferentes laboratorios, muestran la necesidad de unificar los diseños y montajes para *TERS* con el fin de garantizar la fidelidad de las señales obtenidas a partir de una misma muestra. Hay evidencias sobre la crítica incidencia de la geometría y localización de la punta en la reproducibilidad de la señal Raman mejorada; puntas diferentes, en la proximidad de una misma muestra, pueden afectar las intensidades relativas de las líneas espectrales [5].

Los procedimientos para la fabricación de puntas son comunes para las técnicas de espectroscopía y microscopía de sonda local (debe aclararse que algunos tipos de microscopios requieren puntas, pero no se usan como sensor localizado, por ejemplo: microscopio de campo de iones). A continuación, se explican dos procedimientos con relativamente alta reproducibilidad del tamaño y perfil de las puntas, además de costo razonable de fabricación: El primero contempla el tallado de fibras dieléctricas sumergidas en una solución de ácido fluorhídrico, conocido como método *Turner* [22] [23] [31] (patente *US4469554*). Si bien con esta técnica

la reproducibilidad es alta, se deben realizar operaciones adicionales para obtener puntas por debajo de los cien nanómetros [15]. Alternativamente al tallado químico de las fibras dieléctricas, se han presentado propuestas para obtener puntas mediante el estiramiento mecánico, mientras simultáneamente se funde el material de la fibra. Los resultados muestran puntas muy agudas, pero una reproducibilidad extremadamente baja [9,10].

El segundo procedimiento consiste en el grabado electroquímico de hilos de plata. Aunque el *arte y la ciencia* de ataque electroquímico a hilos metálicos datan de la primera mitad del siglo XX, la implementación de estos procedimientos sobre la plata es relativamente reciente [3,4,6,19,27].

En efecto, por décadas se han buscado procedimientos que aseguren agudeza y reproducibilidad de sondas para diferentes formas de microscopía (microscopía de campo de iones, efecto túnel, fuerza atómica, etc.). Se aprecian esfuerzos en la obtención de electrolitos y voltajes de trabajo para grabar y pulir electroquímicamente el tungsteno y otros metales de alta dureza [1,13,32]. Estos protocolos se han trasladado hacia metales nobles como la plata y el oro, que resultan adecuados para técnicas espectroscópicas basadas en la resonancia de nubes de electrones libres (plasmones localizados).

1.4.1 Tallado químico de fibras ópticas (Método *Turner*)

En este procedimiento una fibra óptica se sumerge en acetona aproximadamente cinco (5) minutos, facilitando el desprendimiento del recubrimiento, que es básicamente un polímero plástico. Algunos autores proponen remover esta capa protectora posterior al ataque químico [23], logrando un acabado relativamente pulido, pero con mayor riesgo de fracturar la punta cuando se remueva la capa de polímero parcialmente atacada por ácido.

Una vez se ha quitado la chaqueta protectora, queda expuesto el revestimiento (*cladding*), componente que protege al núcleo y de menor índice de refracción que él; en la parte (a) de la figura 6, se esquematiza el proceso de inmersión de la fibra óptica en acetona para facilitar el desprendimiento del polímero plástico, y en la parte (b) se muestra el resultado final, es decir, una vez el polímero plástico que protege la fibra se ha desprendido por completo.

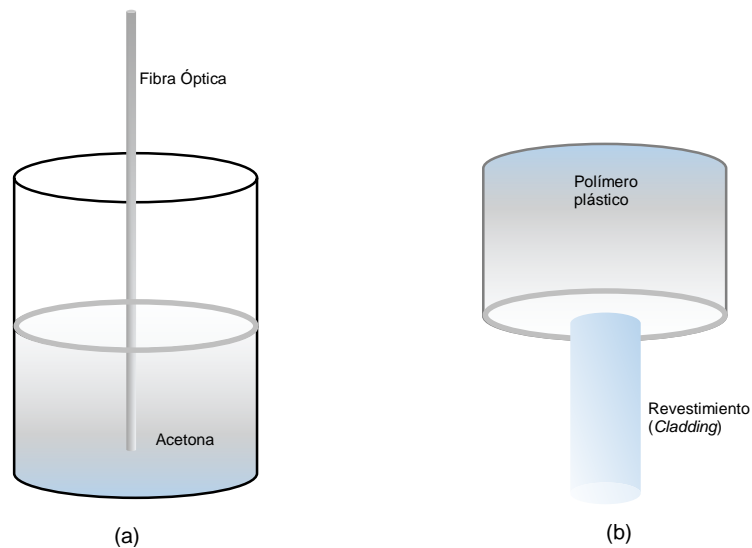


Figura 6 . Representación esquemática del desprendimiento del polímero plástico que protege el interior de una fibra óptica, cuando ésta se sumerge en acetona

Posteriormente, un pequeño segmento de la fibra se introduce en una solución acuosa de ácido fluorhídrico, formando un menisco cuya altura guarda compromisos entre los fenómenos de capilaridad y la tensión superficial. Durante el ataque químico, el menisco ácido disminuye progresivamente el diámetro de la fibra que ha sido bañada por el ácido fluorhídrico. Al disminuir el diámetro, la altura del menisco también lo hace de manera gradual, esto genera un perfil cónico, cuya agudeza se relaciona con la altura inicial del menisco. En la parte (a) de la figura 7, se muestra una fibra óptica inmersa en una solución de ácido fluorhídrico con una fina capa de aceite. La parte (b) expone el resultado parcial del tallado de

la fibra transcurrido un tiempo de 30 minutos aproximadamente; la agresividad del ataque depende de la concentración del ácido que se utilice. En la parte (c) se observa el resultado final del proceso de tallado químico, una vez ha transcurrido un tiempo de 75 minutos aproximadamente.

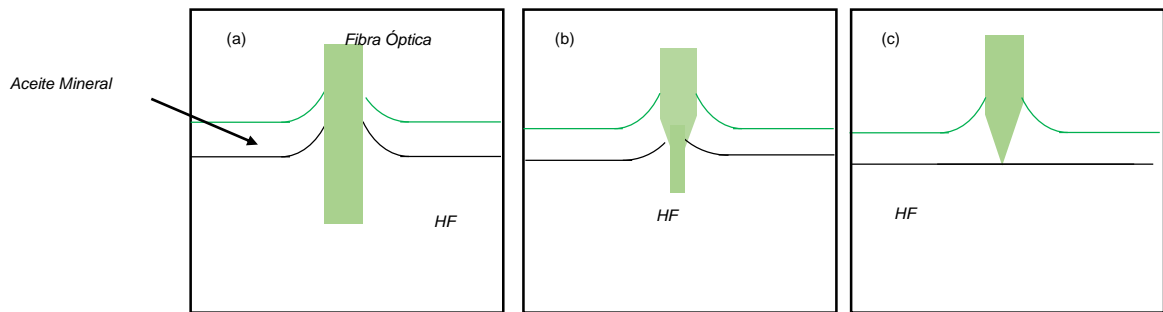


Figura 7 En la figura se muestra la influencia del menisco ácido en el proceso de tallado químico a una fibra óptica. Imagen adaptada de [22].

Las relaciones entre el diámetro tallado y la variación de la altura del menisco, lo cual forma el perfil de la punta, puede modelarse mediante la solución de la ecuación de Young-Laplace [22]. Ahora bien, con el propósito de disminuir los vapores del ácido, que son tóxicos y corrosivos, se recomienda depositar un película de aceite (mineral) sobre la superficie del ácido [31]; desafortunadamente, la presencia del aceite, o cualquier otro material inorgánico sobre el ácido, reduce un poco la altura del menisco y en consecuencia disminuye la agudeza de la punta cónica.

1.4.2 Grabado electroquímico de hilos metálicos

Los procesos electroquímicos para la fabricación de nano-puntas a partir de hilos metálicos son muy conocidos y altamente utilizados en metales como el tungsteno (W) y aleaciones de platino-iridio (Pt-Ir), para aplicaciones en microscopios a

efecto túnel electrónico (*STM, Scanning Tunneling Microscope*), fuerza atómica (*AFM, Atomic Force Microscope*) y de campo de iones (*FIM, Field Ion Microscope*) [19] [28] [32]. No obstante existen otros tipos de metales, como la plata y el oro, metales nobles, que son de gran interés en aplicaciones de espectroscopía de barrido por sonda, como la *espectroscopía Raman mejorada por puntas (TERS)*.

Una de las técnicas más utilizadas para fabricar puntas nanométricas, independiente del metal utilizado, es el tallado (*etching*) electroquímico sometido a voltaje directo, pulsado o alterno. En 1987 Bryant y colaboradores presentan un procedimiento para la fabricación de puntas, el cual consiste en introducir un alambre metálico en un electrolito para disolverlo [21]; este procedimiento fue denominado “*Drop-off*”, ya que una vez la parte del filamento metálico, que se encuentra en la interfaz electrolito-aire llega a ser extremadamente delgada, la porción del hilo inmersa en la solución se desprende y cae hacia el volumen del electrolito, como se muestra en la figura 8. Esta técnica de fabricación puede implementarse de dos maneras: La interfaz puede permanecer estática en este caso tenemos el grabado estático (a-c), o trasladarse e incluso oscilar armónicamente (grabado dinámico) (d-f) [19] [27].

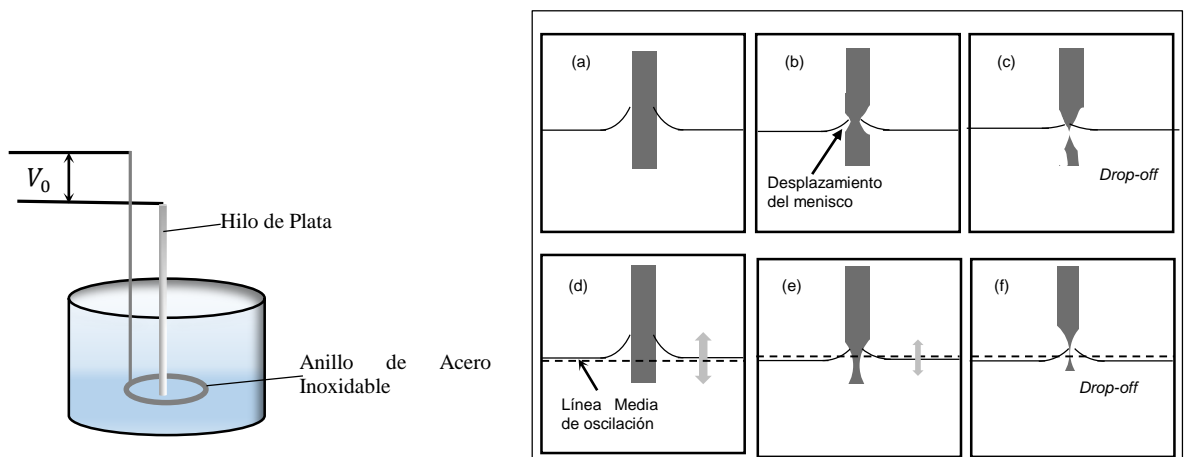


Figura 8. Celda electroquímica utilizada para el tallado de hilos metálicos. Aplicación del método *Drop-off*. Grabado electroquímico: Estático (a)-(c). Dinámico (d)-(f).

Fabricar puntas agudas mediante este procedimiento necesita la inspección visual del tallado. Además, requiere habilidad para extraer el filamento de la solución justo en el momento de la caída. Dado que el filamento se estrangula en un lapso extremadamente pequeño, se disminuye la repetibilidad de puntas agudas.

Para aliviar la dificultad de suspender el proceso de tallado del hilo en el instante apropiado y mejorar, en algún grado, la reproducibilidad y agudeza, en la década de los 90 se propuso complementar el *drop-off*, incorporando un circuito que controla la diferencia de potencial entre los electrodos de la celda electroquímica, interrumpiéndola justo cuando ocurre el estrangulamiento del hilo, ver figura 9. El parámetro de corte, se relaciona con el vertiginoso descenso de la corriente en la celda electroquímica, que coincide con el instante en que se desprende el segmento de hilo inmerso en la solución. Una interpretación sobre el descenso de la corriente en el circuito se relaciona con el incremento de la resistencia eléctrica del filamento, el cual a medida que transcurre el ataque químico disminuye su sección transversal. Este procedimiento recibe el nombre de *shut-off* [12], y su implementación depende del metal tallado.

Para grabar hilos de plata mediante *shut-off* se utiliza una celda electroquímica de dos electrodos; el *contra-electrodo*, que puede tener forma de anillo y es usualmente hecho de un material de difícil oxidación, y el *electrodo de trabajo*, en este caso el filamento de plata que va a ser tallado [4,6,27]. El otro elemento de la celda electroquímica es la solución electrolítica, las más comunes:

$NH_4OH(28\%): H_2O_2(30\%): CH_3OH$, relación de volumen 1:1:1.

$HClO_4: CH_3OH$, relación de volumen 1:4

La diferencia de potencial que se aplica entre el electrodo y el contra-electrodo, que debe sostenerse durante el grabado, depende de la solución empleada.

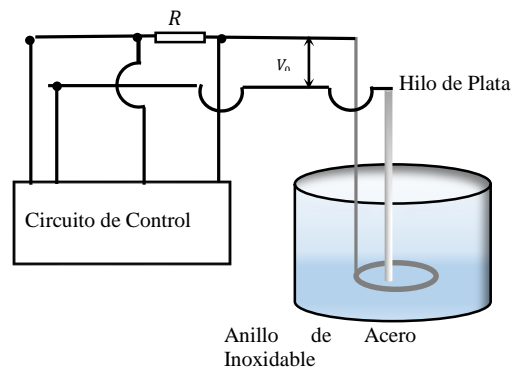


Figura 9. Celda electroquímica para el tallado de hilos de plata con shut-off en una solución (1:4) de ácido perclórico y metanol.

2. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Los procedimientos utilizados para fabricar puntas nanométricas empleadas en microscopía o espectroscopía guardan un estricto compromiso con las necesidades de cada campo de estudio, dado que, las características de las mismas se apoyan en la exigencia del fenómeno físico o químico objeto de investigación. No obstante, existen parámetros comunes que conviene considerar en cualquier implementación experimental, entre otros: alcanzar el menor tamaño, lo cual incide directamente en la resolución lateral y lograr alta reproducibilidad. En este capítulo se presentan los resultados derivados de los experimentos desarrollados para la obtención de puntas nanométricas.

2.1 PREPARACIÓN Y TALLADO DE PUNTAS METALIZADAS (Fibra óptica con recubrimiento de oro)

Las puntas metalizadas se fabricaron utilizando fibras ópticas multimodal de uso común en telecomunicaciones. Con la intención de verificar la composición química de la fibra, se registró el espectro *Raman* del revestimiento (*cladding*) de una de ellas; esta huella espectral evidencia que su composición principal es dióxido de silicio — SiO_2 — nótese la intensa la banda con máximo cercano a 440 cm^{-1} (ver figura 10, parte izquierda). De hecho, las bases de datos de *Horiba*, reportan espectros característicos de dióxido de silicio para diferentes valores de energía del haz láser (ver figura 10, parte derecha), exhibiendo los típicos picos D_1 y D_2 . Ahora bien, el SiO_2 (amorfo) se disuelve en presencia de ácido fluorhídrico —*HF*— de manera que se encuentra viable tallar las fibras estableciendo las condiciones para esta reacción química.

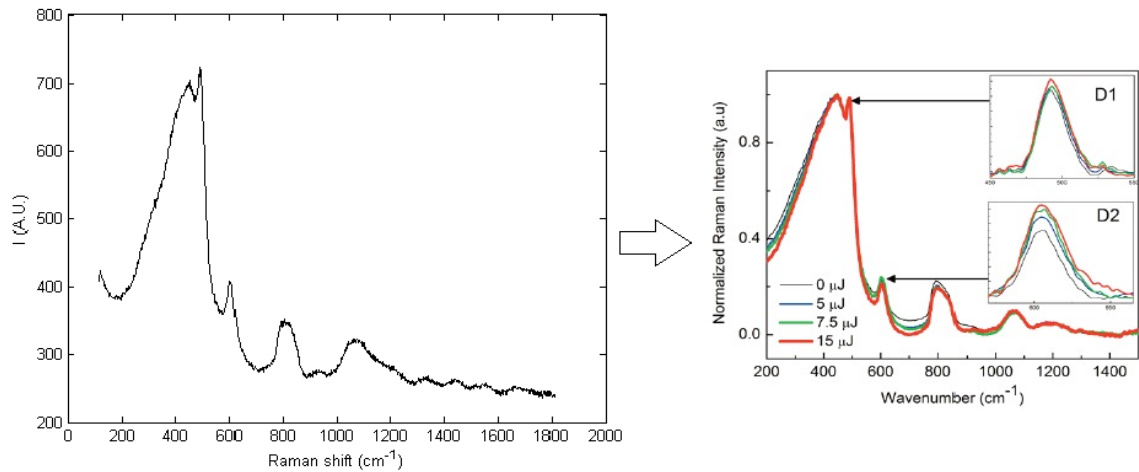


Figura 10. La parte izquierda de la figura muestra el espectro Raman del cladding de una de las fibras utilizadas. La parte derecha⁹ presenta el espectro Raman reportado en la base de datos de Horiba sobre una muestra que contiene dióxido de silicio sometido a diferente energía del láser (0-15 μJ).

A partir de un cable de fibra óptica con longitud cercana a cuatro metros, se obtuvieron segmentos de 4 cm para facilitar su manejo. Cada fragmento de fibra se introdujo 2 cm aproximadamente en una solución de acetona para desprender la chaqueta protectora (polímero plástico) y exponer así el revestimiento. Éste posee una apariencia de cilindro recto con un diámetro aproximado de 125 μm como se muestra en la figura 11.

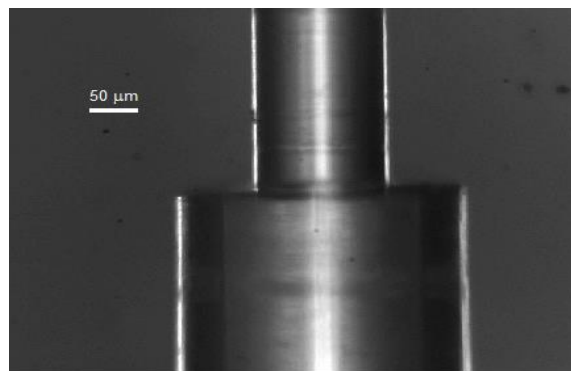
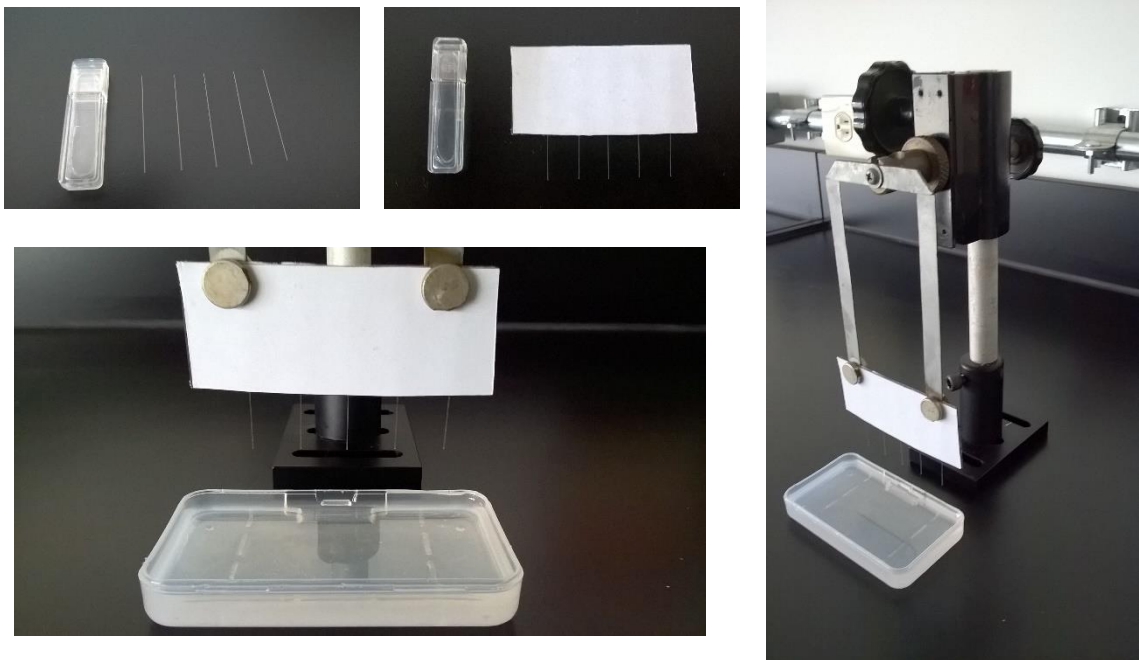


Figura 11. El cilindro externo corresponde al polímero plástico que recubre la fibra óptica (jacket), el cilindro interior es el revestimiento (cladding).

⁹ Imagen tomada de AZoM.com_consultado_2015. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10133#4>

Desprovista del revestimiento, la fibra óptica está lista para ser grabada. El montaje experimental requiere un recipiente de plástico, material que no reacciona con la solución acuosa de ácido fluorhídrico (con concentración inicial de 48%). Con el propósito de garantizar finos movimientos se recomienda un riel o tornillo micrométrico. Asimismo, es posible tallar una importante cantidad de fibras ópticas de manera simultánea, para ello se soportan presionadas con una cinta o banda imantada. Se recomienda separar las fibras de manera que la forma natural de los meniscos, que resultan por la tensión superficial, no se perturbe entre vecinas



(ver figura 12).

Figura 12. Montaje utilizado para grabar fibras ópticas. Implementación del método Turner (1)

Una vez implementado el montaje anterior, se llevó a cabo la inmersión de las fibras en los contenedores con ácido, durante tiempos de tallado entre 15 a 90

minutos aproximadamente, manteniendo constante el volumen de la solución (16 ml) y la concentración de ácido fluorhídrico, originalmente al 48%. Con estas condiciones se hicieron dos pruebas:

1. La primera prueba se realizó sin depositar sobre la superficie del ácido, una capa de aceite mineral; las imágenes de microscopía óptica mostradas en la figura 13, evidencian los resultados de tallado sobre las fibras expuestas al ácido durante 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos, (a) hasta (f) respectivamente. Nótese que después de 60 minutos se observa la acción del ácido sobre la fibra óptica evidenciándose un tallado cónico de la misma (figura 13. d). Por otro lado, para tiempos mayores el acabado de la fibra exhibe una geometría poco definida (figuras 13. e-f). Debe aclararse que se trata de fibras diferentes.

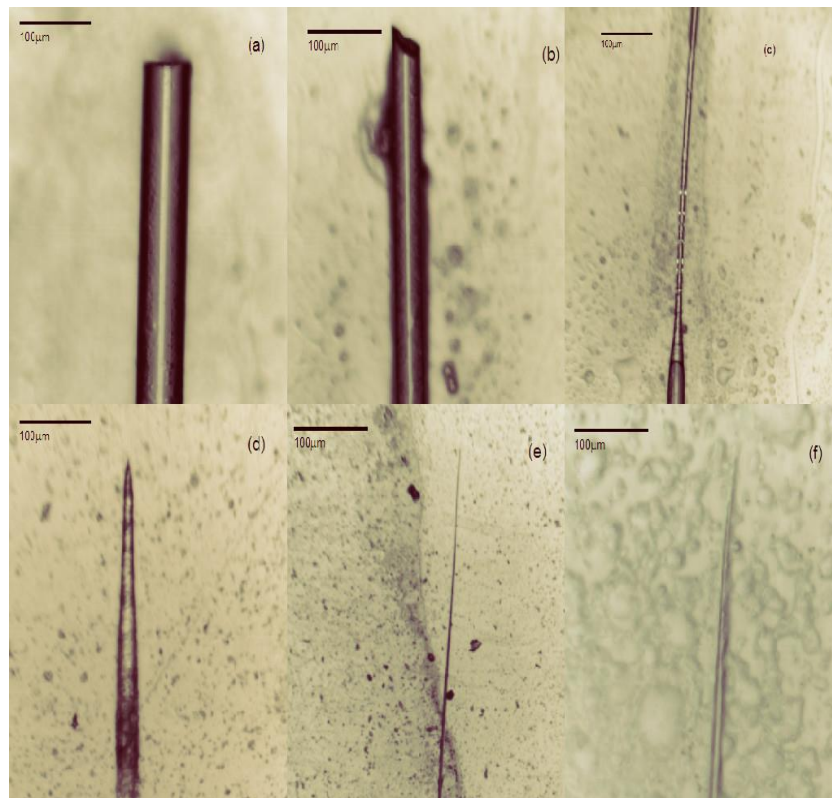


Figura 13. Fibras ópticas sometidas a ataque químico con ácido fluorhídrico a una concentración 48%. En ausencia de una capa de aceite mineral. Tiempo de ataque 15-90 minutos, con intervalos de 15 minutos (a-f) respectivamente.

2. En la segunda prueba se depositó sobre la superficie del ácido una fina capa de aceite mineral y, apoyados en los resultados de la primera prueba, donde el tallado cónico se presenta después de los 60 minutos (Figura 13 (d)) se escogió una ventana temporal más reducida; las imágenes de microscopía óptica mostradas en la figura 14 presentan los resultados del ataque químico sobre fibras expuestas al ácido durante 55, 61, 65 minutos (a)-(c) respectivamente.

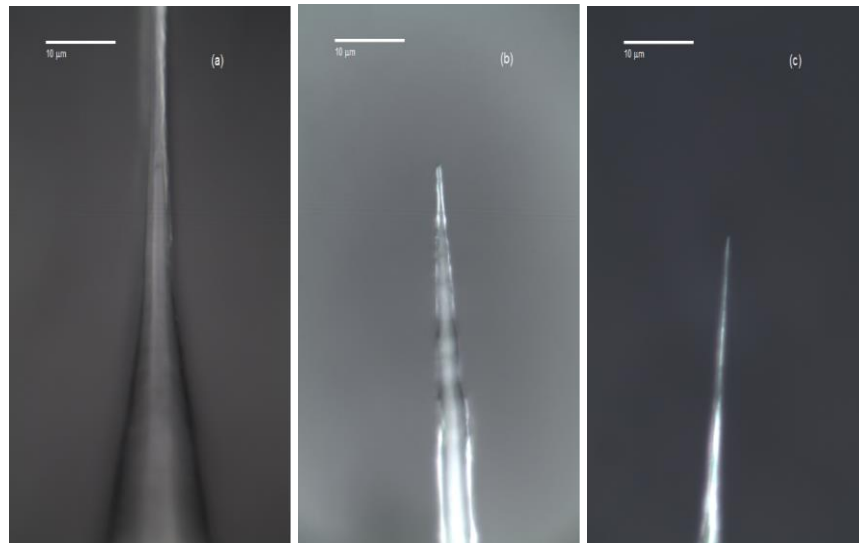


Figura 14. Fibras ópticas sometidas a ataque químico con ácido fluorhídrico, concentración de 48%, en presencia de una fina capa de aceite mineral. Tiempo de ataque 55, 61 y 65 minutos (a)-(c) respectivamente.

Para tiempos superiores a 60 minutos, y considerando las imágenes mostradas en las figuras 13-d y 14 se puede determinar que la presencia de la capa de aceite mineral contribuye en la formación del perfil cónico de la punta, como en efecto lo sugiere el método de Turner. Por otro lado, se observa que el segmento de fibra

óptica, en la parte superior del ácido, no se encuentra sometido al ataque químico producto de la evaporación del ácido fluorhídrico.

La concentración de ácido fluorhídrico determina el tiempo en el proceso de tallado químico al controlar las reacciones de Oxidación-Reducción¹⁰; si el ácido se encuentra en una alta tasa de concentración, en este caso 48%, las reacciones químicas se hacen tan fuertes que dificultan un seguimiento apropiado del acabado de las puntas. Con el fin de realizar un seguimiento minucioso de dicha agudeza y reproducibilidad de las puntas, se realizó una tercera prueba; esta vez se disminuyó la concentración del ácido fluorhídrico, es decir, a una cantidad de 14.4 ml de ácido fluorhídrico se le adicionó 1.6 ml de agua desionizada (18,2 MΩ) dando como resultado una concentración de ácido al 43,2%. Igualmente, se depositó una fina capa de aceite mineral sobre la superficie del ácido y se encontró que un tiempo de tallado de 75 minutos mantiene un buen compromiso entre perfil, acabado cónico y reproducibilidad. En la figura 15 se presentan las imágenes registradas, por microscopía óptica convencional, de las puntas una vez se ha implementado el protocolo anterior. Se evidencia que al diluir el ácido fluorhídrico se prolonga el tiempo de tallado químico, logrando así un seguimiento más detallado del proceso de grabado y aumentando la reproducibilidad en el perfil cónico de las mismas.

¹⁰ Hace referencia a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos provocando un cambio en sus estados de oxidación.

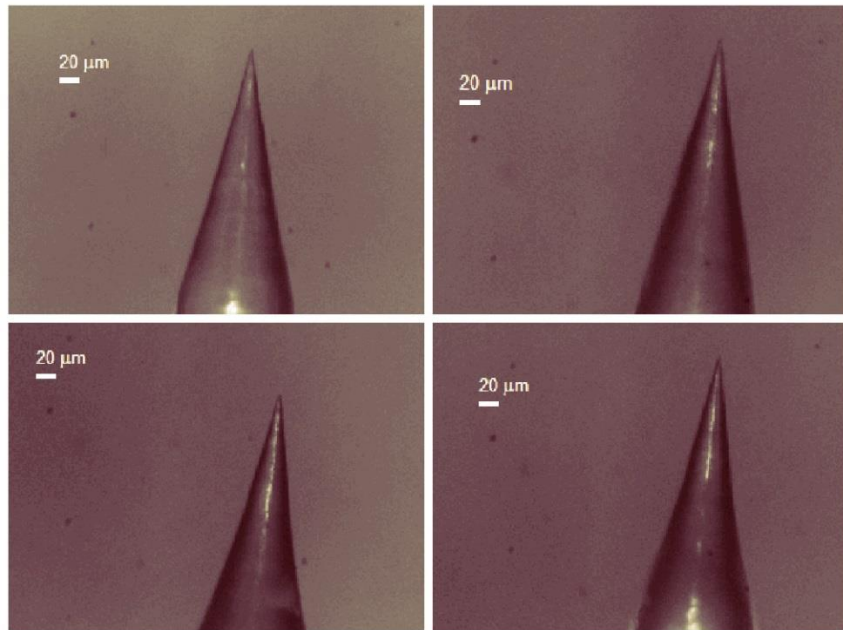


Figura 15. *Fibras ópticas sometidas a ataque químico con ácido fluorhídrico a una concentración de 43,2%, en presencia de una fina capa de aceite mineral y un tiempo de tallado de 75 minutos aproximadamente.*

La fibra óptica, una vez ha pasado por el proceso de grabado químico, muestra una alta reproducibilidad en la geometría del tallado. La caracterización geométrica de las puntas se realizó mediante la proyección bidimensional de una de las fibras talladas anteriormente (ver **figura16**), en ella se proyecta un triángulo rectángulo, que genera como superficie de revolución un cono circular recto¹¹. Asimismo, sobre esta proyección se midió el ángulo entre las generatrices que confluyen en el vértice del triángulo dando como resultado un ángulo de 12.40°, lo que resulta en un cono con ángulo de 24.8°.

¹¹ En geometría, un cono recto es un sólido de revolución generado por el giro de un triángulo rectángulo alrededor de uno de sus catetos.

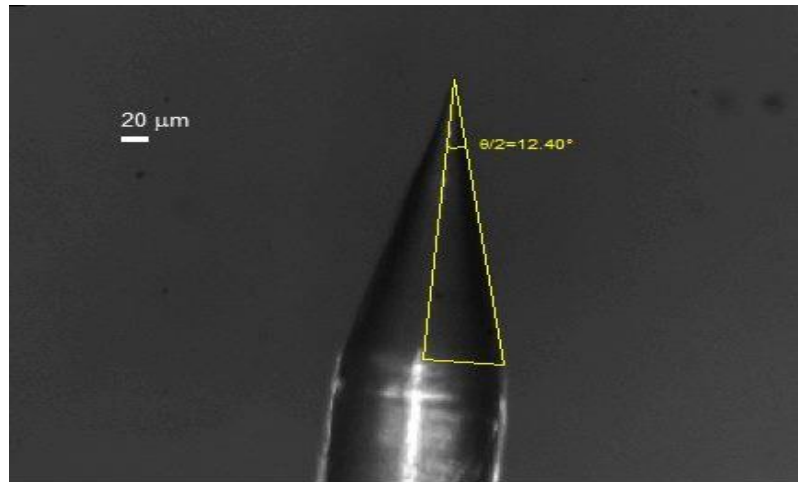


Figura 16. Medición del ángulo de agudeza del cono tallado.

El perfil logrado y el ángulo del cono están de acuerdo con los reportes de la literatura para la interface ácido fluorhídrico y aceite mineral. El siguiente paso fue el recubrimiento metálico; las puntas se recubrieron con una película de oro de alta pureza (99.99%) implementando la técnica de *sputtering*¹². Con el fin de revisar la deposición de oro sobre la superficie de las puntas y determinar la agudeza de las mismas, se tomó el registro SEM (*Scanning Electron Microscope*) de las puntas, mediante un microscopio electrónico de barrido *Fei Quanta 650 feg esem*. Ver figura 17. Nótese que puede circunscribirse una esfera con diámetro cercano a los 300 nm. También se puede apreciar el depósito irregular del oro sobre el óxido de silicio.

¹² En español pulverización catódica.

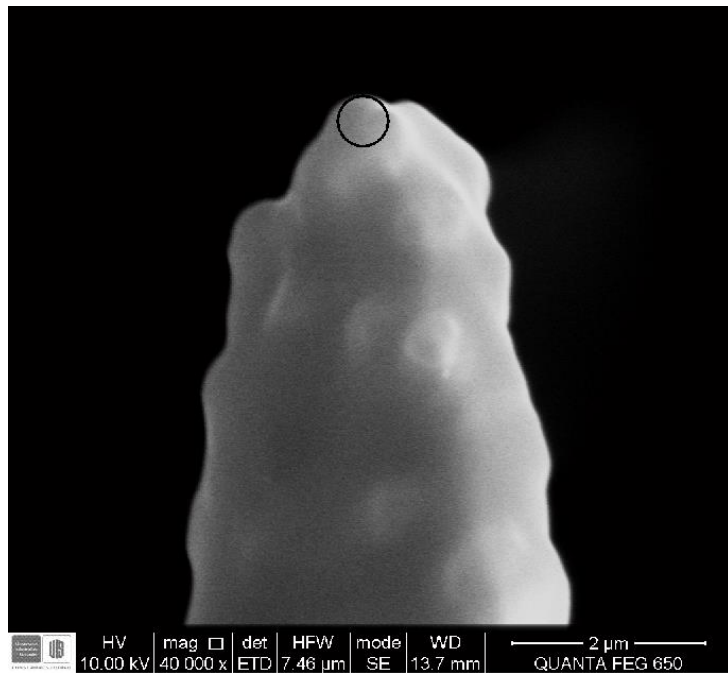
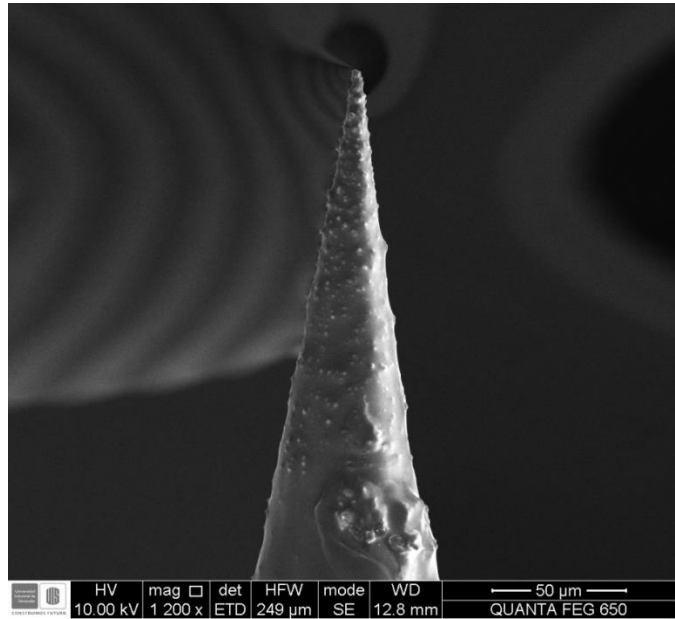


Figura 17. Imagen SEM de una punta tallada y recubierta con una película de oro, se puede circunscribir una esfera cercana a los 300 nm de diámetro.

2.2 GRABADO ELECTROQUÍMICO DE HILOS DE PLATA

En el grabado electroquímico de puntas metálicas se utilizó un hilo de plata de alta pureza (99.99%) con cinco milímetros (5 mm) de diámetro, elaborado por la empresa *Netzsch-Gerätebau, GmbH* (ver figura 18). Para facilitar el manejo del hilo metálico fue necesario dividirlo en segmentos de 2 cm cada uno; es recomendable manipular la plata con sumo cuidado y en particular utilizar guantes de nitrilo para evitar la oxidación prematura de la misma al entrar en contacto con la piel desnuda.



Figura 18. Hilo de plata de alta pureza (99.99%) utilizado para el grabado electroquímico

El grabado se implementó en una celda electroquímica de dos electrodos; el hilo de plata con las características anteriormente mencionadas, se usó como electrodo de trabajo y como contra-electrodo un cable de acero inoxidable en forma de anillo (Diámetro ~ 1cm). El hilo de plata (ánodo) se colocó en un riel micrométrico accionado por una perilla manual, y el anillo de acero (cátodo) se dispuso con una pinza de laboratorio; con el propósito de garantizar un buen contacto, los electrodos fueron sujetos con caimanes eléctricos.

El hilo de plata fue introducido en una solución de ácido perclórico ($HClO_4$) y metanol (CH_4O) con relación (1:4).

Inicialmente se implementó un montaje para apreciar el comportamiento de la corriente eléctrica durante el tallado electroquímico del hilo en la solución. Para este propósito, se manejó un volumen de solución electrolítica de 10 ml en un vaso de precipitado (ver figura 19). En la figura 20, se exhibe el esquema e imagen del circuito implementado. El comportamiento de la corriente se sigue, **indirectamente**, tomando lectura de la diferencia de potencial en una resistencia R de aproximadamente 60Ω (ver figura 21). El registro de esta diferencia de potencial se realiza mediante una tarjeta de lectura y escritura de datos (*NI DAQ USB-6009*), controlada a través de un código escrito en *Matlab™* (apéndice A.3). El *DAQ* proporcionó al circuito una diferencia de potencial de 2 V.

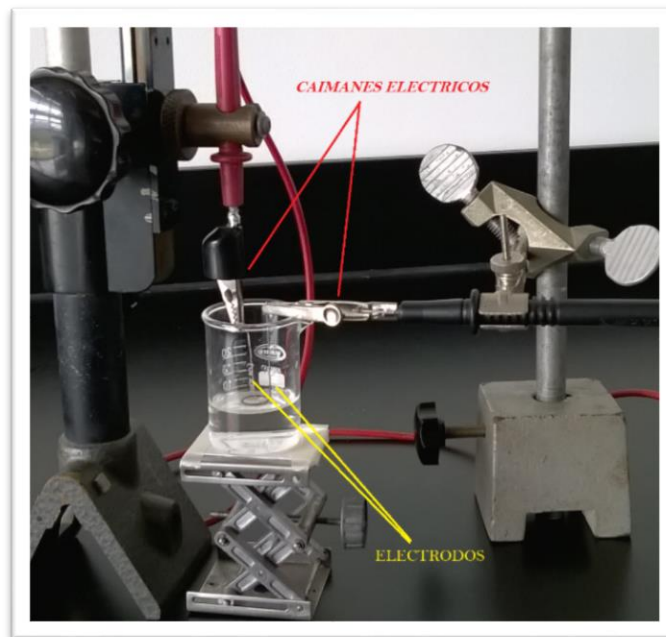


Figura 19. Celda electroquímica utilizada para el grabado de hilos de plata (Ag).

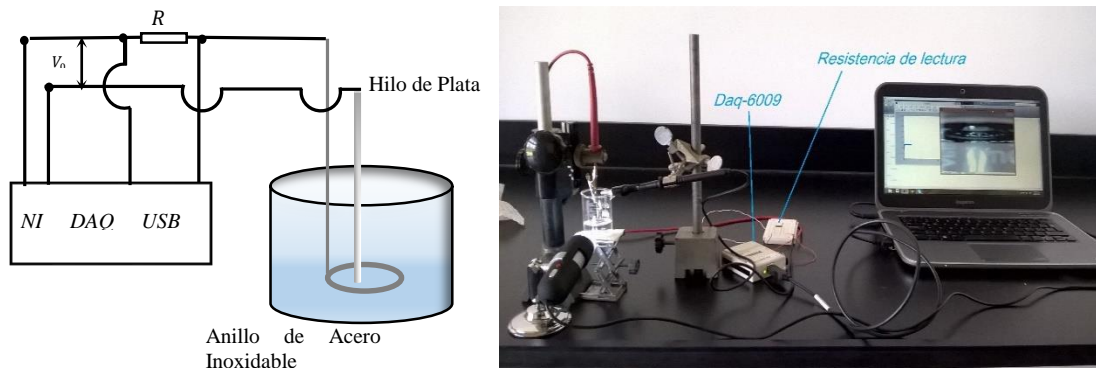


Figura 20. Esquema e imagen del circuito implementado para proporcionar el voltaje a la celda electroquímica.

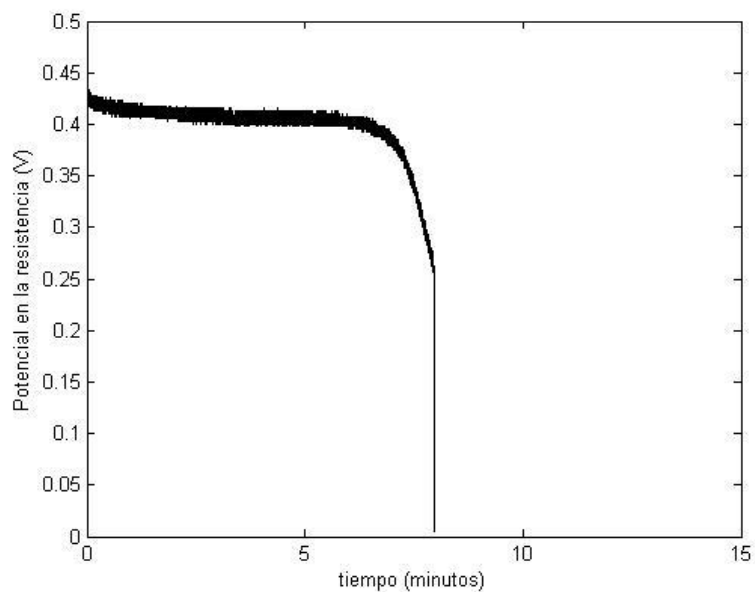


Figura 21. Variación temporal de la diferencia de potencial en la resistencia del circuito implementado.

Nótese el vertiginoso salto a cero, que coincide con la caída de la porción de plata inmersa en la solución.

Las imágenes de microscopía óptica mostradas en la figura 22, presentan los resultados del ataque electroquímico sobre dos hilos de plata durante un tiempo de grabado de 8 minutos cada uno. Se evidencia la falta de agudeza en las puntas y la ausencia de reproducibilidad en el cono de tallado; esto se debe principalmente al crítico posicionamiento del electrodo en forma de anillo sobre la superficie de la solución electrolítica, ya que, la posición del electrodo modifica las características del menisco ácido ocasionando un perfil de tallado y agudeza diferente cada vez que se repite el procedimiento. De igual forma, el potencial entre los electrodos debe permanecer siempre constante con lo cual se garantiza que las reacciones químicas sean siempre las mismas; la curva de la figura 21 sugiere que el potencial registrado en la resistencia disminuye conforme transcurre el tiempo de tallado, lo cual demuestra que el potencial entre los electrodos también disminuye en el tiempo, imposibilitando garantizar la constancia de las reacciones químicas que se llevan a cabo en la celda electroquímica.

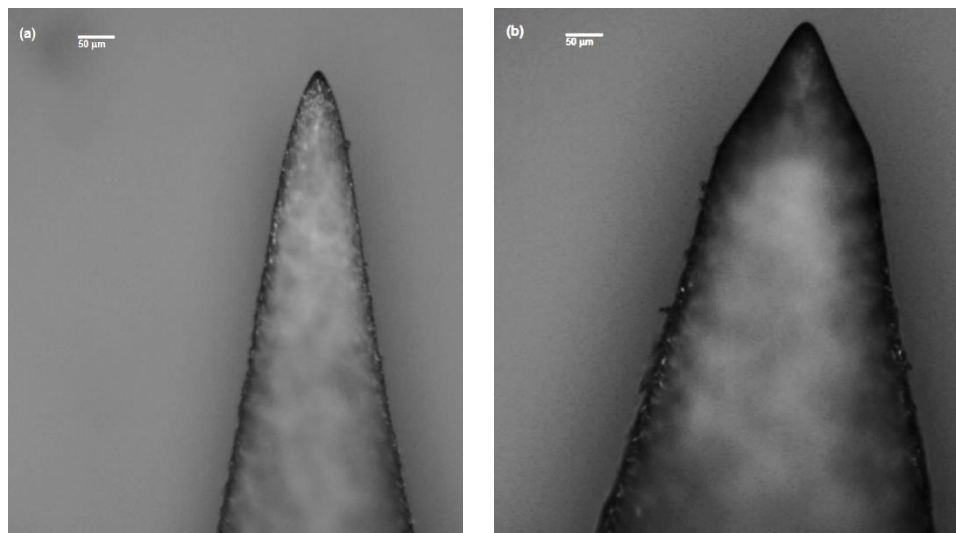


Figura 22. Imágenes adquiridas por microscopía óptica convencional de dos hilos de plata expuestos al grabado electroquímico un tiempo de 8 minutos aproximadamente. Diferencia de potencial entre electrodos 1.2 V. Volumen de solución 10 ml. Izquierda 10x, derecha 50x.

Basados en los resultados anteriores, y con el propósito de alcanzar puntas de mayor agudeza y favorecer la reproducibilidad, se tomó la decisión de modificar el montaje utilizado para el tallado:

1. **Disposición del electrodo (anillo):** Se disminuyó el diámetro del anillo de acero inoxidable a 0.5 cm , logrando que una gota de solución se soportara en el aro por tensión superficial, ver figura 23. La gota disminuye la incertidumbre en la formación del menisco en la interface *aire-hilo de plata-electrolito*.

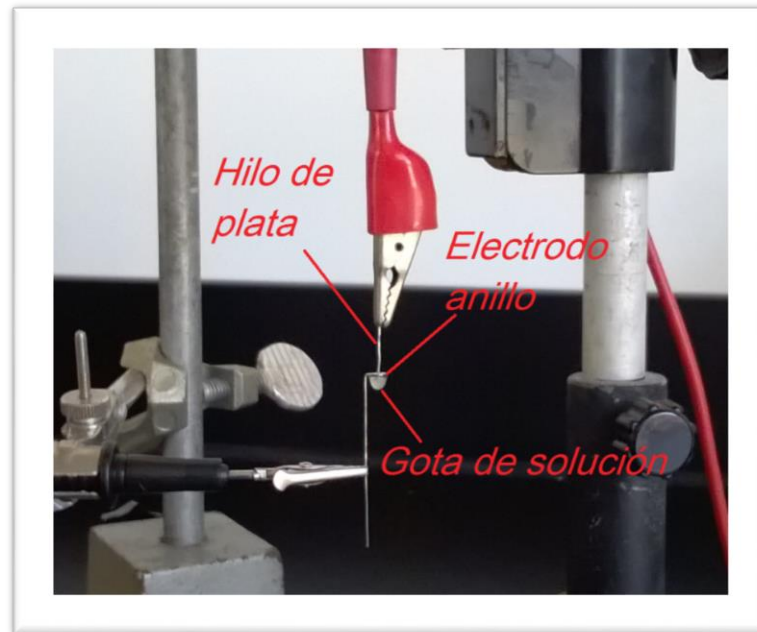


Figura 23. En la figura se muestra una gota de solución electrolítica soportada por tensión superficial sobre un electrodo de acero inoxidable (diámetro 0.5 cm).

2. **Soportar una diferencia de potencia constante entre los electrodos:** Se implementó un algoritmo computacional (apéndice A.4) para sostener la diferencia de potencial entre los electrodos (en este caso 1.2 V). Debido a los cambios de corriente en el circuito, al desarrollarse la reacción electroquímica, la diferencia de potencial varía, el *NI USBDAQ-6009* restablece este voltaje, proporcionando la diferencia entre el voltaje en los

electrodos y el valor proporcionado inicialmente (para este caso 2 V). Los valores de voltaje se seleccionan de manera que permiten un manejo conveniente del proceso de tallado.

Con las condiciones descritas y realizando las modificaciones anteriores, se realizó la inmersión de un filamento de plata en la gota de solución electrolítica. Ahora bien, al reducir el diámetro del anillo y disponer de una muy pequeña cantidad de solución, la celda electroquímica se somete a constantes cortocircuitos; por esa razón, de manera iterativa, la corriente en el circuito aumenta por encima de la corriente permitida por el *DAQ*. En este punto se debe reiniciar el proceso de grabado, limpiando la gota de solución electrolítica y ejecutar nuevamente el algoritmo. Para reponer la gota de solución se utilizó una bomba peristáltica como se muestra en la figura 24. Cuando el hilo de plata está demasiado pequeño, ocurre un acelerado aumento de la resistencia en la celda electroquímica, disminuye la corriente en el circuito, y produce una caída de potencial en la resistencia de lectura *R* (método *shut-off*). Este comportamiento en la corriente del circuito evidencia que la punta ya se encuentra en su grado máximo de agudeza con lo cual el voltaje suministrado al circuito, por el *DAQ* se interrumpe; el valor del potencial registrado en la resistencia sirve como parámetro para cortar el voltaje impuesto al circuito por el *DAQ*. Después del proceso de tallado anterior es necesario eliminar cualquier residuo orgánico que se encuentra sobre la superficie de la punta de plata; mediante un gotero se deja deslizar una serie de gotas de acetona sobre la superficie del hilo para remover todo vestigio del proceso de grabado. Como resultado, la figura 25 muestra una serie de imágenes, adquiridas por microscopía electrónica, de una punta de plata tallada con un diámetro cercano a los 100 *nm*.

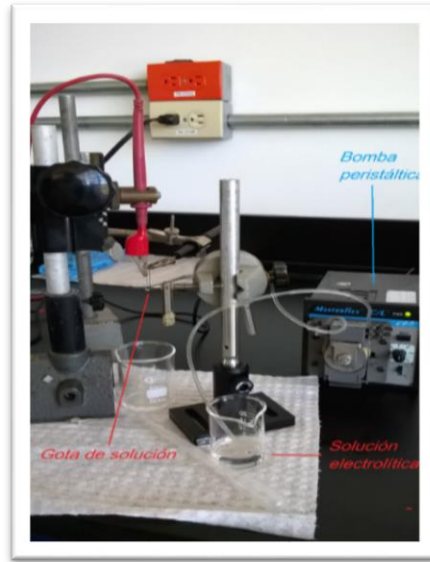


Figura 24. Montaje experimental utilizado para el grabado electroquímico de hilos de plata. Manejo de una gota de solución electrolítica renovada por una bomba peristáltica

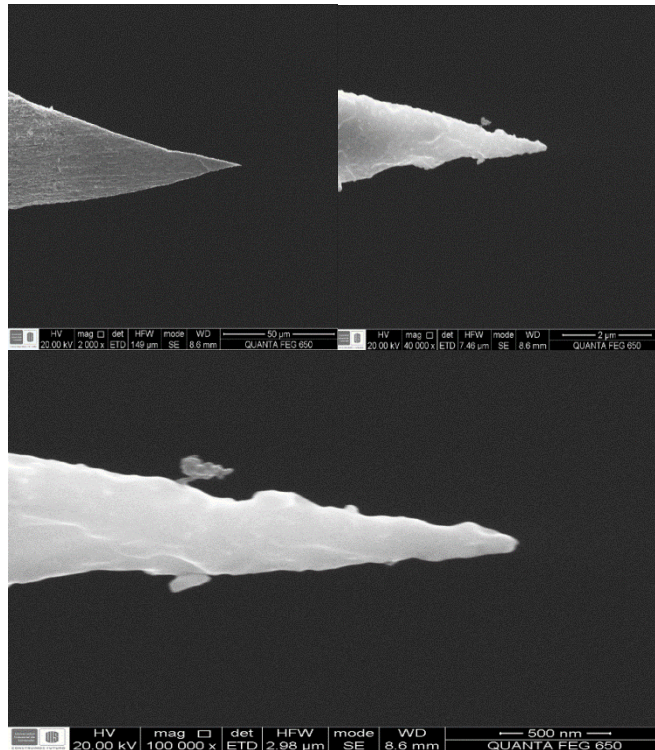


Figura 25. Imagen SEM de un hilo de plata grabado electroquímicamente implementando. Se puede circunscribir sobre la punta una esfera de aproximadamente 100 nm de diámetro.

3. CONCLUSIONES

- En este trabajo de grado se fabricaron puntas a partir de fibras ópticas con un diámetro aproximado de 300 *nm* mediante la implementación del método *Turner*, con una solución acuosa de HF al 43,2% de concentración y un tiempo de tallado de 75 minutos. Se evidenció un fuerte compromiso entre el tiempo de tallado y la concentración del ácido fluorhídrico utilizado.
- Haciendo uso de la técnica *sputtering* se logró la metalización las puntas de fibra óptica. Se apreció que la rugosidad de la capa metálica, depositada sobre la superficie de la punta, dificulta una correcta apreciación de la verdadera agudeza de la misma, esto se debe principalmente a la imposibilidad de controlar la deposición de ésta capa sobre la superficie de la fibra óptica.
- Se fabricaron puntas metálicas mediante el grabado electroquímico de hilos de plata (Ag) con diámetro aproximado de 100 nm. Se implementó el método *shut off* por medio de una celda electroquímica de dos electrodos diseñada por el equipo de investigación, la cual fue controlada con *MATLAB™* por medio de una tarjeta de lectura y escritura de datos *USB-6009 DAQ*.
- Con el fin de lograr un mejor compromiso entre el cono de tallado y la agudeza de las puntas de plata, se disminuyó el volumen de solución electrolítica; esto obliga a renovar periódicamente la solución debido a la rápida contaminación de la misma con óxidos de plata, producto de los procesos de oxidación-reducción que se llevan a cabo en la celda electroquímica. Para renovar la solución electrolítica se utilizó una bomba peristáltica.
- Los resultados están en concordancia con los reportes encontrados en la literatura.

APÉNDICE A

A.1 Serie de Taylor

Consideremos una $f(x)$ tal que es posible desarrollar su resultado como una serie de Taylor alrededor de un punto a :

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a)^1 + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots + \frac{f^n(a)}{n!}(x-a)^n \quad (\text{A.1})$$

Es de notar que mientras más operaciones haya en la serie más exacto será el resultado que se está buscando.

A.2 Cálculo del potencial de una esfera metálica inmersa en un medio dieléctrico mediante la solución general a la ecuación de Laplace.

Debemos hallar el potencial de una esfera que se encuentra inmersa en un medio dieléctrico la cual se encuentra expuesta a un campo eléctrico externo. Necesitamos encontrar la solución a la ecuación de Laplace en las regiones exterior e interior de la esfera, etiquetados con I y II, las cuales se encuentran separadas por la superficie de discontinuidad A_a (ver figura A.3.1).

Al no existir cargas en el interior de la esfera es posible fijar el valor del potencial en ese punto en un valor finito. Para fines prácticos fijamos el valor del potencial en el interior igual a cero.

A medida que nos alejamos de la esfera, es decir $r \rightarrow \infty$, el campo resulta ser el original \vec{E}_0 , entonces

$$\vec{E}_o(\infty, o) = \vec{E}_0 = E_0 \hat{z} \quad (\text{A.2})$$

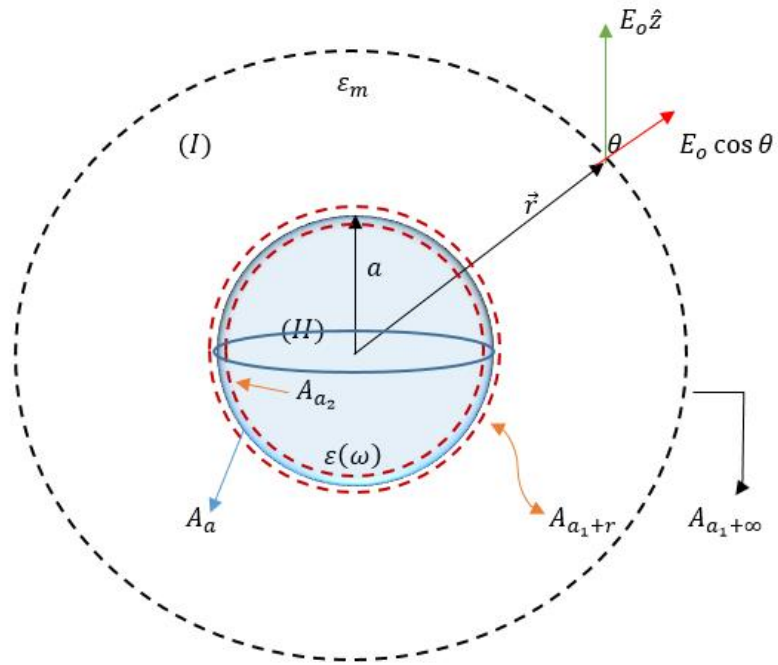


Figura 26. En la imagen se muestra una esfera metálica (zona II) de radio a y constante dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ inmersa en un medio dieléctrico ε_m (zona I). La línea punteada de color rojo representa las zonas de separación aledañas a la superficie de discontinuidad A_a .

Por lo tanto la componente radial del campo lejano, será (ver figura A.3.1):

$$E_r = E_o \cos \theta \quad (\text{A.3})$$

En la superficie de discontinuidad A_a utilizaremos las condiciones tanto de la continuidad del potencial como de la componente normal del vector desplazamiento eléctrico \vec{D} . De manera que las condiciones de frontera (condición de Neumann¹³) quedan escritas así:

1. Para A_{a_2} : Esfera de radio elemental que rodea el origen (centro de la esfera) ubicada en la zona (II) (ver figura A.3.1)

$$\lim_{r \rightarrow 0} \phi_{\text{int}}(r, \theta) = 0 \quad (\text{A.4})$$

2. Para A_a : Superficie esférica de discontinuidad que separa los medios (I) y (II)

¹³ Carl Gottfried Neumann (7 de mayo de 1832 - 27 de marzo de 1925)

$$\phi_{\text{int}}(a, \theta) = \phi_{\text{ext}}(a, \theta) \quad (\text{A.5})$$

$$\varepsilon(\omega) \frac{\partial \phi_{\text{int}}(a, \theta)}{\partial r} = \varepsilon_m \frac{\partial \phi_{\text{ext}}(a, \theta)}{\partial r} \quad (\text{A.6})$$

3. Para la superficie $A_{a_1+\infty}$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\partial \phi_{\text{ext}}(r, \theta)}{\partial r} = -E_o \cos \theta \quad (\text{A.7})$$

$$\phi_{\text{ext}}(\infty, \theta) = -E_o r \cos \theta + cte \quad (\text{A.8})$$

Debemos hallar los potenciales ϕ_{ext} y ϕ_{int} de las zonas *I* y *II*. Escribimos la solución general a la ecuación de Laplace en coordenadas esféricas para cada uno de los potenciales mencionados,

$$\phi_{\text{ext}}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n r^n + B_n r^{-(n+1)}) P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.9})$$

$$\phi_{\text{int}}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (C_n r^n + D_n r^{-(n+1)}) P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.10})$$

Aplicando la condición (A.4) al potencial en la expresión (A.10), se obtiene

$$\lim_{r \rightarrow 0} \phi_{\text{int}}(r, \theta) = C_0 P_0(\cos \theta) + \sum_{n=1}^{\infty} (C_n r^n + D_n r^{-(n+1)}) P_n(\cos \theta) = 0 \quad (\text{A.11})$$

El estricto cumplimiento de (A.11) implica que C_0 y D_n deben ser cero para todo valor de n ; entonces el potencial queda representado por la siguiente ecuación

$$\phi_{\text{int}}(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n r^n P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.12})$$

$$\phi_{\text{int}}(r, \theta) = C_1 r P_1(\cos \theta) + \sum_{n=2}^{\infty} C_n r^n P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.13})$$

$$\phi_{\text{int}}(r, \theta) = C_1 r \cos \theta + \sum_{n=2}^{\infty} C_n r^n P_n(\cos \theta) \quad (\text{A.14})$$

La ecuación (A.14) corresponde a la expresión del potencial al interior de la esfera.

Por otro lado, aplicando la condición de contorno (A.7) en la expresión del potencial $\phi_{\text{ext}}(r, \theta)$ se tiene

$$\phi_{\text{ext}}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n r^n + B_n r^{-(n+1)}) P_n(\cos \theta) = -E_0 r \cos \theta + cte \quad (\text{A.15})$$

De manera que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\partial \phi_{\text{ext}}(r, \theta)}{\partial r} = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n n r^{n-1} P_n(\cos \theta)) = -E_0 \cos \theta \quad (\text{A.16})$$

$$A_1 \cos \theta + \sum_{n=2}^{\infty} (A_n n r^{n-1} P_n(\cos \theta)) = -E_0 \cos \theta \quad (\text{A.17})$$

Entonces $A_1 = -E_0$ y $A_n = 0$ para todo valor de $n > 1$. Asimismo, la expresión del potencial ϕ_{ext} , una vez se han aplicado las condiciones de contorno es

$$\phi_{\text{ext}}(r, \theta) = A_0 - E_0 r \cos \theta + \frac{B_0}{r} + \frac{B_1}{r^2} \cos \theta + \sum_{n=2}^{\infty} (B_n r^{-(n+1)} P_n(\cos \theta)) \quad (\text{A.18})$$

La condición de continuidad (A.5) en el potencial sobre la superficie de discontinuidad $r = a$, arroja como resultado

$$\begin{aligned} C_1 a \cos \theta + \sum_{n=2}^{\infty} C_n a^n P_n(\cos \theta) \\ = A_0 - E_0 a \cos \theta + \frac{B_0}{a} + \frac{B_1}{a^2} \cos \theta + \sum_{n=2}^{\infty} B_n a^{-(n+1)} P_n(\cos \theta) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$A_0 + \frac{B_0}{a} + \left(\frac{B_1}{a^2} - E_0 a - C_1 a \right) \cos \theta + \sum_{n=2}^{\infty} (B_n a^{-(n+1)} - C_n a^n) P_n(\cos \theta) = 0 \quad (\text{A.20})$$

Dada la ortogonalidad de los polinomios de Legendre, es posible deducir

$$A_o + \frac{B_o}{a} = 0, \text{ con lo cual } A_o = -\frac{B_o}{a} \quad (\text{A.21})$$

$$B_1 - C_1 a^3 = E_o a^3 \quad (\text{A.22})$$

$$B_n - C_n a^{2n+1} = 0, \text{ para todo } n > 1 \quad (\text{A.23})$$

Ahora bien, al aplicar la condición de contorno (A.6) para la componente normal del vector desplazamiento eléctrico encontramos

$$\varepsilon(\omega) \frac{\partial \phi_{\text{int}}(a, \theta)}{\partial r} = \varepsilon(\omega) \left(C_1 \cos \theta + \sum_{n=2}^{\infty} (C_n n a^{n-1} P_n(\cos \theta)) \right) \quad (\text{A.24})$$

$$\varepsilon_m \frac{\partial \phi_{\text{ext}}(a, \theta)}{\partial r} = \varepsilon_m \left(-E_o \cos \theta - \frac{B_o}{a^2} - \frac{B_1}{a^3} \cos \theta - \sum_{n=2}^{\infty} (B_n (n+1) a^{-(n+2)} P_n(\cos \theta)) \right) \quad (\text{A.25})$$

Igualando términos y agrupando

$$\underbrace{\varepsilon_m \frac{B_o}{a^2}}_I + \underbrace{\left(\varepsilon(\omega) C_1 + 2\varepsilon_m \frac{B_1}{a^3} + \varepsilon_m E_o \right) \cos \theta}_{II} + \sum_{n=2}^{\infty} \underbrace{\left(\varepsilon_m B_n (n+1) a^{-(n+2)} + \varepsilon(\omega) C_n n a^{n-1} \right)}_{III} P_n(\cos \theta) = 0 \quad (\text{A.26})$$

Nuevamente considerando la ortogonalidad de los polinomios de Legendre e igualando a cero cada uno de los términos de la ecuación (A.31) da como resultado

$$\varepsilon_m \frac{B_o}{a^2} = 0, \text{ lo que implica que } B_o = A_o = 0 \quad (\text{A.27})$$

$$B_1 + \frac{\varepsilon(\omega)}{2\varepsilon_m} a^3 C_1 = -\frac{a^3}{2} E_o \quad (\text{A.28})$$

$$B_n + \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m} \frac{n}{n+1} a^{2n+1} C_n = 0 \quad (\text{A.29})$$

Restando las ecuaciones (A.23) y (A.29) resulta

$$B_n - C_n a^{2n+1} - B_n + \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m} \frac{n}{n+1} a^{2n+1} C_n = 0 \quad (\text{A.30})$$

$$C_n \left(a^{2n+1} + \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m} \frac{n}{n+1} a^{2n+1} \right) = 0 \Rightarrow C_n = B_n = 0 \quad (\text{A.31})$$

Despejando B_1 de la ecuación (A.22) y sustituyendo éste resultado en la ecuación (A.28) se encuentra

$$B_1 = C_1 a^3 + E_o a^3 \quad (\text{A.32})$$

$$E_o a^3 + C_1 a^3 + \frac{\varepsilon(\omega)}{2\varepsilon_m} a^3 C_1 = -\frac{a^3}{2} E_o \quad (\text{A.33})$$

$$C_1 + \frac{\varepsilon(\omega)}{2\varepsilon_m} C_1 = -\frac{3}{2} E_o \quad (\text{A.34})$$

$$\left(\frac{2\varepsilon_m + \varepsilon(\omega)}{2\varepsilon_m} \right) C_1 = -\frac{3}{2} E_o \quad (\text{A.35})$$

$$C_1 = \frac{-3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon(\omega)} E_o \quad (\text{A.36})$$

Reemplazando el resultado de la ecuación (A.36) en la ecuación (A.32)

$$B_1 = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon(\omega)} a^3 E_o \quad (\text{A.37})$$

De manera que el potencial fuera de la esfera queda escrito en terminos de las constantes halladas y adquiere la forma

$$\phi_{\text{ext}}(r, \theta) = -E_o r \cos \theta + \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon(\omega)} \right] a^3 \frac{E_o \cos \theta}{r^2} \quad (\text{A.38})$$

A.3 Seguimiento de la corriente en el circuito

```
clear all    %%% Borrar datos previos en memoria
close all   %%% Cerrar ventanas

input('presione enter');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
s = daq.createSession('ni'); %%% Sesión escritura de datos
s1= daq.createSession('ni'); %%% Sesión lectura de datos
s.addAnalogOutputChannel('Dev1','ao0','Voltage');
s1.addAnalogInputChannel('Dev1','ai0','Voltage');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Vo=2; %%% Diferencia de potencial proporcionada al circuito (Voltios)
s.outputSingleScan(Vo);

p=1; %%% contador

VE=s1.inputSingleScan(); %Diferencia de potencial en la resistencia.
tic; %%% Activa reloj del programa
while VE(1)>0
    t(p)=toc/60; %%% Registro del tiempo en segundos
    VE=s1.inputSingleScan();
    plot(t(p),VE(1),'.k'); hold on %%% Gráfico
    p=p+1;
end
s.outputSingleScan(0);
s.reset
```

A.4 Rutina de retroalimentación para la celda electroquímica

```
clear all    %% Borrar datos previos en memoria
close all   %% Cerrar ventanas

input('presione enter');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
s = daq.createSession('ni'); %% Sesión escritura de datos
s1= daq.createSession('ni'); %% Sesión lectura de datos

s.addAnalogOutputChannel('Dev1','ao0','Voltage');
s1.addAnalogInputChannel('Dev1','ai0','Voltage');
s1.addAnalogInputChannel('Dev1','ai1','Voltage');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Vo=2; %%%%% Diferencia de potencial proporcionada al circuito (Voltios)
p=1;
cont=1;
Vu=1.6; %% Diferencia de potencial entre los electrodos de la celda
VE=s1.inputSingleScan();
tic; %% Activa reloj del programa
while VE(1)<5 %% (Máxima ddp que registra el dispositivo)
    s.outputSingleScan(Vo);
    t(p)=toc/60;
    VE=s1.inputSingleScan();
    if VE(1)~=Vu
        Vo=Vo+(Vu-abs(VE(1)));
    else
        end
end
s.outputSingleScan(0);
s.reset
s1.reset
```

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ahn, Doo-In Kim and Hyo-Sok. *Etching voltage control technique for electrochemical fabrication of scanning probe microscope tips*. En: 3, 2002, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 73, pp. 1337-1339.
- [2] Anderson, Mark. *Locally enhanced Raman Spectroscopy with an atomic force microscope*. En: Applied Physics Letter, 2000, Vol. 76, pp. 3130-3132.
- [3] Anthony Davis, Wilson Ho. *Optimization of Electrochemical Wet Etching of Silver STM Tips*. En: University of California Irvine, (2006).
- [4] Bin Ren, Gennaro Picardi and Bruno Pettinger. *Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy*. En: Review Of Scientific Instruments.(2004).
- [5] Blum, Carolin, et al. *Tip-enhanced Raman spectroscopy- an interlaboratory reproducibility and comparison study*. En: Journal of Raman Spectroscopy, 2014, Vol. 45, pp. 22-31.
- [6] C. Zhang ,et al. *Fabrication of silver tips for scanning tunneling microscope induced luminescence*. En: 8, 2011, Review of Scientific Instruments, Vol. 82, pp. 083101-1 083101-4 .
- [7] Daniel A.Cruz, Miriam C. Rodríguez, Juan M. López, Virginia M. Herrera, Alejandro G. Orive, Alberto H. *NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE: UNA RELACIÓN PROFUNDA*. [en línea].< http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/>.(2012).
- [8] Douglas Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental 6ed*. Editorial : Mc Graw-Hill, 2008.
- [9] G.A. Valaskovic, M. Holton, and G.H. Morrison. *Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical fiber near-field probes*. En: 7, 1995, Applied Optics, Vol. 34, pp. 1215-1228.
- [10] Guerrero, J. Ardila, Alix. *Fabricación de sensores para microscopía a efecto túnel óptico*. En: UIS-Univ. Industrial de Santander. Bucaramanga, Santander, 1993. p. 74, Trabajo de Grado.
- [11] Isabel Muñoz Ochando. *Espectroscopía Raman: Fundamentos y Aplicaciones*. [en línea]. <www.ictp.csic.es/ICTP2/es/node/1309>.

- [12] J.P. Ibe, P.P. Bey, S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. Dilella, K. P. Lee, C.R.K. Marrian, and R.J. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*. En: J. Vac. Sci. Technol. Vol. 8, 3570 (1990)
- [13] J.P. Corbett, S.G. Pandya, A.O. Mandru, J. Park, M.E. Kordesch, and A.R. Smith. *Note: advancement in tip etching for preparation of tunable size scanning tunneling microscopy tips*. En: 2015, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 86, pp. 026194-1 026194-3.
- [14] Jackson J.D. *Classical electrodynamics 3ed. Editorial* : Wiley, 1999.
- [15] Jiquan Luo, Yongtao Fan, Hui Zhou, Weibing Gu and Wendong Xu. *Fabrication of different fine fiber tips for near field scanning optical microscopy by a simple chemical etching technique*. En: 2007. Chinese Optics Letters, Vols. 5, Supplement, pp. S232-S234.
- [16] Kazemi Zanjani Nastaran. *Tip-Enhances Raman Spectroscopy, Enabling Spectroscopy at the Nanoscale*. En: Electronic Thesis and Dissertation Repository, Paper 2079.(2014). The University of Western Ontario.
- [17] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan. *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. En: Elsevier B.V, (1974).
- [18] Matthew D. Sonntag, Eric A. Pozzi, Nan Jiang, Mark C. Hersam, Richard P. Van Duyne. *Recent Advances in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. En: The Journal of Physical Chemistry Letters. (August 27, 2014).
- [19] Melmed, Allan J. *The art and science and other aspects of making sharp tips*. En: 1991, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 9, pp. 601-608.
- [20] Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye, Zouheir Sekkat, Satoshi Kawata. *Metallized tip amplification of near-field Raman scattering*. En: ELSEVIER Opt. Commun. 183, 333-336 . (2000).
- [21] P. J. Bryant, H. S. Kim, Y. C. Zheng and R. Yang. *Shaping of tungsten tips for scanning tunneling microscope*. En: Rev. Sci. Instrum. 58, 1115(1987).
- [22] Pak Kin Wong, Tza-Huei Wang, Chih-Ming Ho. *Optical Fiber Tip Fabricated by Surface Tension Controlled Etching*. (2002).
- [23] Patrik Hoffmann, Bertrand Dutoit, René and Paul Salathé. *Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips*. En: Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Laboratory of Applied Optics, 1995.

- [24] Peter J Larkin. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Editorial: Elsevier, 2011.
- [25] Raoul Stöckle, Yung Doug Suh, Volker Deckert, Renato Zenobi. *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*. En: Chem. Phys. Lett. 318, 131-136 (2000).
- [26] Ricardo Aroca. *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*. Editorial: WILEY, 2006.
- [27] Sasaki, S. Rodríguez, A. Tallarida, N. Majors, J. Apkarian, Ara and Joon Hee Lee. *Note: Automated electrochemical etching and polishing of silver scanning tunneling microscope tips*. En: Review of Scientific Instruments , Vol. 84, pp. 096109-1 096109-3. (2013).
- [28] Sophie Kerfriden, Ayssar H. Nahlé , Sheelagh A. Campbell, Frank C. Walsh and James R. Smith. *The electrochemical etching of tungsten STM tips*. En: Electrochimica Acta, Vol. 43, pp. 1939-1944,1998.
- [29] Stefan Alexander Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. En: Springer, 2007.
- [30] Steven Errede. *Classical, Non-Relativistic Theory of Scattering of Electromagnetic Radiation*. 2011.
- [31] Turner Dennis R. Etch procedure for optical fibers. En United States Patent. US. 4469554 A, septiembre 1984.
- [32] Yasser Khan, Hisham Al-Falih, Yaping Zhang, Tien Khee Ng, and Boon S. Ooi. *Two-step controllable electrochemical etching of tungsten scanning probe microscopy tips*. En: 2012, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 83, pp. 063708-1 063708-7.