

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

DFMC – Laboratório de Óptica

Gravação e Caracterização de Nanoestruturas Bidimensionais em Relevo

Elsó Luiz Rigon

Orientadora:

Prof^a. Lucila Helena Deliesposte Cescato

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas

Março de 2003

Dedico este trabalho aos meu
pais, Leda e Elso, e a todos
aqueles de bom coração.

“Ninguém é tão forte, que nunca tenha chorado.
Ninguém é tão fraco, que nunca tenha vencido.
Ninguém é tão suficiente, para nunca ser ajustado.
Ninguém é tão inválido, que nunca tenha contribuído.
Ninguém é tão sábio, que nunca tenha errado.
Ninguém é tão corajoso, que nunca teve medo.
Ninguém é tão medroso, que nunca teve coragem.
Ninguém é tão alguém, que nunca precisou de ninguém.”
(Confúcio)

“Faça bom juízo de ti mesmo e proclame
este fato ao mundo, não em altas vozes, mas
em grandes feitos.”
(J. Paul Schmitt)

Agradecimentos

À Prof. Lucila Cescato pela amizade e orientação ao longo de todos estes anos.

À Aparecida do Carmo pela ajuda na sala limpa, pelas conversas descontraídas e pelas festinhas no laboratório.

Aos colegas de laboratório Edson, Cristiano, Ivan, Marcelo e Mosquera pelas discussões, ajudinhas e piadinhas.

Aos Profs. Jaime e Lunazzi, pelas discussões sobre óptica, física e ensino.

Aos sempre companheiros Prof. Braga, Marco Antônio e Antônio Costa, pelas discussões e ajuda nos experimentos.

À Selma, Alcides, Nice e, especialmente, Maria del Carmem, pelo apoio técnico.

Aos grandes amigos, David, Chico Paulo, Dupyckles, Odilas e toda galera da Rapeize pela companhia nos momentos de alegria e nas várias baladas, e, é claro, pelos infinitos e-mails.

À minha grande amiga Cris Adriano por todo o apoio e carinho compartilhado durante este período.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), e do Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa (FAEP-UNICAMP).

Resumo

Nesta tese foram desenvolvidos processos para gravação de nanoestruturas bidimensionais em relevo, utilizando-se exposições holográficas e litografia. São descritas as condições experimentais para a gravação de máscaras em fotorresina com diferentes perfis, assim como para a litografia do padrão bidimensional em três diferentes materiais: alumínio, níquel e carbono amorfo hidrogenado. Para a litografia foram utilizadas técnicas de *lift off*, evaporação térmica, eletrodeposição seletiva, deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD), e corrosão por plasma reativo (RIE).

Foram estudadas três propriedades ópticas apresentadas pelas nanoestruturas bidimensionais fabricadas em materiais dielétricos e metálicos: efeito anti-refletor, existência de bandas proibidas de propagação para fótons, e efeito de transmitância extraordinária. Além do estudo teórico, foram realizadas medidas experimentais do efeito anti-refletor em estruturas gravadas em fotorresina sobre vidro, e da transmitância extraordinária de nanofuros em filmes metálicos.

Abstract

This thesis describes the recording of two dimensional surface-relief nano structures, using double holographic exposures and lithography. The experimental conditions for recording photoresist masks are described, as well as for the lithography of the two dimensional pattern in three different materials: aluminum, nickel and hydrogenated amorphous carbon. For the lithography, techniques of lift off, thermal evaporation, selective electrodeposition, plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), and reactive ion etching (RIE) were used.

Three optical properties, presented by dielectric and metallic two dimensional nano structures were studied: the anti-reflective effect, the photonic band gap and the extraordinary transmittance effect. Besides the theoretical study, experimental measurements of the anti-reflective effect in structures recorded in photoresist on glass were performed, as well as those of the extraordinary transmittance of nano holes in metallic films.

Índice

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. REFERÊNCIA	2
CAPÍTULO 2. ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS EM RELEVO.....	5
2.1. ESTRUTURAS ANTI-REFLETORAS	6
2.1.1. Teoria de meio efetivo para camadas anti-refletoras.....	6
2.1.2. Simulação das estruturas AR utilizando GSolver	8
2.2. CRISTAIS FOTÔNICOS	14
2.3. FUROS NANOMÉTRICOS	19
2.3.1. Plasmons de Superfície (SP).....	20
2.3.2. Teoria rigorosa de ondas acopladas.....	22
2.4. REFERÊNCIAS.....	24
CAPÍTULO 3. GRAVAÇÃO HOLOGRÁFICA DE NANOESTRUTURAS UNIDIMENSIONAIS EM RELEVO.....	26
3.1. SÍNTESE DE DOIS HARMÔNICOS ESPACIAIS COM CONTROLE DE FASE ENTRE ELES	29
3.2. NANOTÚNEIS.....	32
3.3. REFERÊNCIAS	37

CAPÍTULO 4. GRAVAÇÃO HOLOGRÁFICA DE NANOESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS EM RELEVO	38
4.1. GRAVAÇÃO EM FOTORRESINA	39
4.1.1. <i>Gravação em fotorresina utilizando clorobenzeno</i>	42
4.2. LITOGRAFIA	44
4.2.1. <i>Litografia em Alumínio</i>	45
4.2.2. <i>Litografia em níquel</i>	51
4.2.3. <i>Litografia em carbono amorfo hidrogenado</i>	53
4.3. REFERÊNCIAS.....	62
CAPÍTULO 5. MEDIDAS ÓPTICAS DAS PROPRIEDADES DAS NBR	64
5.1. ANTI-REFLEXÃO.....	64
5.2. TRANSMITÂNCIA EXTRAORDINÁRIA.....	70
5.2.1. <i>Estruturas em Alumínio</i>	70
5.2.2. <i>Estruturas em Níquel</i>	72
5.3. CRISTAIS FOTÔNICOS	73
5.4. REFERÊNCIAS.....	77
CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO.....	78

Capítulo 1.

Introdução

Nanoestruturas dielétricas bi ou tridimensionais em relevo apresentam uma forte modulação espacial no índice de refração (ou da constante dielétrica). Esta modulação pode ser interpretada como barreiras periódicas de potencial, podendo apresentar bandas de energia proibida para os fótons (PBG - *Photonic Band Gap*) de forma semelhante a que acontece para os elétrons num cristal [1][2][3]. Por outro lado, estruturas gravadas em materiais semicondutores, podem produzir confinamento lateral de elétrons formando estruturas do tipo *quantum dots* [4][5]. Recentemente, foram observados também efeitos interessantes em nanoestruturas condutoras: a transmissão de filmes metálicos perfurados com buracos nanométricos apresentam picos que não deveriam existir, para furos muito menores que o comprimento de onda da luz incidente [6][7][8]. Estas características tornam estas estruturas interessantes tanto para a pesquisa fundamental [3][9], como para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas [10][11].

Existem diversas técnicas de fabricação de micro e nanoestruturas, tais como [12]: auto-organização, ablação a laser, foto ou eletrogravação de máscaras seguida de litografia [12] por plasma reativo ou ataque eletroquímico, etc.. Entre elas, as técnicas litográficas apresentam melhor controle e versatilidade na fabricação das estruturas, entretanto, as tecnologias que atingem a resolução necessária para a fabricação de nanoestruturas exigem uma complexa e cara infra-estrutura, além de não permitirem a gravação em grandes áreas.

A projeção de padrões holográficos de interferência, aliada a técnicas de litografia, tem se mostrado como uma alternativa interessante para a geração destes tipos de estruturas bi e tridimensionais [13][14][15]. Áreas de até dezenas de centímetros podem ser gravadas holograficamente, com um custo muito menor que nos demais sistemas disponíveis, atingindo a mesma resolução obtida com escrita por feixe de elétrons. A gravação controlada e repetitiva de estruturas com dimensões nanométricas, entretanto, é um processo tecnológico sofisticado, exigindo conhecimento de todos os processos e mecanismos envolvidos, desde preparação dos filmes, exposição do material fotossensível até os processos físico-químicos que ocorrem durante as corrosões utilizadas, tanto na revelação como na litografia.

O Laboratório de Óptica do IFGW/Unicamp tem utilizado gravação de padrões de interferência tanto para estudo de materiais fotossensíveis [16][17] como para fabricação de elementos ópticos difrativos holográficos unidimensionais [18][19][20]. Entretanto, até o início deste trabalho esta técnica não tinha sido explorada para a gravação de estruturas bidimensionais.

O objetivo desta tese de mestrado é o desenvolvimento de processos para gravação de estruturas bidimensionais, com dimensões nanométricas, utilizando exposições holográficas e litografia, assim como sua caracterização.

1.1. Referência

- [1] E. Yablonovitch and T.J.Gmitter, “Photonic band structure: the face-centered-cubic case”, *Phys. Rev. Lett.*, 63(18), 1950-1953 (1989).
- [2] J.D.Joannopoulos, R.D.Meade and J.N.Winn, “Photonic Crystals”, Princeton University Press, New Jersey, 1995.

- [3] K. M. Ho, C. T. Chan and C. M. Soukoulis, “Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures”, *Physical Review Letters*, 65 (25), 3152-3155 (1990).
- [4] I. H. Tan, Y. L. Chang, S. Shi, R. Mirin, E. Hu, J. Bowers, J. Merz, “Evaluation of the etch depth dependence of 3-dimensional confinement in strain-induced quantum-well dot structures”, *J. of Vacuum Science & Technology B*, 10 (6), 2851-2854 (1992).
- [5] I. H. Tan, R. Mirin, V. Jayaraman, S. Shi, E. Hu, J. Bowers, “Photoluminescence study of strain-induced quantum-well dot by wet-etching technique”, *Applied Physics Letters*, 61 (3), 330-302 (1992).
- [6] T. J. Kim, T. Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, H. J. Lezec, “Control of optical transmission through metals perforated with subwavelength hole arrays”, *Optics Letters*, 24 (4), 256-258 (1999).
- [7] H. F. Ghaemi, T. Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, H. J. Lezec, “Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes”, *Physical Review B - Condensed Matter*, 58 (11), 6779-6782 (1998).
- [8] T. W. Ebbesen et al, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole array”, *Nature* 391, 667-669 (1998).
- [9] U. Schroter, D. Heitmann, “Surface-plasmon-enhanced transmission through metallic gratings”, *Physical Review B - Condensed Matter*, 58 (23), 15419-15421 (1998).
- [10] S. Rowson, A. Chelnokov, J. M. Lourtioz, “Tri-dimensional photonic crystal in macroporus silicon: From mid-infrared (10 μ m) to telecommunication wavelengths (1.3-1.5 μ m), *J. of Lightwave Technology*, 17 (11), 1989-1995 (1999).
- [11] P. Lalanne, G. M. Morris, “Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light”, *Nanotechnology*, 8 (2), 53-56 (1997).
- [12] T.F.Krauss, R.M.De La Rue, “Photonic crystal in the optical regime – past present and future”, *Prog.Quant. Elect.* 23, 51-96 (1999).
- [13] M.Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, “Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography”, *Nature*, 404 (6773), 53-56 (2000).
- [14] V. Berger, O. GauthierLafaye, E. Constard, “Fabrication of a 2D photonic bandgap by a holographic method”, *Electronics Letters*, 33 (5), 425-426 (1997).
- [15] A Gombert, K. Rose, A. Heinzl, W. Horbelt, C. Zanke, B. Bläsi, V. Wittwer, “Antireflective transparent covers for solar devices”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 54, 333, (1998).
- [16] L. Cescato and J. Frejlich, “Self-diffraction for Intrinsic Optical Modulation Evolution Measurement in Photoresist”, *Appl. Optics* 27, 1984 (1988).
- [17] Paulo M. Garcia, L. Cescato and J. Frejlich, “Phase-Shift Measurement in Photorefractive Holographic Recording” *J. Appl. Phys.* 66, 47 (1989).
- [18] L. Cescato. E. Gluch and N. Streibl., “Holographic Quarter-Wave Plate”, *Applied Optics*, 29, 3286 (1990).

- [19] C.R.A. Lima, L.L. Soares, A. Gobbi and L.Cescato, “Reflecting Polarizing Beam Splitter”, *Optics Letters*, 22(4), 203-205 (1997).
- [20] L. L. Soares, C. R. A. Lima, L. Cescato, M. A. R. Alves, and E. S. Braga, “Recording of relief structures in amorphous hydrogenated carbon (α -C:H) films for infrared diffractive optics,” *J. Mod. Opt.* 45, 1479 (1998).

Capítulo 2.

Estudo Teórico das Propriedades Ópticas de Nanoestruturas Bidimensionais em Relevo

Neste capítulo apresentaremos um estudo teórico e uma revisão bibliográfica de algumas das principais propriedades apresentadas por nanoestruturas bidimensionais em relevo (NBR): efeito anti-refletor em estruturas dielétricas; bandas proibidas para fótons em materiais dielétricos; e transmitância extraordinária em filmes metálicos.

Algumas destas propriedades já são bem estabelecidas como por exemplo o efeito anti-refletor [21]. Entretanto, o aparecimento de uma banda proibida para fótons [22] e o efeito de transmitância extraordinária [23], começaram a ser estudados apenas na década de 90 e seus fundamentos e modelos teóricos ainda são objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa.

2.1. Estruturas Anti-Refletoras

O efeito anti-refletor de estruturas bidimensionais em relevo é bem conhecido (estruturas “olho de mosca” [21]) e tem sido tema de diversas aplicações [24][25]. As vantagens destas estruturas em relação às camadas anti-refletoras convencionais é que, além de poderem ser replicadas (reduzindo o custo de produção), elas podem ser muito mais resistentes e duráveis, pois podem ser gravadas diretamente nos elementos ópticos ou fotovoltaicos, ou ainda em camadas protetoras depositadas sobre eles.

Com o desenvolvimento de técnicas que permitem a gravação de estruturas com dimensões menores que o comprimento de onda da luz, a fabricação destas estruturas tem se tornando comercialmente viável. A exposição holográfica é uma das técnicas mais apropriadas para a gravação destas estruturas, pois atinge a resolução necessária e a gravação pode ser feita simultaneamente em grandes áreas.

2.1.1. *Teoria de meio efetivo para camadas anti-refletoras*

Os filmes finos tradicionalmente utilizados como anti-refletores (AR) podem ser divididos em dois tipos: monocamadas e multicamadas. As monocamadas são projetadas para que haja interferência destrutiva entre as ondas refletidas nas interfaces ar-filme e filme-substrato num determinado comprimento de onda. As multicamadas podem ser projetadas para apresentar AR numa faixa muito maior em comprimentos de onda, entretanto tanto seu projeto como sua construção é mais complexa.

Para o caso de uma monocamada, o coeficiente de reflexão de Fresnel (r) para um filme de índice de refração n_F , sobre um substrato de índice n_S , na condição de incidência normal, é dado por [26]:

$$r = \frac{n_F (1 - n_S) \cos(kd) - i(n_S - n_F^2) \operatorname{sen}(kd)}{n_F (1 + n_S) \cos(kd) - i(n_S + n_F^2) \operatorname{sen}(kd)} \quad (2.1)$$

Onde: k é o vetor de onda e d é a espessura do filme.

Quando a espessura do filme é tal que:

$$kd = \frac{\pi}{2} \Rightarrow \lambda = 4n_F d \quad (2.2)$$

A Equação (2.1) se reduz a:

$$r = \frac{(n_S - n_F^2)^2}{(n_S + n_F^2)^2} \quad (2.3)$$

Como podemos observar, este coeficiente se anula no caso em que $n_F = \sqrt{n_S}$. Para o caso de substratos de vidro ($n_S=1,51$), isto implica em $n_F \approx 1,23$.

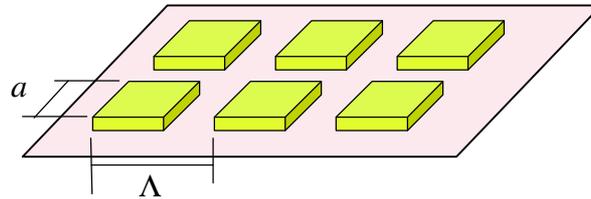


Figura 2.1. Esquema de uma estrutura lamelar bidimensional com simetria cúbica, a é a largura e Λ é o período da estrutura.

No caso de estruturas em relevo, como as esquematizadas na Figura 2.1, quando o comprimento de onda incidente (λ) é muito maior que suas dimensões, período (Λ), as estruturas se comportam como um meio efetivo cujo índice de refração é uma média ponderada pelo volume entre o índice de refração do ar e do material [27]. Desta forma, uma estrutura em relevo formada por prismas de base quadrada de índice de refração n_E pode ser considerado uma monocamada de mesma espessura que a altura dos prismas e cujo índice de refração efetivo (n_{eff}) é dado por:

$$n_{eff} \cong Yn_E + (1 - Y)n_{AR} \quad (2.4)$$

onde Y é o fator de preenchimento dado pela razão entre o volume ocupado pelo material e o volume total da camada.

As estruturas em relevo gravadas holograficamente, entretanto, não apresentam um perfil quadrado, mas seguem a distribuição de luz, aproximando-se mais de um perfil senoidal. Neste caso podemos aproximar o perfil da estrutura por uma superposição de prismas quadrados conforme mostrado no esquema da Figura 2.2. Para comprimentos de onda muito maiores que o período da estrutura cada camada pode ser representada por uma monocamada de índice de refração médio dado pela equação (2.4) [28]. Portanto, a estrutura toda se comporta como multicamadas de filmes cujo índice de refração cresce na direção ar-substrato. Este fato proporciona uma variação gradual do índice entre o ar e o substrato, reduzindo a reflexão no substrato. Assim, como no caso de multicamadas, é possível projetar estruturas deste tipo para obtenção do efeito de AR numa faixa bem mais larga de comprimentos de onda.

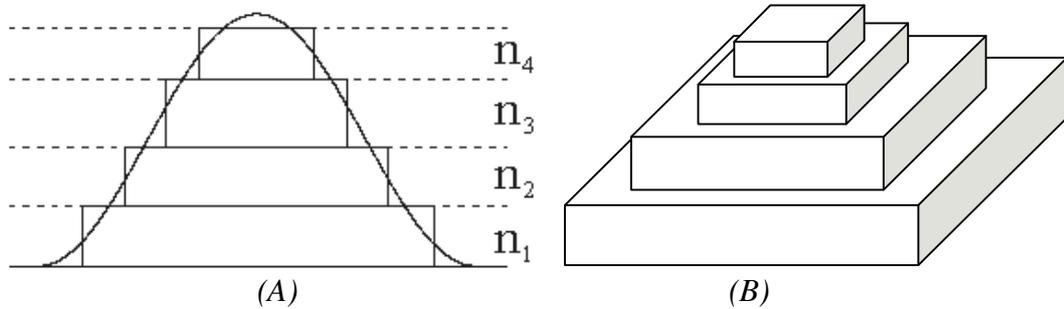


Figura 2.2. Esquema da aproximação de um perfil senoidal por camadas lamelares (A), e a construção de uma estrutura no GSolver (B).

2.1.2. Simulação das estruturas AR utilizando GSolver

Embora as teorias de meio efetivo, descritas na secção acima, sejam interessantes para o entendimento físico do efeito de AR, elas podem ser rigorosamente aplicadas apenas para estruturas com dimensões muito maiores que o comprimento de onda incidente. Entretanto o

comportamento AR já acontece para regiões onde o comprimento de onda é apenas maior que o período das estruturas. Desta forma, para calcular as propriedades de anti-reflexão de estruturas bidimensionais em relevô, utilizamos o programa “Grating Solver” (*GSolver*) [29] disponível no laboratório. Este programa é baseado na Teoria Rigorosa de Ondas Acopladas, para cálculo vetorial da difração. Embora este programa seja bastante completo para a simulação de redes unidimensionais, permitindo introduzir o perfil experimental com boa aproximação, para o caso de redes bidimensionais ele não consegue reproduzir completamente os perfis experimentais pois utiliza estruturas lamelares de base quadrada, espaçadas periodicamente na direção dos lados da base (conforme esquematizadas na Figura 2.1), enquanto que as estruturas gravadas holograficamente (Figura 2.3) apresentam uma simetria diferente (base girada de 45° em relação ao período). Além disso, o tempo de processamento no caso de estruturas bidimensionais é ordens de grandeza maior que para casos análogos de estruturas unidimensionais.

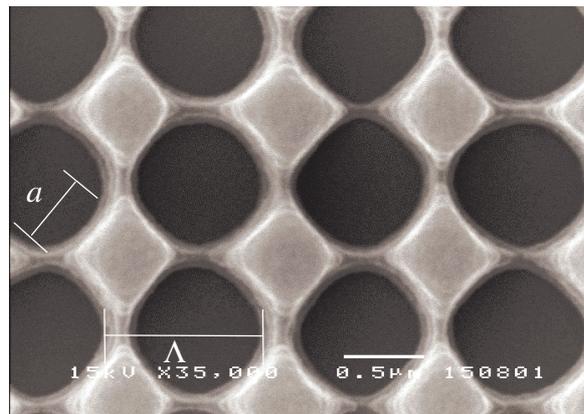


Figura 2.3. Vista superior, por microscopia eletrônica, de uma estrutura bidimensional gravada holograficamente em fotorresina.

A Figura 2.5 mostra o resultado dos cálculos da refletância, para incidência normal, de uma estrutura periódica bidimensional do tipo ilustrado na Figura 2.1, formada por prismas quadrados de fotorresina ($n=1,64$), sobre um substrato de vidro ($n=1,51$), com periodicidade de $1\mu\text{m}$ e altura de 500nm para diferentes fatores de preenchimento (Υ).

É importante lembrar que para incidência normal as direções das ordens de difração são dadas por:

$$n \sin(\theta) = m\lambda \quad (2.5)$$

onde n é o índice de refração do meio, θ é o ângulo de difração mostrado na Figura 2.4 e m é o número da ordem de difração.

Para uma estrutura de $1\mu\text{m}$ de período não haverá mais difração por reflexão ($n=1$) para comprimentos de onda maiores que $1\mu\text{m}$, enquanto que haverá difração no interior do substrato para comprimentos de onda até $1,5\mu\text{m}$.

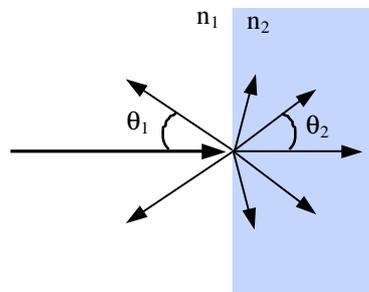


Figura 2.4. Esquema das ordens de difração entre dois meios. É interessante notar que pode haver mais ordens de difração em um meio que em outro.

Os valores mínimos para as refletâncias, mostradas na Figura 2.5, assim como os comprimentos de onda em que eles ocorrem estão resumidos na Tabela 2.1, para três fatores de preenchimento diferentes. Na mesma tabela aparecem os comprimentos de onda de mínima reflexão (λ_m) obtidos utilizando-se a Equação (2.2) e a aproximação de meio efetivo para estas estruturas, Equação (2.4).

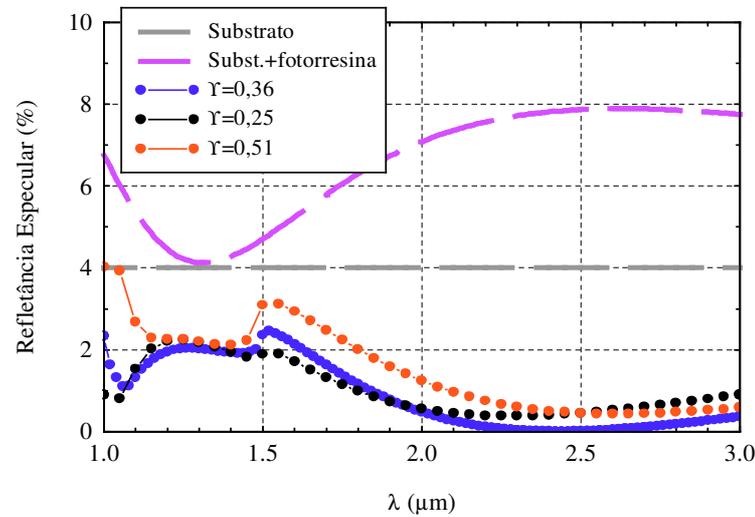


Figura 2.5. Simulação da refletância especular das estruturas bidimensionais formadas por prismas quadrados com $1\mu\text{m}$ de período e $0,5\mu\text{m}$ de altura. Na mesma figura é mostrada também a refletância do substrato de vidro e de um filme de fotorresina de $0,5\mu\text{m}$ de espessura depositado sobre o substrato de vidro.

Fator de Preenchimento (Υ)	Índice de refração médio	Refletância mínima (%)	λ_m (μm) GSolver	λ_m (μm) Meio Efetivo
0,25	1,16	0,38	2,28	2,32
0,36	1,23	0,00	2,41	2,46
0,51	1,33	0,43	2,60	2,65

Tabela 2.1. Comparação do comprimento de onda calculado pela equação (2.2) e pela simulação, para estruturas binárias bidimensionais com $1\mu\text{m}$ de período e $0,5\mu\text{m}$ de altura.

Note que, os valores dos comprimentos de onda de mínima refletância, calculados pela teoria de meio efetivo e pelo programa *GSolver* apresentam uma boa concordância (variação de apenas 2%) para esta região de comprimentos de onda, apesar de λ ser aproximadamente $2,5\Lambda$ e não muito maior. A simulação também prevê refletância mínima nula para o fator de preenchimento 0,36, que corresponde a uma camada de índice de refração efetivo igual a 1,23. Este resultado coincide com o valor $n_F = \sqrt{n_S} = 1,23$ para o qual se obtém refletância nula (pela teoria de filmes finos) utilizando-se uma monocamada.

Como as estruturas gravadas holograficamente apresentam perfis mais arredondados, foram feitos cálculos da refletividade utilizando-se uma seqüência de prismas superpostos conforme mostrado na Figura 2.2 (B). A Figura 2.6 mostra o resultado deste cálculo para uma estrutura composta de 4 prismas de fotorresina superpostos sobre um substrato de vidro, cujo fator de preenchimento é 0,36. A altura e a largura de cada prisma foram calculadas para ajustar suas secções transversais a um perfil senoidal conforme ilustrado na Figura 2.2 (A). Na mesma Figura 2.6 é mostrado, para comparação, o resultado obtido para uma estrutura com perfil lamelar, com o mesmo período, altura total e fator de preenchimento. Note que os resultados são bastante diferentes. A estrutura com perfil senoidal não apresenta mais o zero de reflexão no comprimento de onda esperado para uma monocamada de mesmo índice de refração efetivo, mas apresenta uma região com reflexão menor que 0,5 %, mais próxima do espectro visível ($\lambda \sim 1,5\mu\text{m}$).

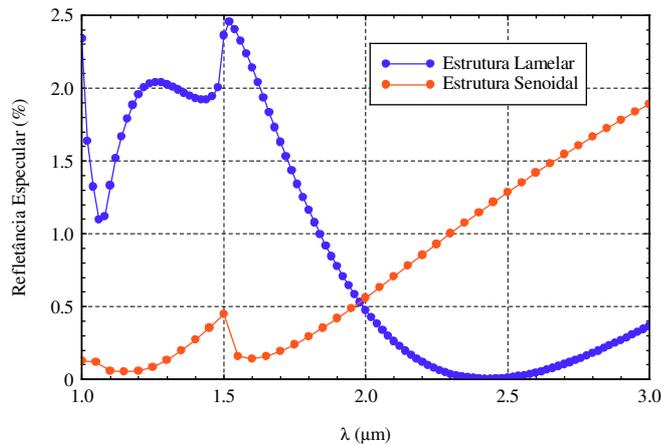


Figura 2.6. Simulação da refletância especular de estruturas bidimensionais com mesmo período, altura e fator de preenchimento (0,36), com diferentes perfis em relevo.

Para verificar a influência do número de camadas na aproximação do perfil foram refeitos cálculos para uma mesma estrutura utilizando-se 8 prismas ao invés de 5. Embora o tempo de processamento tenha aumentado muito, os resultados foram idênticos. Para verificar também a influência de pequenas alterações no perfil, o cálculo de uma mesma estrutura foi feito utilizando-se a forma senoidal e a forma triangular (excluindo-se o vértice) para o perfil. Estes resultados estão mostrados na Figura 2.7. Como pode ser observado, os resultados são muito

próximos, indicando que pequenas variações no perfil experimental praticamente não alteram o resultado.

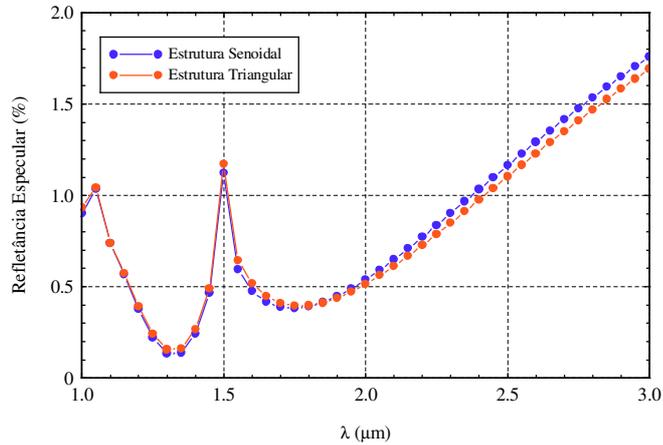


Figura 2.7. Simulação de estruturas com perfis diferentes, e mesmos fator de preenchimento (0,36), altura (500nm) e período (1μm).

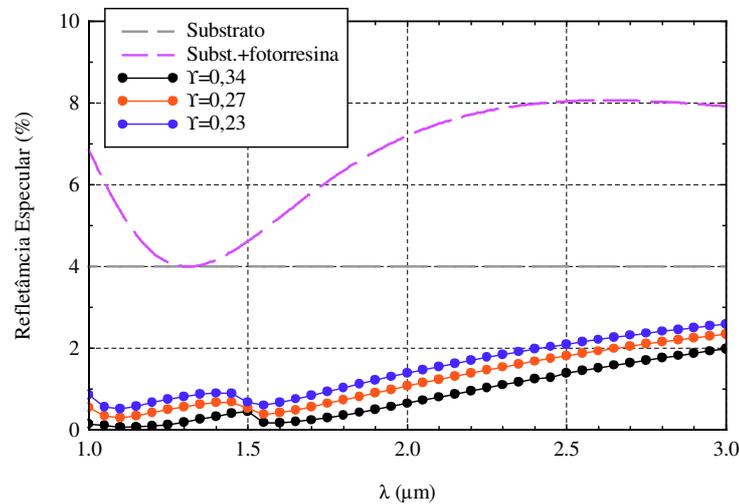


Figura 2.8. Simulação de estruturas em fotorresina com perfil senoidal: período 1μm, altura 500nm.

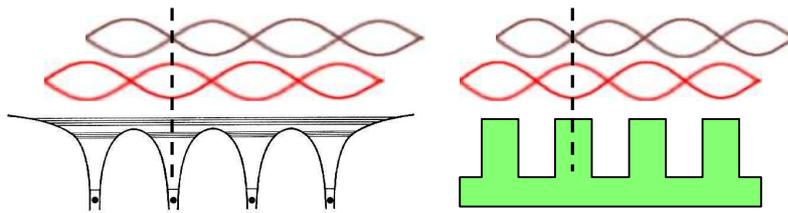
Por fim simulamos estruturas com perfis senoidais com dimensões próximas das estruturas que gravamos experimentalmente. A Figura 2.8 mostra o resultados destas simulações para estruturas com mesmos períodos e alturas mas com 3 fatores de preenchimento diferentes.

Note que para a amostra com fator de preenchimento $\Upsilon=0,34$, a refletância da interface ar-vidro reduziu 22 vezes ($R= 0,18 \%$) em $\lambda=1,6\mu\text{m}$.

2.2. Cristais Fotônicos

Uma das propriedades mais interessantes de arranjos bidimensionais periódicos é a existência de bandas de frequências proibidas para propagação da luz guiada na região estruturada.

A variação (contraste) da constante dielétrica entre a região com material e a região preenchida com ar nas nanoestruturas bidimensionais funciona como uma barreira periódica para os fótons, e, analogamente ao que ocorre para os elétrons devido a modulação de potencial na rede cristalina, esta modulação da constante dielétrica gera bandas proibidas para a propagação dos fótons [22]. A Tabela 2.2 compara algumas características dos dois casos: elétrons numa rede cristalina e fótons numa estrutura dielétrica periódica em relevo [30]. As semelhanças entre os dois casos citados são tantas que as NBR utilizadas para estes estudos são chamadas de cristais fotônicos, em analogia ao caso eletrônico.



Função de Onda / Campo Magnético	$\Psi(r,t)= \Psi(r)e^{i\omega t}$	$\mathbf{H}(r,t)= \mathbf{H}(r)e^{i\omega t}$
Equação de autovalores	$H\Psi=(\hbar\omega)\Psi$	$\Theta\mathbf{H}=(\omega/c)^2\mathbf{H}$
Operador Hamiltoniano / Operador Propagação	$H = \frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(r)$	$\Theta = \nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times \right)$
Relação de dispersão	$\omega = \frac{\hbar k^2}{m}$	$\omega = k v$

Tabela 2.2. Comparação de algumas características entre elétrons num cristal e fótons num cristal fotônico, ambos unidimensionais.

Os estudos sobre cristais fotônicos começaram em 1987 com Eli Yablonovitch. Ele foi o primeiro pesquisador a propor a utilização de estruturas submicrométricas periódicas para a obtenção de bandas proibidas para fótons (PBG – *Photonic Band Gap*) utilizando a analogia com o comportamento das funções de onda eletrônicas em cristais [22]. Yablonovitch também foi o primeiro a medir um *gap* fotônico para ondas eletromagnéticas, na região de micro-ondas [31]. Apesar da enorme quantidade de estudos feitos sobre este tema desde então, muitos resultados descritos na literatura ainda são contraditórios, por exemplo: apesar de quase todos os estudos teóricos afirmarem que é necessária uma variação periódica de índice de refração próxima de 2 [32] existem trabalhos que descrevem a existência de PBG para modulações menores que 0,5 [33]. O estudo teórico das propriedades dos cristais fotônicos apresentados nesta secção se baseiam, principalmente, nas referências [22][31][34][35], e, em particular, no livro “Photonic Crystals” de J.D.Joannopoulos, R.D.Meade e J.N.Winn [30], do qual foram retiradas as figuras utilizadas nesta secção.

Apesar dos cristais fotônicos poderem apresentar simetria uni, bi ou tridimensional, nos restringiremos ao caso bidimensional devido à grande semelhança com as estruturas gravadas neste trabalho de mestrado.

Existe um grande número de possíveis células unitárias que formam um arranjo bidimensional com propriedades fotônicas, entretanto vamos nos ater a dois tipos de estruturas: a célula cúbica (ou quadrada) e a célula hexagonal (ou triangular). Costuma-se considerar que as estruturas que formam a célula unitária são sempre cilindros, esta “simplificação” é adotada pois diversos estudos mostraram que pequenas variações nesta geometria não alteram significativamente o efeito fotônico [30]. Entretanto as diferentes simetrias de célula unitária apresentam comportamentos fotônicos completamente distintos.

O material no qual é gravado o cristal fotônico também é de fundamental importância. A grande maioria dos trabalhos da literatura tratam apenas dos casos de cristais fotônicos gravados em materiais dielétricos, pois a absorção dos metais faria a intensidade de luz guiada na estrutura decair rapidamente. No caso de materiais dielétricos, a largura da banda de propagação proibida para fótons cresce proporcionalmente ao aumento da modulação da constante dielétrica (ou do índice de refração), isto ocorre pois a amplitude de modulação da constante dielétrica define a

largura do *gap* de energia entre os dois estados degenerados da zona de Brillouin (banda de “valência” e banda de “condução” dos fótons).

A Figura 2.9 esquematiza um cristal fotônico com célula unitária hexagonal, de lado a , formada por cilindros dielétricos imersos em ar, de raio r . Como ficará claro mais adiante o parâmetro r/a tem forte influência sobre a existência do PBG.

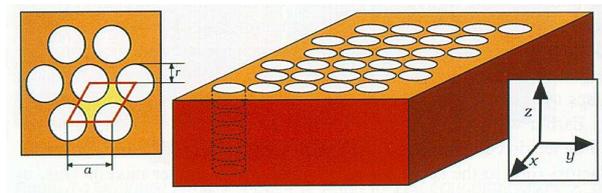


Figura 2.9. Esquema de um cristal fotônico bidimensional. Em destaque a célula unitária hexagonal, com período (ou parâmetro de rede) a e raio dos cilindros r .

A Figura 2.10 mostra um diagrama de bandas, na zona reduzida de Brillouin, para a estrutura esquematizada na Figura 2.9.

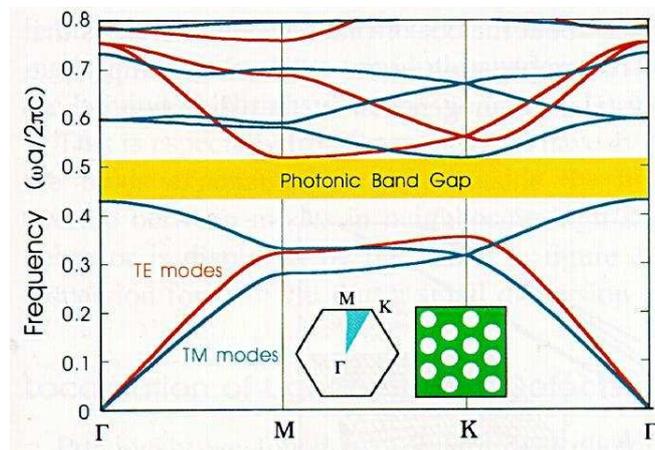


Figura 2.10. Diagrama de bandas para a estrutura representada no inseto à direita. O inseto à esquerda esquematiza a zona reduzida de Brillouin (região sombreada) e as letras gregas representam os pontos de maior simetria da zona. As estruturas desta simulação possuem $r/a=0,48$ e modulação de índice de 2,6

Como pode ser observado na Figura 2.10 existe uma faixa de frequências na qual as ondas eletromagnéticas não podem se propagar nas estruturas, independente da direção da polarização

de luz incidente. Esta faixa de frequências proibidas é chamada de *gap* fotônico, ou PBG, e pode ocorrer para ambas as polarizações simultaneamente, ou apenas para um dos modos (TE ou TM), como será mostrado adiante.

Estruturas de banda como a mostrada na Figura 2.10 dependem tanto da célula unitária como do parâmetro geométrico r/a . Afim de obter resultados mais gerais que permitam uma análise da existência e da largura de *gaps* fotônicos em estruturas bidimensionais, são construídos gráficos chamados mapa de *gaps*, que relacionam a existência do PBG com a frequência da onda incidente (em unidades normalizadas pelo parâmetro de rede) e com o fator geométrico r/a . A Figura 2.11 mostra o mapa de *gap* para a estrutura da Figura 2.9.

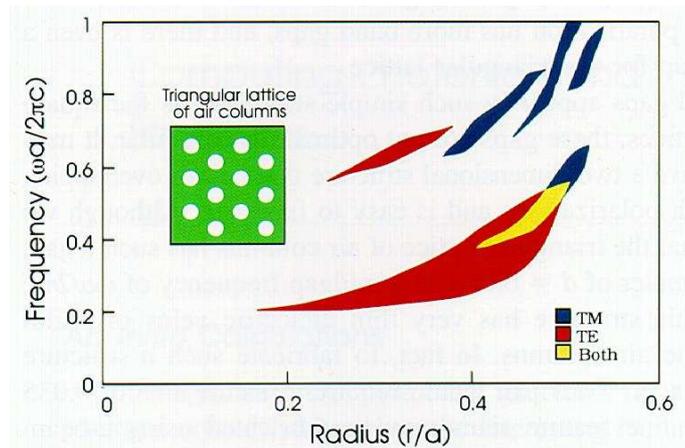


Figura 2.11. Mapa de *gaps* para uma célula unitária hexagonal como a mostrada na Figura 2.9 para modulação de índice de refração de 2,38.

Desta forma o único parâmetro que ainda precisa ser considerado é o Δn (modulação do índice de refração), entretanto, conforme já discutido, a amplitude de modulação da constante dielétrica (ou do índice) apenas aumenta ou diminui a largura do *gap*, de maneira proporcional. Por este motivo os mapas de *gap* geralmente são construídos para altos valores de Δn ($\sim 2,38$, que corresponde a variação entre GaAs e ar), o que implica que os *gaps* observados com Δn menores ocorrerão para a mesma frequência, para o mesmo r/a , mas com uma largura de frequências (*gap*) reduzida.

No caso de gravação de estruturas bidimensionais utilizando-se exposições holográficas as estruturas resultantes possuem simetria de célula cúbica. Vamos, então, nos ater a este caso. A

Figura 2.12 mostra o mapa de *gaps* para dois tipos complementares de célula unitária com simetria cúbica.

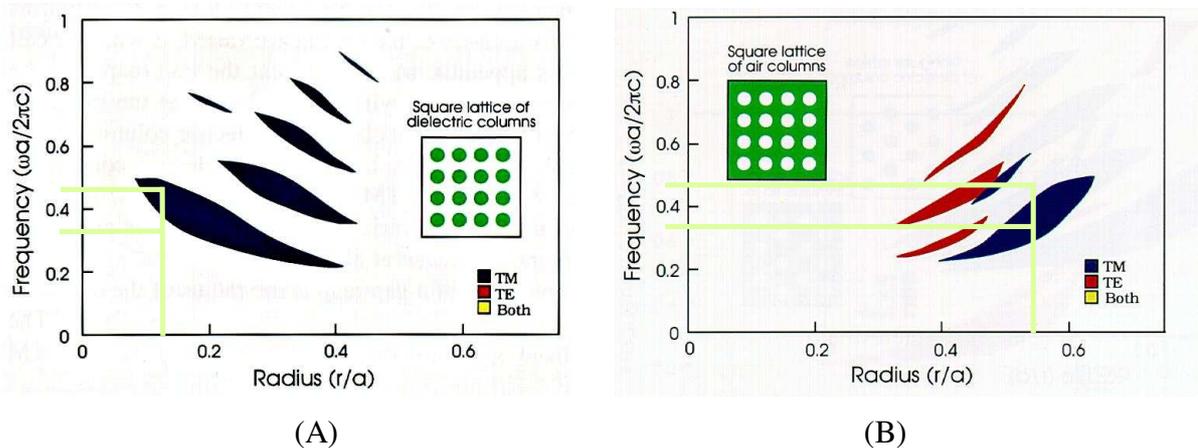


Figura 2.12. Mapa de *gaps* para dois casos de célula unitária cúbica. $\Delta n=2,38$

É interessante notar que neste caso (simetria cúbica) não existe PBG para as duas polarizações simultaneamente, entretanto existem grandes regiões com *gap* fotônico para a polarização TM, o que possibilita aplicações deste tipo de estrutura como elementos de polarização.

Observando o maior PBG, que ocorre para polarização TM, nos dois casos ilustrados na Figura 2.12, pode-se notar que a máxima largura da banda proibida ocorre em torno de $r/a=0,16$ nas estruturas formadas por cilindros dielétricos imersos em ar, Figura 2.12 (A), enquanto que para os cilindros de ar imersos no filme dielétrico, Figura 2.12 (B), a máxima largura da banda proibida ocorre em torno de $r/a=0,58$. Embora estes valores de r/a sejam bastante diferentes, eles representam praticamente o mesmo fator de preenchimento, relação entre o volume ocupado pelo ar sobre o volume de material dielétrico, para os dois casos $\Upsilon=0,1$ [30]. O fato da região de maior PBG ocorrer próximo a um determinado fator de preenchimento explica o fato da forma dos mapas de *gap* de estruturas complementares (como das Figura 2.12 (A) e (B)) terem, aproximadamente, simetria de reflexão.

O projeto dos cristais fotônicos é uma das principais aplicações dos mapas de *gap*, e como exemplo podemos projetar um Cristal Fotônico feito em GaAs que tenha um *gap* centrado em $\lambda=1,5\mu\text{m}$. Primeiramente, vamos considerar que a célula unitária do cristal é cúbica e formada

por cilindros dielétricos imersos em ar, desta forma podemos utilizar o mapa de *gap* da Figura 2.12 (A) para o projeto do elemento. Nesta figura podemos observar que a região com maior *gap* ocorre em torno de:

$$r/a = 0,16. \quad (2.6)$$

Para esta razão o centro do *gap* ocorre para a frequência normalizada 0,4, que corresponde a:

$$0,4 = a/\lambda \quad (2.7)$$

Como desejamos que o *gap* ocorra em $1,5\mu\text{m}$, o período do arranjo deve ser 600nm (pela Eq. 2.7), e o raio dos cilindros dielétricos deve ser $\sim 100\text{nm}$ (calculado pela Eq. 2.6). Estruturas com estas dimensões (período: 600nm , diâmetro do cilindro: 200nm) podem ser gravadas utilizando-se técnicas de litografia holográfica.

Como não dispomos de ferramentas matemáticas para cálculos mais precisos das propriedades fotônicas das estruturas que tentamos fabricar, estamos interagindo com o grupo do Prof. Hugo Figueroa da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Unicamp. O grupo do Prof. Figueroa possui um software, baseado em elementos finitos, que pode simular as estruturas de bandas para estruturas dielétricas bidimensionais.

2.3. Furos Nanométricos

Outro efeito interessante recentemente descrito na literatura [23][36], é a existência de transmitância extraordinária em arranjos de furos nanométricos em filmes metálicos depositados sobre um substrato dielétrico. Estes arranjos apresentam picos de transmitância na região de comprimentos de onda muito maiores que o diâmetro dos furos [23][36]. Os valores destes picos são muito superiores ao esperado pela teoria de aberturas. Segundo cálculos teóricos, a

transmitância normalizada pela área percentual dos furos pode atingir valores maiores que 500% [37], por este motivo são chamados de picos de transmitância extraordinária.

De acordo com a teoria de aberturas a transmitância de um único orifício em um filme metálico segue a proporção $(d/\lambda)^4$ [38]. Entretanto, foi demonstrado experimentalmente que arranjos bidimensionais de nanofuros em filmes metálicos podem apresentar transmitâncias absolutas de até 50% [38]. Este efeito de transmitância extraordinária ocorre para comprimentos de onda maiores que o período do arranjo e para orifícios com diâmetro até 45 vezes menor que o comprimento de onda incidente [39].

Ainda existentes divergências sobre o fenômeno físico causador deste efeito, alguns pesquisadores tratam o problema simplesmente por difração utilizando formalismo de teoria rigorosa de difração (RCWA) [37][39][40][41], enquanto outros tratam a questão utilizando a abordagem de plasmons de superfície (SP - Surface Plasmons) [42][43][38][44]. Discutiremos nas próximas seções a interpretação dada por estes dois formalismos.

2.3.1. *Plasmons de Superfície (SP)*

Segundo alguns trabalhos [23][42][43][38][44] o efeito de transmitância extraordinária é consequência do acoplamento entre modos de oscilação dos plasmons entre as duas interfaces do filme metálico (ar-metal, metal-substrato). De acordo com este modelo a luz incidente excita os modos de oscilação dos elétrons (plasmons) na superfície do metal, e quando o momento destes plasmons (k_{SP}) é igual ao momento do fóton incidente (k_x) mais um múltiplo do momento da rede (G_x, G_y), Eq. 2.8, os plasmons de uma interface se acoplam aos plasmons da outra interface metálica através dos furos [23].

$$k_{SP} = k_x + iG_x + jG_y \quad (2.8)$$

onde

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \text{sen } \theta \quad (2.9)$$

$$G_x = G_y = \frac{2\pi}{\Lambda}, \text{ rede cúbica} \quad (2.10)$$

i e j são números inteiros, λ é o comprimento de onda da luz no vácuo, θ é o ângulo de incidência da luz e Λ é o período do arranjo de furos.

Aproximando-se o momento dos SP por [42]:

$$|k_{SP}| = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

onde ω é a frequência do fóton incidente, ϵ_l é a parte real da constante dielétrica do meio dielétrico, e ϵ_l é a parte real da constante dielétrica do filme metálico.

E utilizando a Eq. 2.8 podemos escrever uma equação analítica, para o caso de incidência normal ($\theta=0$), que prevê o comprimento de onda em que deve ocorrer o pico de transmitância.

$$\lambda_{\max} = \frac{\Lambda}{\sqrt{i^2 + j^2}} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Entre as características que indicam que este efeito é causado por acoplamento entre SP, podemos citar:

- Inexistência de picos de transmitância em filmes amorfos como germânio;
- A dependência angular dos picos é muito similar à dependência dos plasmons de superfície: os picos diminuem de intensidade e se dividem em outros dois que se “movem” em direções opostas;
- A posição dos picos são determinadas pela periodicidade da rede e pelo índice dos meios adjacentes;
- As simulações de campo próximo indicam que as paredes dos furos participam ativamente do transporte de energia;
- Razoável concordância entre a posição espectral prevista pela Eq. 2.12 e a observada experimentalmente.

Entretanto este modelo ainda apresenta dificuldade para explicar outras características do processo, por exemplo a largura espectral dos picos e o deslocamento dos picos para maiores comprimentos de onda para filmes mais espessos.

2.3.2. *Teoria rigorosa de ondas acopladas*

Ao mesmo tempo em que os modelos de SP estavam sendo elaborados para explicar o efeito de transmitância extraordinária, outros grupos [37][39][40][41] abordaram o problema do ponto de vista de difração e guiamento de luz, utilizando teorias rigorosas de difração, como, por exemplo, a teoria rigorosa de ondas acopladas (RCWA).

As simulações do espectro de transmissão em função do diâmetro dos furos (w) e da espessura do filme metálico (t) [39], indicam que o efeito de transmitância extraordinária ocorre para configurações específicas do campo elétrico dentro dos furos. Neste modelo a alta transmitância é identificada como uma consequência do guiamento de luz pelos furos quando a propagação, dentro dos orifícios, respeita a condição de ressonância de Fabry-Pérot [39]:

$$\lambda_{\max} = \frac{2n_{\text{eff}}t}{N} \quad (2.13)$$

onde n_{eff} é a parte real do índice de refração efetivo da cavidade (furo), t é a espessura do filme metálico e N é um número inteiro. Ou seja, as aberturas dos furos funcionam com espelhos de uma cavidade Fabry-Pérot e a ressonância ocorre quando a configuração de campo no interior do furo corresponde a um número inteiro de comprimento de onda. Entretanto, é importante notar que o diâmetro do furo também influencia na posição do pico através do índice efetivo n_{eff} [39]. A Figura 2.13 esquematiza os nodos estacionários que se formam na condição de ressonância Fabry-Pérot.

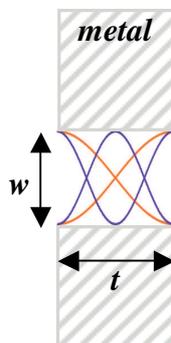


Figura 2.13. Esquema dos modos estacionários (no interior do nanofuro) que geram o efeito de transmitância extraordinária.

Na condição de ressonância, ocorre interferência construtiva entre as ondas que se propagam permitindo o transporte efetivo de energia. Entretanto, na condição de ressonância apenas o modo fundamental é propagante e os demais são evanescentes, o que faz com que as paredes dos furos (plasmons de superfície) tenham um papel importante no transporte de energia [39].

Apesar deste modelo também incluir os SP, aqui eles têm um papel secundário no efeito. No modelo anterior a ressonância entre os plasmons é o agente causador do efeito, no modelo baseado em RCWA, a transmitância extraordinária é causada pela ressonância do campo elétrico dentro da cavidade Fabry-Perot formada pelos furos, e os plasmons apenas atuam no transporte de energia das ordens de difração evanescentes. Em um trabalho mais recente [41], Quing Cao e Philippe Lalanne afirmam que este transporte de energia (feito pelos elétrons) é realizado por correntes superficiais e não por plasmons superficiais. Segundo este mesmo trabalho a confusão com os SP se deu porque a maioria dos metais estudados possui uma frequência de ressonância de plasmons próxima a frequência de mínima transmitância (anomalias de Wood) dos arranjos estudados.

Entre os pontos que fortalecem esta teoria podemos encontrar:

- Boa previsão dos pontos de máximo e mínimo de transmitância;
- Explicação para o deslocamento dos picos de transmitância para maiores comprimentos de onda, para filmes mais espessos;
- Considera a influência do metal nas paredes das estruturas;
- Explica a influência da forma dos furos no efeito de transmitância extraordinária.

Da mesma forma que no caso do modelo que utiliza plasmons superficiais, este modelo também não explica algumas características deste efeito, como por exemplo: a amplitude do pico e a dependência da posição espectral do pico de transmitância com o índice de refração do substrato.

Para uma análise teórica de nossas estruturas, estamos tentando uma interação com o grupo do Prof. Dr. Ricardo Depine, do grupo de Teoria Eletromagnética da Universidade de Buenos Aires (Argentina), que trabalha com teorias eletromagnéticas em estruturas condutoras.

2.4. Referências

- [21] C. G. Bernhard, Endeavour, “Structural and functional adaptation in a visual system” 26, 79, (1967).
- [22] E. Yablonovitch, PRL 58(20), 2059-2062 (1987).
- [23] T. W. Ebsen et al, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole array”, Nature 391, 667-669 (1998).
- [24] S. J. Wilson, M. C. Hutley, Optica Acta, 29(7), 993, (1983).
- [25] A Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreiholz, B. Bläsi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Döll, V. Wittwer, Thin Solid Films, 351, 73, (1999).
- [26] G. R. Fowles, “Introduction to Modern Optics”, Dover, 1968, Mineola.- NY.
- [27] D. H. Raguin, G. M. Morris, Applied Optics, 32(7), 1154, (1993).
- [28] A Gombert, K. Rose, A. Heinzl, W. Horbelt, C. Zanke, B. Bläsi, V. Wittwer, Solar Energy Materials & Solar Cells, 54, 333, (1998).
- [29] Programa “GRATING SOLVER”, <http://www.gsolver.com>
- [30] J.D.Joannopoulos, R.D.Meade and J.N.Winn, “Photonic Crystals”, Princeton University Press, New Jersey, 1995.
- [31] E. Yablonovitch and T.J.Gmitter, “Photonic band structure: the face-centered-cubic case”, Phys. Rev. Lett., 63(18), 1950-1953 (1989).
- [32] P.R.Villeneuve and M.Piché, “Photonic bandgaps in periodic dielectric structures”, Prog.Quant. Elect. 18, 153-200 (1994).
- [33] H.-B. Lin et al, “Observation of two-dimensional photonic band behavior in the visible”, Appl. Phys. Lett., 68 (21) 2927 – 2929 (1996).
- [34] T.F.Krauss, R.M.de La Rue, “Photonic crystal in the optical regime – past present and future”, Prog.Quant. Elect. 23, 51-96 (1999).
- [35] M.Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, “Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography”, Nature, 404 (6773), 53-56 (2000).
- [36] H. F. Ghaemi et al, “Surface plasmons enhance transmission through subwavelength holes”, Phys. Rev. B 58 (11), 6778-6782 (1998).
- [37] A. P. Hibbins, J. R. Sambles, “Remarkable transmission of microwaves through a wall of long metallic bricks”, App. Phys. Lett., 79 (17), 2844-2846, (2001).
- [38] T. J. Kim, T. Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, H. J. Lezec, “Control of optical transmission through metals perforated with subwavelength hole arrays”, Optics Letters, 24 (4), 256-258 (1999).
- [39] S. Astilean, Ph. Lalane, M. Palamaru, “Light transmission through metallic channels much smaller than the wavelenth”, Optics Communications, 175,265-275, (2000).

- [40] Y. Takakura, “Optical resonance in a narrow slit in a thick metallic screen”, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (24), 5601-5603, (2001).
- [41] Q. Cao, Ph. Lalanne, “Negative role of surface plasmons in the transmission of metallic grating with narrow slits”, *Phy. Rev. Lett.*, 85 (5), (2002).
- [42] H. F. Ghaemi, T. Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, H. J. Lezec, “Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes”, *Physical Review B - Condensed Matter*, 58 (11), 6779-6782 (1998).
- [43] U. Schroter, D. Heitmann, “Surface-plasmon-enhanced transmission through metallic gratings”, *Physical Review B - Condensed Matter*, 58 (23), 15419-15421 (1998).
- [44] L. Martín-Moreno et al, “Theory of extraordinary optical transmission through subwavelength hole array”, *Phy. Rev. Lett.* 86 (6), 1114-1117 (2001).

Capítulo 3.

Gravação Holográfica de Nanoestruturas Unidimensionais em Relevo

O processo de gravação holográfica consiste basicamente em expor um filme de fotorresina a um padrão luminoso obtido pela interferência de dois ou mais feixes de luz coerentes. Após a exposição, a fotorresina é revelada convertendo o padrão luminoso num padrão em relevo. A estrutura em relevo gravada em fotorresina pode ser utilizada diretamente, metalizada ou utilizada como máscara para litografia em diferentes substratos ou filmes. A Figura 3.1 mostra um esquema das principais etapas deste processo.

O padrão holográfico, gerado pela interferência de duas ondas coerentes apresenta uma variação cossenoidal da intensidade luminosa ao longo das franjas de interferência. Entretanto, o perfil gravado em relevo depende de diversos parâmetros do processo de gravação holográfica (como por exemplo: espessura inicial do filme de fotorresina, energia de exposição, linearidade do processo de revelação, etc.).

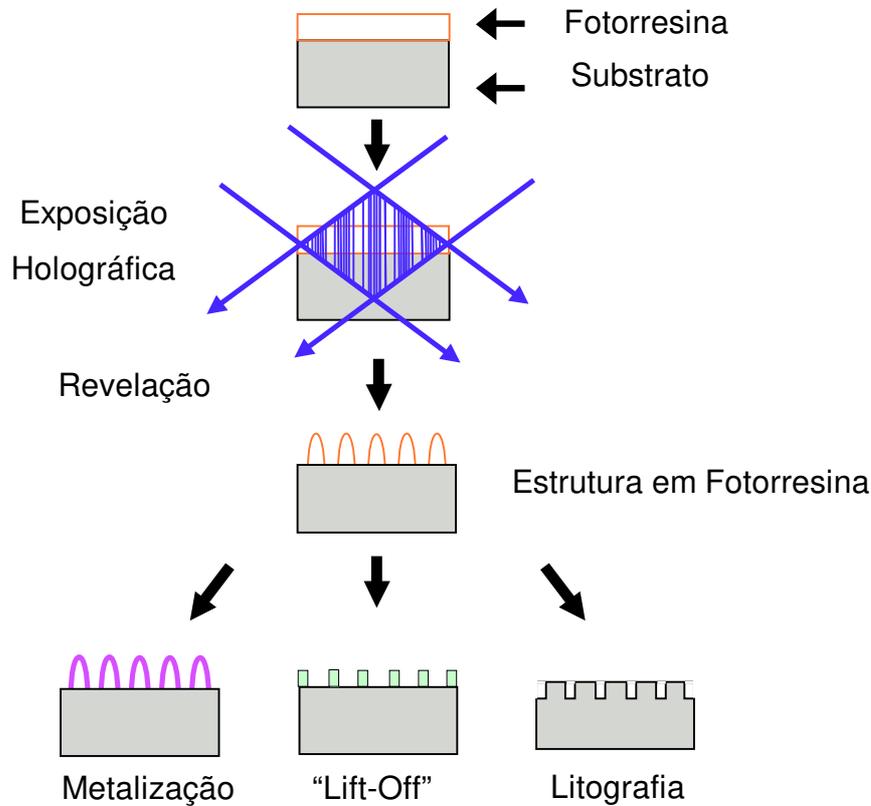


Figura 3.1. Esquema das principais etapas do processo de gravação holográfica. A estrutura gravada em fotorresina pode ser utilizada diretamente, metalizada, utilizada no processo de “lift-off” (deposição seletiva) para transferência do padrão para filmes, ou utilizada como máscara para litografia.

O filme de fotorresina (AZ 1518, Hoesch), que foi o material utilizado ao longo de todo este trabalho para a gravação das estruturas, é depositado por centrifugação (em um *spinner* da Headway Reseach Inc.) em lâminas de vidro de cerca de 6 cm². Ajustando-se a velocidade de centrifugação e a diluição da fotorresina é possível variar a espessura do filme depositado desde 100nm até 5.000nm.

A exposição do filme de fotorresina é realizada na montagem holográfica esquematizada na Figura 3.2, utilizando a linha 457,9nm (azul) de um laser de Argônio (Spectra Physics, 165). Embora neste comprimento de onda a sensibilidade das fotorresinas seja significativamente menor que na região espectral do ultra-violeta (~365nm), a exposição no azul é interessante porque permite a gravação de estruturas em relevo em fotorresina com alta razão de aspecto (razão entre altura e o período), devido à baixa absorção da fotorresina neste comprimento de onda.

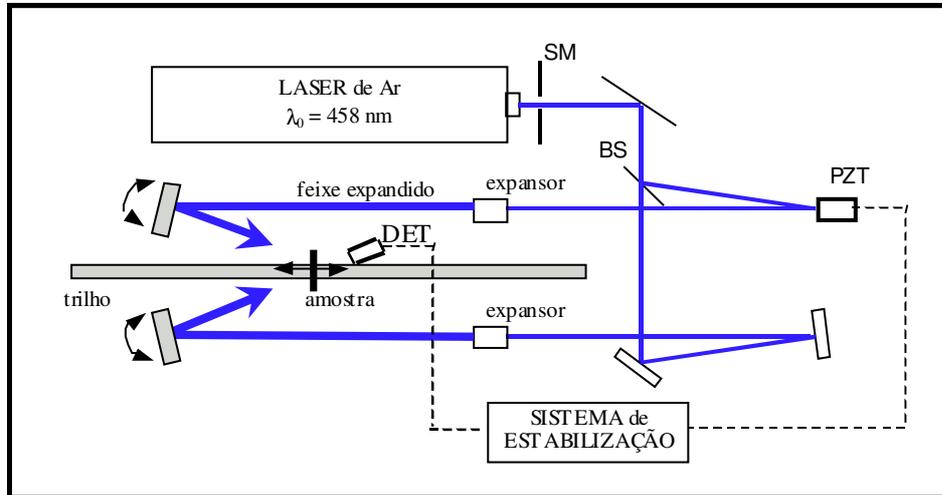


Figura 3.2. Esquema da montagem utilizada para a exposição do padrão holográfico.

O maior problema das exposições holográficas é as perturbações de fase entre as ondas interferentes durante as exposições, estas perturbações “borram” o padrão gravado na fotorresina impedindo a gravação de estruturas com alta razão de aspecto.

Como as exposições utilizadas na nossa montagem são longas, é utilizado um sistema eletrônico para realizar a estabilização deste padrão [45]. O sinal de autodifração, utilizado para estabilizar o padrão de franjas de interferência, pode também ser utilizado para monitorar a gravação nos filmes de fotorresina [46][47]. Desta forma é possível gravar redes de difração com alto contraste e grande repetibilidade.

O processo de revelação consiste na imersão da amostra já exposta em um revelador apropriado (AZ 351 (1:3), Hoesch). A agitação da amostra nesta etapa é fundamental para garantir a remoção homogênea do material sensibilizado. O tempo de revelação é utilizado para controlar a profundidade das estruturas gravadas em relevo.

A caracterização do perfil gravado em relevo em fotorresina é realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Jeol, modelo 5440. Para a observação da seção transversal do perfil das estruturas gravadas, a amostra é submetida a um rápido resfriamento em nitrogênio líquido, para endurecer a fotorresina e permitir sua clivagem. Caso a amostra não seja resfriada as estruturas se deformam durante a clivagem devido à maleabilidade da fotorresina. Após a clivagem a amostra é colada em um porta amostra metálico próprio para ser utilizado no

microscópio eletrônico, e em seguida metalizada com uma fina (~30nm) camada de ouro. Esta metalização é necessária para evitar o carregamento da amostra pelo feixe de elétrons do MEV. A Figura 3.3 mostra exemplos de fotografias obtidas por microscopia eletrônica de estruturas unidimensionais gravadas holograficamente.

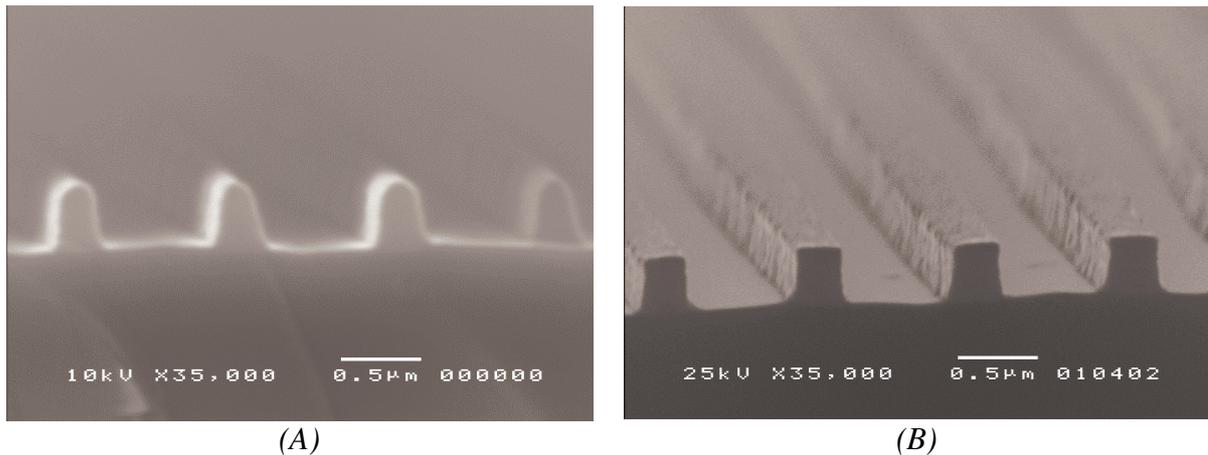


Figura 3.3. Microscopia eletrônica de estruturas unidimensionais gravadas holográficamente.

Nas próximas seções, descreveremos dois tipos de processos, desenvolvidos durante este trabalho de mestrado, envolvendo exposições holográficas para a obtenção de estruturas unidimensionais com perfis não convencionais. Estes processos foram desenvolvidos em colaboração com outros laboratórios e grupos de pesquisa e geraram duas publicações.

3.1. Síntese de dois harmônicos espaciais com controle de fase entre eles

Teoricamente é possível sintetizar um perfil periódico qualquer superpondo-se harmônicos espaciais. Na prática, entretanto, as maiores dificuldades para a superposição de padrões de interferência são: o controle exato da frequência espacial dos padrões harmônicos múltiplos, de sua orientação espacial e da diferença de fase entre eles.

Alguns autores [48][49] propuseram métodos para ajuste da frequência espacial dos padrões de interferência assim como de sua orientação, entretanto o controle da fase dos harmônicos entre as sucessivas exposições permaneceu sem solução apropriada. Utilizando-se uma técnica de estabilização desenvolvida pelo Dr. Agnaldo Freschi durante seu doutorado [50] é possível, entretanto, realizar este controle de fase podendo-se fixar uma fase qualquer entre as duas exposições.

Para demonstrar a aplicabilidade desta técnica para o controle de fase foram realizadas gravações de estruturas em relevo em fotorresina utilizando-se superposição de dois harmônicos espaciais.

A gravação holográfica destas estruturas foi realizada através da dupla exposição da fotorresina AZ-1518, utilizando um laser de Argônio ($\lambda=457,9\text{nm}$). A primeira exposição é realizada seguindo-se os passos e cuidados descritos na seção anterior. Para a segunda exposição o ângulo de interferência dos feixes é aumentado de forma a gerar um padrão de interferência com o dobro da frequência espacial da primeira exposição. No nosso caso, o período do primeiro harmônico (primeira exposição) foi de $1,1\mu\text{m}$, enquanto que da segunda foi de 550nm .

O ajuste da frequência espacial do segundo harmônico assim como sua orientação espacial foi feito utilizando-se uma técnica já descrita na literatura [49], enquanto que o controle de fase durante a segunda exposição foi realizado utilizando-se o sistema opto-eletrônico esquematizado na Figura 3.4 [51]. Este mesmo sistema é utilizado para a estabilização da primeira exposição.

A técnica utilizada no controle da fase é bastante complexa e se baseia na detecção heterodinea de sinais durante a exposição e no processamento eletrônico destes sinais. O resultado deste processamento é um sinal de erro apropriado para a correção de perturbações ambientais, assim como para a escolha da fase do padrão de interferência. Este sinal de erro é injetado na montagem óptica através de um atuador de fase (espelho suportado por cristais piezo-elétricos – PZT) colocado em um dos braços do interferômetro. Maiores detalhe podem ser encontrados na ref [51].

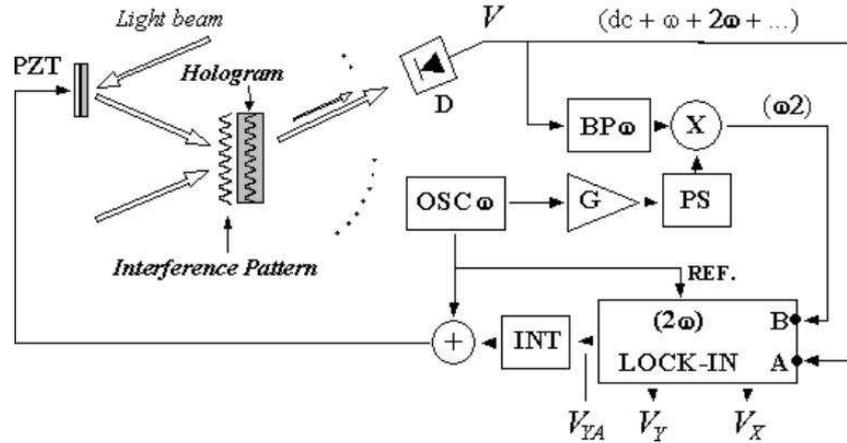


Figura 3.4. Esquema opto-eletrônico utilizado para o controle da fase entre os harmônicos. PZT: Espelho piezoelétrico; D: fotodetector; BP: filtro passa-banda; \otimes : multiplicador; G: amplificador; PS: controlador de fase; OSC: oscilador senoidal operando com frequência angular ω ; LOCK-IN: amplificador lock-in sintonizado em 2ω ; A, B: entradas do lock-in; V_X, V_Y : sinal de saída demodulado em quadratura de fase; V_{YA} : sinal V_Y amplificado utilizado como sinal de erro na realimentação; INT: integrador.

Para realização dos experimentos foram preparados filmes da fotorresina AZ 1518 com $\sim 3\mu\text{m}$ de espessura. As amostras sofreram um processo de dupla exposição, recebendo a mesma dose de energia em cada exposição: $350\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

A rede residual gravada na exposição do harmônico fundamental, serviu como referência tanto para o ajuste da frequência espacial do segundo harmônico, como para o controle da fase relativa entre elas. Para demonstrar o controle da fase foram gravadas 3 amostras com diferentes valores de fase relativa.

Após a revelação em AZ 351 (1:3) durante 40 segundos as amostras foram clivadas e fotografadas no MEV. A Figura 3.5 mostra a microscopia MEV destas três amostras com diferentes fases entre os harmônicos. O inset das figuras esquematiza a superposição dos padrões luminosos. Devido às características do processo, o perfil gravado em fotorresina é inverso (negativo) do padrão luminoso.

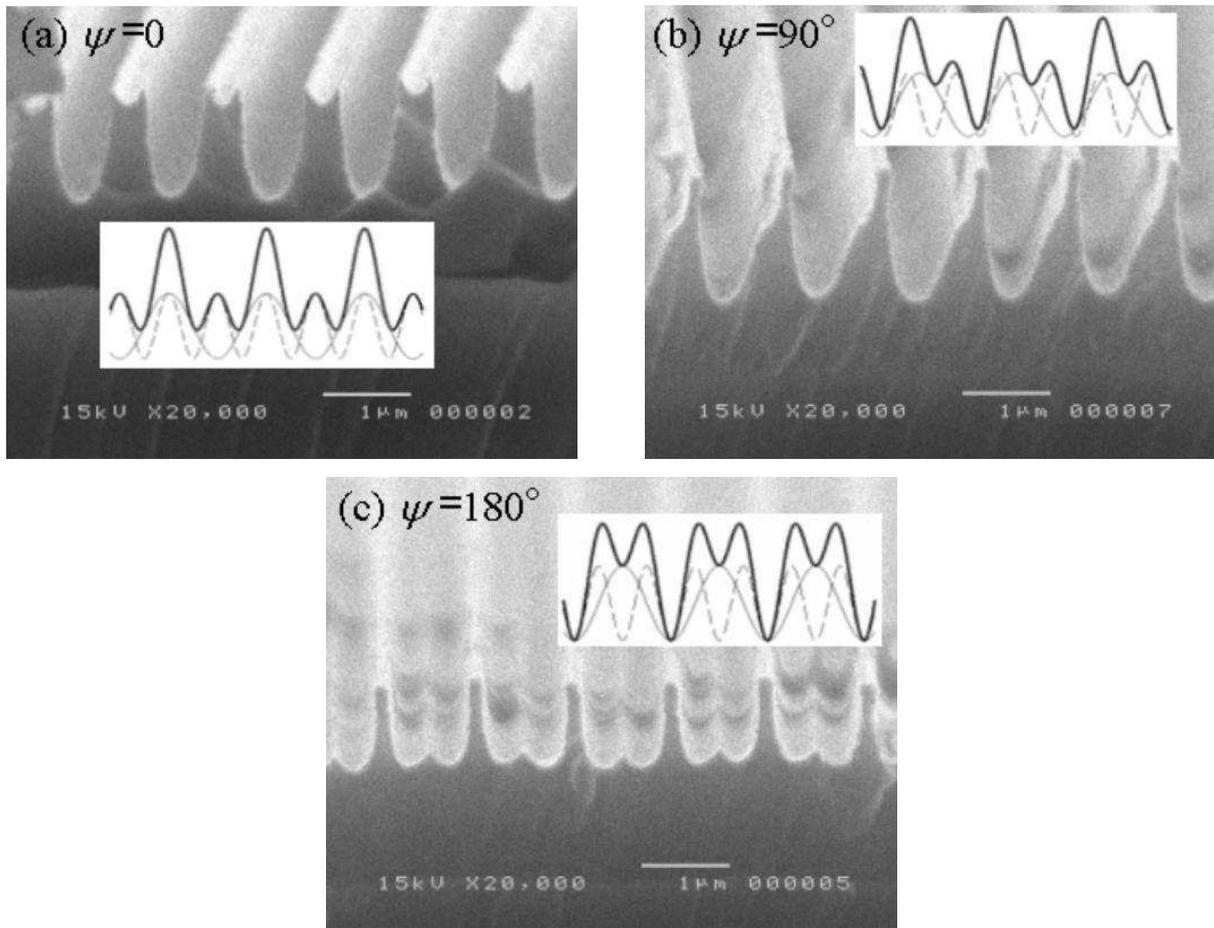


Figura 3.5. Microscopia MEV de estruturas gravadas em fotorresina utilizando a superposição de harmônicos espaciais, com diferentes diferenças de fase.

Estes resultados foram recentemente publicados no artigo: “Phase-locking of superimposed diffractive gratings in photoresist” (*Optics Communications*, 208 41-49, 2002).

3.2. Nanotúneis

Durante o desenvolvimento de um processo de *lift-off* para litografia de nanoestruturas em filmes de TiO_2 observou-se, ao invés da litografia desejada nos filmes, a formação de nanotúneis [52]. O mais intrigante neste processo foi a grande homogeneidade e estabilidade destas estruturas em áreas de até 5cm^2 . Dando continuidade a este trabalho, foi estudado a influência da

composição estequiométrica do filme de TiO_x na estabilidade das estruturas gravadas. A deposição de óxido e titânio por *sputtering* permitiu a variação da estequiometria do óxido depositado, possibilitando realizar desde a deposição de filmes de titânio metálico até TiO_2 estequiométrico.

Como as propriedades ópticas e elétricas dos filmes de TiO_x dependem de sua estequiometria é possível, utilizando-se esta técnica, desde a fabricação de nanotúneis metálicos opacos, até dielétricos transparentes. A possibilidade de controlar estas propriedades, aliada ao controle das dimensões das estruturas submicrométricas, pode ser explorada para diferentes aplicações em microfluídica, tais como condução por eletroforese, separação de substâncias, etc. [53].

Para a fabricação destas estruturas foram gravadas holograficamente uma rede de difração em relevo em fotorresina, utilizando os procedimentos descritos no início deste Capítulo. A Figura 3.6 mostra duas fotografias das seções transversais de estruturas gravadas em fotorresina com $1\mu\text{m}$ de período e 480nm de altura, Figura 3.6 (A), e 790nm de altura, Figura 3.6 (B).

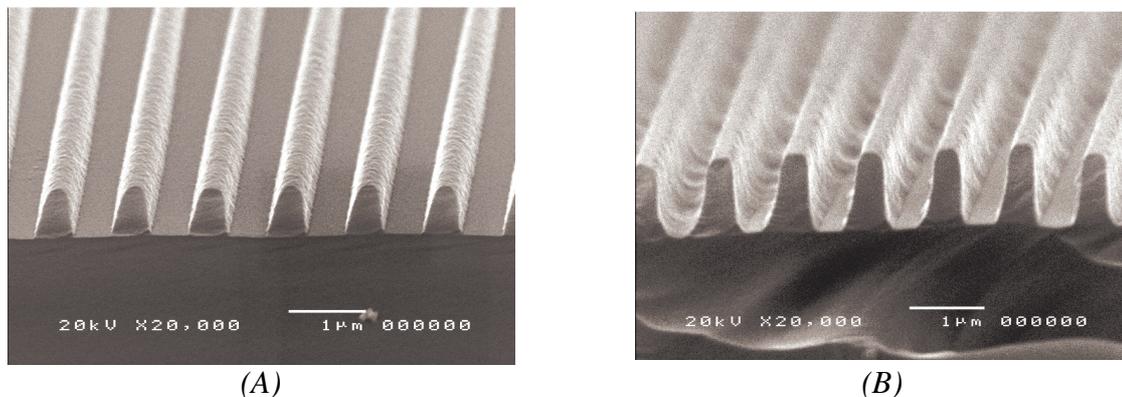


Figura 3.6. Estruturas em fotorresina utilizadas para a fabricação de túneis submicrométricos: (A) $1\mu\text{m}$ de período e 480nm de altura; (B) $1\mu\text{m}$ de período e 790nm de altura.

Em seguida foram depositados filmes de TiO_x num sistema de *sputtering* por radiofrequência (BEA-250, Balzers Instruments). As diferentes estequiometrias dos filmes foram obtidas variando-se o fluxo de O_2 (entre 0 e $2,2\text{sccm}$) na câmara de deposição, mantendo-se constante a pressão inicial ($7 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$) e a potência (300Watts).

Após a deposição as amostras foram imersas em acetona para a remoção da fotorresina, formando, assim, nanotúneis de TiO_x .

A Figura 3.7 mostra microscopia MEV de túneis gravados em filmes de TiO_x depositados sobre estruturas com 480nm de altura para diferentes composições do filme. As diferentes composições foram obtidas variando o fluxo de oxigênio (ϕ) durante a deposição. Como pode ser observado pela microscopias, canais estáveis foram obtidos para todas as composições utilizadas.

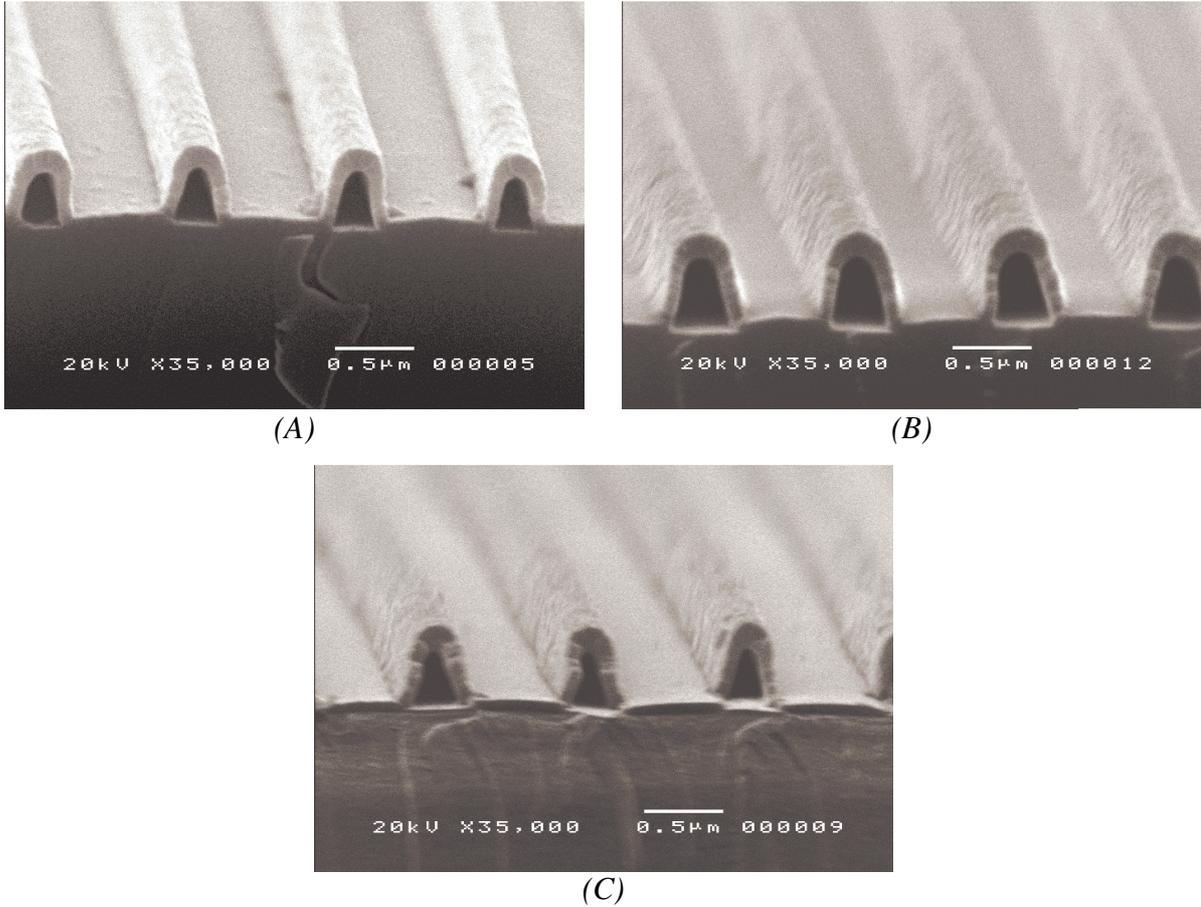


Figura 3.7. Microscopia eletrônica de túneis submicrométricos de TiO_x com diferentes estequiometrias. A estequiometria é controlada através do fluxo de oxigênio durante o sputtering: (A) $\phi=1.0\text{sccm}$, (B) $\phi=1.6\text{sccm}$, (C) $\phi= 2.2\text{sccm}$. Espessura do filme: 160nm. Altura da mascara de fotorresista: 480nm.

Para testar a estabilidade das estruturas, utilizamos filmes com as duas composições extremas: titânio metálico ($\phi=0$) e óxido estequiométrico ($\phi=2,2\text{sccm}$), e variamos a espessura dos filmes e as alturas das estruturas iniciais em fotorresina.

A Figura 3.8. mostra estruturas com 480nm de altura, com duas espessuras diferentes (50nm e 10nm) de filmes de Ti e TiO₂.

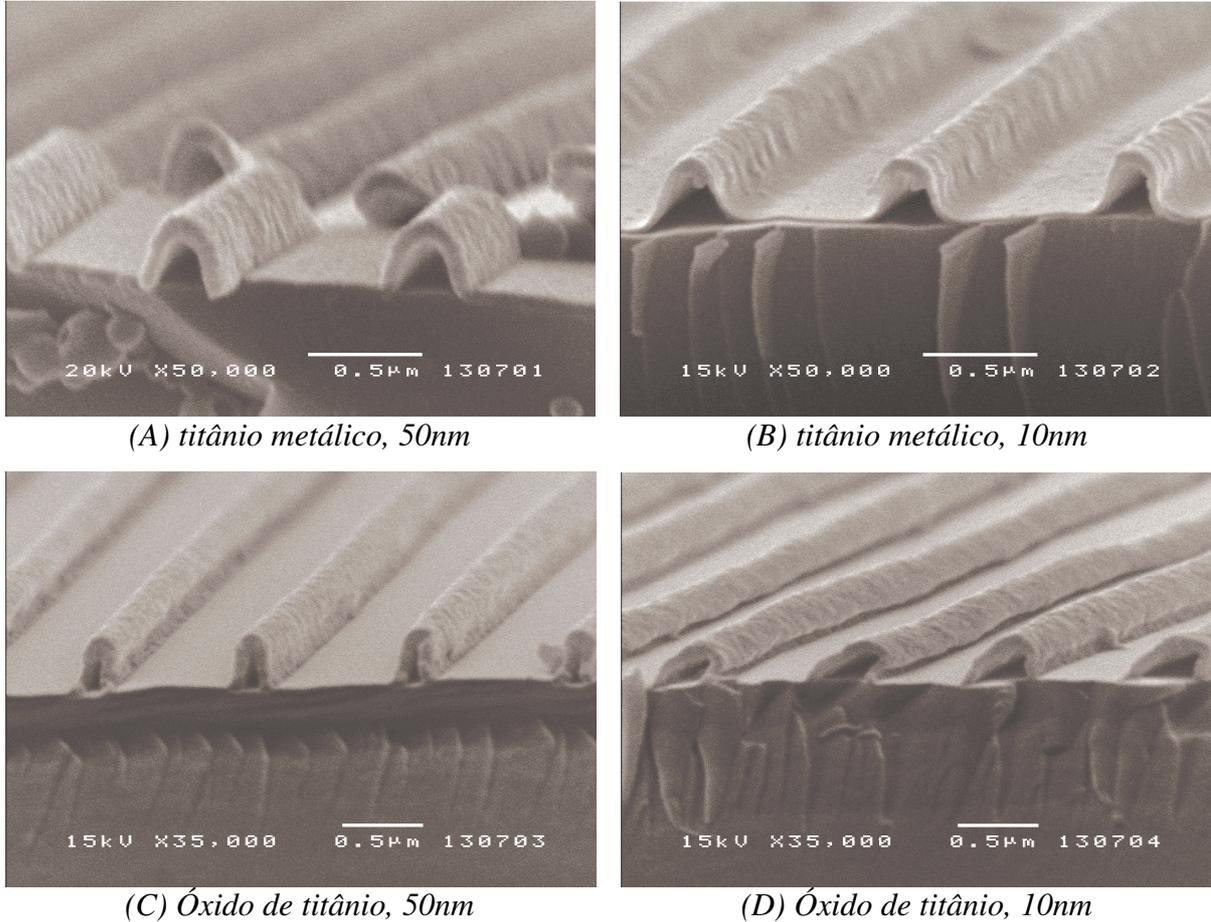


Figura 3.8. Estruturas construídas com filmes de titânio metálico (A,B) e óxido de titânio (C,D), com espessuras de 50 e 10nm.

Como pode ser observado na Figura 3.8 (D) as estruturas com 10nm de espessura de TiO₂ colapsaram, enquanto que as estruturas fabricadas com a mesma espessura de filme de titânio metálico permaneceu estável em toda a amostra. A uniformidade da espessura das paredes é uma característica marcante nas amostras de filme metálico, Figura 3.8 (A) e (B).

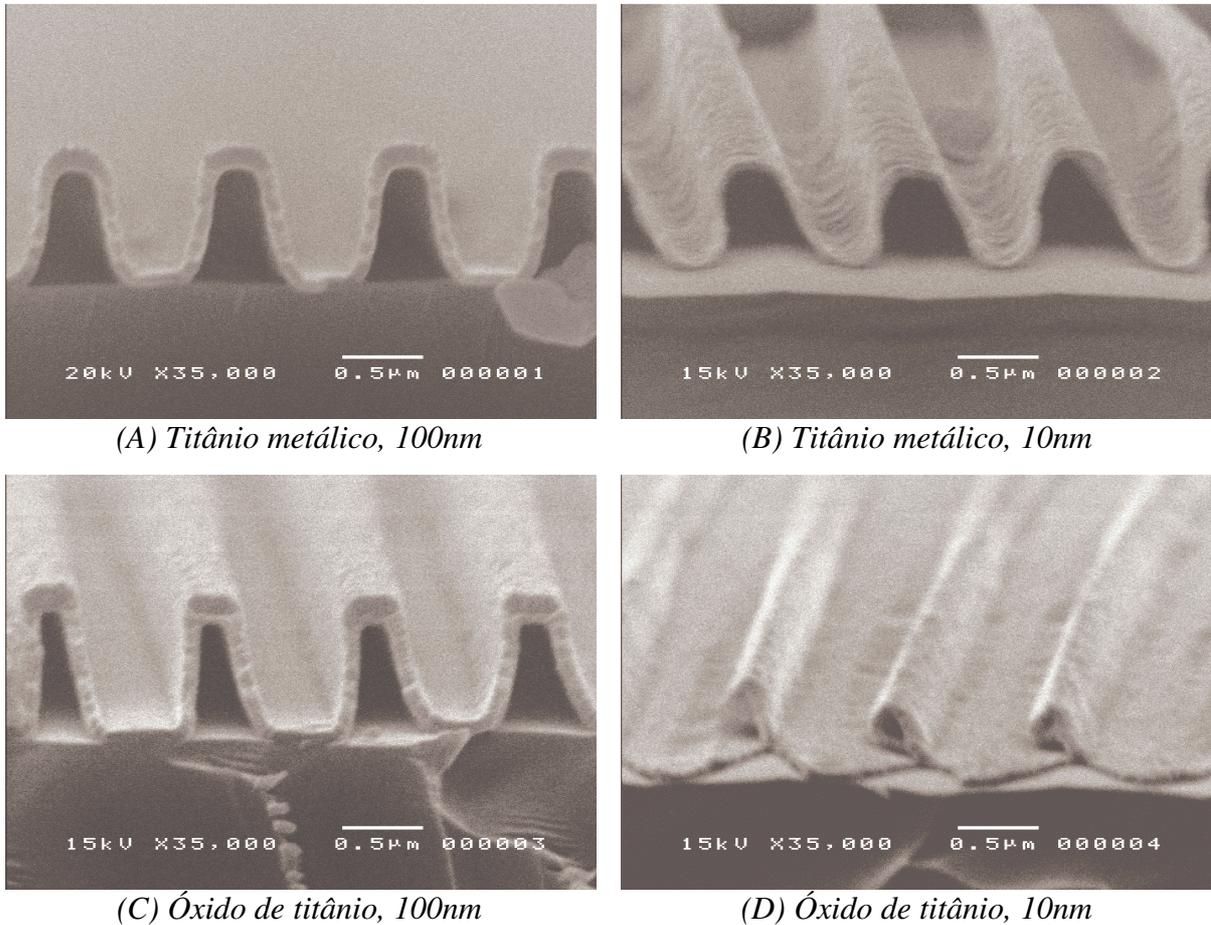


Figura 3.9. Estruturas construídas com filmes de titânio metálico (A,B) e Óxido de titânio (C, D), com diferentes espessuras.

A Figura 3.9 apresenta a mesma comparação para filmes depositados sobre estruturas de fotorresina mais altas (790nm). Como no caso anterior, a única instabilidade observada ocorreu para os filmes mais finos (10nm) de TiO_2 . As estruturas gravadas em filmes de titânio metálico são estáveis e uniformes ao longo de toda amostra, mesmo para filmes de 10nm de espessura. Isto se deve provavelmente a maior melabilidade do metal. Estes resultados foram apresentados na conferência Microfabricated Systems and MEMS VI, Philadelphia, e publicados no artigo: “Stable TiO_x Submicrometer Channels” (Journal of Electrochemical Society, 150(1), 17-20, 2003).

3.3. Referências

- [45] J. Frejlich, L. Cescato and G. F. Mendes, “Analysis of an Active Stabilization System for an Holographic Setup”, *Appl. Opt.* 27, 1967-1976 (1988).
- [46] L. Cescato and J. Frejlich, “Self-diffraction for Intrinsic Optical Modulation Evolution Measurement in Photoresist”, *Appl. Optics* 27, 1984-1987 (1988).
- [47] Paulo M. Garcia, L. Cescato and J. Frejlich, “Phase-Shift Measurement in Photorefractive Holographic Recording” *J. Appl. Phys.* 66, 47-49 (1989).
- [48] M. Breinde, S. Johansson, L-E. Nilsson, H. Ahlèn, “Blazed holographic gratings”, *Optica Acta*, 26 (11), 1427-1441 (1979).
- [49] L. Cescato, G. F. Mendes and J. Frejlich, “Fourier synthesis for fabricating blazed gratings using real-time recording effects in a positive photoresist”, *Appl. Optics* 27, 1988-1991 (1988).
- [50] A. Freschi, tese de doutorado, “Controle de fase em experimentos de mistura de duas ondas com cristais fotorrefrativos”, IFGW – UNICAMP, 1997.
- [51] A. A. Freschi, E. L. Rigon, L. Cescato, “Phase-locking of superimposed diffractive gratings in photoresist”, *Optics Communications*, 208 (1-3), 41-49 (2002).
- [52] L. L. Soares, L. Cescato, N. C. Crispino and M. B. Moraes, “Fabrication of Dielectric Hollow Submicrometric Pipes”, *J. of Vac. Sci. and Tech. -B*, 18(2) 713-716 (2000).
- [53] H. G. Craighead, “Nanoelectromechanical systems”, *Science*, 290 (5496), 1532-1535 (2000).

Capítulo 4.

Gravação Holográfica de Nanoestruturas **Bidimensionais em Relevo**

O processo de gravação holográfica de estruturas bidimensionais é muito semelhante ao processo de gravação de estruturas unidimensional descrito no Capítulo 3, a diferença é que são utilizadas duas exposições holográficas sucessivas girando-se a amostra de 90° entre elas. Neste capítulo descreveremos as principais etapas da gravação de estruturas bidimensional em fotorresina e os processos desenvolvidos para transferência destes padrões para três materiais diferentes.

4.1. Gravação em Fotorresina

Cada exposição da fotorresina ao padrão holográfico é realizada utilizando-se a montagem holográfica e o sistema de estabilização descritos no Capítulo 3. Para a obtenção das estruturas bidimensionais, após a primeira exposição, a amostra é girada de 90° e exposta novamente ao mesmo padrão holográfico e à mesma energia de exposição. Após a dupla exposição a amostra é revelada gerando o padrão bidimensional o em relevo.

A Figura 4.1 mostra uma curva da evolução temporal do sinal de autodifração (utilizado para o monitoramento do processo de gravação) em cada uma das duas exposições, comprovando a repetibilidade das gravações. O sinal de autodifração é mais baixo na segunda exposição, pois a fotorresina já está parcialmente sensibilizada. A Figura 4.2 mostra uma fotografia MEV da estrutura resultante, cujo monitoramento dos sinais de autodifração estão mostrados na Figura 4.1.

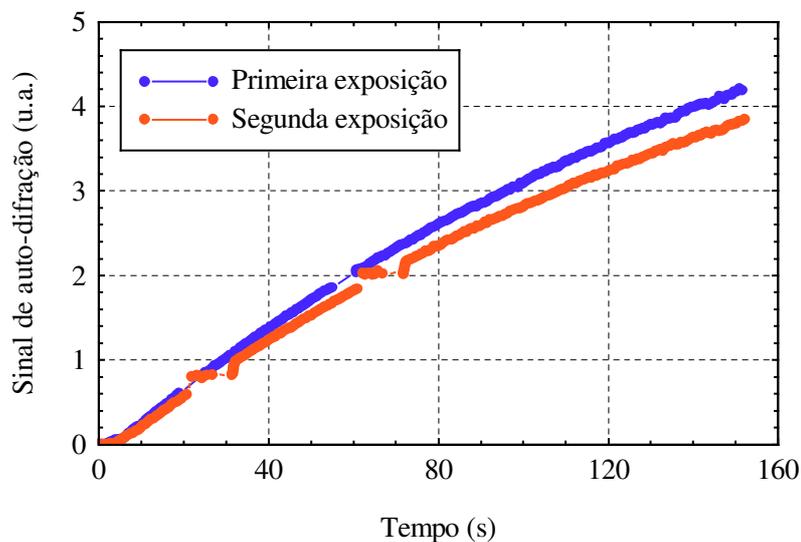


Figura 4.1. Evolução do sinal de autodifração durante as duas exposições utilizadas para a gravação de estruturas bidimensionais.

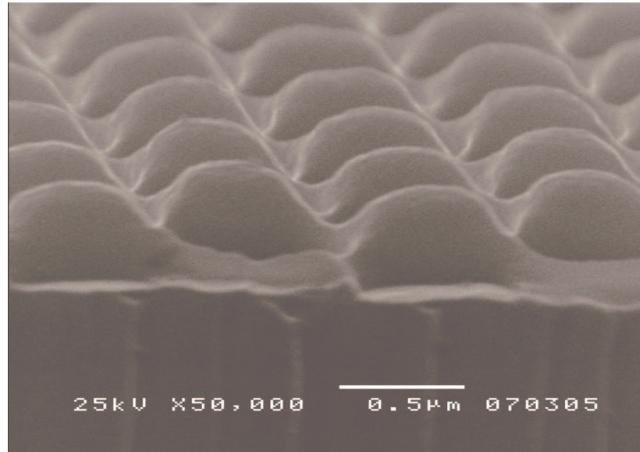


Figura 4.2. Imagem por microscopia eletrônica da amostra correspondente aos sinais de autodifração da Figura 4.1.

Embora as exposições possam ser idênticas, o perfil resultante em relevo na fotorresina depende de diversos parâmetros, tais como: tempo de revelação, concentração e temperatura do revelador, energia de exposição, espessura inicial da fotorresina, condições de preparação dos filmes, refletividade do substrato, etc.. Diferentes espessuras do filme de fotorresina podem ser utilizados para a obtenção de estruturas com diferentes alturas ou razão de aspecto (altura dividido pelo período da estrutura). A profundidade das estruturas (quando não se atinge o substrato) pode ser controlada através do tempo de revelação, entretanto como a revelação é isotrópica, maiores tempos de revelação estreitam a largura das estruturas [54]. A energia de exposição pode ser utilizada tanto para controlar a linearidade do processo de revelação, bem como para evitar a utilização de tempo de revelação muito pequeno (<20seg.) ou exagerados (>2min.).

A Figura 4.3 mostra exemplo de diferentes perfis que podem ser obtidos variando-se a espessura inicial do filme (e), a energia de exposição (E), e o tempo de revelação (T_{rev}). Note que, estruturas com a qualidade da mostrada na Figura 4.3 (B) só podem ser obtidas graças ao alto contraste do padrão de franjas devido ao sistema de estabilização.

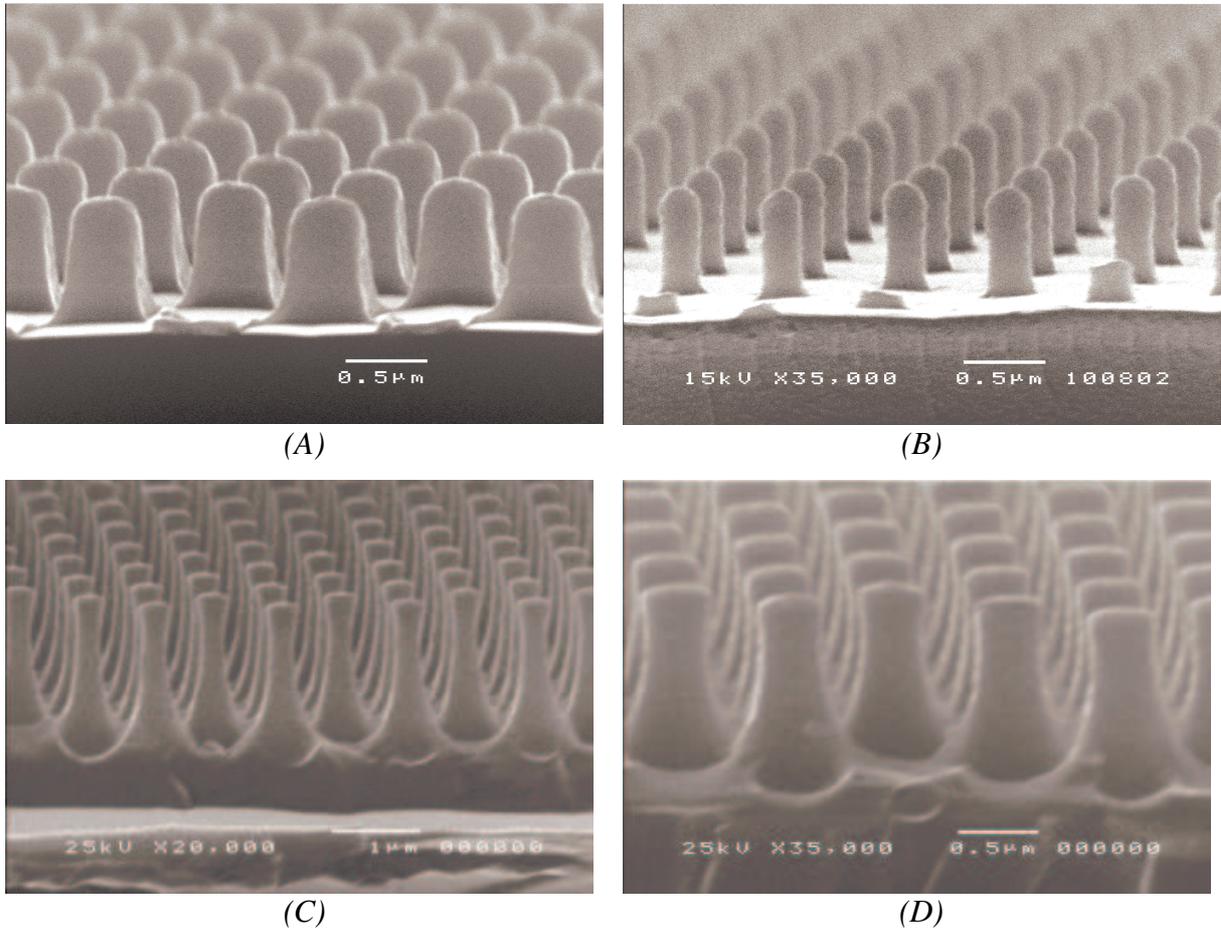


Figura 4.3. Imagem de microscopia eletrônica de estruturas bidimensionais gravadas em diferentes condições: (A) $e=750\mu\text{m}$, $E=591\text{mJ}/\text{cm}^2$, $T_{rev}=40,5\text{s}$, (B) $e=750\mu\text{m}$, $E=457\text{mJ}/\text{cm}^2$, $T_{rev}=61\text{s}$; (C) $e=2,5\mu\text{m}$, $E=679\text{mJ}/\text{cm}^2$, $T_{rev}=25,5\text{s}$; (D) $e=2,5\mu\text{m}$, $E=683\text{mJ}/\text{cm}^2$, $T_{rev}=20,5\text{s}$.

A Figura 4.4 ilustra o efeito do tempo de revelação na forma e tamanho das áreas abertas do substrato. Note que com a mesma exposição holográfica pode-se gerar máscaras de fotorresina aproximadamente opostas (arranjo de furos circulares abertos no substrato ou arranjos de pilares protegendo o substrato) variando-se apenas o tempo de revelação. Apesar da base das estruturas obtidas com maior revelação serem quadradas, existe uma tendência do topo das estruturas se tornarem cilíndricas quando o processo de revelação é linear, Figura 4.3 (B).

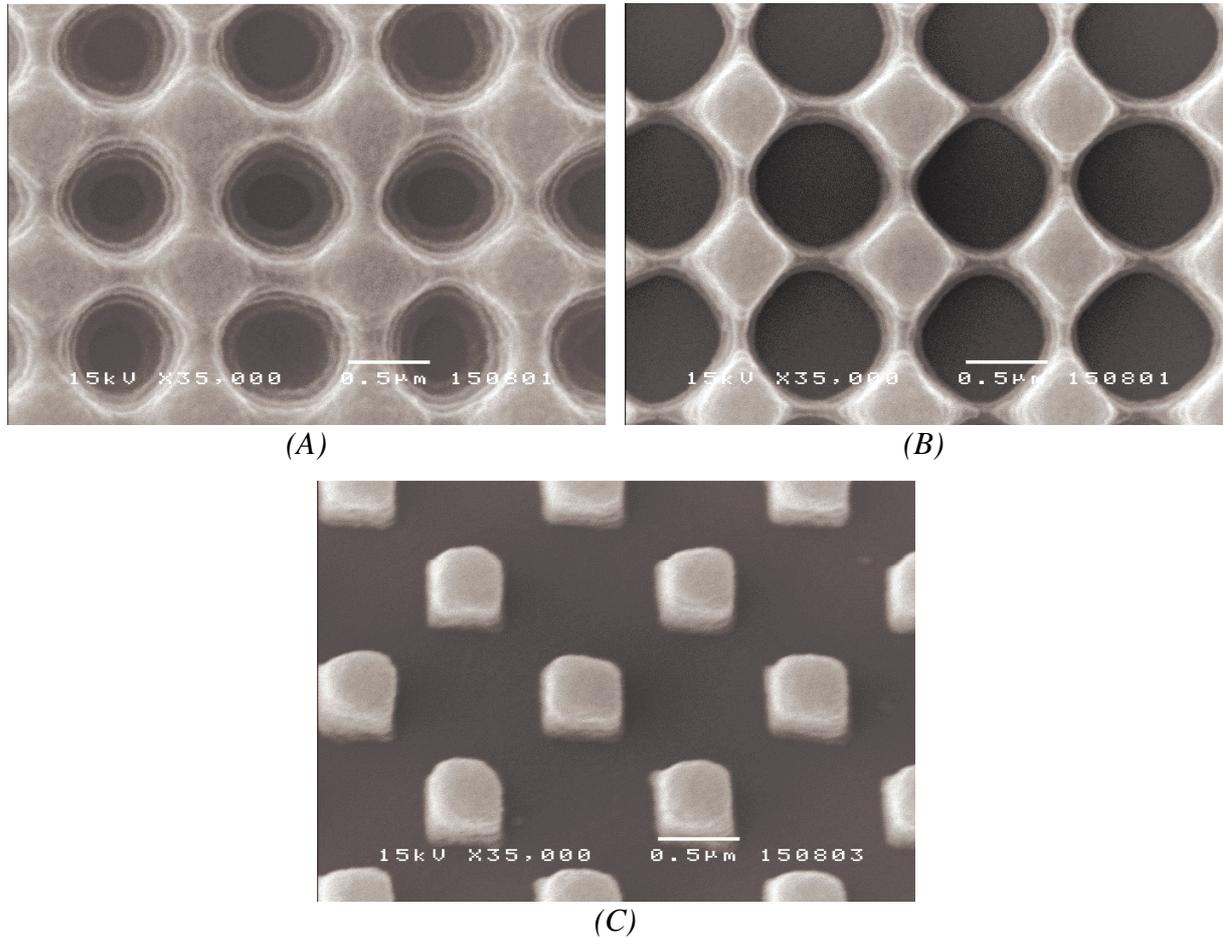


Figura 4.4. Variação da janela aberta no substrato em função do tempo de revelação para um filme de 750nm de espessura, mantendo a energia de exposição praticamente constante em $530\text{mJ}/\text{cm}^2$.

(A) $T_{rev}=27\text{s}$; (B) $T_{rev}=32\text{s}$; (C) $T_{rev}=35,5\text{s}$.

4.1.1. Gravação em fotorresina utilizando clorobenzeno

Apesar da variedade de perfis obtidos utilizando-se gravações holográficas, mostrados na seção anterior, nenhum deles é apropriado para a utilização do processo de litografia por *lift off*, pois, conforme pode ser observado na Figura 4.3, todas estas estruturas apresentam o topo mais estreito que a base. Para a utilização deste processo é necessária a gravação de máscaras de fotorresina que permitam o sombreamento das paredes laterais das estruturas, durante a deposição de uma camada sobre a estrutura.

A obtenção de máscaras com perfil apropriado é possível utilizando-se um processo de endurecimento da camada superficial de fotorresina, imergindo-se a fotorresina em clorobenzeno antes da revelação. Quando em contato com a fotorresina, o clorobenzeno se difunde através da superfície do filme dificultando o processo de revelação nas regiões onde penetrou. Desta forma, o revelador remove com maior velocidade a fotorresina nas regiões em que o clorobenzeno não difundiu, provocando a formação de um perfil na forma de “cogumelo”. Um esquema deste processo de endurecimento é mostrado na Figura 4.5.

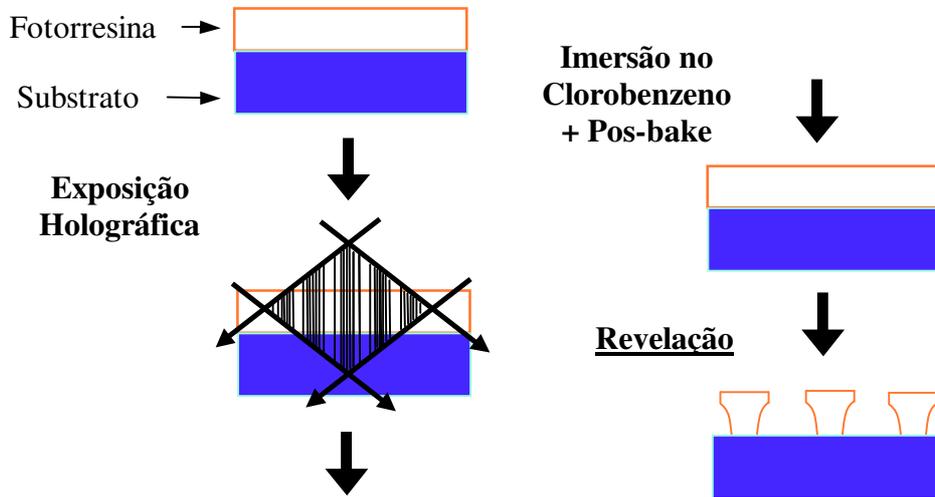


Figura 4.5. Esquema do processo de deposição seletiva utilizando o endurecimento da fotorresina com clorobenzeno.

A Figura 4.6 mostra nanoestruturas bidimensionais ($1\mu\text{m}$ de período e $\sim 500\text{nm}$ de altura) gravadas com a imersão em clorobenzeno por 2 minutos e *pos-bake* de 5 minutos à 70°C .

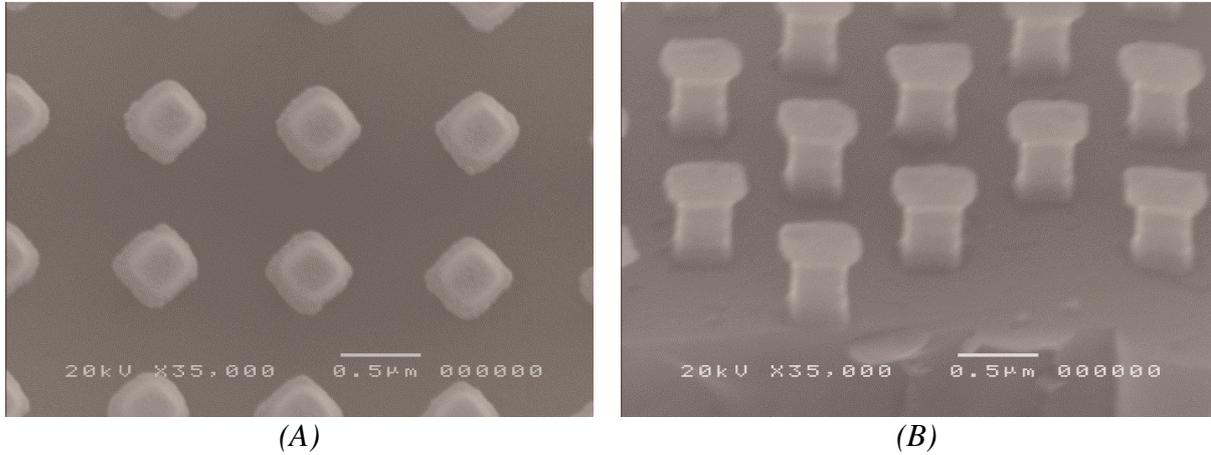


Figura 4.6. Estruturas bidimensionais gravadas em fotorresina utilizando clorobenzeno no processo de gravação.

Apesar da boa qualidade e homogeneidade das estruturas obtidas, este processo é extremamente sensível às variações do processo, como por exemplo temperatura do ambiente e do revelador, tempo de secagem do clorobenzeno, etc..

4.2. Litografia

Uma vez obtidas as máscaras de fotorresina, o passo seguinte é a litografia do padrão bidimensional para diferentes materiais. Nesta seção descreveremos a litografia dos padrões gravados em fotorresina em três diferentes materiais (alumínio, carbono amorfo hidrogenado e níquel) utilizando diferentes técnicas de *lift off* com evaporação térmica, eletrodeposição seletiva, deposição química na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - PECVD), e corrosão por plasma reativo (*Reactive Ion Etching* - RIE).

4.2.1. Litografia em Alumínio

A gravação holográfica de máscaras de fotorresina sobre filmes metálicos é extremamente difícil [55]. Devido a coerência do laser, a forte reflexão nos filmes metálicos produz um segundo padrão de ondas estacionárias com altíssimo contraste. Este padrão de franjas é paralelo à superfície do substrato, portanto perpendicular ao padrão gerado pela interferência dos feixes laser [56]. Para evitar estes planos de nodos de energia, é preciso limitar as espessuras das máscaras de fotorresina a espessuras na ordem de 100nm (menores que um período das ondas estacionárias). Além disto a reflexão amplifica todas as inhomogeneidades das manchas luminosas como por exemplo os ruídos de *speckle* [57]. Por outro lado, máscaras muito finas de fotorresina geralmente não são suficientemente resistentes para a litografia no filme metálico ou no substrato, exigindo o uso de máscaras intermediárias feitas de outros materiais, o que aumenta a complexidade do processo.

Por estes motivos a litografia por *lift off* é uma alternativa interessante, ao invés da corrosão, para a transferência dos padrões holográficos para materiais refletivos. Neste processo a estrutura é gravada primeiramente em fotorresina depositada sobre um substrato transparente, e o filme metálico é depositado posteriormente sobre as estruturas em relevo. Quando a máscara e o processo de deposição do filme produzem um sombreamento apropriado na deposição, impedindo que o material se deposite nas paredes, a máscara de fotorresina pode ser removida com acetona de baixo para cima, deixando o padrão complementar gravado no metal sobre o substrato. Um esquema deste processo está mostrado na Figura 4.7.

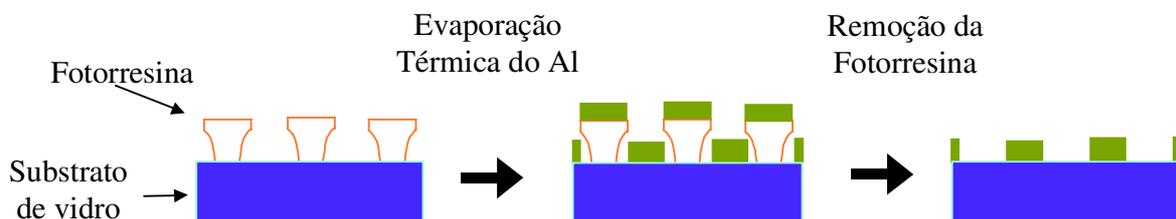


Figura 4.7. Esquema do processo de deposição seletiva (*lift off*).

As máscaras gravadas em fotorresina utilizando clorobenzeno, como as mostradas na Figura 4.6, são muito eficientes para a aplicação desta técnica, pois a forma de cogumelo das estruturas permite o sombreamento das paredes das mesmas.

As deposições do filme de alumínio foram feitas em uma evaporadora térmica Varian. Apesar da evaporadora contar com um medidor de espessura *in situ*, a configuração utilizada para a deposição destes filmes impedia o uso do medidor. Por este motivo a espessura do filme foi controlada pela massa de alumínio colocada no filamento e posteriormente verificada pelas medidas de espessura de uma amostra de prova, realizadas num perfilômetro Dectak, no Laboratório de Processos de Plasma, Prof. Mario Bica.

A Figura 4.8 mostra estruturas de fotorresina recobertas com três espessuras diferentes de alumínio. Em todas elas pode se perceber o sombreamento da base do “cogumelo”. Este sombreamento, entretanto, também depende de outros parâmetros da evaporação do metal, tais como corrente do filamento, distância da amostra à fonte e posição relativa da amostra na câmara em relação à fonte.

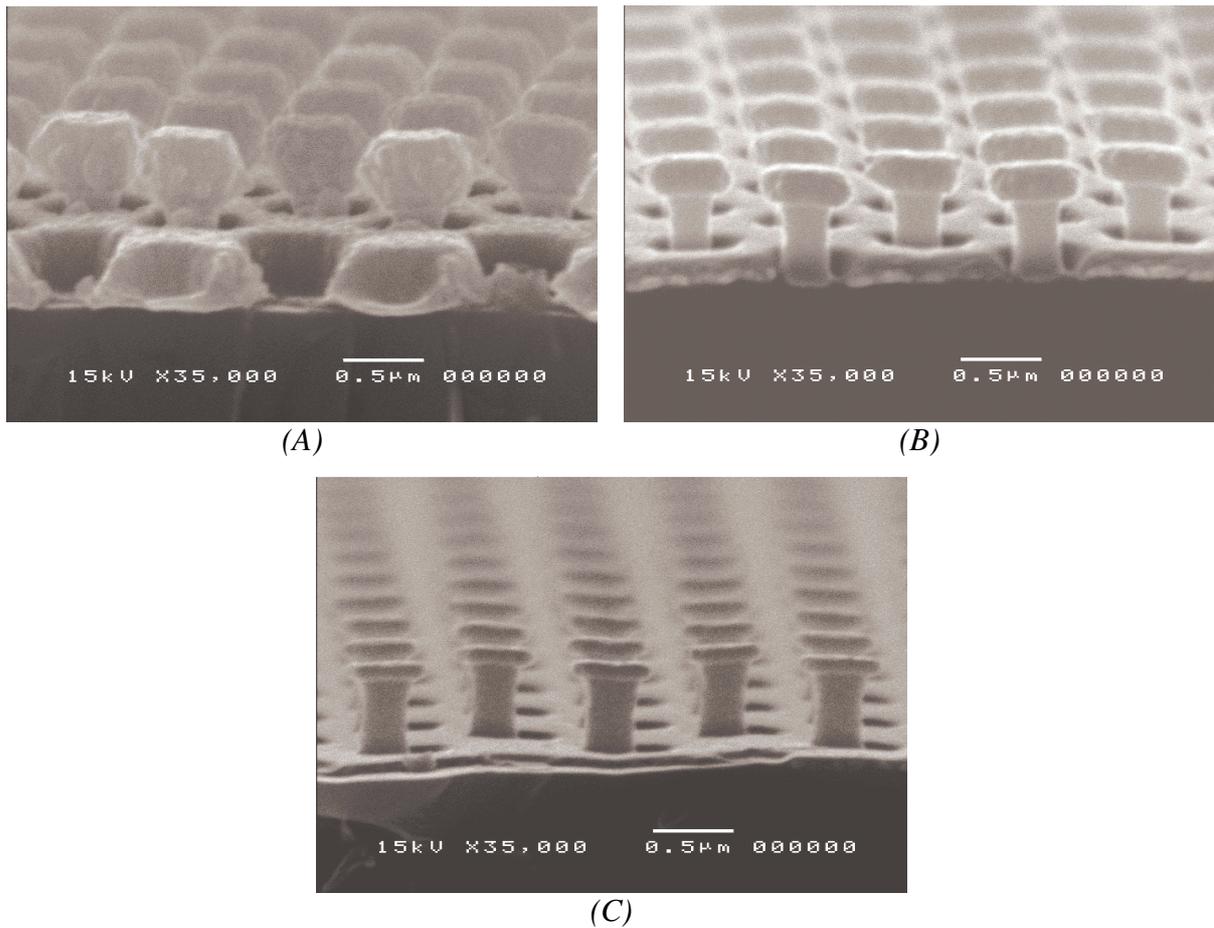
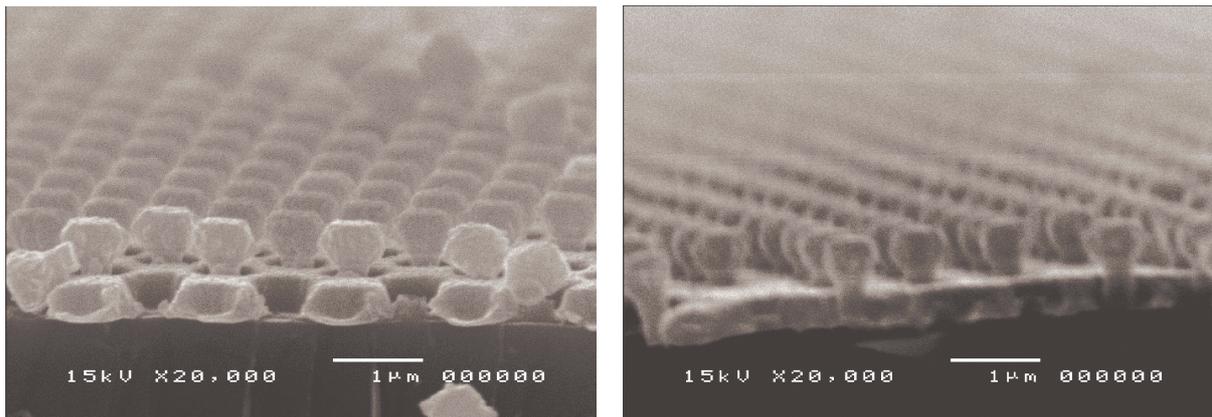


Figura 4.8. Microscopia MEV de máscaras de fotorresina(500nm de altura) recobertas com diferentes espessuras de alumínio: (A) 400nm, (B) 230nm, (C) 80nm.

A Figura 4.9 mostra duas amostras nas quais foram depositadas as mesmas quantidades de alumínio, mas com diferentes correntes do filamento. A energia cinética média do material que é evaporado está relacionada com a corrente que passa pelo filamento durante a evaporação. Em nossa evaporadora controlamos manualmente a corrente do filamento. A deposição mostrada na Figura 4.9 (A) foi feita com 90% da corrente máxima da evaporadora, e apresenta um bom sombreamento das estruturas, enquanto que a deposição feita com 70% da corrente máxima (mais baixa energia cinética), Figura 4.9 (B), praticamente não apresenta sombreamento. A maior isotropia, na deposição com correntes mais baixas, pode ser causada pelo maior tempo de trânsito (maior número de colisões) dos átomos de alumínio no percurso entre o filamento e a amostra [58].

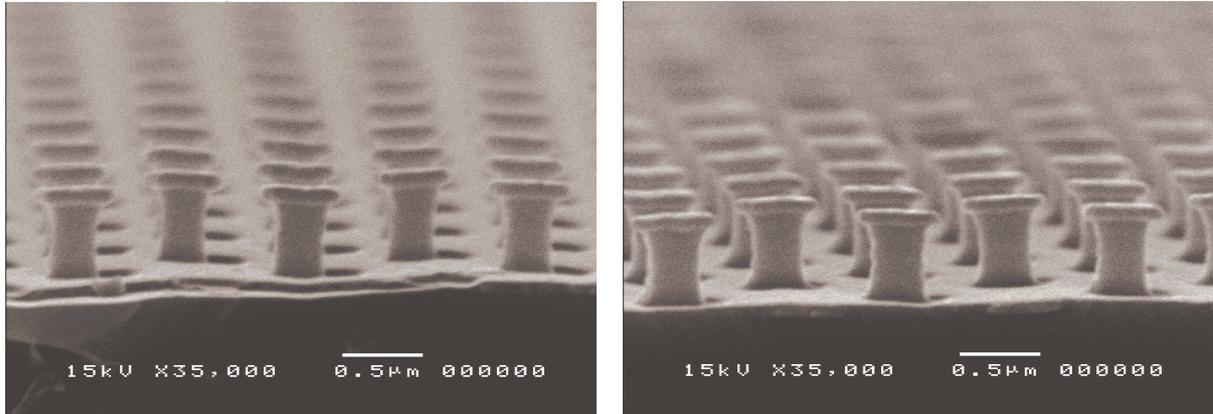


(A) 90% da corrente máxima do filamento

(B) 70% da corrente máxima do filamento

Figura 4.9. Estruturas recobertas com mesma espessura de alumínio, mas com diferentes correntes no filamento.

A distância entre a amostra a ser metalizada e o filamento também se mostrou um parâmetro importante a ser controlado. A Figura 4.10 mostra duas amostras nas quais foram depositadas as mesmas espessuras de alumínio. A amostra da Figura 4.10 (A), posicionada a 7cm do filamento, apresenta um sombreamento significativamente maior que a amostra da Figura 4.10 (B), posicionada a 19 cm do filamento, ambas formando o mesmo ângulo em relação ao filamento.



(A) Amostra próxima ao filamento (7cm)

(B) Amostra afastada do filamento (19cm)

Figura 4.10. Estruturas recobertas com mesma espessura de alumínio posicionadas a diferentes distâncias do filamento.

Destes resultados, conclui-se que a condição de deposição que produz o maior sombreamento ocorre para deposições com 90% da corrente máxima, quando as amostras estão posicionadas a 7 cm do filamento.

É importante notar que para o estudo do sombreamento as estruturas não estavam todas diretamente acima do filamento, mas foi mantido constante o ângulo entre o centro da amostra e o filamento para comparação. Isto causou o sombreamento lateral da estrutura e não em sua base como é desejado para a litografia por *lift off*. A Figura 4.11 mostra o sombreamento obtido quando a amostra é centrada em relação ao filamento, com espessura de alumínio suficiente para formação de espelho total.

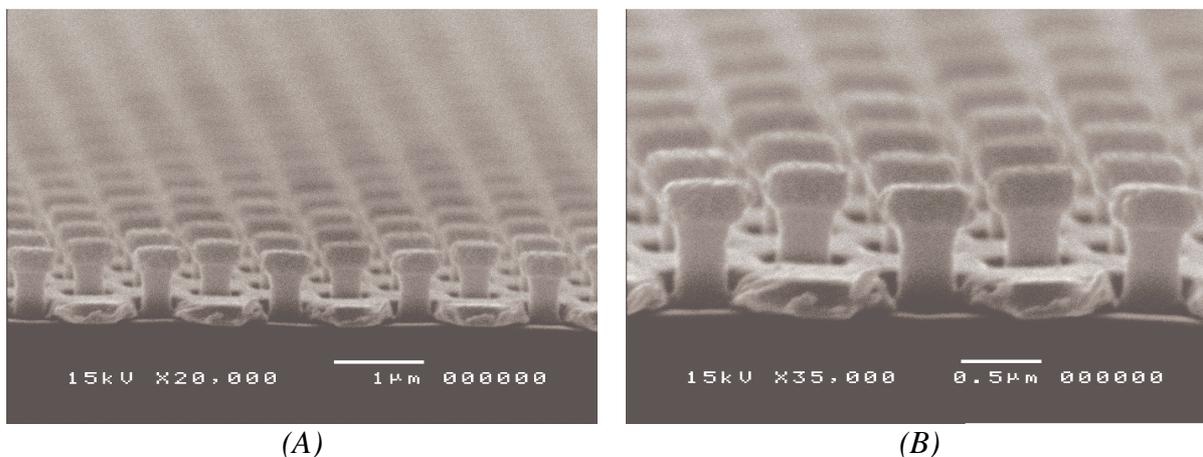


Figura 4.11. Microscopia MEV de um amostra na qual a deposição de alumínio foi realizada com 90% da corrente máxima e com a amostra centrada a 7cm do filamento.

O passo seguinte do processo de *lift off* é a remoção da fotorresina e do material depositado sobre ela. Para isto a amostra é imersa em acetona em ebulição por cerca de um minuto. O *becker* com acetona fica sobre uma placa quente com agitador magnético, e a amostra é colocada com as estruturas voltadas para baixo para facilitar a remoção do material por gravidade. Em seguida a amostra é lavada em água deionizada para remover o excesso de acetona e evitar manchas, e a secagem é feita com jato de nitrogênio.

A Figura 4.11 mostra a amostra da Figura 4.10 após a remoção da fotorresina.

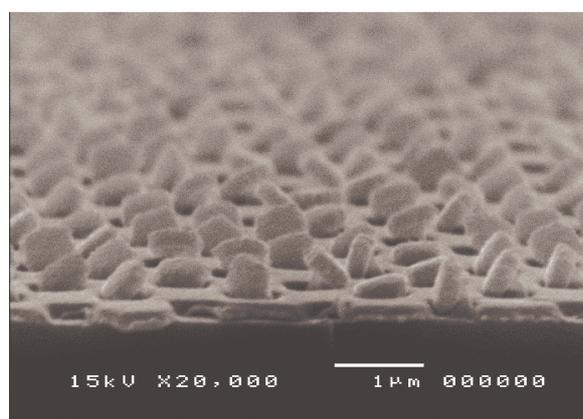


Figura 4.12. Amostra mostrada na Figura 4.11 após a remoção da fotorresina.

Como pode ser observado apesar do sombreamento, para filmes com mais de 100nm de alumínio, os topos com alumínio permaneceram ligados ao filme depositado sobre o substrato. Isto pode ter sido causado por:

- i) não remoção completa da fotorresina, ou
- ii) pequena deposição de alumínio nas paredes da estrutura.

A mesma amostra foi, então, submetida à limpeza em acetona com ultra-som. As amostras foram imersas por cerca de 45 segundos em acetona, a temperatura ambiente, no gerador de ultra-som, e em seguida foram lavadas em água DI e secas com nitrogênio. Pelas imagens da Figura 4.13 podemos observar que o ultra-som foi eficiente para remover o alumínio depositado sobre a fotorresina, deixando buracos abertos de forma regular em toda a amostra.

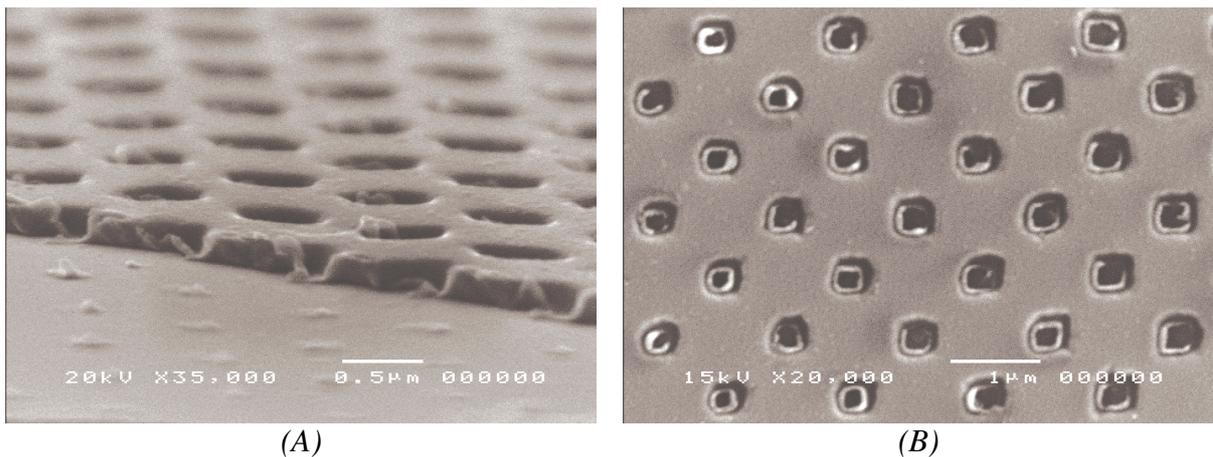


Figura 4.13. Amostras da Figura 4.11 após remoção da fotorresina e banho no ultra-som, o resultado é um arranjo bidimensionais de furos submicrométricos com aproximadamente 250nm de lado, 1µm de período e 200nm de espessura.

Pela vista superior das amostras, Figura 4.13 (B), observa-se a presença de uma região mais brilhante no contorno interior dos furos, que pode estar sendo causada por carregamento elétrico do substrato de vidro devido a falta de deposição de ouro devido ao sombreamento destas regiões.

Podemos concluir que esta técnica funciona bem para a fabricação de arranjos de furos nanométricos em filmes finos, espessura de alumínio de até 400nm para o período de 1µm.

4.2.2. *Litografia em níquel*

Outra técnica que utilizamos para a gravação de arranjos bidimensionais de nanofuros em filmes metálicos, e bem mais simples que o *lift off*, é a eletrodeposição seletiva de níquel.

Aproveitando o sistema de eletroformação montado no laboratório pelo estudante de mestrado Edson Carvalho para a gravação de matrizes metálicas para replicação de elementos ópticos difrativos, utilizamos esta técnica como alternativa para litografia dos padrões bidimensionais em filmes de níquel metálico.

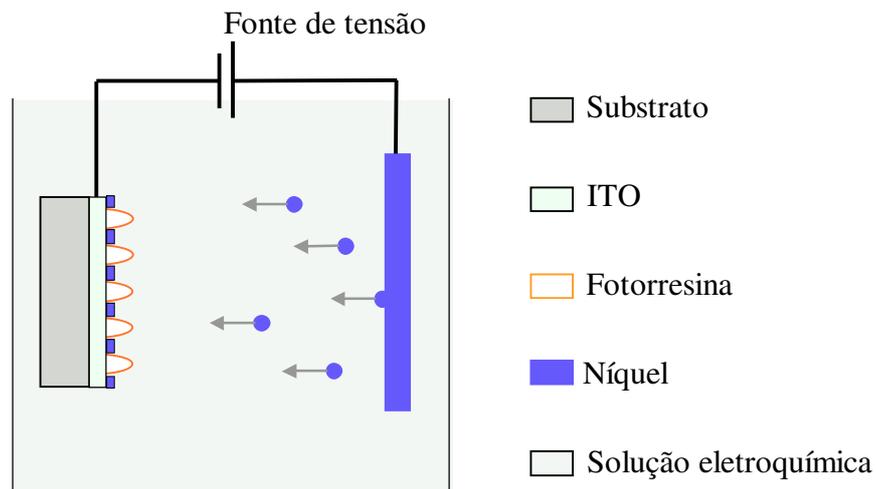


Figura 4.14. Esquema da formação do filme de níquel durante a eletrodeposição seletiva. As estruturas em fotorresina funcionam como uma máscara isolante no filme de ITO que funciona como um dos eletrodos durante a eletrodeposição.

Este processo de eletrodeposição seletiva consiste em gravar uma estrutura em fotorresina depositada sobre um filme de ITO (óxido de índio-estanho), que é condutor elétrico, mas transparente na região do espectro visível. Após a gravação das estruturas em relevo até expor o substrato com ITO, a amostra é imersa em um banho eletroquímico, onde a resina funciona como máscara (isolante) ao contato elétrico (filme de ITO), desta forma o níquel é depositado apenas nas regiões onde o filme de ITO está em contato com a solução, conforme o esquema mostrado na Figura 4.14. A Figura 4.15 mostra duas fotografias MEV: (A) estruturas em fotorresina

utilizadas como máscara para o processo de eletrodeposição seletiva; e (B) as estruturas após a eletrodeposição de níquel. As condições do banho eletroquímico foram: sulfamato de níquel: 340g/litro, cloreto de níquel: 15g/litro, ácido bórico 38g/litro, temperatura 50°C. Maiores detalhes do banho podem ser encontrados na ref [59].

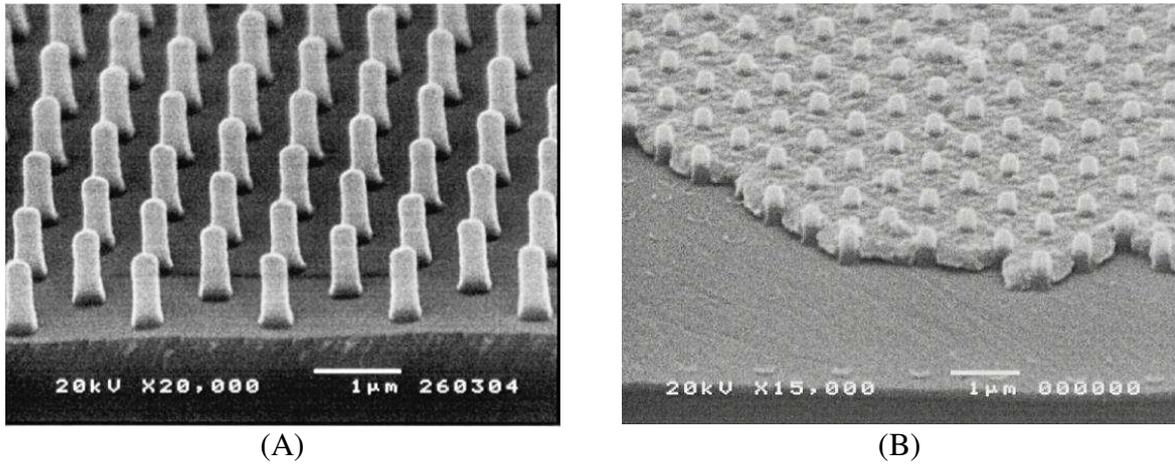


Figura 4.15. Microscopia MEV das estruturas em fotorresina utilizadas como máscara para o processo de eletrodeposição seletiva (A), e as estruturas após a eletrodeposição de níquel (B).

Após a eletrodeposição a fotorresina é removida com acetona, ficando o padrão gravado apenas no níquel eletrodepositado, A Figura 4.16 mostra o arranjo de furos submicrométricos obtidos após esta etapa do processo.

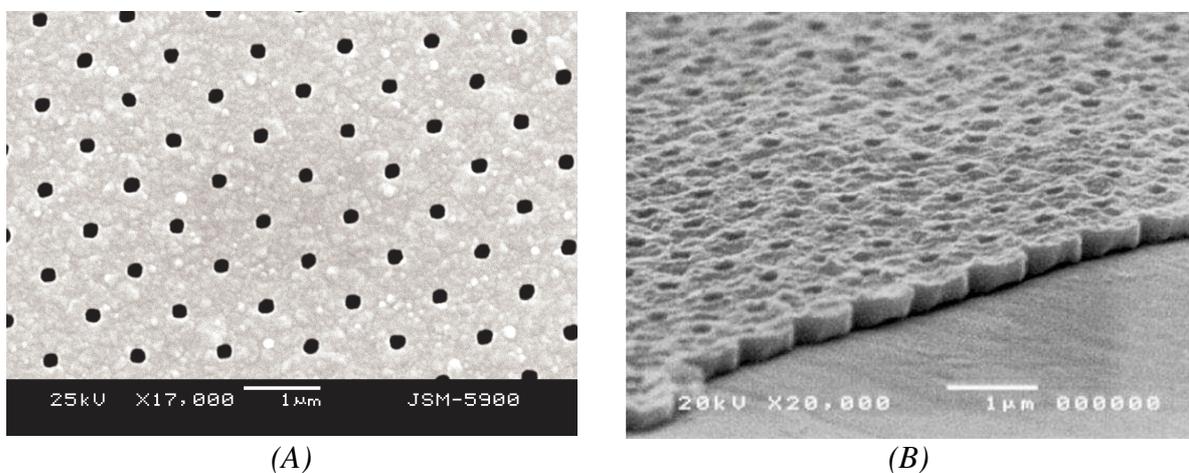


Figura 4.16. Microscopia MEV de um arranjo bidimensional de furos submicrométricos gravados em um filme de níquel pela técnica de eletrodeposição seletiva.

Esta técnica se mostrou bastante eficiente, bem mais simples e tolerante as variações de condições do processo, que o processo de *lift off* descrito na seção anterior, permitindo a fabricação de arranjo bidimensionais de nanofuros em níquel, com aproximadamente 200nm de diâmetro em áreas de até 5cm². As principais limitações deste processo são: a) a espessura do filme metálico precisa ser menor que a altura das estruturas em fotorresina; b) o processo é restrito a materiais que podem ser eletrodepositados e; c) a estrutura é gravada sobre uma camada de ITO e não diretamente no substrato, o que limita as aplicações destas estruturas uma vez que o ITO é um material condutor e de difícil remoção. Apesar destas limitações este processo apresenta interessantes perspectivas de aplicações, como por exemplo a fabricação de membranas auto-sustentadas perfuradas (micro-penerias), que constituem o tema de uma tese de mestrado atualmente em andamento no laboratório.

4.2.3. Litografia em carbono amorfo hidrogenado

Outro material que foi muito utilizado neste trabalho foi o carbono amorfo hidrogenado (α -C:H). Estes materiais possuem alto índice de refração (>2), são transparentes na região espectral do infra vermelho, opaco no ultra-violeta, e altamente resistentes química e mecanicamente, além de serem bio-compatíveis [60]. Além disto, são materiais facilmente depositados utilizado-se técnicas de PECVD nos mesmos sistemas utilizados para corrosão por plasma reativo (RIE). Desta forma, estruturas bidimensionais gravadas em filmes de carbono, têm grande potencial de aplicações como cristais fotônicos, elementos difrativos no infra-vermelho, máscaras para fotogração no ultra-violeta, ou mesmo micro-peneiras para filtrações biológicas.

Nesta seção descreveremos algumas técnicas de litografia (*lift off* e ataque por plasma) desenvolvidas para a transferência dos padrões em fotorresina para filmes de carbono amorfo hidrogenado. Apesar da primeira técnica não apresentar os resultados desejados, seu estudo mostrou algumas características interessantes do processo de deposição por PECVD. Para a segunda técnica (litografia por plasma reativo) serão descritos dois processos, um mais simples

que utiliza a própria estrutura em fotorresina como máscara para o ataque e outro que utiliza uma máscara de ouro intermediária para o ataque por RIE.

As deposições dos filmes de carbono por PECVD, assim como os ataques por plasma reativo foram realizados pelo Dr. Marco Antônio R. Alves no Lab. de Plasmas da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – UNICAMP, coordenado pelo Prof. Edmundo Braga.

4.2.3.1. *Lift off por PECVD*

Utilizando-se o mesmo tipo de máscara de fotorresina utilizada na litografia por *lift off* em alumínio (seção 4.1.1), tentamos repetir o processo descrito na seção 4.2.1 para litografar as estruturas bidimensionais em filmes de carbono.

A Figura 4.17 mostra fotos das estruturas gravadas utilizando o endurecimento por clorobenzeno. A Figura 4.18 mostra fotos de amostras após a deposição de α -C:H por PECVD, utilizando-se duas potências diferentes no gerador de r.f.

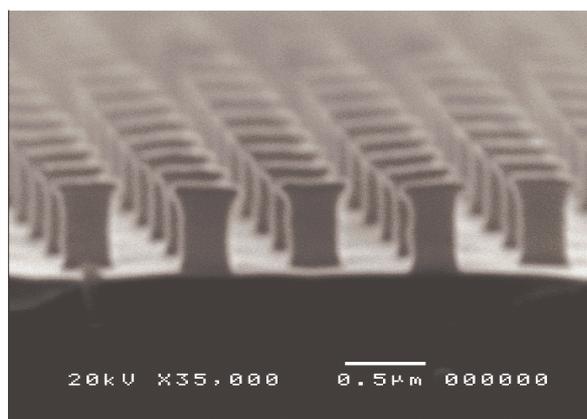
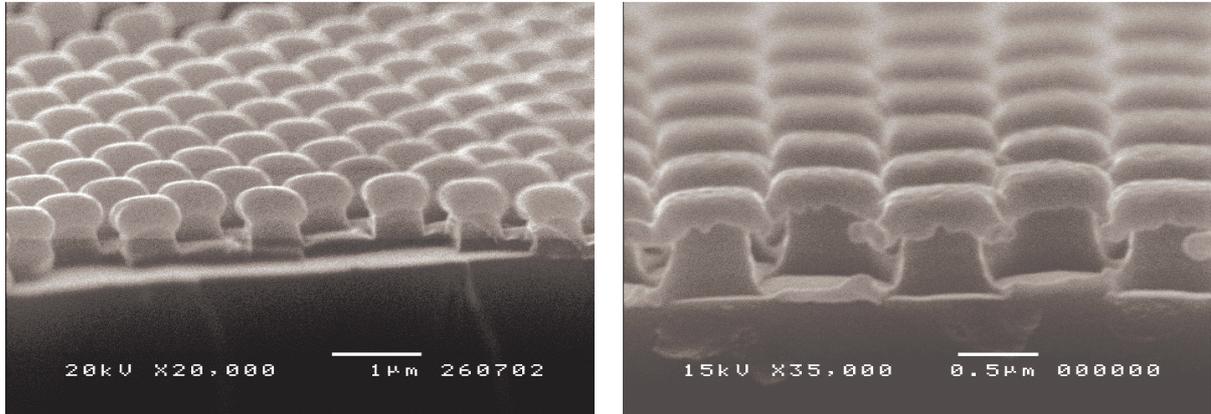


Figura 4.17. Máscara de fotorresina utilizada para o processo de *lift off* de carbono hidrogenado, gravada utilizando-se o endurecimento por clorobenzeno.



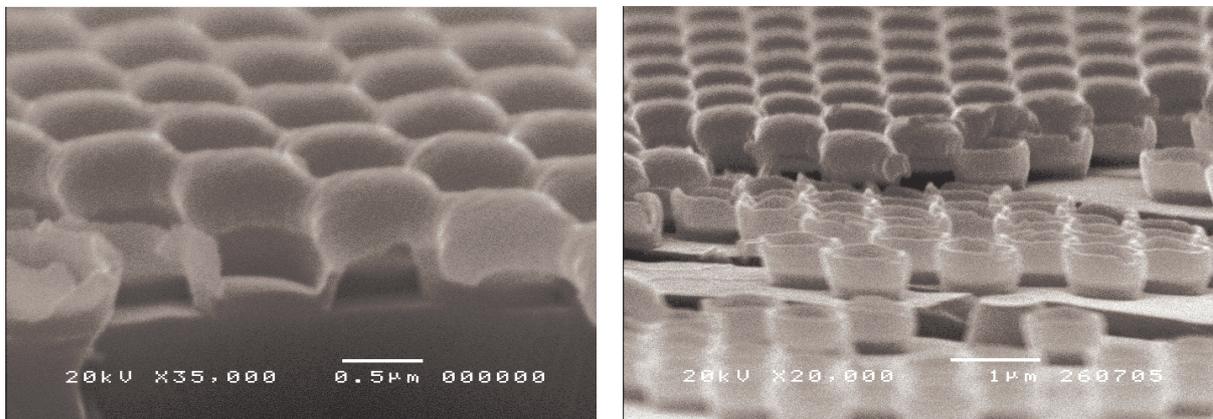
(A) $P= 70$ Watts, $\Phi(CH_4)= 70$ sccm

(B) $P= 50$ Watts, $\Phi(CH_4)= 70$ sccm

Figura 4.18. Estruturas em fotorresina após deposição de carbono hidrogenado por plasma reativo, utilizando diferentes potências de r.f..

Como podemos observar na Figura 4.18 (A) ocorreu deposição de carbono também nas paredes laterais das estruturas (deposição isotrópica), enquanto que na Figura 4.18 (B) o filme depositado no topo das estruturas cresceu lateralmente no topo das estruturas sombreando, além das paredes, o fundo do substrato. A deposição por PECVD depende ainda de muitos outros fatores, tais como fluxo de gás, tensão nos eletrodos, posição e temperatura da amostra, pressão, etc. que não foram estudadas neste trabalho.

As Figura 4.19 e Figura 4.20 mostram, respectivamente, as amostras das Figura 4.18 (A) e Figura 4.18 (B) após a remoção da fotorresina pelo processo descrito na secção 4.2.1, mas sem o banho de ultra-som.



(A)

(B)

Figura 4.19. Estruturas bidimensionais mostradas na Figura 4.18 (A) após a transferência para o carbono.

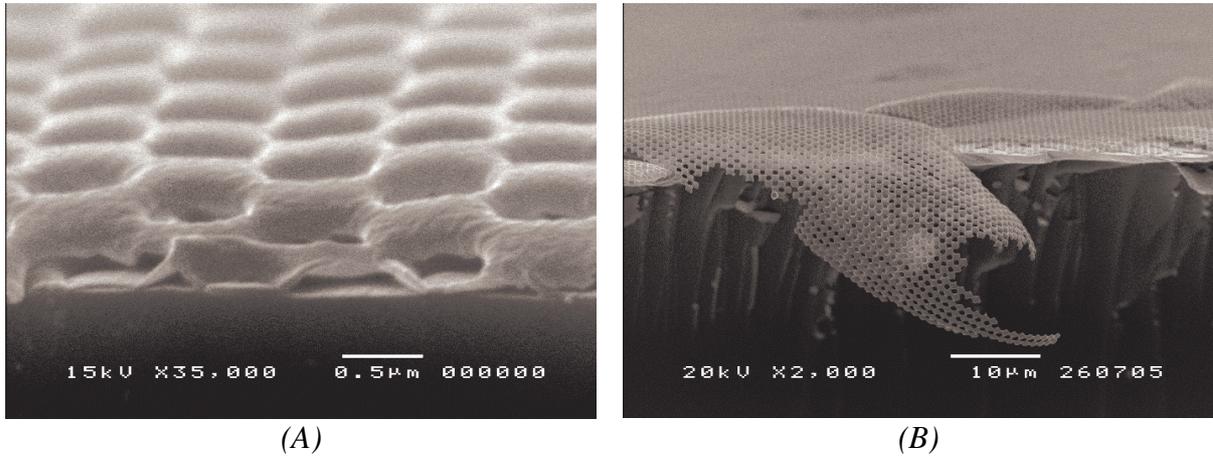


Figura 4.20. Estruturas bidimensionais mostradas na Figura 4.18 (B) após a transferência para o carbono.

Em algumas regiões da amostra mostrada depositada com 70W de potência r.f. a estrutura em carbono permaneceu intacta protegendo a estrutura de fotorresina, ou auto-sustentada nas regiões onde a fotorresina foi removida, Figura 4.19 (A). Em outros pontos da mesma amostra o topo da estrutura foi removido permanecendo apenas as paredes laterais na forma de coroas, Figura 4.19 (B).

Na Figura 4.20 (deposição com 50W de potência r.f.) embora a fotorresina tenha sido removida o tipo de crescimento de filme sobre as estruturas gerou a formação de pontes de ligação entre o filme depositado sobre os topos das estruturas. Devido à alta dureza deste filme, após a remoção da fotorresina, estas ligações criaram uma espécie de tecido reticulado auto-sustentado de carbono.

4.2.3.2. Corrosão com máscara de fotorresina

O processo mais direto para a litografia num filmes é a gravação das estruturas em fotorresina sobre o filme depositado previamente sobre o substrato, e a utilização destas estruturas em fotorresina como máscara para a corrosão do filme. Apesar desta ser uma técnica bastante simples existem algumas dificuldades para o caso de filmes de carbono. Primeiramente, devido à alta absorção destes filmes na região espectral do azul ocorre uma redução

significativamente no sinal de autodifração por transmissão que chega ao detector, dificultando a estabilização do padrão holográfico. A maior dificuldade, entretanto, é que para a corrosão do carbono é utilizado plasma de O_2 , que também remove facilmente a máscara de fotorresina.

A Figura 4.21 mostra uma estrutura bidimensional em fotorresina gravada holograficamente em um filme de fotorresina AZ1518 (1:1) com $\sim 800\text{nm}$ de espessura depositado previamente sobre um filme de carbono amorfo hidrogenado. As condições de gravação máscara de fotorresina foram as seguintes: $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ energia de exposição, e 27seg. de revelação no revelador AZ 351 (1:3). A deposição foi realizada nas seguintes condições: 50W de potência de r.f., 70sccm de fluxo de CH_4 e 20 minutos de deposição, resultando em filmes de aproximadamente 200nm de espessura.

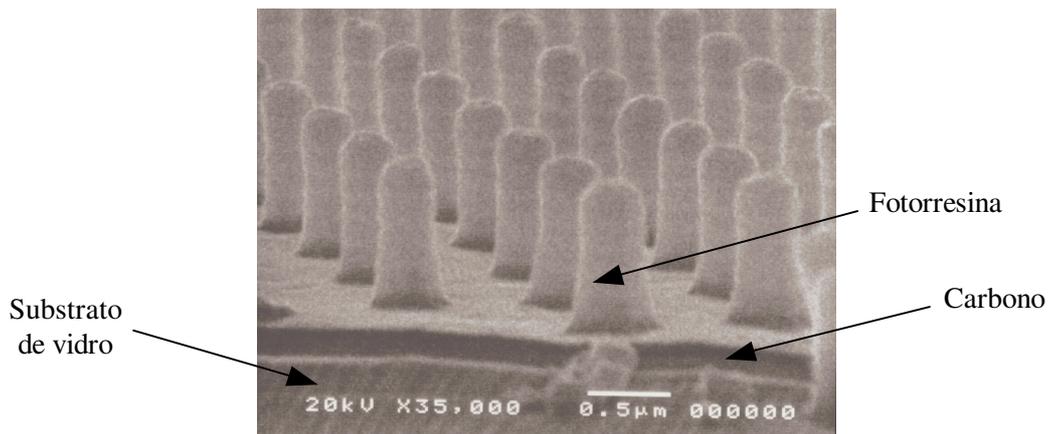
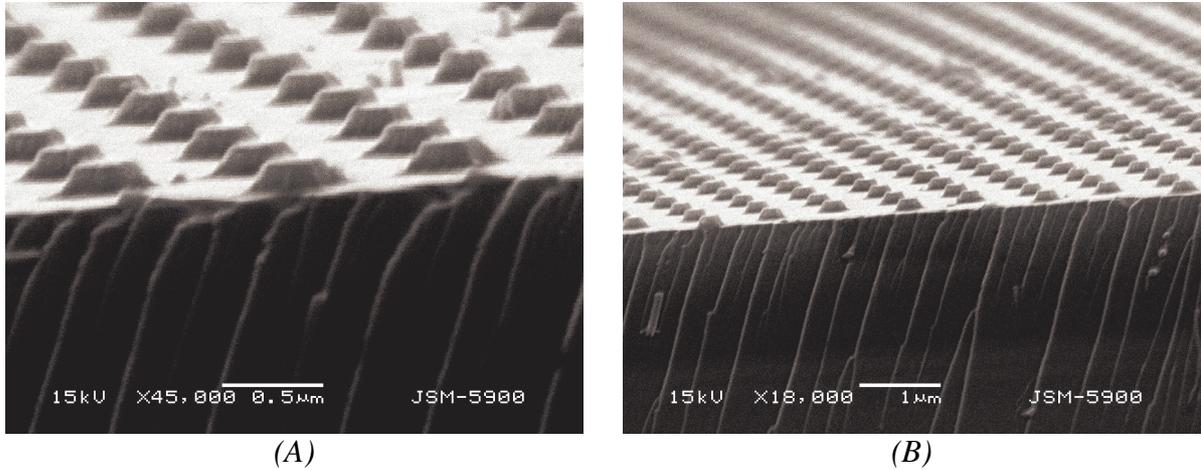


Figura 4.21. Estruturas bidimensionais gravadas em resina sobre filme de carbono hidrogenado. O filme de carbono tem $\sim 200\text{nm}$ de espessura, as estruturas em fotorresina tem $1\mu\text{m}$ de período, 800nm de altura, e $\sim 300\text{nm}$ de lado.

Após a revelação, a amostra foi atacada por plasma reativo de O_2 para a litografia do carbono, nas seguintes condições: 50W de potência de r.f., 50sccm fluxo de O_2 , 6 minutos de ataque.

A taxa de ataque da fotorresina por plasma reativo de O_2 é quase três vezes maior que a taxa de ataque do filme de carbono, o que exige a utilização de uma estrutura de fotorresina muito mais alta que a espessura do filme de carbono a ser atacado. Apesar da baixa seletividade (razão entre a taxa de ataque do filme e a taxa de ataque da máscara) do processo, como poder ser observado na Figura 4.22, as estruturas foram litografadas com sucesso no filme de carbono.



(A) (B)
Figura 4.22. Estruturas litografadas para o carbono amorfo hidrogenado, após a remoção da fotorresina. Foram utilizadas estruturas de fotorresina similares as mostradas na Figura 4.21 como máscara para o ataque por plasma reativo.

Apesar deste processo ter funcionado bem para esta espessura de filme de carbono (200nm), é interessante se obter uma técnica que permita a gravação de estruturas mais profundas e com paredes mais verticais. Para isto é necessária a utilização de uma máscara intermediária com alta seletividade para o ataque por plasma reativo.

4.2.3.3. Corrosão utilizando máscara intermediária de ouro

Uma alta seletividade no processo de ataque por plasma reativo do filme de carbono pode ser obtida utilizando-se uma fina camada de ouro como máscara. A gravação desta máscara fina pode ser feita por *lift off*. Devido à alta seletividade do ouro em relação ao carbono no ataque por plasma reativo, a máscara de ouro pode ser ter apenas algumas dezenas de nanômetros de espessura, o que permite o uso do processo de gravação por *lift off* sem realizar do endurecimento da fotorresina com clorobenzeno.

Para a gravação da máscara de ouro, foram gravadas estruturas como as mostradas na Figura 4.21 sobre um filme de carbono, em seguida foi depositada uma fina camada de ouro (~10nm) por evaporação térmica. Como as paredes das estruturas em fotorresina são bem

verticais (Figura 4.21), a direcionalidade da deposição por evaporação térmica faz com que apenas uma quantidade muito pequena de ouro seja depositada nas paredes, possibilitando a remoção completa da fotorresina e deixando apenas o ouro que ficou depositado sobre o filme de carbono.

Após a deposição de ouro a fotorresina foi removida seguindo os procedimentos:

- a) Banho de 1 minuto em acetona em ebulição, com forte agitação;
- b) Banho de 40 segundos em acetona no ultra-som;
- c) Banho de 1 minuto em acetona em ebulição, com forte agitação;

Desta forma o resultado, após a remoção da fotorresina, foi uma máscara de furos no filme de ouro sobre o carbono, como pode ser observado na Figura 4.23.

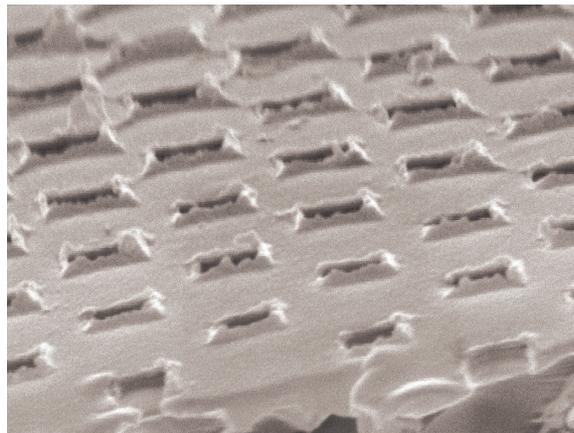


Figura 4.23. Máscara de ouro resultante sobre o filme de carbono após a remoção da fotorresina. A máscara resultante é uma matriz de furos quadrados com aproximadamente 360nm de lado e 1µm de período.

É interessante notar que apesar da máscara de ouro apresentar algumas irregularidades nas bordas dos furos, as estruturas gravadas no carbono apresentam o contorno dos furos bem definidos, resultando em estruturas praticamente binárias, devido à alta seletividade da máscara utilizada.

A Figura 4.24 (A e B) mostra fotografias do filme de carbono após a corrosão via plasma reativo, e após a remoção da máscara de ouro com água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3)).

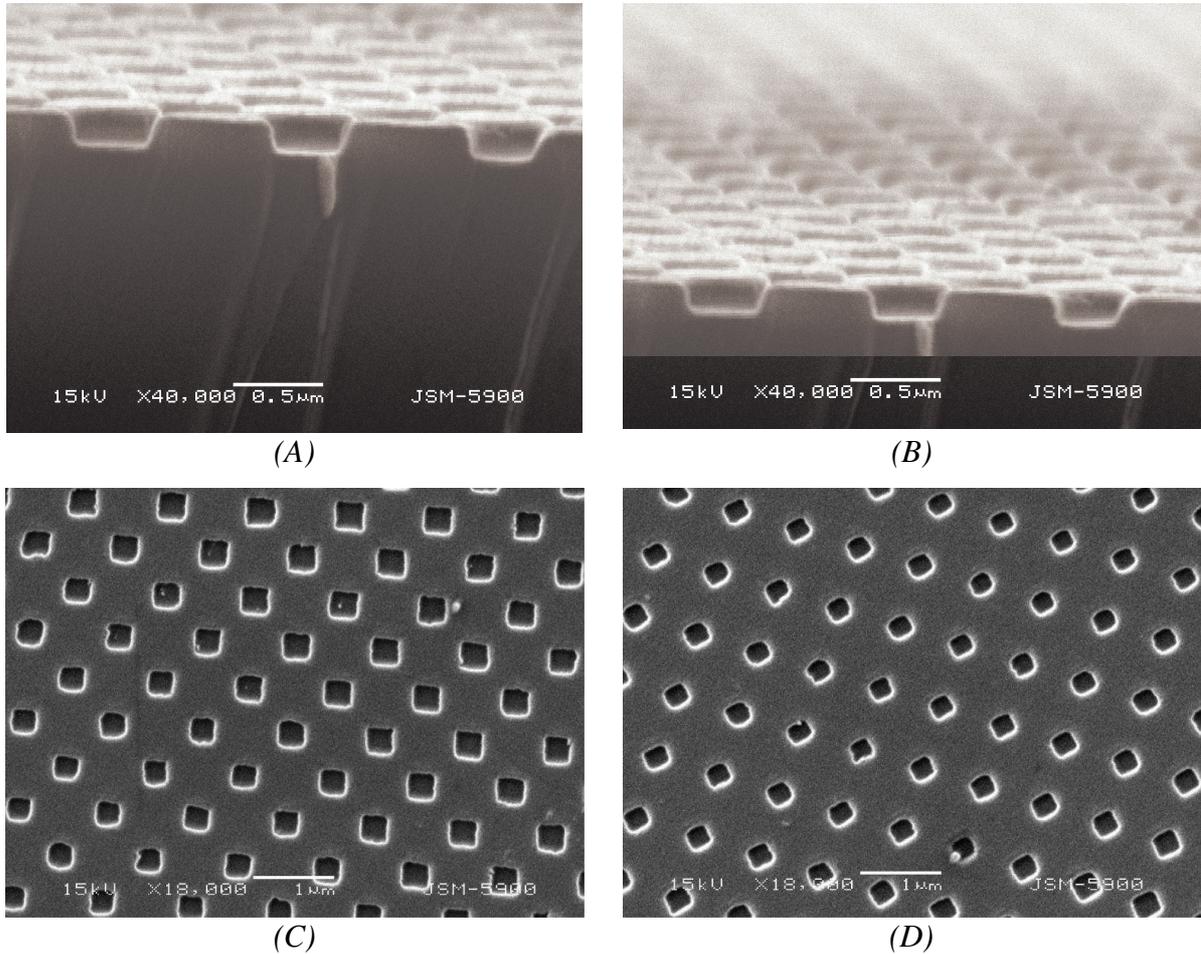


Figura 4.24. Fotografias MEV (microscopia eletrônica de varredura) da seção transversal (A e B) e de cima (C e D) de estruturas bidimensionais gravadas em filme de carbono amorfo hidrogenado, com 200 nm de espessura, gravadas utilizando-se máscaras de ouro com diferentes aberturas (C e D).

A técnica de deposição de filmes de α -C:H por PECVD utilizada no Lab. de Plasmas da Faculdade de Eng. Elétrica da Unicamp, entretanto, não permite a deposição de filmes com mais de 250nm de espessura. Para a gravação de estruturas em filmes mais espessos, utilizamos os filmes depositados por *sputtering* pelo Prof. Dr. Ronaldo D. Mansano no Lab. de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP, coordenado pelo Prof. Patrick B. Verdonck. Estes filmes, apesar de apresentarem menor aderência ao substrato, podem atingir até alguns microns de espessura [61].

A Figura 4.25 mostra a fotografia MEV de estruturas bidimensionais gravadas sobre um destes filmes de carbono amorfo com aproximadamente 1,5μm de espessura.

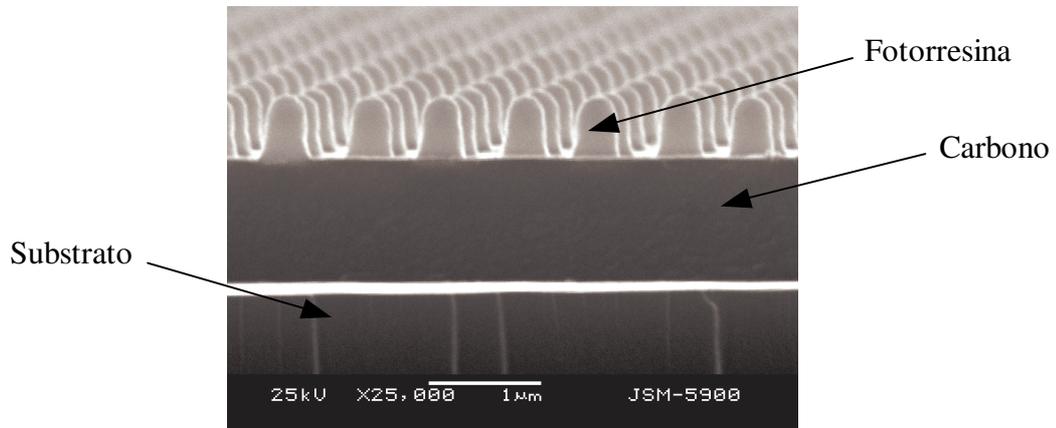


Figura 4.25. Microscopia eletrônica de estruturas bidimensionais submicrométricas gravadas sobre um filme de α -C:H de aproximadamente $1,5\mu\text{m}$ de espessura.

Após a gravação das estruturas em fotorresina, foi realizada a gravação da máscara de ouro por *lift off*. A amostra foi, então, submetida a um ataque por plasma reativo por 30 minutos nas mesmas condições que as amostras anteriores, no Lab. de Plasma da FEEC – Unicamp. A Figura 4.26 mostra estas estruturas após a litografia do filme e a remoção da máscara de ouro.

Os defeitos no arranjo bidimensional (Figura 4.26 (B)) são causados por problemas na máscara de fotorresina, mas podem ser superados através da otimização do processo de gravação holográfica.

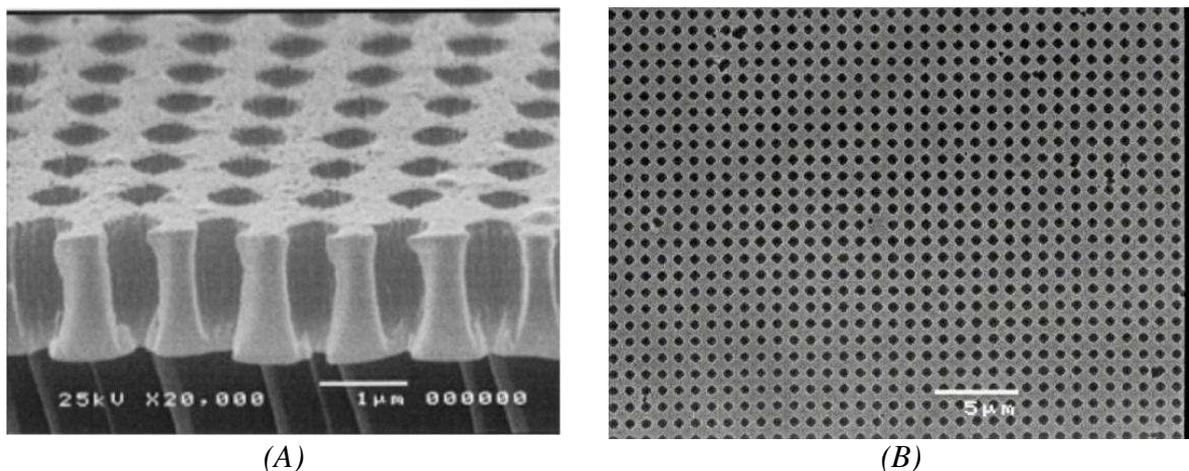


Figura 4.26. Microscopia eletrônica de estruturas litografadas para um filme de carbono amorfo hidrogenado utilizando-se ataque por RIE. $1\mu\text{m}$ de período, $1,5\mu\text{m}$ de espessura e furos com diâmetro de aproximadamente 560nm .

Apesar das pequenas irregularidades e curvaturas nas paredes das estruturas, o ataque por plasma reativo conseguiu abrir os furos até atingir o substrato, o que não aconteceu na tentativa de litografia realizada no sistema ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do IFGW – Unicamp, Figura 4.27.

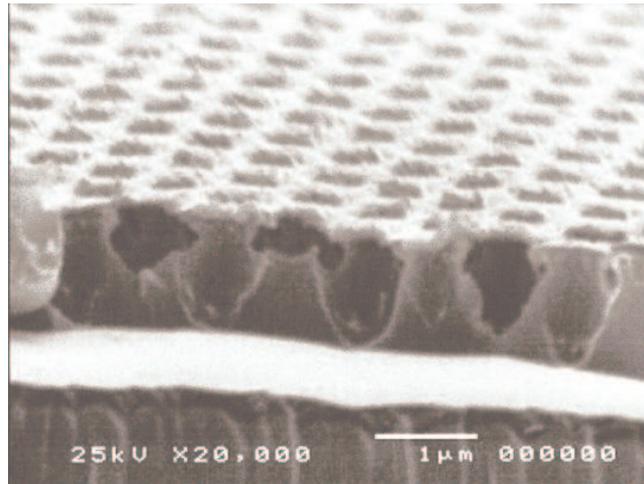


Figura 4.27. Microscopia eletrônica de estruturas litografadas para um filme de carbono amorfo hidrogenado utilizando-se ataque por ECR.. 1µm de período, 1,5µm de espessura e furos com diâmetro de aproximadamente 560nm.

4.3. Referências

- [54] B. M. Assunção, I. F. da Costa, C. R. A. de Lima and L. Cescato, “Developed Profile of Holographically Exposed Gratings Recorded in Photoresists”, *Applied Optics*, 34, 597-603 (1995).
- [55] L. Cescato, L. L. Soares, E. L. Rigon, M. A. R. Alves and E. S. Braga, “Noise Reduction in the recording of holographic masks in photoresist” *Proceeding SPIE volume 3879: Micromachine Technology for Diffractive and Holographic Optics* pag. 214-222 (1999).
- [56] C. R. A. Lima, L. Cescato, “Mixing of the reflected waves to monitor and stabilize holographic exposures” *Optical Engineering*, 35(10), 2804-2809 (1996).
- [57] L. L. Soares, C. R. A. Lima, E. L. Rigon, L. Cescato, “Speckle noise in holographic patterns”, *Proceedings of “Symposium on Laser and Their Applications”*, 59, (1997).

[58] L. Holland, “Vacuum Deposition of Thin Films”, Editora Chapman and Hall Ltd., London 1966.

[59] E. J. Carvalho, “Desenvolvimento de processos de replicação de elementos ópticos difrativos”, Relatório de atividades #1 Proc.01-06254-7 FAPESP (2002).

[60] H. E. Spear, J. P. Dismukes, “Synthetic Diamond”, Cap 5, Wiley-Interscience, Canada, 1994.

[61] G. A. Cirino, “Fabricação de elementos ópticos difrativos empregando processos de microusinagem”, Tese de doutorado, Escola Politécnica da USP, São Paulo (2002).

Capítulo 5.

Medidas Ópticas das Propriedades das NBR

Neste capítulo apresentaremos a caracterização óptica das propriedades das NBR, estudadas no Capítulo 2, e fabricadas utilizando-se as técnicas descritas no Capítulo 4. As propriedades de anti-reflexão e transmitância extraordinária foram medidas experimentalmente, enquanto que para os cristais fotônicos apenas analisamos a existência de *gap* fotônico e as condições experimentais necessárias para a realização da medida.

5.1. Anti-reflexão

As nanoestruturas anti-refletores foram gravadas em filmes de fotorresina positiva (Shipley AZ 1518, $n_E=1,64$), depositada por centrifugação sobre substratos de vidro ($n_S=1,51$), com espessura de 780nm. Diversas amostras foram gravadas conforme descrito na seção 4.1, com

1 μ m de período, mantendo a energia de exposição constante entre as amostras e variando-se o tempo de revelação para obtenção de diferentes fatores de preenchimento (Γ). As microscopias de algumas destas amostras aparecem na Figura 5.1. O fator de preenchimento para cada estrutura foi calculado a partir das imagens de microscopia de cada amostra, com um erro de aproximadamente 0,02.

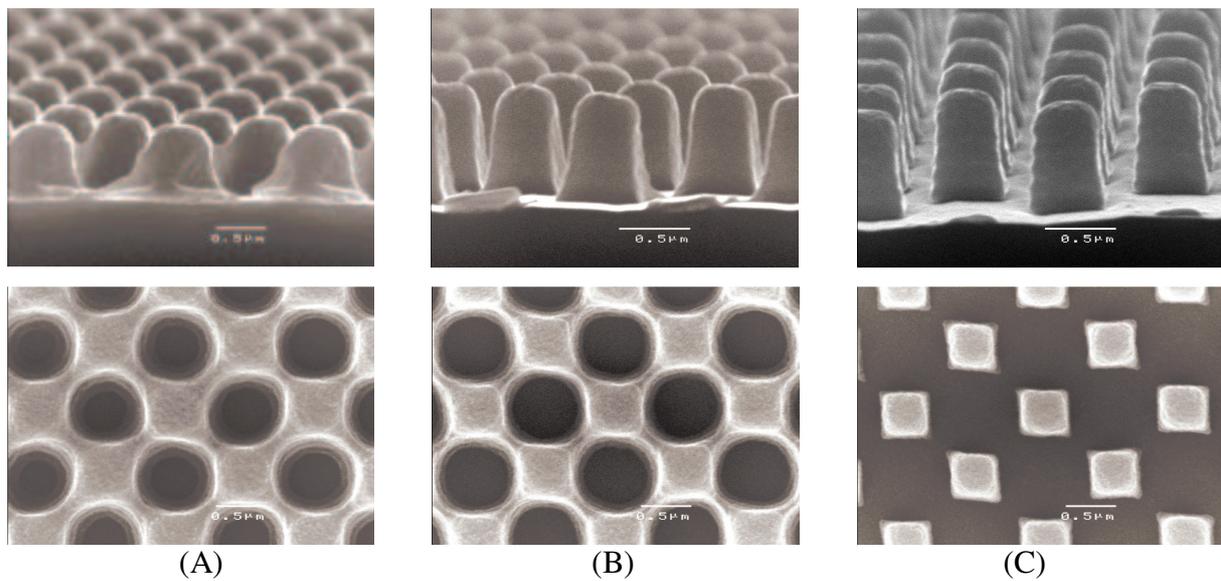


Figura 5.1 Microscopia eletrônica de estruturas antirefletoras com diferentes fatores de preenchimento: (A) 0,44; (B) 0,28; (C) 0,18.

Para a caracterização das propriedades anti-refletoras das amostras foram realizadas medidas da refletância especular e a refletância total integrada, utilizando um espectrofotômetro λ -9 da Perkin Elmer.

O esquema da medida da reflexão especular está mostrado na Figura 5.2. Nesta configuração, o espectrofotômetro mede apenas a reflexão especular (reflexão que obedece a lei de Snell) da amostra, a luz transmitida, difratada ou espalhada não é detectada. É importante lembrar que nesta medida também é detectada a reflexão na segunda face do substrato que é de aproximadamente 4% para os substratos de vidro utilizados.

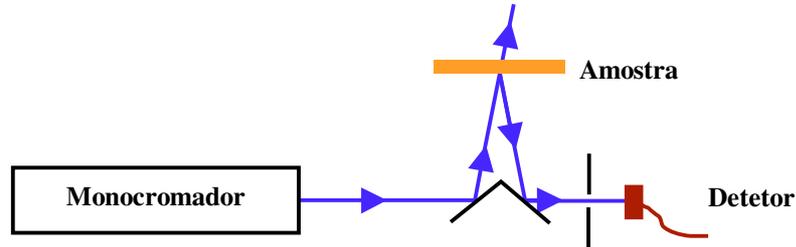


Figura 5.2. Esquema do sistema utilizado para medida da refletância especular.

Os resultados para 3 amostras com estruturas de mesma altura (780nm) e período (1 μ m), mas diferentes fatores de preenchimento, aparecem na Figura 5.3.

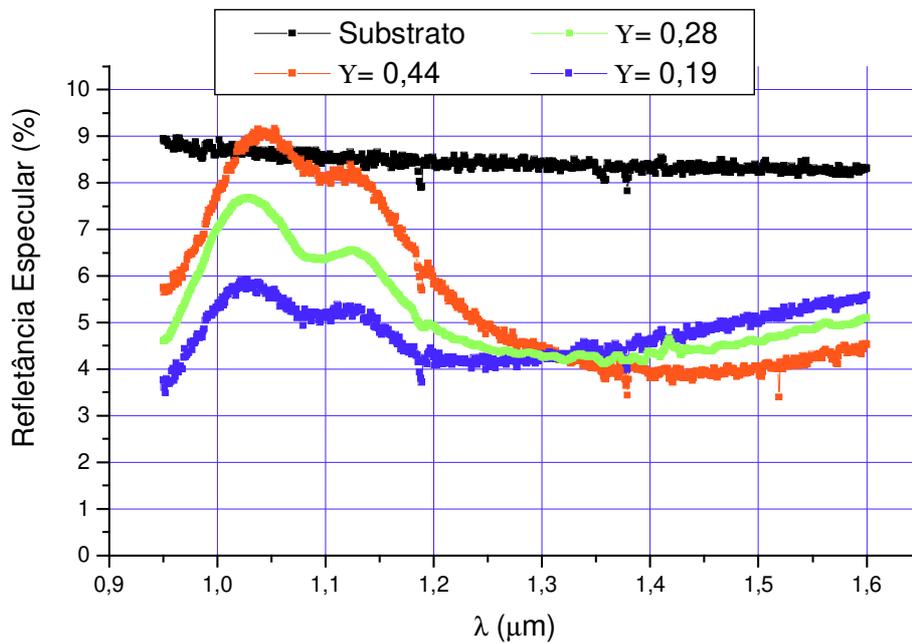


Figura 5.3. Refletância especular de estruturas bidimensionais em fotorresina com mesmo período (1 μ m) e altura (780nm).

É importante notar que, conforme discutido na seção 2.1.2, estruturas com 1 μ m de período sobre substrato de vidro ($n=1,51$) apresentam difração por reflexão para comprimentos de onda até 1 μ m, e difração por transmissão até 1,5 μ m.

Conforme podemos observar na Figura 5.5, as estrutura bidimensionais conseguiram reduzir praticamente a zero a reflexão da superfície em alguns comprimentos de onda, restando apenas 4% de reflexão devido à interface posterior (vidro-ar) do substrato. Ocorre redução na reflexão também para comprimentos de onda nos quais já não ocorre difração no substrato ($\lambda > 1,5\mu\text{m}$), ou seja, toda luz incidente na amostra, neste caso, é transmitida na ordem zero (o que é desejável na maioria das aplicações de estruturas anti-refletoras), ou está sendo espalhada pela rugosidade da superfície (o que não é desejável).

Para verificarmos se as estruturas realmente funcionam como anti-refletores, e não como difusores, foram realizadas medidas da refletância total integrada. Para esta medida é necessário utilizar, no espectrofotômetro, uma esfera integradora conforme ilustrado no esquema da Figura 5.4. A esfera integradora permite a medida de toda a luz refletida pela amostra, seja ela difratada, espalhada ou refletida especularmente. Como nossas amostras são transparentes foi utilizado um absorvedor encostado ao substrato, para evitar o espalhamento de luz no porta-amostra, entretanto uma porcentagem da luz refletida na segunda face do substrato acaba interferindo nas medidas de refletância da estrutura anti-refletora. A Figura 5.5 mostra o resultado das medidas da reflexão total integrada (reflexão especular mais luz difusa). Estes resultados foram normalizados com as medidas de um difusor padrão e foram subtraídos dos resultados da medida de luz espalhada pelo absorvedor .

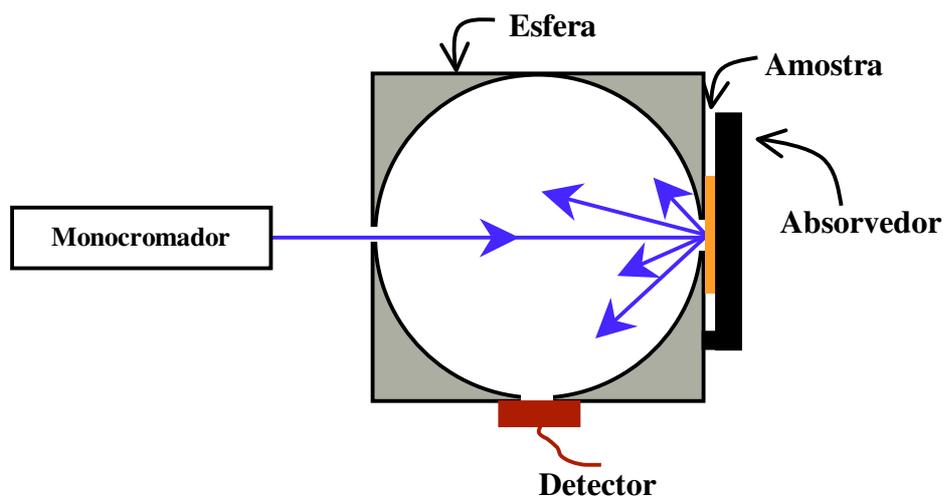


Figura 5.4. Esquema da utilização da esfera integradora para a medida da refletância total integrada.

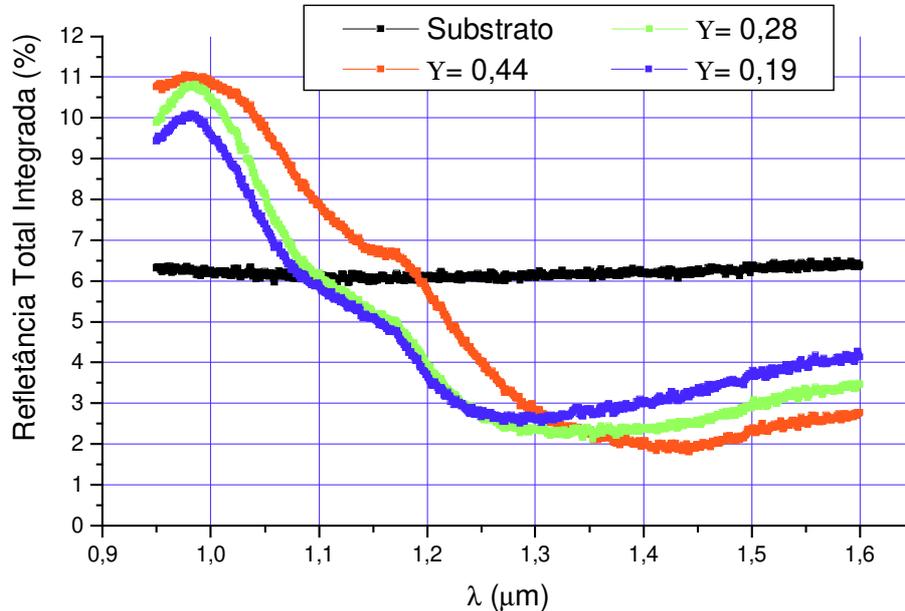


Figura 5.5. Refletância total integrada de estruturas bidimensionais em fotorresina com mesmo período ($1\mu\text{m}$) e altura (780nm).

Note que com o absorvedor encostado à face de trás do substrato, a refletância do substrato é de cerca de 6%, portanto, descontado os 4% da primeira interface, esta última interface deve estar contribuindo com cerca de 2% em todas as demais medidas.

Como é de se esperar, para comprimentos de onda nos quais ainda há difração por reflexão ($\lambda < 1\mu\text{m}$), a reflexão total das estruturas é maior que a reflexão do substrato limpo. Entretanto a reflexão total integrada, assim como a reflexão especular, é praticamente nula para determinados comprimentos de onda na região onde não ocorre mais difração por reflexão.

Após as medidas, as três estruturas foram clivadas e seus perfis medidos via MEV (Figura 5.1). Estas estruturas foram aproximadas por cinco camadas de prismas quadrados, como descrito na seção 2.1, e implementadas no programa *GSolver* para cálculo da difração, considerando-se apenas a existência da 1ª interface da amostra (interface estruturada). A Figura 5.6 mostra os resultados da soma de todas as ordens refletidas, simulando a reflexão total integrada (soma das ordens de difração por reflexão).

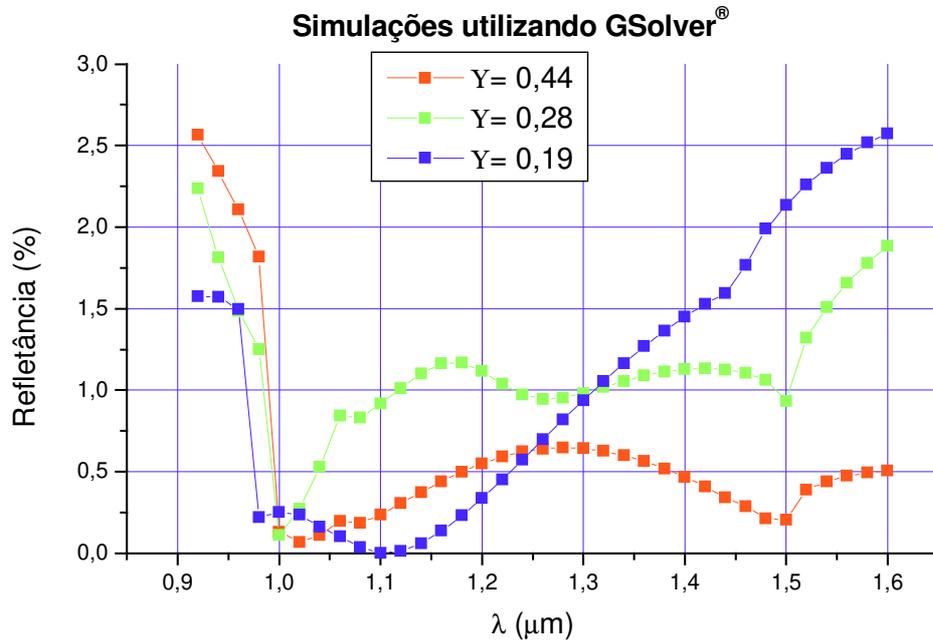


Figura 5.6. Simulações da refletância de NBR com mesma altura (780nm) e período (1 μm) e diferentes fatores de preenchimentos(Y). A geometria das estruturas implementadas no programa de simulação são semelhantes as estruturas (A) e (C) mostradas na Figura 5.1.

Podemos observar que a posição espectral dos mínimos desta simulação estão entre 1 e 1,1 μm , enquanto que os mínimos da medida de reflexão total integrada (Figura 5.5) estão entre 1,25 e 1,45 μm . Além disso, a forma das curvas simuladas é muito diferente das experimentais, apresentando oscilações que a reflexão total integrada experimental não apresenta. Entretanto, para comprimentos de onda maiores que 1,5 μm , a ordem das curvas em relação ao fator de preenchimento, assim como os valores das refletâncias, coincidem com a medida experimental, assim como seus valores aproximados (descontados os 2% devido a luz refletida na segunda interface do substrato).

Esta discrepância entre a simulação teórica e os resultados experimentais se deve, provavelmente, ao fato da geometria e da simetria das estruturas simuladas pelo *GSolver* serem diferentes das estruturas experimentais, conforme comentado na seção 2.1.

Estas diferenças devem desaparecer à medida que o comprimento de onda incidente (λ) se torna muito maior que o período das estruturas (Λ). Nesta condição as estruturas se comportam

como um meio efetivo, e suas propriedades só devem depender do fator de preenchimento (n_{eff}) e não da geometria das estruturas.

Na região de ressonância ($\lambda \sim \Lambda$) estas diferenças de geometria devem ser muito importantes, podendo estar causando as discrepâncias observadas entre a simulação e as medidas.

5.2. Transmitância Extraordinária

Conforme descrito na seção 2.3, arranjos de nanofuros apresentam picos de transmitância extraordinária. Para medida destes picos, os nanofuros gravados em filmes de alumínio e níquel (utilizando-se as técnicas descritas nas seções 4.2.1 e 4.2.2) foram medidos num espectrofotômetro λ -9 da Perking Elmer, no Laboratório de Espectrofotometria da IFGW.

A medida da transmitância das amostras, foi feita à incidência normal. Nesta medida um feixe de luz com baixa divergência ($<5^\circ$) incide sobre a amostra posicionada perpendicularmente ao feixe, e o detector é colocado alguns centímetros atrás da amostra, afim de coletar apenas a luz transmitida na ordem zero.

5.2.1. *Estruturas em Alumínio*

A medida da transmitância dos arranjos bidimensional de nanofuros gravados em um filme de alumínio (Figura 5.7), descritos na seção 4.2.1, mostrou a existência de picos de transmitância extraordinária que podem ser observados na Figura 5.8.

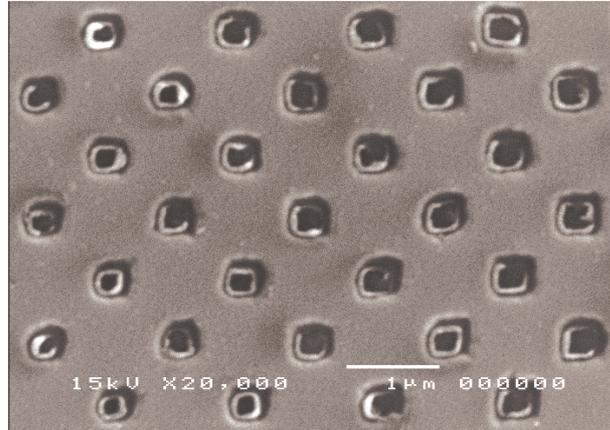


Figura 5.7. Fotografia de microscopia eletrônico da vista superior da amostra composta de furos de aproximadamente 250nm de lado e 1µm de período em filme de alumínio de 200nm de espessura.

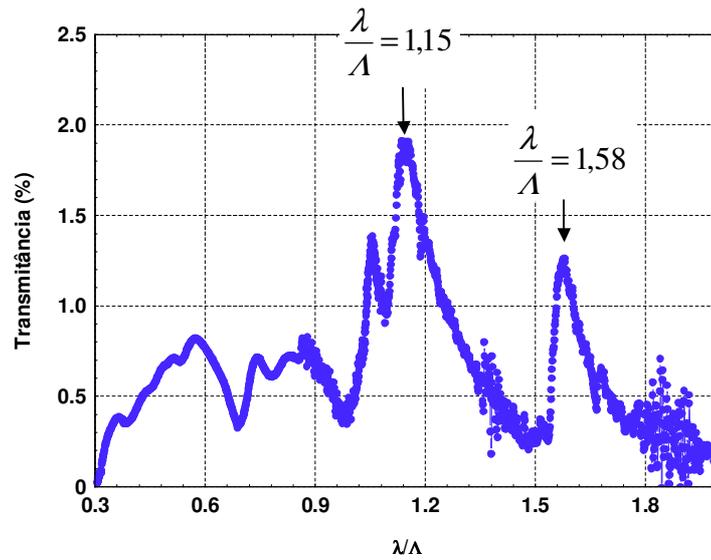


Figura 5.8. Espectro da ordem zero de transmissão do a arranjo bidimensional de nanofuros mostrados na Figura 5.7.

Pode-se notar na Figura 5.8 a existência de dois picos em 1,15 e 1,58, precedidos de dois mínimos de transmitância em $\lambda/\Lambda = 0,98$ e 1,50. Os mínimos são devidos a anomalia de Wood [62], enquanto que os picos, provavelmente, são devidos ao fenômeno de transmitância extraordinária. Apesar da intensidade transmitida normalizada pela área dos nanofuros (~4%) das amostras estudadas não atingirem 100% (~50%), a posição dos picos coincide (em λ/Λ) muito

bem com a posição dos picos observados em outros trabalhos [62], para arranjos de furos gravados com diferentes técnicas, em diferentes metais, e com diferentes periodicidade dos furos (Λ). A Figura 5.9 mostra, para comparação, um gráfico retirado da ref. [62]. Como pode ser observado, a coincidência da posição dos picos é muito boa. Esta coincidência dos picos, segundo a teoria de SP, é esperada, pois a posição espectral do efeito de acoplamento entre plasmons só depende do período do arranjo e da constante dielétrica dos meios que envolvem o filme metálico (em ambos os casos: Figura 5.8 e Figura 5.9, estes meios foram ar e vidro).

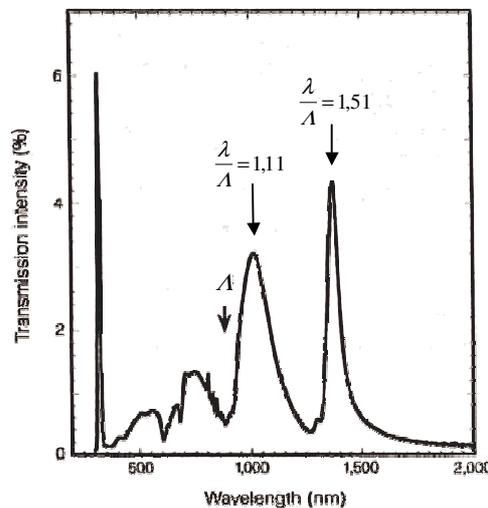


Figura 5.9. Espectro de transmissão da ordem zero para um arranjo de furos (período: 900nm; diâmetro: 150nm) gravados por laser ablation em um filme de ouro (200nm de espessura) [62].

5.2.2. Estruturas em Níquel

Esta mesma medida foi realizadas em arranjos bidimensionais de furos nanométricos gravados num filme de níquel com 800nm de período e 200nm de espessura (vide seção 4.2). A transmitância destas estruturas não apresentou picos de transmitância extraordinária, conforme pode ser observado na Figura 5.10. A ausência dos picos pode ser causada por dois motivos: 1) O níquel é um mau condutor nesta faixa espectral e a baixa condutividade diminui o tempo de vida dos plasmons de superfície, impedindo o acoplamento entre os SP das duas interfaces, para filmes com mais de algumas dezenas de nanômetros de espessura. Esta hipótese foi levantada

num no estudo de arranjo de nano furos num filme de níquel auto-sustentado na ref [63]. 2) A existência do filme de ITO (condutor) em uma das interfaces do filme de níquel funciona como um dissipador dos SP do níquel, pois os elétrons podem andar levemente no filme de ITO sem respeitar a Eq. 2.3.

Tentativas de remover o filme de ITO sob o níquel, utilizando a solução química: 20% HCl + 5% de HNO₃ + algumas gotas de detergente, não tiveram sucesso pois o níquel foi removido completamente durante este ataque.

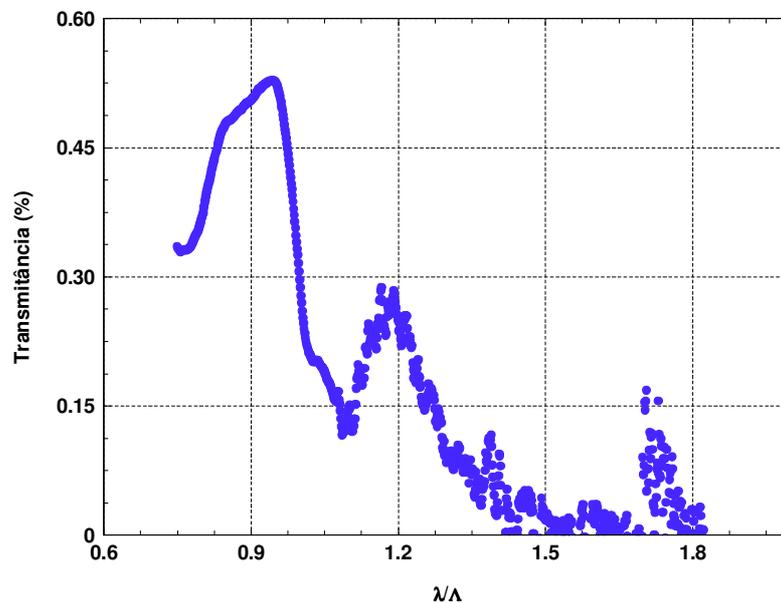


Figura 5.10. Espectro de transmissão de arranjo de nanofuros em um filme de níquel sobre ITO.

5.3. Cristais Fotônicos

A Figura 5.11 mostra uma estrutura litografada em carbono amorfo hidrogenado, cuja fabricação foi descrita na seção 4.2.3. Os furos possuem aproximadamente 560nm de diâmetro, 1µm de período ($r/a=0,27$) e 1,5µm de profundidade, podendo o índice de refração do carbono atingir valores de até 2,5 na região do visível e infravermelho próximo [64]. Embora este valor seja muito diferente do utilizado ($n = 3,38$) para cálculo dos mapas de *gap* mostrados na seção

2.2, podemos utilizar estes gráficos para discutir a existência e estimar a região em que estas estruturas poderiam apresentar um *gap* fotônico.

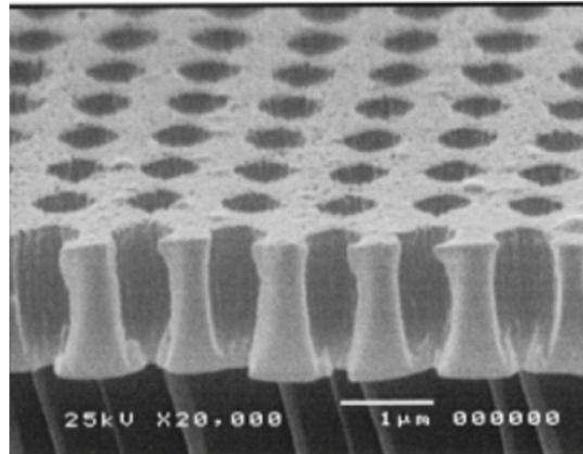


Figura 5.11. Nanoestrutura litografada em carbono amorfo hidrogenado. Os furos possuem aproximadamente 560nm de diâmetro, 1μm de período e 1,5μm de espessura. A fabricação desta estrutura está descrita na seção 4.2.3.

Segundo estes mapas, para uma estrutura cúbica formada por furos em um filme dielétrico, o maior *gap* ocorre para polarização TM em $r/a=0,58$. Para nossa estrutura ($r/a=0,27$) não é prevista a existência de *gap* fotônico (Figura 2.12). A razão $r/a = 0,58$, entretanto, poderia ser obtida experimentalmente, utilizando-se o mesmo processo, através de um rigoroso controle das máscaras em fotorresina. Neste caso, para o período de 1μm das estruturas, deveria ser observado um *gap* para polarização TM, na faixa de comprimentos de onda entre 2,1 e 2,8μm. Para que este *gap* fosse centrado na região do infravermelho próximo (em torno de 1,5μm) teríamos que manter este mesmo fator ($r/a=0,58$) para um período de 615nm, enquanto que para trazeremos este *gap* para a região do visível (0,5μm) precisaríamos um período de 205nm.

O limite inferior de períodos para nosso sistema holográfico, operando na linha 457,9nm do laser de Argônio é de aproximadamente 400nm. Portanto, utilizando este sistema holográfico, podemos gravar estruturas com *gaps* apenas na faixa do infra-vermelho. Além disso, quanto menor o período, maior a dificuldade em se obter máscaras de fotorresinas apropriadas para gravação da máscara de ouro por *lift off*, (devido à vibrações mecânicas não compensadas pelo sistema de estabilização).

Por outro lado, para a medida das propriedades fotônicas em estruturas bidimensionais é necessário, guiar a luz incidente longitudinalmente na região estruturada da amostra. Para haver guiamento é necessário que a espessura da camada estruturada seja maior que $\lambda/(2n_{eff})$, onde n_{eff} é o índice de refração médio do cristal (mistura de material dielétrico e ar), e também é necessário que este índice médio (n_{eff}) seja maior que o índice de refração do substrato. Desta forma, para a medida de um *gap* na faixa de 2 a 3 μm ($n_{eff} \approx 1,14$, para $r/a=0,58$) é necessária uma espessura mínima do filme estruturado de $\approx 1,30\mu\text{m}$ (para que haja guiamento até o final da banda proibida). Analogamente para o *gap* centrado em 1,5 μm esta espessura da camada estruturada deveria ser maior que 700nm.

Além de haver uma espessura mínima de material estruturado para haver guiamento, o fato do índice de refração efetivo da camada ser muito baixo impede o guiamento da camada em substratos de vidro, sendo necessário, portanto o uso de medidas indiretas. De qualquer forma a medida dos *gaps* requer a construção apropriada da estrutura, assim com montagem de sistemas dedicados, utilizando-se monocromadores na faixa do infra-vermelho. No caso da estrutura com *gap* na região de comprimentos de onda utilizados em comunicações ópticas, poderíamos utilizar equipamentos baseados em lasers sintonizáveis, o que simplificaria a medida.

O gráfico da Figura 5.12 mostra a estrutura de bandas, calculada pelo grupo do Prof. Dr. Hugo Figueroa [65], para as estruturas da Figura 5.11 considerando o índice de refração constante igual a 2,4 nesta região do espectro. Nota-se, como era esperado, que esta estrutura não apresenta *gap* fotônico para nenhuma das duas polarizações ortogonais (TE e TM). Embora apareçam bandas proibidas para determinadas direções de propagações, dificilmente estas bandas poderiam ser medidas devido ao espalhamento dentro do próprio meio.

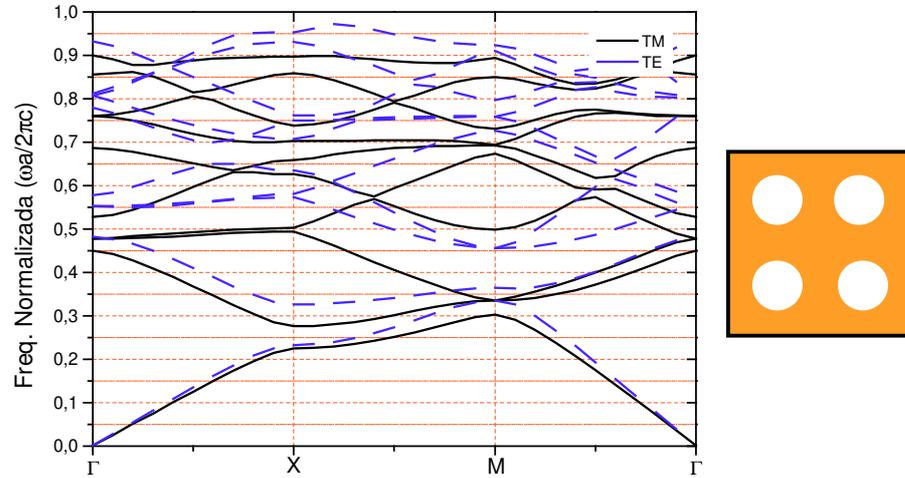


Figura 5.12. Simulação da estrutura de bandas para um arranjo de furos em um filme dielétrico de índice de refração 2,4 e $r/a=0,27$.

A Figura 5.13 mostra a simulação feita para uma estrutura de mesmo período e índice de refração, mas com geometria inversa: cilindros de carbono ao invés de furos no filme de carbono. Esta simulação mostra a existência de um *gap* fotônico entre 2,4 e 2,9 μm , para a polarização TM para $r/a=0,58$.

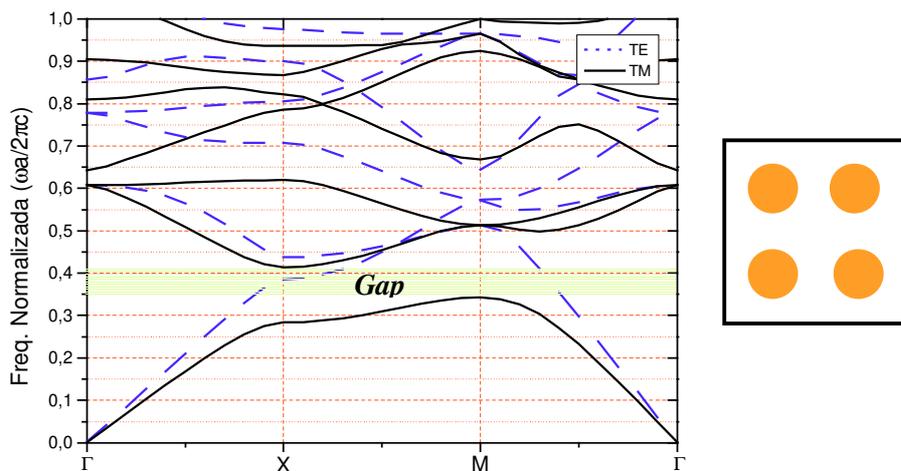


Figura 5.13. Simulação da estrutura de bandas para um arranjo de cilindros dielétrico de índice de refração 2,4 e $r/a=0,27$.

Conforme discutido acima para que haja guiamento a espessura da camada estruturada (altura dos cilindros) deve ser da ordem $\lambda/(2n_{eff})$. Para a geometria da estrutura simulada na Figura 5.13, $n_{eff} = 1,63$ o que implica em cilindros de carbono com alturas maiores que 900nm, e razão diâmetro/altura da ordem de ($\approx 1:2$). Conforme observado na Figura 5.11, estruturas em carbono com razões de diâmetro/altura de até 1:3 podem gravadas utilizando-se ataque por plasma reativo com máscara intermediária de ouro.

5.4. Referências

- [62] T. W. Ebbesen et al, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole array”, *Nature* 391, 667-669 (1998).
- [63] D. E. Grupp, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, K. M. Pellerin, T. Thio, “Crucial role of metal surface in enhanced transmission through subwavelength apertures”, *App. Phys. Lett.*, 77(11), 1569-1571 (2000).
- [64] H. E. Spear, J. P. Dismukes, “Synthetic Diamond”, Cap 5, Wiley-Interscience, Canada, 1994.
- [65] M. Marrone, V. F. Rodriguez-Esquerre, and H. E. Hernandez-Figueroa, “Novel numerical method for the analysis of 2D photonic crystals: the cell method”, *Opt. Express* 10, 1299-1304 (2002), <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=OPEX-10-22-1299>

Capítulo 6.

Conclusão

Neste trabalho de mestrado foram desenvolvidas técnicas e processos para a gravação de nanoestruturas bidimensionais em relevo, em materiais dielétricos e metálicos, utilizando dupla exposição holográfica.

Foi desenvolvido um processo de gravação holográfica de estruturas bidimensionais em fotorresina sobre vidro com períodos entre $0,5\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$. Controlando-se a revelação é possível se obter, com o mesmo padrão holográfico, janelas ou máscaras com dimensões de até 150nm e razão de aspecto (h/a) até 2,5. Utilizando-se a linha 354nm do Laser de Argônio e uma outra montagem para exposições holográficas, numa área menor, seria possível reduzir estas dimensões em até 50% (períodos $\sim 250\text{nm}$ e janelas $\sim 75\text{nm}$).

Para a litografia dos padrões bidimensionais em filmes de alumínio foi utilizado o processo de gravação de máscaras em fotorresina na forma de cogumelo, seguida de evaporação térmica de alumínio e posterior remoção da fotorresina por *lift off*. Esta técnica permitiu a gravação de furos de cerca de 250nm de diâmetro, espaçados de $1\mu\text{m}$, em filmes de alumínio de

até 400nm de espessura (menor que a altura das estruturas em fotorresina). Este processo pode ser utilizado para a gravação de furos em praticamente qualquer material que possa ser depositado por evaporação térmica, e a principal dificuldade deste processo é a repetibilidade na gravação de máscaras de fotorresina, pois pequenas variações nas condições do processo, alteram fortemente o perfil obtido.

O processo de eletrodeposição seletiva para gravação de nanofuros em filmes de níquel se mostrou bem mais simples que a técnica de *lift off* utilizada para gravação em alumínio. Foram gravados arranjos bidimensionais (800nm de período) de furos (~150nm de diâmetro) em filmes de níquel (200nm de espessura) sobre ITO. Esta técnica possibilita a gravação de nanofuros tão espessos quanto à altura das estruturas em fotorresina, permitindo a obtenção de estruturas com maiores razão de aspecto (altura sobre período) que no processo de *lift off*. Entretanto, a utilização de um filme de ITO como contato elétrico, sob as estruturas de fotorresina, limita as aplicações deste processo, pois o ITO é um material condutor e de difícil remoção.

Os melhores resultados de litografia em filmes de carbono amorfo hidrogenado foram obtidos com ataque por plasma reativo, utilizando-se uma máscara de ouro intermediária, gravada por *lift off*. Utilizando esta técnica foi possível litografar um arranjo (1 μ m de período) de cilindros de ar (~560nm de diâmetro) num filme de carbono com 1,5 μ m de espessura.

Foram estudadas teórica e experimentalmente três propriedades apresentadas pelas nanoestruturas bidimensionais fabricadas: efeito anti-refletor, transmitância extraordinária, e banda proibida de propagação para fótons.

Estruturas periódicas bidimensionais, com dimensões menores que o comprimento de onda incidente, gravadas em relevo numa superfície reduzem fortemente sua reflexão, podendo anulá-la em algumas regiões do espectro. Simulações destas estruturas, utilizando o programa para cálculo de difração (*GSolver*) mostraram que estruturas lamelares se comportam como monocamada anti-refletora, enquanto que estruturas com perfil arredondado se comportam como multicamadas anti-refletores.

A comparação dos resultados do cálculo da refletância utilizando o programa *GSolver* e a teoria de meio efetivo, para o caso de uma monocamada, mostraram que esta teoria já pode ser aplicada para projeto de estruturas anti-refletoras para comprimentos de onda 2,5 vezes o período das estruturas. Na região de ressonância (comprimento de onda aproximadamente igual ao período) as simulações do *GSolver* também não se ajustam as medidas experimentais da

refletância, devido as diferenças de geometria entre as estruturas gravadas experimentalmente e as implementadas no programa. A simulação se aproxima dos resultados experimentais para comprimento de onda cerca de 1,5 vezes o período das estruturas. A utilização destas estruturas no projeto de replicação de micro estruturas em desenvolvimento no laboratório poderá permitir a fabricação, por injeção de plástico, de elementos ópticos “integrados” com as estruturas anti-refletoras.

A medida de transmitância de arranjos de nanofuros ($1\mu\text{m}$ de período e 250nm de diâmetro) em filmes de alumínio (200nm de espessura), mostraram a existência de dois picos em λ/Λ igual a 1,15 e 1,58. A coincidência na posição destes picos com os esperados pelo modelo de plasmons superficiais confirma que se tratam dos picos de transmitância extraordinária descritos na literatura.

As técnicas de gravação em filmes metálicos desenvolvidas neste trabalho permitem a variação controlada de diversos parâmetros geométricos dos nanofuros, tais como: período do arranjo, diâmetro dos furos e espessura do filme metálico. O estudo da influência destes parâmetros nos picos de transmitância extraordinária serve tanto para testes de modelos teóricos, como para encontrar as condições de máxima transmitância, visando aplicações.

Cálculos da estrutura de bandas de cristais fotônicos bidimensionais, formados por cilindros de ar gravados em filmes de carbono amorfo hidrogenado ($1\mu\text{m}$ de período, 560nm de diâmetro, $1,5\mu\text{m}$ de profundidade), mostraram que estas estruturas não apresentam *gap* fotônico. Entretanto a simulação de uma estrutura complementar gravada no mesmo material com as mesmas dimensões mostraram a existência de uma *gap* fotônico, para a polarização TM, na faixa de $2,4$ a $2,9\mu\text{m}$. Apesar desta última estrutura ser idêntica à gravada em filme de fotorresina, devido ao baixo índice de refração (1,64), esta estrutura também não apresenta *gap*. Desta forma se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de litografia que permitam a fabricação das estruturas com o perfil adequado.

Apesar das simulações não indicarem a existência de *gap* fotônico para as estruturas gravadas em fotorresina seria interessante comprovar experimentalmente este resultado, pois são descritas na literatura medidas de *gap* para estruturas com contraste de índice bem menores do que os previstos pela teoria. Para a medida destas propriedades fotônicas é interessante reduzir a dimensão das estruturas gravadas, de forma que o *gap* se encontre próximo à região espectral de $1,5\mu\text{m}$, permitindo a utilização de equipamentos de telecomunicação para a caracterização dos

crisais fotônicos. Este re-escalamento pode ser feito facilmente alterando o período das estruturas gravadas holograficamente.