

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI FISICA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E
DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

Sintesi e caratterizzazione di NanoHole Array

Relatore: Prof. Giovanni Mattei

Laureando: Andrea Maria Vigolo

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Abstract

Con questa tesi si intende presentare una semplice e versatile tecnica di nanofabbricazione tramite la quale produrre nanostrutture costituite da NanoHole Array (NHA) periodici su film metallici di Au e Ag prodotti tramite la tecnica di Self-Assembly di nanosfere di Polistirene. I Nanohole Array sono film sottili di spessore di qualche decina di nanometri che presentano una disposizione ordinata di fori passanti di dimensioni attorno al centinaio di nanometri. Si mostrerà come sia possibile modulare i vari parametri strutturali controllando le fasi di nanofabbricazione ottenendo strutture con zone senza difetti dell'ordine di $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, con la possibilità di depositare fino a qualche cm^2 di area totale.

I Nanohole Array sono molto interessanti sia da un punto di vista fondamentale che applicativo, data la loro capacità di trasmettere la luce di lunghezza d'onda λ attraverso strutture (i nanohole) di dimensioni molto minori del limite di diffrazione ($\lambda/2$). Si dimostrerà quindi la trasmittanza ottica straordinaria (EOT) di questi oggetti, e si verificherà il comportamento degli spettri di trasmissione in funzione dei vari parametri strutturali. Gli spettri saranno confrontati anche con modelli di simulazione puntuali mostrando buon accordo con essi.

Indice

1	Introduzione	7
2	Extraordinary Optical Transmission: EOT	9
3	Nanosphere Lithography	11
3.1	Self-assembly di nanosfere di polistirene	11
3.2	Reactive Ion Etching	12
3.3	Physical Vapour Deposition: lo Sputtering	13
3.4	Rimozione delle nanosfere	14
4	Risultati sperimentali	17
4.1	Ottimizzazione delle procedure di sintesi di particelle autoassemblate	17
4.2	Reactive Ion Etching su maschere di polistirene	18
4.3	Deposizione del Metallo	21
4.4	Caratterizzazione strutturale	21
4.5	Caratterizzazione Ottica	22
4.5.1	Trasmittanza vs Teoria classica	22
4.5.2	Trasmittanza vs Dimensione del foro d	24
4.5.3	Trasmittanza vs Periodo a_0	25
4.5.4	Trasmittanza sperimentale e modelli interpretativi	25
4.5.5	Misure Ellissometriche	28
5	Conclusioni	31
	Bibliografia	31

Capitolo 1

Introduzione

Nel 1998 Ebbesen e collaboratori [1] pubblicarono un articolo nel quale veniva presentato un particolare effetto di trasmissione, che si manifestava in array ordinati di fori di dimensioni inferiori alla lunghezza della luce incidente su metalli opachi: era stata scoperta la Trasmissione Ottica Straordinaria (EOT). Da allora la ricerca scientifica nel campo delle nanostrutture metalliche e segnatamente quelle plasmoniche, in cui la luce è in grado di eccitare oscillazioni collettive del gas di elettroni all'interfaccia metallo-dielettrico, ha subito una sensibile crescita. In particolare la scoperta della EOT ha dato impulso alla fabbricazione di NanoHole Array (NHA) con proprietà elettromagnetiche ben definite. Le tecniche attualmente utilizzate per la produzione di questi oggetti sono tecniche seriali, come la Focused Ion Beam (FIB) [2] o la Electron Beam Lithography (EBL) [3]. Tuttavia queste tecniche hanno alti costi di produzione essendo tecniche molto lente e che permettono la produzione di un oggetto alla volta, rendendo impraticabile ogni possibile utilizzo a livello industriale. Le tecniche fotolitografiche di produzione ricavate dall'industria dei semiconduttori hanno invece come limite di risoluzione la lunghezza d'onda della luce utilizzata (≈ 200 nm). Il lavoro che viene qui presentato si è proposto di sintetizzare NanoHole Array mediante un'implementazione della tecnica di NanoSphere Lithography (NSL) che sfrutta le proprietà di autoassemblamento di particelle da usare come maschera per la successiva deposizione dei film metallici. I primi a interessarsi delle proprietà di self-assembly su nanosfere di polistirene (PS) furono Fisher and Zingsheim [4] che concepirono la cosiddetta Natural Lithography. Il Lavoro fu continuato da Deckman e altri [5], che portarono avanti gli studi sulle possibilità di variare le procedure di sintesi riuscendo a produrre monostrati di particelle di PS (Single-layer technique - SL). L'ultima evoluzione di questa tecnica di sintesi è proprio la tecnica di Nanosphere lithography (NSL) resa celebre da van Duyne [6] che sviluppò la NSL producendo mono e bistrati di particelle autoassemblate, studiandoli tramite tecnica AFM (Atomic Force Microscope) e riuscendo a produrre nanostrutture con aree esenti da difetti dell'ordine di $10 \div 100 \mu\text{m}$. Questa tecnica di produzione è facilmente realizzabile, flessibile, scalabile, con bassi costi di produzione e permette di ottenere oggetti di dimensioni molto grandi se confrontate con le tecniche seriali. Alla NSL tradizionale è stata aggiunta in questo lavoro di tesi la fase di Reactive Ion Etching (RIE), come precedentemente fatto da Lee e al [7] in maniera tale da ridurre la dimensione delle nanosfere, senza però modificarne la posizione reticolare. Quello che si ottiene è esattamente il negativo del NHA desiderato, che viene prodotto tramite la successiva deposizione di metallo. Nel capitolo due si darà una breve descrizione del fenomeno di Trasmissione ottica straordinaria (EOT). Nel capitolo

tre verrà mostrata la tecnica di sintesi NSL. Nel capitolo quattro verranno presentate le procedure tramite le quali sono stati prodotti NHA e saranno caratterizzate strutturalmente e otticamente i NHA prodotti.

Capitolo 2

Extraordinary Optical Transmission: EOT

La Trasmittanza Ottica Straordinaria è quel fenomeno ottico che si manifesta in strutture composte da un materiale opaco contenente fori di dimensione più piccole della lunghezza d'onda della luce incidente, nelle quali la trasmissione di luce è superiore a quella che si potrebbe ipotizzare considerando le leggi di trasmissione per una singola apertura. Questo fenomeno fu scoperto indagando strutture ordinate di nanohole array in metalli. In particolare per alcune lunghezze d'onda fu visto che queste nanostrutture esibivano valori di trasmittanza che, normalizzati rispetto alla totale area dei fori, superavano l'unità, come riportato in Fig.2.1 per un NHA di Ag di spessore $t = 200$ nm, di passo $a_0 = 0.9 \mu\text{m}$ e di dimensione dei fori $d=150$ nm.

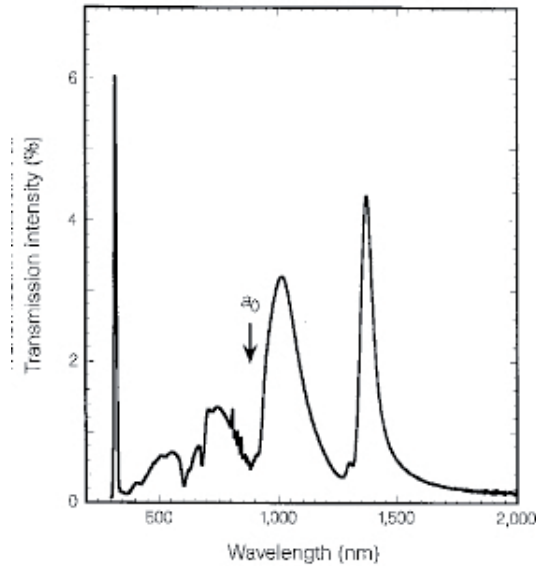


Fig. 2.1: esempio di EOT su NHA di Ag ($a_0 = 0.9 \mu\text{m}$, $d = 150$ nm, $t = 200$ nm)

Questo significa che gli array di fori mostrano per talune lunghezze d'onda trasmissioni di luce superiori rispetto ad un foro macroscopico di dimensioni equivalenti alla somma dei fori della struttura.

La cosa è ancora più stupefacente se si pensa che la trasmissione della luce attraverso un singolo foro avviene con un'intensità che è sensibilmente inferiore all'unità [8, 9].

E' quindi chiaro che nel fenomeno di trasmittanza ottica straordinaria il film di metallo non è soltanto uno schermo al passaggio di luce ma partecipa attivamente al processo [10]. Grande interesse è stato suscitato nella comunità scientifica alla scoperta di questa particolare proprietà, sia per la sua alta efficienza di trasmissione sia per la possibilità di ingegnerizzare il processo modificandone la nano struttura.

La teoria più accreditata considera che i plasmoni di superficie, oscillazioni collettive di elettroni della banda di conduzione (si veda Fig.2.2), partecipino direttamente all'effetto di EOT [11], mediante l'effetto di accoppiamento di essi con la luce a una data lunghezza d'onda.

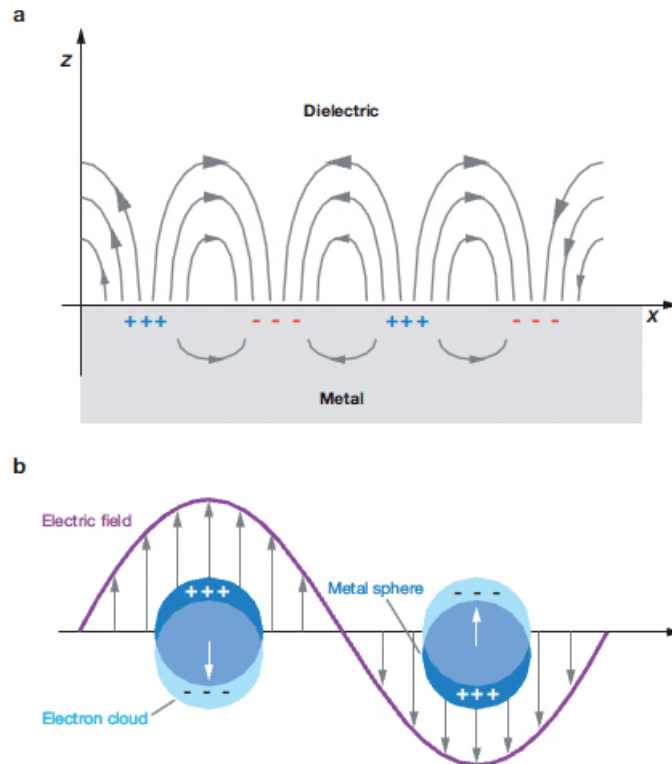


Fig. 2.2: Rappresentazione schematica di (a) propagazione del plasmon di superficie, (b) Superficie plasmonica localizzata

Capitolo 3

Nanosphere Lithography

In questa tesi la sintesi di nanohole array si è basata sulla tecnica denominata Nanosphere Lithography (NSL), presentata per la prima volta (sotto il nome di nanolithography) da Deckam [5] e poi resa celebre da Van Duyne [12]. Oggigiorno la NSL è molto utilizzata a livello sperimentale essendo una tecnica economica, flessibile, veloce e rapida nelle fasi di produzione. Questo metodo si basa sulla deposizione di mono o bistrato di particelle sferiche da una soluzione colloidale su un substrato che è quindi utilizzato come maschera per la deposizione di materiale. Lo strato di particelle ottenuto è esattamente il 'negativo' della struttura desiderata sulla quale viene depositato del materiale. Rimuovendo lo strato di particelle si ottengono le nanostrutture con dimensioni variabili tra i 100 nm e il micron.

Alle procedure convenzionali della NSL se ne possono affiancare altre (come è stato fatto qui) ottenendo una grande varietà di nano strutture.

3.1 Self-assembly di nanosfere di polistirene

Esistono diverse tecniche tramite le quali è possibile depositare la soluzione di nanosfere sul substrato desiderato come per esempio lo spin coating, il drop coating o il thermoelectrically cooled angle coating.

La metodologia di deposizione utilizzata si è basata sul lavoro di Schatz [13] che partendo da una sospensione colloidale di nanosfere di polistirene in alcol, produce un monolayer di particelle auto-assemblate (vedi figura 3.1).

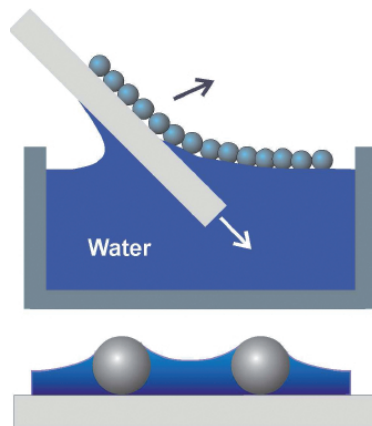


Fig. 3.1: Schema del meccanismo di deposizione

La sospensione di particelle viene depositata su un substrato (Si, SiO₂, SLG), che è poi immerso in acqua. A questo punto al menisco tra la dispersione di alcol e il bagno di acqua inizia l'autoassemblamento del monolayer di polistirene che galleggia in superficie. Una volta raccolto con un substrato il monolayer di particelle queste, durante la fase di evaporazione dell'acqua, si compattano grazie alle forze di capillarità, fino a dare una struttura tanto densa quanto ben impaccata, come descritto in Fig.3.2. Questa struttura è poi la base di partenza per le successive fasi di sintesi.

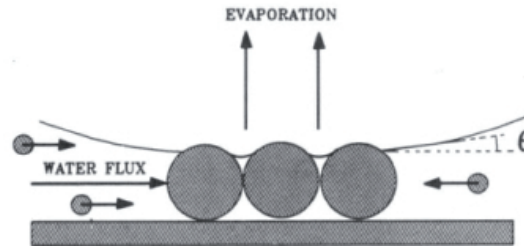


Fig. 3.2: Flussi convettivi delle particelle durante la fase di evaporazione

3.2 Reactive Ion Etching

Il secondo passo nella produzione dei nanohole array consiste nella riduzione della dimensione delle nanosfere senza modificarne la posizione reticolare. Il risultato di questa operazione sarà il negativo della struttura desiderata che verrà in seguito sintetizzata depositando il metallo su di essa. Il processo di etching utilizzato deve essere in grado di erodere le particelle in maniera graduale e con una velocità controllabile mantenendo la periodicità iniziale. Inoltre il processo deve essere pulito e anisotropo, in modo tale da non compromettere la regolarità della nano struttura finale.

Tra le varie tecniche di dry etching utilizzate nella micro e nano fabbricazione, si è utilizzato il Reactive Ion Etching process (RIE). Esso è la felice combinazione tra lo sputtering e la reattività chimica delle specie ionizzate. Il RIE utilizza un plasma chimicamente reattivo per rimuovere in maniera controllata il materiale dal substrato in esame.

Il sistema è sostanzialmente costituito da una camera cilindrica posta in condizioni di vuoto (solitamente nell'intervallo $1 \div 500$ mtorr) all'interno della quale è posto su un porta campioni piatto il substrato da trattare. Il porta-campioni è isolato elettricamente dal resto della camera con un sistema di messa a terra. All'interno della camera viene fatto scorrere il gas specifico per il tipo di erosione, che viene trasformato in plasma mediante l'applicazione di un campo elettromagnetico a radio frequenza (RF). Il generatore RF è utilizzato solitamente ad una frequenza di 13.56 MHz.

Non è stato ben compreso il reale meccanismo alla base del processo di etching che comunque può essere suddiviso nelle seguenti fasi (3.3 nella pagina successiva):

Gli ioni positivi all'interno della plasma, grazie alla presenza della forte differenza di potenziale con il portacampioni, vanno a collidere contro di esso. A questo punto gli ioni assorbiti dal substrato reagiscono chimicamente provocando l'erosione di materiale e la conseguente formazione di prodotti di reazione che, essendo volatili, vengono de-assorbiti dal sistema ed espulsi dalla camera tramite il sistema di vuoto.

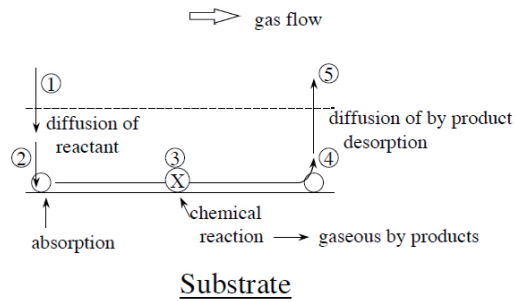


Fig. 3.3: Schema del meccanismo di RIE

La fase di desorbimento dei prodotti della reazione di etching è una delle fasi più critiche dell'intero processo ed è possibile per le specie con un'alta pressione di vapore alla temperatura di lavoro che è solitamente minore di 100°C .

La cinetica di erosione è controllata principalmente dalla diffusione di ioni dal plasma alla superficie del campione.

3.3 Physical Vapour Deposition: lo Sputtering

Ottenuta la diminuzione del volume delle nanosfere di PS per mezzo del processo di etching si passa alla deposizione di metallo sul substrato, operazione che viene eseguita tramite il sistema di sputtering.

Il sistema di Sputtering consiste nella rimozione fisica (e non quindi termica) di materiale da un target (in questo caso metallico), per mezzo della collisione di un gas inerte. Le particelle che vanno a colpire il target producono la diffusione di atomi di materiale in tutte le direzioni, con una distribuzione di intensità controllata dal coseno dell'angolo di incidenza [14]. L'unione degli atomi di materiale diffuso che si deposita sul campione formerà il film sottile che ha dimensioni solitamente inferiori al micrometro. Essendo l'emissione di atomi estratti dal target non perpendicolare alla superficie è necessario porre il porta campioni in prossimità del target, evitando così i possibili effetti ombra che comprometterebbero la produzione nanohole cilindrici. Lo sputtering non è comunque l'unico fenomeno che si manifesta quando gli ioni interagiscono con la superficie del target, infatti:

- Alcuni ioni possono essere riflessi, probabilmente perdendo la carica elettrica. Questo fenomeno è alla base della Ion Scattering Spettroscopy, una tecnica di indagine superficiale di caratterizzazione dei materiali;
- Lo ione può causare l'uscita di elettroni dal materiale (emissione di elettroni secondari);
- Lo ione si può impiantare nel target;
- Lo ione può provocare riarrangiamenti di materiale all'interno del target (formazione di dislocazioni, difetti interstiziali etc.).

Al fine di migliorare le prestazioni del sistema di base di Sputtering, chiamata DC Diode Sputtering, sono stati concepiti nuovi sistemi come l'RF Diode Sputtering, il Magnetron Sputtering o lo Ion Beam Sputtering. Il questo lavoro di tesi è stato utilizzato il sistema Magnetron Sputtering.

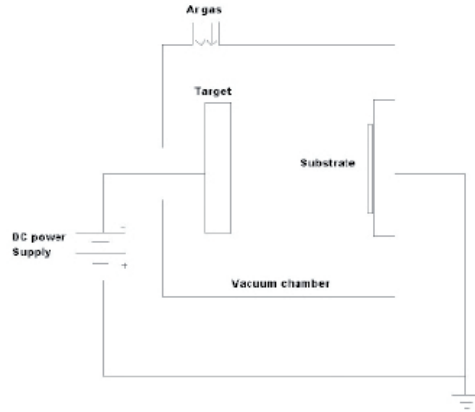


Fig. 3.4: Rappresentazione circuitale del sistema di Sputtering

Questo sistema, rappresentato schematicamente figura 3.4, è composto da una camera a vuoto all'interno della quale il target e il substrato sul quale depositare materiale sono inseriti in un circuito elettrico. Il target è il catodo del circuito elettrico e gli è applicato un voltaggio negativo mentre all'anodo viene posto il substrato. Il gas inerte, entrando nella camera si ionizza parzialmente a causa del campo elettrico presente formando il plasma. Gli elettroni liberati vengono attratti dall'anodo, mentre la parte di ioni positivi, andando a colpire con forza il target, ne provocheranno la diffusione in forma di particelle all'interno della camera. Al fine di accelerare il processo di erosione, rallentato dalla bassa densità di corrente che si forma sul target e del basso grado di ionizzazione del plasma viene usato il cosiddetto magnetron effect: viene creato nell'area intorno al target un campo magnetico che confina gli elettroni nell'intorno dello stesso migliorando decisamente la densità di plasma. Il campo è prodotto per mezzo di magneti posti sotto il target che producono linee di campo parallele alla superficie.

Grande importanza riveste il tipo di gas utilizzato per la generazione di plasma. Deve essere utilizzato infatti un gas nobile in modo che questo non interagisca chimicamente con il target né tantomeno con il film in via di formazione.

Un altro aspetto da considerare è il grado di vuoto da raggiungere all'interno della camera. La pressione di lavoro deve essere sufficiente a produrre abbastanza collisioni tra gli elettroni e le particelle all'interno del gas in modo da produrre una discreta densità di carica; d'altro canto una eccessiva pressione può causare una predominanza del numero di collisioni di materiale estratto dal target con il plasma, compromettendo il loro arrivo al substrato. Le pressioni tipiche di lavoro sono nell'intervallo $30 \div 120 \times 10^{-3}$ mbar.

3.4 Rimozione delle nanosfere

La fase di rimozione delle nanosfere, operazione solo in apparenza scontata e di facile attuazione, è una delle fasi più delicate dell'intera operazione, essendo il film di metallo depositato di poco spessore e con scarsa adesione al substrato. In letteratura il procedimento è solitamente effettuato in maniera fisica, usando nastro adesivo sul campione [7], o in maniera chimica, utilizzando solventi organici come toluene o etanolo. Entrano in gioco in questa fase il grado di rugosità della superficie deposta, l'entità dello spessore di metallo depositato e la spaziatura tra le particelle ottenuta

durante la fase di etching. Non è quindi possibile definire a priori una procedura standard per lo svolgimento di questa operazione.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

Nel capitolo vengono descritte in dettaglio le procedure utilizzate in questo lavoro per la produzione di Nanohole array e vengono presentati i risultati sperimentali ottenuti sia sotto l'aspetto strutturale, valutando le proprietà morfologiche e i parametri di cella della nanostruttura, sia valutando le proprietà di trasmissione e riflessione ottica. In particolare si dimostrerà la trasmissione ottica straordinaria e in secondo luogo si verificheranno le variazioni degli spettri di trasmittanza in funzione dei parametri di cella.

Infine si confronteranno i risultati sperimentali con modelli di simulazione ottenuti tramite metodi agli elementi finiti.

4.1 Ottimizzazione delle procedure di sintesi di particelle autoassemblate

Sono stati prodotti con questa tecnica monolayer di particelle con dimensione variabile tra 330 e 1390 μm . Le particelle, commerciali acquistate dalla Microparticle GmbH in soluzione acquosa al 10% in peso, sono state disperse in isopropanolo in quantità 1:1 in volume ottenendo una concentrazione all'incirca del 5% Wt. I substrati utilizzati per le deposizioni (wafer di silicio e vetri SLG), tagliati in dimensioni all'incirca di 2.5×2.5 cm, sono stati puliti in soluzione piranha (soluzione 3:1 di acido solforico H_2SO_4 e acqua ossigenata H_2O_2) per 40 minuti alla temperatura di 90°C, risciacquati utilizzando acqua milli-Q ($18.2 M\Omega cm^{-1}$) e quindi asciugati utilizzando un flusso di azoto.

La procedura di pulizia sopra descritta, risulta un passaggio fondamentale per la riuscita dell'intera operazione di sintesi: essa fa diventare il substrato leggermente idrofobico, rendendo possibile la raccolta di particelle. Se il substrato fosse idrofilico non sarebbe praticabile la raccolta della maschera di particelle fluendo questa insieme al solvente. Una volta preparati i substrati sono stati applicati su di essi 20 μm della dispersione preparata e quindi immersi in acqua.

Al fine di aumentare la riproducibilità e ridurre l'operatore-dipendenza della fase di immersione della sospensione sul substrato si è utilizzato un robot azionato da un piccolo motore elettrico, con possibilità di traslazione verticale. Il substrato è collegato al robot per mezzo di una lamina a T di alluminio e, per evitare vibrazioni durante la fase di autoassemblamento, il sistema è stato isolato da due strisce di gomma morbida alla base del robot.

Mentre il sistema automatizzato di immersione si è rivelato affidabile, il movimento dello strato di particelle formato sul bagno di acqua non permette allo stesso

meccanismo ad un solo grado di libertà di fornire un aiuto nella fase di raccolta che quindi è compiuta manualmente.

I campioni così prodotti sono quindi asciugati a temperatura ambiente. Con questa procedura è stato possibile ottenere particelle di polistirene ben impaccate in strutture policristalline con domini senza difetti di dimensioni tipicamente di $50 \times 50 \mu m^2$ (come in Fig. 4.1) potendo arrivare fino a $100 \times 100 \mu m^2$ su aree dell'ordine del cm^2 .

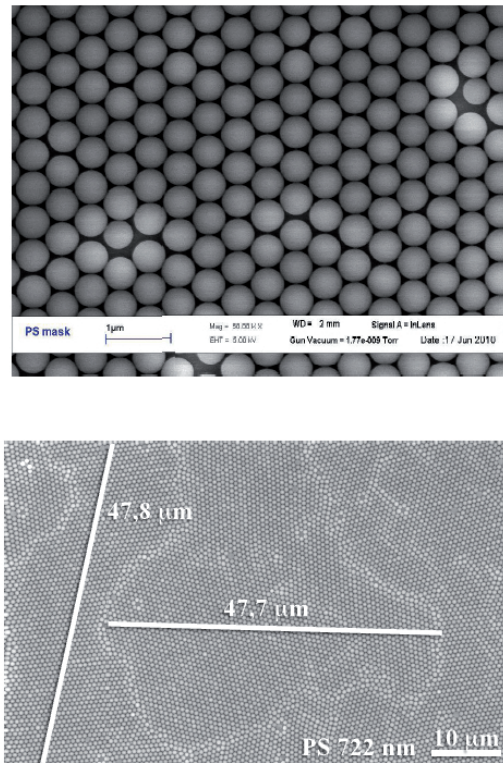


Fig. 4.1: Immagini SEM di monolayer autoassemblati di nanosfere. I domini senza difetti sono dell'ordine di $50 \times 50 \mu m^2$

Nonostante l'uso di un sistema di produzione semi-automatizzato la produzione di maschere di PS risulta comunque poco riproducibile soprattutto per particelle di più grandi dimensioni dove la diminuzione di interazione tra le particelle rende il sistema più sensibile alle vibrazioni durante le fasi di deposizione. I principali difetti riscontrati nei campioni prodotti sono la formazione di zone non perfettamente impaccate, la presenza di bordi di grano e la formazione di bistrati di particelle come è possibile vedere in figura 4.2 nella pagina successiva .

4.2 Reactive Ion Etching su maschere di polistirene

Il sistema di RIE qui utilizzato è stato ricavato da una macchina da sputtering, nella quale il campione da trattare è stato posto sul wafer porta target, in maniera tale da sfruttare il normale funzionamento di questo dispositivo per realizzare l'etching della maschera. Sono state studiate diverse condizioni di lavoro mantenendo una potenza del generatore di radiofrequenze a 25 W.

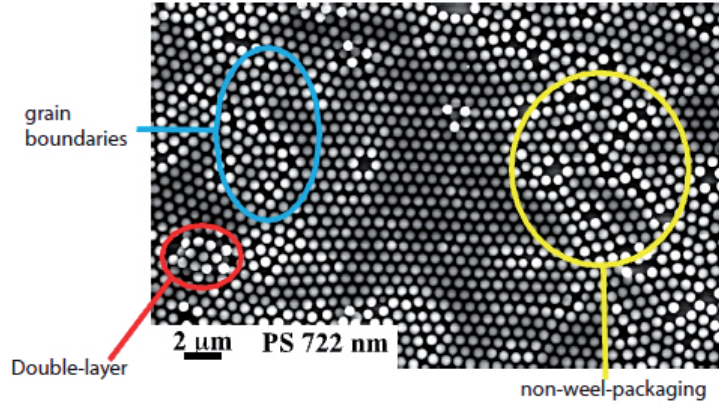


Fig. 4.2: Immagine SEM di particelle di PS dove sono visibili i principali difetti

Esistono molti lavori in letteratura dove è utilizzato il sistema RIE per la riduzione di particelle di polistirene. Ciò che li differenzia principalmente è il tipo di gas utilizzato per l'erosione [15, 16, 17, 18].

Tipicamente il gas usato per l'erosione a livello industriale è una miscela di CF_4 e O_2 ma, provocando questa un'erosione del substrato oltre che delle nanosfere, è stata sostituita da una miscela di Ar e O_2 in rapporto di pressioni $\frac{P_{\text{Ar}}}{P_{\text{O}_2}} = 0.7$, con una pressione di lavoro $P_{\text{lavoro}} = 4 \times 10^{-2} \text{ mbar}$.

Sono state processate maschere di nanosfere di dimensione variabile tra 330 e 1390 nm sia su substrati di SLG, destinati alla successiva fase di deposizione di metallo, sia su Si, in maniera da poter studiare facilmente la cinetica di etching tramite analisi SEM.

Come si può notare dalla figura 4.3 nella pagina seguente che mostra la variazione del raggio della sfera in funzione del tempo di etching per maschere da 722 nm, si vede come la prima parte dell'erosione segua una legge di tipo lineare, mentre per più lunghi tempi di trattamento il processo avvenga in maniera molto più rapida. Valutando la zona di linearità con maschere di diverse dimensioni iniziali di figura 4.3 nella pagina successiva risulta chiaro che la legge cinetica sia valida per ciascuna di esse. I dati sono stati interpolati con una regressione lineare ottenendo la seguente velocità di etching (etching rate):

$$e.r. = 8.5 \pm 0.7 \text{ nm/min} \quad (4.1)$$

Viceversa la parte di divergenza dalla linearità dipende fortemente dalle dimensioni iniziali della sfera e quindi non è possibile definire una legge univoca che la determini per ogni dimensione. La figura 4.4 a pagina 21 mostra l'immagine SEM del campione di sfere da 722 nm trattato per 22.5 min e misurato con un angolo diverso da 90° con la superficie del campione. Essa mostra come l'erosione del campione non avvenga isotropicamente ma la diminuzione principale si ha sull'asse verticale rendendo le particelle schiacciate. Inoltre le sfere del campione tendono a diventare rugose sulla parte di superficie attaccata, cosa peraltro di poco interesse essendo la sfera il negativo della struttura che si desidera ottenere e che verrà rimossa durante le successive fasi.

Protraendo la durata del trattamento la sfera si deforma fino ad a perdere le sue caratteristiche di sferoidaltà e iniziando a mostrare la scomparsa della periodicità esagonale.

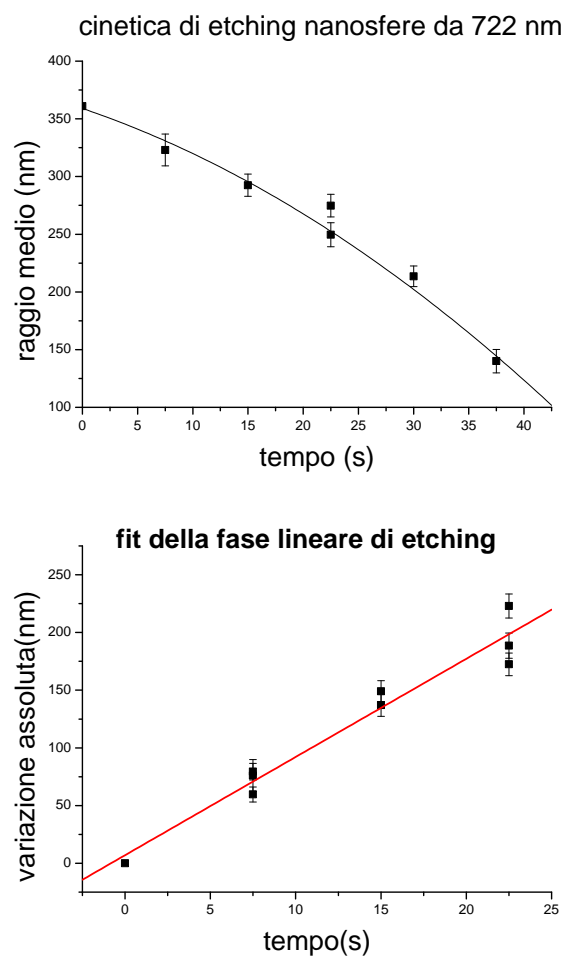


Fig. 4.3: Variazione del raggio medio per nanosfere da 722nm e interpolazione lineare della prima fase di etching

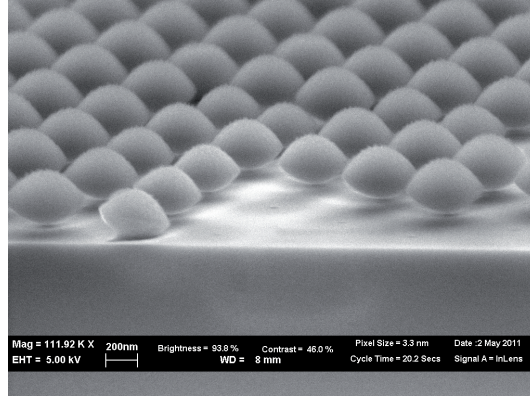


Fig. 4.4: Immagine SEM di un campione di particelle da 722 nm trattato 22.5 *min.* E' evidente l'anisotropia di erosione del campione

4.3 Deposizione del Metallo

Il metallo è stato depositato sui campioni tramite il sistema di magnetron sputtering. Si è depositato Au o Ag. Come si vede la pressione di lavoro è stata posta a 5×10^{-3} *mbar*, che è il valore minimo di pressione oltre il quale non avviene l'accensione del plasma. Il gas utilizzato per l'accensione del plasma è l'Ar, che essendo un gas nobile non interagisce con il sistema, e per rendere l'ambiente di deposizione il più pulito possibile, si è partiti da pressioni base inferiori a 3×10^{-6} *mbar*. Quest'ultima precauzione, è strettamente necessaria per le deposizioni con Ag al fine di evitare la possibilità di ossidazione del target. Le velocità di deposizione di oro e argento sono:

$$D_{Ar} = 2.4 \pm 0.1 \text{ nm/min} \quad (4.2)$$

$$D_{Au} = 0.7 \pm 0.1 \text{ nm/min} \quad (4.3)$$

Sono state fatte deposizioni di metallo su particelle di dimensione variabile tra 535 e 1390 nm a diversi tempi di RIE.

4.4 Caratterizzazione strutturale

La caratterizzazione strutturale dei NanoHole Array ottenuti è stata ottenuta tramite le tecniche di microscopia SEM (Scanning Electron Microscopy) e AFM (Atomic Force Microscopy). Dalle immagini ottenute utilizzando il software Gwyddion sono stati misurati i seguenti parametri (vedi figura 4.5 nella pagina successiva):

- Il periodo a_0 , cioè la distanza interbuco, che corrisponde esattamente alla dimensione iniziale delle sfere utilizzate;
- Il diametro del foro d , corrispondente alla dimensione delle sfere dopo trattamento RIE;
- Lo spessore del film depositato t .

Come si può osservare dall'esempio in figura 4.6 a pagina 23, aumentando il tempo di RIE nella zona di linearità è possibile produrre campioni con dimensione del foro decrescenti mantenendone la periodicità esagonale.

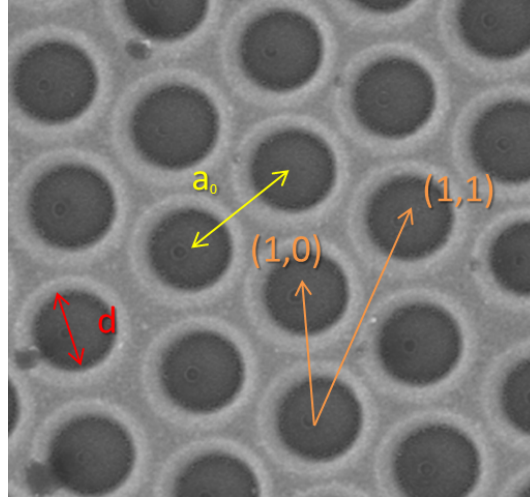


Fig. 4.5: Parametri geometrici del NHA: a_0 periodo, d passo. Le due frecce indicano con i corrispondenti indici di Miller la struttura cristallografica bidimensionale del NHA

Misurando gli spessori dei NHA e confrontandoli con film omogenei ottenuti durante la stessa deposizione si è notata una certa discrepanza. Ciò è probabilmente dovuta ad aspetti geometrici della deposizione: l'angolo con il quale arriva metallo sul campione utilizzando la tecnica di sputtering causa un effetto "ombra" che ha tra le sue conseguenze anche questa disomogeneità di spessori. Per rapporti $\frac{a_0}{d}$ grandi l'effetto ombra è molto marcato.

4.5 Caratterizzazione Ottica

Le misure di trasmittanza ottica sono state effettuate utilizzando uno spettrofotometro UV-Visible-NIR JASCO 670. Lo strumento utilizza per la generazione di luce due lampade, una al deuterio per la zona tra 190 e 350 nm, e l'altra di tipo alogeno per la produzione di luce nell'intervallo 330 ÷ 2700 nm. I detector installati sono un tubo fotomoltiplicatore e una cella fotoconduttiva in PbS. I campioni sono stati osservati nell'intervallo di lunghezza d'onda tra 300 e 2500 nm.

4.5.1 Trasmittanza vs Teoria classica

Al fine di verificare qualitativamente l'effetto di trasmittanza ottica straordinaria (EOT), sono stati misurati gli spettri di trasmissione sui campioni prodotti e su film ottenuti durante la stessa deposizione.

Attraverso la legge di Lambert-Beer si può definire la trasmittanza di un oggetto attraverso la relazione (4.4):

$$T = e^{-\mu t} \quad (4.4)$$

dove μ è il coefficiente di assorbimento e t è lo spessore del mezzo attraverso cui passa la luce.

Per un film omogeneo varrà quindi una legge del tipo :

$$T_{film} = e^{-\mu_{film} t} \quad (4.5)$$

Considerando la struttura NanoHole Array da un punto di vista strettamente geometrico come un oggetto composto da film metallico e aria con frazioni volumetriche rispettivamente f_{met} e $f_{aria} = 1 - f_{met}$, si può scrivere la legge di Lambert-Beer

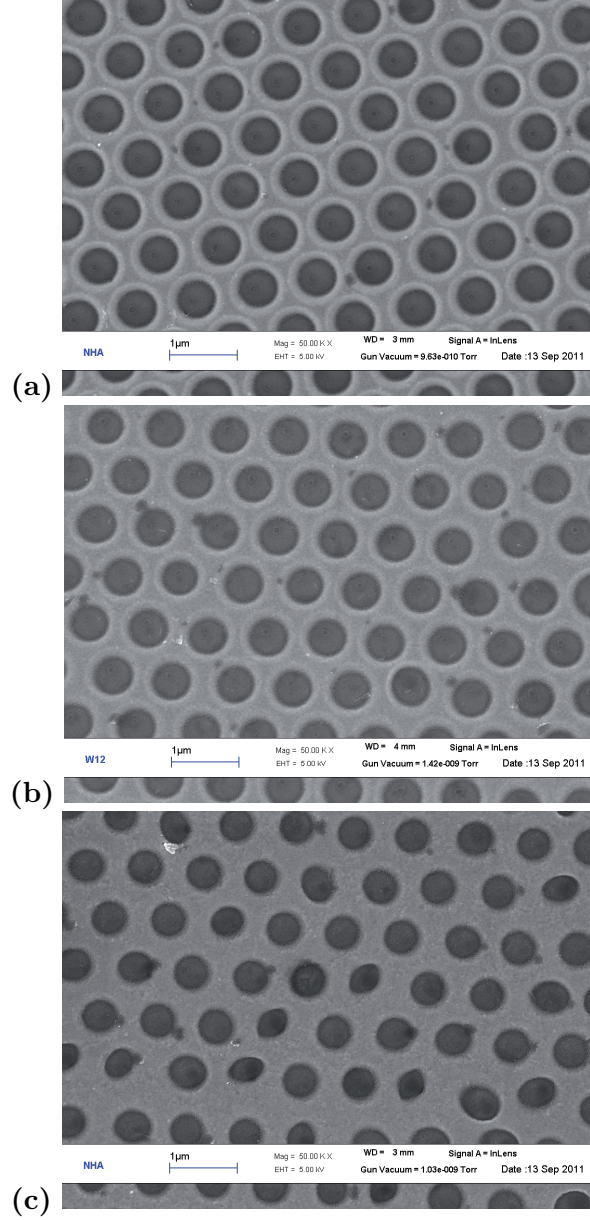


Fig. 4.6: Immagini SEM di NHA prodotti da particelle con $a_0 = 920 \text{ nm}$ a tempi di RIE crescenti: (a) 33 min, (b) 35 min, (c) 40 min

come:

$$T_{NHA,geom} = e^{-(\mu_{met}f_{met} + \mu_{aria}f_{aria})t} \quad (4.6)$$

e considerando trascurabile il contributo assorbitivo della frazione d'aria, μ_{aria} :

$$T_{NHA,geom} = e^{-\mu_{film}f_{met}t} \quad (4.7)$$

Per ottenere lo spettro $T_{NHA,geom}$ si è misurata la trasmittanza di un film T_{film} di spessore t proveniente dalla stessa deposizione del corrispondente NanoHole Array e utilizzando le frazioni d'aria calcolate in base a considerazioni geometriche si è ricavato:

$$T_{NHA,geom} = (T_{film})^{f_{met}} \quad (4.8)$$

Questa relazione corrisponde in prima approssimazione alla previsione "classica" dello spettro di trasmittanza, cioè quello ricavato facendo solo considerazioni di tipo geometrico.

Il confronto è stato quindi effettuato con i risultati sperimentali. Tenendo conto che, come visto precedentemente al paragrafo 4.4, gli spessori di film omogeneo e NHA possono differire in determinate condizioni di deposizione, i valori di trasmittanza misurati sperimentalmente sono stati normalizzati rispetto allo spessore come segue:

$$T_{NHA,expnorm} = (T_{NHA,exp})^{t/t'} \quad (4.9)$$

dove t è lo spessore del film omogeneo e t' è lo spessore misurato sul NHA.

In figura 4.7 si può vedere il confronto tra le trasmittanze normalizzate (4.9) (4.8) per NHA di Au di periodo $a_0 = 1390\mu m$ con spessore $t = 215nm$.

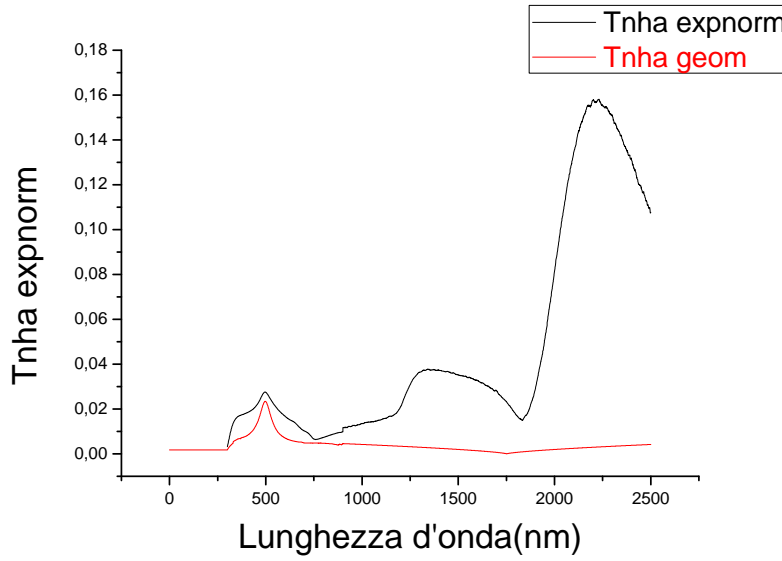


Fig. 4.7: confronto fra campione $a_0 = 1390nm$ $t = 215nm$ e previsione geometrica

Come si può notare il campione prodotto sperimentalmente mostra trasmissioni che sono decisamente maggiori di quelle previste geometricamente, a dimostrazione dell'effetto di trasmissione ottica straordinaria. In particolare il picco di trasmittanza attorno a 2300 nm in una zona abbondantemente oltre il limite di diffrazione ($\lambda/2$), dove non dovrebbe essere possibile il passaggio di radiazione luminosa, non sarebbe spiegabile se non in base alla EOT.

4.5.2 Trasmittanza vs Dimensione del foro d

Sono stati confrontati gli spettri di trasmittanza di NHA su Au e Ag con spessore e periodo uguali, al variare delle dimensioni del foro d , variazione ottenuta aumentando il tempo di RIE come mostrato in sez 4.2. In figura 4.8a a fronte è mostrato il comportamento in trasmittanza di NHA di periodo $1390\mu m$ con spessore $t = 85nm$.

Si nota che la trasmittanza diminuisce al diminuire della dimensione dei fori, come è logico aspettarsi essendo minore la frazione di aria. Si nota però che il campione con dimensione del foro di $988\mu m$ mostra un leggero discostamento da questo andamento, ma ciò può essere considerato semplicemente conseguenza di un minor grado di ordine della struttura di particelle autoassemblate (vedi sezione 4.1)

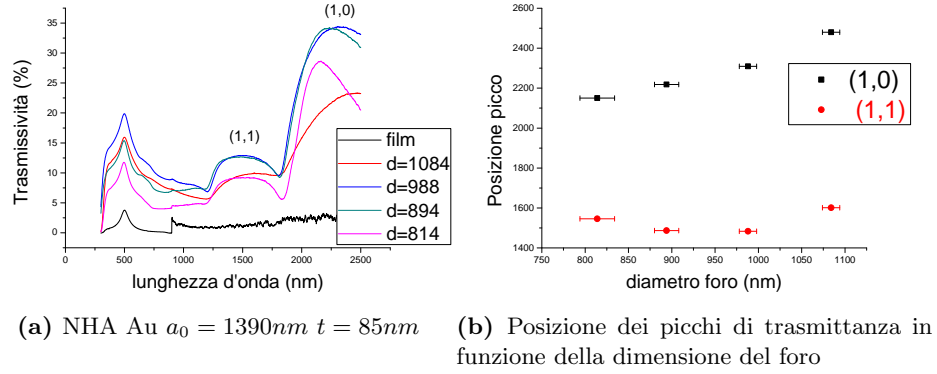


Fig. 4.8: Trasmittanza di NHA di Au con $a_0 = 1390\text{ nm}$ e $t = 85\text{ nm}$

che ha comportato la diminuzione della frazione d'aria. La posizione dei picchi lungo la direzione (1,0) mostra un red-shift all'aumentare della dimensione del foro, mentre la posizione del picco (1,1) non mostra una dipendenza marcata al variare di questo parametro (vedi figura 4.8b). La larghezza di quest'ultimo picco misurato non permette comunque di escludere completamente, per oggetti con una definizione strutturale migliore, questa dipendenza.

4.5.3 Trasmittanza vs Periodo a_0

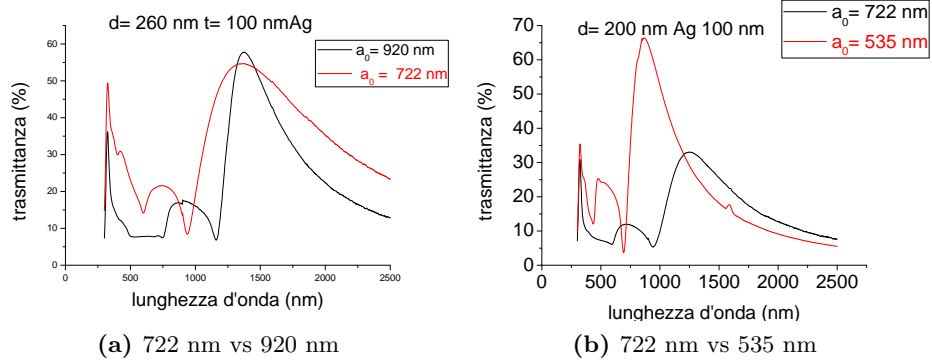


Fig. 4.9: Trasmittanze di NHA in Ag con spessore $t = 100\text{ nm}$

Nelle figure 4.9 sono mostrati gli spettri di NHA dove la variabile è il periodo a_0 , mantenendo costanti gli altri parametri di cella. La dipendenza della posizione del picco è molto marcata in tutti e due gli spettri, mostrando uno spostamento verso il rosso all'aumentare di a_0 .

4.5.4 Trasmittanza sperimentale e modelli interpretativi

Come ulteriore strumento di indagine sul comportamento dei NHA, è stata prodotta una modellizzazione dello spettro di trasmittanza utilizzando il metodo agli elementi finiti (Finite Element Method, FEM). In sostanza questo metodo di risoluzione è stato applicato per risolvere puntualmente le equazioni di Maxwell su una cella unitaria con simmetria esagonale, come esagonale è la struttura sintetizzata in questo

lavoro. Il modello è stato confrontato con lo spettro misurato sperimentalmente (vedi figura 4.10).

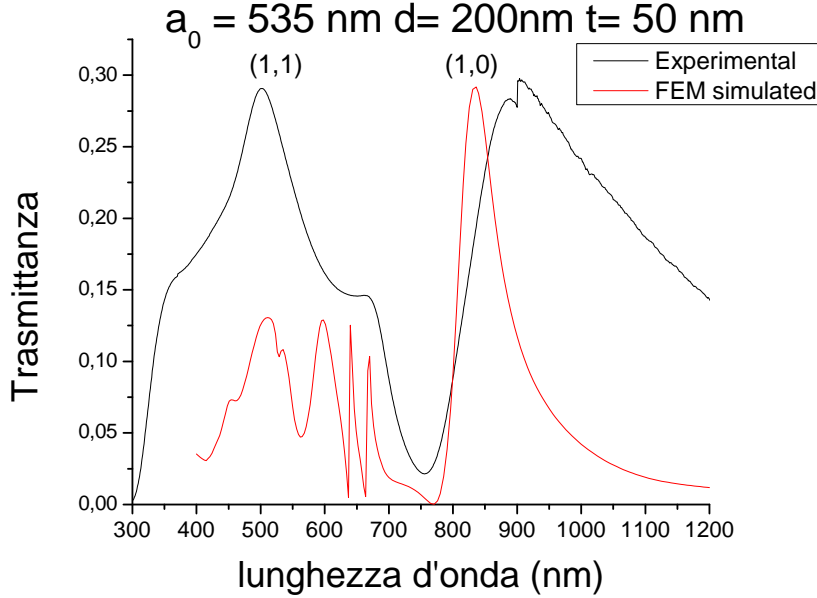


Fig. 4.10: Confronto fra simulazione FEM (curva rossa) e trasmittanza sperimentale (curva nera)

Come si può notare, si ha un buon accordo tra misure e simulazione. I picchi reali mostrano uno spostamento verso il rosso, che può essere causato dalla presenza di imperfezioni. Inoltre le strutture visibili nella simulazione nell'intorno $550 \div 700nm$ scompaiono nella misura sperimentale. Questa scomparsa, unitamente alla forma dei picchi molto stretta può indicare che l'effetto che le ha prodotte sia dovuto principalmente a fenomeni di interferenza, che infatti sono molto sensibili alla imperfezione della struttura. E' comunque visibile intorno a $650nm$ una spalla del picco (1,1), che può essere dovuta a questo fenomeno di interferenza.

La posizione del massimo di trasmissione per i picchi è anche esprimibile con questa relazione analitica [19]:

$$\lambda_{max} = a_0 \left[\frac{4}{3} (i^2 + ij + j^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (4.10)$$

dove a_0 è il periodo, gli indici (i,j) sono ordini di risonanza di Bragg (indici di Miller), e ϵ_d e ϵ_m rispettivamente la funzione dielettrica del dielettrico e la funzione dielettrica del metallo. Questa relazione è implicita, essendo le funzioni dielettriche del metallo dipendenti dalla lunghezza d'onda, e quindi è stata risolta utilizzando un algoritmo di calcolo iterativo.

Nello spettro in figura 4.11 a fronte sono state inserite due barre verticali che corrispondono alla posizione dei picchi (1,0) e (1,1) predetti dall'equazione (4.10) per un campione di NHA in Au, e che si trovano a $\lambda_{(1,1)} = 474nm$ (linea rossa) e $\lambda_{(1,0)} = 746nm$ (linea blu).

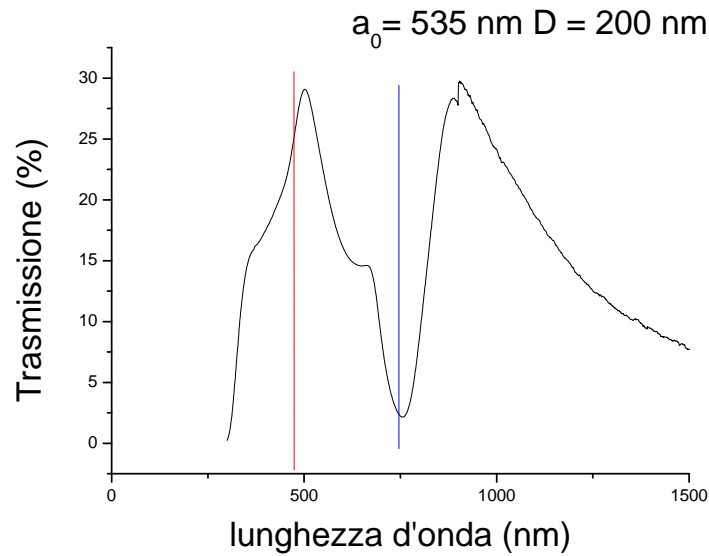


Fig. 4.11: Confronto Trasmittanza sperimentale di NHA di Au e la posizione attesa dei picchi in base alla relazione (4.10)

La posizione dei picchi calcolati è spostata verso il blu, ma bisogna tenere conto del fatto che questa relazione analitica considera NHA di spessore tendente all'infinito, e quindi campioni di spessore 50 nm possono mostrare discrepanze rispetto a questa relazione.

A ulteriore conferma è mostrata in figura 4.12 la simulazione di due NHA con spessori di 50nm e 150nm.

È evidente come la posizione dei picchi si sposti verso quella calcolata con la relazione (4.10).

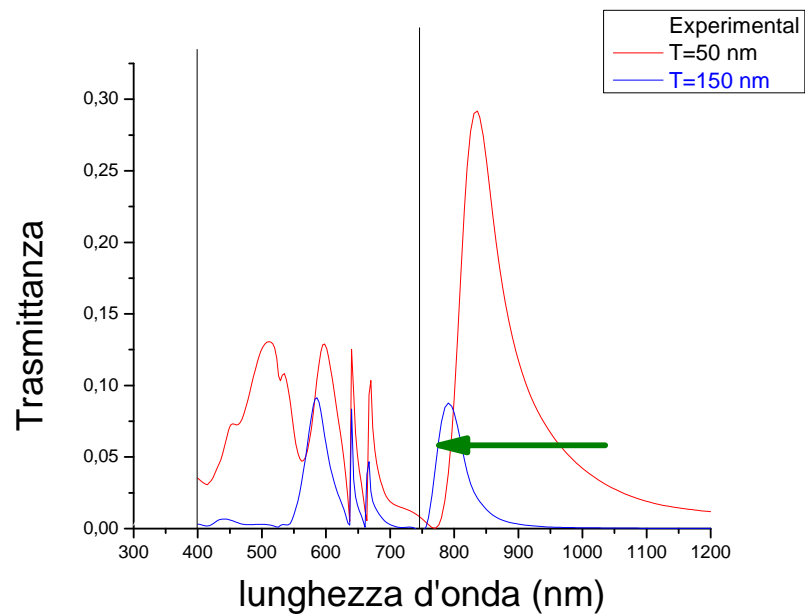


Fig. 4.12: Confronto modelli FEM per spessori 50nm e 150nm su NHA Au.. La freccia verde mostra come la posizione del picco (1,1) si sposta verso il blu all'aumentare dello spessore.

4.5.5 Misure Ellissometriche

Sono state fatte misure di tipo ellissometrico su alcuni campioni di NHA, per verificare il comportamento in riflettanza variare della dell'angolo di incidenza del campione. Lo strumento utilizzato è un ellissometro spettroscopico modello VASE della J. A. Woollam Co., Inc. Le misure mostrate sono state prodotte utilizzando un fascio di luce polarizzato di tipo p . Nelle figure 4.13 e 4.14 sono mostrati rispettivamente gli spettri per un film di Ag e per un NHA dello stesso spessore, misurati per tre angoli di incidenza diversi, al variare della lunghezza d'onda. Si nota che nello spettro di NHA sono presenti strutture non riscontrate nel campione film omogeneo. Ciò è dovuto alla particolare nanostruttura NHA che consente al fascio di luce incidente l'eccitazione delle risonanze plasmoniche. Inoltre la struttura periodica si accoppia a queste dando origine a risonanze tipo Bragg.

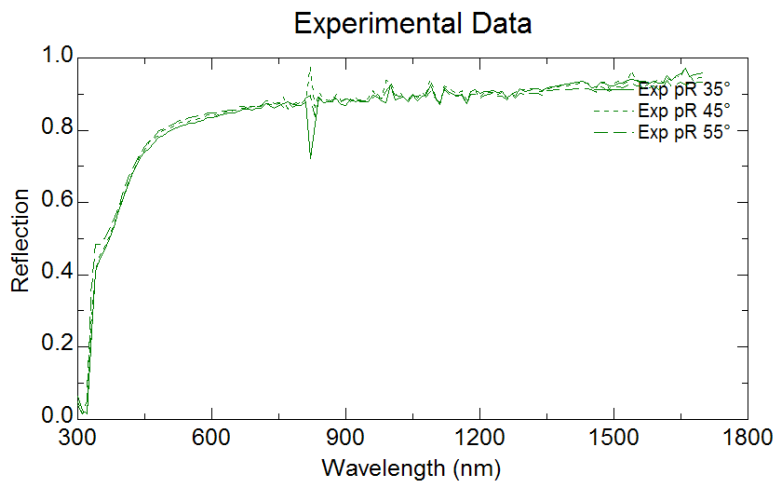


Fig. 4.13: Spettri in riflettanza di un film di Ag con $t = 70 \text{ nm}$

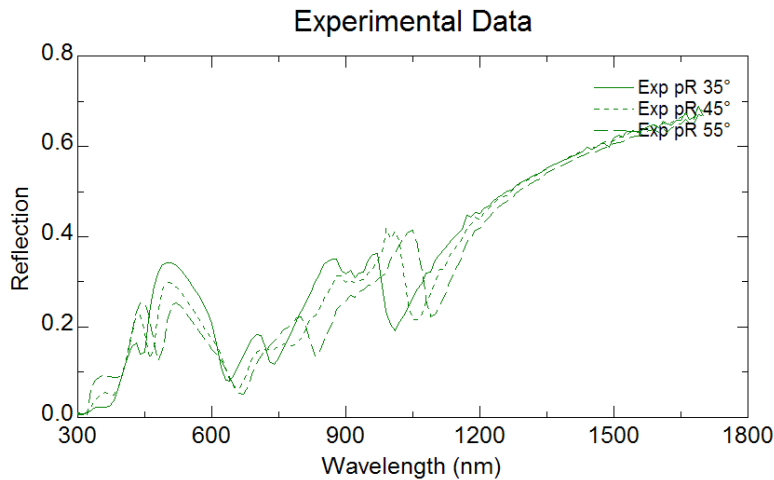


Fig. 4.14: Spettri in riflettanza di NHA di Ag $a_0 = 535 \text{ nm}$, $t = 70 \text{ nm}$, $d = 200 \text{ nm}$

Infine nella figura 4.15 a fronte, è mostrata la riflettanza in funzione dell'angolo di incidenza ad una lunghezza d'onda di 850 nm . Il deep che si manifesta intorno a 55° di incidenza è un altro sintomo dell'accoppiamento tra la radiazione incidente e il NHA tramite la generazione del plasmone di superficie che produce un decremento

della intensità riflessa quando la lunghezza d'onda e l'angolo soddisfano la legge di dispersione dielettrica plasmonica.

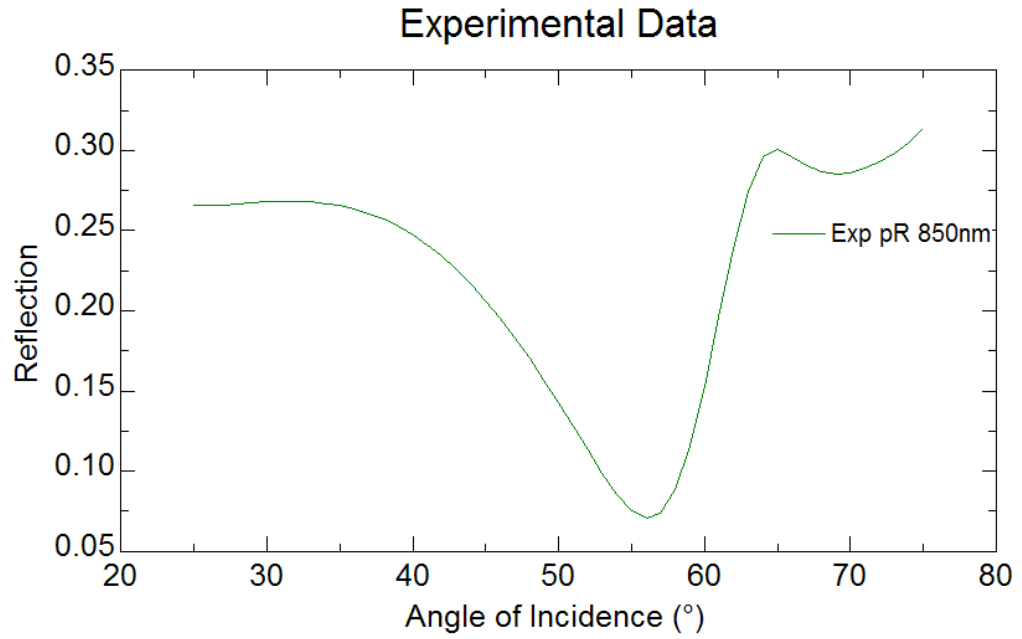


Fig. 4.15: Spettri in riflettanza in funzione dell'angolo di incidenza di NHA di Ag $a_0 = 535nm$, $t = 70 nm$, $d = 200nm$

Capitolo 5

Conclusioni

Sono stati prodotti con la tecnica NSL accoppiata a RIE dei NanoHole Array in Au e Ag di dimensione variabile a partire da particelle di Polistirene di dimensioni iniziali tra i 535 e 1390 nm, riuscendo a controllare in maniera agevole i parametri geometrici (periodicità, passo e spessore) e ottenendo strutture con domini senza difetti delle dimensioni dell'ordine dei $100 \times 100 \mu m^2$ su aree di qualche cm^2 . Nonostante la produzione si è rivelata veloce e molto semplice da attuare, la sua riproducibilità può essere ulteriormente migliorabile riducendone la sua operatore-dipendenza, che ne rende ancora l'uso esclusivamente a vantaggio della ricerca di base e non di una possibile produzione su più larga scala. Le fasi sulle quali è possibile ottimizzare le procedure sono la fase di self-assembly del monolayer, che è stata attuata con una tecnica semi-automatica, e la fase di deposizione del metallo, nella quale l'uso di un evaporatore può ridurre gli effetti di anisotropia strutturale riscontrati in alcuni campioni.

Tra i risultati principali di questo lavoro si è dimostrata la trasmissione ottica straordinaria partendo da misure di trasmissione su film e NHA e si sono verificate le variazioni negli spettri di trasmittanza in funzione della variazione dei parametri dimensione del foro, periodo e spessore. Le trasmittanze dei campioni poi sono stati confrontate con modelli ottenute con tecniche agli elementi finiti mostrando buon accordo con essi. Ulteriori analisi ottiche, come una caratterizzazione ellissometrica effettuata in maniera sistematica può aggiungere informazioni sul comportamento di questi sistemi anche verificando il comportamento al variare dell'angolo di incidenza della luce.

Gli sviluppi futuri di questa ricerca possono essere il tentativo di funzionalizzare i NHA per la produzione di dispositivi ottici, come per esempio nel campo della bio-sensoristica.

Bibliografia

- [1] Ebbesen T, Lezec H, Ghaemi H *et al.* (1998) *Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays*. Nature, **vol. 391**, **no. 6668**:pp. 667–669.
- [2] Brian B, Sepolveda B, Alaverdyan Y *et al.* (2009) *Sensitivity enhancement of nanoplasmonic sensors in low refractive index substrates*. Opt. Express, **vol. 17**, **no. 3**:pp. 2015–2023.
- [3] Altewischer E, Genet C, van Exter MP *et al.* (2005) *Polarization tomography of metallic nanohole arrays*. Opt. Lett., **vol. 30**, **no. 1**:pp. 90–92.
- [4] Fischer UC and Zingsheim H (1981) *Submicroscopic pattern replication with visible light*. Journal of Vacuum Science and Technology, **vol. 19**:p. 881.
- [5] Deckman HW and Dunsmuir JH (1982) *Natural lithography*. Applied Physics Letters, **vol. 41**, **no. 4**:pp. 377–379.
- [6] Hulteen JC and Van Duyne RP (1995) *Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, **vol. 13**, **no. 3**:pp. 1553–1558.
- [7] Lee SH, Bantz KC, Lindquist NC *et al.* (2009) *Self-Assembled Plasmonic Nanohole Arrays*. Langmuir, **vol. 25**, **no. 23**:pp. 13685–13693. PMID: 19831350.
- [8] Roberts A (1987) *Electromagnetic theory of diffraction by a circular aperture in a thick, perfectly conducting screen*. J. Opt. Soc. Am. A, **vol. 4**, **no. 10**:pp. 1970–1983.
- [9] Bethe HA (1944) *Theory of Diffraction by Small Holes*. Phys. Rev., **vol. 66**:pp. 163–182.
- [10] Garcia-Vidal FJ, Martin-Moreno L, Ebbesen TW *et al.* (2010) *Light passing through subwavelength apertures*. Rev. Mod. Phys., **vol. 82**:pp. 729–787.
- [11] Hanwei Gao JH and Odom TW (2006) *Direct evidence for surface Plasmon-Mediated enhanced light transmission through metallic nanohole arrays*. Nano Letters, **vol. 6**, **no. 9**:pp. 2104–2108.
- [12] Haynes C and Van Duyne R (2001) *Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics*. The Journal of Physical Chemistry B, **vol. 105**, **no. 24**:pp. 5599–5611.
- [13] Schatz G (2009) *Self-assembled nanospheres: an exciting playground*. Acta Phys. Pol. A, **vol. 115**, **no. 2**:pp. 431–434.

- [14] SM Rossmagel and D Mikelsen (1991) *Collimated magnetron sputter deposition* A.. J. Vac.Sci. Technol, **vol. 9**, **no. 2**:p. 262.
- [15] Tan BJY, Sow CH, Lim KY *et al.* (2004) *Fabrication of a Two-Dimensional Periodic Non-Close-Packed Array of Polystyrene Particles.* The Journal of Physical Chemistry B, **vol. 108**, **no. 48**:pp. 18575–18579.
- [16] Yan L, Wang K, Wu J *et al.* (2006) *Hydrophobicity of model surfaces with loosely packed polystyrene spheres after plasma etching.* The Journal of Physical Chemistry B, **vol. 110**, **no. 23**:pp. 11241–11246.
- [17] Wu P, Peng L, Tuo X *et al.* (2005) *Control of deposition channels in nano-sphere templates for high-density nanodot array production.* Nanotechnology, **vol. 16**:p. 1693.
- [18] Choi D, Yu H, Jang S *et al.* (2004) *Colloidal lithographic nanopatterning via reactive ion etching.* Journal of the American Chemical Society, **vol. 126**, **no. 22**:pp. 7019–7025.
- [19] Thio T, Ghaemi HF, Lezec HJ *et al.* (1999) *Surface-plasmon-enhanced transmission through hole arrays in Cr films.* J. Opt. Soc. Am. B, **vol. 16**, **no. 10**:pp. 1743–1748.