

Sistemi bimetallici innovativi per una tecnologia plasmonica multifunzionale

Relazione D'attività-STM 2011

Dr. Maria Losurdo

La tecnologia “plasmonica” ha l’obiettivo di esplorare ed usare sistemi nanostrutturati che presentano il fenomeno della risonanza plasmonica per controllare e manipolare la luce su scala nanometrica. Per lo sviluppo di tale tecnologia è importante la sintesi, la caratterizzazione avanzata e l’utilizzo di nanostrutture metalliche plasmoniche di forma e dimensione variabile accoppiate a semiconduttori ed ossidi per realizzare nanosistemi plasmonici da usarsi nella catalisi, nel fotovoltaico assistito da plasmoni, nella biosensoristica ottica.

Pertanto, il programma di ricerca svolto si è posto i tre obiettivi principali seguenti:

1. Sintetizzare nuovi sistemi bimetallici per la plasmonica alternativi ai convenzionali metalli nobili quali oro e argento, e basati su gallio, alluminio, indio, magnesio, rame in lega o in forma di nanoparticelle/nanorods “core-shell”
2. Sviluppare nuove metodologie di sintesi e trattamento di superfici/interfasi per accoppiare tali particelle plasmoniche a semiconduttori (GaN, InGaN, SiC, InAs), ossidi (ZnO, Al₂O₃) e molecole biologiche e proteine.
3. Dimostrare l’utilizzo di tali nuovi sistemi ibridi nella catalisi, sensoristica, fotovoltaico e fotonica

Per il raggiungimento di tali obiettivi, l’attività è stata organizzata e svolta secondo i punti seguenti:

1. **Sintesi di nanoparticelle metalliche.**
2. **Ingegnerizzazione di superfici e di interfasi.**
3. **Crescita di semiconduttori.**
4. **Caratterizzazione.**
5. **Dimostrazione della funzionalità.**

Per quanto riguarda il punto 1) **Sintesi di nanoparticelle metalliche**, l’attenzione è stata focalizzata sulla sintesi mediante evaporazione in ultra-alto-vuoto di sistemi plasmonici a base di gallio (Ga), indio (In), magnesio (Mg), e nickel (Ni). Tali particelle sono tecnologicamente importanti per i motivi seguenti:

-il gallio offre la possibilità di avere un sistema plasmonico modulabile dall’ultravioletto, al visibile ed al vicino infrarosso, coprendo pertanto l’intero spettro di energia NIR-VIS-UV e nanoparticelle di Ga sono termicamente stabili in un ampio intervallo di temperatura da -100°C a 600°C

-nanoparticelle di magnesio(Ga) e sue leghe è interessante per applicazioni in “hydrogen storage”

-nanoparticelle a base di nickel sono interessanti per applicazioni catalitiche.

Sono state sintetizzate sia particelle pure dei suddetti elementi che sistemi core-shell per modularne la risonanza plasmonica.

In particolare, è stato condotto uno studio sistematico dell’effetto della temperatura di deposizione e dei flussi dei metalli, sulla composizione, dimensione e forma delle particelle sintetizzate.

E’ stato inoltre investigato l’effetto della superficie del substrato (Al₂O₃, GaN, InAs, SiC) sulla forma delle particelle depositate.

La figura 1 seguente mostra uno schema dell’apparato sperimentale utilizzato presso la Duke University, che consiste di un impianto MBE dotato di diverse celle di evaporazione per metalli. La peculiarità di tale impianto è la presenza in situ di un ellissometro spettroscopico che consente di

monitorare in tempo reale durante la sintesi il coefficiente di estinzione e quindi la risonanza plasmonica delle particelle come mostrato in Figura 2.

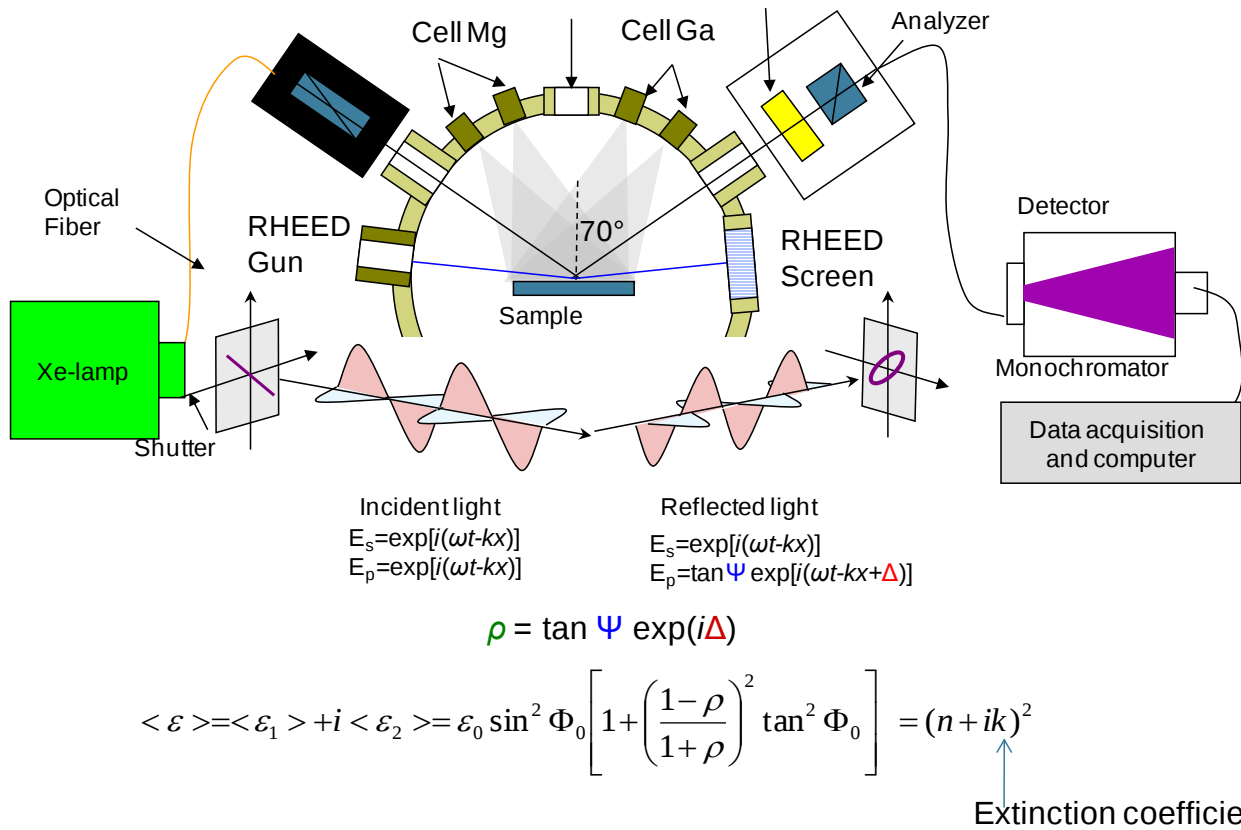


Figura 1: Schema dell'apparato sperimentale MBE dotato di ellissometro spettroscopico usato per la deposizione di metalli

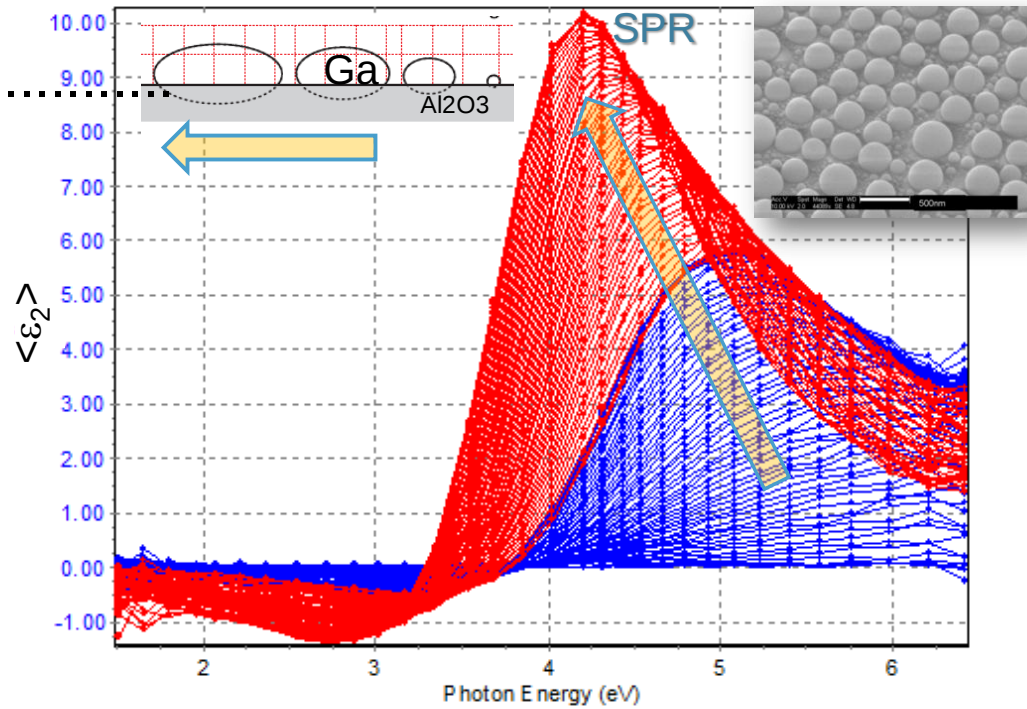


Figure 2: Esempio di monitoraggio in tempo reale della risonanza plasmonica (SPR) di nanoparticelle di Ga su Al₂O₃ all'aumentare della dimensione durante la loro deposizione. E' riportata anche la foto SEM che mostra la forma di tali nanoparticelle.

La figura 3 che segue mostra, invece, un esempio di nanoparticelle plasmoniche di Mg depositate su Al_2O_3 con una dimensione di circa 50 nm che sono caratterizzate da risonanza plasmonica a $\sim 5\text{eV}$.

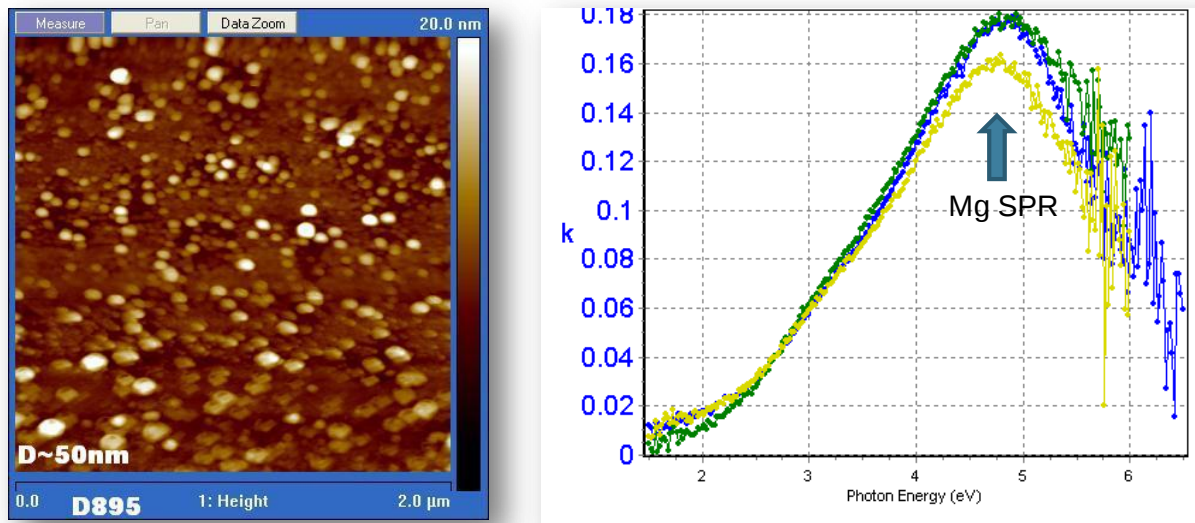


Figura 3: Topografia da miscoscopia a forza atomica (AFM) e corrispondente spettro ellissometrico che evidenzia la risonanza plasmonica a circa 5 eV di nanoparticelle di Mg di 50nm

Il risultato principale dello studio parametrico in funzione della temperatura di deposizione per le nanoparticelle di Ga e di Mg è sommarizzato in Figura 4: mentre si ottengono particelle emisferiche nel caso del Gallio a temperature fino a 600°C con una risonanza plasmonica stabile, nel caso del Mg all'aumentare della temperatura si ottiene desorbimento di Mg piuttosto che deposizione, con conseguente perdita della risonanza plasmonica, come evidenziato dalla diminuzione del picco SPR in Fig. 4. E' stato trovato che a 200°C è impossibile depositare nanoparticelle di Mg a causa del basso sticking coefficient sulle superfici del Mg.

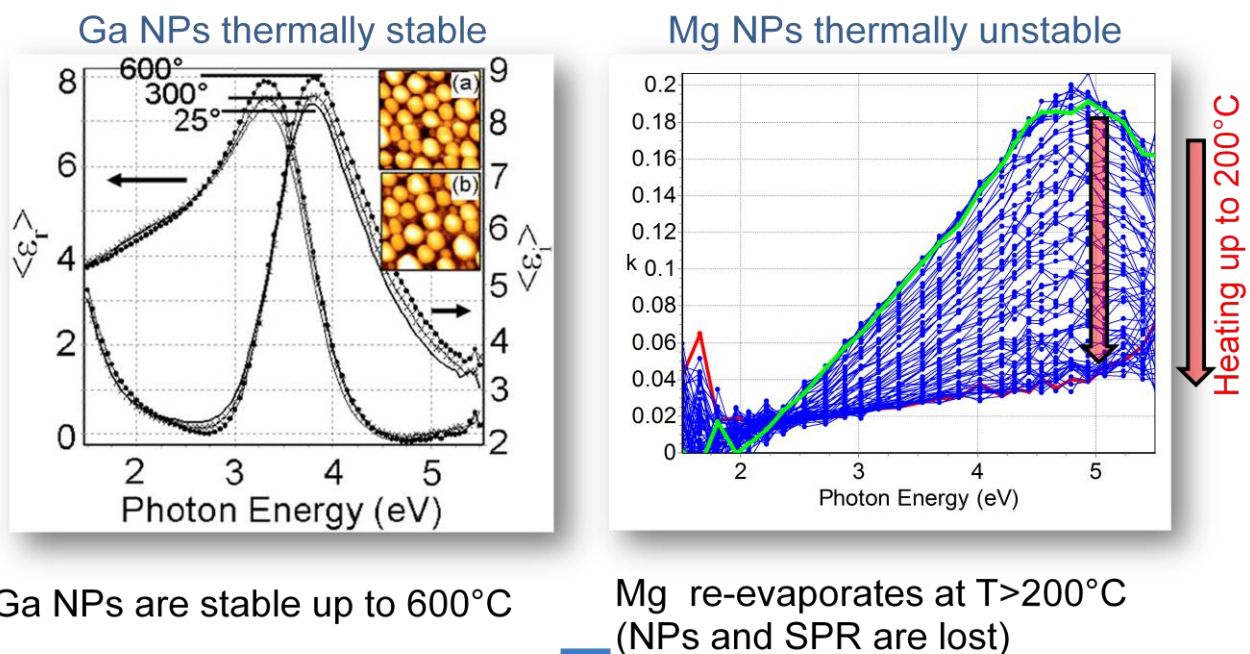


Figure 4: (a) spettri ellissometrici che indiciduanò il picco plasmonico a diverse tempearture di nanoparticelle di Ga e AFM per nanoparticelle deposte a 25°C e 600°C . (b) picco plasmonico di nanoparticelle di Mg all'aumentare della temperatura da 25°C a 200°C : il picco scompare a 200°C .

E' stato anche condotto uno studio sistematico sul rapporto dei flussi di Mg e Ga per ottenere particelle a diversa composizione, e quindi usare la stechiometria di tali particelle, anzichè la dimensione, per modulare il picco plasmonico. I risultati principali sono riportati nella figura 5, per particelle di 100nm. Tale figura mostra come è possibile ottenere un picco plasmonico variabile da 4eV a 1.5 eV cambiando la composizione delle nanoparticelle. Il sistema MgGa fornisce da un punto di vista plasmonico un range dinamico più ampio rispetto alle più comuni particelle di oro (Au) e argento (Ag). Pertanto la composizione di sistemi binari fornisce un nuovo parametro per modulare l'energia della risonanza plasmonica

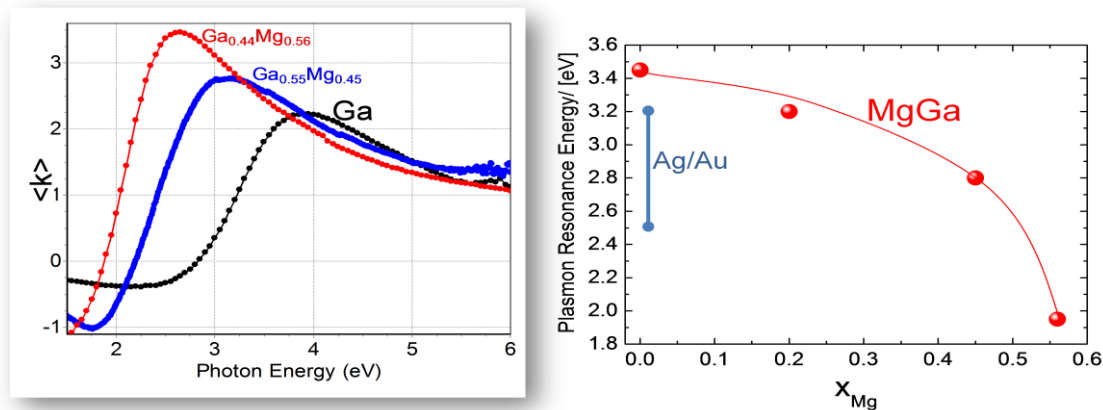


Figura 5: Variazione della energia di risonanza plasmonica di nanoparticelle di GaMg a composizione diversa; il diametro è sempre di 100 nm e il supporto su cui sono depositate è Al_2O_3 .

Per quanto riguarda il punto 2, **Ingegnerizzazione di superfici e di interfasi**, l'attività ha riguardato lo studio di diverse metodologie di trattamento con plasm di H_2 , O_2 ed N_2 di superfici di semiconduttori, e.g. Silicio (Si) e indio arsenuro (InAs), per modificarne la energia di superficie al fine di modificare il processo di nucleazione del metallo e la crescita delle nanostrutture e, di conseguenza, la geometria delle nanoparticelle metalliche.

Il ruolo principale del plasma di H_2 è quello di rimuovere l'ossido nativo dalle superfici di semiconduttori e di passivarle rendendole più stabili all'ossidazione.

La stabilità delle superfici in seguito a trattamenti è stata valutata dalla cinetica di riossidazioni per esposizioni all'aria: superfici stabilizzate dal trattamento tendono più lentamente a riformare l'ossido. La figura 6 riportata qui di seguito mostra come la riformazione dell'ossido su InAs è notevolmente rallentata per un substrato trattato con plasma di H_2 .

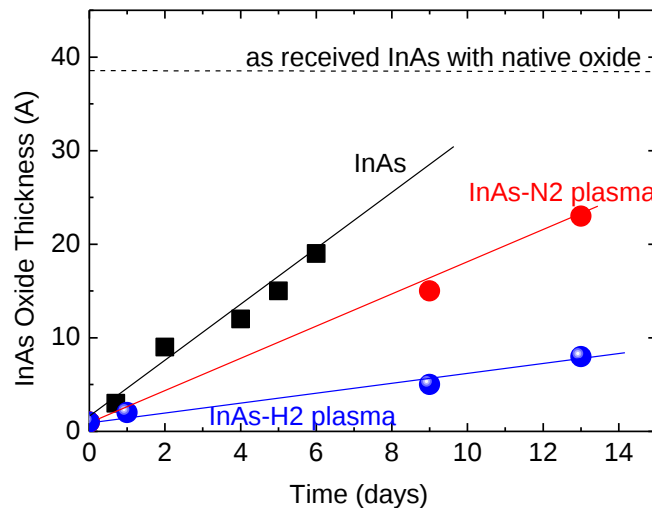


Figura 6: Cinetica di riossidazione di superfici di InAs trattate con plasm di H_2 ed N_2 .

Tale passivazione e stabilizzazione è il risultato di bloccaggio di legami insaturi alla superficie del semiconduttore con legami superficie-H e superficie-N che conferiscono alla superficie una diversa tensione superficiale e quindi modificano la geometria di nucleazione delle nanoparticelle metalliche come mostrato dalle topografie AFM seguenti in Figura 7.

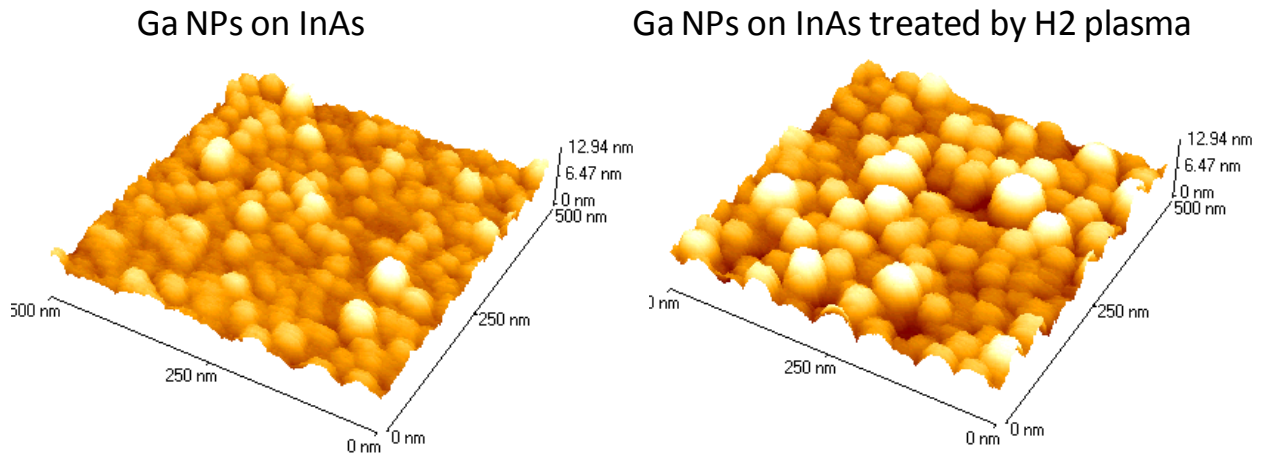


Figura 7: Topografie AFM di nanoparticelle di Ga depositate su InAs “tal quale” e su InAs trattato con plasma di H₂.

Per quanto riguarda il punto 3. **Crescita di semiconduttori**, sono stati cresciuti con MBE (molecular beam epiaxy) strati di semiconduttori di GaN, InGaN, e InAlN su cui sono state successivamente depositate nanoparticelle plasmoniche di Ga.

I film epitassiali sono stati cresciuti a 580°C in un impianto VEECO Gen II MBE disponibile presso la Duke University. E' stato condotto uno studio sistematico in funzione della temperatura fra 400°C e 600°C e del rapporto dei flussi Ga/Al e Ga/In per avere film a stechiometria diversa.

Sono stati cresciuti film di InGaN con una composizione di In fra il 6% ed il 33% e film di InAlN con un contenuto di In di circa 18% (lattice-matched InAlN/GaN system).

La figura 8 sommarizza le caratteristiche di diffrazione a raggi X (XRD) e di fotoluminescenza (PL) dei film depositati di InGaN a stechiometria variabile

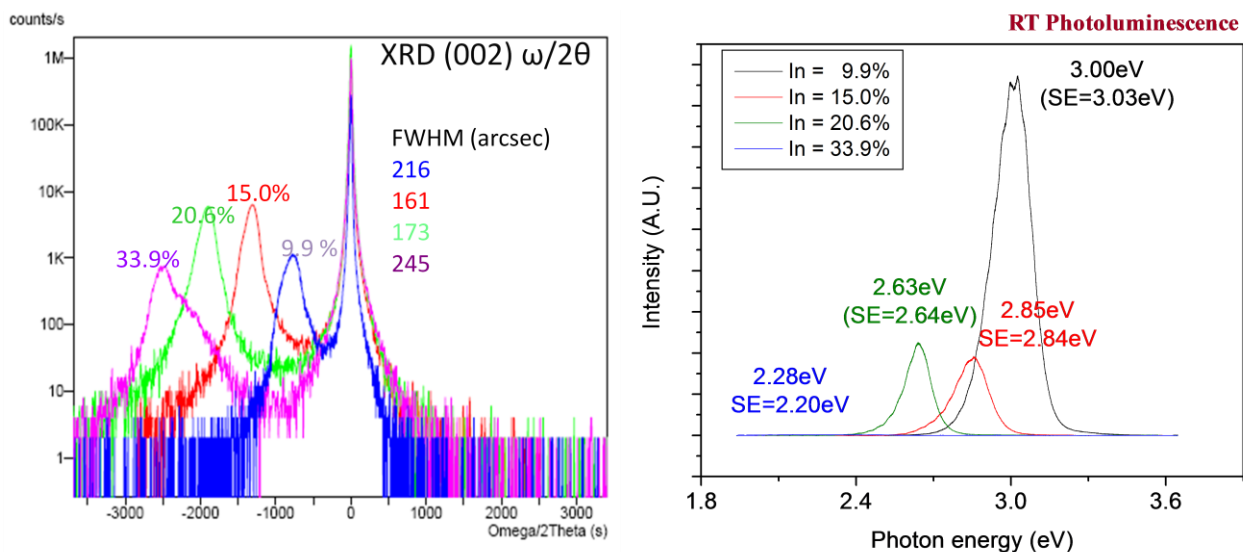


Figura 8: Spettri XRD e di fotoluminescenza di film cresciuti di InGaN su GaN a diverso contenuto di Indio (In%)

Per quanto riguarda la crescita di InAlN, la composizione è stata fissata intorno al 18% di Indio ed è stato principalmente investigato l'effetto della temperatura di crescita nell'intervallo 400°C-550°C. La figura 9 riporta alcune tipiche morfologie AFM di film epitassiali di InAlN cresciuti a temperatura diversa.

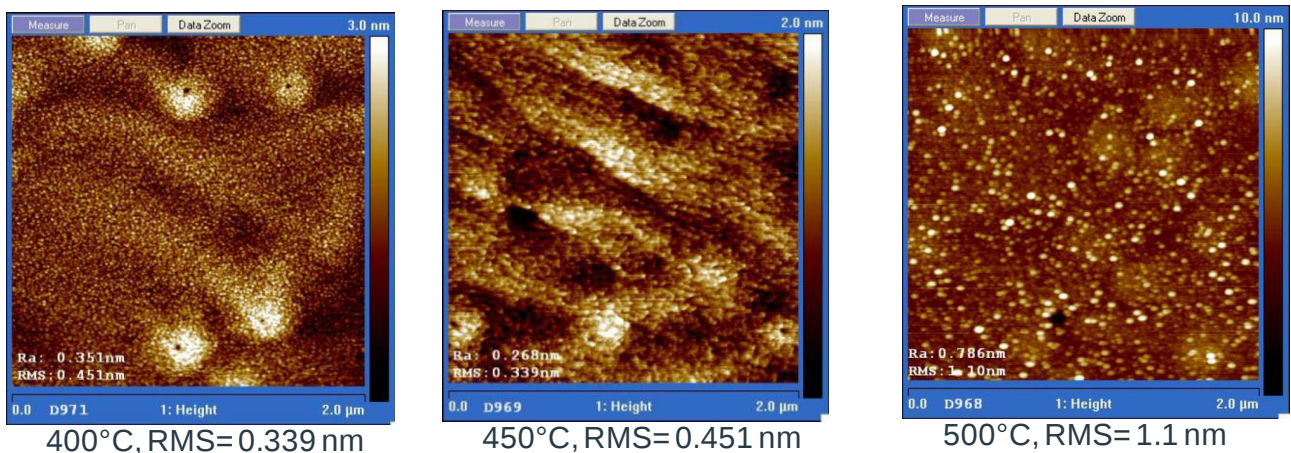


Figura 9: topografie AFM di film di InAlN (18% In) depositati a temperature diverse.

Il risultato ottenuto è che film di InAlN con bassa rugosità devono essere cresciuti a temperature intorno a 420°C.

Questi film sono stati utilizzati per depositare particelle di Ga, In, Al e strutture core-shell per valutarne la possibilità in applicazioni quali fotorivelatori nell'ultravioletto.

In figura 10 è mostrato un tipico esempio di nanoparticelle Ga-Al core-shell e la modulazione del corrispondente picco plasmonico all'aumentare dello spessore dello shell di Al.

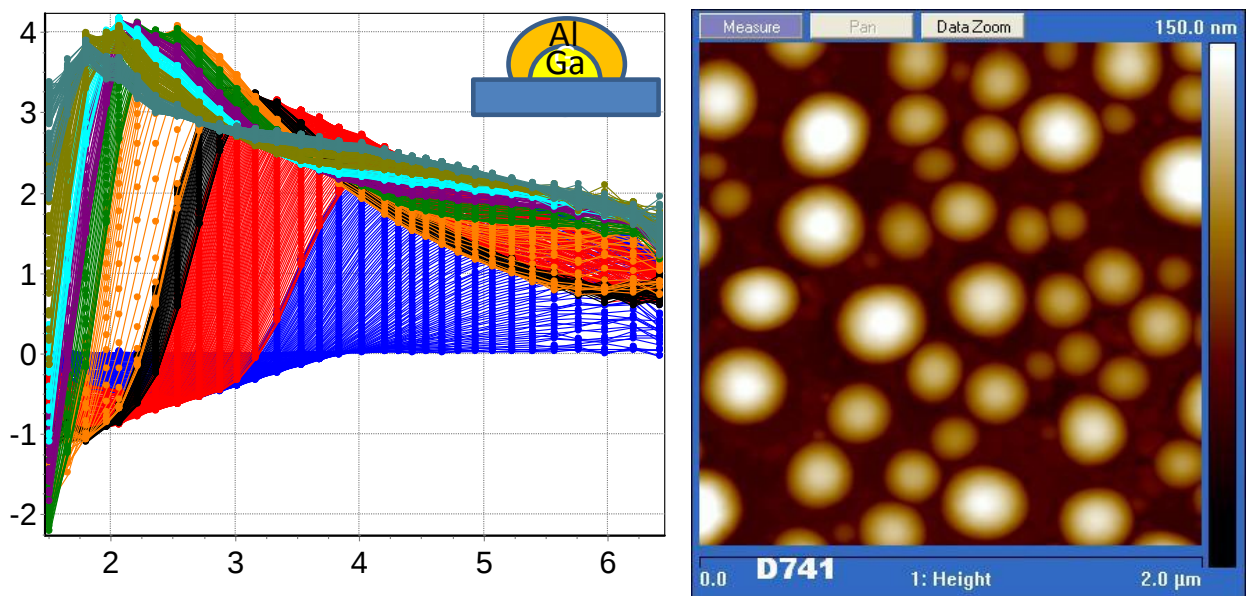


Figura 10: Spettri ellissometrici della risonanza plasmonica all'aumentare dello spessore dello shell di Al per nanoparticelle di Ga-Al core-shell depositate su InAlN. La morfologia AFM delle stesse particelle è mostrata.

Per quanto riguarda la crescita di InGaN una pubblicazione in cui il CNR-STM program è citato è stata già sottoposta a Physica Statu Solidi. La pubblicazione è intitolata:

Real-Time Studies of In-dynamics during PAMBE of InGaN/GaN MQWs"

Autori: Tong-Ho Kim,¹ Maria Losurdo² Soojeong Choi,¹ Giovanni Bruno² and April Brown¹

¹ Department of Electrical and Computer Engineering, Duke University, 27708 Durham, NC, USA

² Institute of Inorganic Methodologies and of Plasmas, IMIP-CNR, via Orabona 4, 70126 Bari, Italy

Per quanto riguarda il punto 4. **Caratterizzazione**, è stata condotta un'analisi esaustiva delle proprietà strutturali-ottiche-elettriche delle nanostrutture plasmoniche sintetizzate.

La caratterizzazione composizionale, strutturale e morfologica è stata condotta avvalendosi della diffrazione a raggi X ad angolo radente (XRD), la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), tecniche di microscopia elettronica (SEM-EDX, TEM) e la microscopia a forza atomica (AFM). La caratterizzazione ottica della risonanza plasmonica è stata effettuata con ellissometria spettroscopica. Esempi dell'uso dell'AFM, SEM, XRD ed ellissometria sono stati forniti nelle figure precedenti sui diversi sistemi investigati. Qui di seguito si riportano altri esempi di risultati ottenuti con caratterizzazione TEM di nanoparticelle a struttura core-shell ottenute su sistemi bimetallici Ga-Au e Ga-Ni.

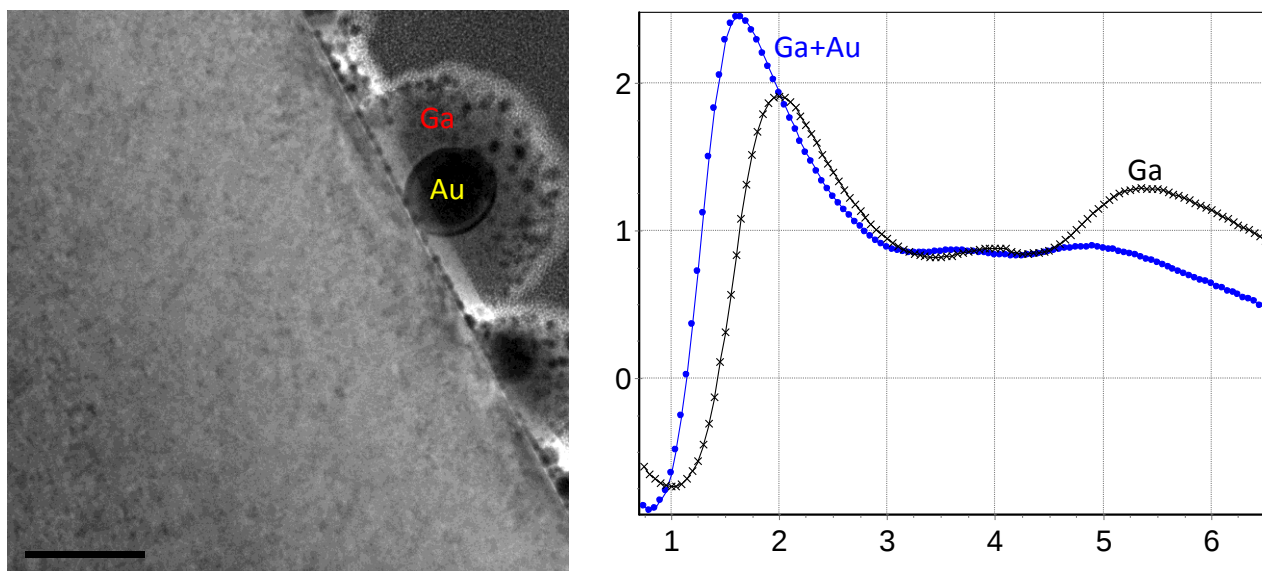


Figura 11: Foto TEM di nanoparticelle Au-core/Ga-shell depositate su Al₂O₃. Il corrispondente spettro di risonanza plasmonica è anche mostrato a confronto con quello di particelle di dimensione simile di puro Ga.

L'effetto della struttura Au-core/Ga-shell è quello di amplificare la risonanza plasmonica e spostarla nell'infrarosso.

Sono state anche depositate particelle plasmoniche bimetalliche Ga-core/Ni-shell.

Queste sono di interesse per la catalisi.

La struttura rivelata dall'analisi TEM ed il corrispondente picco plasmonico sono mostrate nella Figura 12.

Da un punto di vista plasmonico, l'effetto dello shell di Ni è quello di spostare nel rosso la risonanza plasmonica (similmente al caso precedente).

Da un punto di vista fondamentale e di interesse per ulteriore studio è interessante la peculiarità di tale sistema bimetallico consistente nel fatto che lo shell di Ni a tensione superficiale ($\gamma_{\text{Ni}}=2 \text{ N/m}$) maggiore di quella del core di Ga ($\gamma_{\text{Ga}} = 0.7 \text{ N/m}$) induce la transizione liquido→solido per il Gallio a temperatura ambiente, fenomeno mai osservato e riportato in precedenza.

Su di questo, lo studio proseguirà mantenendo attiva la collaborazione con la Duke University.

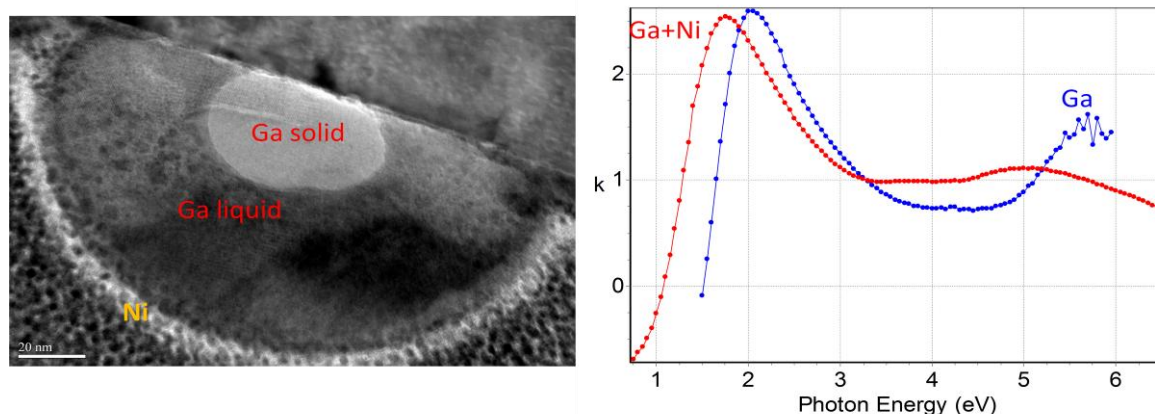


Figura 12: Foto TEM e corrispondente spettro ellissometrico della risonanza plasmonica di particelle a struttura Ga-core/Ni-shell depositate su Al₂O₃.

Infine, per quanto riguarda il punto 5, **Dimostrazione della funzionalità**, è stato testato in modo preliminare, un dimostratore (i) di sensore plasmonico per idrogeno; (ii) un sensore plasmonico per il gas NO e proteine.

Il sistema “sensore ottico di H₂, è costituito da particelle di Ga depositate su substrato di alumina. In Figura 12 è riportato un esempio della risposta di tale sistema all’H₂ a temperatura ambiente.

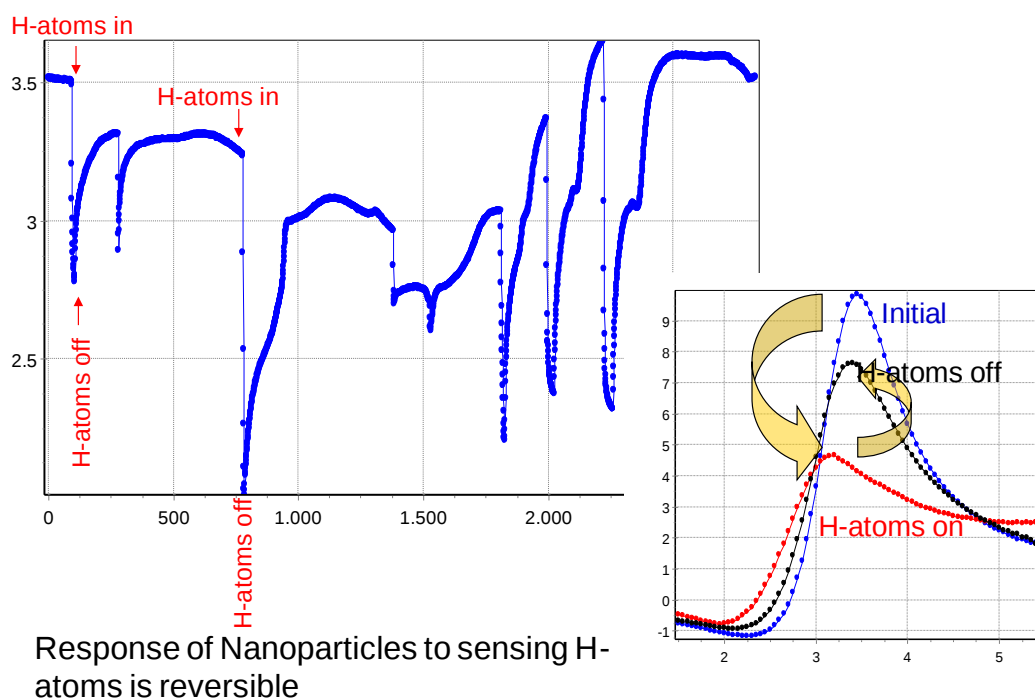


Figura 12: sistema di nanoparticelle di Ga depositate su alumina usate come sensore di atomi di idrogeno. Il sensore ottico funziona sulla base della variazione d’ampiezza della risonanza plasmonica delle nanoparticelle quando esposte ad idrogeno. Il grafico mostra la velocità di risposta e la reversibilità anche dopo diversi cicli di esposizione.

La collaborazione con la Duke University è ancora aperta e prosegue sull’utilizzo di tutti questi sistemi sintetizzati per realizzare biosensori a proteine, e sistemi attivi nella SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Tutta l’attività iniziata col presente programma è in corso di ulteriore sviluppo generando anche pubblicazioni in cui il programma STM verrà citato.