

Fabricació de nanoestructures plasmòniques tridimensionals

Simó Graells,^{a)} Ramon Alcobilla,^{b)} Gonçal Badenes^{c)} i Romain Quidant^{c)}

^{a)}La Salle, Universitat Ramon Llull, c/ Quatre Camins 2, 08022 Barcelona, simo@salle.url.edu

^{b)}Universitat Politècnica de Catalunya, c/ Jordi-Girona 1-3, 08034 Barcelona

^{c)}Institut de Ciències Fotòniques (ICFO), av. del Canal Olímpic s/n, 08860 Castelldefels

En aquest article es demostra l'ús de la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (FEBID) per a la fabricació de 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 una recuita ex situ de la mostra com a mètode de millora de la puresa del material dipositat. 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 facilita l'escriptura en superfícies no planes.

1 Introducció

La nanotecnologia és l'àrea de la ciència que estudia la creació i l'ús de materials i processos a escala nanomètrica. Richard Feynman es va referir al món de la nanotecnologia fent èmfasi en el fet que la manera de desenvolupar aplicacions de mida nanomètrica seria mitjançant una relació interdisciplinària. Així seria necessari combinar camps com ara la física, l'enginyeria, la química i la biologia per canviar radicalment la tecnologia que ens envolta [1]. L'assoliment d'un alt nivell de miniaturització 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, del control i de la detecció de la llum a escala 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, que tracta de tots els fenòmens relacionats amb la generació i l'ús dels plasmons superficials, cosa que implica afrontar el límit de difracció de la llum. Els plasmons són ones que sorgeixen per l'acoblament del camp electromagnètic a l'oscil·lació del plasma d'electrons d'un conductor [2]. Els plasmons han esdevingut de particular interès per la seva contribució a una àmplia varietat d'aplicacions. Com a exemple, s'han utilitzat per a SERS (*surface enhanced Raman spectroscopy*), com a agents de contrast eficients en imatges biològiques o per guiar llum a través de cavitats amb seccions petites. Anant més enllà, algunes estructures metàl·liques amb ressonància plasmònica es poden utilitzar com a antenes òptiques elementals, en traslladar conceptes cone-

guts en ones de ràdio cap al règim òptic [3].

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 tècnica de fabricació de prototipus amb estructures plasmòniques més estesa en els laboratoris de recerca és la litografia acompanyada d'un postprocés de *lift-off*. Les dues tècniques litogràfiques més comunes 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. Altrament, hi ha la possibilitat de fabricar estructures plasmòniques mitjançant el gravat, però cal emprar el bombardeig físic, ja que els metalls nobles (habitualment usats en aplicacions de plasmònica) no tenen compostos volàtils, necessaris per realitzar un gravat per plasma. El bombardeig físic 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), que permet un control tridimensional de les nanoestructures (estructures de mida nanomètrica) durant el procés de fabricació. La 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 [4]. 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.

En aquest article es fa una introducció a la plasmònica i a les tècniques de nanofabricació, s'aprofundeix en la tècnica de deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat i, finalment, s'investiga el procés de la FEBID per a la fabricació de nanoestructures plasmòniques d'or.

2 Plasmònica

La resposta òptica de les nanopartícules metàl·liques (partícules de metall amb almenys una dimensió menor que 100 nm) queda perfectament definida per l'electrodinàmica clàssica, amb les propietats dels materials representades per la seva funció dielèctrica, la qual depèn de la freqüència. A més, aquesta resposta òptica 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*.

Els plasmons superficials es classifiquen en: els plasmons de superfície (SPP) que es propaguen al llarg d'una interfície entre un dielèctric i un conductor; i els plasmons de superfície localitzats (LSP) en nanoestructures metàl·liques [5].

2.1 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 un camp electromagnètic i el moviment del plasma d'electrons del conductor. Aquests es poden propagar per la interfície entre un dielèctric (constant dielèctrica positiva) i un conductor (constant dielèctrica negativa) i són confinats de forma evanescent en la direcció perpendicular a la interfície. Per determinar l'origen dels SPP cal 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 la definició dels eixos de la figura 1). 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 a la superfície $z = 0$.

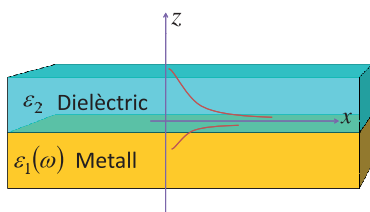


Figura 1: Interfície metall-dielèctric que pot suportar plasmons de superfície

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.

2.2 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. El comportament electromagnètic ressonant de les nanopartícules es deu al confinament dels electrons de conducció en el petit volum d'aquestes partícules.

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

Plasmons de superfície localitzats en una esfera metàl·lica

En el cas de nanopartícules esfèriques (nanoesferes), els electrons a l'interior de la partícula es mouen col·lectivament i en fase sota l'excitació de l'ona plana, cosa que provoca una acumulació de càrrega a la superfície de l'esfera. La superfície corba d'aquestes partícules exerceix una força restauradora en els electrons en conducció, de manera que es pot generar una ressonància.

Per 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 l'electrostàtica. Per fer l'estudi es considera que les càrregues positives són immòbils i que les càrregues negatives es mouen sota la influència del camp extern \vec{E}_0 . 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:

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\epsilon_s}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_s} \vec{E}_0, \quad (1)$$

on ϵ_s és la constant dielèctrica relativa del medi que envolta la nanoesfera i $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ és la funció dielèctrica complexa del metall, que és funció de la freqüència.

El camp elèctric intern de l'equació 1 mostra un comportament ressonant quan $|\epsilon(\omega) + 2\epsilon_s|$ aconsegueix un mínim.

Per a $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_s$ 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 $\epsilon'(\omega) = -2\epsilon_s$ i, a més, $\epsilon''(\omega) = 0$. No hi ha cap material a la natura que compleixi els requeriments anteriors. A la pràctica es pot excitar un mode similar al mode de

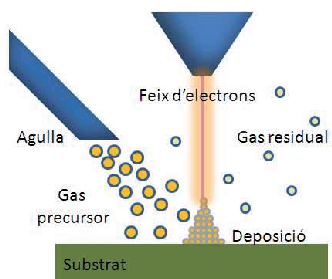


Figura 2: Representació esquemàtica del procés FEBID

Fröhlich sota les condicions:

$$\epsilon'(\omega) = -2\epsilon_s \quad (2)$$

$$\epsilon''(\omega) \ll \epsilon'(\omega). \quad (3)$$

Aquesta excitació correspon al mode del plasmó de superfície localitzat (LSP) en una nanoesfera metàl·lica. Alguns metalls nobles com l'or o la plata compleixen aquestes condicions a la banda visible de l'espectre; això els fa aptes per a la fabricació d'estructures per a nanofotònica.

3 Tècniques de nanofabricació i FEBID

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 l'aparició de noves tècniques.

Els mètodes que s'usen per 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 i cada vegada s'aconsegueix més precisió en la fabricació. La nanofabricació *top-down* inclou tècniques convencionals com ara la litografia òptica o la litografia per rastreig d'un feix (ja sigui d'electrons o d'ions). Aquestes tècniques convencionals de nanofabricació normalment exposen els substrats a atacs corrosius, a radiacions d'elevada energia i a altes temperatures; així, 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.

La visió *bottom-up* engloba les 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. Hi ha tècniques que se situen en el llinar entre *top-down* i *bottom-up* com algunes de les basades en els microscopis de proximitat.

3.1 Processos induïts per un feix d'electrons focalitzat

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

La deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (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 procés de gravat induït per un feix d'electrons focalitzat (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.

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

3.2 Descripció de la tècnica de la FEBID

La tècnica de deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (FEBID) consisteix a 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, etc.), 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 gasós dins la cambra (figura 2).

Com a avantatges, la 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.

El procés de deposició induïda es 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. 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.

3.3 El procés de creixement: interacció entre feix d'electrons, precursor i substrat

Durant el procés de deposició i com a resultat de la incidència del feix d'electrons sobre la superfície del substrat

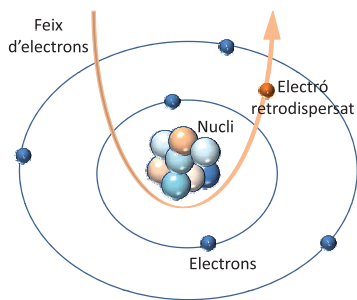


Figura 3: Representació del fenomen de la retrodispersió

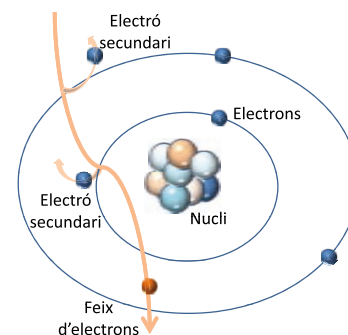


Figura 4: Representació del procés de formació d'electrons secundaris

es produeixen una sèrie d'interaccions entre els electrons del feix, el nucli dels àtoms residents en el substrat i els electrons orbitants d'aquests àtoms. Aquestes interaccions provoquen desviacions de la trajectòria dels electrons, que es poden classificar en la dispersió elàstica i la dispersió inelàstica. La diferència entre ambdós tipus és que, mentre que en un esdeveniment elàstic l'energia es manté constant o varia molt lleugerament, en un esdeveniment inelàstic es perd una part considerable de l'energia.

Dispersió elàstica: electrons retrodispersats

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. La dispersió elàstica propicia el fenomen de la retrodispersió.

En certes ocasions, com la que s'aprecia en la figura 3, quan l'electró del feix incideix amb un angle determinat, i 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.

El coeficient de retrodispersió es defineix com el nombre d'electrons retrodispersats respecte al nombre total d'electrons. Aquest coeficient augmenta amb l'increment del nombre atòmic associat a la composició del substrat.

Dispersió inelàstica: electrons secundaris

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 formen el substrat. Un esdeveniment inelàstic pot derivar en l'emissió de radiació, com raigs X o fotons, o en partícules, com els electrons secundaris. 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 la FEBID.

Alguns electrons procedents del feix, en comptes d'interactuar amb el nucli de l'àtom ho fan amb els electrons orbitants. A causa de la càrrega negativa associada a la natura dels electrons, es produeix una força de repulsió sobre els electrons que formen l'àtom. La interac-

ció descrita produeix una pèrdua de velocitat en l'electró incident a mesura que exerceix la força de repulsió, la qual és prou elevada per provocar que els electrons orbitants es desprenguin de l'àtom i es converteixen, per tant, en electrons secundaris. En la figura 4 s'observa esquemàticament aquest fenomen.

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

Es defineixen dues circumstàncies per tal que ocorri el ressorgiment d'aquest tipus d'electrons: la primera inclou el cas en què els electrons són generats a poca profunditat respecte a la superfície i a partir dels electrons procedents del feix (SE1); la segona avalua els casos en què provenen d'electrons retrodispersats, que s'han dispersat reiteradament i romanen propers a la superfície (SE2). En la figura 5 s'aprecia la diferent natura dels electrons secundaris.

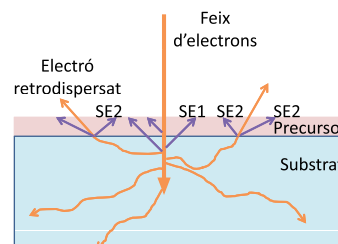


Figura 5: Tipus d'electrons secundaris que intervenen en el procés

Finalment, resta apuntar que el nombre d'electrons secundaris té una dependència directa del nombre atòmic.

Electrons primaris

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.

En principi, cadascun dels diferents tipus d'electrons (primaris, retrodispersats i secundaris) pot provocar la dissociació de les molècules del gas precursor i la corresponent deposició. 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.

3.4 Ús de la FEBID per a aplicacions d'òptica de plasmmons

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

1. *Siguin d'un metall apropiat per suportar ressonàncies plasmòniques.* Típicament els metalls que presenten aquesta capacitat són metalls nobles com ara l'or i la plata.
2. *La puresa del metall sigui elevada per minimitzar les pèrdues en el metall i així poder excitar i mesurar la ressonància.*
3. *Les dimensions i la forma de l'estructura siguin les apropiades per obtenir una determinada ressonància.*

Els materials emprats per a la fabricació de prototipus per a aplicacions de plasmònica són els metalls nobles. Normalment s'usa l'or o la plata ja que la seva ressonància plasmònica se situa a l'espectre visible. En la literatura sobre la FEBID no es troben experiències sobre la deposició de plata, en canvi sí 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 massa diferències entre l'estructura, la composició i les propietats 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.

Millora de la puresa del material dipositat

Un dels problemes més greus que presenta l'ús de la tècnica de la FEBID és la deposició d'elements que acompanyen el metall en la molècula de precursor i que es consideren impureses. El contingut de metall en el material dipositat es pot augmentar escollint unes condicions particulars de deposició:

1. *Utilitzant el precursor adequat.* Pel fet d'emprar precursors organometàl·lics, el resultat de la deposició és el metall incrustat en una matriu amorfa de carboni. S'ha emprat el PF_3AuCl com a precursor inorgànic per dipositar or i s'obtenen deposicions formades per nombrosos grans d'or pur de diferents mides, sense que es produeixi la deposició simultània de la matriu

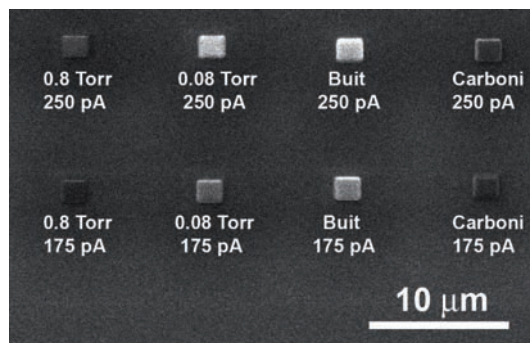


Figura 6: Mostra per avaluar la puresa d'or de les deposicions respecte dels paràmetres de deposició

no conductora de carboni. 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.* 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 d'espectrografia per dispersió de raigs X (EDX) revela un augment de la concentració d'or a mesura que augmenta el corrent del feix d'electrons.
3. *Escalfant el substrat durant el procés de deposició.* El contingut d'or augmenta a mesura que augmenta la temperatura del substrat. 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. Cal tenir en compte que encara que es mantingui el substrat a una temperatura estable el mateix procés de deposició genera calor que pot fer variar localment la temperatura del substrat.
4. *Recuïta ex situ de la deposició.* El posttractament de recuïta consisteix a escalfar les mostres a una temperatura durant un temps determinat. S'ha constatat que la recuïta *ex situ* del material dipositat amb precursors organometàl·lics provoca la sublimació dels elements menys estables del compost, cosa que dóna lloc a un augment de la concentració de metall.
5. *Introduint gasos reactius en el sistema de deposició.* Un gas reactiu és un gas altament ionitzat amb capacitat per 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.

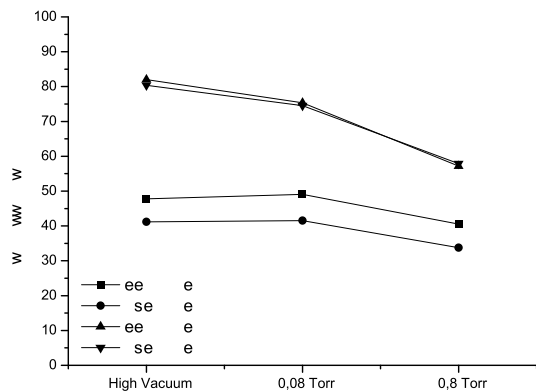


Figura 7: Evolució de la concentració d'or respecte la pressió de vapor d'aigua i el corrent de feix abans i després del procés de recuita

- Dipositant en presència de vapor d'aigua en un ESEM. Amb l'ús d'aquesta tècnica s'aconsegueixen nanoestructures amb una elevada puresa metàl·lica, on es pot observar la formació de nuclis compactes d'or. S'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.

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.

4 Procés de fabricació de nanoestructures plasmòniques mitjançant FEBID

En aquest apartat es presenta el procés de la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat com a tècnica de fabricació d'estructures per a nanofotònica [7]. Com a tècnica de millora en la concentració d'or de les deposicions es proposa una combinació entre l'optimització de paràmetres de deposició (corrent de feix i pressió de vapor d'aigua introduït durant la deposició) i el procés de recuita de les mostres. Es presenten resultats sobre la mesura de la ressonància plasmònica de nanoestructures dipositades amb aquesta tècnica.

4.1 Determinació i millora de la puresa del material dipositat

Per avaluar la millora de la puresa del material dipositat en sotmetre la mostra a un procés de recuita, s'ha fet una anàlisi composicional d'espectrografia per dispersió de raigs X (EDX).

La mostra fabricada consisteix en una matriu de 4×2

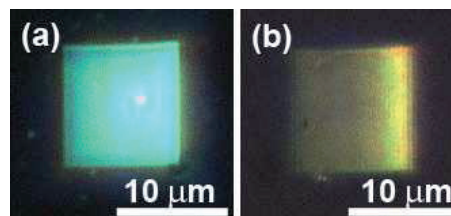


Figura 8: Imatges òptiques d'una matriu de nanopunts fabricada amb FEBID en el buit sobre un substrat de Si (a) abans de la recuita i (b) després de la recuita

deposicions quadrades d' $1,75 \mu\text{m}^2$ (figura 6). 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 a cada corrent s'han 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 min per a l'or i de 90 min per al carboni. S'ha mesurat la quantitat relativa d'or en cada deposició abans i després del procés de recuita.

Els resultats es resumeixen en la figura 7, on es representa l'evolució de la concentració d'or respecte de la pressió de vapor d'aigua i el corrent de feix. En concordança amb la teoria, 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 postprocés de recuita a 400 °C durant 30 min, la puresa de la deposició millora substancialment gràcies a l'eliminació dels elements menys estables com ara el carboni i l'oxigen. En el cas de la deposició en el buit, com a resultat de la recuita, s'observa un increment d'aproximadament un factor 2, de manera que s'aconsegueix una puresa de 82 % d'or.

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

Partint dels resultats presentats en 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 9). En ambdós casos la tensió de columna s'ha fixat a 30 kV i el corrent de feix a 250 pA.

Després de la recuita (en aire a 400 °C durant 30 min) s'observa una reducció considerable de les dimensions dels nanopunts. Els punts dipositats en el buit presenten una reducció de diàmetre des de 189 nm fins a 68 nm i els dipositats en mode ESEM des de 178 nm fins a 68 nm. Per tal de determinar la reducció d'alçada dels punts, s'han fet mesures amb el microscopi de força atòmica. En

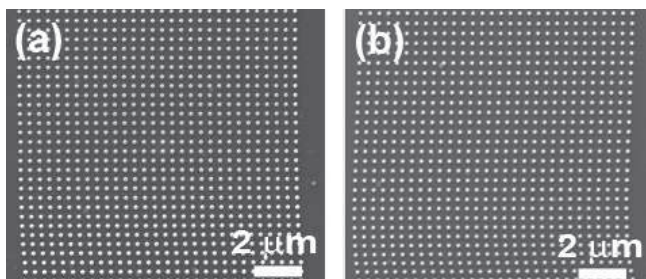


Figura 9: Imatges SEM de matrius de 30×30 nanopunts sobre un substrat de silici dipositades (a) al buit i (b) en presència de vapor d'aigua (0,08 Torr)

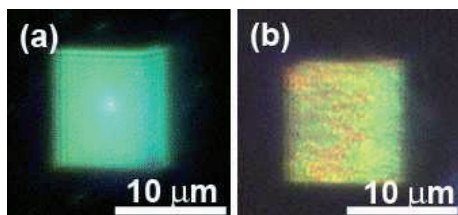


Figura 10: Imatges òptiques d'una matriu de nanopunts fabricada amb FEBID en mode ESEM (0,08 Torr) sobre un substrat de Si (a) abans de la recuita i (b) després de la recuita

el cas dels nanopunts dipositats en el buit, l'alçada experimentalment una reducció des de 110 nm fins a 48 nm i en el cas dels nanopunts dipositats en ESEM la reducció va des de 125 nm fins a 64 nm.

Com que el sistema d'espectrografia per dispersió de raigs X emprat 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 fet amb el microscopi òptic en la configuració de reflexió i camp obscur, i així s'ha obtingut una mesura de la llum dispersada per les nanoestructures.

Tal com mostren les figures 8 i 10, en les imatges s'observa un canvi de color, d'un blau blanquinós abans de la recuita a un groc vermellós després de la recuita. 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 sistema d'espectrografia òptica emprat no va ser possible mesurar clarament l'espectre d'aquesta ressonància perquè els nanopunts oferien un senyal bastant pobre. Aquesta manca de senyal es pot atribuir parcialment al decaïment de la ressonància plasmònica per la forta absorció que presenta el substrat de silici en el corresponent marge de freqüències.

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

Encoratjats pels resultats obtinguts sobre el substrat de silici, s'ha estès l'estudi a substrats transparents, ja que aquests ofereixen major visibilitat per a aplicacions d'òptica.

S'ha fabricat una nova matriu de nanopunts d'or sobre un substrat de vidre amb una capa prima d'òxid d'indi i estany o ITO (*indium tin oxide*). Aquesta capa és conductora i permet l'evacuació de càrreges en exposar la mostra al feix del microscopi electrònic. Aquest tipus de substrat és àmpliament utilitzat en els processos de litografia per feix d'electrons.

Les imatges SEM sobre la mostra preparada mostren punts ben definits (figura 11.a). Tanmateix, es pot observar l'aparició de patrons de baix contrast entre els nanopunts dipositats (figura 11.b).

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 12.a). Aquest efecte s'atribueix a una reacció química entre el precursor acetilacetona 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 és prou significatiu per permetre fer una mesura d'espectrografia òptica (figura 12.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 decaïment 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 12.c).

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.

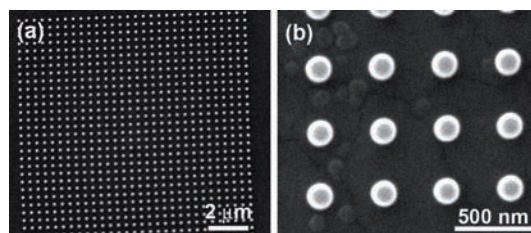


Figura 11: Imatges SEM d'una matriu de nanopunts dipositada sobre un substrat d'ITO

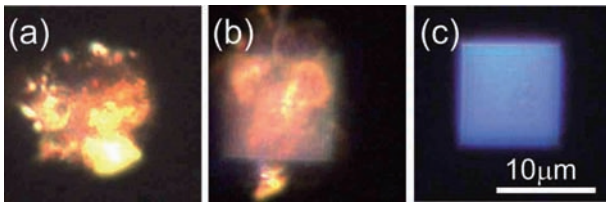


Figura 12: *Imatges òptiques en camp obscur d'una matriu de nanopunts dipositada (a) sobre un substrat d'ITO, (b) sobre un substrat d'ITO recobert amb 4 nm de titani i (c) sobre un substrat de vidre recobert amb 4 nm de titani*

4.4 Mesura de la ressonància plasmònica de nanopunts d'or

S'han dut a terme mesures d'espectrografia òptica amb llum despolaritzada sobre la matriu fabricada sobre el substrat proposat amb un temps de deposició de punt de 8 s tant abans com després del procés de recuita.

Abans del procés de recuita la mesura de dispersió mostra un senyal pla en tot l'espectre visible (línia blava en la figura 13.a). La recuita a 400 °C durant 30 min 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 en la figura 13.c). La mesura de dispersió de la matriu recuita mostra un màxim clar centrat al voltant dels 600 nm i amb una amplada espectral de 80 nm (línia verda en la figura 13.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 s'ha dut a terme el procés de recuita, el diàmetre dels nanopunts de la nova matriu és de 120 nm i l'alçada és de 80 nm (reconstrucció 3D en la figura 13.c). La ressonància de la mesura de dispersió (línia vermella en la figura 13.a) es desplaça cap al vermell uns 80 nm i se situa al voltant dels 680 nm. Tanmateix, s'eixampla significativament el pic.

Per corroborar aquests resultats s'han fet simulacions numèriques basades en el mètode del diàdic de Green, modelant els nanopunts com a cilindres d'or pur (reconstrucció 3D en la figura 13.d). Les gràfiques obtingudes a les simulacions (figura 13.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.

4.5 Estructures 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

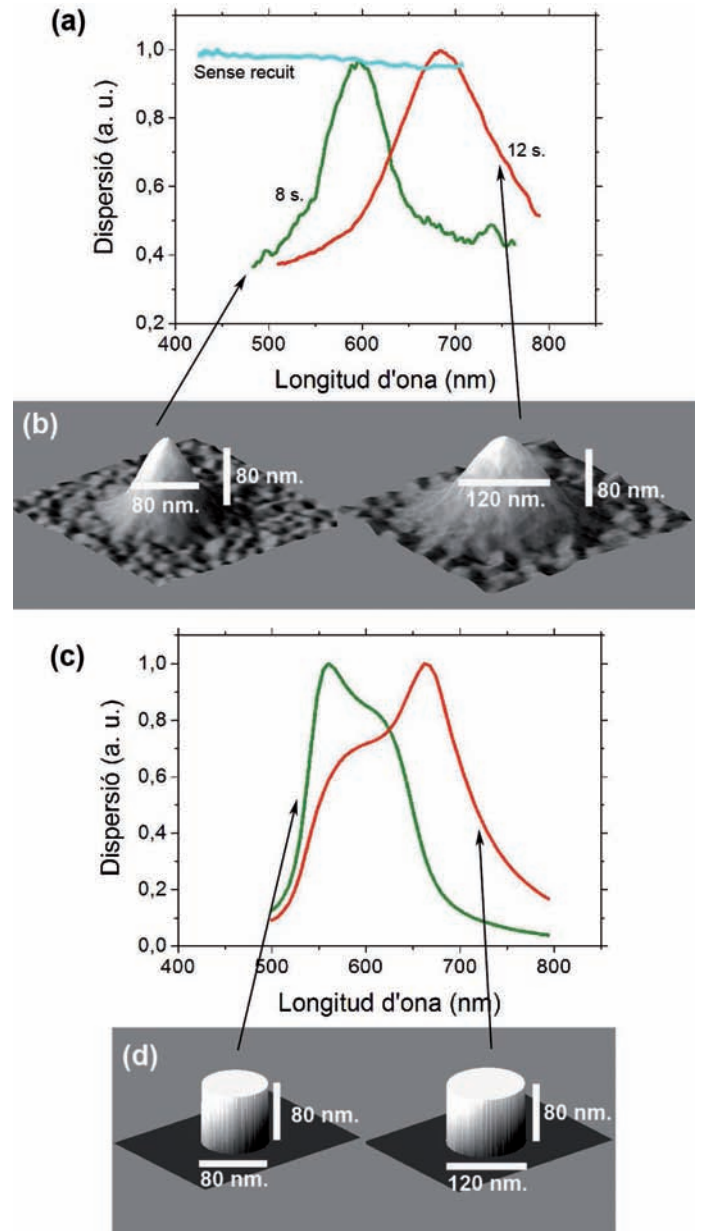


Figura 13: (a) *Mesura de dispersió de la matriu de nanopunts d'or abans de la recuita (en blau), amb un temps de deposició de punt de 8 s després de la recuita (en verd) i amb un temps de deposició de punt de 12 s després de la recuita (en vermell). (b) Reconstrucció 3D (a partir d'imatges SEM) dels nanopunts mesurats. (c) Simulacions numèriques per a 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). (d) Model 3D de les estructures emprades en les simulacions*

correspon a una fracció de la capa de resina. Un dels avantatges de la FEBID respecte d'altres tècniques de nanofabricació és el control de l'alçada de les nanoestructures dipositades. Augmentant el temps d'exposició del

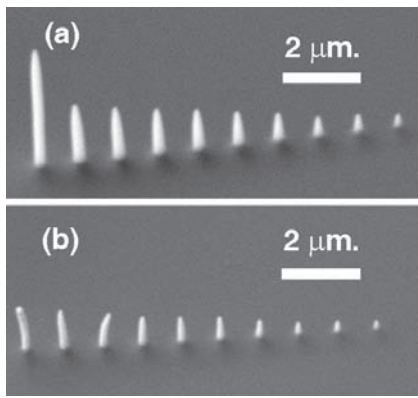


Figura 14: Agulles d'or amb una elevada relació d'aspecte fabricades amb temps de deposició entre 30 s i 10 min: (a) abans i (b) després de la recuita (imatges SEM amb una inclinació de 45°)

feix d'electrons sobre un punt durant el procés de FEBID es poden fer créixer agulles d'or amb una elevada relació d'aspecte (figura 14.a).

En la figura 15 es presenten les mesures d'alçada, diàmetre i relació d'aspecte de les estructures de la figura 14 abans i després de la recuita. 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 després de la recuita, respectivament). Es pot observar que fins a un temps de deposició de 3 min (correspon a una relació d'aspecte per sobre de 5:1) les agulles no es torcen pel procés de recuita (figura 14.b).

5 Conclusions

En aquest article s'ha fet una introducció a la plasmònica i a les tècniques de nanofabricació, fent èmfasi en la tècnica de la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat.

S'ha demostrat la utilització de la FEBID com a tècnica de fabricació sobre un substrat transparent de nanoestructures d'or que suporten plasmons localitzats.

S'ha mostrat que els problemes de puresa i de reactivitat del precursor orgànic es poden solucionar fent servir vidre recobert amb una capa prima de titani combinat amb la recuita *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*.

En resum, el mètode desenvolupat 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

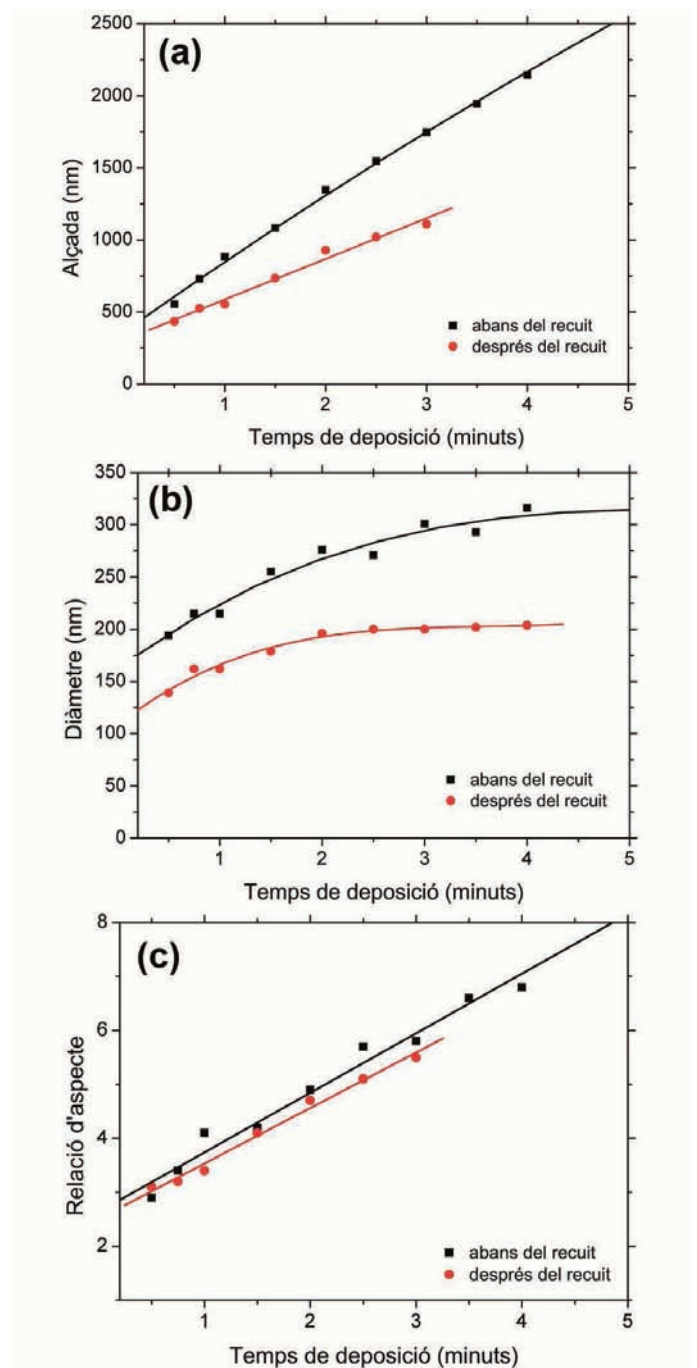


Figura 15: Evolució de (a) l'alçada, (b) el diàmetre i (c) la relació d'aspecte de les agulles d'or abans i després de la recuita

control acurat de les dimensions. Aquest mètode és especialment rellevant per a la fabricació d'antenes òptiques, també conegudes com a *nanoantenes* [8].

Bibliografia

[1] FEYNMAN, R.P. , *There's plenty of room at the bottom*, Annual Meeting of the American Physical

Society at the California Institute of Technology (1959).

[2] BARNES, W.L., DEREUX, A. i EBBESEN T.W., Surface plasmon subwavelength optics , *Nature*, **424**, 824–830 (2003).

[3] MÜHLSCHLEGEL, P., EISLER, H.-J., MARTIN, O.J.F., HECHT, B. , POHL, D.W., Resonant Optical Antennas, *Science*, **10(308)**, 1607 – 1609 (2005).

[4] UTKE, I., HOFFMANN P., i MELNGAILIS, J., 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).

[5] MAIER, S.A., *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer (2007).

[6] MADOU, M.J., *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*, 2nd ed., C.R.C Press (2002).

[7] GRAELLS, S., ALCUBILLA, R., BADENES, G. i QUIDANT, R., Growth of plasmonic gold nanostructures by electron beam induced deposition, *Applied Physics Letters*, **91**, 121112 (2007).

[8] GRAELLS, S., AĆIMOVIĆ, S., VOLPE, G. i QUIDANT, R., Direct Growth of Optical Antennas Using E-Beam-Induced Gold Deposition, *Plasmonics*, **5(2)**, 135–139 (2010).