



TESI DOCTORAL

Títol Creixement de nanoestructures plasmòniques mitjançant la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat

Realitzada per Simó Graells i Castellà

en el Centre Enginyeria i Arquitectura La Salle

i en el Departament de Comunicacions i Teoria del Senyal

Dirigida per Romain Quidant i per Gonçal Badenes

i tutoritzada per Miquel Ribó i Pal

Creixement de nanoestructures plasmòniques mitjançant la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat

maig del 2009

Doctorand

Simó Graells i Castellà

simo@salle.url.edu , simo.graells@icfo.es

Director i codirector de la tesi

Romain Quidant i Gonçal Badenes

romain.quidant@icfo.es , goncal.badenes@icfo.es

Tutor de la tesi

Miquel Ribó i Pal

mrp@salle.url.edu

Tesi Doctoral

GRECO - Grup de Recerca en Electromagnetisme i Comunicacions

— Enginyeria i Arquitectura La Salle —

— Universitat Ramon Llull —

Plasmon Nano-Optics Group , Nanophotonic Devices Group

— ICFO - Institut de Ciències Fotòniques —

*Dixitque Deus: "Fiat lux". Et facta est lux.
Et vidit Deus lucem quod esset bona et divisit Deus lucem ac tenebras.*

Genesis 1,1:3-4

Agraïments

Un sentit agraïment per l'ajuda, la dedicació i el suport rebut per part dels directors d'aquesta tesi, en Romain Quidant i en Gonçal Badenes, i del tutor Miquel Ribó.

Faig extensiu aquest agraïment als amics i companys de departament de La Salle i de l'ICFO, sempre apunt per donar un cop de mà.

Per últim, agraeixo el suport rebut per part de la meva família i en especial dels meus pares, Maria Dolors i Joan, als qui dedico aquesta tesi.

Resum

L'enginyeria de les propietats plasmòniques de les nanoestructures metàl·liques requereix un control acurat de les seves formes i distribució. Això normalment s'aconsegueix amb l'ús de la litografia per feix d'electrons sobre polímers electro-sensibles combinat amb la deposició de capes fines de metall i el *lift-off*. La deposició directa i localitzada de metalls induïda per un feix d'electrons (FEBID per *Focused Electron Beam Induced Deposition*) és un mètode alternatiu que recentment ha rebut un interès creixent en microelectrònica però encara no ha despertat massa atenció dins la comunitat d'òptica. L'FEBID és el resultat de la descomposició local, per un feix d'electrons focalitzat, de les molècules d'un precursor adsorbides sobre una superfície. Aquesta s'ha aplicat majoritàriament en la escriptura directa de contactes o per a la reparació de circuits, però amb l'ús de metalls nobles podria aprofitar-se per a l'òptica de plasmons.

En aquesta tesi es demostra l'ús de l'FEBID per a fabricar nanoestructures d'or per a aplicacions d'òptica de plasmons. S'investiguen els efectes del material del substrat i dels paràmetres de deposició, com ara el corrent del feix i la pressió de vapor d'aigua, sobre el ritme de creixement i la puresa de l'or. S'ha emprat un recuit *ex situ* de la mostra com a mètode de millora de la puresa. Les mesures òptiques de dispersió sobre les estructures purificades evidencien que suporten plasmons de superfície localitzats. Aquest mètode de fabricació permet el creixement d'estructures plasmòniques amb una elevada relació d'aspecte i ha de facilitar l'escriptura en superfícies no planes com l'extremitat d'una sonda de rastreig allargada.

Resumen

La ingeniería de las propiedades plasmónicas de las nanoestructuras metálicas requiere un control preciso de sus formas y distribución. Esto normalmente se consigue con el uso de la litografía por haz de electrones sobre polímeros electro-sensibles combinado con la deposición de capas finas de metal y el *lift-off*. La deposición directa y localizada de metales inducida por un haz de electrones (FEBID por *Focused Electron Beam Induced Deposition*) es un método alternativo que recientemente ha despertado un interés creciente en microelectrónica pero todavía no ha recibido demasiada atención dentro de la comunidad de óptica. La FEBID es el resultado de la descomposición local, por un haz de electrones focalizado, de las moléculas de un precursor adsorbidas sobre una superficie. Esta se ha aplicado mayoritariamente en la escritura directa de contactos o para la reparación de circuitos, pero con el uso de metales nobles podría ser aprovechada para la óptica de plasmones.

En esta tesis se demuestra el uso de la FEBID para fabricar nanoestructuras de oro para aplicaciones de óptica de plasmones. Se investigan los efectos del material del sustrato y de los parámetros de deposición, como la corriente del haz y la presión de vapor de agua, sobre el ritmo de crecimiento y la pureza del oro. Se ha utilizado un recocido *ex situ* de la muestra como método de mejora de la pureza. Las medidas ópticas de dispersión sobre las estructuras purificadas evidencian que soportan plasmones de superficie localizados. Este método de fabricación permite el crecimiento de estructuras plasmónicas con una elevada relación de aspecto y tiene que facilitar la escritura en superficies no planas como la extremidad de una sonda de rastreo alargada.

Abstract

Engineering the plasmon properties of metal nanostructures requires an accurate control on their shapes and distribution. This is conventionally achieved by using electron-beam lithography on electro-sensitive polymers combined with thin-metal-film deposition and lift-off. Direct local deposition of metals induced by a focused electron beam (FEBID for Focused Electron Beam Induced Deposition) is an alternative method that has been receiving a growing interest in microelectronics but it has not yet received much attention in the optical community. The FEBID is the result of the local decomposition, by a focused electron beam, of precursor molecules adsorbed on a surface. It has mostly been applied to direct-contact writing or to circuit reparation, but can be applied advantageously to plasmon optics when involving noble metals.

In this thesis the use of the FEBID to fabricate gold nanostructures for plasmon optics applications is demonstrated. The effects of the substrate material and the deposition parameters, such as beam current and water vapor pressure, on both the deposition rate and the gold purity are investigated. *Ex-situ* annealing of the sample is used as a purity improvement method. Scattering optical measurements on the purified structures evidence that they support localized surface plasmon resonances. This fabrication method enables to grow high aspect ratio plasmonic structures and to render much easier nano-patterning on non-flat surfaces such as the extremity of an elongated scanning probe.

Índex

Agraïments	v
Resum	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Índex	xiii
1 Introducció	1
2 Tècniques de nanofabricació	5
2.1 Litografia basada en feixos de fotons	6
2.1.1 Litografia òptica	6
2.1.2 Litografia per llum ultraviolada extrema (EUVL)	8
2.2 Litografia basada en feixos de partícules carregades	9
2.2.1 Litografia per feix d'electrons (EBL)	9
2.2.2 Litografia per feix d'ions (IBL)	11
2.3 Processos postscriptura: transferència del disseny al substrat.	12
2.3.1 Gravat (<i>etching</i>)	12
2.3.2 <i>Lift-off</i>	14
2.4 Tècniques basades en el modelat	14
2.5 Processos induïts per un feix d'electrons focalitzat	16

3	Deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat	19
3.1	Descripció de la tècnica de l'FEBID	19
3.2	Elements que intervenen en el procés de deposició	20
3.3	Interacció entre feix d'electrons, precursor i substrat	22
3.3.1	Dispersió elàstica i inelàstica	22
3.3.2	Electrons retrodispersats	23
3.3.3	Electrons secundaris	24
3.3.4	Interaccions entre els electrons i el gas precursor	26
3.4	Repàs a la literatura i estat de l'art de la tècnica de l'FEBID	26
3.4.1	Repàs a la literatura de la tècnica de l'FEBID per a nanoòptica	28
3.4.2	Precursors per a la deposició de metalls amb propietats plasmòniques	30
3.4.3	Optimització de les figures de mèrit per a la fabricació d'estructures plasmòniques mitjançant l'FEBID	32
4	Propietats òptiques de les nanoestructures metàl·liques	39
4.1	Fonaments de la propagació d'ones i la funció dielèctrica d'un metall	39
4.2	Plasmons de superfície (SPP)	43
4.3	Plasmons de superfície localitzats (LSP)	45
4.3.1	Plasmons de superfície localitzats en una esfera metàl·lica	46
4.3.2	Plasmons de superfície localitzats (LSP) en partícules allargades	49
5	Creixement d'estructures plasmòniques mitjançant deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat	53
5.1	Descripció del sistema de deposició	53
5.2	Eines d'observació i caracterització de les nanoestructures dipositades	56
5.3	Determinació i millora de la puresa del material dipositat	57
5.4	Deposició de matrius de nanopunts d'or sobre un substrat de silici	65
5.5	Deposició de matrius de nanopunts d'or sobre un substrat transparent	68
5.6	Anàlisi del ritme de creixement de les nanodeposicions	69
5.7	Mesura de la ressonància plasmònica de nanopunts d'or	70
5.8	Creixement d'estructures plasmòniques amb una elevada relació d'aspecte	73
5.9	Conclusions	75

6 Creixement d'antenes òptiques mitjançant deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat	77
6.1 Fabricació de <i>nanorods</i> amb FEBID	78
6.2 Propietats òptiques dels <i>nanorods</i> fabricats amb FEBID	80
6.3 Paràmetres per a dipositar nanoantenes amb una geometria complexa . . .	83
6.4 Adaptació del sistema per a dipositar a l'extrem d'una sonda d'SNOM . . .	87
6.5 Deposició de nanoantenes en una sonda d'SNOM	89
6.6 Conclusions	92
7 Conclusions	95
A Publicacions	99
Bibliografia	131
Acrònims	147

Introducció

La nanotecnologia és l'àrea de la ciència que estudia la creació i ús de materials i processos a escala nanomètrica. Un primer enfocament valora la nanotecnologia com a extensió, adaptada a dimensions nanomètriques, de les ciències ja existents. Una altra visió la defineix com una reformulació de les ciències conegudes mitjançant termes innovadors o més moderns.

El 1959, Richard Feynman es va referir al món de la nanotecnologia fent èmfasi en el fet que la manera de desenvolupar aplicacions de tamany tant petit seria mitjançant una relació interdisciplinària. Així seria necessari combinar camps com la física, l'enginyeria, la química i la biologia per a canviar radicalment la tecnologia que ens envolta [1].

El 1965, Gordon Moore, va enunciar la llei de Moore [2], que establí que el nombre de transistors en un circuit integrat es doblaria cada any. Tanmateix aquest creixement exponencial, no podia continuar eternament, i ja en l'actualitat, aquesta tendència s'està trobant amb limitacions degudes al fet que s'està arribant al límit de miniaturització del transistor.

L'assoliment d'aquest alt nivell d'integració obre les portes a la llum com a senyal confinable i propagable en estructures de dimensions nanomètriques. Així, es pot definir la nanofotònica com la disciplina científica que té per objectiu l'estudi de la generació, control i detecció de la llum a escala similar o menor que la seva longitud d'ona; cosa que implica l'estudi de la interacció entre la llum i la matèria a escala nanomètrica. Un dels àmbits de recerca més prometedors dins la nanofotònica és la plasmònica [3][4], que tracta de tots els fenòmens relacionats amb la generació i l'ús dels plasmons superficials, el que implica afrontar el límit de difracció de la llum. Els plasmons superficials són excitacions electromagnètiques que es propaguen al llarg d'una interfície entre un dielèctric

(constant dielèctrica positiva) i un conductor (constant dielèctrica negativa), aquestes ones són confinades en la direcció perpendicular a la superfície, en la qual el camp és evanescent. Els plasmons són ones superficials que sorgeixen per l'acoblament del camp electromagnètic a l'oscil·lació del plasma d'electrons del conductor.

La tècnica de fabricació de prototipus amb estructures plasmòniques més estesa en els laboratoris de recerca és la litografia acompanyada d'un post-procés de *lift-off*. Les dues tècniques litogràfiques més comuns són la litografia òptica i la litografia per feix d'electrons (EBL). Aquestes tècniques i el *lift-off* presenten limitacions en la relació d'aspecte de les nanoestructures fabricades. Existeix la possibilitat de fabricar estructures plasmòniques mitjançant el gravat, però cal emprar el bombardeig físic, ja que els metalls nobles no tenen compostos volàtils (necessaris per a realitzar un gravat per plasma). Aquest mètode presenta una limitació important pel que fa al gruix màxim del gravat, ja que habitualment les resines s'eliminen més ràpidament que el metall. Una alternativa és la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (FEBID) [5], que permet un control tridimensional de les nanoestructures durant el procés de fabricació. L'FEBID és el resultat de la descomposició local, per un feix d'electrons, de les molècules d'un gas precursor sobre la superfície d'un substrat. Els materials que s'obtenen amb aquesta tècnica, normalment són d'estructura nanocomposta amb nanocristalls de metall de mida variable incrustats en una matriu amorfa de carboni, oxigen o altres elements lleugers presents en les molècules del gas precursor. Els principals avantatges d'aquesta tècnica són el control tridimensional i la possibilitat de fabricació en superfícies no planes.

L'objectiu d'aquest treball és investigar el procés de deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat per a la fabricació de nanoestructures plasmòniques d'or.

Aquesta tesi s'estructura en els següents capítols:

El primer capítol és la present introducció a la tesi. En aquesta introducció s'ha definit, nanotecnologia, nanofotònica i plasmònica. S'han anomenat les tècniques de nanofabricació més utilitzades i s'ha definit la tècnica emprada en aquest treball, l'FEBID. S'ha fixat el principal objectiu i es descriu l'estructura capitular d'aquesta tesi.

En el segon capítol es fa un repàs a les principals tècniques de nanofabricació amb la intenció de conèixer-ne la metodologia, els avantatges, els inconvenients i les limitacions. Es defineixen les dues visions (*top-down* i *bottom-up*) que classifiquen els processos de nanofabricació. Es descriuen tant les tècniques convencionals (per exemple la litografia),

com les tècniques no convencionals (per exemple el modelat o la impressió).

El tercer capítol es centra en la tècnica de nanofabricació utilitzada en aquest treball. Es defineix l'FEBID i s'expliquen els diferents elements que hi intervenen. Es fa èmfasi en la interacció entre el feix d'electrons, el precursor i el substrat, elements que determinen el procés de creixement de la deposició. Es realitza un repàs a la literatura i a l'estat de l'art de l'FEBID; el lector pot fer-se una idea de l'evolució històrica, dels èxits aconseguits, i dels darrers avenços en nanofabricació amb l'esmentada tècnica. Amb les referències als diferents treballs es fan paleses les línies d'investigació dels principals grups de recerca en l'FEBID.

El quart capítol versa sobre les propietats òptiques de les nanoestructures metàl·liques. Aquest capítol pretén ser una descripció teòrica de les bases de la plasmònica. Es fa un repàs al model d'un gas d'electrons lliures per a determinar la funció dielèctrica del model de Drude per a la resposta òptica dels metalls. Es presenten les limitacions d'aquest model en el cas dels metalls nobles excitats a freqüències visibles, on les transicions entre bandes d'energia prenen un paper rellevant. S'estudia el cas d'interfícies metall-dielèctric que donen lloc als plasmons de superfície (SPP), i el cas de les ressonàncies plasmòniques que suporten les nanopartícules metàl·liques i que donen lloc als plasmons de superfície localitzats (LSP) .

En el cinquè capítol es presenta el procés emprat per al creixement d'estructures plasmòniques mitjançant la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat. En aquest capítol es descriu el sistema de deposició, i les eines per a l'observació, caracterització, determinació i millora de la puresa de les nanoestructures dipositades. Es realitza un estudi sobre la millora de la puresa emprant un post-procés de recuit. Es mostra la influència de la capa d'evacuació de càrrega en els diferents substrats emprats. Com a aportació, es descriu la fabricació, el mètode de purificació i la mesura d'estructures plasmòniques d'or sobre un substrat transparent.

En el sisè capítol es demostra el creixement d'antenes òptiques basades en *nanorods* mitjançant el mètode de deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat. Com a aportació, s'estudia la influència dels paràmetres de creixement en l'homogeneïtat geomètrica dels *nanorods*. Es presenten mesures de la ressonància òptica de *nanorods* amb diferents relacions d'aspecte construïts sobre un substrat de vidre. Per a finalitzar es presenta el mètode de fabricació d'estructures plasmòniques en substrats no convencionals com el cas

de la punta d'una fibra per a un microscopi òptic de camp proper (SNOM).

El setè capítol són les conclusions que es poden extreure d'aquesta tesi. Es fa un repàs als resultats més rellevants i s'exposen les línies de futur d'aquest treball.

Tècniques de nanofabricació

La nanofabricació és el procés de construcció d'estructures funcionals amb formes i dissenys arbitraris amb unes dimensions mínimes per sota el centenar de nanòmetres.

La majoria de tècniques de nanofabricació han evolucionat dels processos usats per a la fabricació de circuits integrats en la indústria del semiconductor. Aquests processos, coneguts com a convencionals, s'acosten al seu límit fonamental de resolució, fet que ha forçat a l'aparició de noves tècniques.

Els mètodes que s'usen per a fabricar estructures nanomètriques i materials nanoestructurats es classifiquen segons dos punts de vista diferents: *top-down* i *bottom-up* [6].

La visió *top-down* intenta millorar els mètodes i procediments ja existents, aconseguint cada vegada més precisió en la fabricació. La nanofabricació *top-down* inclou tècniques convencionals com la litografia òptica o la litografia per rastreig d'un feix (ja sigui d'electrons o d'ions). Les tècniques convencionals de nanofabricació normalment exposen els subtrats a atacs corrosius, a radiacions d'elevada energia i a altes temperatures; són necessàries tècniques alternatives quan es vol fabricar sobre mostres relativament fràgils com ara els materials orgànics. Algunes de les tècniques no convencionals estan basades en el modelat, el repujat o la impressió [7].

La visió *bottom-up* engloba aquelles tècniques que construeixen objectes o estructures més grans a partir dels seus components atòmics o moleculars. Un exemple n'és la síntesi química de nanoestructures [8]. Existeixen tècniques que es situen en el llinar entre *top-down* i *bottom-up* com algunes de les basades en els microscopis de proximitat [9].

2.1 Litografia basada en feixos de fotons

2.1.1 Litografia òptica

La litografia òptica (també anomenada fotolitografia) és una tècnica de fabricació d'estructures a escala nanomètrica que utilitza la llum com a eina per a escriure [10]. Aquesta tècnica reproduïx el disseny inscrit en una màscara projectant-hi un feix de llum. Es poden distingir dues regions en el substrat: les àrees escrites i les no escrites, que corresponen a les transparents i fosques de la màscara. La llum únicament passa a través de les zones transparents de la màscara, transferint energia al substrat només en dites regions. L'energia que es transmet, s'imprimeix en un medi sensible a la llum, anomenat fotoresina (situat en la superfície del substrat). La llum que exposa la mostra modifica les característiques de la resina, fent-la més soluble (resina positiva) o menys soluble (resina negativa), això s'aconsegueix trencant part dels enllaços atòmics de les molècules (resina positiva), o bé fent-los més forts (resina negativa). Després de l'exposició es revela la fotoresina, deixant el substrat preparat per a posteriors etapes del procés, com ara l'eliminació del material sobrant (gravat), o la deposició de nou material (*lift-off*) (figura 2.1).

Hi ha quatre elements bàsics en la litografia òptica: el sistema d'il·luminació, la màscara, el sistema d'exposició i el substrat.

La font del sistema d'il·luminació allibera llum cap a la fotomàscara, provocant que aquesta es repliqui en el substrat cobert de fotoresina, resultant en regions de major o menor grau d'exposició. La potència del sistema d'il·luminació és un factor important en l'elecció del tipus de font de llum ja que està relacionat amb el rendiment del sistema (indica lo ràpida que pot ser l'exposició). Els làsers s'han convertit en els candidats ideals, degut a la seva elevada potència i puresa espectral; per contra, el seu elevat grau de coherència espacial pot causar variacions de la intensitat de la imatge. Aquest efecte s'ha eliminat amb la utilització de làsers *excimer*. La principal restricció de la litografia òptica és la difracció, que limita tant les dimensions de la estructura com la distància mínima entre estructures [10]. La utilització de fonts d'emissió de llum amb una longitud d'ona petita permet reduir les dimensions i la distància entre les estructures. La longitud d'ona d'emissió dels làsers *excimer* depèn de les molècules que s'usin i normalment treballen a la banda de l'ultraviolat. La longitud d'ona més utilitzada és la de l'*excimer* KrF que

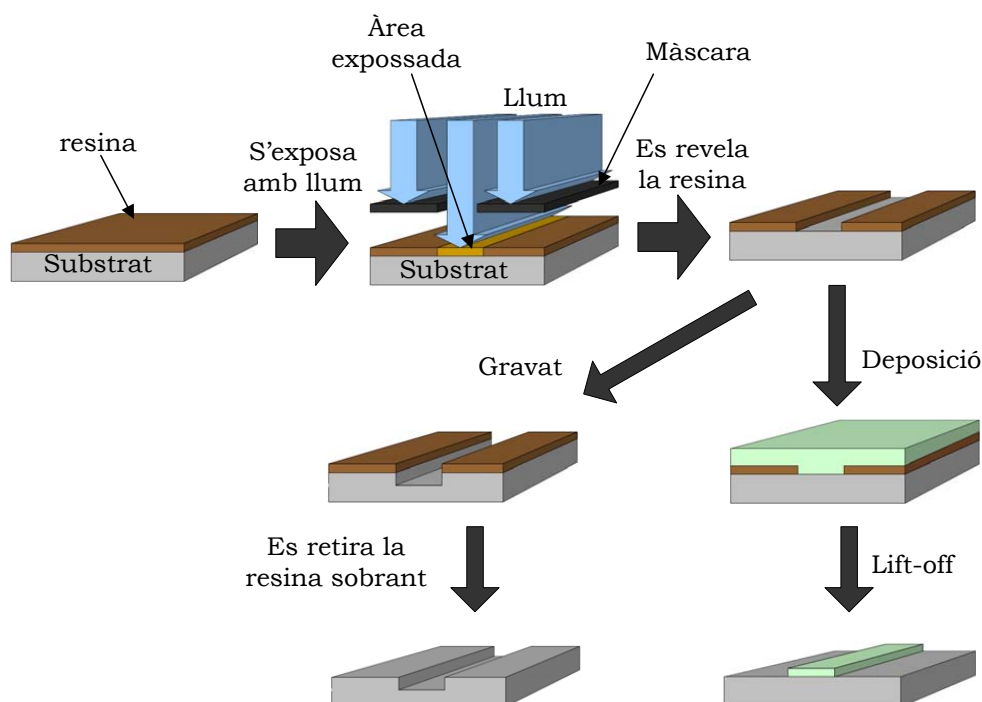


Figura 2.1: Representació esquemàtica del procés de litografia òptica.

correspon a 248 nm. En l'actualitat, la longitud d'ona més avançada que es pot trobar en els processos industrials és la de l'*excimer* ArF, que correspon a 193 nm.

La fotomàscara proporciona el patró per a realitzar les rèpliques. Les màscares han de ser immunes al deteriorament per la manipulació i l'ús freqüent. És important evitar que cap partícula externa s'hi adhereixi durant l'exposició o la manipulació per tal que no afecti al procés de duplicat.

L'imatge creada pel sistema d'exposició es propaga cap al substrat i exposa la fotore-sina. L'absorció de la fotore-sina és essencial per a la impressió de la imatge. Massa poca absorció significa una resina amb baixa sensibilitat, necessitant més temps d'exposició al feix, i per tant, es tradueix en una pèrdua de rendiment. Per altra banda, massa absorció pot ser la causa d'una pèrdua de contrast. En situacions en què l'absorció de la fotore-sina és excessiva, es pot recobrir la resina amb una capa d'una substància que absorbeixi la longitud d'ona d'exposició, d'aquesta manera es millora la qualitat de la imatge.

Els sistemes d'exposició més senzills són el *contact* i el *proximity printing*. Aquests sistemes no utilitzen elements òptics entre la màscara i el substrat. Els sistemes de litografia

òptica avançats fan servir una òptica de projecció entre la màscara i el substrat, que habitualment proporciona un factor de reducció de 4:1.

Una millora en la litografia òptica per projecció és la litografia d'immersió [11], que es basa en un concepte molt similar: la microscopia d'immersió. Amb aquesta tècnica es millora la resolució augmentant l'índex de refracció del medi entre l'última lent i el pla de la imatge, permetent la utilització de lents amb major obertura numèrica.

Una tècnica que permet incrementar la densitat en els dissenys i que es comença a aplicar en la fabricació de circuits integrats és la *double exposure*; aquesta es basa en una seqüència de dues exposicions de la mateixa capa de fotoresina utilitzant dues màscares diferents. Una tècnica força prometedora és l'*absorbance modulation optical lithography* (AMOL); aquesta es basa en l'exposició simultània a dues longituds d'ona diferents [12].

Emprant tècniques de millora de la resolució es poden fabricar estructures amb un *half-pitch* de 32 nm [13]. Això és possible gràcies a combinar tècniques avançades com són l'*off-axis illumination*, les *phase-shift masks*, l'*optical proximity correction*, les fotoresines especials i les tècniques d'augment de l'obertura numèrica (com la litografia d'immersió), entre d'altres.

El principal avantatge de la litografia òptica és la rapidesa d'exposició ja que no es realitza un rastreig de la mostra sinó que es fa una única exposició; això facilita la fabricació a gran escala, fent que sigui la tècnica de fabricació més utilitzada en la indústria de la microelectrònica.

2.1.2 Litografia per llum ultraviolada extrema (EUVL)

L'*extreme ultraviolet lithography* (EUVL) és una tècnica litogràfica que utilitza llum ultraviolada com a eina per a escriure [14]. Aquesta tècnica, és una de les anomenades de propera generació (NGL), i darrerament s'ha posicionat com una alternativa a la fotolitografia. Els sistemes EUVL treballen a una longitud d'ona de 13.5 nm, que és menor que la utilitzada en la fotolitografia clàssica. Això proporciona una major resolució, però provoca dificultats com: una major absorció de la llum en els materials amb què es fabriquen els miralls, fonts de llum amb baix nivell de potència lumínica, dispersió i limitacions en les resines. Aquestes dificultats determinen les condicions ambientals per a l'exposició, els materials que s'empren en la construcció de l'aparell de litografia i les resines.

El sistema EUVL ha de funcionar en unes condicions extremes de buit (UHV) ja que la llum ultraviolada és absorbida per gran quantitat de materials, incloent els que es troben a l'aire.

El desenvolupament de fonts EUV s'ha centrat en els plasmes generats mitjançant làsers o descàrregues. El mirall responsable de recollir la llum pateix un cert deteriorament degut al fet que està directament exposada al plasma. Això dificulta la implementació de l'òptica per a les fonts de llum EUV [15].

La dispersió de la llum deguda a imperfeccions en l'òptica empitjora a les longituds d'ona petites. Aquest problema es pot minimitzar amb l'elecció adequada dels materials que componen els miralls.

En desplaçar la longitud d'ona de la llum cap a l'ultraviolat calen noves fotoresines que puguin ser sensibilitzades i que mantinguin una resolució acceptable. Una possible solució és la combinació de resines usades en fotolitografia amb altres tipus de resina per a EUV [16].

2.2 Litografia basada en feixos de partícules carregades

2.2.1 Litografia per feix d'electrons (EBL)

La litografia per feix d'electrons (EBL) és una tècnica litogràfica que emprava un feix d'electrons com a eina d'escriptura [10]. L'EBL deriva dels primers microscopis electrònics de rastreig (SEM). El procés d'escriptura es realitza focalitzant el feix d'electrons accelerats a la superfície d'un substrat cobert amb una pel·lícula d'una resina sensible als electrons.

El polimetil metacrilat (PMMA) és la resina positiva més utilitzada per la seva alta resolució i per una fàcil dissolució en el procés de revelat. Per tal de formar un revestiment uniforme de resina d'un determinat gruix sobre el substrat, es realitza el procés d'*spin coating*, que consisteix en centrifugar la resina líquida present a la superfície del substrat. El següent pas en el procés de preparació de la mostra és el recuit, on s'escalfa el substrat dins un forn per tal d'eliminar el dissolvent que conté la resina, així es fixa el polímer a la superfície del substrat. Un cop exposada la resina, es revela, i ja es pot realitzar el procés de gravat, o bé, el procés de *lift-off* (figura 2.2).

L'efecte de proximitat és el principal limitador de la resolució i ocorre durant el procés

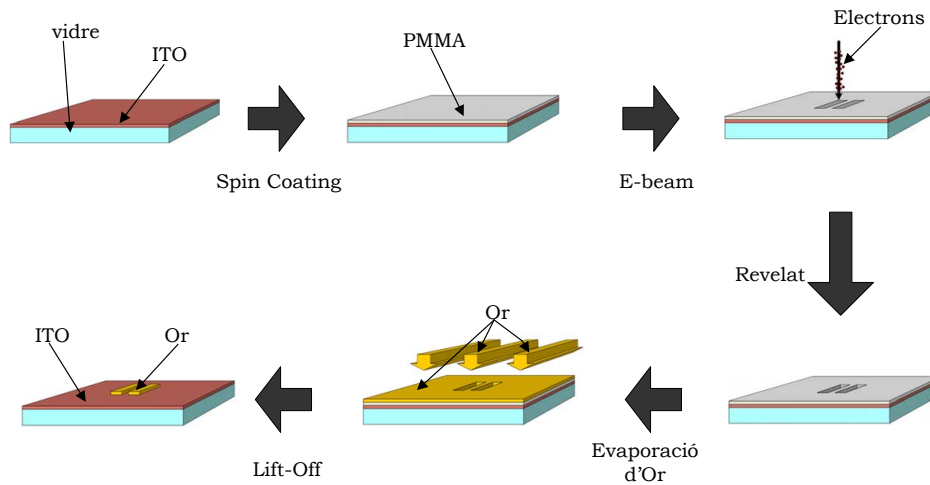


Figura 2.2: Representació esquemàtica del procés EBL per a la fabricació de prototipus per a nanofotònica.

d'exposició al feix d'electrons [17]. Quan els electrons penetren a la resina i al substrat, es poden produir dos tipus de dispersions: l'elàstica i la inelàstica.

En la dispersió inelàstica, un electró pot interaccionar amb un altre electró (ja sigui dels àtoms del substrat o bé de la resina). L'electró incident canvia la seva direcció i transfereix part de la seva energia. Aquest fet pot provocar l'emissió d'un electró secundari que també pot exposar la resina.

En la dispersió elàstica, un electró del feix és atret pel nucli d'un àtom del substrat. L'electró manté la major part de la seva energia però canvia la seva direcció. Els electrons que pateixen aquesta dispersió poden retornar cap a la resina (electrons retrodispersats) a una certa distància del feix incident i provocar una exposició addicional. Els dissenys densos perjudiquen la resolució degut als electrons dispersats que sensibilitzen els voltants.

Hi ha tres tipus de correccions de l'efecte de proximitat: la modulació de la dosi, el *pattern biasing* i el *ghost*. La tècnica més comuna és la modulació de la dosi, on a cada forma individual del model se li assigna una dosi tal que la forma s'escriu en la seva mida correcta. S'utilitzen diferents algorismes on habitualment es calcula l'efecte de cada forma sobre totes les altres formes. Una tècnica similar per a modular la dosi és el *pattern biasing*, on la dosi extra que reben les formes es compensa reduint la seva mida. Aquesta tècnica presenta l'avantatge que pot ser implantada en sistemes d'EBL que no són capaços

de modular la dosi d'exposició. La tècnica *ghost* fa una exposició prèvia a l'exposició definitiva en la qual escriu el disseny invertit amb un feix desenfocat, així es reproduïx l'invers de la distribució dels electrons retrodispersats. Aquesta exposició prèvia suposa una compensació de l'efecte proximitat que apareixerà en exposar el disseny.

El procés de litografia, es pot dur a terme de dues maneres: amb una màscara, la qual determinarà les regions d'exposició del substrat als electrons, o amb escriptura directa, controlant la posició del feix d'electrons per a exposar un determinat disseny sobre el substrat.

La litografia per feix d'electrons que usa màscares realitza una exposició més ràpida, permetent de reduir el temps de fabricació; aquesta es coneix com a litografia per projecció d'electrons (EPL). Dues variants de l'EBL pensades per a augmentar el volum de producció emprant la projecció sense l'ús de màscares (*projection mask-less lithography* - PML2) són les proposades per les empreses *IMS Nanofabrication AG* i *MAPPER*, ambdues participants del projecte MAGIC [18].

Per la seva resolució i flexibilitat, l'EBL s'empra com a tècnica d'escriptura directa, tant per a la fabricació de prototipus avançats com per a la fabricació de productes molt específics i de baix volum de producció. S'ha demostrat la fabricació d'estructures amb unes dimensions mínimes per sota els 10 nm [13]. Una altra aplicació de l'EBL és la fabricació de màscares per a fotolitografia.

2.2.2 Litografia per feix d'ions (IBL)

La litografia per feix d'ions (IBL) és una tècnica litogràfica que emprava un feix d'ions com a eina d'escriptura. Els passos a seguir en el procés d'IBL i d'EBL són essencialment els mateixos, diferenciant-se en el tipus de partícules del feix. Els principals avantatges de l'ús d'ions en comptes d'electrons són l'alta sensibilitat de les resines als feixos d'ions, la reducció de l'efecte de proximitat i una millor estabilitat del feix. Per contra, durant el procés d'exposició s'implanten ions a la mostra, constituint impureses.

Una evolució de la tècnica d'escriptura amb un feix d'ions focalitzat (FIB) és l'escriptura amb un feix de protons. L'elevada energia dels protons ocasiona una alta penetració en la resina, permetent la fabricació d'estructures amb elevada relació d'aspecte [19].

Les tècniques d'escriptura amb ions o amb protons són tècniques d'escriptura directa

que no permeten un elevat volum de producció. En la litografia per projecció d'ions (IPL), un feix d'ions il·lumina uniformement una màscara que actua com a plantilla, projectant una imatge en la superfície a litografiar. L'IPL combina l'avantatge de la fabricació en massa de la litografia amb l'ús de màscares, amb l'avantatge de l'ús d'ions [20].

Una tècnica relacionada és l'excavat per feix d'ions (*ion milling*). S'utilitza un feix d'ions de gal·li per a realitzar gravats localitzats a la superfície dels materials. Es pot realitzar únicament amb els ions de gal·li o combinar la seva acció amb la introducció de gasos precursors que són atacants químics del material a excavar. Aquesta tècnica de gravat directe no empra resina i permet la fabricació d'estructures tridimensionals en superfícies no planes. El principal inconvenient és la implantació d'ions de gal·li en el substrat, constituint una font d'impureses no acceptable en algunes aplicacions [21].

2.3 Processos postscriptura: transferència del disseny al substrat.

La majoria de processos de fabricació presentats en els apartats anteriors escriuen un disseny en una capa de resina que cobreix la superfície del substrat. Una vegada revelada la resina s'obté un substrat amb zones cobertes i altres lliures de resina. Els processos de postscriptura transfereixen el disseny escrit a la capa de resina cap al substrat, eliminat material propi del substrat (gravat) o afegint nous materials (*lift-off*) en les zones determinades pel disseny [6].

2.3.1 Gravat (*etching*)

El gravat (*etching*) és el procés d'eliminació de material del substrat en les regions que no estan protegides per la resina. El gravat està caracteritzat per: la selectivitat (l'agent de gravat no hauria d'afectar la resina), la intensitat del procés (depenent del gruix de material que es vol eliminar), i la seva isotropia. Hi ha dos tipus de gravat: el gravat humit (*wet etching*) i el gravat sec (*dry etching*). El gravat humit utilitza substàncies químiques per a eliminar el material desitjat, és un procés majoritàriament isòtrop. El gravat sec utilitza plasmes reactius o partícules que bombardegen el substrat, obtenint un procés que pot ser isòtrop o anisòtrop, segons convingui.

Gravat humit (*wet etching*)

El gravat humit és una tècnica que utilitza atacants químics en estat líquid per a eliminar el material de regions específiques de la superfície d'un substrat. El material no cobert de resina és eliminat, mentre que les regions que estan cobertes per la resina romanen intactes.

Aquesta tècnica generalment és isòtropa, és a dir, actua d'igual forma en totes les direccions del substrat en el qual s'aplica. En un gravat isòtrop, hi ha una part del material que idealment no es desitja eliminar que és atacada pels productes químics.

Cal tenir en compte la selectivitat del producte reactiu emprat, ja que no solament ataca el material que es desitja eliminar, sinó que també acostuma a atacar la resta de material. Per tant, l'elecció dels materials implicats en el procés s'haurà de fer de forma acurada.

Els principals avantatges del gravat humit són: un cost d'execució reduït, una elevada fiabilitat, un rendiment elevat i una alta selectivitat en la majoria dels casos. El principal desavantatge que presenta és la seva limitada resolució.

Gravat sec (*dry etching*)

El procés de gravat sec és un procés d'eliminació de material provocat per reaccions que consumeixen el material i que provenen de l'ús de gasos reactius, de plasma o del bombardeig de la mostra amb partícules, com ara els ions.

Els principals tipus de gravat sec són el gravat per plasma, la polvorització (*sputtering*) i el gravat amb ions reactius (RIE).

El gravat per plasma és una tècnica purament química, i per tant, és un procés isòtrop. Bàsicament consisteix en la generació d'espècies reactives en un plasma que es difonen sobre la superfície de la mostra. Aquestes espècies s'absorbeixen, i es succeeixen una sèrie de reaccions químiques, entre les espècies introduïdes i el material a eliminar.

Una tècnica de gravat sec amb un grau elevat d'anisotropia és la polvorització, que elimina el material desitjat mitjançant el bombardeig d'ions d'elevada energia. Aquests ions impacten amb els àtoms del material a eliminar i els arrenquen. El bombardeig d'ions es realitza en la direcció perpendicular a la superfície de la mostra. D'aquesta manera es pot assegurar que únicament el material no cobert per la resina serà eliminat. Normalment,

aquest procés té molt baixa selectivitat respecte la resina.

Una de les tècniques més utilitzada per la seva alta selectivitat és el gravat amb ions reactius (RIE). Aquesta tècnica consisteix en el bombardeig del material amb ions reactius d'elevada energia que arrenquen àtoms del material; a més, els ions són escollits de forma que reaccionin químicament amb el material a eliminar. El gravat es deu fonamentalment a la presència de radicals al plasma (habitualment al voltant del 2%) combinat amb l'energia d'activació que proporciona el bombardeig dels ions (que normalment són només un 0.001%).

2.3.2 *Lift-off*

El *lift-off* és el procés de creació d'estructures a la superfície d'un substrat mitjançant processos additius.

En primer lloc es duu a terme la litografia del disseny a la superfície del substrat. A continuació, es realitza la deposició amb el material desitjat. En les zones que no estan cobertes per la resina, es realitza la deposició directa sobre el substrat, mentre que en la resta de zones, la deposició es realitza sobre la resina.

Finalment, la mostra es submergeix en un líquid encarregat de dissoldre la resina, deixant únicament material a la superfície d'aquelles regions on s'ha realitzat la deposició directa.

2.4 Tècniques basades en el modelat

Les tècniques basades en el modelat són aquelles que repliquen un disseny estampant un precursor a un motiu original present en un motlle. Aquestes tècniques es classifiquen segons la utilització de motlles durs o de motlles tous.

Els principals avantatges en la utilització dels motlles durs són l'estabilitat tèrmica i la baixa deformació en el procés d'estampació. Els motlles durs normalment es fabriquen amb quars o silici. Les tècniques basades en motlles durs són la *step-and-flash imprint lithography* (SFIL) i la *nanoimprint lithography* (NIL). La tècnica NIL permet la fabricació de línies paral·leles amb un *half-pitch* de 12 nm i línies aïllades amb una amplada per sota els 10 nm [22].

Les tècniques que preparen un motlle tou s'anomenen *soft lithography* [23]. Els materials utilitzats per a la fabricació del motlle tou són els elastòmers, que són un tipus de polímers versàtils per a replicar un motiu original. L'elastòmer més utilitzat és el *poly-(dimethylsiloxane)* (PDMS), que és químicament resistent a molts solvents, durador i barat. Les tècniques basades en motlle tou són la *replica molding* (RM) [24][25] i la *solvent-assisted micromolding* (SAMIM) [26].

Step-and-flash imprint lithography (SFIL)

La *step-and-flash imprint lithography* és una tècnica que replica la topografia d'un motlle rígid utilitzant una solució d'un polímer fotosensible (precursor) com a material a modelar [27]. En la tècnica SFIL, una solució líquida de polímer omple els espais buits d'un motlle de quars. A continuació, s'exposa la solució a llum ultraviolada provocant l'enduriment del polímer. Finalment es retira el motlle i s'obté una rèplica del motiu original sobre el substrat (figura 2.3).

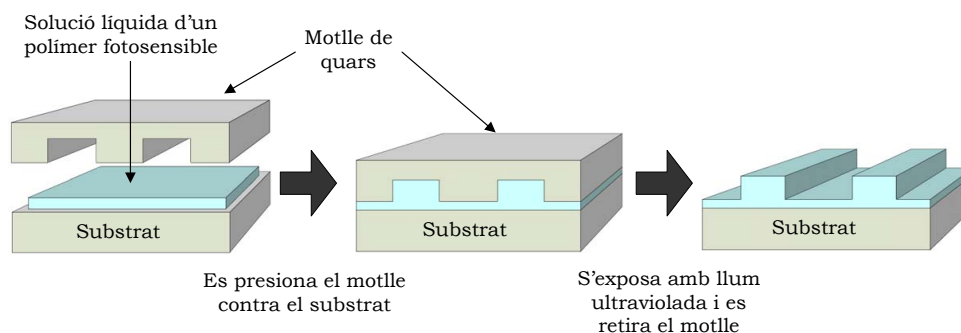


Figura 2.3: Representació esquemàtica del procés *step-and-flash imprint lithography*.

S'empra un motlle de quars degut a la transparència d'aquest material a la llum ultraviolada.

En aquest procés el substrat i el motlle han d'estar paral·lels per a assegurar que la capa residual de polímer sigui d'un gruix uniforme en tota l'àrea impresa. Aquesta capa residual es pot eliminar amb alguna tècnica de post-procés com per exemple el gravat.

Un paràmetre important és el temps de vida del motlle. Per augmentar la seva durada, s'hi afegeix una capa de baixa adherència, així es minimitza l'adhesió del polímer del precursor.

Nanoimprint lithography (NIL)

La *nanoimprint lithography* és una tècnica que replica la topografia d'un motlle rígid mitjançant la pressió d'aquest motlle sobre una capa d'un polímer termoplàstic [28] (figura 2.4). Aquesta tècnica també s'anomena repujat en calent ja que el procés implica l'escalfament del polímer.

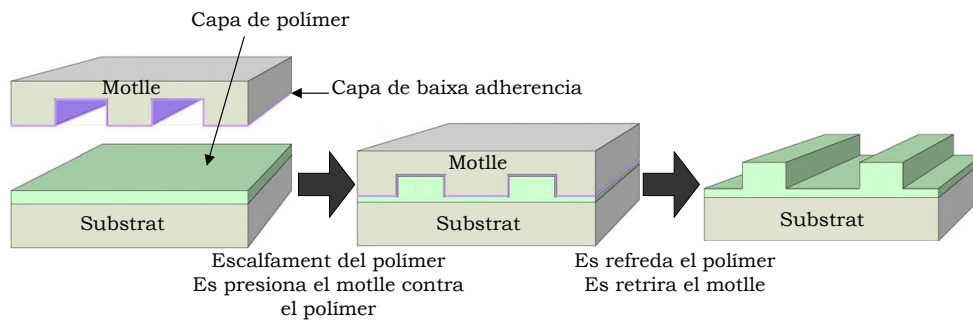


Figura 2.4: Representació esquemàtica del procés *nanoimprint lithography*.

Una variant de la NIL emprava un motlle rotatiu per repujar dissenys amb motius repetitius.

Un dels principals avantatges de la NIL és que permet la fabricació d'estructures amb una elevada relació d'aspecte. Un dels aspectes a solucionar és el baix temps de vida del motlle, degut als cicles d'escalfament i refredament que sofreix i a l'elevada pressió que exerceix sobre el substrat. A més, els cicles tèrmics alenteixen la producció en aquest procés de fabricació.

2.5 Processos induïts per un feix d'electrons focalitzat

Els processos induïts per un feix d'electrons focalitzat engloben tant les tècniques d'escriptura que empren la deposició de molècules a partir d'un gas precursor (FEBID), com les de gravat del material del substrat a partir d'un precursor reactiu (FEBIE).

La tècnica de fabricació que s'utilitza en aquest treball és la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (FEBID). L'FEBID és una tècnica d'escriptura directa que té lloc en l'àrea focalitzada per un feix d'electrons d'un microscopi electrònic. Com a resultat de les interaccions entre el feix i les molècules d'un gas precursor es produeix el fenomen

de la deposició. En el capítol 3 es pot trobar una descripció detallada del procés, dels elements que hi intervenen i de l'estat de l'art d'aquesta tècnica.

En el procés FEBIE, els electrons del feix estimulen una reacció química amb un precursor situat sobre la superfície del substrat. Cal que en dissociar-se les molècules de precursor, es formin espècies que siguin reactives amb el material del substrat i que el resultat de la reacció sigui volàtil [29].

Altres processos relacionats amb aquesta tècnica són aquells que, per a estimular el procés, usen un feix d'ions en comptes d'un feix d'electrons. Això dóna lloc a la deposició induïda per un feix d'ions focalitzat (FIBID) i al gravat induït per un feix d'ions focalitzat (FIBIE).

Deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat

3.1 Descripció de la tècnica de l'FEBID

La tècnica de deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (FEBID) consisteix en aprofitar l'energia que presenten els electrons un cop accelerats, per fer-los interaccionar amb una molècula en estat gasós (precursor), i així, provocar la dissociació de la molècula. En produir-se aquest procés, la molècula formada per un element prèviament escollit (Au, Pt, Rh, W,...), i altres que serveixen per mantenir l'estabilitat del conjunt, es trenca i l'element escollit es diposita sobre el substrat. La resta de la molècula adquireix un comportament volàtil i roman en estat gasos dins la cambra (figura 3.1).

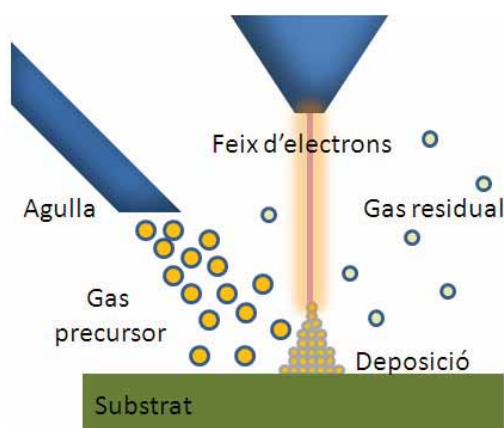


Figura 3.1: Representació esquemàtica del procés FEBID.

L'FEBID és una tècnica de fabricació que presenta una elevada relació de creixement en la direcció de l'eix del feix incident (creixement tridimensional). A més, possibilita deposicions sobre substrats de diferent gruix i forma, i la deterioració que s'hi produeix és mínima.

El procés de deposició induïda és duu a terme a l'interior d'un microscopi electrònic de rastreig (SEM) o d'un microscopi electrònic de transmissió (TEM), els quals proporcionen un feix d'electrons constant i estable d'energia compresa habitualment entre 1 i 100 keV. Aquests instruments disposen d'una cambra de buit, d'aquesta manera s'eviten influències externes que podrien resultar nocives per al resultat de l'experiment.

3.2 Elements que intervenen en el procés de deposició

En aquest apartat es descriuen els elements que intervenen en el procés, que són: el material del gas precursor, el sistema d'injecció de gasos, el substrat i el feix d'electrons.

El precursor

Un precursor és un compost on entre altres elements químics s'hi troba l'element que es vol dipositar. Els precursors utilitzats poden ser de tipus orgànic o inorgànic. Si el precursor és orgànic, la majoria d'impureses de carboni presents en el material dipositat són degudes a la dissociació incompleta i a l'adsorció química dels fragments de la pròpia molècula del precursor. Les impureses es poden reduir mitjançant l'ús de precursors inorgànics, com per exemple els basats en les fosfines. Altres fonts d'impureses són els residus que resten en fer el buit a la cambra del microscopi electrònic i les impureses presents a la superfície del substrat.

El sistema d'injecció de gasos

El microscopi electrònic té acoblat un sistema per a la injecció del gas precursor. Aquest sistema consta d'un receptacle que conté el material precursor, una vàlvula pneumàtica i una agulla injectora. El receptacle disposa d'un sistema d'escalfament del precursor que eleva la temperatura del material durant el procés d'injecció, així el precursor passa a estat gasós. Amb l'augment de la temperatura del receptacle s'augmenta la pressió del vapor i, per tant, la quantitat de precursor que s'hi injecta. Actualment, la majoria dels sistemes

d'alliberació de gas estan basats en una agulla injectora que es situa molt propera a la zona d'irradiació per a evitar que part del gas es dispersi lluny de la zona a dipositar. Aquest sistema permet mantenir un bon subministrament del gas en la zona desitjada, reduint la quantitat necessària de precursor. Normalment l'agulla està feta d'acer o d'alumini amb una secció transversal circular d'uns pocs mil·límetres de diàmetre.

Paràmetres com la temperatura del receptacle del precursor o la posició de l'agulla respecte la zona de deposició s'han d'optimitzar, ja que influeixen en el ritme de creixement de la deposició.

El substrat

El material que constitueix el suport sobre el qual es realitza la deposició en el procés de l'FEBID és el substrat. La superfície del substrat acostuma a ser plana, però no cal ja que la tècnica de FEBID permet la deposició de materials sobre substrats amb diverses geometries.

Un cop escollit el material que s'utilitzarà com a substrat, cal fer un tractament previ de neteja de la superfície per tal d'eliminar agents residuals i contaminants que podrien afectar la puresa de la deposició.

És important que la superfície del substrat sigui conductora per a evitar l'acumulació de càrrega en el material, ja que ocasiona la deflexió del feix d'electrons. Un substrat d'ús habitual que presenta aquesta característica és el silici (Si).

El material precursor ha de ser químicament compatible amb el substrat, és a dir, s'han d'evitar reaccions entre els dos materials, i a més, el material precursor ha de poder ser adsorbit pel substrat.

El nombre atòmic (N) del material del substrat és un paràmetre determinant en el ritme de creixement de les deposicions. Com més alt sigui N més electrons dispersats hi haurà, provocant un creixement més ràpid del volum de material dipositat alhora que es produirà un augment en el diàmetre de la deposició (apartat 3.3.1).

El feix d'electrons

El feix d'electrons és l'encarregat d'irradiar el precursor que s'injecta sobre el substrat i induir a la dissociació de les seves molècules.

Els paràmetres del feix d'electrons relacionats amb el ritme de creixement de la deposició són la densitat de corrent i l'energia dels electrons. Aquests dos paràmetres estan associats al corrent del feix i a la tensió de la columna del microscopi i tenen influència en la dispersió dels electrons en el substrat.

En un microscopi electrònic termo-iònic, la tensió de la columna és ajustable per l'usuari. El corrent del feix es pot ajustar de forma indirecta, controlant la polarització del filament per a variar el corrent d'emissió o modificant l'*spot size* del feix.

Altres paràmetres que cal ajustar de forma precisa, ja que afecten a la resolució, són el focus del feix d'electrons i l'astigmatisme.

3.3 Interacció entre feix d'electrons, precursor i substrat

Com a resultat de la incidència del feix d'electrons sobre la superfície del substrat es produeixen una sèrie d'interaccions complexes entre els electrons del feix, el nucli dels àtoms residents en el substrat, i els electrons orbitants d'aquests àtoms. Aquestes provoquen desviacions de la trajectòria dels electrons que es poden classificar en la dispersió elàstica i la dispersió inelàstica. Cal considerar que alguns dels electrons dispersats en el substrat ressortiran a la superfície provocant la deposició de material. L'altra interacció a tenir en compte és la que es produeix entre els electrons del feix i el material precursor, que és una de les causes de la dissociació de les molècules de precursor.

3.3.1 Dispersió elàstica i inelàstica

El fenomen de la dispersió és un procés físic en el qual algunes formes de radiació com la llum, el so o les partícules en moviment són forçades a desviar-se de la seva trajectòria a causa de les no uniformitats del medi a través del qual es desplacen. Les irregularitats poden ser variades: partícules, bombolles, fluctuacions de densitat, defectes en els sòlids cristal·lins, rugositats superficials, etc.

Es distingeixen dos tipus de dispersió: l'elàstica i la inelàstica. La diferència entre ambdós tipus és que mentre en un esdeveniment elàstic l'energia roman constant o varia molt lleugerament, en un esdeveniment inelàstic es perd una part considerable de l'energia.

La dispersió elàstica es pot descriure a partir de la mecànica clàssica. L'electró es tracta com una partícula diminuta de massa reduïda i amb càrrega elèctrica, la qual és atreta

cap a un nucli també carregat. Les desviacions relacionades amb esdeveniments elàstics són majors que les associades a esdeveniments inelàstics. La dispersió elàstica propicia el fenomen de la retrodispersió.

En el curs d'un esdeveniment inelàstic l'energia cinètica de l'electró implicat en el fenomen disminueix i és transferida als electrons orbitants dels àtoms que conformen el substrat. Un esdeveniment inelàstic pot derivar en l'emissió de plasmons, emissió de radiació secundària com rajos X i fotons, o en partícules com els electrons secundaris [30]. Aquest últim fenomen és el més interessant des del punt de vista de la deposició induïda, ja que els electrons secundaris són un factor determinant en el procés de l'FEBID [31].

3.3.2 Electrons retrodispersats

Tal i com s'ha mencionat prèviament, els electrons procedents del feix són atrets cap al nucli dels àtoms. En certes ocasions, com la que s'aprecia a la figura 3.2, quan l'electró del feix incideix amb un angle determinat, en comptes d'ésser capturat per l'efecte de l'atracció exercit pel nucli, el volta i continua la trajectòria amb una nova direcció. Aquesta direcció permet que l'electró ressurgeixi a la superfície, i és llavors quan es computa com a electró retrodispersat.

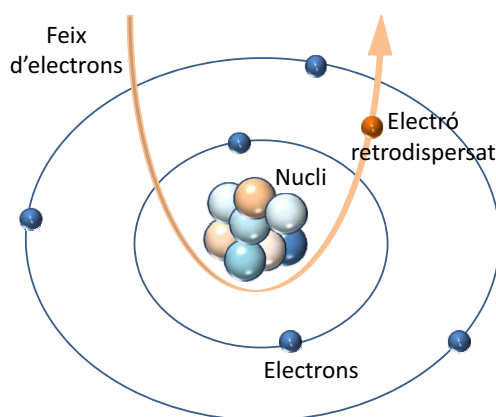


Figura 3.2: Representació del fenomen de la retrodispersió.

Els electrons retrodispersats mantenen una relació d'energia compresa entre el 60% i 80% de l'energia de feix. Es defineix el coeficient de retrodispersió com el nombre d'electrons retrodispersats respecte el nombre total d'electrons. Aquest coeficient augmenta amb

l'increment del nombre atòmic associat a la composició del substrat [30]. Anàlogament, el coeficient té una relació de proporcionalitat directa amb l'angle d'inclinació de la mostra.

3.3.3 Electrons secundaris

Alguns electrons procedents del feix, en comptes d'interactuar amb el nucli de l'àtom ho fan amb els electrons orbitants. Degut a la càrrega negativa associada a la natura dels electrons, es produeix una força de repulsió sobre els electrons que conformen l'àtom. La interacció descrita produeix una pèrdua de velocitat en l'electró incident a mesura que exerceix la força de repulsió, la qual és prou elevada per a provocar que els electrons orbitants es desprenguin de l'àtom i es converteixin, per tant, en electrons secundaris. A la figura 3.3 s'observa esquemàticament aquest fenomen.

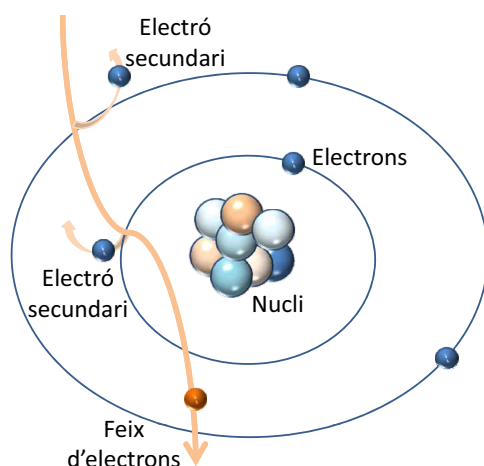


Figura 3.3: Representació del procés de formació d'electrons secundaris.

En el curs de la seva trajectòria, habitualment després de successives dispersions, alguns dels electrons secundaris ressegueixen a la superfície, on arriben amb una energia i velocitat molt reduïdes (a diferència dels electrons retrodispersats).

L'energia dels electrons secundaris pren valors inferiors a 50 eV. Degut a l'elevada diferència d'energia entre els electrons que interactuen (ordres de magnitud de keV en el cas del feix i d'eV en el cas dels electrons orbitants), només una petita part d'aquesta pot ésser transferida a l'electró secundari. El llindar d'energia limita la profunditat des de la qual els electrons secundaris generats poden arribar fins a la superfície. Aquests

electrons solen desplaçar-se a unes distàncies molt curtes en les quals experimenten una forta atenuació.

Generalment es defineixen dues circumstàncies per tal que ocorri el ressorgiment d'aquest tipus d'electrons [32]: la primera contempla el cas en què els electrons són generats a poca profunditat respecte la superfície i a partir dels electrons procedents del feix (SE1), i la segona avalua els casos en què provenen d'electrons retrodispersats, que s'han dispersat reiteradament i romanen propers a la superfície (SE2). A la figura 3.4, s'aprecia la diferent natura dels electrons secundaris.

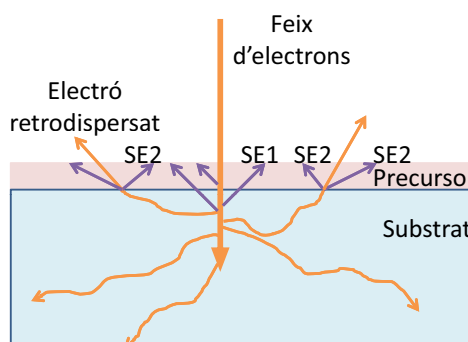


Figura 3.4: Tipus d'electrons secundaris que intervenen en el procés.

En principi, cadascun dels diferents tipus d'electrons pot provocar la dissociació de les molècules del gas precursor i la seva corresponent deposició [33]. Inicialment només es considerava la contribució dels electrons primaris en aquest procés. Tanmateix, la discrepància entre el diàmetre del feix d'electrons i el de les nanoestructures dipositades ha derivat en la consideració d'altres factors, i especialment dels electrons secundaris com a determinants en el procés de deposició [34][35][36][37].

Finalment, resta apuntar que el nombre d'electrons secundaris té una dependència directa amb el nombre atòmic, el qual afecta al coeficient de retrodispersió. Tal i com s'ha esmentat recentment, la majoria dels electrons secundaris provenen del fenomen de la retrodispersió.

3.3.4 Interaccions entre els electrons i el gas precursor

Les interaccions entre els electrons procedents del feix i les molècules del gas precursor són un factor determinant en el procés de deposició induïda [38].

En l'FEBID les molècules del gas precursor adsorbides en el substrat són sotmeses a un bombardeig d'electrons. D'una banda reben l'impacte dels electrons procedents del feix (d'elevada energia), i de l'altra, dels electrons secundaris que emergeixen a la superfície (de baixa energia). El conjunt d'aquests electrons pot estimular varis processos en la capa de molècules adsorbides: excitació molecular, dissociació, ionització, així com processos superficials com la desorció, adsorció i migració [38].

De tots els processos mencionats, en el context de l'FEBID només alguns d'ells prenen rellevància, i especialment la dissociació. La dada que caracteritza totes aquestes interaccions és la secció eficaç de la dissociació deguda a l'impacte d'electrons respecte l'energia cinètica dels electrons, la qual determina la probabilitat de dissociació. Aquesta dada és necessària per a conèixer el comportament dels electrons, tant dels primaris com dels secundaris, en el procés de deposició.

El comportament de les molècules degut a l'efecte produït per la incidència dels electrons és molt variat depenent de la naturalesa d'aquestes. Les dades existents procedents de l'experimentació són vastes i diverses. Generalment però, hi ha una dificultat extrema en la determinació de la secció eficaç, la qual és desconeguda per la majoria de gasos precursors emprats en FEBID. Actualment alguns dels grups de recerca en FEBID estan concentrant esforços en aquesta direcció [39].

3.4 Repàs a la literatura i estat de l'art de la tècnica de l'FEBID

La literatura associada a l'FEBID és exhaustiva i majoritàriament experimental. Es poden trobar publicacions del tipus *review* com les de Randolph *et al.* [29], Utke *et al.* [5] o van Dorp *et al.* [40], però amb tota seguretat una de les fonts d'informació més extensa són els capítols de tesis doctorals que fan un repàs a la tècnica. En aquest sentit cal destacar les tesis realitzades per Cicoira [41], Silvis-Cividjian [38], Bret [42], Randolph [43] i Friedli [44]. Recentment s'ha defensat la tesi de van Dorp [45][40] que conté un extens i excel·lent

repàs crític a la literatura, seguint l'encertat plantejament d'analitzar de forma crítica els resultats de les diferents publicacions lligant-los als models teòrics existents.

El present repàs a la literatura analitza les diferents aportacions publicades tenint en compte l'objectiu que es persegueix en aquesta tesi: demostrar la fabricació de nanoestructures plasmòniques mitjançant la tècnica de l'FEBID.

Per tal que les nanoestructures dipositades tinguin ressonància plasmònica a la banda d'interès, serà determinant que:

1. Siguin d'un metall apropiat per a suportar ressonàncies plasmòniques.

Típicament els metalls que presenten aquesta capacitat són metalls nobles com l'or i la plata. S'ha fet un repàs dels diferents precursors que permeten dipositar aquests metalls.

2. La puresa del metall sigui elevada per a minimitzar les pèrdues en el metall i així poder excitar i mesurar la ressonància.

S'ha fet un repàs a les diferents mètodes de purificació del metall dipositat. Altrament, com moltes de les experiències sobre l'ús de l'FEBID són per a l'escriptura directa de contactes elèctrics i per a la fabricació de nanofils, el paràmetre a mesurar acostuma a ser la conductivitat o la resistivitat de la deposició. Aquests paràmetres són indicadors de la puresa metàl·lica de la deposició i, per tant, els mètodes de millora de la conductivitat seran d'interès per a l'aplicació que es vol dur a terme.

3. Les dimensions i la forma de l'estructura siguin les apropiades per a obtenir una determinada ressonància.

En aquest aspecte s'ha fet un repàs de les diferents experiències sobre la influència dels electrons dispersats en el ritme de deposició i l'efecte del mètode d'exposició en la geometria de la deposició.

Aquest repàs a la literatura s'estructura en tres apartats: el primer és un repàs a les estructures i els dispositius amb aplicacions per nanoòptica fabricats amb aquesta tècnica, el segon és una repàs dels precursors que poden dipositar metalls amb ressonància plasmònica i el tercer és un repàs a les estratègies per a la consecució de figures de mèrit que permetin la fabricació d'estructures amb ressonància plasmònica.

3.4.1 Repàs a la literatura de la tècnica de l'FEBID per a nanoòptica

Les principals aplicacions de l'FEBID per a nanoòptica [46] són en el camp dels cristalls fotònics, de la deposició de capes i estructures de materials dielèctrics transparents a la llum, i de la plasmònica.

Les primeres aplicacions de la tècnica de l'FEBID per a nanoòptica les dugué a terme Koops *et al.* [47] amb la construcció de cristalls fotònics bidimensionals per aplicacions de filtratge a la banda d'infraroigs. Aquests cristalls fotònics es construeixen dipositant una matriu d'agulles de platí en un espai buit que es deixa en una guia de PMMA. En concordança amb la teoria, en realitzar la mesura òptica de transmissió, Koops mesura una banda prohibida en el mode TM i no en el mode TE.

Perentes *et al.* [48] construeixen una estructura basada en un cristall fotònic hexagonal sense l'agulla central amb l'objectiu de formar una microcavitat per atrapar la llum a 632 nm. Com a substrat utilitza un prisma de quartz sobre el qual deposita diòxid de silici. Per reduir el contingut de carbó del material dipositat, Perentes aplica un recuit a 1000 °C durant 10 hores, però no observa canvis significatius en l'anàlisi composicional.

Un altre tipus d'aplicació en els cristalls fotònics, és l'ús de la tècnica de l'FEBID per a crear defectes localitzats dins l'estructura [49].

Un altre àmbit d'aplicació de l'FEBID en nanoòptica és la deposició de materials transparents a la llum. Cal destacar els treballs realitzats per Perentes *et al.* sobre deposició de materials basats en el silici amb transparència a la banda visible o a l'ultraviolat [50]. En el procés de deposició d'aquests materials s'injecta oxigen simultàniament amb el gas precursor propiciant la reducció de les impureses de carboni en el material dipositat. A partir de mesures òptiques a 193 nm, Perentes determina una transmissió de la llum del 99% en deposicions de 180 nm de gruix. Aquests resultats compleixen els requeriments tecnològics per a aplicar aquesta tècnica en la reparació de màscares per a litografia amb llum ultraviolada (UUV).

Un treball similar és el de Wanzenboeck *et al.* [51], que dipositen capes transparents d'òxid de silici per a la reparació de màscares i per a la fabricació de dispositius electro-òptics. A una longitud d'ona de 248 nm, sense l'addició d'oxigen durant el procés de deposició, Wanzenboeck mesura una pèrdua d'intensitat del 80% en una capa de 725 nm de gruix, i amb la injecció d'oxigen mesura una pèrdua d'intensitat del 50% en una

capa de 1045 nm de gruix. Aquests resultats no són acceptables per a les aplicacions que es plantegen, però corroboren que amb l'addició d'oxigen augmenta la transparència del material dipositat.

Sánchez *et al.* [52] dipositen materials basats en el silici tant amb un feix d'ions (FIBID) com amb un feix d'electrons (FEBID). Sánchez presenta una tècnica per a crear recobriments d'òxid de silici i diòxid de silici per a sondes per a microscopi òptic de camp proper SNOM. En aquest treball es construeix un prisma situat prop de la punta de la sonda amb la intenció d'excitar-hi plasmons de superfície.

Un altre àmbit d'aplicació de l'FEBID en nanoòptica és la deposició de nanoestructures plasmòniques. Sqalli *et al.* mesuren la dispersió de la llum en partícules nanomètriques d'or enganxades a la punta d'una sonda d'SNOM [53]. Es compara entre una partícula esfèrica d'or de 60 nm enganxada químicament a la punta i una estructura no esfèrica fabricada mitjançant FEBID amb el precursor $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfa})$. No s'utilitza cap mètode de purificació, encara que l'autor apunta que pot ocórrer una oxidació degut a l'increment de temperatura en la punta de l'SNOM a causa de la absorció de la llum. Variant la forma de l'estructura dipositada es pot variar la freqüència de ressonància, la qual cosa sembla indicar que es tracta de la mesura d'una ressonància plasmònica.

Lerose *et al.* [54] i Ehrhold *et al.* [55] proposen l'ús de l'FEBID amb or i platí per a la fabricació de nanoestructures per a espectroscòpia Raman (SERS i TERS).

Weber-Bargioni *et al.* empren l'FEBID en un nou procés per a la fabricació d'antenes òptiques [56]. Sobre un substrat amb una capa d'adhesió de titani s'evapora una capa d'or de 40 nm. S'utilitza l'FEBID per a dipositar una màscara de tungstè amb el disseny de les nanoantenes sobre l'or evaporat. S'aplica una polvorització de 80 watts durant uns segons amb plasma d'argó per a realitzar un gravat sec dels residus de tungstè que envolten la màscara. Finalment, es realitza una altra polvorització de 30 watts amb plasma d'argó per a eliminar l'or no cobert per la màscara i la pròpia màscara de tungstè. Amb aquesta tècnica, Weber-Bargioni fabrica nanoantenes *bowtie* en una punta de microscopi de força atòmica (AFM).

L'aplicació més recent en plasmònica és de De Angelis *et al.* [57], que empren l'FEBID per a la fabricació d'un nou dispositiu híbrid plasmònic-fotònic. Es construeix mitjançant *FIB milling* un cristall fotònic bidimensional format per una estructura hexagonal foradada, deixant per fer els tres forats centrals. Amb l'FEBID es fa créixer una agulla de platí

a la part central de l'estructura. Finalment, s'evapora una capa de 30 nm d'or i es retira de la part del cristall fotònic amb *FIB milling*, deixant l'or que recobreix la nanoantena. Aquest dispositiu plasmònic-fotònic utilitza la nanoantenna acoblada al cristall fotònic per a convertir el camp evanescent del plasmó de superfície (SPP) en una ona electromagnètica que es propaga i que es pot detectar en camp llunyà per espectrografia Raman.

3.4.2 Precursors per a la deposició de metalls amb propietats plasmòniques

Des de l'inici de la tècnica de l'FEBID, les molècules de precursor més emprades per a la deposició de material han estat els hidrocarburs presents en la cambra de buit del microscopi electrònic. La dissociació de les molècules d'aquests hidrocarburs induïda pel feix d'electrons del microscopi provoca la deposició de materials basats principalment en carboni. La primera experiència de deposició que es considera dins del camp de l'FEBID fou de carboni i la va reportar Stewart [58], l'any 1934. A principis de la dècada dels 50 Ennos va realitzar estudis sobre les fonts de contaminació que provoquen la deposició de carboni [59][60]. A la dècada dels 60, es realitzen les primeres deposicions amb contingut metàl·lic. Baker i Morris [61] en un inici i no massa més tard Christy [62] varen dipositar pel·lícules que contenien estany, però no fou fins a finals de la dècada dels 80 que no es va donar un impuls definitiu a la tècnica gràcies a les aportacions de Koops [63] i de Matsui [64][65][66][67][68]. Durant la dècada dels 90 i fins a l'actualitat s'han realitzat nombroses experiències amb una gran diversitat de precursors, tan orgànics com inorgànics. Aquests precursors poden dipositar un ampli ventall de metalls com ara el tungstè [63], el crom [64], el ferro [69], l'or [70], el platí [71], el cobalt [72], el rodi [73] o el coure [74], entre altres; de materials semiconductors com el silici [67], el germani [75] o l'arseniur de gali [76]; o d'aïllants com els òxids de silici [77].

Els materials emprats per a la fabricació de prototipus en la plasmònica són els metalls nobles. Normalment s'usa l'or o la plata ja que la seva ressonància plasmònica es situa a l'espectre visible. En la literatura sobre l'FEBID no es troben experiències sobre la deposició de plata, en canvi si que se'n troben sobre la d'or. Els precursors orgànics per a la fabricació de nanoestructures d'or són del tipus β -dicetones, i són tres: $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfa})$, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{hfa})$. No hi ha masses diferències entre l'estructura, la composició i les

proprietats elèctriques del material dipositat pels tres precursors. Com a precursor inorgànic es coneix el PF_3AuCl , que aporta pureses més elevades que els precursors orgànics [70]. Les taules 3.1, 3.2 i 3.3 mostren els estudis i les aplicacions dutes a terme amb els precursors orgànics per a la deposició d'or.

Ref.	Aplicació
[78]	Caracterització del material dipositat i propostes d'aplicacions.
[79][80]	Estudi de les propietats del material per a fabricar emissors de camp.
[81][82]	Soldadures de nanotubs de carboni sobre electrodes.
[83][84]	Deposició ESEM per a fabricar nanofils i soldadures.
[85]	Deposició de nanopunts de 2 nm emprant un UHV TEM.
[86]	Estudi de la resolució i observació de la incorporació de carboni.
[87]	Corroborar la validesa del recuit <i>ex situ</i> com a mètode de purificació.

Taula 3.1: Estudis i aplicacions per al precursor $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$

Ref.	Aplicació
[63][78][88][89]	Caracterització del material dipositat.
[79][80]	Estudi de les propietats del material per a fabricar emissors de camp.
[90]	Deposició de punxes per a la fabricació de puntes STM.
[91]	Fabricació d'emissors de camp.
[92]	Ús de l'FEBID com a tècnica de nanolitografia.
[93]	Deposició de punxes en puntes d'AFM.
[94]	Deposició de nanofils i punxes per a aplicacions de microelectrònica.
[53]	Deposició a la punta d'una sonda d'SNOM.
[95]	Control monitoritzant el corrent de la mostra i del detector SE.

Taula 3.2: Estudis i aplicacions per al precursor $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfa})$

Ref.	Aplicació
[78]	Caracterització del material dipositat i propostes aplicacions.
[79][80]	Estudi de les propietats del material per a fabricar emissors de camp.
[96][97]	Deposició en presència de gasos reactius i mètode de purificació.
[94]	Deposició de nanofilis i punxes per a aplicacions de microelectrònica.

Taula 3.3: Estudis i aplicacions per al precursor $\text{Me}_2\text{Au}(\text{hfa})$

3.4.3 Optimització de les figures de mèrit per a la fabricació d'estructures plasmòniques mitjançant l'FEBID

En aquest apartat s'avaluen les estratègies que segueixen diversos autors per a aconseguir una determinada figura de mèrit del material dipositat, com ara la puresa, la conductivitat, la geometria o la resolució. L'objectiu d'aquest repàs de la literatura és conèixer les eines necessàries per a l'optimització dels diferents paràmetres que intervenen en el procés de l'FEBID i així adaptar-lo a la fabricació de nanoestructures plasmòniques.

Millora de la puresa del material dipositat

El contingut de metall en el material dipositat es pot augmentar escollint unes condicions particulars de deposició:

1. **Utilitzant el precursor adequat.** Un dels problemes més greus que presenta l'ús de la tècnica de l'FEBID és la deposició d'elements que acompanyen al metall en la molècula de precursor i que es consideren impureses. Pel fet d'emprar precursors organometàl·lics, el resultat de la deposició és el metall incrustat en una matriu amorfa de carboni. Utke *et al.* [70][94] han emprat el PF_3AuCl com a precursor inorgànic per a dipositar or obtenint deposicions formades per nombrosos grans d'or pur de diferents mides, sense que es produeixi la deposició simultània de la matriu no conductora de carboni. Altres metalls que s'han dipositat a partir de precursors inorgànics basats en fosfines són el rodi [73] i el platí [98]. Tot i que els precursors inorgànics presenten nivells de puresa elevats, habitualment s'utilitzen els precursors orgànics ja que aquests són més estables.

2. **Incrementant el corrent del feix d'electrons.** Koops *et al.* [78][79] constaten que el resultat del procés de deposició a partir dels precursors $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfa})$ i $\text{Me}_2\text{Au}(\text{hfa})$ consisteix en una estructura nanocristal·lina formada per grans de cristall d'or incrustats en una matriu de carboni. Les deposicions fabricades amb un corrent de feix elevat mostren una major proximitat entre els grans d'or que aquelles que es fabriquen utilitzant un corrent de feix baix. L'anàlisi composicional EDX revela un augment de la concentració d'or a mesura que augmenta el corrent del feix d'electrons. Aquest augment de la concentració és bastant lineal fins a un corrent de feix de 900 pA, on s'estabilitza a una concentració del 65% *wt*. Per a un corrent de feix al voltant de 250 pA, com l'utilitzat en els experiments d'aquesta tesi, Koops obté una concentració del 35% *wt*.
 3. **Escalfant el substrat durant el procés de deposició.** Koops *et al.* [89], dipositant puntes amb el precursor $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfa})$, un corrent de feix de 120 pA i una tensió de columna de 25 kV, demostren que el contingut d'or augmenta a mesura que augmenta la temperatura del substrat, passant d'un 35% *wt* amb un substrat a 20 °C, a un 83% *wt* a 100°C. Weber *et al.* [79], dipositant amb el mateix precursor, però emprant un corrent de feix de 450 pA i una tensió de columna de 20 kV, obtenen una concentració del 70% *at* (96% *wt*) escalfant el substrat a 45 °C. La temperatura del substrat no només influeix en la puresa del material dipositat, sinó que també té influència sobre el ritme de creixement de la deposició [63][64][68][99][100][101]. Cal tenir en compte que encara que es mantingui el substrat a una temperatura estable el propi procés de deposició genera calor que pot fer variar localment la temperatura del substrat [102].
 4. **Recuit *ex situ* de la deposició.** Per a purificar el material dipositat Botman *et al.* [87] proposen un postprocés de recuit *ex situ* en presència d'un gas reactiu. En l'experiment dipositen quadrats de $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}$ sobre un substrat de silici utilitzant el precursor $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ amb un corrent de feix de 620 pA i una tensió de columna de 20 kV. El post tractament de recuit consisteix en escalfar les mostres a diferents temperatures dins del marge de 50 °C a 500 °C durant 10 minuts i en presència de nitrogen (N_2) o oxigen (O_2). Empren una anàlisi EDX per a determinar la composició de les estructures. Conclouen que l'oxigen és capaç de reduir la quantitat de carboni
-

en la deposició a partir d'una certa temperatura (per sobre 250 °C), alliberant-lo possiblement en forma de CO o CO₂. Com a conseqüència, el contingut de metall en la deposició augmenta de 8% *at* a 60% *at* que correspon a 95% *wt* (per sobre 400 °C manté aquest valor). En les estructures recuïtes s'observen grans cristal·lins, que poden ser deguts a la tendència de l'or a formar petites illes a escala nanomètrica. El postprocés de recuit *ex situ* s'ha emprat també per a purificar altres metalls com el platí, dipositats a partir de precursors tant orgànics [103] com inorgànics [104]. Altrament s'ha demostrat que el procés de recuit sobre nanoestructures de ferro dipositades a partir del precursor Fe(CO)₅ confereix al material propietats ferromagnètiques [105].

5. **Introduint gasos reactius en el sistema de deposició.** Un gas reactiu és un gas altament ionitzat amb capacitat per a crear una atmosfera que redueix notablement la quantitat de carboni en el material dipositat. Amb la presència simultània d'aquest gas i del gas del precursor organometàl·lic durant el procés de deposició, s'aconsegueix un augment significatiu de la concentració de metall en la deposició. Folch *et al.* [96][97] utilitzen gasos com el vapor d'aigua (vapor H₂O), l'argó (Ar), o una barreja del 80% d'argó i del 20% d'oxigen (Ar/O₂). Les deposicions es realitzen amb el precursor Me₂Au(tfa) sobre d'un substrat d'ITO a temperatura ambient. L'anàlisi composicional del material dipositat s'analitza amb espectroscopia Auger, que mostra que en emprar Ar/O₂ i H₂O es redueix el contingut de carboni. En la mesura, en incrementar la pressió d'Ar/O₂, el pic de carboni disminueix, i per tant, el contingut d'or augmenta. En aquestes condicions s'aconsegueix un 50% *at* de contingut d'or. En contraposició amb el que succeeix en el cas anterior, en emprar únicament argó com a gas ambiental, no varia el contingut d'or en canviar la pressió del gas ambiental. En utilitzar vapor d'aigua com a gas ambiental s'observa un comportament similar a l'Ar/O₂, però es mesura un contingut d'or més baix. Es conclou que amb l'addició d'Ar/O₂ o de vapor d'H₂O, i degut a la presència d'oxigen en la seva composició, es poden crear ambients reactius que contribueixen a l'augment del contingut d'or en la deposició. Aquest fet es dona gràcies a què el contingut de carboni present a la mostra es descompon en forma de molècules de CO o CO₂ durant el procés de deposició.
-

6. **Dipositant en presència de vapor d'aigua en un ESEM.** A partir de l'experiència de Folch *et al.* [96] sobre la deposició de material en presència de vapor d'aigua, Mølhave *et al.* [83], amb ús d'aquesta tècnica, aconsegueixen nanoestructures amb una elevada puresa metàl·lica, on es pot observar la formació de nuclis compactes d'or. Les deposicions es realitzen amb el precursor $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ amb un corrent de feix de 200 pA i amb una tensió de columna de 10 kV. Amb l'ús de vapor d'aigua com a gas ambiental a una pressió per sobre 0.4 Torr obtenen punxes que contenen un nucli central compacte d'or envoltat per una escorça d'un material format per nanocristalls d'or incrustats en una matriu amorfa de carboni. Aquesta estructura de nucli d'or es pot observar amb el SEM, encara que per a realitzar una anàlisi més acurada Mølhave usa un microscopi electrònic de transmissió (TEM). Cal remarcar que a mesura que augmenta el corrent de feix, augmenta el diàmetre del nucli d'or. Mølhave observa que en presència d'altres gasos com el nitrogen o mescles d'heli amb hidrogen, i d'argó amb oxigen, no es formen els nuclis compactes.

Altres factors que influeixen en la puresa del material dipositat són la presència d'hidrocarburs en la cambra de buit del microscopi electrònic i la presència d'impureses a la superfície del substrat. Aplicant un recuit a la mostra en el buit a 300 °C durant una hora i realitzant una neteja per plasma d'oxigen, Hiroshima *et al.* [106] observen una millora en la conductivitat deguda a una reducció de la contaminació en fils fabricats amb la tècnica de l'FEBID.

Influència dels electrons secundaris, del rastreig i de la distribució del gas precursor en la geometria de l'estructura i la resolució.

El diàmetre de les deposicions fabricades mitjançant FEBID sempre és més gran que el diàmetre del feix d'electrons. Aquest fet indica que la geometria no només depèn dels electrons del feix primari sinó també dels electrons dispersats en el substrat o en el material que està en procés de creixement.

Silvis-Cividjian *et al.* [31][33] proposen un model de creixement i, mitjançant simulacions basades amb el mètode de Montecarlo, analitzen la influència dels electrons secundaris en la resolució espacial de les deposicions. Els electrons secundaris que sorgeixen des de la superfície del substrat durant la irradiació amb el feix d'electrons, són els responsables

en gran mesura de la forma i la mida de la deposició. L'evolució del diàmetre respecte el temps d'exposició segueix tres fases: primerament passa un temps de nuclearització, després el diàmetre augmenta ràpidament i finalment s'arriba a un estat de saturació. Aquesta dependència temporal del diàmetre es pot explicar a partir del paper dels electrons secundaris en l'evolució geomètrica del punt cap a una punxa. A mesura que el punt creix en alçada els electrons secundaris emergeixen pels flancs laterals de la punxa depositant material en aquesta zona. És per això que la punxa no només experimenta un creixement en alçada sinó que també ho fa en diàmetre. S'arriba al punt de saturació del diàmetre quan els electrons secundaris que es dispersen dins el material no tenen suficient energia per a sorgir pels laterals de la punxa.

Portant a la pràctica el treball de Silvis-Cividjian, van Dorp *et al.* [107][108] dipositen l'estructura de menors dimensions fabricada mitjançant la tècnica de l'FEBID. El mètode es basa en utilitzar temps d'irradiació curts per tal de minimitzar la contribució dels electrons secundaris. Amb un TEM operant a una tensió de columna de 200 kV dipositen matrius de punts amb un diàmetre mig d'un nanòmetre i obtenen un diàmetre de 0.7 nm en l'estructura més petita. En aquest mateix treball, Van Dorp observa un tipus d'efecte de proximitat que estudia en una futura publicació [109]. Uns altres treballs que cerquen el límit de resolució de la tècnica FEBID són els de Tanaka *et al.* [85][110].

Continuant l'estudi sobre la influència dels electrons dispersats en la geometria de la deposició, Fowlkes *et al.* [111] determinen que en el creixement de les punxes, els electrons primaris (PE) i els electrons secundaris que es formen a partir d'aquests (SE1) són els responsables del creixement vertical, i que els electrons retrodispersats (BSE) i els electrons secundaris que es formen a partir d'aquests (SE2) són els responsables del creixement lateral. Demostren amb simulacions, corroborant experiments on dipositen puntes de tungstè, que dins d'un marge d'energia del feix d'electrons entre 500 eV i 20 keV, els electrons primaris contribueixen de forma significativa a la deposició de material.

Van Dorp *et al.* [40] estableixen un model de creixement on distingeixen entre un règim on l'element limitador és la quantitat d'electrons, i un altre règim on l'element limitador és el precursor, en aquest darrer cas el procés és independent de la densitat de corrent.

Utke *et al.* [112] constaten que el model de Silvis-Cividjian és un model simplificat, ja que la zona irradiada pel feix d'electrons se suposa permanentment coberta pel precursor. Utke modela el procés de l'FEBID tenint en compte l'adsorció del precursor, la

difusió superficial de la zona irradiada, la desorció de les molècules de precursor després de romandre a la superfície i la dissociació de la molècula.

Com ja s'ha comentat, els electrons secundaris poden provocar una variació de la geometria del material dipositat i ser la causa d'un tipus d'efecte de proximitat en la tècnica de l'FEBID. En dipositar línies paral·leles, van Dorp *et al.* [109] observen que la quantitat de material dipositat augmenta cada vegada que es diposita una nova línia. Van Dorp explica que aquest efecte de proximitat pot ser degut a un augment de l'emissió d'electrons secundaris, que depèn de l'angle entre l'estructura radiada i del feix d'electrons incident. Croizer *et al.* [113] reporten un efecte similar en dipositar lletres de dimensions per sota els 10 nm. Van Dorp proposa varis mètodes per a solucionar aquest problema: escrivint el disseny de forma aleatòria, aquesta estratègia redueix l'efecte però no l'elimina; modulant la dosi d'electrons; i escrivint el disseny realitzant diverses exposicions de poca durada, fet que propiciaria una distribució més homogènia del material en tota l'estructura.

A la literatura es poden trobar altres experiències i estudis sobre el mètode de rastreig del feix en l'FEBID. Hiroshima *et al.* [114][115] dipositen fils conductors de tungstè amb una única exposició lenta i la comparen amb una exposició ràpida i repetitiva. Determinen que una única exposició lenta proporciona un ritme de creixement més elevat i estudien les causes que poden provocar aquest efecte, com són una menor deriva del feix, l'augment de la temperatura en la zona d'irradiació i l'augment dels electrons secundaris. Conclouen que la principal causa és l'augment dels electrons secundaris quan el feix d'electrons incideix a la zona obliqua de l'extrem cap a on es fa créixer el fil.

En dipositar estructures tridimensionals, Bret *et al.* [116] observen diferents ritmes de creixement quan rastregen el feix cap a direccions diferents. Per a explicar aquest efecte, Bret diposita línies al costat de punxes preexistents i en dues direccions: cap a l'agulla injectora del gas precursor, i en la direcció oposada, és a dir, allunyant-se d'ella. Observa que la forma de la deposició és diferent i conclou que depèn de la distribució del gas per la superfície del substrat. Caldrà tenir en compte aquest efecte quan es vulgui realitzar estructures tridimensionals amb elevada precisió i de geometria complexa.

En aquesta direcció podem trobar el treball d'Utke *et al.* [117], on estudien la distribució de les molècules de precursor sobre la superfície del substrat. Escalfant el substrat descomponen les molècules de precursor i així obtenen un mapa de la seva distribució que concorda amb les simulacions i que ha de servir per a una optimització del sistema

d'injecció de gasos [118].

En resum, cal conèixer amb detall el comportament i les interaccions entre el feix d'electrons, el precursor i el substrat, no tan sols de forma general, sinó també particularitzant-ho a l'experiment que es vol realitzar. Només així es pot tenir un control acurat sobre la geometria que es vol dipositar.

Propietats òptiques de les nanoestructures metàl·liques

La resposta òptica de les nanopartícules metàl·liques està governada per les oscil·lacions quasi estàtiques dels electrons lliures en un metall, les quals a freqüències característiques presenten excitacions ressonants, conegudes com a plasmons.

L'objectiu d'aquest capítol és realitzar una breu introducció a la plasmònica. Primerament, es fa un repàs a la propagació d'ones, es dedueix la funció dielèctrica d'un metall segons el model de Drude i es compara amb les mesures en metalls nobles. En el segon apartat s'estudien les excitacions electromagnètiques que es propaguen al llarg d'una interfície entre un dielèctric i un conductor, conegudes com a plasmons de superfície (SPP). Per últim, s'estudien els plasmons de superfície localitzats (LSP) en nanoestructures metàl·liques com ara les esferes i els *nanorods*.

4.1 Fonaments de la propagació d'ones i la funció dielèctrica d'un metall

La resposta òptica de les nanopartícules metàl·liques queda perfectament definida per l'electrodinàmica clàssica, amb les propietats dels materials representades per la seva funció dielèctrica, la qual depèn de la freqüència. Per a estudiar el seu comportament partirem

de les equacions de Maxwell en la seva forma diferencial:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (4.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4.4)$$

on \vec{E} i \vec{H} són els camps elèctric i magnètic, i ρ i \vec{J} són les densitats volumètriques de càrrega lliure i de corrent. \vec{D} i \vec{B} són les densitats de flux elèctric i de flux magnètic, que es poden expressar com:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (4.6)$$

on ε_0 i μ_0 són la permitivitat elèctrica i la permeabilitat magnètica del buit. El vector \vec{P} correspon a la polarització elèctrica induïda, i descriu el moment dipolar elèctric per unitat de volum causat per l'alineament dels dipòls microscòpics dins el material amb el camp elèctric aplicat. De forma anàloga, el vector \vec{M} correspon a la polarització magnètica induïda, que en aquest estudi no es considera perquè s'utilitzen medis no magnètics.

Considerant que el medi és lineal, isòtrop i no magnètic llavors:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (4.7)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (4.8)$$

on ε és la constant dielèctrica o permitivitat elèctrica relativa i μ és la permeabilitat magnètica relativa, que en el present estudi és considera de valor la unitat degut al fet que es tracta d'un medi no magnètic.

El vector polarització elèctrica induïda i el camp elèctric segueixen la relació lineal:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (4.9)$$

on χ és la susceptibilitat dielèctrica que està relacionada amb la permitivitat relativa per $\varepsilon = 1 + \chi$.

Aplicant el rotacional a ambdós costats de la igualtat 4.3, combinant-la amb l'equació 4.4, i considerant que la densitat de corrent és nul·la ($\vec{J} = 0$), s'arriba a:

$$\nabla \times \nabla \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (4.10)$$

Tenint en compte la identitat $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ i considerant la densitat de carrega nul·la ($\nabla \cdot \vec{D} = 0$), llavors:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (4.11)$$

on $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ és la velocitat de la llum al buit.

Si s'assumeix una evolució temporal harmònica del camp, $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$, es pot reescriure l'equació 4.11 d'una forma més compacta:

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 \varepsilon \vec{E} = 0 \quad (4.12)$$

on $k_0 = \frac{\omega}{c}$ és el vector d'ona en el buit. L'equació 4.12 és l'equació d'ona considerant un medi lliure de carregues i de corrent.

La solució d'aquesta equació, i de la seva anàloga per al camp magnètic, sota unes determinades condicions de contorn mostra com evoluciona el camp en el temps i en l'espai, i per tant, descriu la propagació del camp electromagnètic. La propagació d'aquest camp per un medi ve determinat per la seva funció dielèctrica. En el cas dels metalls, el medi s'acostuma a caracteritzar mitjançant la seva conductivitat, que està relacionada amb la part imaginària de la funció dielèctrica i representa l'absorció del camp dins del metall.

Així doncs, en aplicar el camp a un metall a baixa freqüència predomina l'absorció, però a alta freqüència o a freqüències òptiques no ha de ser estrictament així. Les propietats òptiques dels metalls es poden explicar a partir d'un model d'un gas d'electrons lliures amb densitat n que es mou contra els nuclis d'uns ions positius (model de plasma). Els electrons oscil·len com a resposta al camp aplicat i el seu moviment s'esmorteix per les col·lisions entre ells. Es pot descriure el moviment d'un electró del plasma al que se li aplica un camp extern \vec{E} , com [119]:

$$m_e \ddot{\vec{x}} + m_e \gamma \dot{\vec{x}} = -e \vec{E} \quad (4.13)$$

on m_e és la massa òptica efectiva de l'electró, i γ és la freqüència de col·lisió que correspon a la inversa del temps de relaxació del gas d'electrons lliures (τ). Cal notar que la validesa d'aquest model està limitada per les transicions interbanda, que en el cas dels metalls nobles s'esdevenen a la banda visible. Considerant que el camp aplicat segueix una evolució temporal harmònica $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, llavors una solució particular de l'equació 4.13 és

$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$, on \vec{x}_0 és l'amplitud complexa que incorpora els desplaçaments de fase entre el camp que s'aplica i la resposta a través de [119]:

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t) \quad (4.14)$$

Els electrons desplaçats contribueixen a una polarització macroscòpica $\vec{P} = -ne\vec{x}$ (n correspon a la densitat d'electrons i e és la càrrega de l'electró) donada per:

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E} \quad (4.15)$$

Substituint aquesta expressió a l'equació 4.5 s'obté:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \vec{E} \quad (4.16)$$

on $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}$ és la freqüència del plasma. De l'equació 4.16 i tenint en compte l'equació 4.7 s'extreu l'expressió de la funció dielèctrica del gas d'electrons lliures:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (4.17)$$

Aquesta expressió es coneix com la funció dielèctrica del model de Drude per a la resposta òptica dels metalls. La funció $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ és complexa, amb una part real $\epsilon'(\omega)$ i una imaginària $\epsilon''(\omega)$ donades per:

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.18)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (4.19)$$

El model de Drude s'escala amb la constant ϵ_∞ que representa el valor de la funció dielèctrica del metall emprat quan la freqüència tendeix a l'infinit. La ϵ_∞ s'introdueix com un *offset* a l'equació 4.17.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (4.20)$$

A la figura 4.1 es compara la part real i la part imaginària de la funció dielèctrica del model de Drude amb les mesures realitzades per Johnson i Christy [120] per l'or. Cal notar que en el marge freqüencial mostrat la part real de la funció dielèctrica $\epsilon'(\omega)$ de l'or és negativa. Com a conseqüència d'això la penetració de la llum en el metall és baixa, ja que una $\epsilon'(\omega)$ negativa dona lloc a un valor alt de part imaginària de l'índex de refracció.

La part imaginària (equació 4.19) de la funció dielèctrica $\varepsilon''(\omega)$ descriu la dissipació de l'energia associada al moviment d'electrons en el metall [121].

A partir de les dades mostrades a a figura 4.1 es pot concloure que el model de Drude és vàlid per a caracteritzar les propietats òptiques dels metalls en la banda de l'infraroig, on l'energia dels fotons és menor que el llindar de les transicions entre bandes electròniques. A freqüències majors, com ara la banda visible la part imaginària de la funció dielèctrica del model no concorda amb les mesures. Un model millor que s'escapa de l'objectiu d'aquesta introducció requereix considerar les transicions interbanda [119][121].

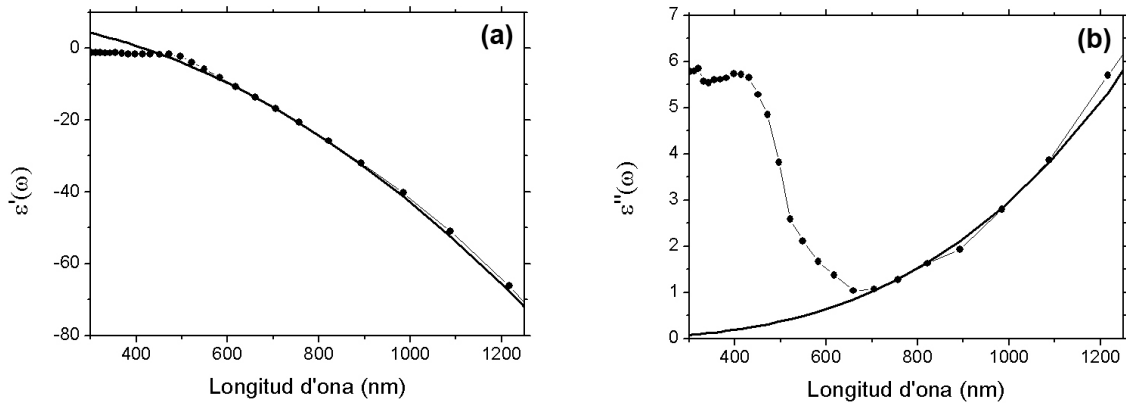


Figura 4.1: (a) Part real i (b) part imaginària de la funció dielèctrica de l'or del model de Drude (línia contínua) ajustada a les mesures realitzades per Johnson i Christy (cercles).

4.2 Plasmons de superfície (SPP)

Les càrregues elèctriques a la superfície d'un metall poden formar fluctuacions coherents anomenades plasmons de superfície (SPP - *Surface Plasmon Polariton*). Els SPP són deguts a l'acoblament entre el camp electromagnètic i el moviment del plasma d'electrons del conductor. Aquests es poden propagar per la interfície metall-dielèctric i són confinats de forma evanescent en la direcció perpendicular a l'interfície. Per a determinar l'origen dels SPP caldrà trobar les solucions per a les ones que es propaguen per l'esmentada interfície. La freqüència ω d'aquestes oscil·lacions longitudinals està lligada al vector d'ona k_x mitjançant la relació de dispersió $\omega(k_x)$ (x és la direcció de propagació segons les definicions

dels eixos de la figura 4.2). Aquestes fluctuacions de càrrega, que poden ser localitzades en la direcció z , estan acompanyades per un camp electromagnètic mixt (transversal i longitudinal) que desapareix quan el mòdul de z tendeix a l'infinit, i té el seu màxim la superfície $z = 0$.

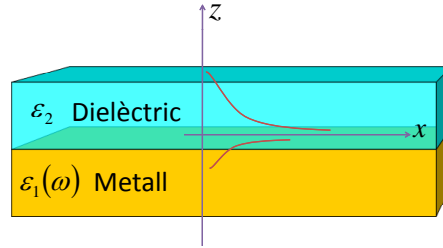


Figura 4.2: Interfície metall-dielèctric per a l'estudi dels plasmons de superfície.

Seguint les definicions dels eixos de la figura 4.2, el camp està descrit per la següent expressió:

$$E = E_0^\pm e^{i(k_x x \pm k_z z - \omega t)} \quad (4.21)$$

amb $+$ per a z positiva o zero, i $-$ per a z negativa.

La relació de dispersió dels plasmons de superfície s'obté en considerar la situació d'una ona plana incidint en la interfície entre un metall (medi 1 amb una funció dielèctrica complexa $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1''$) i un dielèctric (medi 2 amb ε_2 real). En aplicar les equacions de Maxwell i considerar les condicions de continuïtat en la interfície s'obté un conjunt d'equacions que només tenen solució si es compleix que l'ona incident es TM i, a més, que [119]:

$$\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0 \quad (4.22)$$

$$\varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = k_x^2 + k_{zi}^2 \quad \text{per } i = 1, 2 \quad (4.23)$$

que, reescrit d'una altra manera, queda com:

$$k_{zi} = \left[\varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{per } i = 1, 2 \quad (4.24)$$

A partir de les equacions anteriors s'arriba a la relació de dispersió dels plasmons de superfície:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.25)$$

Si assumim ω real (ona no transitòria), una ε_2 real i que $\varepsilon_1'' < |\varepsilon_1'|$, s'obté una relació de dispersió complexa $k_x = k_x' + ik_x''$, amb:

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.26)$$

$$k_x'' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_1''}{2(\varepsilon_1')^2} \quad (4.27)$$

De l'equació 4.26 es dedueix que per a obtenir una k_x' real és necessari $\varepsilon_1' < 0$ i $|\varepsilon_1'| > \varepsilon_2$, condició que es pot trobar en una interfície entre un metall i un dielèctric. La part imaginària k_x'' determina l'absorció interna.

El vector d'ona k_x és paral·lel a la direcció x , amb $k_x = \frac{\pi}{\lambda_p}$ on λ_p és la longitud d'ona de l'oscil·lació del plasmó. El vector d'ona k_z és imaginari, fet que causa el decaïment exponencial del camp E_z .

Un dels aspectes més atractius dels plasmons de superfície és la possibilitat de concentrar i canalitzar la llum en determinades estructures. Això ha de permetre la construcció de circuits fotònics de menors dimensions que les actuals [4].

L'excitació dels plasmons de superfície que es propaguen en la interfície entre un conductor i un dielèctric només és possible amb tècniques especials d'adaptació de la quantitat de moviment. Les tècniques d'excitació més emprades són les d'acoblament de la llum a través d'un prisma [121][122] o d'un *grating* [123], per feixos de llum altament focalitzats [124] o per una excitació de camp proper a través d'una obertura més petita que la longitud d'ona [125] (per exemple la sonda d'un SNOM).

4.3 Plasmons de superfície localitzats (LSP)

Les propietats òptiques de les nanopartícules metàl·liques mostren diferències importants amb la resposta òptica de les pel·lícules metàl·liques del mateix material. En aquest apartat s'estudien els plasmons de superfície localitzats (LSP) en nanoestructures metàl·liques.

El comportament electromagnètic ressonant de les nanopartícules es deu al confinament dels electrons de conducció en el petit volum d'aquestes partícules. En el cas de nanopartícules esfèriques, els electrons a l'interior de la partícula es mouen col·lectivament i en fase sota l'excitació de l'ona plana, provocant una acumulació de càrrega a la superfície de la partícula. La superfície corba d'aquestes partícules exerceix una força restauradora

en els electrons en conducció, de forma que es pot generar una ressonància que correspon al mode del plasmó de superfície localitzat.

És fonamental un disseny acurat ja que la posició espectral d'aquestes ressonàncies varia en funció dels paràmetres del material, la geometria de la partícula i la seva excitació. A més d'augmentar el camp, aquestes ressonàncies plasmòniques permeten el confinament de la llum a nanoescala i poden ser usades per a alterar les interaccions llum-matèria.

4.3.1 Plasmons de superfície localitzats en una esfera metàl·lica

Per a determinar la resposta òptica de les nanoesferes metàl·liques, amb un radi R molt menor que la longitud d'ona λ del camp aplicat, es pot emprar primer l'electrostàtica. Per a realitzar l'estudi es considera que les càrregues positives són immòbils i que les càrregues negatives es mouen sota la influència del camp extern. Partint de l'equació de Laplace i aplicant les condicions de contorn a la superfície de l'esfera metàl·lica es pot calcular el potencial al seu interior, que determina el seu camp elèctric intern [126]:

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_s}{\varepsilon + 2\varepsilon_s} \vec{E}_0 \quad (4.28)$$

on ε_s és la constant dielèctrica relativa del medi que envolta la nanoesfera i $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ és la funció dielèctrica complexa del metall.

Definint la polaritzabilitat α a partir de $\vec{P} = \varepsilon_s \alpha \vec{E}_0$, s'arriba a [127]:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_s}{\varepsilon + \varepsilon_s} \quad (4.29)$$

Cal tenir en compte que aquesta solució emprant l'electrostàtica és vàlida per a esferes metàl·liques de dimensions petites, que es poden considerar sotmeses a un camp electromagnètic en el règim quasi-estàtic. Aquest règim es caracteritza per mantenir la dependència temporal, però no l'espacial del camp electromagnètic [127].

El camp elèctric intern de l'equació 4.28 mostra un comportament ressonant quan $|\varepsilon + 2\varepsilon_s|$ assoleix un mínim.

Per a $\varepsilon = -2\varepsilon_s$ la ressonància correspon a l'excitació del mode de Fröhlich. Aquesta condició no és possible a la pràctica, ja que com que ε_s és real, això implica que $\varepsilon' = -2\varepsilon_s$ i, a més, $\varepsilon'' = 0$. No existeix cap material a la natura que compleixi els requeriments anteriors.

A la pràctica és pot excitar un mode similar al mode de Fröhlich sota les condicions:

$$\varepsilon' = -2\varepsilon_2 \quad (4.30)$$

$$\varepsilon'' \ll \varepsilon' \quad (4.31)$$

Aquesta excitació correspon al mode del plasmó de superfície localitzat (LSP) en una nanoesfera metàl·lica. Per a un metall caracteritzat pel model de Drude amb una funció dielèctrica com la de l'equació 4.18 envoltat per aire ($\varepsilon_s = 1$), aquestes condicions es donen a la freqüència de ressonància ω_0 ,

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (4.32)$$

on ω_p correspon a la freqüència del plasma definida a l'apartat 4.1.

De manera similar al que s'ha vist fins ara, per a l'estudi dels plasmons de superfície localitzats en una esfera metàl·lica també es pot emprar la teoria de Mie [127], que troba la solució de les equacions de Maxwell (eq. 4.1-4.4) per a una ona plana que interacciona amb una esfera de radi R .

És comú expressar les propietats òptiques en termes de secció eficaç de la dispersió (σ_{sca}) i de l'absorció (σ_{abs}). Aquests dos paràmetres es relacionen amb la pèrdua d'intensitat d'un feix de llum provocada per l'absorció, amb la consegüent generació de calor, o la dispersió, amb els consegüents canvis en la direcció de propagació del feix.

La secció eficaç de la dispersió i de l'absorció contribueixen a la secció eficaç de l'extinció a través de:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (4.33)$$

Les seccions eficaces de l'absorció, la dispersió i l'extinció es calculen mitjançant la teoria de Mie amb l'expansió en sèries dels camps en ones parcials amb diferents simetries [127]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \Re[a_L + b_L] \quad (4.34)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L| + |b_L|) \quad (4.35)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (4.36)$$

on:

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (4.37)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (4.38)$$

on $m = \frac{n}{n_s}$, n és l'índex de refracció complex de la partícula i n_s és l'índex de refracció del medi que l'envolta. k és el vector d'ona i $x = |k|R$. ψ_L i η_L són les funcions de Riccati-Bessel. L'índex L del sumatori correspon a l'ordre de la ona parcial. Per a $L = 1$ s'obté el camp del mode dipolar de la partícula.

Per tal de determinar la longitud d'ona de ressonància de la partícula es considera el règim quasi-estàtic. En aquest cas ($R \ll \lambda$) no es té en compte ni el retard de fase ni les solucions d'ordre superior. Aplicant aquesta consideració a l'equació 4.34 s'obté [127]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9\frac{\omega}{c}\varepsilon_s^{3/2}V_0\frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_s)^2 + \varepsilon''(\omega)^2} \quad (4.39)$$

on $V_0 = \frac{4\pi}{3}R^3$ és el volum de la partícula, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ és la seva funció dielèctrica complexa i ε_s és la constant dielèctrica del medi que l'envolta.

La secció eficaç de l'extinció expressada a la equació 4.39 presentarà una ressonància quan el denominador $(\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_s)^2 + \varepsilon''(\omega)^2$ prengui el seu valor mínim. Això es compleix quan $\varepsilon'(\omega) = -2\varepsilon_s$ i, a més, $\varepsilon''(\omega)$ pren un valor petit enfront $\varepsilon'(\omega)$. Arribem així a les mateixes condicions que en el cas de l'electrostàtica per a l'excitació del mode del plasmó superficial localitzat.

La figura 4.3 mostra l'espectre de la secció eficaç de l'extinció d'una esfera amb $R = 5$ nm. Els valors de la funció dielèctrica $\varepsilon(\omega)$ de l'or s'han extret de les mesures realitzades per Johnson i Christy [120]. Les diferents corbes mostren la dependència de la magnitud i la posició de la ressonància amb la constant dielèctrica del medi que envolta l'esfera ε_s .

Tal i com es pot comprovar a l'equació 4.39 la posició i la forma de la ressonància per a una esfera no depèn directament del radi de l'esfera R , però sí que hi ha una dependència en les partícules allargades (no esfèriques).

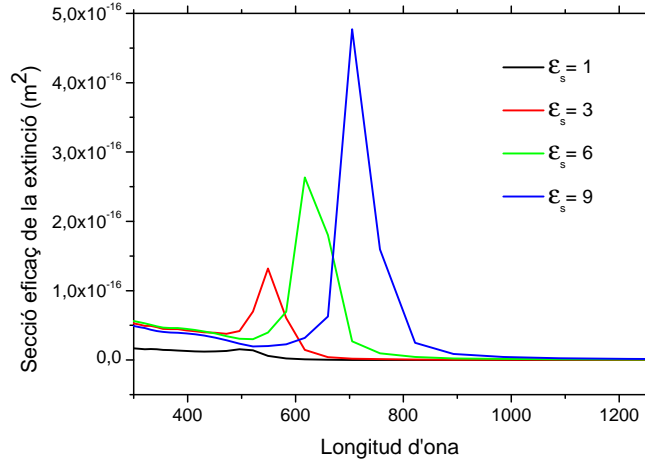


Figura 4.3: Espectre de la secció eficaç de l'extinció d'una esfera amb un diàmetre de 10 nm, prenent les mesures realitzades per Johnson i Christy per a la funció dielèctrica de l'or.

4.3.2 Plasmons de superfície localitzats (LSP) en partícules allargades

Per a determinar la resposta òptica de les partícules metàl·liques allargades com ara els esferoides o els el·lipsoides es pot emprar l'aproximació quasi-estàtica. Els esferoides són el·lipsoides de revolució, per tant, dos dels seus tres semieixos són iguals. La forma de les partícules està definida per les dimensions a , b i c , definides sobre cada eix. Aquestes dimensions ens determinen els factors de despolarització geomètrics L_i (on $i = a, b, c$), amb $\sum L_i = 1$. Així doncs, una esfera està definida per $L_a = L_b = L_c = 1/3$, un esferoide per $L_a \neq L_b = L_c$ i un el·lipsoide per $L_a \neq L_b \neq L_c$. Els factors de despolarització determinen la polaritzabilitat elèctrica en els tres eixos.

Per als el·lipsoides la polaritzabilitat α_i per un camp en la direcció paral·lela a l'eix principal i , correspon a [127]:

$$\alpha_i(\omega) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s}{\varepsilon_s + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s] L_i} V_{cluster} \quad (4.40)$$

on $V_{cluster} = \frac{4\pi}{3} a \cdot b \cdot c$ és el volum de la partícula, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ és la funció dielèctrica complexa de la partícula i ε_s és la constant dielèctrica del medi que l'envolta.

A l'igual que s'havia vist en els cas de les partícules esfèriques a l'equació 4.29, els

zeros en el denominador de l'equació determinen les ressonàncies òptiques dels el·lipsoides. D'aquesta equació s'obtenen tres ressonàncies, la magnitud de les quals depèn de la direcció de la polarització de la llum respecte l'eix principal.

Per a partícules amb forma d'el·lipsoide orientades de forma arbitrària cap a qualsevol direcció, la polaritzabilitat correspon a [127]:

$$\alpha = \varepsilon_0 \left(\frac{1}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s}{3\xi [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s] + 3\varepsilon_s} + \frac{2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s}{3\xi' [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_s] + 3\varepsilon_s} \right) V_{cluster} \quad (4.41)$$

on ξ es relaciona amb l'excentricitat e d'un esferoide ($a > b = c$) a través de:

$$\xi = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \log \left(\frac{1 - e}{1 + e} \right) - 1 \right] \quad (4.42)$$

$$\xi' = \frac{1 - \xi}{2} \quad (4.43)$$

$$e = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \quad (4.44)$$

L'espectre dels el·lipsoides distribuïts de forma aleatòria mostra tres ressonàncies d'aproximadament igual magnitud [127].

Escalament de les antenes òptiques basades en nanorods

Les nanoantenes, com el seu nom indica, són antenes que presenten una mida nanomètrica, i degut a la seva mida operen a longituds d'ona òptiques, d'aquí que també rebim el nom d'antenes òptiques.

Tal i com s'ha vist en els apartats anteriors, les nanopartícules metàl·liques poden produir camps electromagnètics elevats i altament localitzats, fet que les converteix en estructures idònies per al seu ús com a antenes òptiques.

A freqüències òptiques l'ona electromagnètica incident no es reflecteix a la superfície del metall sinó que penetra al seu interior i provoca oscil·lacions del gas d'electrons lliures. A conseqüència d'això una antena òptica respon a una longitud d'ona efectiva menor que la longitud d'ona del camp incident; i a més, aquesta depèn de la geometria de l'antena i de les propietats del material.

Novotny [128] ha deduït una expressió per a la longitud d'ona efectiva que permet realitzar un escalament lineal de la longitud d'ona en les antenes òptiques. Per a la deducció

d'aquesta expressió es considera un escenari amb un *nanorod* amb una funció dielèctrica $\varepsilon(\lambda)$, un radi R i una longitud L , envoltat per un medi amb una constant dielèctrica ε_s i un nombre d'ona $k_s = \sqrt{\varepsilon_s} \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\varepsilon_s} k_0$. Si una ona incident amb una longitud d'ona λ polaritza els extrems del *nanorod*, provocarà l'excitació d'una ona de càrrega superficial que es propaga al llarg del *nanorod*. La longitud d'ona efectiva en el *nanorod* es pot calcular com [128]:

$$\lambda_{eff} = \lambda \left[\frac{k_0}{\gamma} \right] - 4R \quad (4.45)$$

on γ és la constant de propagació de l'ona de càrrega superficial. El terme $4R$ és aproximat i es resta a l'expressió per tal de contemplar l'augment de la longitud de l'antena a causa de la reactància associada als extrems del *nanorod*.

Per tal de determinar γ s'han de calcular els modes de igual forma que en el cas d'un fil metàl·lic prim. És conegut que els modes TM_0 d'una guia d'ones cilíndrica són solucions de:

$$\frac{\varepsilon(\lambda) J_1(\kappa_1 R)}{\kappa_1 R J_0(\kappa_1 R)} - \frac{\varepsilon_s H_1^{(1)}(\kappa_2 R)}{\kappa_2 R H_0^{(1)}(\kappa_2 R)} = 0 \quad (4.46)$$

on J_n són les funcions de Bessel i $H_1^{(1)}$ són les funcions de Hankel de primera espècie. Els nombres d'ona κ_1 i κ_2 es determinen com:

$$\kappa_1 = k_0 \left[\varepsilon - \left(\frac{\gamma}{k_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.47)$$

$$\kappa_2 = k_0 \left[\varepsilon_s - \left(\frac{\gamma}{k_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.48)$$

Resolent l'equació 4.46 i considerant que el *nanorod* està caracteritzat per un gas d'electrons lliures segons el model de Drude, s'arriba a l'expressió de la longitud d'ona efectiva [128]:

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda}{\sqrt{\varepsilon_s}} \sqrt{\frac{4\pi^2 \varepsilon_s \left[\frac{R^2}{\lambda^2} \right] \tilde{z}(\lambda)^2}{1 + 4\pi^2 \varepsilon_s \left[\frac{R^2}{\lambda^2} \right] \tilde{z}(\lambda)^2}} \quad (4.49)$$

on la funció $\tilde{z}(\lambda)$ correspon a:

$$\tilde{z}(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda_p} \frac{2 \cdot \sqrt{\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s e^2 \zeta}{2}}}{3\varepsilon_s e^\zeta} \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1 + \zeta}{\sqrt{\zeta}} \right) +$$

$$+ \frac{1}{3}e^{\zeta} \left(1 + \frac{\sqrt{3}\zeta}{2}\right) - \frac{2\left(\varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s e^{2\zeta}}{2}\right)}{3\varepsilon_s e^{\zeta}} \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1 + \zeta}{\sqrt{\zeta}}\right) \equiv a_1 + a_2 \frac{\lambda}{\lambda_p} \quad (4.50)$$

on $\zeta = (5/3 + 2\Gamma)$, Γ és la constant d'Euler, ε_{∞} és el valor de la funció dielèctrica quan la freqüència tendeix a l'infinit i λ_p correspon a la longitud d'ona del plasma. Aquests dos darrers paràmetres es relacionen amb la part real de la funció dielèctrica del metall $\varepsilon'(\lambda)$ a través de:

$$\varepsilon'(\lambda) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (4.51)$$

que prové de l'equació 4.18 considerant $\omega \gg 1/\tau$, i afegint ε_{∞} com a *offset*.

Si es considera una R suficientment petita, es pot reescriure l'equació 4.49 en la forma:

$$\lambda_{eff} = 2\pi R \left(a_1 + a_2 \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2}\right) - 4R \quad (4.52)$$

on a_1 i a_2 queden definides a l'equació 4.50.

Resolent numèricament els paràmetres a_1 i a_2 s'obté:

$$\frac{\lambda_{eff}}{2\pi R} = 13.74 - 0.12 \frac{\varepsilon_{\infty} + \varepsilon_s 141.04}{\varepsilon_s} - \frac{2}{\pi} + \frac{\lambda}{\lambda_p} 0.12 \frac{\sqrt{\varepsilon_{\infty} + \varepsilon_s 141.04}}{\varepsilon_s} \quad (4.53)$$

En la expressió anterior cal notar que la longitud d'ona efectiva segueix un escalament de forma lineal amb la longitud d'ona del camp incident.

L'equació 4.53 permet realitzar l'escalament la longitud d'ona en les antenes òptiques en l'escenari plantejat i sota la consideració d'un radi R petit en comparació amb la longitud L del *nanorod*.

Creixement d'estructures plasmòniques mitjançant deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat

En aquest capítol s'estudia la deposició d'estructures organometàl·liques d'or sobre substrats de vidre. Els resultats obtinguts mostren la importància crucial de la capa conductora del substrat en la qualitat de les deposicions. S'ha demostrat que aplicant un procés de post-recuit de les nanoestructures dipositades s'obté una apropiada purificació del metall i les dota de ressonàncies plasmòniques.

En aquest capítol s'inclou una descripció del sistema de deposició emprat, del mètode de purificació de les estructures i del sistema de caracterització òptica. Es discuteix la influència dels paràmetres de deposició en la puresa de les nanoestructures, així com la influència de la capa d'evacuació de càrrega en els diferents substrats emprats. Es presenten resultats que constitueixen la primera demostració del creixement d'estructures plasmòniques sobre un substrat transparent. Aquests resultats s'acompanyen de simulacions que corroboren les mesures realitzades.

5.1 Descripció del sistema de deposició

Per a dipositar les nanoestructures s'ha utilitzat un microscopi electrònic de rastreig FEI Quanta 200 (figura 5.1). El microscopi té acoblat un sistema de nanolitografia Raith Elphy

Plus i un sistema de posicionament interferomètric del portamostres. El sistema de nanolitografia facilita la realització del disseny, el control de temps de deposició i la seqüencialitat de les diferents parts del disseny. El sistema de posicionament interferomètric permet un acurat control de la situació del portamostres, facilitant la localització de les nanoestructures.

El microscopi de rastreig FEI Quanta 200 és un microscopi ambiental, és a dir, permet la inclusió de gasos dins la cambra de buit. En el procés d'optimització dels paràmetres de deposició per a maximitzar la puresa de les nanodeposicions, s'ha tingut en compte aquesta funcionalitat incloent-hi vapor d'aigua a diferents pressions.

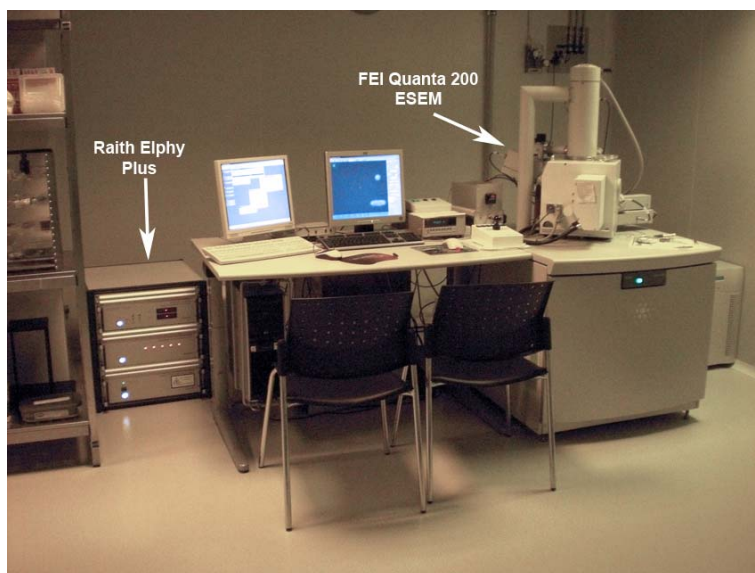


Figura 5.1: Microscopi de rastreig FEI Quanta 200 amb el sistema de nanolitografia i posicionament interferomètric de Raith.

Aquest microscopi i la seva configuració, inicialment pensada per a la realització de litografia per feix d'electrons, té acoblat un sistema d'injecció de gasos (figura 5.2) possibilitant la deposició induïda per feix d'electrons.

El sistema d'injecció de gasos consta d'un receptacle per a l'emmagatzemament del material precursor, una vàlvula pneumàtica que controla la injecció del gas, una agulla per a injectar-lo sobre la zona de treball i un control de temperatura del receptacle del precursor que permet elevar la temperatura fins que el material precursor passi a estat gasós (figura 5.3). El sistema d'injecció de gasos no permet ni el control acurat ni la

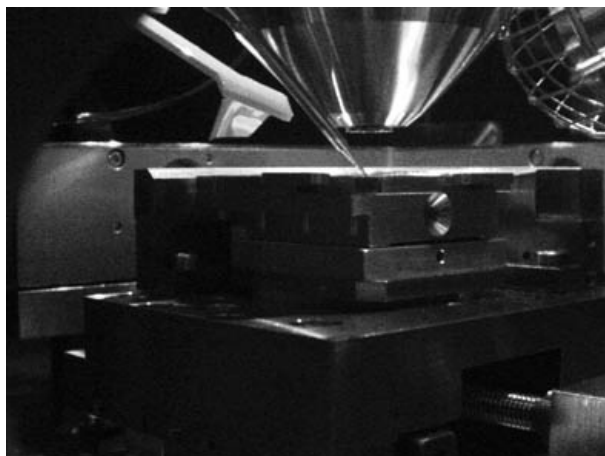


Figura 5.2: Interior de la cambra de buit del microscopi de rastreig FEI Quanta 200 amb l'agulla del sistema d'injecció de gasos inserida sobre la mostra.

mesura de la pressió del gas injectat.

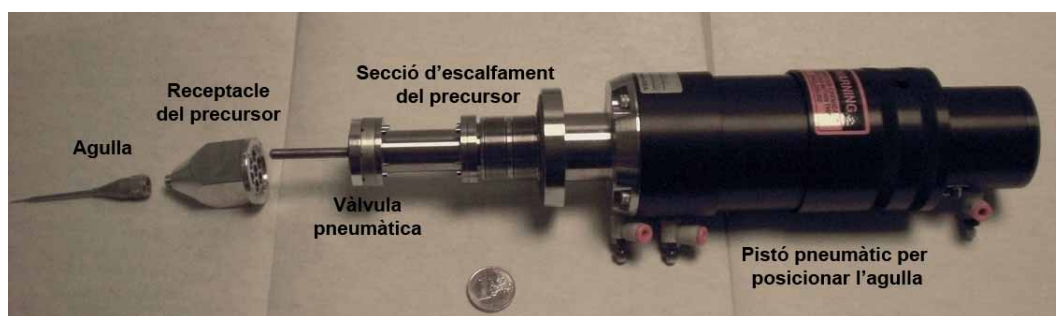


Figura 5.3: Despeçament del sistema d'injecció de gasos.

El precursor utilitzat és dimetil acetil acetonat or III [129], la temperatura emprada per a sublimar-lo és de 30 °C. Tant el receptacle com l'agulla injectora són d'alumini, material que no reacciona amb el precursor esmentat.

L'ESEM FEI Quanta 200 és un microscopi termoiónic que empra un filament de tungstè. La fragilitat d'aquest tipus de filament limita el corrent que s'hi pot aplicar i això es tradueix en una limitació del corrent del feix d'electrons, representant una restricció en optimitzar la puresa de la deposició. Tanmateix, l'ample de feix és major que en altres tipus de microscopis, fet que empobreix la resolució i suposa un impediment per a l'observació dels cristalls del metall dipositat. Com que les estructures plasmòniques acostumen a ser

d'unes dimensions de l'ordre de 100 nm, aquesta mancança no representa una restricció important en la fabricació.

5.2 Eines d'observació i caracterització de les nanoestructures dipositades

Per a l'observació i caracterització de les estructures dipositades s'ha emprat el microscopi electrònic de rastreig (SEM) descrit a l'apartat anterior, l'espectrografia per dispersió de raigs X (EDX), el microscopi de força atòmica (AFM) i un sistema d'espectrografia òptica.

Per tal de determinar la composició del material dipositat s'ha utilitzat un EDX Inca series 200 d'Oxford Instruments (figura 5.4) amb una finestra ultralleugera que permet la detecció del carboni. La tensió del feix s'ha fixat a 7 kV per a minimitzar la influència del substrat, i el temps d'observació ha estat de 100 s. Aquest equipament EDX forma part dels serveis científico-tècnics de la Universitat de Barcelona. L'anàlisi de la concentració s'ha realitzat amb l'anàlisi sense patrons del programari DTSA del NIST [130].

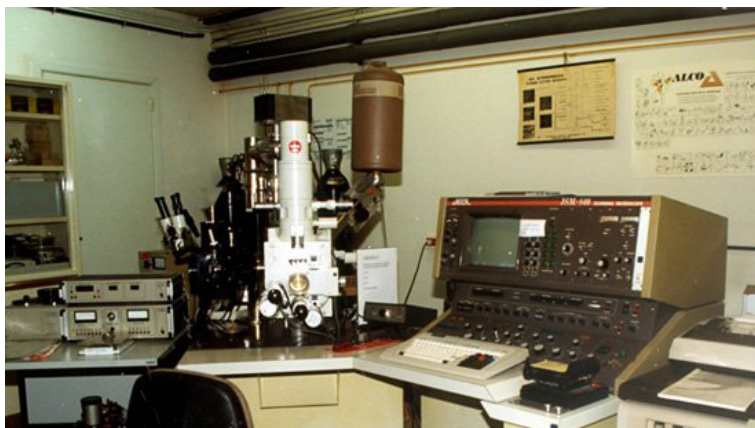


Figura 5.4: Equipament per a realitzar l'espectrografia de raigs X.

Per a determinar la topografia de les nanodeposicions s'ha emprat un microscopi de força atòmica Digital Instruments d3100 en mode *tapping* (figura 5.5). Els resultats obtinguts s'han processat amb els programaris *Nanoscope* de l'AFM i *WXsM* [131].

El sistema d'espectrografia òptica es basa en un microscopi òptic Olympus BX-51 (figura 5.6.a) dotat d'un *splitter* amb una sortida cap a una càmera CCD per a la captura

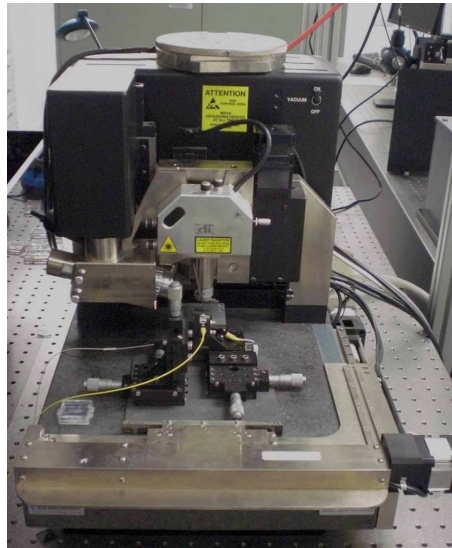


Figura 5.5: Microscopi de força atòmica Digital Instruments d3100.

d'imatges digitals i l'altra cap a una fibra òptica que es connecta a un microespectròmetre Shamrock 330i (figura 5.6.b). Per a il·luminar la mostra s'ha emprat una font hal·lògena amb un marge espectral de 400 nm a 1050 nm. Aquesta mesura de l'ample de banda inclou la limitació espectral provocada per l'òptica interna del microscopi. En el cas de substrats no transparents s'han realitzat mesures en reflexió i en el cas de substrats transparents s'han realitzat en transmissió amb oli adaptador d'índex de refracció entre el portamostres i la mostra. En ambdós casos les mesures s'han realitzat en camp obscur, obtenint així dades de la llum dispersada per les nanoestructures. En el supòsit que calgui una determinada polarització de la llum, s'insereix un polaritzador just abans del condensador de camp obscur. L'obertura numèrica del condensador de camp obscur i de l'objectiu col·lector de llum són 0.7-0.9 i 0.6, respectivament.

5.3 Determinació i millora de la puresa del material dipositat

En aquest apartat s'estudiarà com millora la puresa del material dipositat pel fet de sotmetre la mostra a un procés de recuit. Es mostra l'efecte de dipositar a diferents corrents de feix i a diferents pressions de vapor d'aigua dins de la cambra de buit del microscopi

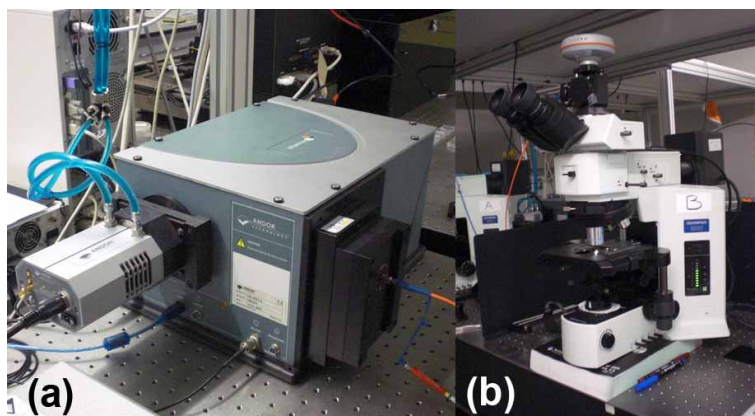


Figura 5.6: Instruments per a la mesura d'espectrografia òptica: (a) espectròmetre Shamrock 330i i (b) microscopi Olympus BX51.

(mode ESEM). Per tal d'avaluar la puresa en or del material s'ha realitzat una anàlisi composicional d'espectrografia per dispersió de raigs X (EDX).

En un experiment inicial, l'efecte del procés de recuit s'ha avaluat sobre mostres fabricades a l'ICFO i posteriorment analitzades a FEI [132]. S'ha mesurat un conjunt de tres mostres amb deposicions de $2 \times 2 \mu\text{m}$ sobre substrat de silici. La mostra 1 consisteix en una deposició sense cap postractament; les dues mostres restants, es varen sotmetre a un procés de recuit a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ i a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire (mostra 2 i 3, respectivament).

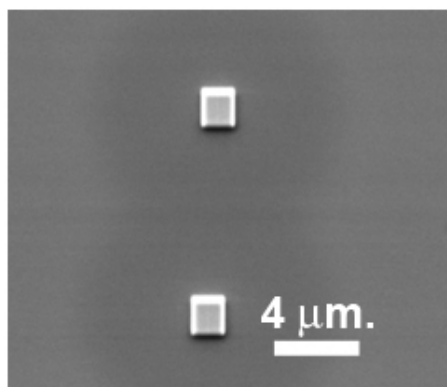


Figura 5.7: Depositions de $2 \times 2 \mu\text{m}$ sobre substrat de silici.

A la figura 5.8 es mostren els espectres de raigs X abans i després del procés de recuit. Les línies emprades en l'anàlisi són la K per al cas del carboni i l'oxigen, i l'M per al cas de l'or.

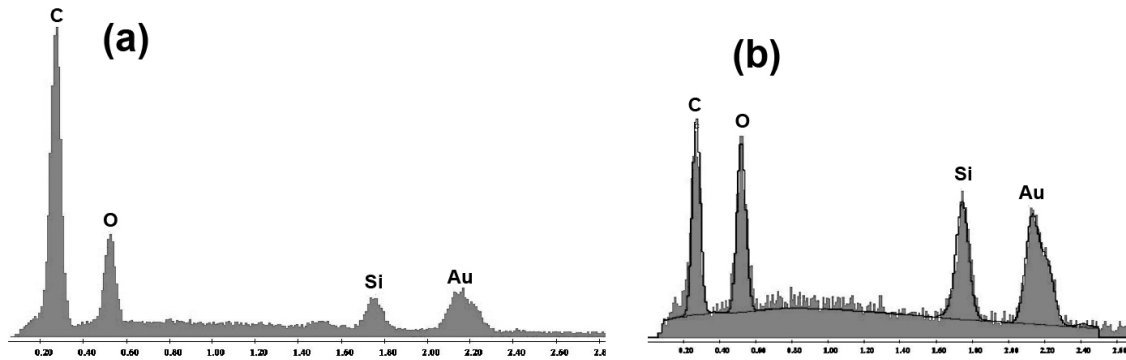


Figura 5.8: Resultats de l'anàlisi EDX (a) abans del procés de recuit i (b) després del procés de recuit a 400 °C.

element	mostra 1	mostra 2	mostra 3
	Sense recuit	250 °C 3h.	400 °C 3h.
C	79.1%	78.9%	54%
O	11.4 %	11.6%	20.4%
Au	9.5 %	9.5%	25.6%

Taula 5.1: Resultats de l'anàlisi composicional EDX (% at).

Dels resultats presentats a la taula 5.1 es pot concloure que el procés de recuit a 250° no varia la composició de la deposició, mentre que el recuit a 400 °C augmenta la quantitat relativa d'or en sublimar-se la part orgànica del compost. Encara que inicialment la quantitat d'or enfront del carboni i de l'oxigen és baixa, mitjançant el procés de recuit a 400 °C es pot millorar substancialment la puresa de la deposició. El procés a seguir serà dipositar una quantitat de material superior a la desitjada per a obtenir després del procés de recuit una estructura amb menys material orgànic i pràcticament la mateixa quantitat d'or.

Una vegada validat el procés de recuit com a mètode de purificació s'ha estudiat la dependència de la puresa amb el corrent de feix i la inclusió de vapor d'aigua. A la bibliografia es troben diferents experiències sobre FEBID en un entorn ESEM [83][96][97]. En la realització d'aquest treball ens hem basat inicialment en els resultats publicats per Mølhave *et al.* [83].

Mølhave realitza diverses deposicions puntuals variant el corrent de feix i la pressió de vapor d'aigua dins la cambra del SEM. Les deposicions resultats les visualitza amb un TEM. Conclou que sota determinades condicions es poden obtenir estructures amb un nucli d'or i una crosta de carbó i or. Dels resultats presentats per Mølhave s'extreu que no s'observa el nucli compacte d'or a pressions de vapor d'aigua per sota 0.4 Torr i per sota aquest lllindar l'alçada i el diàmetre de les deposicions decreix ràpidament. Mølhave considera 0.8 Torr una pressió òptima de treball. El valor òptim de corrent de feix per a obtenir un bon diàmetre i maximitzar l'alçada de la deposició el situa al voltant dels 200 pA.

Com a experiment preliminar s'ha fabricat en ESEM una mostra amb una matriu de 9×4 deposicions de 300×300 nm cadascuna (figura 5.9) per a avaluar el ritme de deposició a diferents corrents de feix (eix vertical) i de pressió de vapor d'aigua (eix horitzontal).

Els valors de corrent de feix que s'han emprat són 206, 160, 110 i 68 pA (de la part superior a la part inferior de la imatge) i els valors de pressió de vapor d'aigua són 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.08, 0.2, 0.4, 0.6 i 0.8 Torr (d'esquerra a dreta de la imatge). La seqüència de decreixement i posterior creixement de la pressió es realitza per a avaluar la repetibilitat de l'experiment. Totes les deposicions s'han realitzat a una tensió de la columna de 30 kV i el temps de deposició ha estat de 2 minuts per a cadascuna.

S'ha analitzat les deposicions únicament a partir de la imatge SEM i per tant només

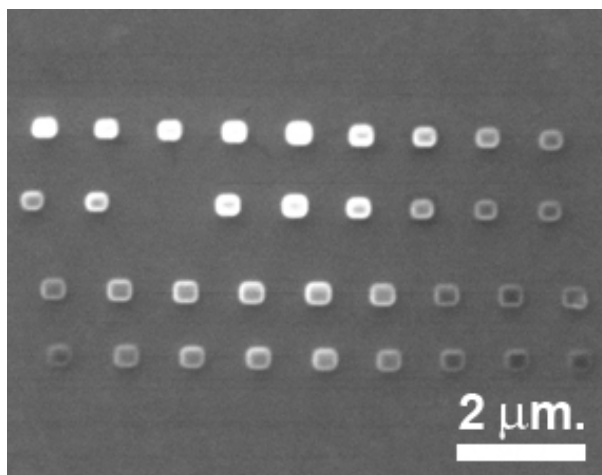


Figura 5.9: Imatge SEM d'una mostra amb deposicions fabricades variant el corrent de feix i la pressió de vapor d'aigua en mode ESEM.

es poden extreure conclusions del ritme de creixement i no de la seva composició. Es pot observar que la quantitat de material dipositat augmenta en incrementar el corrent de feix i en disminuir la pressió de vapor d'aigua.

Una vegada obtinguts resultats sobre el ritme de deposició de material en ESEM s'ha realitzat una nova mostra amb deposicions de major àrea per a fer una anàlisi composicional i, a més, revalidar del procés de recuit.

La mostra consisteix en una matriu de 4×2 deposicions quadrades de $1.75 \mu\text{m}^2$ (figura 5.10). Cada una de les dues files correspon a un corrent de feix diferent, 250 i 175 pA emprant una tensió de columna de 30 kV. Per cada corrent s'ha considerat diferents condicions de pressió de vapor d'aigua (columnes) dins la cambra del SEM: buit ($1.1 \cdot 10^{-6}$ Torr) i modes ESEM a 0.8 i 0.08 Torr. Com a referència, també s'han inclòs a la mostra deposicions de carboni (vàlvula del precursor tancada). El temps de deposició per a cada quadrat ha estat de 20 minuts per a l'or i de 90 minuts per al carboni. S'ha mesurat la quantitat relativa d'or en cada deposició abans i després del procés de recuit [133][134].

Els resultats es resumeixen a la figura 5.11, on es representa l'evolució de la concentració d'or en pes respecte de la pressió de vapor d'aigua i el corrent de feix. En concordança amb la referència [78], un increment del corrent de feix de 175 a 250 pA té com a resultat un augment de la concentració d'or. Tanmateix, la concentració d'or decreix lleugerament quan s'introdueix vapor d'aigua dins la cambra de buit del microscopi de rastreig. Fent un

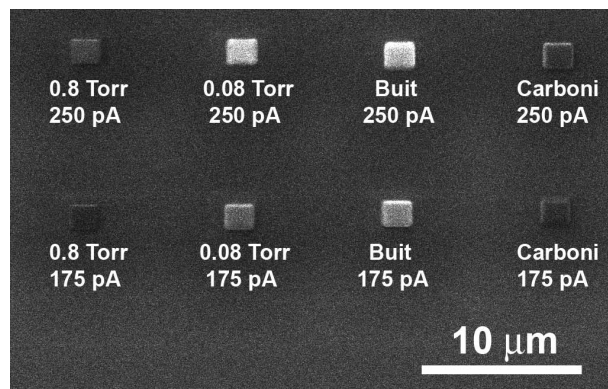


Figura 5.10: Mostra per a avaluar la puresa d'or de les deposicions respecte dels paràmetres de deposició.

recuit a 400 °C durant 30 minuts després del procés de deposició la puresa de la deposició es millora substancialment [87] degut a l'eliminació dels elements menys estables com el carboni i l'oxigen. En el cas de la deposició en el buit, com a resultat del recuit, s'observa un increment d'aproximadament un factor 2, aconseguint així una puresa de 82% d'or.

La comparació d'aquests resultats amb la literatura no és directe degut a diferències amb les condicions de deposició i els precursors utilitzats en altres experiments. Botman *et al.* [87] varen reportar una concentració d'or d'aproximadament el 95% utilitzant el mateix precursor i fent un recuit *ex situ* de la mostra. Aquesta concentració és un 15% més alta que els resultats obtinguts, però les deposicions es dugueren a terme amb un corrent de feix de 620 pA, tres vegades més alt que l'utilitzat en el nostre experiment. Amb un SEM amb filament de tungstè com el que hem emprat no es pot aconseguir un corrent de feix tan elevat i alhora mantenir un diàmetre de feix petit. Els resultats obtinguts estan més propers als de Koops *et al.* [89], que varen reportar una millora de la concentració d'or del 40% al 83% escalfant la mostra *in situ* durant el procés de deposició i utilitzant el precursor dimetil acetil or trifluoroacetat de la mateixa família de precursors β -dicetones.

Els resultats presentats a la figura 5.11 han estat processats amb el programari DTSA. S'ha utilitzat un model de capa prima amb un gruix de 500 nm i s'ha realitzat una correcció del fons. En no incloure patrons en realitzar la mesura, s'ha fet una anàlisi sense patrons. L'aproximació sense patrons empra un conjunt d'equacions per a predir la intensitat de raigs X que s'obtidria del patró d'un element pur. Aquesta anàlisi realitza una normalització dels paràmetres per tal de forçar a una aparent consistència dels resultats

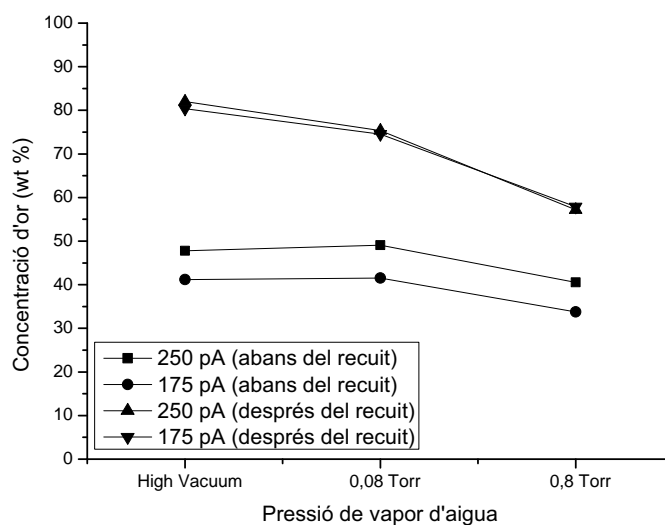


Figura 5.11: Evolució de la concentració d'or respecte la pressió de vapor d'aigua i el corrent de feix abans i després del procés de recuit.

(la suma de les proporcions dels elements analitzats sempre suma el 100%). En determinades condicions aquesta anàlisi pot portar a resultats amb errors elevats i, és per això, que és considerada com una anàlisi semi-quantitativa i s'han de tractar amb prudència els resultats obtinguts. En l'anàlisi realitzada, encara que es pugui cometre un cert error en el valor absolut de les concentracions dels elements, queda palès l'augment de forma relativa de la concentració d'or i la reducció de la concentració de carbó una vegada realitzat el recuit.

Els quadrats recuits presenten una inhomogeneïtat deguda a l'agrupació de l'or que originalment estava dispersat dins el compost orgànic. Això es pot observar clarament a les imatges SEM dels quadrats dipositats a 0.8 Torr (figura 5.12) ja que són els que presenten una menor quantitat d'or i permeten la visualització d'aquest fenomen. Les imatges sobre els quadrats dipositats a menys pressió de vapor d'aigua presenten una uniformitat externa del material, però internament l'or pot estar distribuït de forma granular. Altres autors han visualitzat amb un TEM aquesta agrupació del metall sobre deposicions compactes després del procés de recuit [87].

Amb la intenció de reproduir l'experiment de Mølhave [83] (obtenir una deposició

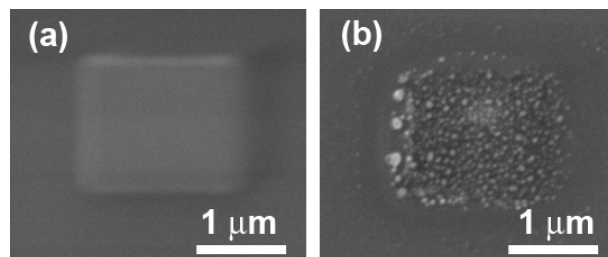


Figura 5.12: Imatge SEM d'un quadrat dipositat a 0.8 Torr (a) abans del recuit i (b) després del recuit.

ESEM amb un nucli d'or i una crosta) s'han dipositat diferents puntes variant el corrent de feix i la pressió de vapor d'aigua en mode ESEM (figura 5.13).

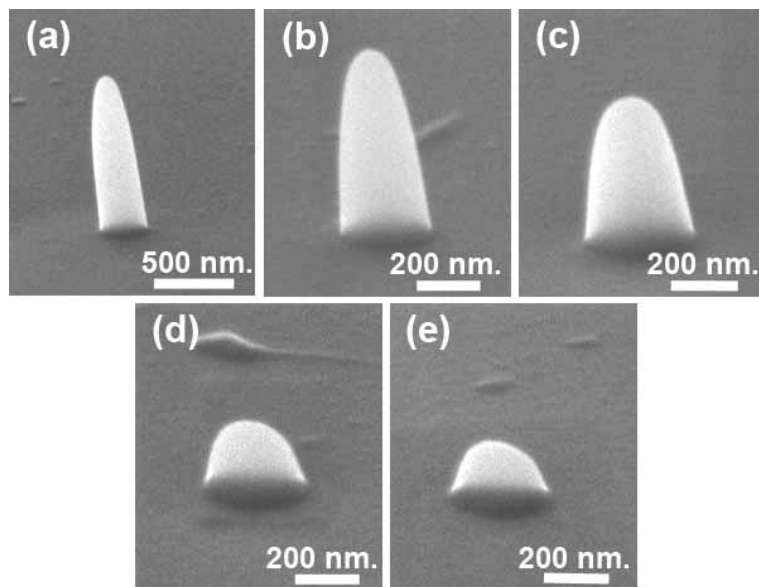


Figura 5.13: Imatges SEM de puntes amb el material homogeni dipositades a diferents condicions. (a) 0.2 Torr i 200 pA, (b) 0.4 Torr i 200 pA, (c) 0.6 Torr i 200 pA, (d) 0.8 Torr i 200 pA, (e) 1 Torr i 200 pA.

L'obtenció de nuclis d'or envoltats per una crosta de carbó permetria una purificació de la nanoestructura utilitzant mètodes alternatius al procés de recuit. Una possibilitat seria l'eliminació de la crosta orgànica per *reactive ion etching* (RIE). En les imatges SEM de les puntes dipositades (figura 5.13) s'observa una homogeneïtat del material. Això difereix dels resultats presentats per Mølhave i no ens permet seguir l'estratègia del RIE com a procés per a la purificació de les nanoestructures.

5.4 Deposició de matrius de nanopunts d'or sobre un substrat de silici

En base als resultats presentats a l'apartat anterior, s'han fabricat matrius de 30×30 nanopunts d'or amb un període de 350 nm sobre un substrat de silici tant en el buit com en presència de vapor d'aigua a una pressió de 0.08 Torr (figura 5.14). En ambdós casos la tensió de columna s'ha fixat a 30 kV i el corrent de feix a 250 pA.

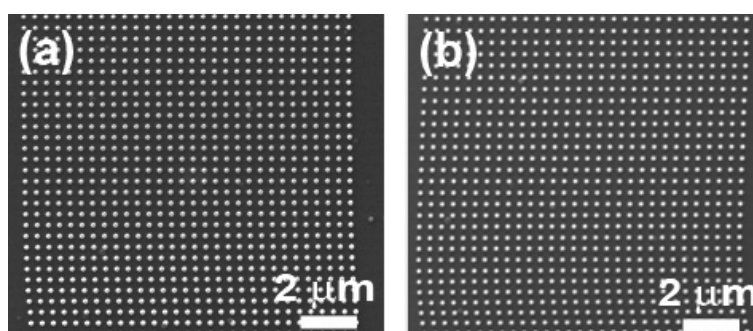


Figura 5.14: Imatges SEM de matrius de 30×30 nanopunts sobre un substrat de silici dipositades (a) al buit i (b) en presència de vapor d'aigua (0.08 Torr).

El procés de recuit s'ha realitzat en aire a 400 °C durant 30 minuts, tal i com s'ha indicat a l'apartat anterior. Després del recuit s'observa una reducció considerable de les dimensions dels nanopunts. Els punts dipositats en el buit (figures 5.15.a i 5.15.b) presenten una reducció de diàmetre des de 189 nm fins a 68 nm i els dipositats en mode ESEM (figures 5.16.a i 5.16.b) des de 178 nm fins a 68 nm. Per tal de determinar la reducció d'alçada dels punts degut al procés de recuit, s'han realitzat mesures amb el microscopi de força atòmica. En el cas dels nanopunts dipositats en el buit (figures 5.15.c i 5.15.d) l'alçada experimenta una reducció des de 110 nm fins a 48 nm i en el cas dels nanopunts dipositats en ESEM (figures 5.16.c i 5.16.d) la reducció va des de 125 nm fins a 64 nm.

Com que el sistema d'espectrografia per dispersió de raigs X que fem no permet la inspecció composicional sobre un nanopunt individual, s'ha optat per l'avaluació indirecta de la puresa d'or mitjançant mesures òptiques. Les mesures s'han realitzat amb el microscopi òptic descrit a l'apartat 5.2 en la configuració de reflexió i camp obscur, obtenint així una mesura de la llum dispersada per les nanoestructures.

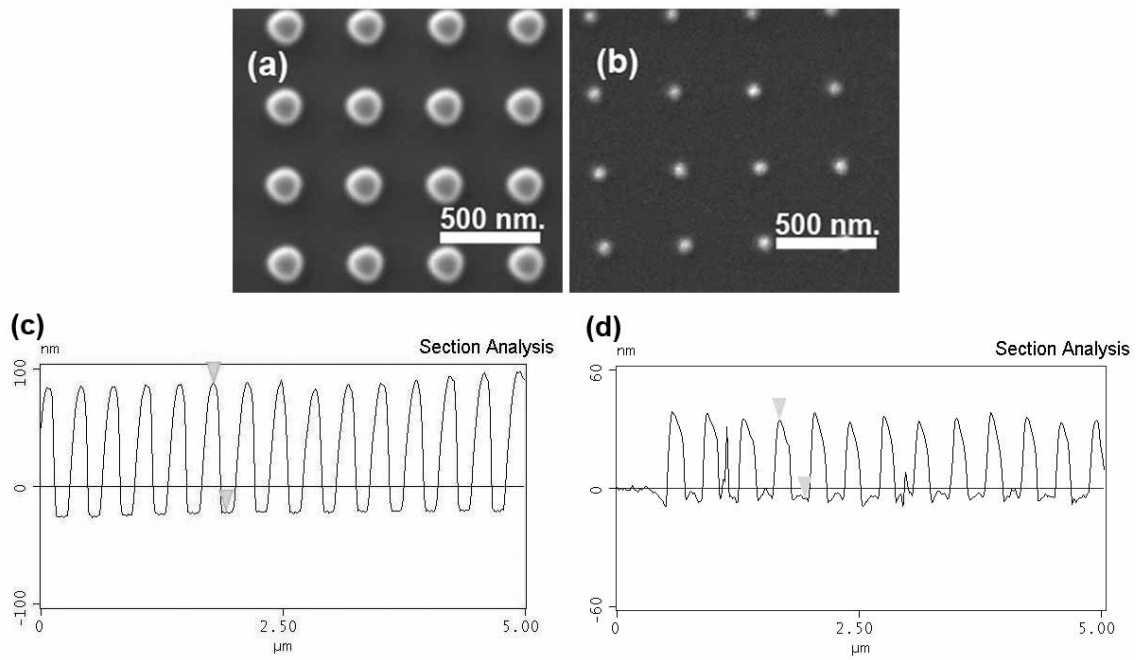


Figura 5.15: Nanopunts dipositats al buit. Imatge SEM (a) abans del recuit i (b) després del recuit. Perfil AFM (c) abans del recuit i (d) després del recuit.

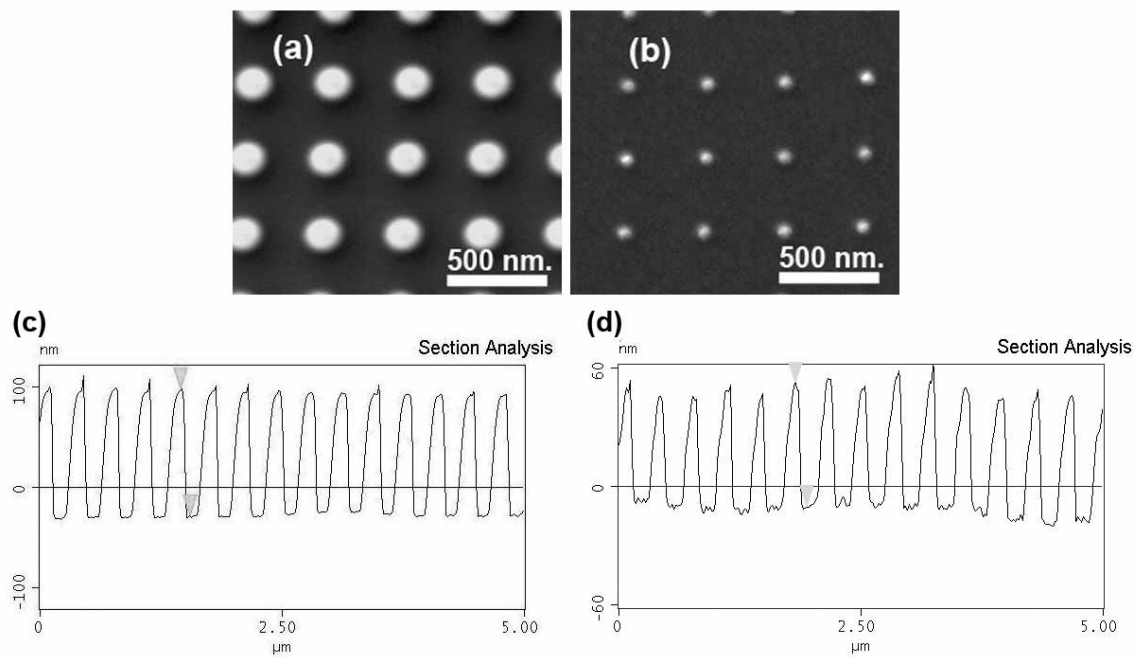


Figura 5.16: Nanopunts dipositats en mode ESEM. Imatge SEM (a) abans del recuit i (b) després del recuit. Perfil AFM (c) abans del recuit i (d) després del recuit.

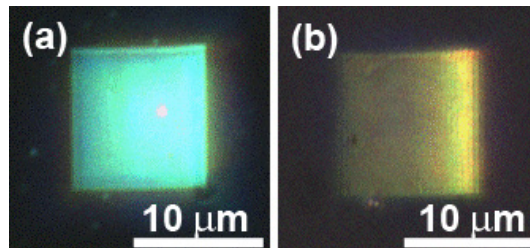


Figura 5.17: Imatges òptiques d'una matriu de nanopunts fabricada amb FEBID en el buit sobre un substrat de Si (a) abans del recuit i (b) després del recuit.

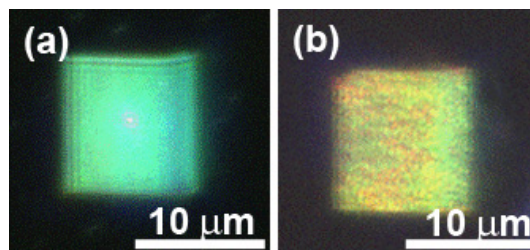


Figura 5.18: Imatges òptiques d'una matriu de nanopunts fabricada amb FEBID en mode ESEM (0.08 Torr) sobre un substrat de Si (a) abans del recuit i (b) després del recuit.

Tal i com mostren les figures 5.17 i 5.18, en les imatges s'observa un canvi de color d'un blau blanquinós abans del recuit, a un groc vermellós després del recuit. Aquestes observacions indiquen la creació d'una banda selectiva de dispersió de la llum que es pot associar a la ressonància del plasmó superficial localitzat (LSP) del nanopunt. Amb el nostre sistema d'espectrografia òptica no fou possible mesurar de forma clara l'espectre d'aquesta ressonància degut a que els nanopunts oferien un senyal bastant pobre. Aquesta manca de senyal es pot atribuir parcialment al *quenching* de la ressonància plasmònica per la forta absorció que presenta el substrat de silici en el corresponent marge de freqüències.

5.5 Deposició de matrius de nanopunts d'or sobre un substrat transparent

Encoratjats pels resultats obtinguts sobre substrat de silici presentats en l'apartat anterior, s'ha estès l'estudi a substrats transparents, ja que ofereixen major flexibilitat per a aplicacions òptiques.

S'ha fabricat una nova matriu de nanopunts d'or sobre un substrat de vidre amb una capa prima d'*indium tin oxide* (ITO). Aquest tipus de substrat és àmpliament utilitzat en els processos de litografia per feix d'electrons.

Tot i que les imatges SEM sobre la mostra preparada mostren punts ben definits (figura 5.19.a), es pot observar patrons de baix contrast entre els nanopunts dipositats (figura 5.19.b).

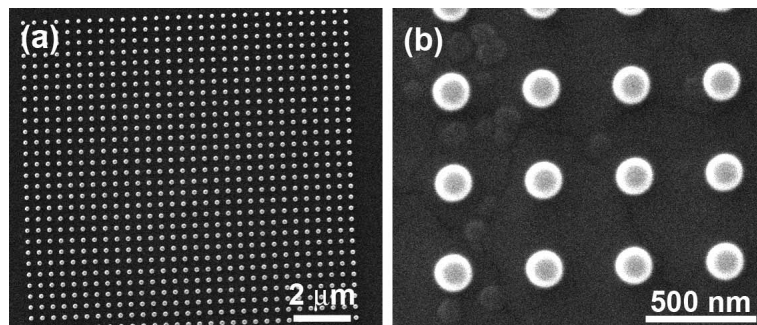


Figura 5.19: Imatges SEM d'una matriu de nanopunts dipositada sobre un substrat d'ITO.

Les observacions òptiques en camp obscur revelen que aquests patrons, dominants a la

imatge òptica de dispersió, estan situats sota el pla superficial de la mostra (figura 5.20.a). Aquest efecte s'atribueix a una reacció química entre el precursor acetilacetonat i la capa oxidada de la superfície. Amb l'objectiu de minimitzar aquesta reacció, s'ha repetit la mostra, cobrint el substrat d'ITO amb una capa de titani de 4 nm. En la inspecció òptica s'observa una disminució de l'efecte, però encara es prou significat com per permetre fer una mesura s'espectrografia òptica (figura 5.20.b). Finalment, s'ha decidit utilitzar vidre amb una capa de 4 nm de titani. Aquesta capa de titani és prou conductora per evacuar càrregues i manté raonablement la transparència del substrat, alhora que minimitza el *quenching* de la ressonància dels punts. En aquest cas no es produeix cap reacció, i s'obté una imatge òptica clara de la matriu de nanopunts (figura 5.20.c).

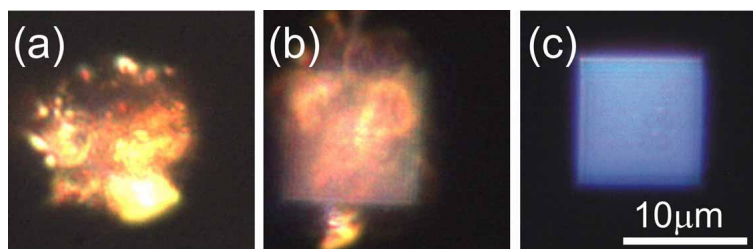


Figura 5.20: Imatges òptiques en camp obscur d'una matriu de nanopunts dipositada (a) sobre un substrat d'ITO, (b) sobre un substrat d'ITO recobert amb 4 nm de titani, i (c) sobre un substrat de vidre recobert amb 4 nm de titani.

En la utilització d'aquest tipus de substrat, s'ha observat una lleugera reducció del ritme de deposició respecte al substrat de silici, i és per aquest motiu que d'ara endavant ens centrarem en la deposició de nanoestructures en el buit per tal de mantenir temps de deposició raonables.

5.6 Anàlisi del ritme de creixement de les nanodeposicions

Amb l'objectiu d'avaluar el ritme de creixement sobre un substrat de vidre revestit amb 4 nm de titani, s'ha fabricat una matriu de nanopunts amb un temps de deposició de punt incremental des de 3 s fins a 8 s (figura 5.21.a). El corrent de feix i la tensió de la columna s'han mantingut a 250 pA i a 30 kV, respectivament. A partir de les imatges SEM s'ha determinat el diàmetre de les deposicions abans (figura 5.21.a) i després del recuit (figura 5.21.b), i mitjançant mesures AFM se n'han determinat les alçades.

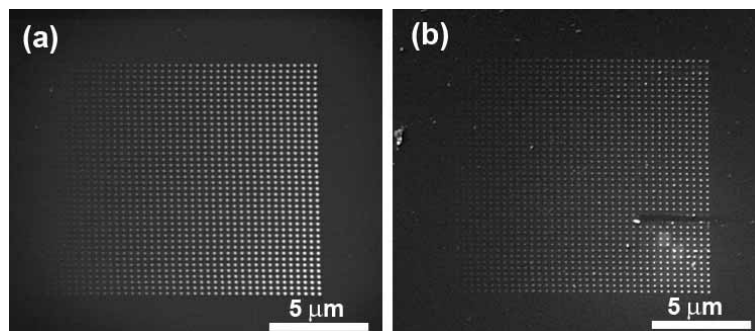


Figura 5.21: Imatges SEM d'una matriu de nanopunts dipositada amb temps de punt incremental (a) abans del recuit i (b) després del recuit.

Tal i com es mostra a la figura 5.22, dins del marge de temps de deposició considerat, l'evolució del diàmetre del punt segueix un creixement monòton. Aquest augment de diàmetre s'explica per l'aportació feta pels electrons secundaris, ja que dins del marge considerat el creixement de la deposició està encara sota la influència del substrat. Augmentant el temps de deposició el diàmetre de la deposició arribaria a estabilitzar-se.

Respecte a l'alçada, en un inici el ritme de creixement és lent i s'accelera a mesura que s'augmenta el temps de deposició.

Tot i que el ritme de deposició pel cas de 8 s és menor que en el cas que s'utilitzi un substrat de silici, després del procés de recuit s'ha observat una reducció de les dimensions del punt més baixa (40% de diferència en alçada i 20% en diàmetre). Això sembla indicar que la proporció d'or en el substrat de vidre amb 4 nm de titani és més alta que en el substrat de silici.

5.7 Mesura de la ressonància plasmònica de nanopunts d'or

S'han realitzat mesures d'espectrografia òptica amb llum despolaritzada sobre la matriu fabricada amb un temps de deposició de punt de 8 s tant abans com després del procés de recuit.

Abans del procés de recuit la mesura de dispersió mostra un senyal pla en tot el espectre visible (línia blava a la figura 5.23.a). El recuit a 400 °C durant 30 minuts provoca un canvi dràstic del color de la matriu. El diàmetre dels nanopunts de la matriu recuita és de 80 nm i l'alçada és de 80 nm (reconstrucció 3D a la figura 5.23.c). La mesura de dispersió de

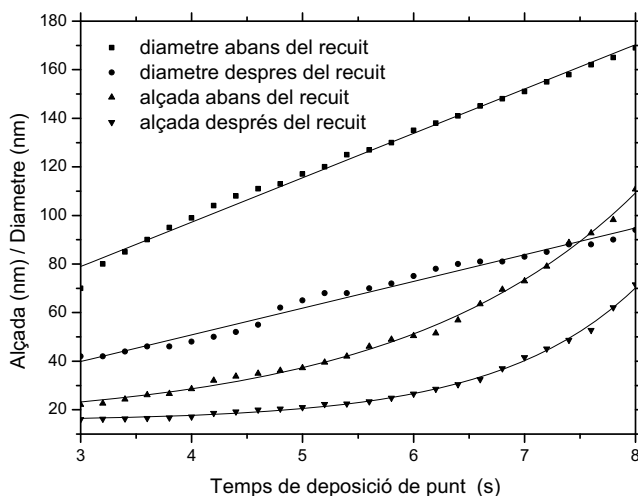


Figura 5.22: Evolució respecte el temps de deposició del diàmetre i l'alçada de punts dipositats en un substrat de vidre recobert amb titani, abans del recuit i després del recuit.

la matriu recuita mostra un màxim clar centrat al voltant dels 600 nm i amb una amplada espectral de 80 nm (línia verda a la figura 5.23.a), que hem atribuït a la ressonància del plasmó de superfície localitzat (LSP) del punt.

Per tal de comprovar aquesta hipòtesi, s'ha fabricat una altra matriu amb un temps de deposició de punt més elevat (12 s). Una vegada realitzat el procés de recuit, el diàmetre dels nanopunts de la nova matriu és de 120 nm i l'alçada és de 80 nm (reconstrucció 3D a la figura 5.23.c). La ressonància de la mesura de dispersió (línia vermella a la figura 5.23.a) es desplaça cap al vermell uns 80 nm i es situa al voltant dels 680 nm. Tanmateix, s'eixampla significativament el pic.

Per tal de corroborar aquests resultats s'han realitzat simulacions numèriques basades en el mètode del diàdic de Green, modelant els nanopunts com a cilindres d'or pur (reconstrucció 3D a la figura 5.23.d) amb una funció dielèctrica extreta de [135]. Les gràfiques obtingudes a les simulacions (figura 5.23.b) estan en concordança amb les mesures fetes a les matrius, tant en la situació de la ressonància com en l'eixamplament del pic situat a 680 nm. Les petites diferències que hi apareixen les atribuïm a la suposició del model cilíndric i a la consideració que l'or és pur.

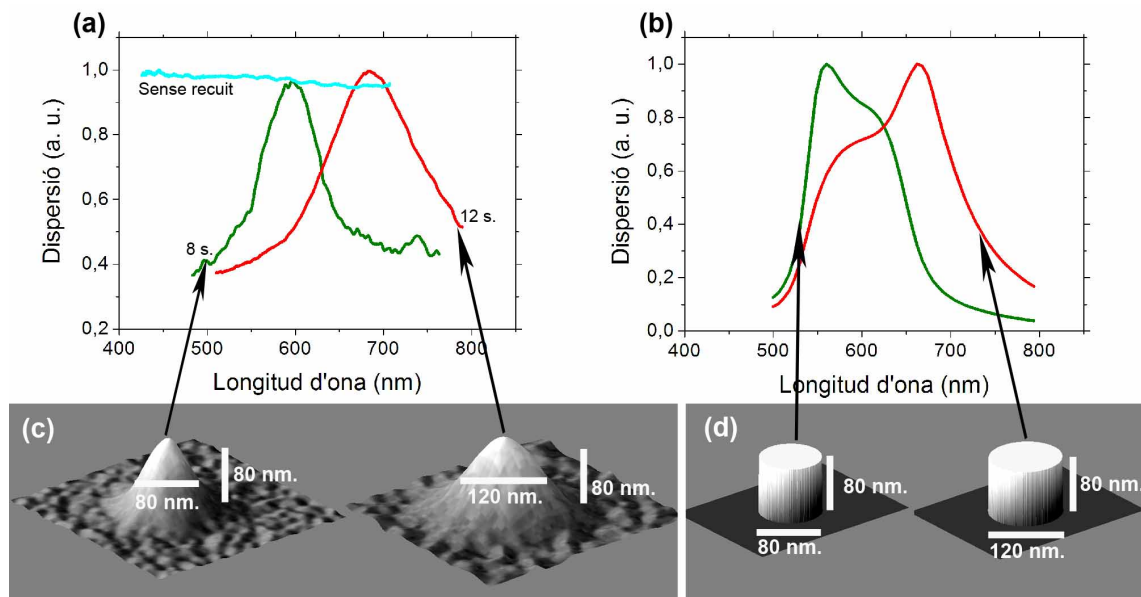


Figura 5.23: (a) Mesura de dispersió de la matriu de nanopunts d'or abans del recuit (en blau), amb un temps de depocició de punt de 8 s després del recuit (en verd) i amb un temps de depocició de punt de 12 s després del recuit (en vermell). (b) Simulacions numèriques per un cilindre d'or pur de 80 nm de diàmetre i 80 nm d'alçada (en verd), i un cilindre d'or pur de 120 nm de diàmetre i 80 nm d'alçada (en vermell). (c) Reconstrucció 3D (a partir d'imatges SEM) dels nanopunts mesurats. (d) Model 3D de les estructures emprades en les simulacions.

5.8 Creixement d'estructures plasmòniques amb una elevada relació d'aspecte

En les tècniques de litografia convencionals basades en un procés de *lift-off*, la relació d'aspecte de les estructures queda limitada. La raó principal és que l'alçada final correspon a una fracció de la capa de resina. Per a superar aquesta limitació, una solució seria augmentar el gruix de la resina, però això redueix significativament la resolució lateral.

Un dels avantatges del FEBID respecte d'altres tècniques de nanofabricació és el control de l'alçada de les nanoestructures dipositades. Augmentant el temps d'exposició del feix d'electrons sobre un punt durant el procés FEBID es poden fer créixer agulles d'or amb una elevada relació d'aspecte (figura 5.24.a).

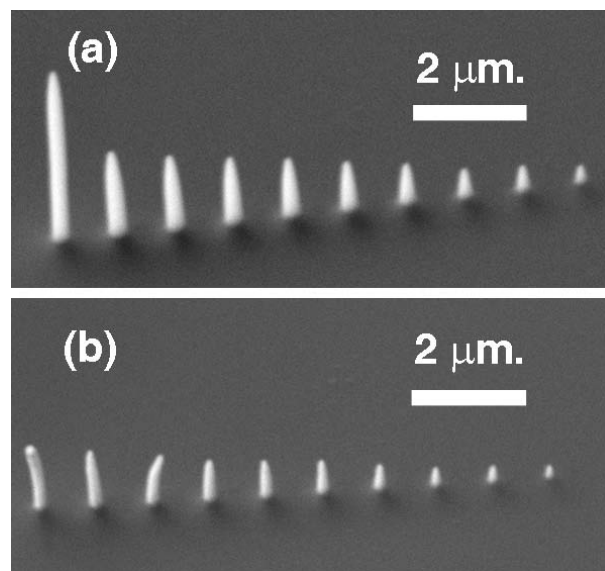


Figura 5.24: Agulles d'or amb una elevada relació d'aspecte fabricades amb temps de deposició entre 30 s i 10 minuts: (a) abans i (b) després del recuit (imatges SEM amb una inclinació de 45°).

A les figures 5.25 5.26 i 5.27 es presenten les mesures d'alçada, diàmetre i relació d'aspecte de les estructures de la figura 5.24 abans i després del recuit. A mesura que augmenta el temps de deposició augmenta tant el diàmetre com l'alçada fins a un temps de deposició al voltant dels dos minuts. A partir d'aquest temps l'alçada de la deposició continua creixent, mentre que el diàmetre s'estabilitza (a uns 300 nm i 200 nm, abans i

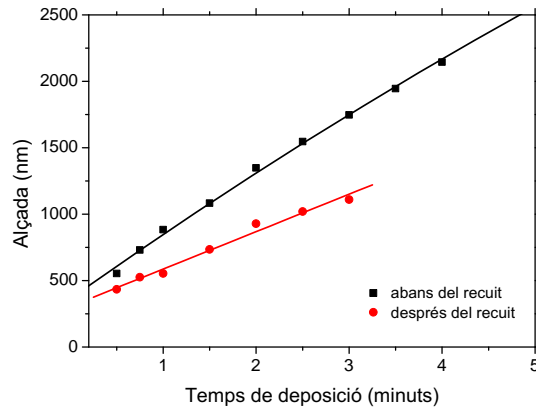


Figura 5.25: Evolució de l'alçada de les agulles d'or abans i després del recuit.

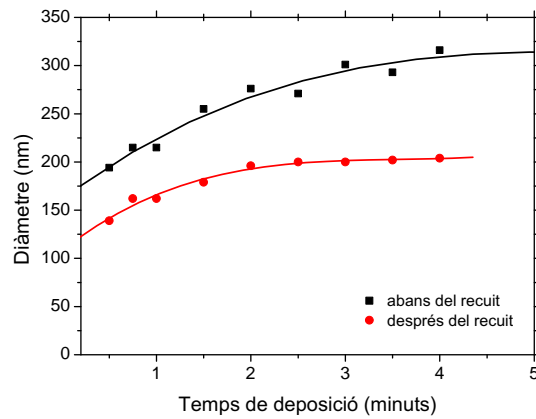


Figura 5.26: Evolució del diàmetre de les agulles d'or abans i després del recuit.

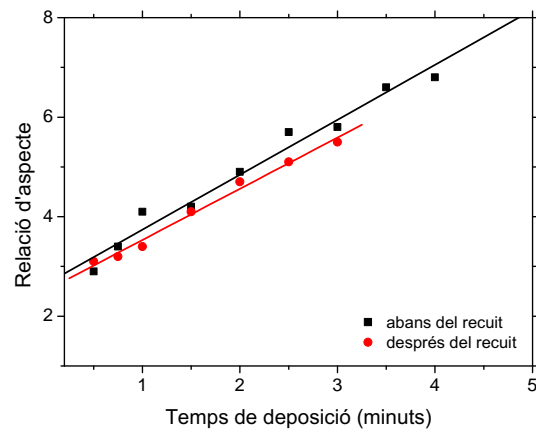


Figura 5.27: Evolució de la relació d'aspecte de les agulles d'or abans i després del recuit.

després del recuit, respectivament). Es pot observar que fins a un temps de deposició de 3 minuts (correspon a una relació d'aspecte per sobre de 5:1) les agulles no es torcen pel procés de recuit (figura 5.24.b).

5.9 Conclusions

En aquest capítol s'ha demostrat la utilització del FEBID com a tècnica de fabricació de nanoestructures plasmòniques d'or sobre un substrat transparent.

S'ha mostrat que els problemes de puresa i de reactivitat del precursor orgànic es poden solventar fent servir vidre recobert amb una capa prima de titani combinat amb el recuit *ex situ*.

Aquest mètode ens permet fer créixer nanoestructures amb ressonància plasmònica i amb una relació d'aspecte base-alçada significativa, impossible d'aconseguir amb tècniques de *lift-off*.

Creixement d'antenes òptiques mitjançant deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat

Entre la diversitat de nanoestructures plasmòniques en estudi, els *rods* fabricats amb metalls nobles han esdevingut de particular interès per la seva contribució a una àmplia varietat d'aplicacions. Com a exemple, s'han utilitzat per a SERS [136], com a agents de contrast eficients en imatges biològiques [137][138] o per a guiar llum a través de cavitats amb seccions petites [139]. Anant més enllà, els *rods* metàl·lics es poden utilitzar com a antenes òptiques elementals, en traslladar conceptes coneguts en ones de ràdio cap al règim òptic [140][141].

En aquest capítol es presenten resultats sobre la construcció i mesura d'antenes plasmòniques formades a partir de *nanorods* d'or fabricats mitjançant deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat. S'estudia la influència dels paràmetres de creixement en la homogeneïtat geomètrica de les estructures. Utilitzant l'espectrografia òptica per dispersió, s'ha mesurat la ressonància òptica de *nanorods* amb diferents relacions d'aspecte. Les mesures mostren ressonàncies que estan en concordança amb el que es coneix de les antenes d'or pur, validant així el mètode de fabricació FEBID com a tècnica novedosa i alhora rellevant de construcció de nanoestructures plasmòniques.

6.1 Fabricació de *nanorods* amb FEBID

Depenent de l'aplicació que es consideri, els *nanorods* de metall noble es poden fabricar per síntesi química [142][143], per litografia per feix d'electrons [144][145] o per *FIB milling* [146]. Els darrers dos mètodes són molt precisos i per tant idonis quan cal un acurat posicionament sobre una superfície, prova d'això és que aquests processos actualment estan àmpliament implantats en la majoria de laboratoris de recerca. Tot i la seva flexibilitat, la litografia per feix d'electrons té certes mancances, com ara la dificultat d'utilitzar-la en substrats no plans. El *FIB milling* ens permet superar aquesta dificultat, però la mostra sofreix una forta contaminació d'ions pesats que poden afectar les propietats òptiques de l'estructura final i augmentar les pèrdues per absorció. Una alternativa potencial a aquests mètodes és la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (FEBID).

En aquest estudi les deposicions s'han realitzat amb l'instrumental descrit en el capítol 5. El corrent de feix i la tensió de columna s'han fixat a 250 pA i a 30 kV, respectivament. Com a substrat s'ha utilitzat vidre recobert per una capa prima de titani de 4 nm de gruix. Aquesta capa permet l'evacuació de càrregues a la superfície del substrat i no provoca reaccions químiques amb el precursor emprat com les que s'han observat en el cas de la utilització d'*indium tin oxide* (ITO).

Mentre que els punts d'or i les agulles creixen amb una exposició puntual del feix, el creixement de *rods* sobre la superfície del substrat, requereix un moviment del feix per tal d'aconseguir la seva forma allargada. S'han considerat dos mètodes per a realitzar el moviment del feix. El primer mètode consisteix en fer créixer el *rod* com a una única línia d'exposicions puntuals. Els paràmetres emprats en el primer mètode han estat un temps d'exposició de punt de 4 s i un salt entre punts de 60 nm. En el cas del segon mètode la forma de *rod* s'aconsegueix movent el feix endavant i endarrere de forma successiva deu vegades amb un temps d'exposició de punt menor. Els paràmetres emprats en el segon mètode han estat un temps d'exposició de punt de 400 ms i un salt entre punts de 40 nm. En el segon mètode el temps d'exposició total del *rod* es més elevat que en el primer mètode ja que amb aquest sistema de moviment ràpid del feix s'aconsegueix un ritme de creixement més lent [114].

La figura 6.1 mostra imatges de microscopi de rastreig de matrius de 3×3 *rods* fabricats amb ambdós mètodes. Les estructures fabricades amb el mètode 1 (figura 6.1.a) presenten

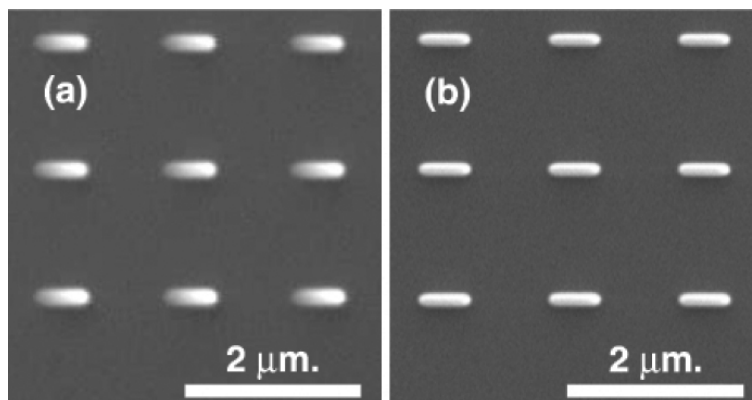


Figura 6.1: Imatges SEM de matrius de *rods*, abans del procés de recuit, fabricats amb FEBID emprant els dos mètodes investigats. (a) Mètode 1: una única línia amb exposicions puntuals. (b) Mètode 2: movent el feix endavant i endarrere de forma successiva deu vegades.

un perfil fortament asimètric amb un increment d'alçada des del punt inicial al punt final. Aquest fenomen s'atribueix a un efecte de proximitat que propicia una deposició acumulativa des d'un punt al punt següent [109]. Aquesta hipòtesi es sustenta en el fet que la deposició en direcció vertical esdevé més ràpida després de dipositar-se una primera capa base [31]. Per tal de superar aquest entrebanc, s'ha aplicat el segon mètode en el qual el feix triga menys en cada punt exposat. En la figura 6.1.b els *rods* resultants tenen una alçada molt més regular al llarg del seu eix longitudinal.

Les estructures dipositades de la figura 6.1 són d'un material format per nanocristalls d'or dispersats dins de material orgànic. Aquesta composició estructural no li confereix cap comportament òpticament ressonant com s'esperaria per a l'or pur. Tal i com s'ha descrit en l'apartat 5.7, les estructures dipositades sense cap post-procés de purificació presenten una resposta de dispersió de la llum plana en tot el marge visible. Per tal de formar un nucli continu de metall i incrementar la concentració d'or, les mostres s'han sotmès a un procés de recuit en aire a 400 °C durant 30 minuts. Encara que el nostre sistema no permet obtenir una anàlisi EDX fiable a l'escala d'un únic *rod*, els experiments descrits a l'apartat 5.3 realitzats sobre quadrats amb una àrea major, ens indiquen que la concentració d'or pot ésser del 82% *wt*, validant així aquest mètode de purificació. La millora de la concentració de metall es corrobora amb el significatiu decreixement de les dimensions del *rod*, indicant la sublimació de part orgànica del compost (figures 6.2.a i

6.2.b). Una vegada realitzat el procés de recuit, la longitud dels *rods* preparats amb el mètode 2 decreix de 600 nm a 440 nm, i l'amplada decreix de 140 nm a 60 nm.

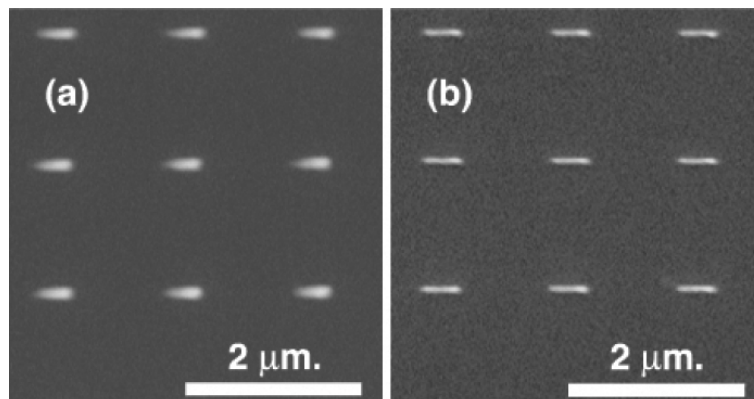


Figura 6.2: Imatges SEM de les matrius de *rods* de la figura 6.1 després de 30 minuts de recuit a 400°C. (a) Fabricats amb el mètode 1 i (b) amb el mètode 2.

S'han realitzat mesures amb el microscopi de força atòmica (mode *tapping*) sobre els *rods* recuits de la figura 6.2.b mostrant una alçada mitjana d'uns 60 nm (figura 6.3). Encara que perdura una acumulació de material als extrems del *rod*, el mètode 2 es perfila com una forma eficient per tal de minimitzar els problemes relacionats amb l'efecte proximitat.

6.2 Propietats òptiques dels *nanorods* fabricats amb FEBID

S'ha utilitzat espectrografia òptica de dispersió com a eina per a mesurar la resposta òptica de les matrius de *rods* d'or fabricades amb el mètode 2 i amb les diferents dimensions que indica la figura 6.3. Les mesures de dispersió de la llum en els *nanorods* s'han realitzat en la configuració de transmissió en camp obscur i amb l'equipament òptic descrit a l'apartat 5.2. S'ha utilitzat un polaritzador lineal per a controlar l'estat de polarització de la llum blanca que il·lumina la mostra i així poder comprovar les diferents ressonàncies de les estructures (figura 6.4.a).

Les figures 6.4.b i 6.4.c mostren l'espectre de dispersió òptica mesurat per a les tres dimensions diferents de *rods* i per a dues polaritzacions de la llum blanca incident. Per a una polarització lineal en el eix *Y* abans del condensador de llum (polarització *L* a la figura 6.4.a), el camp elèctric a la superfície de la mostra presenta components no nul·les al llarg de l'eix *Y* i *Z* (figura 6.4.b). Tanmateix, sota polarització *T*, els *rods* presenten

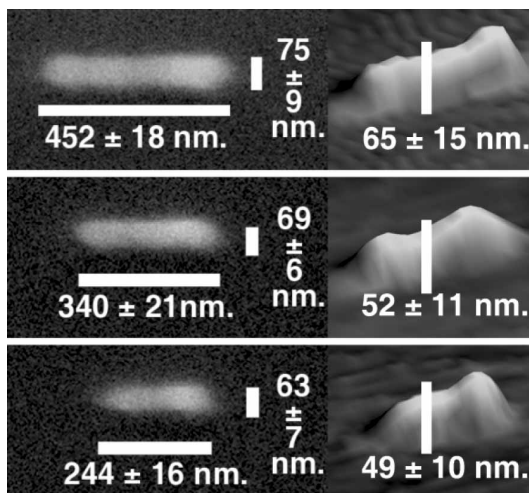


Figura 6.3: Imatges SEM (esquerra) i imatges AFM (dreta) de *rods* amb diferent relació d'aspecte, després de 30 minuts de recuit a 400 °C. Els marges d'error en longitud i amplada indiquen la desviació màxima en dimensions del conjunt de nanorods de la matriu. Els marges d'error en alçada indiquen la desviació màxima dins el mateix nanorod.

components de camp en l'eix X i en l'eix Z (figura 6.4.c). L'espectrografia de dispersió realitzada sota la polarització L mostra una resposta de doble pic. Per a la polarització L , la ressonància a la longitud d'ona baixa no es modifica en augmentar la longitud dels *rods* des de 240 nm fins a 440 nm, mentre que el segon pic espectral es va desplaçant cap a longituds d'ona altes (vermell). Aquest comportament ens permet atribuir el pic fixe a una ressonància vertical (eix Z) i el segon pic a una ressonància longitudinal (eix Y). La longitud d'ona de ressonància de l'últim pic és prou llunyana espectralment per a pensar que es tracti d'un mode $\lambda/2$ (dipolar), raó per lo que ho interpretem com un mode d'ordre superior de l'antena. Sota la polarització T l'espectre mostra un únic pic centrat a 650 nm. Com l'amplada i l'alçada dels *rods* tenen aproximadament les mateixes dimensions, creiem que tant el modes verticals com els transversals contribueixen a aquesta ressonància.

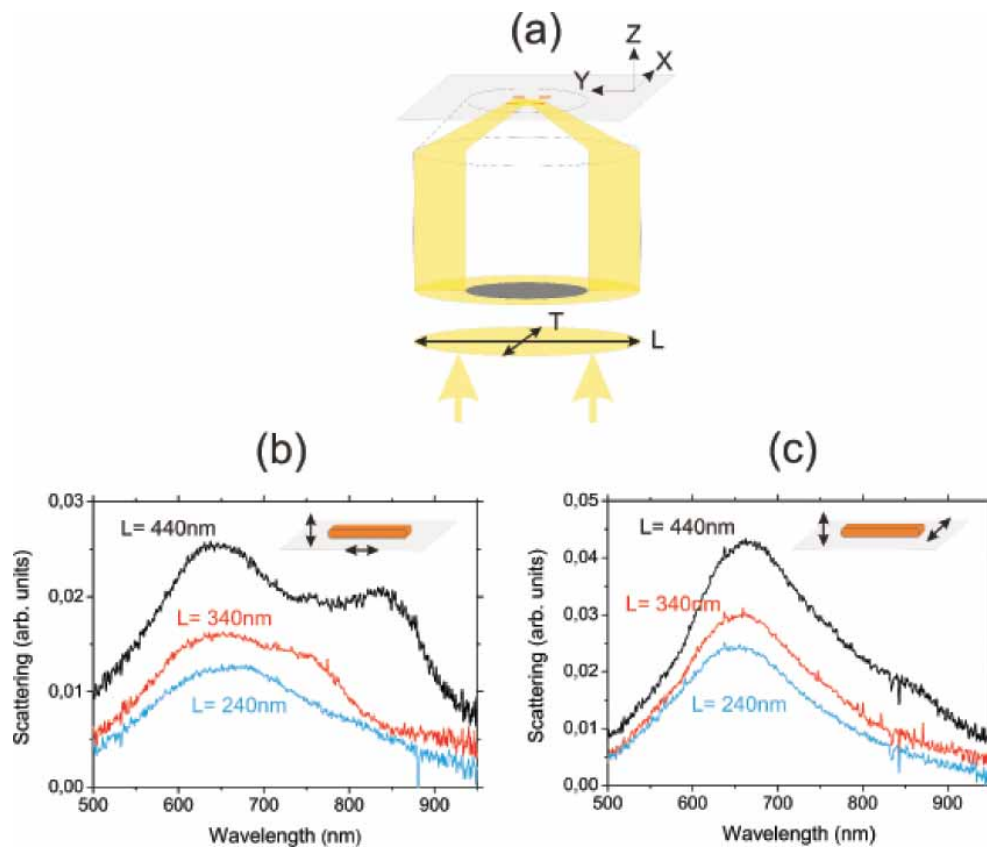


Figura 6.4: (a) Esquema de la configuració òptica. (b-c) Mesura de l'espectre de dispersió per (b) la polarització L i (c) la polarització T .

6.3 Paràmetres per a dipositar nanoantenes amb una geometria complexa

Encoratjats pels resultats obtinguts en la construcció i mesura d'antenes òptiques basades en *nanorods* sobre un substrat transparent amb superfície plana, s'ha decidit estendre l'estudi a la construcció de nanoantenes, amb una geometria complexa i en l'obertura de l'extrem d'una fibra estirada, per a aplicacions de microscopia òptica de camp proper (SNOM). Aquest treball s'està duent a terme en col·laboració amb en Lars Neumann i en Niek van Hulst del grup *Molecular Nanophotonics* de l'ICFO.

Per a la construcció d'aquest tipus d'antenes és imprescindible el posicionament acurat del feix, una elevada resolució i el control de les dimensions de l'antena. Tot això sense oblidar la necessitat d'una concentració d'or elevada per a assegurar la ressonància de les nanoestructures. Així doncs, cal reajustar els paràmetres de deposició per a fabricar aquest tipus d'estructures.

Segons la literatura i els resultats obtinguts a l'apartat 5.3, l'ús d'un corrent de feix elevat proporciona una major concentració de metall en el material dipositat. El corrent de feix depèn de la tensió de la columna, del corrent de polarització del filament i de l'*spot size*; amb l'augment de qualsevol d'aquests paràmetres s'augmenta el corrent de feix, però existeix un compromís amb la resolució, l'estabilitat del feix i el volum de material dipositat.

Una tensió de columna elevada proporciona una major estabilitat del feix i, a més, facilita l'ajust de paràmetres com ara l'astigmatisme. Per altra banda, en ser més alta la tensió d'acceleració dels electrons, aquests penetren a més profunditat dins del substrat, provocant que molts dels electrons secundaris generats no tinguin suficient energia per a arribar a emergir a la superfície del substrat i dissociar les molècules de precursor; això suposa una disminució de la quantitat de material dipositat. A més, en no tenir tanta influència dels electrons secundaris es redueix el diàmetre de les deposicions, la qual cosa implica un augment de la resolució lateral. En aplicacions com les que es tracten en aquesta tesi l'ús d'una tensió de columna elevada es considera una bona elecció.

Un corrent de polarització massa elevat redueix el temps de vida del filament i, fins i tot, el pot arribar a cremar. En aquest sentit, hem establert la limitació pròpia de no

sobrepasar els $50 \mu\text{A}$ de corrent de filament.

Un *spot size* elevat proporciona un augment del corrent del feix i una major àrea d'irradiació, cosa que propicia l'augment del volum de material dipositat, però suposa una pèrdua de resolució i per tant un augment de les dimensions mínimes de les nanoestructures.

En la deposició de matrius de nanoestructures com ara els nanopunts (apartats 5.4 i 5.5) o els *nanorods* (apartat 6.1) és important ajustar els paràmetres per a obtenir un bon ritme de creixement; si no és així, el temps total d'exposició del disseny pot ésser massa elevat i provocar errors de posició (deguts a les derives amb la temperatura) o la no uniformitat de les dimensions de les estructures (deguda a variacions en la pressió d'injecció del gas precursor). En el cas que ens ocupa, en tractar-se d'estructures aïllades, no serà tant determinant el ritme de deposició com la resolució obtinguda; així, seran importants aspectes com l'amplada de línia, la fabricació de línies de diferents dimensions, la fabricació de línies paral·leles i properes entre elles, i la fabricació d'estructures amb un (*gap*) d'unes dimensions determinades.

Per tal de complir aquests requeriments tecnològics, s'ha determinat de fixar la tensió de columna a 30 kV (la més alta que permet el microscopi electrònic) i el corrent de polarització de filament a $50 \mu\text{A}$ (la limitació pròpia). S'ha preparat un disseny (figura 6.5) que permet avaluar la resolució del sistema emprat i s'ha exposat a diferents valors d'*spot size* (a les figures es mostren 1.0, 3.0 i 4.5) i de temps d'exposició de punt. Cal dir que el temps d'exposició de punt necessari per a obtenir una determinada quantitat de material dipositat variarà segons el material del substrat utilitzat, ja que el ritme de deposició depèn del nombre atòmic del substrat. L'estratègia de rastreig en exposar les línies ha estat una escriptura desplaçant el feix endavant i endarrere de forma successiva per tal de minimitzar l'efecte de proximitat.

Les figures 6.6, 6.7 i 6.8, presenten els resultats obtinguts abans i després del recuit a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 30 minuts.

El disseny exposat amb un *spot size* d'1.0 (figura 6.6) presenta un gruix de línia acceptable, però pateix de derives de posició que poden ser degudes tant a l'elevat temps d'exposició del conjunt de la mostra (tres vegades superior que a l'emprat amb un *spot size* de 3.0), com a una pitjor estabilitat deguda a l'ús d'un corrent del feix més baix. El disseny exposat amb un *spot size* de 4.5 (figura 6.8) presenta un gruix de línia massa elevat

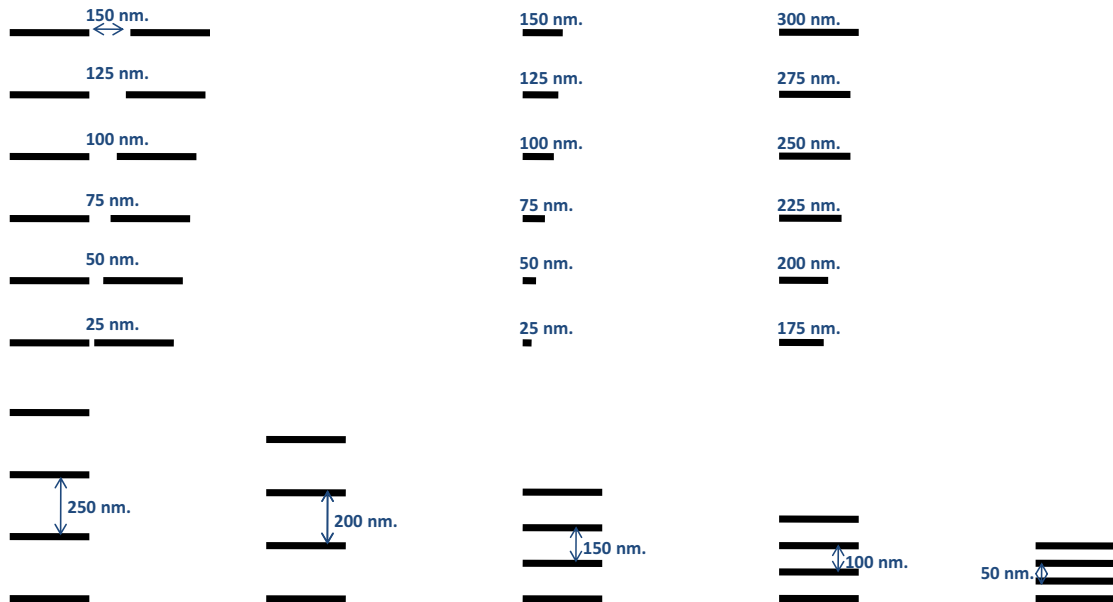


Figura 6.5: Disseny per a avaluar la resolució del sistema per a la deposició de nanoantenes.

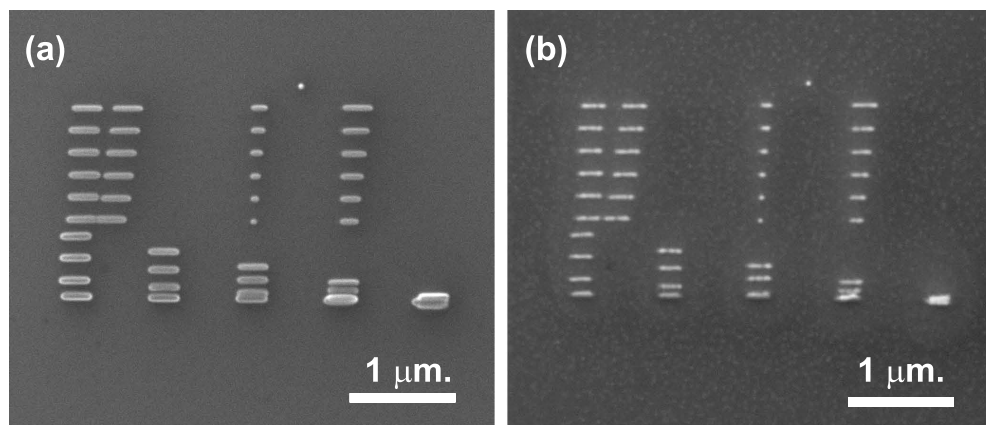


Figura 6.6: Deposició del disseny amb un *spot size* d'1.0 i amb un temps d'exposició de punt de 300 ms. (a) Abans del recuit. (b) Després del recuit.

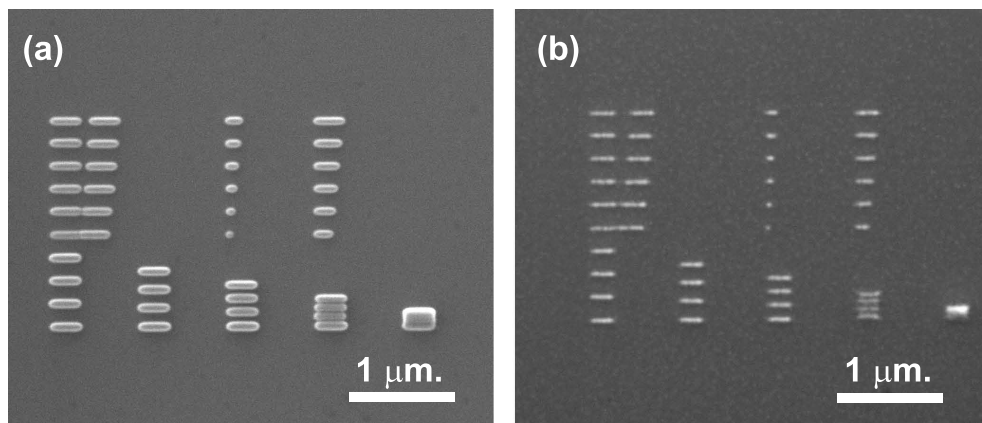


Figura 6.7: Deposició del disseny amb un *spot size* de 3.0 i amb un temps d'exposició de punt de 100 ms. (a) Abans del recuit. (b) Després del recuit.

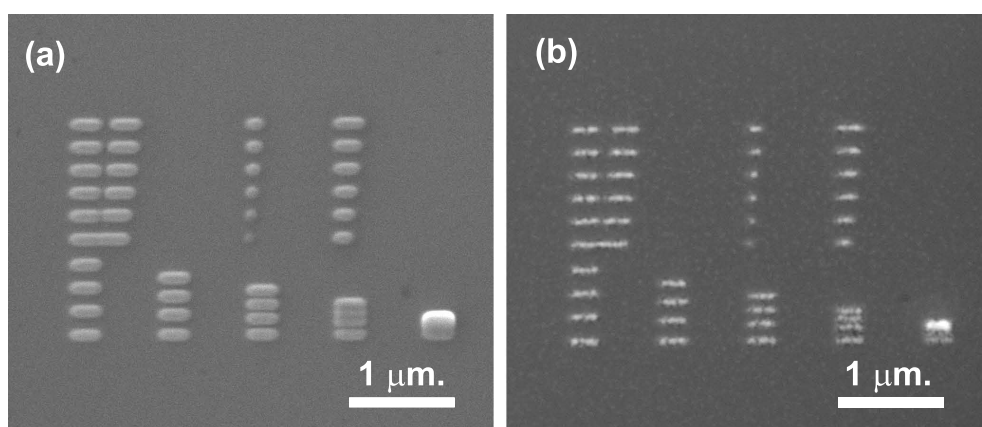


Figura 6.8: Deposició del disseny amb un *spot size* de 4.5 i amb un temps d'exposició de punt de 50 ms. (a) Abans del recuit. (b) Després del recuit.

per a les aplicacions que es pretenen. Es pot observar que els millors resultats s'obtenen emprant un *spot size* de 3.0 (figura 6.7) i un temps d'exposició de punt de 100 ms, el gruix de línia és similar a l'obtingut amb un *spot size* d'1.0 i no s'aprecien derives en la posició. Una vegada realitzat el procés de recuit les estructures fabricades amb un *spot size* de 3.0 són més uniformes que les fabricades amb un *spot size* de 4.5.

Emprant un *spot size* 3.0 i un temps d'exposició de punt de 100 ms s'ha aconseguit, després del procés de recuit, un gruix de línia d'uns 35 nm (70 nm abans del recuit), un espai entre línies paral·leles de 30 nm i un *gap* ben definit de 40 nm.

6.4 Adaptació del sistema per a dipositar a l'extrem d'una sonda d'SNOM

Per a fabricar nanoantenes a l'extrem d'una fibra, caldrà adaptar-la per a possibilitar el procés de l'FEBID i per a que sigui vàlida com a sonda en aplicacions d'SNOM. Per a fabricar la sonda, s'ha estirat la fibra i se li ha retallat la punta amb FIB *ion milling*, deixant una obertura d'uns 500 nm. S'ha evaporat una capa de titani de 10 nm de gruix als laterals i una capa de 4 nm o 10 nm de gruix a l'obertura de la fibra. D'aquesta manera s'assegura la conductivitat de la mostra, cosa que permet l'evacuació de les càrregues dins del microscopi electrònic.

Per a la fabricació de nanoantenes a l'extrem d'una fibra d'SNOM ha calgut adaptar el portamostres del sistema de deposició. La figura 6.9.a mostra el suport per a les fibres i l'agulla injectora del gas precursor dins de la cambra de buit del SEM. En el lateral del portamostres s'han fresat unes ranures que actuen com a guies on s'hi adhereixen les fibres amb pasta de plata per tal d'assegurar un bon contacte elèctric (figura 6.9.b).

En el sistema de deposició utilitzat, i cada vegada que es realitza el buit al microscopi electrònic, s'ha de posicionar l'agulla que injecta el gas precursor prop del portamostres. Això implica que la situació exacta de l'agulla pugui sofrir variacions. És important un ajust acurat de la distància entre l'extrem de l'agulla i la zona de la superfície on es vol realitzar la deposició, ja que determina un major o menor ritme de creixement de les estructures. Aquest procés d'ajust s'ha de dur a terme a l'inici de cada sessió i en canviar el substrat.

La posició de l'agulla en el pla del portamostres (eix *X* i *Y* del SEM) es pot visualitzar

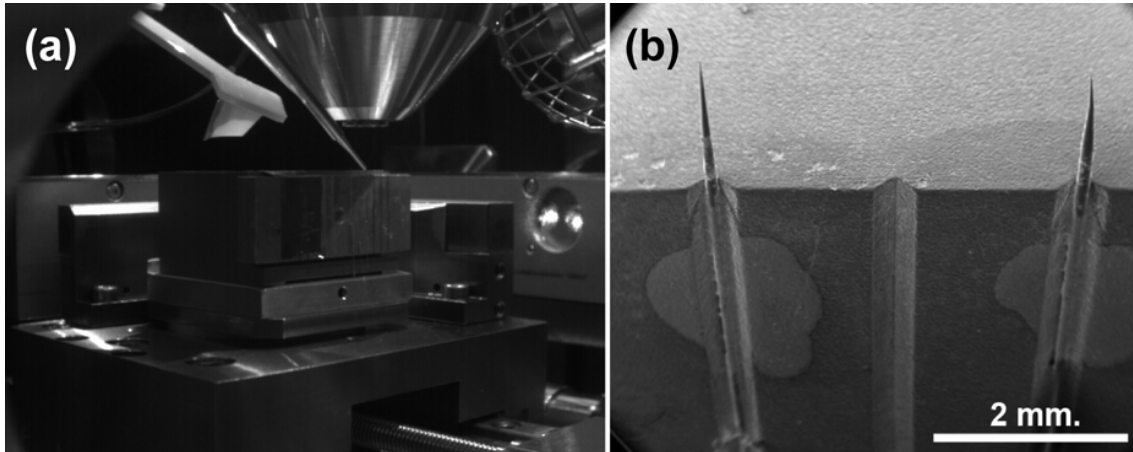


Figura 6.9: (a) Portamostres i agulla injectora a l'interior del SEM durant el procés de l'FEFID. (b) Detall del portamostres.

fàcilment amb el mateix microscopi i reajustar-la si és necessari. En superfícies planes com les utilitzades en els apartats 5.4, 5.5 i 6.1, la determinació de l'alçada (eix Z del SEM) de l'agulla es realitza seguint el següent procés: es situa el portamostres en la posició més baixa, s'insereix l'agulla, es visualitza el seu extrem en el SEM i s'apropa lentament el portamostres cap a l'agulla; quan la superfície del substrat entra en contacte amb l'agulla es pot apreciar amb un lleu moviment de l'extrem de l'agulla. En aquesta posició ja es té una referència de la posició exacta de l'agulla. Una vegada es coneix la posició de l'agulla només cal moure el portamostres a l'alçada relativa que maximitza el ritme de deposició. En l'ajust de l'alçada descrit es sofreix un deteriorament del substrat en la zona en què es produeix el contacte amb l'agulla. Per tant, cal realitzar el procés d'ajust lluny de la zona on es vol dipositar.

Aquest procés d'ajust de l'alçada per contacte no és vàlid per a la determinació de la posició de l'agulla respecte de l'extrem de la fibra on es vol dipositar. Per això, s'ha optat per un procés alternatiu: es situa el portamostres en la posició més baixa, s'insereix l'agulla, es focalitza el seu extrem en el SEM (és la part superior de l'obertura de l'agulla), s'augmenta la magnificació, i s'apropa lentament el portamostres cap a l'agulla sense variar el pla de focalització del microscopi; quan l'extrem de la fibra està focalitzat significa que es troba en el mateix pla que l'agulla, i per tant, ja es té una referència de la posició exacta de l'agulla. Una vegada es coneix la posició de l'agulla només cal moure el portamostres

a l'alçada relativa que maximitza el ritme de deposició. La figura 6.10 mostra l'agulla i l'extrem de la fibra en el mateix pla de focalització.

L'ajust de posició relativa del substrat respecte de l'agulla és diferent segons si s'empra un ajust per contacte o per focalització ja que les alçades de referència sobre l'agulla són distintes. En el cas de l'ajust per contacte la referència es pren en el punt de contacte amb el substrat, és a dir, a la part inferior de l'agulla; en canvi, en el cas de l'ajust per la focalització la referència es pren en la part superior de l'obertura de l'agulla. Per a determinar la diferència d'alçada entre les dues referències, és necessari un procés d'ajust mixt contacte-focalització que es realitza a l'extrem d'una mostra amb la superfície plana preparada per a tal efecte. Aquest procés s'ha de dur a terme quan es varia l'angle d'entrada de l'agulla a la cambra de buit, això ocorre cada vegada que es desmunta el sistema d'injecció de gasos per a la renovació del material precursor.

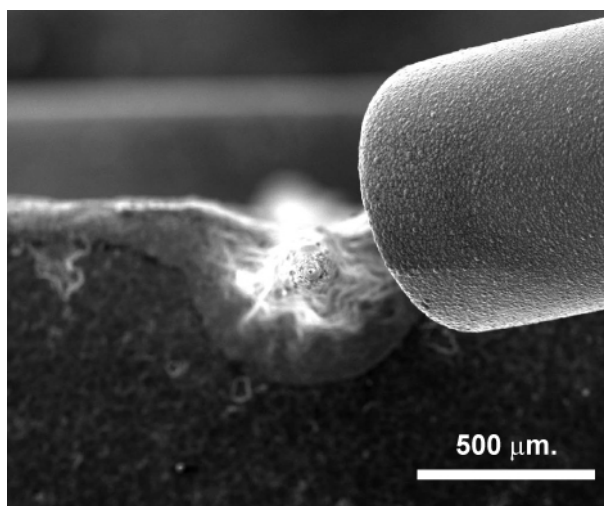


Figura 6.10: Agulla injectora del gas precursor i extrem de la fibra on es vol dipositar la nanoantena en el mateix pla de focalització.

6.5 Deposició de nanoantenes en una sonda d'SNOM

Una vegada adaptat el sistema s'han dipositat diferents estructures en una obertura plana a l'extrem de fibres per a usar-les com a sondes d'SNOM. A la figura 6.11 es mostren *nanorods* i nanoagulles dipositades sobre una fibra recoberta amb una capa fina de titani (figures 6.11.a i 6.11.b) i sobre una fibra recoberta amb alumini (figures 6.11.c i 6.11.d), configuració

habitual en una sonda SNOM. Els nanorods de la figura 6.11.a s'han dipositat fixant l'*spot size* a 3.0 i emprant diferents temps d'exposició de punt. Els dos nanopunts de la part superior de la imatge s'han emprat per a corroborar el correcte ajust de l'astigmatisme del microscopi electrònic. Les nanoagulles de la figura 6.11.c s'han dipositat usant diferents valors d'*spot size*, i foren proves realitzades amb la finalitat d'avaluar les possibilitats que ofereix el sistema sobre aquest tipus de substrats. Tal i com es pot observar, el sistema de deposició permet la fabricació de múltiples estructures de dimensions i formes diferents sobre una mateixa obertura, cosa que fa palesa la flexibilitat que aporta la tècnica de l'FEBID per a la fabricació de nanoantenes amb una geometria complexa.

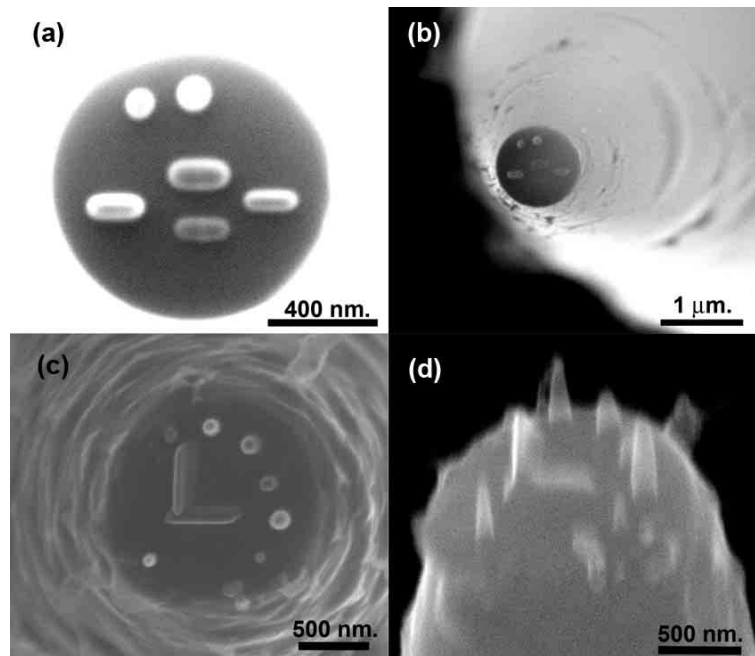


Figura 6.11: (a) Detall de les nanoestructures dipositades a l'extrem d'una sonda d'SNOM. (b) Imatge de l'obertura plana a l'extrem de la fibra. (c) Nanoestructures dipositades en una sonda recoberta d'alumini. (d) Imatge de la mateixa fibra amb una inclinació de 45°.

Per tal de conferir la puresa metàl·lica necessària a les estructures per a que puguin suportar ressonàncies plasmòniques, s'ha realitzat un procés de recuit a diferents temperatures tant dins un forn com en un *hotplate*. El recuit dins el forn aporta una major estabilitat i un control més acurat, i a més, s'obté una distribució més homogènia de la temperatura. Per contra, en el forn utilitzat, el moviment forçat de l'aire pot provocar la

deformació de la nanoestructura i fins i tot el trencament de les fibres. En el recuit en el *hotplate* s'ha cobert la mostra amb un recipient per tal de crear un ambient més homogeni. A més, s'ha inclòs prop de la mostra un termoparell per a monitoritzar de forma continua la temperatura. El *hotplate* utilitzat permet un recuit més ràpid però menys precís que el forn.

Els experiments que s'han dut a terme indiquen que la temperatura de recuit necessària per a purificar les nanoestructures dipositades en les fibres és inferior que en els substrats planars. Així doncs, ha estat necessari un reajust del procés. La figura 6.12 mostra un *nanorod* a l'extrem d'una sonda d'SNOM abans i després del procés de recuit. Es pot observar una reducció de les dimensions, així com una petita deformació de l'estructura. No ha estat possible realitzar una caracterització acurada de la temperatura ja que els resultats obtinguts presenten una gran variabilitat.

Una vegada realitzat el procés de recuit s'observa l'aparició de nanopunts tant a l'obertura com al voltant de la fibra (figura 6.12), que atribuïm a una conglomeració del titani de la capa que ha de permetre l'evacuació de càrregues en el microscopi electrònic. La capa evaporada a l'obertura de la fibra es va fixar en un inici a 10 nm per a assegurar el contacte amb la capa evaporada als laterals de la fibra. Per tal de minimitzar la conglomeració del titani s'ha reduït el gruix de la capa a l'obertura de 10 nm a 4 nm, sense observar problemes significatius d'evacuació de càrrega.

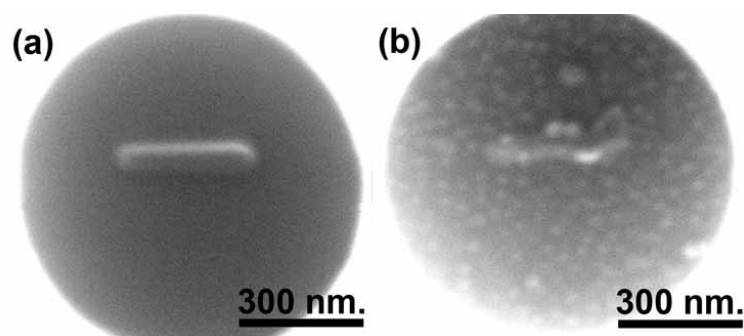


Figura 6.12: (a) *Nanorod* a l'extrem d'una sonda d'SNOM abans del procés de recuit.
(b) Nanopunts al voltant de l'estructura atribuïts a una conglomeració de la capa de titani produïda pel procés de recuit a 350 °C durant 30 minuts en *hotplate*.

En augmentar la temperatura, el material dipositat (que consisteix en una barreja de

material orgànic i or) esdevé un compost viscos. Un excés de temperatura augmenta la viscositat i provoca la deformació de la nanoestructura dipositada. La forma final d'aquesta dependrà, entre d'altres coses, de la rugositat de la superfície del substrat (figura 6.13). La finesa de la superfície depèn del procés de tall amb el FIB *ion milling*. Una vegada dut a terme el procés de recuit, s'ha observat una forma més homogènia de les nanoestructures en el cas d'haver realitzat un tall lent i a un corrent baix.

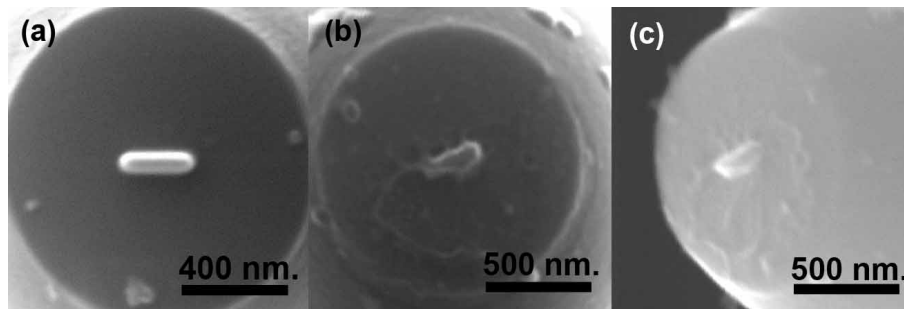


Figura 6.13: (a) *Nanorod* a l'extrem d'una sonda d'SNOM abans del procés de recuit. (b) *Nanorod* deformat sobre un substrat amb rugositats, una vegada realitzat el procés de recuit. (c) Imatge SEM del cas anterior realitzada amb una inclinació de 45°.

En alguns casos, una vegada realitzat el procés de recuit, s'observa amb el microscopi electrònic termoiònic la desaparició de les nanoestructures. Tanmateix, la inspecció de l'obertura de la fibra amb un microscopi electrònic d'emissió de camp revela la presència del *nanorod* (figura 6.14). Per a realitzar l'observació cal emprar una tensió de columna baixa (5 kV), així els electrons que intervenen en la formació de la imatge SEM provenen majoritàriament de la superfície de l'obertura, cosa que permet la visualització d'estructures primes.

6.6 Conclusions

En aquest capítol s'ha demostrat que la deposició d'or induïda per un feix d'electrons focalitzat combinada amb un procés de post-recuit de la mostra es pot utilitzar per a fer créixer matrius de *nanorods* sobre un substrat transparent. Les espectrografies de dispersió obtingudes sobre les estructures mostren ressonàncies plasmòniques tant transversals com longitudinals, tal com s'esperaria per a les antenes d'or pur.

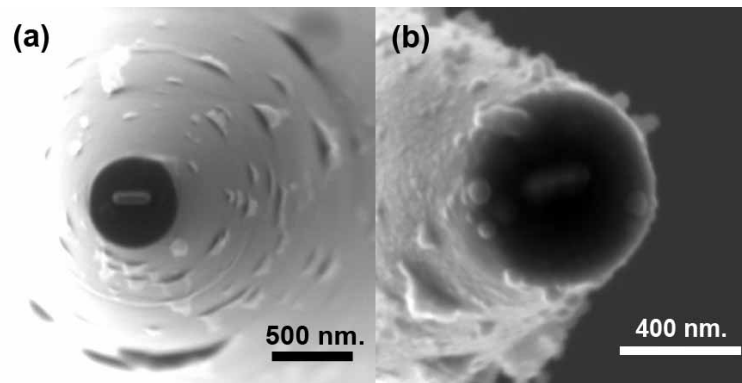


Figura 6.14: (a) *Nanorod* a l'extrem d'una sonda d'SNOM abans del procés de recuit. (b) Imatge del *nanorod* emprant un microscopi electrònic d'emissió de camp a una tensió de columna de 5 kV.

En la part final d'aquest capítol, s'ha adaptat el sistema de deposició per a fabricar antenes amb una geometria complexa en l'obertura d'una sonda d'SNOM. S'ha realitzat una optimització dels paràmetres de deposició per a obtenir estructures d'elevada resolució i s'ha descrit el sistema per a ajustar la posició de l'obertura de la fibra respecte de l'agulla injectora del gas precursor. Finalment, s'han plantejat alguns dels problemes que presenta el mètode de purificació per post-recuit.

Conclusions

En aquest treball s'ha assolit l'objectiu d'adaptar el procés de deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (FEBID) per a la fabricació de nanoestructures plasmòniques.

Les principals fites que s'han assolit han estat:

- La posada en marxa del sistema de deposició (descriu a l'apartat 5.1) amb l'ajust de paràmetres del sistema d'injecció de gasos, com són: la temperatura del precursor, la posició òptima de l'extrem de l'agulla respecte de la mostra o l'obertura de la vàlvula d'injecció; i de paràmetres de deposició, tals com: la tensió de la columna, el corrent del feix o la pressió de vapor d'aigua en mode ESEM .
- La constatació que el recuit *ex situ* del material dipositat provoca la sublimació dels elements menys estables del compost donant lloc a un augment de la concentració d'or i constituint-se com un mètode vàlid de purificació. En aquest sentit, s'ha comprovat l'efecte del recuit en estructures fabricades a diferents condicions de corrent del feix i de pressió de vapor d'aigua (mode ESEM); a més, s'han aportat dades de concentració mesurades amb l'espectrografia per dispersió de raigs X (apartat 5.3).
- La deposició de matrius de nanopunts sobre superfícies planes, tant sobre un substrat de silici (apartat 5.4) com sobre substrats transparents (que ofereixen una major flexibilitat en la configuració de les mesures òptiques). En aquests últims, s'ha comprovat que el precursor orgànic per l'or reacciona amb la capa d'ITO que habitualment s'usa com a recobriment conductor del vidre. Com a alternativa s'ha proposat amb èxit l'ús d'un recobriment amb una capa fina de titani, evitant la reacció, essent prou conductor per a evacuar càrregues i mantenint raonablement la transparència del substrat (apartat 5.5).

- La caracterització del ritme de creixement del diàmetre i de l'alçada dels nanopunts i la mesura de la reducció de les dimensions provocada pel procés de recuit (apartat 5.6).
 - La demostració de la validesa de la tècnica de l'FEBID per a la fabricació d'estructures plasmòniques (es considera l'aportació més rellevant d'aquesta tesi). S'ha mesurat la ressonància plasmònica de matrius de nanopunts d'or fabricades sobre un substrat transparent mitjançant espectrografia òptica de dispersió en la configuració de transmissió de la llum i en camp obscur. Per tal de validar els resultats i assegurar que es tracta de la ressonància del plasmó superficial localitzat en els nanopunts s'han mesurat matrius amb diferents dimensions de nanopunt, observant un desplaçament de la ressonància que està d'acord amb la teoria i, a més, s'han corroborat els resultats mitjançant simulacions (apartat 5.7).
 - La constatació que la tècnica de nanofabricació de l'FEBID és un mètode prometedor per a l'escriptura directa d'estructures tridimensionals. En aquest aspecte, s'han fabricat i purificat estructures amb una elevada relació d'aspecte (nanoagulles), fent-les aptes per a aplicacions d'òptica de plasmons (apartat 5.8).
 - En el procés d'escriptura de *nanorods* s'ha experimentat un tipus d'efecte de proximitat i s'ha comprovat com es pot minimitzar amb l'ús d'una estratègia de rastreig del feix apropiada. S'ha comparat entre l'escriptura del *nanorod* amb una única línia d'exposicions puntuals i l'escriptura desplaçant el feix endavant i endarrere de forma successiva (apartat 6.1).
 - La fabricació de matrius de *nanorods* de diferents dimensions i la realització de mesures d'espectrografia òptica de dispersió en camp obscur tant en la polarització transversal com en la longitudinal als *nanorods*. D'aquesta forma s'ha identificat la ressonància deguda al comportament de les nanoestructures com a antenes òptiques (apartat 6.6).
 - La constatació que la tècnica de l'FEBID no es limita a substrats planars. Així doncs, s'han dipositat estructures en l'obertura de l'extrem d'una fibra estirada per a usar-la com a sonda de microscopia òptica de camp proper (SNOM).
-

En resum, el mètode desenvolupat en aquesta tesi obre noves perspectives en la fabricació de nanoestructures per a òptica de plasmons, permet el creixement tridimensional i l'ús de substrats amb superfícies no planes, i proporciona un control acurat de les dimensions. Aquest mètode és especialment rellevant per a la fabricació d'antenes òptiques, també conegudes com a nanoantenes.

Com a continuació d'aquest treball s'estudiaran mètodes de purificació alternatius al recuit en un forn o en un *hotplate*. Algunes de les limitacions que presenta l'actual mètode de purificació són: l'excés o la modificació sobtada de la temperatura pot provocar la deformació de l'estructura; la purificació simultània de tota la mostra no permet fer un tractament selectiu de les estructures; el recuit provoca la pèrdua de conductivitat de la capa fina de titani (per tant, si s'ha de realitzar una observació post recuit amb el microscopi electrònic cal evaporar una nova capa per a l'evacuació de les càrregues).

Publicacions

Durant la realització d'aquest treball s'han anat presentant els seus resultats en diverses publicacions, que s'adjunten en aquest apèndix.

L'ús del mètode del recuit *ex situ* per a la millora de la concentració d'or en el material dipositat ha estat presentat a *The First International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing* [133]. La fabricació i la inspecció òptica de les matrius de nanopunts sobre substrat de silici descrita a l'apartat 5.4 ha estat presentada a la *5^a Reunion Española de Optoelectrónica - Optoel'07* [134]. Una descripció dels resultats presentats al capítol 5, que suposen la demostració del creixement d'estructures plasmòniques mitjançant l'FEBID sobre un substrat transparent, ha estat publicada a la revista *Applied Physics Letters* [147]. Un resum dels resultats anteriors i els resultats sobre la fabricació de *nanorods* s'ha presentat a *The Second International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing* [148]. L'article que conté els resultats dels apartats 6.1 i 6.2 sobre la fabricació i mesura de les antenes òptiques basades en *nanorods* [149] està en procés de revisió. Finalment, els resultats descrits a l'apartat 6.5 estan en procés de millora i s'inclouran en futures publicacions.

La publicació [147] ha estat objecte de diversos *research highlights*, entre els que destaquem els publicats a la revista *Nature Photonics* [150] i a la web *nanotechweb.org* [151] de l'*Institute of Physics* (IOP).

Bibliografia

- [1] R.P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. In *Annual Meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology*, 1959.
- [2] G.E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8), 1965.
- [3] W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424:824–830, 2003.
- [4] E. Ozbay. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science*, 311(5758):189–193, 2006.
- [5] I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis. Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 26(4):1197–1276, 2008.
- [6] M.J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*. CRC, 2 edition, 2002.
- [7] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, and G.M. Whitesides. New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews*, 105(4):1171–1196, 2005.
- [8] G.M. Whitesides, J.P. Mathias, and C.T. Seto. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*, 254(5036):1312–1319, 1991.

-
- [9] A.A. Tseng, A. Notargiacomo, and T.P. Chen. Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 23(3):877–894, 2005.
- [10] P. Rai-Choudhury. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication. Volume 1: Microlithography*. CRC, 1 edition, 1997.
- [11] M. Switkes, R.R. Kunz, M. Rothschild, R.F. Sinta, M. Yeung, and S.-Y. Baek. Extending optics to 50 nm and beyond with immersion lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(6):2794–2799, 2003.
- [12] R. Menon and H.I. Smith. Absorbance-modulation optical lithography. *Journal of the Optical Society of America A*, 23(9):2290–2294, 2006.
- [13] R.F. Pease and S.Y. Chou. Lithography and other patterning techniques for future electronics. *Proceedings of the IEEE*, 96(2):248–270, 2008.
- [14] F. Cerrina, S. Bollepalli, M. Khan, H. Solak, W. Li, and D. He. Image formation in EUV lithography: Multilayer and resist properties. *Microelectronic Engineering*, 25(1-4):13–20, 2000.
- [15] Y. Li, K. Ota, and K. Murakami. Thermal and structural deformation and its impact on optical performance of projection optics for extreme ultraviolet lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(1):127–129, 2003.
- [16] A.A. Talin, G.F. Cardinale, T.I. Wallow, P. Dentinger, S. Pathak, D. Chinn, and D.R. Folk. Extreme ultraviolet lithography based nanofabrication using a bilevel photoresist. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(2):781–784, 2004.
- [17] T.H.P. Chang. Proximity effect in electron-beam lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12(6):1271–1275, 1975.
- [18] MAGIC. Maskless lithography for ic manufacturing. <http://magic-fp7.org>.
-

-
- [19] J.A. van Kan, A.A. Bettiol, and F. Watt. Three-dimensional nanolithography using proton beam writing. *Applied Physics Letters*, 83(8):1629–1631, 2003.
- [20] J. Melngailis, A.A. Mondelli, I.L. Berry III, and R. Mohondro. A review of ion projection lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 16(3):927–957, 1998.
- [21] E. Cubukcu, N. Yu, E.J. Smythe, L. Diehl, K.B. Crozier, and F. Capasso. Plasmonic laser antennas and related devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 14(6):1448–1461, 2008.
- [22] W. Wu, W.M. Tong, J. Bartman, Y. Chen, R. Walmsley, Z. Yu, Q. Xia, I. Park, C. Picciotto, J. Gao, S.-Y Wang, D. Morecroft, J. Yang, K.K. Berggren, and R.S. Williams. Sub-10 nm nanoimprint lithography by wafer bowing. *Nano Letters*, 8(11):3865–3869, 2008.
- [23] Y. Xia and G.M. Whitesides. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28(1):153–184, 1998.
- [24] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries. *Nature*, 376(6541):581–584, 1995.
- [25] X.-M. Zhao, Y. Xia, and G.M. Whitesides. Fabrication of three-dimensional microstructures: Microtransfer molding. *Advanced Materials*, 8(10):837–840, 1996.
- [26] E. Kim, Y. Xia, X.-M. Zhao, and G.M. Whitesides. Solvent-assisted microcontact molding: A convenient method for fabricating three-dimensional structures on surfaces of polymers. *Advanced Materials*, 9(8):651–654, 1997.
- [27] G.Y. Jung, S. Ganapathiappan, D.A.A. Ohlberg, D.L. Olynick, Y. Chen, W.M. Tong, and R.S. Williams. Fabrication of a 34 x 34 crossbar structure at 50 nm half-pitch by UV-based nanoimprint lithography. *Nano Letters*, 4(7):1225–1229, 2004.
- [28] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom. Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution. *Science*, 272(5258):85–87, 1996.
-

-
- [29] S.J. Randolph, J.D. Fowlkes, and P.D. Rack. Focused nanoscale electron-beam-induced deposition and etching. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31:55–89, 2006.
- [30] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, 2 edition, 1998.
- [31] N. Silvis-Cividjian, C.W. Hagen, L.H.A. Leunissen, and P. Kruit. The role of secondary electrons in electron-beam-induced deposition spatial resolution. *Microelectronic Engineering*, 61-62:693–699, 2002.
- [32] D.C. Joy. The theory and practice of high-resolution scanning electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 37(1-4):216–233, 1991.
- [33] N. Silvis-Cividjian, C.W. Hagen, and P. Kruit. Spatial resolution limits in electron-beam-induced deposition. *Journal of Applied Physics*, 98(8):084905, 2005.
- [34] U. Hübner, R. Plontke, M. Blume, A. Reinhardt, and H.W.P. Koops. On-line nanolithography using electron beam-induced deposition technique. *Microelectronic Engineering*, 57-58:953–958, 2001.
- [35] R.R. Kunz, T.E. Allen, and T.M. Mayer. Selective area deposition of metals using low-energy electron beams. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 5(5):1427–1431, 1987.
- [36] P.C. Hoyle, J.R.A. Cleaver, and H. Ahmed. Electron beam induced deposition from $W(CO)_6$ at 2 to 20 keV and its applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14(2):662–673, 1996.
- [37] H.W.P. Koops, A. Kaya, and M. Weber. Fabrication and characterization of platinum nanocrystalline material grown by electron-beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 13(6):2400–2403, 1995.
- [38] N. Silvis-Cividjian. Electron beam induced nanometer scale deposition. DUP Science, 2002.
-

-
- [39] J.D. Wnuk, J.M. Gorham, S.G. Rosenberg, W.F. van Dorp, T.E. Madey, C.W. Hagen, and D.H. Fairbrother. Electron induced surface reactions of the organometallic precursor trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(iv). *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(6):2487–2496, 2009.
- [40] W.F. van Dorp and C.W. Hagen. A critical literature review of focused electron beam induced deposition. *Journal of Applied Physics*, 104(8):081301, 2008.
- [41] F. Cicoira. Electron beam induced deposition of rhodium nanostructures. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002.
- [42] T. Bret. Physico-chemical study of the focused electron beam induced deposition process. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [43] S.J. Randolph. Experimental, theoretical, and device application development of nanoscale focused electron-beam-induced deposition. The University of Tennessee, Knoxville, 2005.
- [44] V. Friedli. Focused electron- and ion-beam induced processes: In situ monitoring, analysis and modeling. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008.
- [45] W.F. van Dorp. Sub-10 nm focused electron beam induced deposition. Technische Universiteit Delft, 2008.
- [46] P. Hoffmann, I. Utke, A. Perentes, T. Bret, C. Santschi, and V. Apostolopoulos. Comparison of fabrication methods of sub-100nm nano-optical structures and devices. *Nanophotonic Materials and Systems II, SPIE*, 5925(1):6, 2005.
- [47] H.W.P. Koops, O.E. Hoinkis, M.E.W. Honsberg, R. Schmidt, R. Blum, G. Böttger, A. Kuligk, C. Liguda, and M. Eich. Two-dimensional photonic crystals produced by additive nanolithography with electron beam-induced deposition act as filters in the infrared. *Microelectronic Engineering*, 57-58:995–1001, 2001.
- [48] A. Perentes, A. Bachmann, M. Leutenegger, I. Utke, C. Sandu, and P. Hoffmann. Focused electron beam induced deposition of a periodic transparent nano-optic pattern. *Microelectronic Engineering*, 73-74(1):412–416, 2004.
-

-
- [49] R. Dylewicz, P. Czarnecki, J. Mysliwiec, A. Miniewicz, and S. Patela. Photonic crystal waveguide - fabrication of the periodic arrays by visible light holographic technique coupled with electron beam-induced deposition. *Proceedings of 6th International Conference on Transparent Optical Networks*, 2:248–251, 2004.
- [50] A. Perentes and P. Hoffmann. Focused electron beam induced deposition of si-based materials from SiO_{xy} to stoichiometric SiO_2 : Chemical compositions, chemical-etch rates, and deep ultraviolet optical transmissions. *Chemical Vapor Deposition*, 13(4):176–184, 2007.
- [51] H.D. Wanzenboeck, M. Fischer, R. Svagera, J. Wernisch, and E. Bertagnolli. Custom design of optical-grade thin films of silicon oxide by direct-write electron-beam-induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(6):2755–2760, 2006.
- [52] E.J. Sanchez, J.T. Krug II, and X.S. Xie. Ion and electron beam assisted growth of nanometric Si_mO_n structures for near-field microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 73(11):3901–3907, 2002.
- [53] O. Sqalli, I. Utke, P. Hoffmann, and F. Marquis-Weible. Gold elliptical nanoantennas as probes for near field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, 92(2):1078–1083, 2002.
- [54] D. Leroose, K. Ehrhold, M. Becker, T. Stelzner, A. Berger, S. Christiansen, and U. Gosele. Focused electron beam based production of nanostructures for optical spectroscopy. *The Second International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing*, pages 67–68, 2008.
- [55] K. Ehrhold, M. Becker, T. Stelzner, A. Berger, D. Leroose, S. Christiansen, and U. Gosele. High precision gold and platinum nanostructures produced via focused electron beam for usage in enhanced raman techniques. *The Second International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing*, pages 63–64, 2008.
- [56] A. Weber-Bargioni, B. Harteneck, P.J. Schuck, and S. Cabrini. Novel approach for the fabrication and precise placement of optical antennas. *The Second International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing*, pages 71–72, 2008.
-

-
- [57] F. de Angelis, M. Patrini, G. Das, I. Maksymov, M. Galli, L. Businaro, L.C. Andreani, and E. di Fabrizio. A hybrid plasmonic photonic nanodevice for label-free detection of a few molecules. *Nano Letters*, 8(8):2321–2327, 2008.
- [58] R.L. Stewart. Insulating films formed under electron and ion bombardment. *Physical Review*, 45(7):488–490, 1934.
- [59] A.E. Ennos. The origin of specimen contamination in the electron microscope. *British Journal of Applied Physics*, 4(4):101–106, 1953.
- [60] A.E. Ennos. The sources of electron-induced contamination in kinetic vacuum systems. *British Journal of Applied Physics*, 5(1):27–31, 1954.
- [61] A.G. Baker and W.C. Morris. Deposition of metallic films by electron impact decomposition of organometallic vapors. *Review of Scientific Instruments*, 32(4):458–458, 1961.
- [62] R.W. Christy. Conducting thin films formed by electron bombardment of substrate. *Journal of Applied Physics*, 33(5):1884–1888, 1962.
- [63] H.W.P. Koops, R. Weiel, D.P. Kern, and T.H. Baum. High-resolution electron-beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 6(1):477–481, 1988.
- [64] S. Matsui and K. Mori. New selective deposition technology by electron-beam induced surface reaction. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 4(1):299–304, 1986.
- [65] S. Matsui and K. Mori. In situ observation on electron beam induced chemical vapor deposition by auger electron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 51(9):646–648, 1987.
- [66] S. Matsui and T. Ichihashi. In situ observation on electron-beam-induced chemical vapor deposition by transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 53(10):842–844, 1988.
- [67] S. Matsui and M. Mito. Si deposition by electron beam induced surface reaction. *Applied Physics Letters*, 53(16):1492–1494, 1988.
-

-
- [68] S. Matsui, T. Ichihashi, and M. Mito. Electron beam induced selective etching and deposition technology. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 7(5):1182–1190, 1989.
- [69] R.R. Kunz, T.E. Allen, and T.M. Mayer. Selective area deposition of metals using low-energy electron beams. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 5(5):1427–1431, 1987.
- [70] I. Utke, P. Hoffmann, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon, and P. Doppelt. Focused electron beam induced deposition of gold. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(6):3168–3171, 2000.
- [71] S. Wang, Y.-M. Sun, Q. Wang, and J.M. White. Electron-beam induced initial growth of platinum films using $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(4):1803–1806, 2004.
- [72] Y.M. Lau, P.C. Chee, J.T.L. Thong, and V. Ng. Properties and applications of cobalt-based material produced by electron-beam-induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(4):1295–1302, 2002.
- [73] F. Cicoira, K. Leifer, P. Hoffmann, I. Utke, B. Dwir, D. Laub, P. A. Buffat, E. Kapon, and P. Doppelt. Electron beam induced deposition of rhodium from the precursor $[\text{RhCl}(\text{PF}_3)_2]_2$: morphology, structure and chemical composition. *Journal of Crystal Growth*, 265(3-4):619–626, 2004.
- [74] I. Utke, A. Luisier, P. Hoffmann, D. Laub, and P.A. Buffat. Focused-electron-beam-induced deposition of freestanding three-dimensional nanostructures of pure coalesced copper crystals. *Applied Physics Letters*, 81(17):3245–3247, 2002.
- [75] S. Ketharanathan, R. Sharma, P.A. Crozier, and J. Drucker. Electron beam induced deposition of pure, nanoscale Ge. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(2):678–681, 2006.
- [76] T. Takahashi, Y. Arakawa, M. Nishioka, and T. Ikoma. Selective growth of GaAs wire structures by electron beam induced metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 60(1):68–70, 1992.
-

-
- [77] S. Lipp, L. Frey, C. Lehrer, B. Frank, E. Demm, S. Pauthner, and H. Ryssel. Tetramethoxysilane as a precursor for focused ion beam and electron beam assisted insulator (SiO_x) deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14(6):3920–3923, 1996.
- [78] H.W.P. Koops, J. Kretz, M. Rudolph, M. Weber, G. Dahm, and K.L. Lee. Characterization and application of materials grown by electron-beam-induced deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(1):7099–7107, 1994.
- [79] M. Weber, M. Rudolph, J. Kretz, and H.W.P. Koops. Electron-beam induced deposition for fabrication of vacuum field emitter devices. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 13(2):461–464, 1995.
- [80] M. Weber, H.W.P. Koops, M. Rudolph, J. Kretz, and G. Schmidt. New compound quantum dot materials produced by electron-beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 13(3):1364–1368, 1995.
- [81] D.N. Madsen, K. Mølhave, R. Mateiu, A.M. Rasmussen, M. Brorson, C.J.H. Jacobsen, and P. Boggild. Soldering of nanotubes onto microelectrodes. *Nano Letters*, 3(1):47–49, 2003.
- [82] D.N. Madsen, K. Mølhave, R. Mateiu, P. Boggild, A.M. Rasmussen, C.C. Appel, M. Brorson, and C.J.H. Jacobsen. Nanoscale soldering of positioned carbon nanotubes using highly conductive electron beam induced gold deposition. *Third IEEE Conference on Nanotechnology*, 2:335–338, 2003.
- [83] K. Mølhave, D.N. Madsen, A.M. Rasmussen, A. Carlsson, C.C. Appel, M. Brorson, C.J.H. Jacobsen, and P. Bøggild. Solid gold nanostructures fabricated by electron beam deposition. *Nano Letters*, 3:1499–1503, 2003.
- [84] K. Mølhave, D.N. Madsen, S. Dohn, and P. Boggild. Constructing, connecting and soldering nanostructures by environmental electron beam deposition. *Nanotechnology*, 15(8):1047–1053, 2004.
- [85] M. Tanaka, M. Shimojo, M. Han, K. Mitsuishi, and K. Furuya. Ultimate sized nano-dots formed by electron beam-induced deposition using an ultrahigh vacuum
-

- transmission electron microscope. *Surface and Interface Analysis*, 37(2):261–264, 2005.
- [86] S. Ketharanathan, R. Sharma, and J. Drucker. Nanoscale electron stimulated chemical vapor deposition of Au in an environmental transmission electron microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 23(6):2403–2408, 2005.
- [87] A. Botman, J.J.L. Mulders, R. Weemaes, and S. Mentink. Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition. *Nanotechnology*, 17:3779–3785, 2006.
- [88] H.W.P. Koops, J. Kretz, M. Rudolph, and M. Weber. Constructive three-dimensional lithography with electron-beam induced deposition for quantum effect devices. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 11(6):2386–2389, 1993.
- [89] H.W.P. Koops, C. Schössler, A. Kaya, and M. Weber. Conductive dots, wires, and supertips for field electron emitters produced by electron-beam-induced deposition on samples having increased temperature. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14:4105–4109, 1996.
- [90] C. Schössler, J. Urban, and H.W.P. Koops. Conductive supertips for scanning probe applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 15(4):1535–1538, 1997.
- [91] C. Schössler and H.W.P. Koops. Nanostructured integrated electron source. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 16(2):862–865, 1998.
- [92] K.L. Lee and M. Hatzakis. Direct electron-beam patterning for nanolithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 7(6):1941–1946, 1989.
- [93] K.L. Lee, D.W. Abraham, F. Secord, and L. Landstein. Submicron Si trench profiling with an electron-beam fabricated atomic force microscope tip. *Journal of Vacuum*
-

-
- Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(6):3562–3568, 1991.
- [94] I. Utke, P. Hoffmann, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon, and P. Doppelt. Focused electron beam induced deposition of gold. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18:3168, 2000.
- [95] T. Bret, I. Utke, A. Bachmann, and P. Hoffmann. In situ control of the focused-electron-beam-induced deposition process. *Applied Physics Letters*, 83(19):4005–4007, 2003.
- [96] A. Folch, J. Tejada, C.H. Peters, and M.S. Wrighton. Electron beam deposition of gold nanostructures in a reactive environment. *Applied Physics Letters*, 66(16):2080–2082, 1995.
- [97] A. Folch, J. Servat, J. Esteve, J. Tejada, and M. Seco. High-vacuum versus environmental electron beam deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14(4):2609–2614, 1996.
- [98] J.D. Barry, M. Ervin, J. Molstad, A. Wickenden, T. Brintlinger, P. Hoffman, and J. Melngailis. Electron beam induced deposition of low resistivity platinum from $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(6):3165–3168, 2006.
- [99] Y. Ochiai, J. Fujita, and S. Matsui. Electron-beam-induced deposition of copper compound with low resistivity. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14(6):3887–3891, 1996.
- [100] W. Li and D. Joy. A study of temperature influence on electron beam induced deposition. *Microscopy and Microanalysis*, 11(Supplement 2):1936–1937, 2005.
- [101] W. Li and D.C. Joy. Study of temperature influence on electron beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 24(3):431–436, 2006.
-

-
- [102] S.J. Randolph, J.D. Fowlkes, and P.D. Rack. Effects of heat generation during electron-beam-induced deposition of nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 97(12):124312, 2005.
- [103] S. Frabboni, G.C. Gazzadi, and A. Spessot. TEM study of annealed Pt nanostructures grown by electron beam-induced deposition. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37(1-2):265–269, 2007.
- [104] M.H. Ervin, D. Chang, B. Nichols, A. Wickenden, J. Barry, and J. Melngailis. Annealing of electron beam induced deposits of platinum from $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 25(6):2250–2254, 2007.
- [105] M. Shimojo, M. Takeguchi, M. Tanaka, K. Mitsuishi, and K. Furuya. Electron beam-induced deposition using iron carbonyl and the effects of heat treatment on nanostructure. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 79(8):1869–1872, 2004.
- [106] H. Hiroshima, N. Suzuki, N. Ogawa, and M. Komuro. Conditions for fabrication of highly conductive wires by electron-beam-induced deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 12B):7135–7139, 1999.
- [107] W.F. van Dorp, B. van Someren, C.W. Hagen, P. Kruit, and P.A. Crozier. Approaching the resolution limit of nanometer-scale electron beam-induced deposition. *Nano Letters*, 5(7):1303–1307, 2005.
- [108] W.F. van Dorp, C.W. Hagen, P.A. Crozier, B. van Someren, and P. Kruit. One nanometer structure fabrication using electron beam induced deposition. *Microelectronic Engineering*, 83(4-9):1468–1470, 2006.
- [109] W.F. van Dorp, S. Lazar, C.W. Hagen, and P. Kruit. Solutions to a proximity effect in high resolution electron beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 5(25):1603–1608, 2007.
- [110] M. Tanaka, M. Shimojo, K. Mitsuishi, and K. Furuya. The size dependence of the nano-dots formed by electron-beam-induced deposition on the partial pressure of
-

- the precursor. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 78(4):543–546, 2004.
- [111] J.D. Fowlkes, S.J. Randolph, and P.D. Rack. Growth and simulation of high-aspect ratio nanopillars by primary and secondary electron-induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 23(6):2825–2832, 2005.
- [112] I. Utke, V. Friedli, M. Purruicker, and J. Michler. Resolution in focused electron- and ion-beam induced processing. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 25(6):2219–2223, 2007.
- [113] P.A. Crozier. Proximity effects in nanoscale patterning with high resolution electron beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 26(1):249–254, 2008.
- [114] H. Hiroshima and M. Komuro. High growth rate for slow scanning in electron-beam-induced deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(12B):7686–7690, 1997.
- [115] H. Hiroshima and M. Komuro. Fabrication of conductive wires by electron-beam-induced deposition. *Nanotechnology*, 9(2):108–112, 1998.
- [116] T. Bret, I. Utke, and P. Hoffmann. Influence of the beam scan direction during focused electron beam induced deposition of 3D nanostructures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 78-79:307–313, 2005.
- [117] I. Utke, V. Friedli, S. Amorosi, J. Michler, and P. Hoffmann. Measurement and simulation of impinging precursor molecule distribution in focused particle beam deposition/etch systems. *Microelectronic Engineering*, 83(4-9):1499–1502, 2006.
- [118] V. Friedli, J. Michler, and I. Utke. Optimization of nozzle-based gas injection systems for focused electron- and ion-beam induced processing. *The Second International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing*, pages 49–50, 2008.
- [119] S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 1 edition, 2007.
-

-
- [120] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, 1972.
- [121] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 1 edition, 2006.
- [122] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 216(4):398–410, 1968.
- [123] S. Park, G. Lee, S.H. Song, C.H. Oh, and P.S. Kim. Resonant coupling of surface plasmons to radiation modes by use of dielectric gratings. *Optics Letters*, 28(20):1870–1872, 2003.
- [124] A. Bouhelier and G.P. Wiederrecht. Surface plasmon rainbow jets. *Optics Letters*, 30(8):884–886, 2005.
- [125] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, and D.W. Pohl. Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons. *Physical Review Letters*, 77(9):1889–1892, 1996.
- [126] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 3 edition, 1998.
- [127] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1 edition, 1995.
- [128] L. Novotny. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Physical Review Letters*, 98(26):266802, 2007.
- [129] Inc. strem chemicals. <http://www.strem.com>. $(CH_3)_2Au(C_5H_7O_2)$. CAS number 14951-50-9.
- [130] NIST. Dtsa - desktop spectrum analyser. <http://www.cstl.nist.gov>.
- [131] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A.M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(013705), 2007.
-

-
- [132] FEI Application Note. Beam induced deposition of gold. PB031-AP0111 05/05, 2005.
- [133] S. Graells, R. Quidant, R. Alcubilla, and G. Badenes. Concentration and purity improvement of electron beam induced gold deposition. *The First International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing*, pages 50–51, 2006.
- [134] S. Graells, R. Quidant, R. Alcubilla, and G. Badenes. Hacia la fabricación de estructuras para nanofotónica mediante deposición asistida por haz de electrones. *5ª Reunion Española de Optoelectrónica - Optoel*, pages 389–394, 2007.
- [135] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1 edition, 1985.
- [136] B. Nikoobakht and M.A. El-Sayed. Surface-enhanced raman scattering studies on aggregated gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 18(107):3372, 2003.
- [137] X. Huang, I.H. El-Sayed, W. Qian, and M.A. El-Sayed. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128:2115–2120, 2006.
- [138] N.J. Durr, T. Larson, D.K. Smith, B.A. Korgel, K. Sokolov, and A. Ben-Yakar. Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano Letters*, 7:941–945, 2007.
- [139] A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F.R. Aussenegg, and J.R. Krenn. Show silver nanowires as surface plasmon resonators. *Physical Review Letters*, 95:257403, 2005.
- [140] J. Greffet. Nanoantennas for light emission. *Science*, 10(308):1561, 2005.
- [141] T.H. Taminiau, F.D. Stefani, F.B. Segerink, and N.F. Van Hulst. Optical antennas direct single-molecule emission. *Nature Photonics*, 2:234, 2008.
- [142] Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, and C.R. Chris Wang. Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 34(101):6661–6664, 1997.
-

- [143] B. Nikoobakht, Z.L. Wang, and M.A. El-Sayed. Self-assembly of gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 36(104):8635–8640, 2000.
- [144] G. Schider, J.R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. R. Aussenegg, W.L. Schaich, I. Puscasu, B. Monacelli, and G. Boreman. Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires. *Physical Review B*, 68:155427, 2003.
- [145] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T.H. Taminiau, N.F. van Hulst, and R. Quidant. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *Physical Review Letters*, 101(11):116805, 2008.
- [146] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O.J.F. Martin, B. Hecht, and D.W. Pohl. Resonant optical antennas. *Science*, 10(308):1607.
- [147] S. Graells, R. Alcuilla, G. Badenes, and R. Quidant. Growth of plasmonic gold nanostructures by electron beam induced deposition. *Applied Physics Letters*, 91:121112, 2007.
- [148] S. Graells, R. Alcuilla, G. Badenes, and R. Quidant. Fabrication of plasmonic gold nanostructures by focused electron beam induced deposition. *The Second International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing*, pages 65–66, 2008.
- [149] S. Graells, G. Volpe, and R. Quidant. Direct growth of optical antennas using e-beam induced gold deposition. *Submitted*, 2009.
- [150] Research Highlights. Plasmonic nanostructures. Growing pains. *Nature Photonics*, 1:609, 2007.
- [151] J. Tyrrell. Nanodots beamed into shape for plasmonic future. nanotechweb.org, 2007.
-

Acrònims

AFM

Atomic force microscope

Microscopi de força atòmica

AMOL

Absorbance modulation optical lithography

BSE

Backscattered electrons

Electrons retrodispersats

DTSA

Desktop spectrum analyzer

EBL

Electron beam lithography

Litografia per feix d'electrons

EDX

Energy dispersive X-ray

Espectrografia per dispersió de raigs X

EPL

Electron projection lithography

ESEM

Environmental scanning electron microscope

Microscopi electrònic ambiental de rastreig

EUV

Extreme ultraviolet

Ultraviolat extrem

EUVL

Extreme ultraviolet lithography

Litografia per llum ultraviolada extrema

FEBID

Focused electron beam induced deposition

Deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat

FEBIE

Focused electron beam induced etching

Gravat induït per un feix d'electrons focalitzat

FEBIP

Focused electron beam induced processing

Processament induït per un feix d'electrons focalitzat

FIB

Focused ion beam

Feix d'ions focalitzat

FIBID

Focused ion beam induced deposition

Deposició induïda per un feix d'ions focalitzat

FIBIE

Focused ion beam induced etching

Gravat induït per un feix d'ions focalitzat

GRECO

Research group in electromagnetism and communications

Grup de recerca en electromagnetisme i comunicacions

IBL*Ion beam lithography*

Litografia per feix d'ions

ICFO*The institute of photonic science*

Institut de ciències fotòniques

IPL*Ion projection lithography***ITO***Indium tin oxide*

Òxid d'estany d'indi

LSP*Localized surface plasmon*

Plasmó de superfície localitzat

NGL*Next generation lithography*

Litografia de propera generació

NIL*Nanoimprint lithography***NIST***National institute of science and technology***PDMS***Poly-(dimethylsiloxane)***PE***Primary electrons*

Electrons primaris

PML2*Projection mask-less lithography*

PMMA

Poly(methyl methacrylate)

RIE

Reactive ion etching

Gravat amb ions reactius

RM

Replica molding

SAMIM

Solvent-assisted micromolding

SE

Secondary electrons

Electrons secundaris

SEM

Scanning electron microscope

Microscopi electrònic de rastreig

SERS

Surface enhanced raman spectroscopy

SFIL

Step-and-flash imprint lithography

SNOM

Near-Field Scanning Optical Microscope

Microscopi òptic de camp proper

SPP

Surface plasmon polariton

Plasmó de superfície

STM

Scanning tunneling microscope

TE

Transversal electric

Transversal elèctric

TEM

Transmission electron microscope

Microscopi electrònic de transmissió

TERS

Tip Enhanced Raman Spectroscopy

TM

Transversal magnetic

Transversal magnètic

UHV

Ultra high vacuum

UVL

Ultraviolet lithography

Litografia per llum ultraviolada



Aquesta Tesi Doctoral ha estat defensada el dia ____ d _____ de ____
al Centre _____

de la Universitat Ramon Llull

davant el Tribunal format pels Doctors sotasignants, havent obtingut la qualificació:

President/a

Vocal

Vocal

Vocal

Secretari/ària

Doctorand/a
