Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Interferência da rugosidade superficial na propagação de Plasmons de Superfície em filmes de Au

Fábio Lombardi Maximino

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de
Física para a obtenção do título de Doutor em
Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos - Orientador (Instituto de Física - USP)
Profa. Dra. Marcia de Almeida Rizzutto (Instituto de Física - USP)
Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci (Instituto de Física - USP)
Prof. Dr. Raul de Oliveira Freitas (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron)
Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP)

São Paulo
2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Maximino, Fábio Lombardi

Interferência da rugosidade superficial na propagação de plasmas de superfície em filmes de Au. São Paulo, 2016.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos

Área de Concentração: Plasmônica e Materiais Magnéticos.

Unitermos: 1. Superfície física; 2. Física da matéria condensada; 3. Instrumentação (Física); 4. Instrumento óptico.

USP/IF/SBI-105/2016

Dedico este trabalho a
Minha Mãe.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Toninho por todos os anos de parceria, por me mostrar o sentido da palavra orientar. Sou muito grato por tudo;

À Profa. Lucy e Profa. Marcia pelos almoços divertidos e tantas vezes esclarecedores;

Ao Sergio, Marcelo, Paulo, Renato por muitas ajudas com os equipamentos do Laboratório;

Ao pessoal do LSI, do LAMFI, e CBPF, juntamente com o Prof. Koiti pelo tempo gasto com algumas medidas deste trabalho.

Ao Divino, Karel, Gerson, Fernanda e Prof. Daniel pelo companheirismo demonstrado nestes anos;

A Capes pelo apoio financeiro;

Obrigado a minha equipe do Itaú por me ajudarem a manter o foco na finalização deste doutorado.

Um especial agradecimento em nome de meu orientador Toninho ao Dr. Yves Souche pelas inúmeras discussões sobre o tema deste trabalho. Ele foi o primeiro idealizador deste projeto;

A todos meus AMIGOS da Pró-Vida que lutam pelos mesmos OBJETIVOS, obrigado a todos por sempre me lembrarem o CAMINHO;

A Juliana minha amada esposa, ótima companheira que dividiu estes anos comigo e têm tantos outros ainda a dividir, muito obrigado por tudo.

A minha família (Juliana, Valter, Rita, Nádia, André, Daniel, Paola, Manoela e Rafaela) por estarem sempre ao meu lado, mesmo nas situações mais adversas. Vocês foram por muitas vezes os braços que me carregavam. Obrigado por me ajudarem nesta caminhada;

Obrigado ao meu Mestre por ter me mostrado o CAMINHO e ter me ensinado o verdadeiro sentido da VIDA. Meu ETERNO agradecimento a você!

Quero terminar estes agradecimentos, à minha mãe Rita, que após muitos anos de luta está descansando em paz. Mamãe com certeza este doutorado é em homenagem a você. Demonstrando a fortaleza e perseverança, me fez nunca desistir de um sonho. Meu maior exemplo do que é dar 100% o tempo todo. "Te amo para SEMPRE" e Avante.

Obrigado a Todos

Resumo

Com os desenvolvimentos tecnológicos na área da nanociência e nanotecnologia pode se realizar novas pesquisas de fronteira. Entre estas pesquisas uma de muito interesse é sobre as interações nas escalas nanométricas e micrométricas. E com o desenvolvimento de novos equipamentos para esta área conseguimos observar e entender interações como entre a luz e materiais condutores como os metais. Esta interação produz ondas densas de elétrons, estas ondas são conhecidas como plásmons. Os estudos acerca dos plásmons estão sendo desenvolvidos desde os anos 80, e com as novas tecnologias podemos cada vez mais refinar e potencializar os resultados sobre estes assuntos. As pesquisas mais atuais sobre este tema veem gerando inúmeros desenvolvimentos nas áreas de gravação magneto-ótica, microscopia, detectores moleculares biológicos, entre outras. Os plasmons são oscilações que se confinam na superfície dos materiais, que têm como característica serem ondas evanescentes, por isso eles precisam ser observados em campo próximo. Com o intuito de observar e compreender a propagação destes plasmons de superfície (SPs) foi utilizado um microscópio ótico de varredura em campo próximo (SNOM). Este equipamento permite imagens óticas de campo próximo simultaneamente com imagens topográficas da superfície do material. Em trabalhos anteriores foi possível caracterizar a propagação dos SP em filmes de Ag e Au. Uma característica observada foi um padrão de oscilação ótica dentro da propagação dos SP. Visando entender esta oscilação, estudamos a influência da rugosidade dos filmes nesta oscilação dentro da propagação dos SP.

Com o SNOM foi possível analisar a influência da rugosidade sobre a oscilação na propagação dos SP. Este tipo de oscilação já havia sido mostrado em artigos na literatura, porém nunca antes foi analisado em profundidade ou foi dada uma explicação clara para sua existência.

Visando produzir filmes com rugosidades diferentes, foi utilizado um sistema de “magnetron sputtering” disponível no Laboratório de Materiais Magneticos da USP. Usando-se diferentes temperaturas de deposição e

materiais codepositados se produziu filmes de rugosidades distintas. As rugosidades variaram de 1 nm à 40 nm, com isto se pode constatar que existe uma oscilação dentro da propagação dos SP que fica mais evidente, e sofre perturbações, conforme o filme é mais rugoso. Porém também foi observado que mesmo com filmes muito lisos esta oscilação permanece, podendo ser algo intrínseco da própria propagação do SP, e quanto maior rugosidade superficial mais intensa e irregular esta oscilação.

Palavras-chaves: Superfície física; física da matéria condensada; instrumentação (Física); Instrumento óptico.

Abstract

New border technology researches can be made from the technological developments in nanoscience and nanotechnology, among which, the research on nanometric and micrometric scales is of great interest. With the development of new equipment for this area, we are able to observe and understand interactions between light and conductive materials, such as metals, for example. This interaction produces dense electron waves, these waves are known as Plasmon. Studies on Plasmon have been developed since the 1980's and, with the new technologies we can constantly refine and potentialize the results on this matter. The more recent researches on the theme have been generating innumerable developments in the areas of magneto-optical recording, microscopy, biological molecular detectors, among others. Plasmon's consist in confined oscillations in the surfaces of materials, characterized for being evanescent waves, for that reason they have to be observed in near field. In order to observe and comprehend the propagation of these Surface Plasmon (SP) a scanning near-field optical microscope (SNOM) was used. This equipment allows near field images to be formed concomitantly with topographic images of the material's surface. In previous works it was possible to characterize the propagation of the SP in Ag and Au films. One observed characteristic was an oscillation pattern within the SP propagation. Aiming to understand this oscillation, we studied the influence of the films rugosity on the oscillation within the propagation of the SP.

With SNOM it was possible to analyze the influence of the rugosity on the oscillation within the propagation of the SP. This type of oscillation had already been observed in the literature, but it had never before been analyzed in depth or a clear explanation for its existence has been given.

Aiming to produce films with different rugosities, a magnetron sputtering system was used. Using different deposition temperatures and co-deposited materials we produced films with different rugosities. The rugosities vary from 1 nm to 40 nm, with this we could note that there is an oscillation within the SP propagation which are more evident and suffer disturbances, as the film's

rugosity increases. Although it was observed that even in very smooth films this oscillation remains, which can indicate an intrinsic character of the SP propagation and also, the larger the rugosity, more intense and irregular this oscillation.

Keywords: physical surface; condensed matter physics; instrumentation (Physics); optical instruments.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo.....	iv
Abstract	viii
1. Introdução	1
1.1 Objetivos e Motivações.....	6
2. Teoria	7
2.1 Acoplamento plasmônico.....	7
2.2 SNOM	24
2.2.1 Critério de Rayleigh e a ótica em campo próximo.....	26
3. Procedimento experimental	31
3.1 SNOM	31
3.2 Modificações no SNOM.....	41
3.3 Porta-amostra para o modo PSTM do SNOM	47
3.4 Visualização do acoplamento plasmônico correto através de uma Lupa.....	49
3.5 Produção das amostras	52
3.6 Observação da influência da rugosidade superficial da amostra na propagação dos plasmons de superfícies	55
4. Resultados Experimentais e Discussão.....	57
4.1 Propagação do SP nas amostras.....	57
4.2 Influência da rugosidade superficial na propagação dos plasmons de superfície.....	63
6. Conclusões	87
7. Perspectivas futuras	89
Referências	91
8. Apêndice I	95
9. Apêndice II	99
10. Apêndice III	106

1. Introdução

O efeito luminoso gerado pela interação da luz com partículas de metais é conhecido desde a antiguidade e sempre deixou a todos muito fascinados, um exemplo é a taça de Lycurgus datada do século IV, que se encontra no Museu de Londres. A sua cor difere se observada quando a iluminação é feita por transmissão ou reflexão, como é possível ver na figura 1.1. A explicação para tal fato é que ela apresenta nanopartículas de ouro dentro da composição do seu material. No caso deste artefato acontece um fenômeno de ressonância ótica nas nanopartículas de ouro, com cerca de 70nm, no seu interior. Esta condição de ressonância das partículas de metais quando excitadas por uma onda eletromagnética ficou conhecida como plasmons de superfície (1) (2) (3) (ou *Surface Plasmons*, SP).

Iluminada por dentro

Iluminada por fora

Figura 1.1 Cálice de Lycurgus, que se encontra no Museu de Londres, com iluminação interna a esquerda e iluminação frontal a direita.

A palavra Plasmon veio da língua inglesa para representar a quantidade da oscilação do plasma (“quantum of plasma oscillation”). Plasmons de superfície são acoplamentos entre ondas eletromagnéticas e a oscilação coletiva dos elétrons livres (ou de condução) de um metal. Em uma forma simplista, os SPs são ondas densas de elétrons livres geradas quando ondas eletromagnéticas (como a luz) atingem a superfície de um condutor metálico em contato com outro material não condutor (como o vidro, por exemplo). Portanto podemos configurar o SP como um confinamento energético na superfície de um metal.

Os SPs foram primeiramente observados por Michel Faraday no ano de 1857 quando percebeu que apesar do ouro ser amarelo, se produzido em solução de nanopartículas, esta apresentava cor avermelhada. Esta cor variava com a dimensão das partículas do ouro dentro da solução, como pode ser visto na figura 1.2. A explicação para este fato somente veio com a implementação das equações de Maxwell, pois este é um caso particular destas equações como veremos no capítulo teórico desta tese.

Figura 1.2 Variação da coloração da solução aquosa devido ao tamanho das partículas de ouro. A inscrição em cada frasco corresponde à dimensão das partículas em nanômetros. Ref.(12)

Em 1908 quando Gustav Mie desenvolveu uma solução analítica para as equações eletromagnéticas de uma esfera de tamanho arbitrário, ele permitiu entender porque partículas de mesmo material e de tamanhos diferentes

forneciam uma coloração diferente, como visto por Faraday. A solução de Mie fez também com que fosse possível entender um pouco mais sobre a interação da luz com metais em escala nanométrica. Estes estudos deram origem à área conhecida por Plasmônica.

A Plasmônica estuda como o campo eletromagnético pode ser confinado em dimensões de mesmo tamanho ou inferior ao comprimento de onda da luz incidente. Com o crescente aumento das descobertas em nanociências e nanotecnologia surgem novas pesquisas sobre os SP, algumas destas pesquisas visam entender melhor a interação de ondas eletromagnéticas com nanopartículas (4) (5) (6) e filmes finos (1) (7) de metais nobres.

Esta interação gera uma oscilação nos elétrons livres do metal. Quando esta oscilação é otimizada, ou seja, são escolhidos parâmetros para que ela atinja a condição de ressonância chamamos este tipo de oscilação de ressonância de plasmons de superfície (*Surface Plasmons Resonance*, SPR).

Quando a onda eletromagnética incide em uma nanopartícula metálica com diâmetro muito menor que o comprimento de onda da onda incidente e existe uma condição de acoplamento, esta é conhecida como plasmons de superfície localizado (*Localized Surface Plasmon*, LSP) (7) (8). Quando a onda eletromagnética incide em filmes metálicos e ela fica confinada na superfície deste filme, esta condição é chamada de plasmons de superfície polariton (*Surface Plasmon Polariton*, SPP). Ambos os casos aceitam a condição de ressonância sendo classificados como SPPR e LSPR respectivamente. Na figura 1.3 é apresentada uma representação destes dois tipos de acoplamento plasmônico (9) (10).

Gustav Mie foi de essencial importância para o estudo de plasmons de superfície em nanopartículas, e R.H. Ritchie (11) foi quem introduziu o termo SPP em filmes finos metálicos na década de 50. Foi Ritchie que desenvolveu a particularidade das equações de Maxwell para superfícies metálicas, encontrando assim as condições de ressonância necessária para o acoplamento plasmônico em filmes.

Em relação aos materiais usados para o acoplamento plasmônico, os metais nobres são os preferidos pois sua condição de ressonância ocorre dentro do comprimento de onda da luz visível. Dentro destes o que vem sendo

mais utilizado para o acoplamento de SP é o ouro, pois ele permite forte ligação química com materiais biológicos, abrindo um amplo espaço para ser usado em pesquisas nas áreas médicas, químicas e biológicas. Outra característica positiva do ouro é que ele degrada menos que os outros metais nobres, como por exemplo, a prata que oxida muito rapidamente.

Figura 1.3 Esquema de acoplamento com o material usado. (A) LSPR- acoplamento com nanoesferas metálicas de tamanho menor que o comprimento de onda da luz gerando SP localizados. (B) SPPR- acoplamento do k da onda incidente com o filme metálico gerando SP na superfície do filme. Ref. (12)

Os plasmons de superfície para serem observados em filmes metálicos necessitam ter características peculiares. Isto por que os SPs neste caso se apresentam como ondas confinadas na superfície do material. De uma forma mais técnica o SPs na superfície do filme se configura como uma onda propagativa enquanto na perpendicular à superfície ele se comporta como uma onda evanescente. Portanto somente sendo possível ser observado fazendo imagens óticas com espalhadores à no máximo algumas centenas de nanômetros da superfície do filme.

Por isto para se fazer a caracterização deste fenômeno é necessário uma medida ótica em campo próximo, ou seja, só poderá ser observado diretamente, se for detectado à uma distância inferior ao comprimento de onda da superfície da amostra. Com esta condicionante foi utilizado um SNOM (*Scanning Near-field Optical Microscope*) como instrumento de trabalho, por ser um microscópio que permite imagens óticas a distancias de dezenas de nanômetros. Este equipamento é um microscópio ótico de varredura em campo próximo que permite imagens óticas com resoluções nanométricas. Ele permite obter imagens topográficas com resolução também nanométrica, trabalhando como um microscópio de força atômica, AFM (*Atomic Force Microscopy*). Outra vantagem deste equipamento é que as imagens topográficas e óticas são obtidas simultaneamente.

Em estudos anteriores foi possível usar a ferramenta do SNOM para caracterizar a propagação de SP em filmes de metais nobres. E durante este estudo foi possível além de observar em profundidade a propagação dos SP, ainda foi notado uma oscilação periódica, de centenas de nanômetros de período, dentro da estrutura do SP.

Esta oscilação parecia ter uma intrínseca relação com a rugosidade superficial dos filmes. Portanto para tentar entender a origem desta oscilação, durante o doutorado, foram produzidos diversos filmes com diferentes rugosidades superficiais para tentar relacionar esta rugosidade com a oscilação interna do SP.

Nos próximos capítulos será apresentado a teoria necessária para a compreensão da propagação dos SP, do SNOM, bem como os resultados obtidos e discussões.

1.1 Objetivos e Motivações

Nesta parte desta tese serão descritos os objetivos e motivações que levaram a esta pesquisa.

O SNOM tem a possibilidade de fazer uma caracterização magnética de amostras. Neste equipamento a relação sinal-ruído é quem define a melhor resolução para as medidas magnéticas. Em pesquisas anteriores se chegou que este equipamento estava no seu limite de detecção magnética. Por isso se estabeleceu a necessidade de utilizar os plasmons de superfície para amplificar os sinais magneto-óticos das amostras e assim ultrapassar os limites de resolução existentes.

Como mostrado na referência (42) foi evidenciado que a propagação dos SP possuía uma oscilação ótica que inviabilizava a utilização deste fenômeno como fator de amplificação dos sinais magneto-óticos. Assim este trabalho de doutorado se dedicou a entender as causas desta oscilação. Na literatura esta oscilação era associada à rugosidade superficial das amostras, portanto neste trabalho foi estudada a influência da rugosidade superficial na propagação dos SP.

Vale ressaltar que como rugosidade estamos denotando a flutuação superficial causada pelo crescimento diferenciado dos grãos das amostras. E também que termo “interferência” no título desta tese se refere a “influência” que esta rugosidade causa na oscilação dos SP.

Portanto o objetivo central deste trabalho é o estudo da estrutura interna dos SPs que foi encontrado anteriormente. Finalmente se buscou encontrar as melhores condições de rugosidade das amostras, que possam permitir se ultrapassar os atuais limites com menor oscilação se pode utiliza-las para tentar ultrapassar os limites de resolução e sensibilidade na caracterização magnética com o SNOM.

2. Teoria

Neste capítulo será discutida a teoria necessária para melhor compreender os plasmons de superfície, juntamente com as condições necessárias para o acoplamento plasmônico. Também será mostrada a teoria envolvida no arranjo experimental do microscópio ótico de campo próximo.

2.1 Acoplamento plasmônico

Neste tópico primeiramente será descrita as equações necessárias para se atingir a condição de ressonância plasmônica para uma interface metal/dielétrico semi-infinito, em seguida será feita aproximações necessárias para que a interface metal/dielétrico seja finita, com uma espessura definida do metal. Por fim será descrito os métodos experimentais usuais para acoplamento do SP com incidência luminosa, e o método utilizado neste experimento. As figuras obtidas nesta parte do texto foram retiradas dos artigos do Anatoly Zayatz (2) (10) e do William Barnes (12).

Os SPs vêm sendo usados atualmente em diversos experimentos, daremos aqui alguns exemplos. Por isso é sempre importante estudos de base para se entender melhor as características do SP e também de como aprimorar os materiais que se usa para o acoplamento plasmônico.

Existem diversos experimentos sobre a utilização dos SPs no aumento de sinais de Espectroscopia Raman (SERS) (13), por exemplo, no caso do Fest (14) utilizam a ponta de um SNOM recoberta de ouro, para fazer um acoplamento plasmônico e amplificar os sinais Raman. No caso de Ditlbacher (15) os SP são usados para melhorar e obter imagens de fluorescência ótica. No caso de Keilmann (16) se utiliza os SPs para melhorar a resolução ótica dos microscópios.

Recentemente trabalhos como o de Hillenbrand (17) (18) que faz detecção termoelétrica e imagens de propagação de SPs em grafeno. Niek van Hulst (19) consegue usar a técnica SERS com resolução temporal ultrarápida para observar vibrações de uma única molécula.

Em todos os casos há a utilização dos SPs para atingir limites que antes não eram possíveis. Por isso estudos de caracterização e entendimento da base teórica e funcional dos SPs tornam-se muito importantes. Com estes estudos é possível desenvolver cada vez mais amostras de melhor qualidade para a utilização em pesquisas de fronteira, como as citadas acima.

Nesta próxima parte será discutida a teoria que descreve os SPs, bem como as interpretações sobre o tema.

Existe uma discussão em aberto sobre como se define um SP. Sarid e Challener (20) tem uma breve discussão de duas possíveis interpretações para os SP (2) (12) . Em uma primeira considera a mecânica quântica, definindo o SP como: “SP é uma excitação quantizada na interface entre um material com permissividade negativa e carregadores de cargas livres (usualmente metais), e por outro lado, um material com permissividade positiva. Este SP envolve uma oscilação coletiva de cargas superficiais e se comporta como uma partícula com uma energia discreta e momento”. Já considerando uma visão mais clássica, define SP como: “SP é um modo eletromagnético fundamental de uma interface entre um material com permissividade negativa e um material com permissividade positiva tendo uma frequência bem definida e que envolve oscilação eletrônica de cargas superficiais”. Neste texto será considerado o modo mais clássico de análise dos SP.

Portanto para o estudo será considerada uma interface entre um material com permissividade negativa e um com positiva. A permissividade de um material pode ser escrita como: $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$. A condição de ressonância plasmônica acontecerá quando a parte real (ϵ') da permissividade for negativa e o módulo da parte imaginária (ϵ'') muito menor que o módulo da parte real, esta equação será apresentada posteriormente. O que indica que qualquer material com estas condições pode apresentar SP.

Pelos metais já apresentarem $\epsilon' < 0$, estes são os candidatos ideais para o acoplamento plasmônico. Os metais nobres são os mais utilizados pois têm a vantagem de apresentar estas condições dentro do comprimento de onda da luz visível ou infravermelho próximo. Já para outros metais estas condições podem ocorrer em comprimento de ondas diferentes do comprimento de onda

da luz visível, por isto se torna mais difícil a utilização destes materiais em experimentos. Por isto serão desenvolvidos os cálculos para metais e excitação com ondas luminosas.

Na figura 2.1.1 é apresentado as curvas a permissividade real e imaginária dos materiais: Ag, Au, Cu e Co (21) (22). Para o ouro, cobre e a prata mostram que o valor da parte real é negativa e que a parte imaginária, dentro do espectro do visível, é muito menor em módulo que a real. Mostrando que esses são materiais muito propícios a gerarem SPs com incidência da luz visível. Já no caso do cobalto apesar de ter a parte real negativa, a parte imaginária em módulo não é menor que a parte real, portanto o cobalto não é um material propício para se acoplar SP.

Figura 2.1 1: constante dielétrica real (quadrado vazio) e imaginária (triângulo cheio) para ouro, cobre, cobalto e prata.

Para acontecer o acoplamento plasmônico em filmes é necessário acoplar o fóton de excitação com os elétrons da superfície do metal. Na interface entre um metal e um material dielétrico como vemos na figura 2.1.2 vemos os SP e seus campos nas duas interfaces: eles são ondas evanescentes na direção z , perpendicular a interface, e propagativos na direção paralela a interface, direção x .

Figura 2.1 2 Propagação do plasmon de superfície na interface dielétrico e metal, juntamente com o campo evanescente nos dois lados da interface. Ref.(10)

Para encontrar a condição de ressonância plasmônica primeiramente se faz uma aproximação conveniente: é considerado o metal sendo semi-infinito. Porque para um metal finito, como no caso deste experimento, primeiramente é necessário calcular o vetor de onda do SP com o metal sendo semi-infinito e depois se fazer uma aproximação para o caso dele ser finito.

O acoplamento plasmônico é definido pelo eletromagnetismo clássico e advém de uma particularidade das equações de Maxwell. Para os eixos de coordenada será adotado x como sendo a direção de propagação do plasmon de superfície da amostra, y como sendo a direção perpendicular ainda no plano da amostra e z a direção perpendicular ao plano da amostra como na figura 2.1.3.

Figura 2.1 3 Vetores campo elétrico e campo magnético na interface metal/dielétrico, para o modo TM. Ref. (10)

Partindo da equação de onda no vácuo:

$$\nabla^2 \vec{E} - k_0^2 \epsilon \vec{E} = 0 \quad 2.1.1$$

Onde $k_0 = \omega/c$ é o vetor de propagação da onda no vácuo.

Levando em consideração o vetor de onda eletromagnética:

$$\vec{E} = \vec{E}_0^\pm \exp[+i(k_x x + k_y y \pm k_z z - \omega t)] \quad 2.1.2$$

Como na figura 2.1.2 é definido o eixo x como sendo o de propagação do SP, e z como sendo o eixo perpendicular à superfície da amostra para facilitar os cálculos. Define-se também $z=0$ a posição da interface entre o metal (amostra) e o dielétrico (ar), sendo que para $z > 0$ temos o dielétrico e para $z < 0$ o metal.

Como é esperado que o SP tenha um comportamento de confinamento energético, ou seja, uma onda evanescente, a parte imaginária do vetor k_z

terá um comportamento de decaimento exponencial, como se nota na figura 2.1.2. Já para a direção x terá um caráter de onda propagativa.

Considerando a constante dielétrica do metal sendo $\epsilon_m = \epsilon_{mr} + i \epsilon_{mi}$ (7), onde o índice i equivale à parte imaginária e r a parte real. Com as escolhas dos eixos de coordenada definidos acima o campo elétrico somente depende da coordenada espacial z, então teremos que $E = E(z)$. Portanto o campo elétrico fica independente das coordenadas x e y, mostrando que o campo elétrico tem o comportamento evanescente em z e propagativo em x, assim o campo pode ser descrito por $\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)e^{ik_x x}$.

Aplicando o laplaciano no campo descrito acima, a equação de onda se resume a:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - k_x^2) \vec{E} = 0 \quad 2.1.3$$

Uma equação similar existe para o campo magnético $\vec{H}$. Fazendo as expressões para as diferentes componentes de $\vec{E}$ e $\vec{H}$ e usando as equações de Maxwell: $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ e $\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$, se chega as equações para o modo transversal magnético (TM) e transversal elétrico (TE) do campo.

Para os casos TM e TE as componentes x e z do campo elétrico e y do campo magnético são as únicas não nulas, todas as outras componentes são iguais à zero. Na figura 2.1.3 é possível notar o comportamento destes vetores.

Para o modo TM encontramos:

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad 2.1.4 a$$

$$E_z = -\frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon} H_y \quad 2.1.4 b$$

Então a equação de onda para o modo TM é:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) H_y = 0 \quad 2.1.4 \text{ c}$$

E para o modo TE temos:

$$H_x = i \frac{1}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad 2.1.5 \text{ a}$$

$$H_z = \frac{k_x}{\omega \mu_0} E_y \quad 2.1.5 \text{ b}$$

Portanto a equação de onda do modo TE é:

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) E_y = 0 \quad 2.1.5 \text{ c}$$

Será procurada as soluções que confinam a onda na interface e com um decaimento evanescente na direção z . Na figura 2.1.4 se nota que para $z > 0$ se terá o meio dielétrico e para $z < 0$, o meio metálico.

Figura 2.1 4 Correspondência do eixo z com o meio. Ref. (10)

Usando o modo TM primeiramente, os campos para $z > 0$ serão:

$$H_y = A_2 e^{ik_x x} e^{-k_{zd} z} \quad 2.1.6 \text{ a}$$

$$E_x = iA_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} k_{z2} e^{ik_x x} e^{-k_{zd} z} \quad 2.1.6 \text{ b}$$

$$E_z = -A_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} e^{ik_x x} e^{-k_{zd} z} \quad 2.1.6 \text{ c}$$

e para $z < 0$:

$$H_y = A_1 e^{ik_x x} e^{k_{zm} z} \quad 2.1.7 \text{ a}$$

$$E_x = -iA_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} k_{z1} e^{ik_x x} e^{k_{zm} z} \quad 2.1.7 \text{ b}$$

$$E_z = -A_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} e^{ik_x x} e^{k_{zm} z} \quad 2.1.7 \text{ c}$$

Pelas condições de contorno e continuidade de H_y e $\epsilon_i E_z$ na interface se chega à conclusão que a única solução possível para A_1 e A_2 é $A_1 = A_2$, e que:

$$\frac{k_{zm}}{\epsilon_m} = - \frac{k_{zd}}{\epsilon_d} \quad 2.1.8$$

Aplicando 2.1.6(a) e 2.1.7(a) em 2.1.4(c) encontra-se:

$$k_{zm}^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_m \quad 2.1.9 \text{ a}$$

$$k_{zd}^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_d \quad 2.1.9 \text{ b}$$

Combinando estas duas equações com a equação 2.1.8, se chega a relação de dispersão do SPP na interface:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{1/2} \quad 2.1.10$$

Esta é a condição necessária para o acoplamento do SP, logo para maximizar o valor de k_x são necessárias as condições apresentadas anteriormente. Pois a permissividade do dielétrico é sempre positiva, logo para o denominador ($\epsilon_m + \epsilon_d$) ser o mais próximo de zero, é necessária que a parte real de ϵ_m seja negativa e o módulo da parte imaginária muito menor que o da parte real (21) (22) como discutido anteriormente.

Com o modo TM resolvido se pode fazer o análogo para o modo TE. Porém quando se aplica a continuidade em E_y e H_x , encontra-se como condição:

$$A_1(k_{zm} + k_{zd}) = 0 \quad 2.1.11$$

Como $\text{Re}[K_{zm}]$ e $\text{Re}[K_{zd}]$ são maiores que zero a solução do coeficiente A_1 para que a condição 2.1.11 seja satisfeita é a solução trivial, $A_1 = 0$, então $A_1 = A_2 = 0$. Isto mostra que para interfaces planas e infinitas não existe SP no modo TE, somente existe no modo TM, logo neste ponto se pode adiantar que a polarização da luz incidente é de suma importância para o acoplamento plasmônico, e isto será demonstrado experimentalmente posteriormente.

Retornando a relação de dispersão do SPP 2.1.10, se assume que ω e ϵ_d reais e com $\epsilon_{mi} < |\epsilon_{mr}|$ se consegue assim o valor de k_x complexo da forma $k_x = k_x' + ik_x''$. Portanto separando a equação 2.1.10 em partes real e imaginária do vetor k_x , e podendo assim serem escritas como:

$$k'_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_{mr}\epsilon_d}{\epsilon_{mr} + \epsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.1.12 \text{ a}$$

$$k''_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_{mr}\epsilon_d}{\epsilon_{mr} + \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_{mi}}{2(\epsilon_{mr})^2} \quad 2.1.12 \text{ b}$$

Estes são os vetores de onda para o acoplamento plasmônico em um metal semi-infinito como proposto anteriormente, chegando assim na relação do vetor de onda para a existência de SPs.

Neste ponto serão definidas as condições necessárias para o acoplamento plasmônico no caso de um filme finito, que é um caso particular do caso semi-infinito descrito anteriormente. Tratando o material não mais como uma única interface (ar/metal) e sim um material de duas interfaces (vidro/metal, metal/ar) e tendo o filme fino metálico uma espessura definida de tamanho d_m . Usando as condições de contorno agora para duas interfaces como é feito no livro sobre plasmons de superfície do Heinz Raether (1), chegar-se-á à relação de dispersão do sistema de dupla camada como sendo:

$$\left(\frac{k_{zm}}{\epsilon_m} + \frac{k_{z0}}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{k_{zd}}{\epsilon_d} + \frac{k_{zm}}{\epsilon_m} \right) + \left(\frac{k_{zm}}{\epsilon_m} - \frac{k_{z0}}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{k_{zd}}{\epsilon_d} - \frac{k_{zm}}{\epsilon_m} \right) e^{2ik_{zm}d_m} = 0 \quad 2.1.13$$

Com esta relação de dispersão e as relações de Fresnel será obtida uma aproximação para a nova equação do vetor de onda k_x . O novo k_x será dado por $k_x = k'_x + ik''_x + \Delta k_x$ sendo que este Δk_x é o fator de ajuste que incluirá a espessura do filme metálico. Este fator é dado por:

$$\Delta k_x = r_{0m}^p e^{2ik_{zm}d_m} 2 \left(\frac{\omega}{c} \right) \left(\frac{\epsilon_m\epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{1}{\epsilon_d - \epsilon_m} \quad 2.1.14$$

Com os coeficientes de Fresnel:

$$r_{0m}^p = \frac{a^2 - \epsilon_0^2}{a^2 + \epsilon_0^2} + i \frac{2a\epsilon_0}{a^2 + \epsilon_0^2} \quad 2.1.15$$

com $a^2 = [-\epsilon_{mr} (\epsilon_0 - 1) - \epsilon_0]$.

Com o novo vetor de onda se pode reescrever o campo elétrico na direção x da forma:

$$\vec{E}(x) = E_0 e^{-k_x'' x} e^{ik_x' x} \quad 2.1.16$$

Onde a primeira exponencial é o decaimento exponencial na direção de x e a segunda é do termo propagativo. Portanto o valor da distância de propagação na direção x é dado por:

$$L_x = \frac{1}{2k_x''} \quad 2.1.17$$

Exemplos de valores característicos para a distância de propagação L_x para a prata com excitação de 514,5nm é de 22 μm e com excitação de 1060nm é de 500 μm . Aqui e nos próximos cálculos, serão usados os índices de refração do metal e permissividades elétricas, fornecidos por Johnson and Christy (21).

Já a parte real do k_x nos dará o valor da oscilação do SP, ou seja, será o valor do comprimento de onda do SP (λ_{sp}):

$$\lambda_{sp} = \frac{2\pi}{k_x'} \quad 2.1.18$$

Para a prata com laser vermelho o valor de λ_{sp} é de 642nm, enquanto com laser violeta o λ_{sp} é de 620nm.

Por último se tem que a componente k_z do vetor de onda nos dá o decaimento evanescente do campo perpendicular a interface (L_z).

$$L_{zi} = \frac{1}{|k_{zi}|} \quad 2.1.19$$

Sendo que o índice i se refere ao meio em que se encontra, por exemplo, no meio m (metal) ou no meio d (dielétrico). Os valores característicos do decaimento evanescente L_z para o ouro com excitação de 600nm é de 280nm no dielétrico e 31nm no metal.

Ficando assim definidos os parâmetros necessários para se distinguir as formas usuais para se acoplar um SP.

Os métodos mais usuais para se conseguir acoplar SPs em filmes. Existem várias formas para se excitar SPs com incidência de luz, algumas delas estão ilustradas na figura 2.1.5:

- A excitação usando um feixe ótico altamente focado (23) neste caso usa-se lentes para focar o feixe de luz e com a angulação correta consegue acoplar SP na superfície de filmes;
- Acoplamento usando um prisma que garanta o ângulo de incidência correto. Neste caso existem dois métodos que será descrito melhor abaixo. A geometria Kretschmann (24), como em 2.1.5(a, b), e a geometria Otto (25), como em 2.1.5(c);

- A excitação usando a ponta do SNOM (26), neste caso a ponta do SNOM serve como guia para a incidência da luz, como em 2.1.5(d);
- Usar uma grade de difração para garantir o acoplamento (27), neste caso a grade de difração faz o papel de acoplamento entre a luz incidente e o vetor de onda do SPs, como em 2.1.5(e);
- Difração em um objeto fabricado, neste caso usa-se objetos para acoplar os SPs, como em 2.1.5(f);

Figura 2.1 5 Configurações necessárias para a excitação de SP em filmes: (a) geometria Kretschmann, (b) geometria Kretschmann de duas interfaces, (c) geometria Otto, (d) excitação com a ponta do SNOM, (e) difração em uma grade, (f) difração em um objeto. Ref. (12)

A forma mais usual é a utilização dos prismas, como na geometria Krestschmann e Otto. Neste experimento será usado uma configuração Kretschmann, porém com uma pequena modificação que será discutida adiante.

Na figura 2.1.6 é mostrado as duas configurações com mais detalhes.

Na configuração Kretschmann:

- A onda incide em um prisma, em cuja superfície superior está um filme metálico e acima do filme encontra-se um meio dielétrico, e o SP se propaga na interface metal/dielétrico;
- É necessário o acoplamento do vetor de onda da luz com o do SPs, por isso é tão importante o prisma ter a angulação correta.

Para a configuração Otto:

- A onda incide em um prisma que tem um filme metálico a uma pequena distância da superfície do prisma.
- Esta configuração é útil para superfícies que não podem ser danificadas ou em fônons de superfície em cristais grossos.
- Distância do metal ao prisma tem que ser aproximadamente equivalente ao comprimento de onda.
- Neste caso também é necessário a acoplamento do vetor de onda da luz com o do SPs, por isso é tão importante o prisma ter a angulação correta.

Figura 2.1 6 Configuração Kretschmann e Otto. Ref. (10)

Para garantir o acoplamento pela configuração Kretschmann é necessário escolher o ângulo de incidência correto, para que o k_{sp} seja de mesmo valor que o k_x do fóton incidente como mostra a figura 2.1.7.

Se o k_x do fóton for diferente do k_{sp} , não se excita plasmons de superfície. Portanto é necessário o ângulo correto de incidência para que o k_x do fóton seja igual ao k_{sp} .

Figura 2.1 7 Acoplamento entre o $k_{fóton}$ e o k_{sp} . Ref. (10)

Portanto a condição de ressonância plasmônica acontece exatamente no acoplamento entre o k_x do fóton no dielétrico e o k_{sp} , como mostrado na figura 2.1.8. É possível através das equações desta figura obter a equação para a ressonância plasmônica no acoplamento usando a geometria Krestchmann.

Figura 2.1 8 Condição para ressonância plasmônica. Ref. (10)

A partir desta condição, se consegue chegar a equação para a ressonância plasmônica.

$$\frac{\omega_0}{k_x^0} = c \sqrt{\frac{\epsilon_m + 1}{\epsilon_m}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_0} \sin(\theta_0)} \quad 2.1.20$$

Na sequência serão discutidos os parâmetros necessários para maximizar a propagação do SP. Estes parâmetros são o comprimento de onda da onda incidente, o seu ângulo de incidência, a espessura e o índice de refração do filme metálico. Será usado um programa que simula a refletividade e a transmissividade de uma onda eletromagnética entre dois ou mais meios. Modificando-se o ângulo de incidência e a espessura do filme, se pode ajustar estes valores buscando o melhor acoplamento do plasmon de superfície. Este

programa foi desenvolvido pelo Prof. Antonio Domingues dos Santos, os princípios deste programa está descrito no capítulo 2.3 da referência (42).

É apresentada a reflexão em função do ângulo de incidência para o ouro na figura 2.1.9, e o ângulo de menor reflexão é de 45°. Em azul se pode notar a reflexão para a polarização p, ou modo TM, da luz e em vermelho para a polarização s, ou modo TE.

Figura 2.1 9 Reflexão em função do ângulo de incidência.

Neste mesmo programa é possível variar a espessura do filme e analisar o coeficiente de reflexão. Para o ouro a espessura do filme é de 55nm para a condição de ressonância plasmônica.

A configuração deste experimento se difere um pouco da configuração Kretschmann tradicional, pois não se usa um prisma para acoplar a luz. Foi construído um porta-amostra que garante o ângulo de 45° para a incidência da luz, que é o ângulo necessário para o acoplamento do SP. Assim o SP irá se formar na interface superior da amostra, como descrito na configuração Kretschmann tradicional. O porta-amostra será detalhado em um capítulo posterior.

Por estar usando uma configuração similar à Kretschmann com ângulo de incidência acima do ângulo crítico, onde já não existe transmissão da luz incidente o sinal ótico captado pela sonda do SNOM, que está no lado oposto da incidência é devido aos fótons tunelados através da amostra. Por isto o modo utilizado para as imagens de SP é o modo PSTM, que será descrito no próximo tópico.

Esta é a teoria necessária para o entendimento da propagação e acoplamento do SP em um filme. Agora será discutida a teoria em relação ao arranjo experimental necessário no SNOM.

2.2 SNOM

Neste tópico será apresentado primeiramente os modos de funcionamento do SNOM, em seguida será explicado o motivo da ótica de campo próximo não se restringir ao critério de Rayleigh.

A microscopia vem sendo melhorada progressivamente nos permitindo observar estruturas menores e estudar fenômenos em menor escala espacial. Dos muitos tipos de microscópios, os de alta resolução são os que estão cada vez mais contribuindo para as pesquisas de fronteira. Dentre eles vale ressaltar:

- O microscópio eletrônico de varredura (SEM) e o de transmissão (TEM) que fornecem imagens de altíssima resolução, nos dois casos se tem um feixe de elétrons que incide na amostra e é analisado o resultado da interação dos elétrons na amostra;
- O microscópio de força atômica (AFM) que fornece imagens topográficas através da interação entre a ponta do AFM e a superfície da amostra;
- O microscópio ótico de campo próximo (SNOM) (28) (29) (30), que fornece imagens óticas e topográficas na escala de

nanômetros. As imagens topográficas são obtidas similarmente a um AFM tradicional, já para as imagens óticas se tem duas possibilidades: um laser focado na sonda e analisa-se a variação na reflexão deste laser; e um segundo método que usa uma fibra ótica afinada quimicamente. Esta fibra guia um feixe de laser sobre a amostra detectando a interação da luz na amostra. Um das vantagens do SNOM é obter a imagem ótica e topográfica simultaneamente (31) (32) Esta segunda versão do equipamento é a que será utilizada como ferramenta de caracterização ótica das amostras.

Como o SNOM utilizado neste experimento foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Magnéticos (31), se pode fazer adaptações que permitem mudar seu modo de operação. Agora será descrito os modos usuais de funcionamento deste SNOM:

1. Modo AFM: como modo AFM (*Atomic Force Microscopy*) pode-se obter imagens topográficas com resolução lateral menor que 100nm, em alguns SNOMs esta resolução pode ser de poucas dezenas de nanômetros.

2. Modo SNOM: como SNOM (*Scanning Near-field Optical Microscopy*) é possível obter imagens óticas com resolução lateral menor que 100nm (33) (34) (31).

3. Modo MO-SNOM: como MO-SNOM (*Magneto-Optical Scanning Near-field Optical Microscopy*) é possível obter informações magnéticas das amostras analisando, através do efeito Kerr magneto-ótico, a polarização da luz espalhada pela amostra (35) (36) (32).

4. Modo PSTM: como PSTM (37) (38) (39) (40) (41) (42) (*Photon Scanning Tunneling Microscopy*) é possível obter imagens óticas através do tunelamento de fótons.

O modo PSTM foi utilizado para obtenção das imagens de propagação do SP (42). Por esta grande quantidade de modos de operação o SNOM se torna um instrumento muito versátil. Outra vantagem é que com a possibilidade de alta resolução sem a necessidade de um ambiente em vácuo torna o SNOM uma alternativa ao SEM, como no estudo de processos em membranas celulares utilizando a fluorescência uni-celular (43).

Por obter imagens óticas em campo próximo, ou seja, capturando as ondas evanescentes da luz, o SNOM não fica restrito ao limite clássico de resolução ótica, dado pelo critério de Rayleigh como será mostrado no próximo tópico.

2.2.1 Critério de Rayleigh e a ótica em campo próximo

Segundo o critério de Rayleigh (44) existe um limite de resolução lateral para a ótica convencional e este limite é dado pela seguinte equação:

$$r \geq \frac{1.22\lambda}{2n\sin(\theta)} \quad 2.2.1$$

Onde r é a distância entre os objetos a serem observados, λ é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo, n é o índice de refração do meio, e θ é o semi-ângulo da abertura da objetiva.

Como os valores de $n \sin(\theta)$ utilizados são da ordem de 1,3 ou 1,4 dependendo do material em que está imersa a objetiva (água ou óleo), então a equação 2.2.1 se reduz a $r \geq \lambda / 2$. Portanto a resolução máxima, na ótica convencional, se restringe tipicamente a metade do comprimento de onda incidente. Na luz visível o comprimento de onda varia entre 400nm (violeta) e 700nm (vermelho), então a resolução ótica tradicional fica restrita à 200nm para o violeta e 350nm para o vermelho. Com a luz visível não se pode,

portanto, distinguir dois objetos que estejam separados por menos de 200nm, portanto colocando um limite a ótica tradicional.

Com o princípio da incerteza de Heisenberg se pode chegar ao mesmo limite para a ótica tradicional, como será demonstrado.

Levando em consideração o princípio da incerteza de Heisenberg e que $\Delta p = \hbar \Delta k$:

$$\Delta \vec{r} \cdot \Delta \vec{k} \geq \frac{1}{2} \quad 2.2.2$$

Sabendo que o módulo de k poderá somente ser +k ou -k, então a variação máxima que Δk pode ter é 2k. Assim o princípio da incerteza de Heisenberg fica sendo:

$$2\vec{k} \cdot \Delta \vec{r} \geq \frac{1}{2} \quad 2.2.3$$

Portanto a resolução de um microscópio tradicional fica:

$$|\Delta \vec{r}| \geq \frac{1}{4|\vec{k}|} \quad 2.2.4$$

Considerando a propagação da onda em um meio de índice de refração n, o módulo de k é:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad 2.2.5$$

Substituindo 2.2.5 em 2.2.4 encontra-se o valor do modulo de Δr sendo:

$$|\Delta \vec{r}| \geq \frac{\lambda}{8\pi n} \quad 2.2.6$$

Considerando que o fóton se propaga em uma direção arbitrária, adotando esta direção como x. A componente do vetor k de propagação nesta direção é dado por:

$$k_x = |\vec{k}| \text{sen}(\theta) \quad 2.2.7$$

Substituindo 2.2.7 e 2.2.6 em 2.2.5 obtem-se o valor de máxima resolução de um microscópio tradicional em uma direção arbitrária:

$$|\Delta \vec{x}| \geq \frac{\lambda}{8\pi n \text{sen}(\theta)} \quad 2.2.8$$

O que demonstra que o princípio da incerteza de Heisenberg, equação 2.2.8, equivale ao critério de Rayleigh, equação 2.2.1. Portanto com a ótica tradicional se fica restritos a resolução de 200nm, por isso é necessário utilizar a ótica de campo próximo para ultrapassar esse limite ótico.

Em 1981, em Zurich, a IBM criou um microscópio que solucionava o problema imposto pelo limite de resolução do critério de Rayleigh. Este microscópio ficou conhecido por STM (45) (46) (Microscópio de Tunelamento com Varredura). Somente em 1983 a própria IBM e pesquisadores da Cornell University projetaram o primeiro SNOM. O princípio físico de funcionamento do STM e do SNOM (33) (37) (47) é semelhante, porém no STM é utilizado o tunelamento de elétrons para se obter as imagens e no SNOM é o tunelamento de fótons.

Nesta próxima parte será mostrado como é possível um microscópio de campo próximo ultrapassar as restrições da ótica tradicional.

Para um microscópio ótico de campo próximo estas equações também valem, porém com a diferença que neste caso as componentes k da onda

podem ter valores imaginários, como no caso das ondas evanescentes. Por exemplo, se a componente k_z da onda tiver caráter evanescente, este valor será imaginário nesta direção. Como a equação para o k da onda é do tipo:

$$2\pi n/\lambda = \sqrt{(k_x)^2 + (k_y)^2 + (k_z)^2} \quad 2.2.9$$

E como k_z é imaginário, $k_z^2 < 0$, então:

$$(k_x)^2 + (k_y)^2 > \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} \quad 2.2. 10$$

Portanto os valores de k_x e k_y podem ser maiores que os possíveis para a ótica convencional, então os valores de Δr_x e Δr_y podem ser menores que os valores impostos pelo critério de Rayleigh. O que permite que se consiga resolver objetos menores que os 200nm da ótica convencional.

O funcionamento do SNOM pode ser resumido como: um objeto produz campos eletromagnéticos propagativos e evanescentes quando excitado por uma onda eletromagnética propagativa. Os campos propagativos estão relacionados a estruturas de baixa frequência espacial, que podem ser captados pela ótica tradicional. Os campos evanescentes estão relacionados a estruturas de alta frequência espacial. Uma nano-antena (sonda) que varre a superfície do material a uma distância menor que o comprimento de onda, interage com os campos eletromagnéticos produzidos pela amostra, fazendo com que os campos eletromagnéticos sejam guiados pela sonda a um detector. Assim coletando as informações suficientes para formar uma imagem de alta resolução. Da mesma forma é possível, pelo princípio da reciprocidade, um SNOM que use sua nano-antena como nano-emissor varrendo o objeto em campo próximo, e coletando a informação desta interação em um detector em campo distante. Este tipo de resolução, além do critério de Rayleigh, é classificada como superresolução.

Como a sonda é quem interage com os campos eletromagnéticos gerados pelo objeto, a imagem resultante será uma convolução entre o tamanho do

objeto e o tamanho da sonda. Isto quer dizer que a imagem resultante vai depender da relação entre o tamanho do objeto e o tamanho da sonda. Assim se a sonda for maior que o objeto, a imagem resultante se refere mais a superfície da sonda do que a do objeto. Por outro lado, se o objeto for maior que a sonda, a imagem resultante será a do objeto. Portanto no SNOM o que determina a máxima resolução lateral é o tamanho da extremidade da sonda.

Segundo alguns experimentos realizados neste equipamento, a melhor resolução lateral topográfica obtida é de 80nm e ótica de 70nm. Isto mostra que este equipamento tem uma resolução ótica melhor que microscópios óticos tradicionais e se for trabalhado em diminuir o tamanho e a qualidade das sondas, se pode obter imagens com melhor resolução.

3. Procedimento experimental

Nesta parte do texto será discutida as técnicas necessárias para obter os resultados almejados. Será descrito brevemente o funcionamento do SNOM e as melhorias implementadas no equipamento. Também serão discutidos o método tradicional de medidas e o método para medidas dos SPs. E será descrito a produção das amostras, sua caracterização e o processo de análise das imagens obtidas pelo SNOM.

Para uma melhor compreensão sobre o funcionamento e desenvolvimento do SNOM será usado por referência as teses de doutorado de Mariana Pojar (32) e Jeroen Schoenmaker (31) que dissertam sobre os princípios do desenvolvimento deste equipamento do nosso Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM), e para os princípios das medidas dos plasmons de superfície, como referência, é apresentada a dissertação de mestrado (42).

3.1 SNOM

Neste tópico será descrito o funcionamento de um SNOM para medidas topográficas e óticas tradicional, em seguida o método de produção de sondas e por fim como o nosso sistema funciona em cada um dos modos: topográfico, ótico, ótico para medidas de SP, e magneto-ótico.

O SNOM, como dito anteriormente, é um microscópio ótico de varredura em campo próximo que funciona baseado em um AFM operando em modo *shear-force*. A diferença principal entre ele e um AFM é que no SNOM a sonda é constituída por uma fibra ótica enquanto AFM são sondas de metais duros, silício, SiO₂ ou materiais similares.

Por sua sonda estar em uma distância muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, o SNOM trabalha com as ondas evanescentes da luz. Portanto não ficando restrito ao critério de Rayleigh, assim pode se dizer que o SNOM faz imagens óticas com superresolução.

Para obtenção das imagens óticas em um SNOM existem diversas maneiras de iluminação e detecção da luz, aqui será descrita as 5 principais.

É mostrado esquematicamente na figura 3.1.1 as formas de iluminação e detecção da luz (48):

- a) A sonda como emissora de luz para detecção por transmissão:
Neste método a sonda do SNOM serve como fonte de luz incidente, esta sonda está muito próxima da amostra e existem detectores que estão atrás da amostra coletando a luz transmitida.
- b) Incidência por baixo da amostra e a sonda como receptora de luz transmitida:
A luz incidente está embaixo da amostra e a sonda do SNOM serve como coletora da luz transmitida através da amostra. Este é o método usado para imagens plasmônicas no SNOM.
- c) Sonda como emissora e receptora da luz:
A sonda faz a incidência da luz na amostra e também coleta a luz que foi espalhada pela amostra.
- d) Sonda como emissora de luz para reflexão:
A sonda serve de guia para a luz e em campo distante existe um detector que coleta a luz espalhada pela amostra. Este método é o que tradicionalmente se usa para imagens óticas no SNOM.
- e) Sonda como receptora da luz espalhada:
Uma fonte luminosa incide luz sobre a amostra e a sonda do SNOM serve como coletora para a luz espalhada.

Prioritariamente o funcionamento do SNOM é pelo método (d) para imagens óticas, mas para a observação dos SPs (38) se usa o método (b) para poder acoplar os SPs na superfície da amostra.

Figura 3.1.1 modos de operação para a emissão e recepção da luz no SNOM. Ref. (34)

Em todos os casos descritos acima é visto que a sonda tem papel fundamental para o funcionamento de um SNOM. E como já descrito na parte teórica, a sonda é quem limita a resolução ótica e topográfica de um SNOM. Por estes motivos, agora será descrito brevemente o modo de preparo das sondas do nosso SNOM, e as mudanças feitas buscando melhorar a resolução do deste equipamento.

A fibra ótica usada no SNOM normalmente é composta por três elementos: o núcleo ou *core*, *cladding* e o *coating*, como na figura 3.1.2 (49). Neste SNOM se usa uma fibra ótica da ThorLabs (630HP), monomodo para comprimento de onda de 630nm. Esta fibra ótica tem um núcleo de 4 μm de diâmetro *cladding* de 125 μm e um *coating* de 250 μm de diâmetro. O *coating* é uma capa, de plástico ou silicone, que é usada para proteger as camadas internas da fibra. O *cladding* é composto por uma ou mais camadas de materiais com índice de refração mais baixo que garante que a luz fique confinada no núcleo da fibra. Já o núcleo é um cilindro de vidro ou plástico com índice de refração maior, o que faz que a luz caminhe por ele dado a reflexão total na interface *cladding/core*.

Figura 3.1.2 composições de uma fibra óptica tradicional: o núcleo (1) ou core, o cladding (2) e o coating (3,4) que pode ser camada única.

Como já mostrado, o tamanho da sonda é quem influencia a resolução de um SNOM, para a fibra óptica servir de sonda ela precisa ser afinada quimicamente, visando deixar a sua extremidade com uma centena de nanômetros ou até menos. Para isto se faz um ataque químico nesta fibra óptica com uma solução de HF (48%): H₂O, na proporção 5:1. Acima desta solução se usa uma camada protetora de óleo mineral Nujol com dois intuitos: de evitar a evaporação do HF, que é extremamente nocivo, e para garantir o afinamento da fibra através da técnica de formação de menisco, como é mostrado na figura 3.1.3. Com um dispositivo criado no laboratório é possível corroer até oito sondas de uma só vez e elas levam em torno de 12 horas para ficarem completamente afinadas.

Na figura 3.1.2 é mostrado o esquema do processo de afinamento das sondas, que se encontra descrito nas teses citadas anteriormente.

Figura 3.1.3 ataques químico na fibra de vidro para produção das sondas através da técnica de formação de menisco. Ref. (42)

Ainda para o caso das sondas serem usadas para medidas Magneto-ópticas no SNOM, é feito um último tratamento nelas. Visando garantir uma menor dispersão da luz quando a sonda é utilizada como guia de iluminação, se metaliza a sonda lateralmente evitando assim espalhamento lateral da luz. Esta metalização é feita com um filme fino de Au ou Ti, pelo processo de *magnetron-sputtering*, equipamento disponível no próprio laboratório. Para o caso da sonda como receptora de luz, se nota que esta metalização não é necessária, pois a luz que irá entrar na sonda é aquela que espalha preponderantemente pela sua extremidade, devido ao caráter exponencial da onda evanescente.

Finalizada a metodologia para a produção das sondas neste equipamento, agora será descrito como funciona o sistema do SNOM.

Para obter as imagens topográficas, o SNOM funciona tipicamente como um AFM. O cabeçote do SNOM (figura 3.1.4) possui um bloco metálico no qual fixamos um diapasão (tuning-fork) de frequência de ressonância em 32768 Hz. Sobre o bloco+diapasão é colado, com resina fotopolimerizável, a fibra ótica que é a sonda do SNOM. Do lado oposto à sonda existe uma cerâmica piezoelétrica (piezo-stack) que faz o bloco todo vibrar com a frequência de ressonância do conjunto ponta+diapasão. A frequência da vibração de todo o conjunto é monitorada por um amplificador Lock-in, que fecha o circuito de retroalimentação.

Todo este arranjo é comandado por um módulo eletrônico de controle, denominado Dulcinea, produzido pela NanoTec (50). A amplitude de vibração do conjunto diapasão+ponta é coletada por amplificador Lock-in ligado a Dulcinea fechando o sistema de excitação e coleta de sinal no modo topográfico do SNOM.

Figura 3.1.4 Bloco metálico onde estão acoplados o diapasão, o piezostack e a fibra ótica (sonda).

Para fazer a aproximação da sonda à amostra se usa micromotores acoplados no equipamento, a amostra é lentamente aproximada da sonda. O programa produzido pela NanoTec chamado WSxM monitora a variação da amplitude de vibração do sistema. Quando a sonda está a algumas dezenas de nanômetros da amostra, existem forças de interação entre a sonda e a amostra que mudam a amplitude de vibração do conjunto. Quando esta variação está dentro do valor esperando, o programa WSxM para os micromotores garantindo assim a distância desejada.

Este mesmo software é quem garante que a distância da ponta-amostra seja mantida constante durante toda a varredura. O mecanismo mantenedor é um sistema de retroalimentação negativa do tipo Proporcional-Integral que comanda outro acionador piezoelétrico que se encontra embaixo da amostra, este último corresponde ao eixo Z do sistema de varredura do SNOM.

Este, portanto é o procedimento para o modo AFM do nosso equipamento, agora descreveremos o modo SNOM, para obtenção de medidas óticas.

No SNOM as imagens óticas são obtidas com incidência de um feixe de laser ($\lambda = 405\text{nm}$ ou 658 nm) que ilumina localmente a amostra, através da ponta da sonda. A luz espalhada pela amostra é coletada por um fotodiodo de avalanche e o sinal é enviado a um amplificador *Lock-in* digital da EG&G modelo 7265. O sinal do *Lock-in* é convertido em uma imagem ótica da amostra pelo programa WSxM.

Para se obter somente o sinal luminoso que interagiu com a amostra, usamos um gerador de funções da *Hewlett Packward* modelo 33120A, que modula um dos dois lasers, que estão acoplados ao SNOM, com um sinal de frequência $\sim 3\text{kHz}$.

O amplificador *Lock-in*, que está ligado ao fotodetector, está sincronizado com este sinal adquirindo somente a luz que está com a frequência de oscilação característica do laser (tipicamente $3276,8\text{ Hz}$). Esta escolha de frequência é feita porque como seu valor está muito acima dos ruídos eletrônicos e mecânicos, isto minimiza o ruído. Como se pode notar esta frequência é definida exatamente como $1/10$ da frequência de ressonância do diapasão eliminando assim batimentos entre estas duas frequências.

Após a coleta da luz pelo fotodetector, o amplificador *Lock-in* envia o sinal adquirido para a Dulcinea, permitindo desta maneira a formação da imagem ótica da interação entre a luz do laser e a amostra. O sistema de iluminação e detecção do SNOM encontra-se na figura 3.1.5.

Figura 3.1.5 Parte superior do SNOM que serve como suporte para a amostra, cabeçote e detector.

Dado o sistema de medidas óticas tradicionais no SNOM, agora será descrito como é o sistema de medidas para o modo PSTM, para as medidas de SPs.

Para o caso de medidas dos SPs, no modo PSTM, foi construído um suporte para a amostra no qual uma fibra ótica foi colocada em seu interior através de um furo, já na angulação correta (45°) para o acoplamento plasmônico. Esta fibra ótica incide a luz do laser na superfície inferior da amostra e a sonda do SNOM capta o sinal luminoso que tunelou pela amostra na superfície oposta a incidência, como esquematizado na figura 3.1.6.

Como já mostrado na parte teórica, o acoplamento plasmônico somente ocorre quando a luz incidente tem a polarização correta, ou seja, somente ocorre no modo TM ou polarização p. Portanto é necessário garantir a polarização correta da luz incidente, para isto se usa compensadores óticos à fibra, este são melhor descritos no capítulo 4.2 da referência (31).

Este dispositivo usa as tensões elásticas na fibra para gerar uma birrefringência. Esta birrefringência permite provocar uma defasagem nas componentes de polarização da luz, permitindo assim controlar a polarização da luz incidente.

Figura 3.1.6 Sistema de incidência e detecção do SNOM para o modo PSTM.

Nesta última parte da descrição deste equipamento, irá ser dissertado sobre o modo Magneto-ótico. Esta é uma ferramenta bastante diferente deste equipamento para os SNOMs tradicionais.

O SNOM (51) ainda tem a capacidade de caracterizar a amostra magneticamente através de curvas de histerese local e susceptibilidade magnética diferencial. Para isto ele dispõe de um eletroímã acoplado a sua base, que tem a capacidade de aplicar um campo magnético na amostra, de até 360 Oe. A imagem magnética é obtida a partir dos efeitos Kerr magneto-óticos transversal e longitudinal da incidência da luz sobre a amostra.

Para se obter uma imagem de susceptibilidade magnética envia-se um sinal AC de baixa frequência (150 Hz), pelo eletroímã, que modula uma magnetização na amostra. Fazendo uma imagem ótica é possível medir variações na intensidade do sinal ótico que são provenientes da variação da magnetização da amostra.

Uma das grandes vantagens deste SNOM é a possibilidade de se obter curvas de histerese magnéticas locais da amostra. Isso por que a sonda se

encontra parada em um ponto da amostra, portanto a curva magnética obtida é referente a este ponto específico. Para a curva de histerese local é pretendido chegar à magnetização de saturação da amostra usando um campo que alterna entre, +360 Oe e -360 Oe. Quando se chega aos campos de saturação da amostra é possível medir variações na intensidade ótica da luz que interagiu com a amostra. Assim podendo caracterizar magneticamente uma amostra através deste equipamento. Como o foco deste trabalho era a análise da influência da rugosidade na propagação dos SPs, será mostrado em um anexo um resultado obtido de curva de histerese acoplada ao SPs.

Na figura 3.1.7 pode-se ver o diagrama de blocos do nosso SNOM para o modo PSTM para melhor ilustrar o funcionamento do sistema. Na figura se pode ver que no SNOM existem dois grandes blocos de funcionamento. O primeiro bloco é o do modo AFM que controla toda a parte da topografia e varredura da amostra como descrito anteriormente. O segundo bloco é o que controla as imagens óticas da amostra. Ainda existem alguns módulos periféricos, como o software WSxM e a Dulcinea que garantem o funcionamento do modo AFM e da varredura da amostra. E por fim uma bobina que gera um campo magnético onde através dos efeitos Kerr magneto-óticos é possível avaliar o efeito deste campo na amostra.

Finalizando a descrição dos modos de funcionamento e medições deste sistema, no próximo tópico será descrita as melhorias feitas no SNOM nestes últimos anos.

Figura 3.1.7 Diagrama de blocos do SNOM para a configuração de SP. Ref. (42)

3.2 Modificações no SNOM

Na sequência será descrito algumas mudanças feitas neste equipamento durante os últimos anos. Primeiramente será descrita a construção do suporte para o modo PSTM, após isto será descrita a troca da fibra ótica e com isto a obtenção de uma melhoria na resolução do equipamento, e pôr fim a utilização de um amplificador Lock-in externo a Dulcinea para a melhora na aquisição dos sinais topográficos do equipamento.

Para medir SPs utilizando a configuração Kretschmann, construímos um novo porta-amostra para este tipo de medida. Este faz com que a incidência da luz esteja no ângulo correto (45°) fazendo assim o acoplamento do k da onda incidente com o k_{sp} dos SPs. Neste modo de operação a sonda do SNOM serve agora como coletora de luz e não mais como emissora. Por isto foi desenvolvido este novo modo de funcionamento no SNOM. Este modo

permite que o equipamento funcione como um PSTM, adquirindo imagens óticas a partir de tunelamento de fótons. Este modo é que permite a aquisição de imagens óticas dos SPs.

Durante o doutorado houve problemas com a fornecedora da fibra ótica (3M) que era usada como sonda, pois esta fibra parou de ser fabricada. Por isso foi necessário a substituição da fibra ótica, por uma similar. Com esta substituição era preciso buscar um novo procedimento para o ataque químico, da fibra ótica nova, para a produção das sondas. Portanto durante seis meses deste doutorado foi feito testes com algumas soluções ácidas para se encontrar qual era a solução que produziria sondas com melhor qualidade e com menor tamanho. Anteriormente era usada uma solução de NH_3 (40%): HF (48%): H_2O na proporção 5:1:1, e depois dos testes foi encontrado que a nova solução deveria ser HF (48%): H_2O na proporção 5:1.

Por fim para melhorar ainda mais a aquisição no modo topográfico foi feito uma substituição no sistema de aquisição da amplitude de vibração do cabeçote. Anteriormente era usado um amplificador Lock-in interno a Dulcineia, porém foi notado que este estava adicionando muito ruído as medidas. Portanto para melhorar ainda mais o equipamento, foi colocado um amplificador Lock-in digital externo para fazer o controle da amplitude de vibração. Esta mudança garantiu uma melhora considerável na relação sinal-ruído das medidas topográficas.

Com a nova solução de fabricação da sonda e a troca do amplificador Lock-in, além de produzir sondas com um menor tamanho de extremidade, a resolução do sistema teve uma melhora considerável. A melhor resolução do aparato anteriormente era de 120nm, e após as mudanças as medidas apresentaram 80nm para imagens topográficas e 70nm para imagens óticas. Pode-se dizer que o sistema está na melhor configuração já apresentada durante os últimos anos, em um capítulo posterior será apresentado os resultados da melhora na resolução através de um experimento em parceria com o Instituto de Química.

Será mostrado a resolução topográfica máxima para o SNOM atualmente, em seguida a resolução ótica através de uma imagem de fluorescência ótica (15).

Na figura 3.2.1 é apresentada uma imagem topográfica e seu perfil topográfico para uma amostra de 55nm de ouro depositado a temperatura de 450°C, esta amostra foi utilizada pois apresenta uma alta rugosidade e também grãos de diversos tamanhos. Nesta imagem a varredura é de 5 x 5µm² e o número de pontos por linha é de 256 pontos, portanto cada ponto adquirido representa 20nm de varredura.

Nesta parte cabe uma previa discussão sobre o que é considerado como resolução ótica e topográfica para o sistema de medidas. Foi considerado no experimento, resolução como sendo a distância entre dois mínimos de medidas. Muitos pesquisadores determinam resolução como sendo a distância da largura a meia altura de um pico.

Na imagem topográfica é possível notar que a amostra realmente apresenta grãos regulares, no perfil topográfico vemos grãos mais altos e mais baixos e também de tamanho lateral diferente, por exemplo, o grão a direita do gráfico tem 180nm de dimensão lateral. Uma das melhores resoluções laterais vem desta imagem, onde podemos ver um pequeno pico de altura, assinalado com uma seta vermelha, este grão tem tamanho lateral de 83nm. Portanto neste equipamento já é possível resoluções topográficas de 80nm. Este é o melhor resultado de imagens topográficas obtidas neste equipamento. Isto mostra que a troca das sondas e utilizando o Lock-in externo foi um excelente ganho ao nosso equipamento. O valor da resolução para o caso da largura a meia altura é de 60nm.

Figura 3.2.1 Amostra de 55nm de ouro depositado a 450°C. a) imagem topográfica, b) perfil topográfico.

Em um estudo em colaboração com o pós-doutorando Divinomar Severino, do IQ-USP, foi estudada a superfície de fios de cabelo tratados com produtos naturais. Deste estudo surgiu a possibilidade do estudo estrutural do interior do cabelo, tanto topograficamente como óticamente. Uma das possibilidades para este estudo está na análise do sinal de fluorescência ótica, portanto o sistema foi adaptado para este tipo de análise, colocando filtros, na frente de nossos detectores óticos, para eliminar a luz direta do laser. Com este estudo foi obtido resultados surpreendentes para a resolução ótica deste sistema. Será mostrado alguns resultados para este experimento no apêndice II desta tese. Neste estudo foi usado um laser à diodo violeta ($\lambda = 405\text{nm}$) e um filtro passa-banda de 500 a 580 nm.

Para a análise estrutural foram feitos cortes transversais no cabelo, para que fosse possível analisar sua estrutura interna. Na figura 3.2.2 é apresentada uma imagem desta amostra. Na imagem topográfica é possível ver que ela apresenta muitas irregularidades provenientes do corte da amostra, já na imagem ótica estas irregularidades não são observadas, pois elas não fluorescem.

O resultado mais impressionante é a região da cutícula que na imagem topográfica quase não é possível determinar, porém com a imagem ótica é

possível ver claramente a cutícula, que como já era esperado deveria fluorescer.

Figura 3.2.2 corte transversal do cabelo. a) imagem topográfica, b) imagem de fluorescência ótica.

Nesta mesma amostra foi feita uma varredura reduzida, de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, buscando uma melhor definição da região da cutícula. Na figura 3.2.3 (b) é possível ver a imagem ótica da região da cutícula, como já era esperado esta região não é formada por uma única cutícula e sim por algumas cutículas sobrepostas, como é possível observar na figura. Analisando estas cutículas se chega a melhor resolução ótica encontrada até o presente momento, como é possível ver no perfil ótico (c), uma destas cutículas tem pouco mais de 60nm de largura. Na imagem seguinte (d, e) é notado outra amostra que apresenta o mesmo padrão anterior com cutículas de largura diferente e uma delas apresenta menos de 100nm de largura.

Figura 3.2.3 corte transversal do cabelo. a) imagem topográfica, b) imagem de fluorescência ótica, c) perfil ótico, d) imagem ótica, e) perfil ótico.

Pela definição que foi adotada a resolução ótica do SNOM é atualmente de 60-70 nm. Se for considerada a distância a meia altura, a resolução ótica do SNOM é de 40nm. Este foi o melhor resultado encontrado neste equipamento até hoje. Portanto o equipamento vem sofrendo melhorias e estas gerando uma melhora na qualidade das imagens e na resolução.

3.3 Porta-amostra para o modo PSTM do SNOM

Neste tópico será descrito o porta-amostra, que foi desenvolvido em trabalhos anteriores (42) e reformulado durante este trabalho, para as medidas de SP, no modo PSTM.

Para garantir o ângulo de incidência entre a fibra ótica, que guia o feixe de luz do laser e a amostra, foi construído um suporte que garante a configuração desejada para o acoplamento plasmônico na superfície da amostra.

Neste suporte foi feito um furo de ~0,3mm, angulado em 45°, no qual passa a fibra ótica que serve como fonte de luz incidente na amostra. Para a fibra não quebrar enquanto se estivesse manipulando o suporte foi usada uma agulha de seringa como proteção e guia para a fibra ótica.

Para fixar esta agulha foi usado um adesivo EPOXI, a fibra foi posteriormente colocada no porta-amostra e presa dentro da agulha também com uma resina foto-polimerizável.

Como é possível ver na figura 3.3.1, o suporte para a amostra, onde é possível ver angulação da fibra ótica garantindo o ângulo correto. Por último é possível notar na coloração amarela uma capa plástica ao redor da agulha. Esta capa serve para evitar que a tensão sobre a fibra, no limite da agulha, forçasse uma fissura na fibra ótica.

Figura 3.3.1 suporte construído para acoplar a fibra ótica com a amostra. Ref.(42)

Para o acoplamento da luz entre a fibra ótica e a lâmina de vidro da amostra, que contém o filme metálico, foi usada uma gota de casador de índice (óleo com o mesmo índice de refração do vidro, $n=1,518$). Com isto, a luz que está chegando pela fibra ótica vai incidir com o ângulo correto no metal não sofrendo dispersão no acoplamento entre o fim da fibra, a lâmina de vidro e o metal.

Para garantir que a amostra não se mova durante a aquisição das imagens, a amostra foi fixada sobre o suporte com cola branca. Na figura 3.3.2 se pode ver uma fotografia do conjunto suporte+amostra já fixado para medida. O ponto vermelho no meio da imagem é o ponto de incidência do laser por baixo da amostra.

Figura 3.3.2 Amostra já fixada no suporte, o ponto vermelho no centro da amostra é o ponto de incidência. Ref.(42)

3.4 Visualização do acoplamento plasmônico correto através de uma Lupa

Neste tópico será descrito como garantir que a polarização da luz incidente está correta para o acoplamento plasmônico e também o que acontece quando é usado o ângulo incorreto para este acoplamento.

O SNOM possui uma lupa de visualização da amostra, que é constituída por uma *webcam* e uma lente objetiva fotográfica com um tubo de extensão. Esta lupa é utilizada para visualizar a posição da sonda do SNOM sobre a amostra. E através de sua imagem que primeiramente se pode garantir a polarização correta e também que o ângulo está correto no caso dos plasmons de superfícies.

Para que haja um bom acoplamento plasmônico entre a luz e a amostra é necessário que esta luz esteja com a polarização p, portanto é preciso garantir esta polarização. Para o ajuste da polarização da luz usamos os compensadores óticos, conforme explicado anteriormente.

Pela posição que a *webcam* se encontra, é possível ver dois pontos de luz na amostra (figura 3.4.1), um que é o ponto de incidência da luz no filme, e o segundo é a luz refletida pelo filme que chega de volta ao porta-amostra.

Figura 3.4.1 imagem da incidência do laser na amostra (a) com polarização p, (b) com polarização s. Ref.(42)

A luz refletida tem eminentemente a polarização s, já o SP tem por princípio a polarização p, então se for maximizada a luz na superfície do filme e minimizada a luz na base do porta-amostra, se pode garantir que a luz que está chegando a amostra tem preferencialmente a polarização p.

Na figura 3.4.1 se pode ver este efeito em duas fotos adquiridas pela lupa em uma mesma amostra, somente mudando a polarização da luz incidente. Na figura 3.4.1(a) foi obtida a imagem para a polarização p, é possível ver dois pontos um bastante intenso referente à incidência e outro fraco referente à reflexão. Na figura 3.4.1(b) é possível notar que o ponto de incidência perdeu intensidade já o de reflexão ganhou intensidade, este é o modo de polarização s.

Interessante notar também que na figura 3.4.1(a) não se vê somente um ponto na incidência se pode ver um feixe de luz que propaga na vertical. Este é o primeiro indício de que os parâmetros estão corretos para a análise da propagação do SP. Este mesmo tipo de imagem é encontrado nos artigos de Bouhelier (23) (52). A não colinearidade entre a propagação do SP e os

pontos de incidência e reflexão são consequência do ângulo de observação da câmera.

Outro ponto importante neste acoplamento é a amostra estar bem fixa e encostada no porta-amostra. Se ela não estiver encostada no suporte, pode ocorrer que o ângulo entre a luz incidente e a amostra não seja o correto e assim toda a luz incidente vai ser refletida pela amostra, dado que o ângulo de incidência já está acima do ângulo crítico do vidro.

Na figura 3.4.2(a) novamente se pode ver uma incidência em ângulo correto. Na figura 3.4.2(b) é possível notar o caso de incidência incorreta. Como o ângulo não é o correto se nota múltiplas reflexões da luz dentro da lâmina de vidro e por isso aparecem muitos pontos de luz na superfície da amostra.

Figura 3.4.2 imagem de incidência do laser na amostra com SP (a) acoplamento com o ângulo correto, (b) acoplamento com ângulo incorreto. Ref.(42)

Tendo garantido o acoplamento com o ângulo e também com a polarização corretos, se pode dar continuidade ao processo de medida dos SPs. A caracterização dos SPs já foi demonstrada durante pesquisas anteriores e podem ser consultadas na referência (42), e também pode ser observadas em diversos artigos (16) (53).

3.5 Produção das amostras

Neste tópico primeiramente será descrita a produção das primeiras amostras de ouro depositadas a alta temperatura, em seguida os tratamentos térmicos feitos sobre esta amostra, visando alterar a rugosidade superficial das amostras. Em seguida será descrita a segunda produção de amostras, em que foram produzidos quatro tipos diferentes de amostras: uma depositada a alta temperatura, uma depositada a baixa temperatura, uma depositada a temperatura ambiente e uma com codeposição de prata e ouro. Por fim será descrita a deposição de uma fina camada de cobalto na superfície do filme de ouro, produzido na temperatura ambiente.

Com o intuito de produzir filmes de metal nobre para usar como fator de amplificação de sinais nas medidas magneto-ópticas, era preciso filmes com baixa rugosidade, pois a rugosidade geraria influências nas medidas magneto-ópticas.

Quando foi iniciado o estudo em relação a propagação dos SPs, foi notado a existência de uma oscilação ótica interna aos SPs. Na varredura em escala de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ esta oscilação não era notada, mas quando era feita uma nova varredura em uma escala menor, como na figura 3.5.1, de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, era notada esta oscilação. A imagem topográfica, figura 3.5.1.a, foi obtida com o sinal de fase. Nesta imagem é possível ver um sinal de fase com valor negativo de escala isso se dá porque esta imagem é obtida com o canal Y do *Lock-in Amplifier*. Como este canal corresponde à $R \cdot \sin(\theta)$, o zero da escala corresponde ao ângulo de fase nulo. No entanto, deve-se ressaltar que no processo de digitalização, a magnitude da escala é arbitrária.

Por outro lado, na imagem ótica, figura 3.5.1.b, vemos que a escala apresenta valores negativos. Isto se deveu a um off-set no sistema de aquisição de imagens (no *lock-in amplifier*) que não pode ser recuperado. Mas, por motivos históricos, mantivemos essa imagem.

Considerando estas observações, foram definidos dois objetivos para este projeto, além de entender a origem desta oscilação ótica dos SPs, também visava produzir filmes menos rugosos e sem esta oscilação para poder usá-los nas medidas magneto-ópticas e fotoluminescentes, entre outros.

Com estes dois objetivos conjuntos foi resolvido estudar a relação entre esta oscilação ótica e a rugosidade superficial das amostras produzidas. Portanto foi produzido filmes de Au, via *magnetron-sputtering*, em condições diferentes buscando filmes de rugosidade superficial diferentes.

Figura 3.5.1 Imagem topográfica de fase dos grãos de prata (a), imagem ótica do SP, com a oscilação ótica de período de 344 nm (b). Ref.(42)

Visando eliminar este padrão de oscilação, foram produzidas amostras de ouro depositado em alta temperatura (500°C). O que se constatou destas amostras é que os grãos ficaram maiores em todas as direções, ou seja, eles aumentaram seu tamanho tanto no plano da amostra com na sua perpendicular, gerando assim uma superfície muito mais rugosa do que as analisadas nas pesquisas anteriores, onde os grãos era em torno de 5nm.

Com uma destas amostras foi feito um segundo tratamento térmico com um *heat-gun* a temperatura de 400 °C por 5 minutos e posteriormente por 20 minutos, visando usar a maleabilidade do ouro para fazer com que os grãos diminuíssem sua rugosidade superficial.

Neste segundo tratamento foi possível notar que a superfície da amostra apresentou menor rugosidade, ou seja, o tratamento térmico ajudou a deixar a superfície da amostra mais plana. Porém ainda não o suficiente para deixar a amostra suficientemente plana.

Como estas duas primeiras medidas não ocasionaram a rugosidade necessária, foi adotada uma nova produção de filmes depositados em condições térmicas diferentes.

As amostras foram depositadas sobre lamínulas de vidro Schott, modelo Nexterion Glass D, Coverslip, Cleanroom Cleaned com 22 x 22 mm² e espessura de 0,145 mm, e suas especificidades eram:

- Amostra com 55nm de Au depositada na temperatura ambiente;
- Amostra com 55nm de Au depositada na temperatura de nitrogênio líquido;
- Amostra com 55nm de Au depositada em alta temperatura (500°C);
- Amostra de 50% de Au e 50% de Ag codepositados com um total de 55nm na temperatura ambiente;

Nesta última amostra a tentativa foi de gerar uma desordem química e com isto produzir grãos mais homogêneos e assim um filme menos rugoso.

Em uma última produção de amostras, foi feito um filme depositado a temperatura ambiente e recoberto com uma camada fina de cobalto. Visando atestar a possibilidade de se usar os filmes plasmônicos com material magnético para refinar as medidas magnética obtidas pelo SNOM. Foram produzidos filmes de 55nm de Au recoberto com um filme de 3nm, 5nm e 10nm de Cobalto, estes resultados serão apresentados no apêndice III.

Os resultados para os filmes produzidos serão discutidos no capítulo seguinte, juntamente com a discussão sobre a influência dos diferentes tamanhos de grãos no acoplamento do SP.

3.6 Observação da influência da rugosidade superficial da amostra na propagação dos plasmons de superfícies

Visando estudar a relação entre a rugosidade superficial das amostras e a sua influência nos plasmons de superfície, foi feito primeiramente uma varredura de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ para encontrar o local da propagação do SP. Em seguida era centralizada a sonda dentro da propagação do SP e foi feita uma nova varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, nesta segunda medida foi possível avaliar a influência da rugosidade superficial na oscilação dos SPs. Como as imagens óticas e topográficas da amostra foram obtidas simultaneamente, o resultado da oscilação ótica era obtido diretamente.

Em uma segunda série de medidas, em colaboração com o Professor Koiti Araki, foi feito imagens topográficas com um AFM comercial da marca Molecular Imaging, para assim obter uma informação mais precisa da rugosidade superficial destas amostras, dado que as sondas dos AFMs normalmente apresentam uma resolução topográfica melhor que as sondas da técnica de SNOM. É possível ver isto na figura 3.6.1.

Como se esta descrevendo a influência da rugosidade na propagação dos SP, é necessário discutir um pouco sobre filmes com alta rugosidade e filmes com baixa rugosidade ou quase planos.

Para amostras altamente rugosas, em que a flutuação da altura dos grãos é maior que a altura média do filme, fica difícil analisar o acoplamento do SP superficial, pois possivelmente se está com aglomerado de grãos quase isolados uns dos outros. Como é possível ver na figura 3.6.1, para um filme de 55nm de ouro com flutuação da altura dos grãos de 80nm, trata-se de grãos com um certo espaçamento entre eles. Por isto nestes casos quando se esta analisando as imagens do SP, está se tratando como um conjunto de SP localizados (LSP), como mostrado na figura 1.3(a).

Figura 3.6.1 Amostra de 55nm de ouro depositado a 450°C. a) imagem topográfica pelo SNOM, b) perfil topográfico pelo SNOM, c) imagem topográfica pelo AFM, d) perfil topográfico pelo AFM.

Em uma amostra com rugosidade mais baixa, neste caso se pode tratar como SP planar, como demonstrado na figura 1.3(b). Pois nestas amostras existe um filme médio de 55nm com uma pequena flutuação superficial. Para estes casos se pode estudar a relação entre a rugosidade superficial e a propagação do SP na superfície da amostra.

Concluí-se assim a descrição da instrumentação experimental necessária ao projeto. No próximo capítulo serão apresentados os resultados obtidos e as discussões para cada um dos casos citados acima e também as análises feitas sobre cada uma das imagens obtidas pelo SNOM para melhor compreensão do experimento.

4. Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo será apresentado e discutido os resultados obtidos para a produção das amostras e influência da sua rugosidade na propagação do SP.

4.1 Propagação do SP nas amostras

Primeiramente serão apresentadas as imagens obtidas com o SNOM, no modo PSTM, para a propagação do SP. Para o entendimento da presença das oscilações óticas devido a rugosidade será mostrada algumas imagens encontradas em estudos anteriores, onde foram vistas estas oscilações e que deram início a este estudo.

Primeiro será mostrado os resultados da propagação do SP para a amostra de 55 nm de prata com incidência do laser vermelho. A área de varredura é de 60 x 60 μm^2 . A partir deste ponto, todas as imagens topográficas serão em tons de laranja e sua escala em nanômetros, enquanto as imagens óticas usando o laser vermelho terão cores em tons de vermelho e a escala em Volts e terá uma arbitrariedade dada pela escala do "lock-in amplifier", no entanto o seu valor máximo será 10V, dado pela digitalização do módulo Dulcinea.

Na figura 4.1.1 é possível ver duas imagens uma topográfica e uma ótica onde é possível observar a propagação do SP. O fundo de escala do *Lock-in amplifier* neste caso é de 1mV.

Figura 4.1.1 Propagação do SP em filme de prata de 55 nm com laser vermelho (42).

Na imagem topográfica, figura 4.1.1 (a), é possível ver a esquerda um declive, tom escuro da imagem, que é devido a um problema no sistema de varredura do SNOM, porém este declive não afeta as imagens óticas.

Apesar deste declive a imagem topográfica é totalmente plana na escala de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$. Já na imagem ótica é possível notar um alto contraste, evidenciando na parte superior, um círculo amarelo que é o ponto de incidência da luz. Abaixo do centro de incidência se nota um feixe luminoso vermelho que é a propagação do SP.

Com esta imagem em varredura de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ não é possível visualizar claramente as oscilações, mas se pode notar uma variação na intensidade do sinal ótico, ao longo da propagação do plasmon de superfície. Estas variações são a oscilação no interior dos SPs. Estas oscilações são estáveis no tempo e se repetem em imagens sucessivas, portanto evidenciando um padrão existente dentro da propagação do SP.

Figure 4.1.2: Análise da propagação dos SPs. a) Imagem ótica da propagação dos SP; b) Imagem ótica de retrace, variando a distância da ponta-amostra; c) Dependência da intensidade do sinal ótico com a propagação do SP no eixo da amostra; d) Dependência da intensidade do sinal ótico com a perpendicular à superfície da amostra Ref. (42).

Ainda com as amostras de 55 nm de prata depositada a temperatura ambiente, se pode ver (figura 4.1.2.a) a imagem ótica do centro de incidência do SP e a propagação na direção do eixo y. O centro de incidência tem um diâmetro de aproximadamente 15 μm . O decaimento do SP é exponencial, portanto a distância de propagação depende do limite de detecção ótica do equipamento. Na figura 4.1.2 (c) é possível ver o perfil da propagação do SP, com ele se pode notar que o comprimento da propagação é maior que 60 μm , ou seja, que é maior que a área de varredura desta imagem.

A distância de propagação (L_{sp}), como foi discutido na parte teórica, para esta amostra é de 31 μm , um pouco abaixo do valor teórico (46 μm). Como o filme de prata oxida muito rapidamente, o valor da distância de propagação pode ser menor por esta razão. Um indício para isto é que para os filmes de

ouro calculamos o valor de 10.5 μm , o que está em concordância com o valor experimental de 10 μm .

O SNOM permite variar a distância de varredura entre a ponta e a amostra. Este tipo de medida é chamado de imagem de *retrace*. Com esta ferramenta se pode obter a dependência do sinal ótico com a distância ponta-amostra, este valor é compatível ao decaimento evanescente do SP. Na figura 4.1.2 (b) é possível ver uma varredura de uma mesma linha, somente mudando a distância entre a ponta e a amostra. É possível notar que conforme a ponta se distancia da amostra o sinal ótico da propagação do SP diminui drasticamente. Com uma distância de 400 nm já praticamente não é possível observar o sinal ótico.

Nesta mesma figura ainda é possível notar que existe um aumento na intensidade do SP com a distância de 160nm, isso provavelmente é devido a perturbação da ponta do SNOM na propagação do SP. Então provavelmente se fosse trabalhado a uma distância de aproximadamente 150nm se teria a melhor condição de acoplamento de SP para esta configuração. Um segundo indício deste efeito da ponta é que a partir de 160nm existe uma inversão de fase nos máximos da propagação dos SPs.

Na figura 4.1.2 (d) foi feita uma integral do sinal ótico para cada distância e foi colocada contra a distância ponta-amostra. Assim é possível obter o valor de decaimento evanescente (L_z) do SP, experimentalmente se chega ao valor de 390 nm, que é bastante consistente com o valor teórico de 450 nm. Na figura 4.1.2 (a) ainda se pode ver um quadrado preto no meio da propagação do SP, neste ponto é feito as varreduras para analisar a oscilação dos SP.

Na figura 3.5.1, como foi mostrado no capítulo anterior, é possível ver a imagem topográfica de fase (a) e a imagem ótica (b) da amostra de prata com 55nm e uma área de varredura de 6 x 6 μm^2 . A imagem de fase facilita a visualização de possíveis discontinuidades, logo podendo observar mais facilmente os grãos. Os grãos de prata nesta amostra têm 600nm no eixo mais longo e 300nm no eixo mais curto.

Com esta figura se pode notar a oscilação ótica no interior da propagação do SP. A oscilação tem um padrão regular e um período constante. Nesta imagem ótica foi feito, com o auxílio do programa WSxM, uma imagem de FFT

(*Fast Fourier Transform*) para obter o comprimento desta oscilação. Para esta amostra foi encontrado o valor de 344nm de período de oscilação. Esta oscilação é praticamente metade do comprimento de onda do SP, que é de 650nm neste caso. A seguir será discutida as possíveis causas desta oscilação, com artigos da literatura, e explicar porquê o comprimento desta oscilação é metade do comprimento de onda do SP.

Esta oscilação já foi encontrada por outros pesquisadores, como no caso de Anatoly Zayatz (10), entre outros. A explicação para a oscilação segundo Zayatz é que devido à rugosidade superficial, se forma na superfície um SP retroespalhado pelos grãos. A propagação do SP juntamente com este SP retroespalhado faz com que a onda resultante seja uma onda estacionária, assim sendo possível observar o comprimento de onda do SP. Portanto a oscilação é algo que seria derivado da rugosidade do filme.

Outra possibilidade para a existência desta oscilação é que devido ao filme ter uma espessura finita, o SP é retroespalhado nas interfaces do filme metálico. Isto geraria um padrão de influência regular na direção normal ao filme, que causaria um padrão regular no plano do filme. Neste segundo caso, portanto a origem desta oscilação é intrínseca a geração de SP em filmes.

Em uma terceira hipótese seria que em amostras rugosas se tem uma conjunção entre dois tipos distintos de SP. Um SPP superficial relativo ao acoplamento entre a incidência da luz com filme fino, e um LSP relativo incidência luminosa com os grãos de alturas diferentes, causando uma flutuação dos SP localizados dentro SP do filme. Portanto a oscilação seria intrínseca ao SP e a flutuação nos grãos causariam uma irregularidade nesta oscilação. Uma outra possibilidade é a oscilação ser uma reação da presença de um objeto próximo a superfície, como a sonda do SNOM. Ela causaria uma perturbação na propagação dos SPs que geraria uma oscilação nesta propagação.

Como não foi encontrado na literatura nenhum artigo que estudasse este fenômeno de oscilação do SP, e como não se entendia qual influência a rugosidade exercia sobre a propagação do SP, foram produzidos filmes de ouro de diferentes maneiras para poder estudar a influência da rugosidade dos filmes na propagação dos plasmons de superfície. Assim tentando

compreender a origem desta oscilação, e se é possível eliminá-la, para a utilização destes filmes como amplificador de sinais como dito anteriormente.

Agora será explicado porquê as ondas estacionárias como dito por Zayatz causariam um comprimento de oscilação com valor de metade do comprimento de onda do SP.

Como se está falando em ondas estacionárias a medida do período de uma oscilação, ou seja, de um máximo ao próximo máximo, ou de um mínimo ao mínimo seguinte, representa somente metade do valor do comprimento de onda do SP. Como é possível ver na figura 4.1.4 de um ventre (máximo) a outro, se tem somente metade do λ da onda.

Figura 4.1.4 comprimento de onda de uma onda estacionária.

Para o caso deste experimento o valor de $\lambda/2$ foi de 320nm, logo o valor do comprimento de onda experimental encontrado é de 640nm o que condiz com o valor teórico esperado de 650nm. Portanto mostrando que se está medindo realmente a metade do comprimento de onda do SP.

A seguir será apresentado os resultados para a influência da rugosidade superficial na propagação do SP. Serão mostrados os resultados obtidos para as amostras já discutidas no procedimento experimental.

4.2 Influência da rugosidade superficial na propagação dos plasmons de superfície

Todas as amostras, para as quais serão apresentados os resultados aqui, foram produzidas pelo método de *magnetron sputtering* no próprio laboratório.

O processo de medida das amostras foi: primeiramente as amostras foram medidas no SNOM, onde foi obtida uma imagem topográfica e uma imagem ótica simultaneamente. Posteriormente estas amostras foram medidas por um AFM comercial, em parceria com o Instituto de Química.

As medidas com o AFM garantiram uma melhor resolução da superfície da amostra, portanto uma melhor análise da rugosidade superficial. A desvantagem da medida do AFM é que elas não podem ser obtidas concomitantemente com a imagem ótica. Portanto será usada as medidas topográficas do AFM para obter a rugosidade média das amostras, e a análise ótica do SNOM será obtida juntamente com uma topográfica para analisar os defeitos da superfície.

Como demonstrado anteriormente na figura 3.6.1 a comparação da medida topográfica feito pelo SNOM e pelo AFM. Nesta imagem se pode ver claramente que as imagens obtidas pelo AFM contêm maior riqueza de detalhes sobre a superfície da amostra do que as obtidas pelo SNOM. Portanto quando estiver sendo apresentada a flutuação na altura dos grãos, será levada em conta as flutuações obtidas com o AFM. Por exemplo, neste caso, pelo SNOM se tem uma flutuação da altura dos grãos é de 60 nm enquanto pelo AFM se encontra o valor de 80 nm.

A primeira produção de amostras foi de 55nm de ouro depositado com potência de 35 W, 5 mTor de pressão na câmara, 20 sccm de fluxo de argônio e a temperatura do substrato de 500°C.

Na figura 4.2.1, se vê através do SNOM, esta primeira amostra, a área de varredura para esta amostra é de 6x6 μm^2 . Na imagem topográfica e em seu perfil topográfico é possível ver grãos grandes, o que nos mostrou uma amostra bastante rugosa. No perfil desta amostra é possível notar que a flutuação na altura dos grãos é de 50nm de altura.

O que é possível notar na imagem ótica é uma flutuação sem forma definida. Portanto não é possível mensurar ao certo qual é a influência da rugosidade no plasmon de superfície neste tipo de amostra. Neste caso se está com uma conjugação entre a propagação do plasmon de superfície como SPP e os SP localizados.

É possível ver nas imagens óticas locais onde temos intensidade altas e locais com intensidade baixa, assim como era esperado no caso de plasmon localizados. E neste caso não é possível ver um padrão de oscilação característico conforme foi mostrado anteriormente.

Figura 4.2.1 Amostra de 55nm de ouro depositado a 500°C. a) imagem topográfica, b) imagem ótica, c) perfil topográfico.

Esta amostra após analisada no SNOM e encontrada a alta rugosidade foi submetida a um tratamento térmico. Durante 5 minutos com o auxílio de um *heat-gun* a cerca de 400 °C a amostra foi tratada visando diminuir o tamanho dos grãos. Na figura 4.2.2 é possível ver a análise desta amostra após o primeiro tratamento térmico, a área de varredura é de 6x6 μm^2 .

Figura 4.2.2 Amostra de 55nm de ouro depositado a 500°C e com tratamento térmico com *heatgun* a 400°C por 5 minutos. a) imagem topográfica, b) imagem ótica, c) perfil topográfico.

É possível notar na figura 4.2.2 (a, c) a imagem topográfica e o perfil topográfico. Já é possível notar que o tratamento ajudou a tornar a amostra

menos rugosa, anteriormente era encontrado grãos com flutuação de 50 nm na altura, e após o tratamento se pode notar grãos com flutuação de 35 nm na altura. Portanto foi possível diminuir a rugosidade em 15 nm.

Este resultado ainda não foi o suficiente para se conseguir amostras menos rugosas para a comparação da influência da rugosidade e a propagação dos plasmons de superfície.

Com esta amostra tratada se pode notar que com a diminuição da rugosidade já se pode notar na imagem ótica uma variação de amplitudes menores que as anteriores, ou seja, as variações da intensidade dos locais de alta intensidade para os de baixa intensidade estão menores. Isto já dá um bom indício de que se a amostra for feita mais plana se encontrará esta variação ainda menor.

Em seguida foi feito um segundo tratamento, porém agora por 20 minutos e a mesma temperatura com o *heat-gun*. Na figura 4.2.3 é possível ver a análise desta amostra após o segundo tratamento térmico, a área é novamente de varredura de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$.

Após o tratamento se pode notar que os grãos diminuíram de tamanho, no perfil topográfico é possível ver agora grãos com flutuação de 25nm na altura o que representa uma melhora de 50% do valor inicial.

Como se pode ver na imagem topográfica muitos dos grãos já começaram a ficar sem forma definida, ficando difícil avaliar a real alteração da amostra após este tratamento. Na imagem ótica já se pode ver um padrão de influência regular em alguns locais da amostra. Após este segundo tratamento foi produzida novas amostras, já que o tratamento térmico apesar de estar funcionando ele estava deformando e contaminando as amostras.

Figura 4.2.3 Amostra de 55nm de ouro depositado a 500°C e com tratamento térmico com *heatgun* a 400°C por 20 minutos. a) imagem topográfica, b) imagem ótica, c) perfil topográfico.

Em uma segunda produção de amostras foi visado variar os parâmetros possíveis na deposição para assim conseguir amostras com rugosidades distintas, buscando assim a melhor forma de produzir uma amostra com baixa rugosidade.

Foram feitas quatro amostras, todas com potência de 100W, fluxo de argônio de 20sccm e 5mTorr de pressão, as características diferentes entre elas estão discriminadas abaixo:

- 1) Amostra de 55nm de ouro depositada a 450°C;
- 2) Amostra de 55nm de ouro depositada a temperatura ambiente;
- 3) Amostra de 55nm de ouro depositada a temperatura de nitrogênio líquido;
- 4) Amostra de 55nm de ouro codepositado com prata a temperatura ambiente;

Para estas quatro amostras foi feito um estudo mais minucioso. Primeiramente foi feita uma análise no SNOM onde era estudada a propagação do plasmon de superfície em uma varredura de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$, em seguida foi feita uma varredura reduzida de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ onde se podia comparar a oscilação ótica com a rugosidade da amostra.

Estas amostras por fim foram levadas para o Instituto de Química da USP, e com um AFM comercial da marca Molecular Imaging, foi obtido imagens topográficas com melhor resolução, para assim comparar o valor da rugosidade encontrado no SNOM com os do AFM.

Para a amostra de 55nm de ouro depositada a temperatura de 450°C, foi encontrado um filme bastante rugoso, como é possível ver na figura 4.2.4 em uma varredura de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$. É possível notar pelo perfil topográfico (figura 4.2.4 c) grãos com flutuação de altura de até 60nm. Já na imagem ótica é possível ver um círculo de incidência, porém com muitos pontos mais claros e mais escuros, mostrando que provavelmente neste caso se está acoplando plasmons de superfície localizados, LSP.

Figura 4.2.4 Amostra de 55nm de ouro depositado a 450°C. a) imagem topográfica, b) imagem ótica, c) perfil topográfico.

Na figura 4.2.5 é possível ver uma varredura em escala reduzida de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Em 4.2.5 (a, b) se tem a imagem topográfica e perfil da topografia obtidos pelo SNOM, como visto na figura anterior a flutuação na altura dos grãos chegou a 60nm de altura. Em 4.2.5 (c, d) se tem a imagem topográfica e perfil topográfico obtidos pelo AFM. Se pode ver melhor detalhada a estrutura de formação da superfície da amostra, e ao invés de grãos isolados como se notava nas imagens feitas pelo SNOM, a superfície é de uma formação tipo labirinto, onde se encontra locais com estrutura com altura de 80nm e locais onde provavelmente é o substrato de vidro, ou uma fina camada de ouro.

Provavelmente a deposição em alta temperatura favoreceu a formação de ilhas de ouro, e com a quantidade de material depositado não foi suficiente

Figura 4.2.5 Amostra de 55nm de ouro depositado a 450°C. a) imagem topográfica pelo SNOM, b) perfil topográfico pelo SNOM, c) imagem topográfica pelo AFM, d) perfil topográfico pelo AFM, e) imagem ótica, f) perfil ótico.

para essas ilhas formarem um filme contínuo. Em 4.2.5(e, f) se tem a imagem ótica e o perfil ótico referente a esta amostra. É possível ver uma flutuação de sinal alto, com locais onde a intensidade é alta e outros com intensidade baixa, como era visto anteriormente.

No perfil ótico é possível perceber que a flutuação do sinal é de 0,3V até 5V, tendo um valor médio de 2,6 V com um Δ de $\pm 2,3$ V, ou seja praticamente 100% de variação de sinal ótico. Já neste caso é possível ver uma oscilação de período de 680nm, porém bastante irregular que se deve ao tamanho dos grãos superficiais. Este resultado mostra que esta amostra não serviria para um fator de amplificação de sinais magneto-óticos no SNOM. A razão para não conseguir usar estas amostras é que o SNOM faz medições óticas locais, e como a variação ótica é muito intensa e os sinais magneto-óticos são 2 a 3 ordens de grandeza inferior, esta oscilação seria maior que o fenômeno que seria medido. Portanto a oscilação encobriria a medida magneto-ótica.

Analisando esta imagem ótica se vê que possivelmente existe uma contribuição do SPP superficial, já que existe um sinal de fundo de 0,3V, porém a maior parte do sinal luminoso deve ser devido ao acoplamento de SP localizados.

Para a amostra de 55nm de ouro e prata codepositada a temperatura ambiente, se encontra um filme ainda bastante rugoso, porém bem mais regular que o anterior, como é possível ver na figura 4.2.6 em uma varredura de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$. Se pode ver nesta figura que a imagem topográfica já é bem menos rugosa e pelo perfil topográfico se vê uma flutuação de alturas dos grãos, aqui denominado de rugosidade, de 5nm.

Na imagem ótica não é possível ver os pontos de alta intensidade, como na anterior, neste caso já se pode notar a propagação mais regular, porém ainda é possível notar a oscilação ótica. O que fica evidente nesta imagem ótica é a influência de defeitos na amostra. Quando o SP encontra um defeito, este transforma a onda evanescente em onda espalhada, tornando possível se observar um ponto de sinal ótico mais elevado.

Figura 4.2.6 Amostra de 55nm de ouro e prata codepositado a temperatura ambiente. a) imagem topográfica, b) imagem ótica, c) perfil topográfico.

Na figura 4.2.7 é possível ver a imagem topográfica e perfil topográfico (a, b), ótica e perfil ótico (e, f) obtida pelo SNOM em uma varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Também é possível ver a imagem topográfica e seu perfil obtido pelo AFM (c, d). O perfil topográfico obtido pelo SNOM mostra uma rugosidade de 5nm, já o obtido pelo AFM mostra que esta rugosidade é bem superior, foi encontrado um valor de 20nm. Como o AFM é um equipamento específico para medição de topográfica com alta resolução, este é mais confiável para este tipo de medida.

Figura 4.2.7 Amostra de 55nm de ouro e prata codepositado a temperatura ambiente. a) imagem topográfica SNOM, b) Perfil topográfico, c) imagem topográfica AFM, d) perfil topográfico AFM, e) imagem ótica, f) perfil ótico.

É possível ver ainda na imagem topográfica uma espécie de ilhas sobre o material, provavelmente houve uma segregação no ouro e na prata. Esta segregação causou grãos não misturados e, portanto, ficando com grãos mais evidentes.

Na imagem ótica é possível ver que a oscilação, neste caso, está mais regular que na amostra anterior, apresentando pequenas variações de sua amplitude em uma mesma linha, que devem ser causadas pelos grãos segregados. A variação da sua amplitude é de 0,5V a 3V, tendo um valor médio de 1,7 V com um Δ de $\pm 1,2$ V, ou seja, 70% de variação de sinal ótico, isso mostra que se tem uma diminuição entre a primeira amostra e a segunda amostra. Isto leva a crer que a rugosidade superficial influencia na variação da amplitude desta oscilação. O período da oscilação é de 620nm para este caso.

Para a amostra de 55nm de ouro depositada a temperatura de nitrogênio líquido, foi encontrado um filme menos rugoso que o anterior, porém ainda com bastante alteração na sua rugosidade, como é possível ver na figura 4.2.8 em uma varredura de 60 x 60 μm^2 .

Se vê no perfil topográfico que a variação é de 2 nm. Já na imagem ótica se pode ver uma propagação do SP regular ficando mais difícil observar a oscilação interna ao SP em uma varredura longa.

Aqui, novamente é mostrado que defeitos na amostra promovem o aparecimento de perturbações na propagação dos SP, e também ficam muito evidentes na imagem ótica. Isto demonstra que esta técnica de medida pode se constituir em uma ferramenta na detecção de defeitos superficiais em amostras.

Figura 4.2.8 Amostra de 55nm de ouro depositado a temperatura de nitrogênio líquido. a) imagem topográfica, b) imagem ótica, c) perfil topográfico.

Na figura 4.2.9 (a, b) é possível notar que o valor da rugosidade medida pelo SNOM é de 1,6 nm, enquanto o valor encontrado pelo AFM (figura 4.2.9 c, d) é de 6 nm. Este valor representa aproximadamente um terço da rugosidade da amostra de prata e ouro.

Na imagem ótica (figura 4.2.9 e, f) a oscilação além de regular não apresenta grande variação em uma mesma linha. Neste caso a variação da intensidade da oscilação vai de 5,4V a 6V, tendo um valor médio de 5,7 V com um Δ de $\pm 0,4$ V, praticamente 10% de variação de sinal, o que é uma melhora

Figura 4.2.9 Amostra de 55nm de ouro depositado a temperatura de nitrogênio líquido. a) imagem topográfica SNOM, b) Perfil topográfico, c) imagem topográfica AFM, d) perfil topográfico AFM, e) imagem ótica, f) perfil ótico.

considerável em relação a amostra anterior. O que se pode dizer é que com um filme mais liso se encontra uma variação da oscilação menor.

Na última amostra de 55nm de ouro depositada a temperatura ambiente, se encontra uma amostra completamente lisa, com uma pequena rugosidade superficial de 1,5 nm. Este filme causou na propagação do SP uma regularidade maior como se pode ver na imagem ótica da figura 4.2.10. A área de varredura é de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$.

Figura 4.2.10 Amostra de 55nm de ouro depositado a temperatura ambiente.
a) imagem topográfica, b) imagem ótica, c) perfil topográfico.

Na imagem topográfica é possível notar dois defeitos superficiais na amostra. Com estes defeitos se pode notar novamente o espalhamento causado na propagação do SP quando este encontra um defeito.

Nesta amostra quando se faz a varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (figura 4.2.11) se pode notar que a amostra é realmente menos rugosa. Com o SNOM se obtém um valor de 0,7 nm enquanto que com o AFM se encontra um valor de 1,7 nm.

Esta é a amostra que apresenta a melhor condição com menor rugosidade. Na imagem ótica se vê o padrão de influência bastante claro, com linhas regulares e com período de 640 nm. Pelo perfil ótico se pode notar que nessa amostra a variação de intensidade é de 3,5V a 3,9V, tendo uma intensidade média de 3,7 V e uma variação de $\pm 0,2$ V, ou seja 5% de variação de sinal ótico. Em comparação a primeira amostra, esta última tem uma melhora de 20x ($100\% \rightarrow 5\%$).

O que se pode concluir desta amostra é que mesmo em amostras lisas, a oscilação ótica continua existindo, portanto, a oscilação deve ser algo intrínseco do SP e não algo que apareça com a rugosidade superficial. A rugosidade causa somente uma irregularidade nesta oscilação, ou seja, quanto mais rugoso o filme mais irregular é esta oscilação. Em relação a variação da intensidade ótica, se chega à conclusão que conforme menos rugoso o filme menor é a variação desta oscilação.

Assim se pode usar os filmes de ouro depositados a temperatura ambiente para amostras de suporte para amplificação de sinal.

Figura 4.2.11 Amostra de 55nm de ouro depositado à temperatura ambiente. a) imagem topográfica SNOM, b) Perfil topográfico, c) imagem topográfica AFM, d) perfil topográfico AFM, e) imagem ótica, f) perfil ótico.

Visando uma melhor comparação entre as quatro amostras foi feito uma montagem gráfica. Na figura 4.2.12 se vê as imagens topográficas para as quatro amostras, com elas é possível concluir em relação a rugosidade:

- A amostra depositada em alta temperatura (a) tem uma variação topográfica máxima de 96 nm, com uma formação do tipo labirinto;
- A amostra codepositada com prata e ouro (b) tem uma variação topográfica máxima de 26 nm, com formação de ilhas superficiais devido a segregação dos materiais;
- A amostra depositada na temperatura de nitrogênio líquido (c) tem uma variação topográfica máxima de 11 nm, esta amostra já está bem mais regular, já podendo notar grãos organizados;
- A amostra depositada na temperatura ambiente (d) tem uma variação topográfica máxima de 4 nm, esta amostra já tem poucas variações dos grãos, podemos ver na imagem grãos pequenos;

Ainda nesta figura se pode notar uma comparação dos perfis topográficos das amostras, se vê que comparativamente a amostra depositada a temperatura ambiente (azul) tem uma variação de altura muito menor que as outras três amostras, enquanto a depositada a alta temperatura (preto) é realmente muito mais rugosa. Na sequência se tem a codepositada com prata (vermelho) e a depositada a temperatura de nitrogênio líquido (verde), como já era notado nas imagens anteriores.

Figura 4.2.12 Amostras de 55nm de ouro. a) alta temperatura (HT), b) codepositada com prata (Cd) , c) temperatura de nitrogênio líquido (LN) , d) temperatura ambiente (RT), e) perfil da variação da altura comparativa a todas as amostras.

Na figura 4.2.13 se vê as imagens óticas e no perfil da variação ótica normalizado, para as quatro amostras, com elas é possível concluir em relação a oscilação ótica na propagação dos SP:

- A amostra depositada em alta temperatura (a) tem um valor máximo ótico de 1 V e mínimo de 0 V, tendo uma média de 0,5 V e $\Delta = \pm 0,5$ V, ou seja uma variação de 100%. Se vê que apesar de um padrão de linhas horizontais, existem pontos com intensidade ótica altos e pontos com sinais baixo, bastante similar com o que esperaríamos com o acoplamento de SP localizados. Em amostras nanoparticuladas de metais nobres, estes pontos são comumente classificados como "hot-spots" e são usados para amplificação de sinais Raman, na área de bioquímica.
- A amostra codepositada com prata e ouro (b) tem um valor máximo ótico de 1 V e mínimo de 0,3 V, tendo uma média de 0,6 V e $\Delta = \pm 0,4$ V, ou seja uma variação de 70%. Neste caso já é possível notar a formação do padrão de linhas horizontais, mas no interior a estas linhas é possível notar alguns pontos de intensidade mais alta, provavelmente causado pela segregação do material e a formação das ilhas;
- A amostra depositada a temperatura de nitrogênio líquido (c) tem um valor máximo ótico de 1 V e mínimo de 0,8 V, tendo uma média de 0,9 V e $\Delta = \pm 0,1$ V, ou seja uma variação de 10%. Nesta amostra já vemos o padrão de oscilação bastante regular, porém a variação de intensidade ainda é alta;
- A amostra depositada a temperatura ambiente (d) tem um valor máximo ótico de 1 V e mínimo de 0,9 V, tendo uma média de 0,95 V e $\Delta = \pm 0,05$ V, ou seja uma variação de 5%. Nesta amostra se pode ver o padrão de linhas horizontais, praticamente não existe variação de intensidade dentro de uma mesma linha. Podendo esta

amostra ser usada como suporte para amplificação de sinais magneto-óticos, dado que em qualquer ponto teremos sinal, mesmo que mais baixo.

Figura 4.2.13 Amostras de 55nm de ouro. a) alta temperatura (HT) , b) codepositada com prata (Cd), c) temperatura de nitrogênio líquido (LN), d) temperatura ambiente (RT), e) perfil da variação da intensidade ótica comparativa a todas as amostras.

Na tabela 4.2.1 se vê um resumo dos resultados apresentados anteriormente. Se têm as quatro últimas amostras analisadas, a flutuação da altura dos grãos, a variação da intensidade luminosa para a oscilação do SP e o período de oscilação para cada amostra.

Amostra	Flutuação grãos (nm)	Variação da intensidade luminosa (%)	Período de oscilação (nm)
Au 450°C	80	100%	680
Au+Ag	20	70%	620
Au nitrogênio	6	10%	640
Au ambiente	1,7	5%	640

Tabela 4.2.1 Variação da flutuação na altura dos grãos, variação da intensidade luminosa e período de oscilação para cada amostra.

Se nota que a flutuação na altura dos grãos reduz bastante da primeira amostra depositada a 450°C para a amostra depositada a temperatura ambiente, de 80nm para 1,7nm. O que mostra que o melhor procedimento para se produzir um filme menos rugoso seria a deposição em temperatura ambiente.

Em relação a variação da intensidade luminosa, o mesmo pode ser observado. Conforme a amostra se tornou menos rugosa a variação da intensidade luminosa também diminuiu. Para os casos extremos temos uma variação de intensidade de 100% para uma variação de 5%, ou seja, um valor 20x menor.

O que se pode concluir que mesmo com a redução da flutuação dos grãos de um fator de aproximadamente 4 vezes (de 80nm para 1,7nm), a variação da intensidade luminosa não variou com a mesma proporção. Então provavelmente com filmes menos rugosos esta variação de intensidade luminosa não deve diminuir muito mais. Isto dá um indício que a oscilação da

intensidade luminosa é algo intrínseco do SP, e não somente derivado da rugosidade superficial.

Os períodos de oscilação do SP são praticamente os mesmos e próximos ao comprimento de onda do SP, 650nm. Para as duas primeiras amostras, devido à alta rugosidade, este período diferenciou-se de 30nm (~5%) do valor do λ_{sp} , um pouco maior que para as últimas duas amostras, que são mais lisas, onde a diferença é de 10nm (~2%). Como estes valores são muito próximos ao esperado para o λ_{sp} , isto leva a crer que realmente se trata de uma observação direta deste comprimento de onda.

Estes resultados mostram que a oscilação ótica é algo intrínseco do SP e não devido à rugosidade da amostra.

O resultado da utilização dos SP para a amplificação de medidas de curvas de histereses locais será apresentado no apêndice III desta tese.

Assim finalizando os resultados e as análises provenientes destes. Na sequência será apresentada as conclusões mais importantes destes experimentos, na sequência será apresentado três apêndices, um com os resultados obtidos para as medidas de magnetostricção que conseguimos em parceria com um grupo da Escola Politécnica, os resultados da análise dos fios de cabelo e fluorescência ótica, e por fim o resultado obtido para a medida magnética usando os SPs.

6. Conclusões

As conclusões que se pode chegar com esta tese são:

- Após os melhoramentos do SNOM, tanto o novo método de produção das sondas, como a troca para um Lock-in externo para as medidas topográficas, está sendo possível obter imagens com melhor qualidade e com uma melhor resolução. Na topográfica já se consegue medir estruturas de 80nm e na ótica de 60nm.
- Foi mostrado que defeitos na amostra promovem o aparecimento de perturbações na propagação dos SP. Isto demonstra que esta técnica de medida pode se constituir em uma ferramenta na detecção de defeitos superficiais em amostras.
- Para as primeiras amostras produzidas a alta temperatura, a rugosidade ficou elevada. Após o tratamento térmico com o *heatgun* as amostras realmente ficaram mais planas, porém ainda não foi o suficiente.
- As amostras com alta rugosidade apresentam um caráter de plasmon de superfície localizados (LSP) e, portanto, a formação de *hot-spots*. Este tipo de formação tem importantes aplicações nas áreas biológicas como no caso dos SPRs. Então estas amostras podem ser usadas para melhoria nestes equipamentos.
- Na amostra codepositada de ouro e prata se pode notar uma segregação do material, com formação de ilhas superficiais. Estas ilhas causaram uma piora na oscilação dos SP.
- A amostra de ouro depositada a temperatura de nitrogênio líquido apresentou uma rugosidade de 6 nm e a variação ótica ficou na ordem de 10%.

- A amostra de ouro depositada a temperatura ambiente foi a que apresentou menor rugosidade de 1,7nm, e esta foi a que apresentou também uma menor variação na oscilação ótica, de 5%.
- A diminuição da rugosidade da amostra faz com que a oscilação ótica se torne mais regular e com menor variação, porém mesmo no melhor caso a oscilação continuou a existir.
- O estudo permite concluir que a oscilação é algo intrínseco a propagação dos SP, portanto mesmo em filmes lisos ela existirá, somente terá uma variação ótica menor.
- Após estas análises se vê a possibilidade de existir uma conjunção entre dois tipos de acoplamento plasmônicos pode ser a melhor explicação para os resultados obtidos. Assim a rugosidade superficial não seria a responsável pela oscilação, isto é intrínseco do SP, mas a rugosidade gera um SP localizado, que causa uma irregularidade na propagação do SP superficial.

7. Perspectivas futuras

Devido aos resultados obtidos até este momento se pode traçar algumas perspectivas para o futuro nas medidas com o SNOM usando os SPs:

- Com a minimização da variação ótica dos SPs, se pode usar estes filmes como fator de amplificação (*enhancement*) de sinais, tais como magneto-ótico, fluorescência ótica (34) (54) (55) e Raman.
- Produzir estruturas magnéticas sobre os filmes de ouro, visando obter sinais magnetoóticos mais limpos através da técnica dos SPs.

Além disto, a grande originalidade e versatilidade do SNOM, tem trazido questões experimentais, que embora não pertencentes ao âmbito do doutorado, terão continuidade no futuro:

- Foi feito alguns testes de fluorescência ótica que em primeiro resultado são surpreendentes. Estes resultados, que serão mostrados a seguir, mostram que o nosso equipamento está muito versátil, portanto se pode procurar parcerias para a utilização do equipamento para esta técnica.
- Em paralelo já existe um estudo de magnetostricção em filmes finos magnéticos, em colaboração com um aluno de doutorado da Escola Politécnica. Este estudo já gerou um artigo sobre o assunto, e, portanto, é possível refinar a técnica.

Referências

1. **Raether, H.** Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. s.l. : Springer-Verlag, 1988.
2. **Zayats A. V., Smolyaninov I. I. , Maradudinc A. A.** Nano-optics of surface plasmon polaritons. s.l. : Physics Reports, 2005. Vol. 408.
3. **Agranovich V.M., Mills D.L.** *Surface Polaritons*. Amsterdam : North-Holland, 1982.
4. **Boardman, A.D.** *Electromagnetic Surface Modes*. New York : JohnWiley & Sons, 1982.
5. **Kreibig U., Vollmer M.** *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlim : Springer, 1995.
6. **Gonçalves, R. M.** Plasmonic nanoparticles: fabrication, simulation and experiments. s.l. : J. Phys. D: Appl. Phys., 2004. Vol. 47.
7. **Maier, S. A.** *Plasmonics Fundamentals and Applications*. s.l. : Springer, 2007.
8. **Mayer, Kathryn M. e Hafne, Jason H.** Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chemical Reviews*. 2011. Vol. 111, pp. 3828–3857.
9. **Rycenga, Matthew, et al.** Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111, pp. 3669–3712.
10. **Zayats, A V. e and Smolyaninov, I. I.** Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2003. Vol. 5, pp. S16–S50. S16–S50.
11. **Ritchie, R.H.** Plasma losses by fast electrons in thin films. *Phys. Rev.* 106, 1957, pp. 874–881.
12. **Barnes W. L., Dereux A. ,Ebbesen T. W.** Surface plasmon subwavelength optics. s.l. : Nature, 2003. Vol. 424.
13. **Etchegoin, E. C. and Pablo G.** *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. s.l. : Elsevier B.V. , 2009.
14. **Festy F., Demming A., Richards D.** Resonant excitation of tip plasmons for tip-enhanced Raman SNOM. s.l. : Ultramicroscopy, 2004. Vol. 100.
15. **Ditlbacher H., Krenn J. R., Felidj N., Lamprecht B., Schider G. et al.** Fluorescence imaging of surface plasmon fields. s.l. : Appl. Phys. Lett, 2002. Vol. 80.
16. **Keilmann, F.** Surface-polariton propagation for scanning near optical microscopy application. s.l. : Journal of Microscopy, 1998. Vol. 194.
17. **Lundeberg , M. B., Hillenbrand R., Koppens F.H.L. et al** *Thermoelectric detection and imaging of propagating graphene plasmons.* s.l. : Nature Materials, 2016.
18. **I. Arrazola, R. Hillenbrand, and A. Yu. Nikitin.** *Plasmons in graphene on uniaxial substrates*. s.l. : Applied Physics Letters, 2014, Vol. 104.

19. **Piatkowski L., Hugall J. T., van Hulst N. F..** *Raman spectroscopy: Watching a molecule breathe.* 589-591, s.l. : Nature Photon, 2014, Vol. 8.
20. **Sarid, D. e Challener, W.** *Modern Introduction to Surface Plasmons.* Cambridge : Cambridge, 2010.
21. **Johnson, P. B. e Christy, R. W.** Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 6, pp. 4370-4379.
22. **Johnson, P.B. e and Christy, R.W.** Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd. *Phys. Review B.* 1974. Vol. 9, pp. 5056-5070.
23. **Bouhelier, A. e Wiederrecht, G.P.** Surface plasmon rainbow jets. *Opt. Lett.* 2005. Vol. 30, pp. 884-886.
24. **Krestchmann, E. e Raether, H.** Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforschung.* 1968. Vol. 23A, pp. 2135-2136.
25. **Otto, A.** Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Physik.* 1968. Vol. 216, pp. 398-410.
26. **Webster S., Smith D.A., Batchelder D.N..** Raman microscopy using a scanning near-field optical probe. s.l. : Vibrational Spectroscopy, 1998. Vol. 18.
27. **Devaux, E., et al.** Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, p. 4936.
28. **Kluwer.** *Near Field Optics.* Netherlands : D.W. Pohl, D. Courjon, 1993.
29. **Bozhevolnyi, S.I.** Near-field mapping of surface polariton fields. s.l. : J. Microsc, 2001. Vol. 202.
30. **Novotny L., Pohl D.W., Regli P..** Near-field, far-field and imaging properties of the 2D aperture SNOM. s.l. : Ultramicroscopy, 1995. Vol. 57.
31. **Schoenmaker, J..** Desenvolvimento de um Microscópio Óptico e Magnetoóptico de Varredura em Campo Próximo. *Tese de Doutorado.* 2005.
32. **Pojar M.** Estudo das Propriedades Magnéticas de um objeto microestruturado através do SNOM-MO. *Tese de Doutorado.* 2008.
33. **Dereux A., Vigneron J., Lambin P., Amand A. L..** Theory of near-field optics with applications to SNOM and optical binding. s.l. : Physica B: Condensed Matter, 1991. Vol. 175.
34. **Kaupp, G., Herrmann, A. e Wagenblast, G..** Scanning near-field optical microscopy (SNOM) with uncoated tips: applications in fluorescence techniques and Raman spectroscopy. s.l. : Scanning and Force Microscopies for Biomedical Applications, 1999. Vol. 3607.
35. **Schoenmaker J., Lancarotte M. S., Seabra, A.C. Sampaio L.C., Souche Y. and Santos A.D.** Local magnetic study through magneto-optics and scanning near-field optical microscopy. *Acta Microscopica.* 2003. Vols. 12-A.

36. **Schoenmaker J., Lancarotte M. S., Seabra A. C., Souche Y. and Santos A. D.** Magnetic Characterization of Microscopic Particles by Mo-SNOM. *J. Microscopy*. 2004. Vols. 214-1, pp. 22–26.
37. **B. Hecht, H. Heinzelmann, D.W. Pohl.** Combined aperture SNOM/PSTM: best of both worlds? s.l. : Ultramicroscopy, 1995. Vol. 57.
38. **Dawson, P., Fornel, F. de e Goudonnet, and J.P.** Imaging of Surface Plasmon Propagation and Edge Interaction Using a Photon Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Let.* 1994. Vol. 72, pp. 2927–2930.
39. **Marti, O., Bielefeldt, H., Hecht, B., Herminhaus, S., Leiderer, P., Mlynek, J.** Near-field optical measurement of the surface plasmon field. s.l. : Opt. Comun., 1993. Vol. 96.
40. **Weeber J., Krenn J. R., Dereux A., Lamprecht B., Lacroute Y., and Goudonnet J. P.** Near-field observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes. s.l. : Phys. Rev. B, 2001. Vol. 64.
41. **Krenn J. R., J. C. Weeber, A. Dereux, et al.** Direct observation of localized surface plasmon coupling. s.l. : Phys. Rev. B , 1999. Vol. 60.
42. **Maximino, F. L.** Caracterização de Plasmons de Superfície em filmes de metais nobres através de tunelamento ótico. São Paulo : s.n., 2011.
43. **Higgins, D.A.** Optics Up Close and Personal. s.l. : Nature Materials, 2002. Vol. 1.
44. **RAYLEIGH, L.** On the theory of optical images, with special reference to the microscope. s.l. : Philos. Mag., 1896. Vol. 5, 42, pp. 167-195.
45. **Giintherod, R.; Wiesendanger H.-J.** Scanning Tunneling Microscopy III. s.l. : Springer.
46. **Hansma, PK ;Elings, VB; Marti, O; Bracker, CE.** Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. s.l. : Science , 1988. Vol. 14.
47. **Pohl D.** Scanning near-field optical microscopy (SNOM). s.l. : Advances in optical and electron microscopy , 1991. Vol. 12.
48. **NC STATE University.** [Online] 2000.
<http://www.physics.ncsu.edu/optics/nsom/NSOMintro.html>.
49. **Mellish, Bob.** Wikimedia. *Wikimedia*. [Online]
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Singlemode_fibre_structure.png.
50. **Nanotec.** [Online] <http://www.nanotec.es/>.
51. **Schultz, T. J.; Silva, S.** A scanning nearfield optical microscope for the imaging of magnetic domains in reflection. s.l. : Rev. Sci. Instrum, 1996. Vol. 67.
52. **Bouhelier, A. e and Wiederrecht, G. P.** Excitation of broadband surface plasmon polaritons: Plasmonic continuum spectroscopy. *PHYSICAL REVIEW B*. 2005. Vol. 71, p. 195406.

- 53. Kryukov, A. E. ; Kim, Y.K. and Ketterson, J. B.** Surface plasmon scanning near-field optical microscopy. s.l. : Journal of Applied Physics, 1997. Vol. 82.
- 54. Frey H. G., Witt S., Felderer K., and Guckenberger R.** High-Resolution Imaging of Single Fluorescent Molecules with the Optical Near-Field of a Metal Tip. s.l. : Phys. Rev. Lett., 2004. Vol. 93.
- 55. Moers M. H. P., Gaub H. E. , van Hulst. N. F.** Poly(diacetylene) Monolayers Studied with a Fluorescence Scanning Near-Field Optical Microscope. s.l. : Langmuir, 1994. Vol. 10.

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Direct method for magnetostriction coefficient measurement based on atomic force microscope, illustrated by the example of Tb–Co film

B.L.S. Lima^a, F.L. Maximino^b, J.C. Santos^a, A.D. Santos^{b,*}^a Laboratório de Sensores Óticos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, Brazil^b Laboratório de Materiais Magnéticos, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CEP:05314-970 São Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 April 2015

Received in revised form

6 July 2015

Accepted 25 July 2015

Available online 29 July 2015

Keywords:

Magnetostriction coefficient

AFM technique

Thin magnetic film

ABSTRACT

This paper presents a method based on the Atomic Force Microscopy technique for direct measurement of magnetostriction coefficient of amorphous Tb–Co films deposited on Si(100) substrate. The magnetostriction coefficient of the film is determined by AFM measuring the deflection of the sample when applying a magnetic field. In order to maximize the deflection of the sample, in-plane magnetic anisotropy was induced by heat treatment under a magnetic field of 5 kOe. The value obtained for the saturation magnetostriction is 204×10^{-6} for the Tb₂₃Co₇₇ film.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

This work presents a method for direct measurement of the magnetostriction coefficient (λ) in thin films composed of Tb–Co alloy. The magnetostriction effect corresponds to the correlation between the simultaneous variation in both the magnetization structure and the dimensions of a magnetic sample. Magnetostrictive material is useful in manufacturing sensors and actuators [1], likewise in industrial application of devices based on the magnetoelastic phenomena. This kind of application has grown significantly in recent years [2,3]. The expectation is that magnetoelastic sensors can achieve a performance comparable to sensors based on semiconductors for applications such as measurements of magnetic field, position and distance.

Magnetic materials present structures known as magnetic domains, where all the atomic magnetic moment has the same orientation [4]. In magnetoelastic material the application of an external magnetic field can re-orient the magnetic domains, and consequently produce variation on their dimensions or, inversely, the application of mechanical stress can re-orient the magnetic domains.

The methods [5] for measuring magnetostriction can be classified as direct and indirect [6]. Among the direct methods, extensimetry, capacitive and optical methods based on laser light reflection can be highlighted. These methods usually present measurement difficulties in thin films, due to the substrate

presence. Usually, the magnetostrictive effect in thin films produces a deflection in the non-magnetic substrate. Therefore, high sensitivity is required to measure magnetostriction in thin films, because the deflection can be in the order of nanometers. This work utilizes a method to determine the coefficient of magnetostriction using an Atomic Force Microscope (AFM). The magnetostriction coefficient is determined from measuring the deflection of the sample by AFM. The AFM technique is consolidated, and has been used in several areas of nanoscience due to its relatively high simplicity, resolution and sensitivity.

In Ref. [7], a technique for magnetostriction measurement on magnetic wires using AFM was developed, and more recently, Harin et al. [8] have proposed using AFM technique for the measurement of the magnetostriction coefficient in thin magnetic films on nonmagnetic substrates. However, in [8], the variation in the dimensions of the film studied with the application of the magnetic field, and the setup used for the measurements were not clearly presented.

2. Magnetostrictive effect

Heaps et al. [9] have proposed, in 1932, the quadratic correlation between the mutual dependence of the magnetization and the magnetostriction coefficient on the applied magnetic field for ferromagnetic samples, from their experimental results. But, in the last decades it was stated that this quadratic correlation only applies for some special conditions, as the reversal of the magnetization process by 90° domain walls or by collective rotation of the

* Corresponding author.

E-mail address: adsantos@if.usp.br (A.D. Santos).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.079>

0304-8853/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

magnetization [8,10]. In these two cases, Eq. (1) represents the dependence of the magnetostriction coefficient as a function on the magnetization of the sample,

$$\frac{\lambda}{\lambda_s} = \frac{3}{2} \left(\frac{M}{M_s} \right)^2, \quad (1)$$

where λ_s and M_s are the magnetostriction coefficient and the magnetization for the magnetically saturated state, respectively.

3. Materials and methods

3.1. Sample preparation

The Tb–Co film was produced by codeposition using magnetron sputtering technique from pure atomic targets; the samples were deposited on Si(100) substrate with dimensions of $1 \times 1 \text{ cm}^2$ and thickness of 400 nm . To ensure the amorphous state of the films during the deposition process, the substrate was cooled using liquid nitrogen. The Tb–Co film was produced using 25 W for Tb and 100 W for Co targets, for 12 min, under a pressure of 5 mTorr. From a silicon nitride target, a 2 nm thick protective layer was deposited over the Tb–Co film. For determining the stoichiometry and thickness of Tb–Co film, Rutherford backscattering spectrometry (RBS) was used. The samples produced had 50 nm of thickness and their atomic composition was $\text{Tb}_{23}\text{Co}_{77}$.

In order to induce a preferred orientation to the magnetic domains direction, the sample was submitted to a heat treatment with a magnetic field of 5 kOe applied in the plane of the film, under 10^{-5} mTorr vacuum. The objective of the heat treatment was to create an in-plane induced uniaxial magnetic anisotropy. The heat treatment was performed with the thermal ramp of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to 350°C . After 1 h at a constant temperature the sample was cooled down to room temperature at the low rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$, in order to minimize the residual stress in the magnetic layer.

3.2. Measurement setup and procedure

The AFM used in this work is part of a homemade Scanning Near-field Optical Microscope (SNOM) [11] operating in shear-force mode, based on tuning fork detection of tip vibration. The scanning probe is an optical fiber tapered by chemical etching. In this setup is possible to apply magnetic field on the sample plane through a small electromagnet. All the equipment is connected to a digital control unit, model Dulcinea, and all the experimental setup is controlled by the software WSxM, both from Nanotec [12]. To perform the sample deflection measurements, a special AFM sample-holder was prepared, allowing the sample to be fixed through double-face adhesive tape at one of its ends, as is schematically shown in Fig. 1. The probe is glued to a tuning fork. The assembly composed of the tuning fork and the tip is mechanically excited by a piezo-stack driver, and the tuning fork vibration amplitude signal is detected by a digital lock-in amplifier. The tip is positioned closed to the film surface, near the free end of the sample. The magnetic field is applied parallel to the film plane, in the direction of the X-axis. Through a closed-loop control system, the tip-sample distance is kept constant, thereby regulating the interaction between tip and sample. In this setup, the tip is kept in a fixed position over the sample and the variation of the topographic signal of the AFM corresponds to the deflection of the sample. The sample can be glued with the easy-axis or hard-axis, defined by the heat treatment induced anisotropy parallel to the applied magnetic field. If the hard-axis is aligned to the applied magnetic field, there is mainly the rotation of the magnetic

Fig. 1. Schematic representation of the sample-holder, the sample and tip. The parameters L and D are presented.

domains and, consequently, the maximization of both the magnetostrictive effect and the sample vertical deflection (D).

Fig. 1 illustrates the sample-holder, sample and tip assembly. The deflection of the sample is represented by the parameter D , obtained directly from the topographic signal of the AFM technique. The L parameter is the effective sample length, obtained from the distance between the tip and the limit of the glued region of the sample. The sample was adhered to the sample holder through a double-face adhesive tape.

The coefficient of magnetostriction λ can be obtained from deflection D of the sample by the following equation [8],

$$\lambda = \frac{D H_s^2 E_s (1 + \frac{L}{L+W} \nu_s)}{3 H_t L^2 E_t (1 + \nu_t)} \quad (2)$$

where W is the substrate width, for $W/L \leq 0.5$, E is Young's modulus, ν is the Poisson's ratio; H is the thickness, and the indexes S and F refer to the substrate and the magnetic film, respectively.

4. Results and discussions

Fig. 2a shows the hysteresis loop for the Tb–Co sample, obtained by the Vibrating Sample Magnetometer (VSM) PAR, model 4500, before heat treatment, in two orthogonal directions on the plane of the sample. Fig. 2b shows the in-plane hysteresis loops after heat treatment, in the directions of the induced easy and hard axis.

According to Fig. 2b, the coercivity of the Tb–Co film is approximately 30 Oe. The hysteresis loops in Fig. 2b demonstrate that the thermal treatment was effective in the induction of the in-plane uniaxial magnetic anisotropy. The domain structure was observed through the longitudinal magneto-optical Kerr effect (LMOKE) optical microscopy technique. Fig. 3 shows the domain structures in the remanence after the application of the saturation magnetic field in the easy-axis direction of the sample. The contrast in the image corresponds to the magnetization component in the same direction of the applied magnetic field. The large stripes observed indicate a well-defined uniaxial anisotropy, in agreement with the VSM measurements.

Fig. 2. In-plane magnetic hysteresis loops for Tb-Co film obtained (a) before and (b) after magnetic heat treatment.

Fig. 3. Image of the magnetic domain structure obtained by LMOKE technique for the Tb-Co film. The magnetic field was applied parallel to the induced anisotropy.

The vertical deflection measurements of the sample were carried out keeping the AFM tip in a fixed position closed to the free end of the sample while the other end was clamped. In each magnetic field scan, 256 measurement points are obtained. For each scan, the magnetic field was applied in the range of ± 205 Oe.

In order to determine the sensitivity limit of the technique, the vertical deflection for a Si(100) substrate, without Tb-Co film, was measured. Fig. 4 shows the average vertical deflection for 88 magnetic field scans, for $L=9.13$ mm. From this scan sequence it was possible to calculate and subtract a thermal drift of 0.48 nm/s for this experimental setup.

As expected, without the magnetostrictive film the maximum vertical deflection measurement for the silicon substrate was relatively low (< 0.2 nm). This small variation corresponds to some magnetic effect over the AFM setup closer to the electromagnet, including the tip, tuning fork, XYZ positioners and scanners, DC micro motors, cables and connectors. The standard deviation for this vertical deflection measurement was calculated as 0.09 nm, and this value is assumed to be the sensitivity limit of our experimental setup for determining the magnetostriction coefficient. It is important to mention that the Z-axis of AFM setup was calibrated using the TGZ01C calibration kit, from MikroMasch. In Fig. 4, the data for the Tb-Co sample easy-axis vertical deflection,

Fig. 4. Deflection of the sample as a function of the applied magnetic field for silicon substrate without magnetic film and with Tb-Co film with H applied in the direction of easy axis.

Fig. 5. The vertical deflection and the square magnetic moment for Tb-Co film as a function of the applied magnetic field, in the hard-axis direction.

for the ascending (Δ) and descending (∇) branches of the applied magnetic field, in a sequence of 50 scans, is shown. Even considering that the magnetic easy-axis of the sample is not optimized for the magnetostrictive effect, there are some variations in the vertical deflection up to 0.37 nm, corresponding to around three times the silicon background substrate signal. Due to the induced magnetic anisotropy, most of the magnetic moment is always aligned to the direction of the applied magnetic field and does not contribute to the vertical deflection of the sample. Therefore, the maximum on the magnetostrictive signal, around 125 Oe, occurs mainly from the presence of closure magnetic domains at the sample ends, and due to existing domain walls around coercive field. The positive and negative slopes near the coercive field illustrate the appearing and disappearing of these domain walls.

Fig. 5 shows the hard-axis measurement of the vertical deflection for the Tb-Co sample as a function of the applied magnetic field at the ascending and descending branches. Each point represents the average of 110 scans. From another sequence of 110 scans using the same experimental parameters, except for the magnetic field being turned off, the linear effect of the thermal drift over the measurements was calculated. The vertical deflection data in Fig. 5 are the experimental data after subtracting the

linear thermal drift effect. From these data, it is possible to observe that by increasing the applied magnetic field from -205 Oe, the deflection of the sample decreases until the field approaches the coercive field. From the coercive field, increasing the applied magnetic field, an increasing deflection of the sample is observed up to the magnetic saturation field. The descending branch presents the same behavior. For visual comparison, Fig. 5 also presents the hard-axis square magnetic moment of the sample, calculated from the data in Fig. 2b. Even considering that the hysteresis loop takes 30 min, while each vertical deflection loop takes only 20 s, it is possible to observe good correlation between both results around the coercive field and at the magnetically saturated state.

From the vertical deflection of $\text{Tb}_{23}\text{Co}_{77}$ film direct measurement, it was possible to obtain the magnetostriction coefficient (λ) by using Eq. (2), considering $E_S = 169$ GPa, $E_F = 80$ GPa, $\nu_S = 0.064$, and $\nu_F = 0.30$ from Refs. [13,14], respectively for amorphous Tb–Co and Si, $W = 10.0$ mm and $L = 9.49$ mm. For our sample, W/L is ~ 1.0 , but here is worth to mention the constraint $W/L \leq 0.5$ for the Eq. (2), was defined in the Ref. [15], comparing results from finite-element modeling for coated cantilever and the empirical Eq. (2). In the Fig. 3b of Ref. [15], the difference between both values for $W/L = 1$ is 3%, making acceptable to use the Eq. (2) in our case. The vertical deflection of the sample for the magnetic saturation field is 6.48 nm. From these values, the saturation magnetostriction coefficient, $\lambda_S = 204 \times 10^{-6}$, was calculated. It is comparable to values found in literature for amorphous Tb–Co films, obtained from different preparation sample and measurement methods. In the figure 19 of Ref. [13] we can interpolate the value of 300×10^{-6} for the same amorphous composition. The differential magnetostriction coefficient λ_{dif} , defined as $\frac{d\lambda}{dH}$, is also useful in technological applications. The Eq. (2), the maximum slope of the vertical deflection for magnetic field higher than the coercive field, and the elastic parameters described before, gives the value of $\lambda_{\text{dif}} = 1.44 \times 10^{-6}/\text{Oe}$.

5. Conclusions

Thin films of Tb–Co alloy were produced by magnetron sputtering in the $400\text{ }\mu\text{m}$ thick Si(100) substrate. The thermal treatment induced an in-plane uniaxial magnetic anisotropy on the films. The direct method for magnetostriction coefficient measurement in thin films, using the AFM technique, showed satisfactory results. It was obtained the saturation ($\lambda_S = 204 \times 10^{-6}$) and differential ($\lambda_{\text{dif}} = 1.44 \times 10^{-6}/\text{Oe}$) magnetostriction coefficients for $\text{Tb}_{23}\text{Co}_{77}$ film, with 50 nm thickness. The values of the saturation magnetostriction coefficient obtained by the used method are in good agreement with the values in the literature for Tb–Co films and its hysteresis loop is consistent with the square magnetic moment loop for the measured sample. The results reported here indicate that the produced Tb–Co films are useful for

applications in sensors and actuators and, the magnetostriction characterization used method is practical and efficient for the study of thin magnetic films.

Acknowledgments

This work was supported by the Brazilian Agencies "FAPESP, Brazil", "CAPES, Brazil", and "CNPq, Brazil".

References

- [1] F.T. Calkins, A.B. Flatau, Overview of magnetostrictive sensor technology, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 18 (2007) 1857, <http://dx.doi.org/10.1177/1045389X06072358>.
- [2] N.B. Ekrem, A.G. Olabi, T. Prescott, A. Rafferty, M.S.J. Hashmi, An overview of magnetostriction its use and methods to measure these properties, *J. Mater. Process. Technol.* 191 (2007) 96, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.03.064>.
- [3] S.M. Gillette, T. Fitchorov, O. Obi, L. Jiang, H. Hao, S. Wu, Y. Chen, V.G. Harris, Effects of intrinsic magnetostriction on tube-topology magnetoelectric sensors with high magnetic field sensitivity, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17C734, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4868326>.
- [4] B.D. Cullity, C.D. Graham Jr., *Introduction to Magnetic Materials*, second edition, Wiley-IEEE Press, Hoboken, NJ, 2008, ISBN: 978-0-471-47741-9.
- [5] A. Raghunathan, J.E. Snyder, D.C. Jiles, Comparison of alternative techniques for characterizing magnetostriction and inverse magnetostriction in magnetic thin films, *IEEE Trans. Magn.* 45–9 (2009) 3269, <http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2009.2022327>.
- [6] J.-Ph Jay, F. Le Berre, S.P. Pogossian, M.V. Indenbom, Direct and inverse measurement of thin films magnetostriction, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 2203, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.011>.
- [7] A. Papageorgopoulos, H. Wang, C. Guerrero, N. Garcia, Magnetostriction measurements with atomic force microscopy: a novel approach, *J. Magn. Mater.* 268 (2004) 198, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00499-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00499-2).
- [8] E.V. Harin, E.N. Sheftel, A.I. Krikunov, Atomic force microscopy measurements of magnetostriction of soft-magnetic films, *Solid State Phenom.* 190 (2012) 179, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.179>.
- [9] C.W. Heaps, The effect of strain on magnetostriction and magnetization in nickel, *Phys. Rev.* 42 (1932) 108, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.42.108>.
- [10] E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnetostrictive materials, in: E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker (Eds.), *Magnetism-Material and Applications*, 2, First Springer Science, New York, NY, http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-1129-8_4.
- [11] J. Schoenmaker, M.A. Lancarotte, A.C. Seabra, Y. Souche, A.D. Santos, Magnetic characterization of microscopic particles by MO-SNOM, *J. Microsc.* 214 (2004) 22, <http://dx.doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01303.x>.
- [12] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [13] N.H. Duc, Giant magnetostriction in lanthanide-transition metal thin films, in: K.A. Gschneidner, E. LeRoy, G.H. Lander (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 32, [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1273\(01\)32004-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1273(01)32004-4).
- [14] M.A. Hopcroft, W.D. Nix, T.W. Kenny, What is the Young's Modulus of silicon? *J. Microelectromech. Syst.* 19–2 (2010) 229, <http://dx.doi.org/10.1109/JMEMS.2009.2039697>.
- [15] R. Watts, M.R.J. Gibbs, W.J. Karl, Finite-element modelling of magnetostrictive bending of a coated cantilever, *Appl. Phys. Lett.* 70–19 (1997) 2607, <http://dx.doi.org/10.1063/1.118932>.

9. Apêndice II

Neste apêndice será mostrado os resultados conseguidos para a análise de fios de cabelo juntamente com a fluorescência ótica.

Em colaboração com o pós-doutorando Divinomar do Instituto de Química foi feito uma análise da superfície de fios de cabelo. Nesta análise era esperado verificar o efeito da aplicação de três elementos, com diferente concentração, sobre os fios de cabelo. Os elementos usados são: colastin, quitosan e queratan, nas concentrações de 1% e 3%.

Primeiramente foi feito um tratamento em fios de cabelos de uma mesma pessoa com todos os elementos, inclusive um fio somente lavado com água. Posteriormente todos os fios foram analisados no SNOM para uma medida topográfica, visando analisar o efeito dos elementos na superfície do cabelo, comparativamente ao lavado com água.

É possível ver na figura 1 o tratamento com queratan, na parte (a) a amostra de controle apresenta cutículas com 400 nm de altura. Na amostra tratada com 1% (b) se vê que houve uma diminuição da altura das cutículas (300 nm). Já na amostra tratada a 3% (c) não se vê uma melhora quanto a amplitude das cutículas, logo mostrando que para o queratan o tratamento a 1% é mais eficiente que o sem tratamento e com tratamento a 3%.

Na figura 2 se tem as amostras tratada com quitosan, é possível ver que os resultados são parecidos a amostra de queratan. Na amostra tratada com 1% (b) se vê que houve uma diminuição da altura das cutículas (200 nm). Já na amostra tratada a 3% (c) se vê uma melhora pequena em relação a de controle. É interessante notar que existe um depósito de material (seta vermelha) no meio da cutícula, observado pela oscilação no meio da imagem topográfica.

Figura 1 Amostra de controle (H₂O) e amostras de Queratan com concentração de 1% e 3%. a) imagem topográfica das cutículas sem tratamento, b) imagem topográfica das cutículas com queratan a 1%, c) imagem topográfica das cutículas com queratan a 3%.

Figura 2 Amostra de controle (H₂O) e amostras de Quitosan com concentração de 1% e 3%. a) imagem topográfica das cutículas sem tratamento, b) imagem topográfica das cutículas com Quitosan a 1%, c) imagem topográfica das cutículas com Quitosan a 3%.

Na figura 3 se tem as amostras tratada com colastin. Na amostra tratada com 1% (a) se vê que houve uma diminuição da altura das cutículas (300 nm). Já na amostra tratada a 3% (c) se tem um excesso de material depósito na

cutícula, observado pela oscilação no meio da imagem topográfica. É possível notar que as cutículas estão menos íngremes que os outros casos.

Figura 3 Amostra de Colastin com concentração de 1% e 3%. a) imagem topográfica das cutículas com Colastin a 1%, b) imagem topográfica das cutículas com Colastin a 3%.

Estas amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura, para ver suas diferenças. Na figura 4 é possível ver que as cutículas da amostra de controle (a) são bastante claras, com o tratamento de colastin a 1% (b) se vê já cutículas menos evidentes. Na amostra tratada com colastin 3% se vê que as cutículas se tornam mais suaves e consegue se ver o material depositado ao redor da cutícula. Se pode concluir que o tratamento com os elementos é eficiente, fazendo com que se consiga uma diminuição nas cutículas do cabelo. Com colastin o tratamento é mais eficiente que nos outros dois elementos.

Figura 4 Imagens de MEV para amostra controle e colastin a) imagem da superfície da amostra controle, b) imagem da superfície do fio com Colastin a 1%, c) imagem da superfície do fio com Colastin a 3%, d) imagem da superfície do fio com Colastin a 3%.

Dado este estudo inicial, foi estudado a interior do cabelo, tanto topograficamente, como oticamente. E uma das possibilidades do SNOM é com auxílio de um filtro na frente do detector, obter imagens de fluorescência ótica.

Primeiramente o cabelo foi cortado transversalmente e as laminais com os cabelos transversais foram levadas ao SNOM. Com incidência do laser violeta (405nm) e usando um filtro passa alta de 540nm na frente do fotodetector é possível observar o sinal de fluorescência ótica do cabelo.

Na figura 5 se vê a análise de fluorescência ótica de um dos fios analisados. Já era sabido que o fio de cabelo devia fluorescer no comprimento de onda do vermelho quando excitado com um laser violeta.

Figura 5 imagem do corte transversa do fio de cabelo. a) imagem topográfica, b) imagem ótica sem utilização de filtro, c) imagem ótica com filtro passa baixa azul, d) imagem ótica com filtro passa alta verde.

Na imagem topográfica (a) se pode ver o fim do cabelo no canto superior direito e o que as melaninas no interior do cabelo não deveria fluorescer. A imagem ótica (b) sem filtro mostra além das estruturas internas que não se pode ver na topográfica, é possível notar os cortes feitos no cabelo. Quando

se usa o filtro passa baixa azul (c), se encontra o resultado esperado o cabelo não fluoresce neste comprimento de onda, portanto encontrando somente um sinal de ruído. Já para a imagem com filtro passa alta verde (d) se vê uma granulosidade fluorescendo além da cutícula bastante evidente neste caso. Vemos um ponto bem escuro no meio do cabelo que provavelmente é uma melanina. Esta imagem mostra uma riqueza muito grande de detalhes.

Com esta riqueza de detalhes e com a alta fluorescência da cutícula, resolveu-se pesquisar esta região mais profundamente. Se pode ver nas figuras 3.2.3d e 3.2.3e do texto principal que como já era previsto a região da cutícula é formada por inúmeras cutículas enfileiradas. E naquela imagem que se consegue notar que a resolução ótica do SNOM estava melhor que os 100 nm que era encontrada antigamente, tendo sido possível medir uma cutícula com espessura de 60 nm.

Este estudo além de desafiar a resolução do nosso SNOM, permitiu desenvolver a técnica de medidas de fluorescência ótica que nunca tínhamos feito no SNOM.

10. Apêndice III

Neste apêndice será mostrado o resultado obtido com a utilização dos SPs para medir e amplificar sinais Magneto-óticos no SNOM.

Sobre um filme ouro, com 55nm, depositado a temperatura ambiente, foi depositado um filme fino de cobalto com 3, 5 ou 10nm. A figura 1 mostra o resultado para a amostra com 10 nm de cobalto. Esta curva de histerese foi obtida no mesmo ponto onde se faz as varreduras da oscilação interna aos SP.

Se pode ver que a variação do sinal magneto-ótico é de 1%. Na curva de histerese se consegue obter o valor do campo coercitivo, ou coercividade para esta amostra. O valor nesta amostra é de 75 Oe. Com este resultado se consegue atestar a técnica de usar o SP como fator de amplificação dos sinais magneto-óticos.

Figura 1 curva de histerese local para uma amostra de 10 nm de cobalto sobre o filme de ouro de 55 nm.