



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**VLIV PODLEPTÁNÍ PLAZMONICKÝCH ANTÉN NA JEJICH
OPTICKOU ODEZVU**

INFLUENCE OF UNDERETCHING OF PLASMONIC ANTENNAS ON THEIR OPTICAL RESPONSE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Novák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Mgr. Tomáš Šamořil, Ph.D.

BRNO 2017

Abstrakt

Když na optické antény dopadá světlo s rezonanční vlnovou délkou, tak v okolí antény dojde k zesílení elektromagnetického pole. Resonanční vlnová délka je závislá na délce antény a efektivním indexu lomu, jenž je dán vlastnostmi okolí antény. Podleptáváním antény se zmenší styčná plocha se substrátem (dielektrikem) a změní se efektivní index lomu, a tím i optická odezva antény. V této práci je sledována závislost optické odezvy na podleptání plazmonických antén.

Summary

When a light falls with resonant wavelength on the optical antennas, the electromagnetic field is amplified near this antennas. The resonant wavelength depends on the length of the antenna and on effective refractive index given by the ambient properties around the antenna. The contact surface with substrate (dielectric) is reduced by an underetching of the antenna and the effective refractive index is changed and thus the optical response of the antenna is changed. Influence of optical response of underetching of plasmonic antennas is observed in this thesis.

Klíčová slova

Lokalizovaný povrchový plazmon, optická anténa, mokré leptání, křemík.

Keywords

Localized surface plasmon, optical antenna, wet etching, silicon.

NOVÁK, M. *Vliv podleptání plazmonických antén na jejich optickou odezvu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 51 s. Vedoucí Ing. Mgr. Tomáš Šamořil, Ph.D.

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Vliv podleptání plazmonických antén na jejich optickou odezvu“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na jejím konci. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následku porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona c. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona c. 140/1961 Sb.

Bc. Martin Novák

Tímto bych v první řadě rád poděkoval svému vedoucímu Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi, Ph.D. za jeho výborné vedení a předání bohatých znalostí a zkušeností. Dále chci poděkovat Bc. Vladimírovi Biolkovi, Ing. Michalovi Kvapilovi, Ph.D. za velmi přínosnou spolupráci a Bc. Igorovi Turčanovi za asistenci při depozici kovů. V neposlední řadě dlužím poděkování své rodině, přítelkyni a přátelům za nezbytnou podporu a motivaci. Na závěr musím nejvíc poděkovat všem, kteří mi pomohli překonat všechny překážky způsobené sluchovým handicapem a mohl jsem tak dosáhnout vysokoškolského studia.

Bc. Martin Novák

Obsah

1	Úvod	3
2	Částice v elektromagnetickém poli	5
2.1	Maxwellovy rovnice	5
2.2	Povrchová vlna	6
2.2.1	TE mód	8
2.2.2	TM mód	9
2.3	Drudeho model	9
3	Lokalizovaný povrchový plazmon	13
3.1	Sférická částice	13
3.2	Dipólové záření	15
3.3	Rezonanční struktury	15
3.4	Metoda konečných diferencí v časové oblasti	17
4	Leptání	19
4.1	Vlastnosti leptání	19
4.2	Mokrý leptání	20
4.2.1	Mokrý izotropní leptání	20
4.2.2	Mokrý anizotropní leptání	20
4.2.3	Katalické mokré leptání	24
5	Metody přípravy a analýzy nanostruktur	25
5.1	Elektronová litografie	25
5.1.1	Rezisty	25
5.1.2	Depozice kovu a proces lift-off	26
5.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	26
6	Praktická část	29
6.1	Příprava plazmonických antén	29
6.2	Podleptávání antén	29
6.3	Optická odezva podleptaných antén	34
6.3.1	Počítačové simulace	34
6.3.2	Měření FTIR	39
6.3.3	Porovnání simulací a experimentů	43
7	Závěr	47
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	51

1. Úvod

I když se plazmonové rezonanční struktury více studují kvůli většímu zájmu o nanofotoniku, byly využívány už mnohem dříve. Již ve čtvrtém století našeho letopočtu se do skla přidával kovový prach, který obarvil sklo. Barva se měnila podle toho, jestli se světlo o sklo odráželo nebo procházelo skrz něj. Nejznámější artefakt je Lykúrgův pohár (obr. 1.1), kde ve skle je přimícháno koloidní zlato. Pohár má normálních podmínek zelenou barvu, ale pokud do poháru vložíme zdroj světla, dostane odstín červené [1].

Tehdy však lidé nevěděli přesně, proč k tomuto zbarvení dochází, ale až ve 20. století tento jev byl poprvé popsán, kdy v roce 1902 prováděl R. W. Wood experimenty na optické odezvy [2]. Sledoval pokles intenzity odraženého světla ve viditelném spektru od kovové mřížky. Později Sommerfeld a Zenneck vytvořili teoretické práce, které vysvětlovaly pokles intenzity povrchovými plazmony [3].

Teprve v roce 1968 byl zaveden jednotný pojem povrchový plazmonový polariton (SPP - *Surface Plasmon Polariton*), kdy se jej poprvé podařilo vybudit pomocí hranolu metodou prism coupling [4]. Byl i popsán lokalizovaný plazmonový polariton (LSP - *Localized Surface Plasmon*) Mieho teorií [5]. Tím vznikala vědecká disciplína zvaná plazmonika.



Obrázek 1.1: Lykúrgův pohár

Plazmonový polariton (zkráceně plazmon) je obecně kvazičástice, která vzniká interakcí elektromagnetického pole s vodivostními elektrony v kovu. Dopadající elektromagnetická vlna zapříčiní kvantované oscilace elektronů, jež vybudí objemové, povrchové nebo stojaté plazmony. Objemový plazmonový polariton je vytvářen podélnými oscilacemi elektronu okolo kladného iontu v kovu. Povrchové plazmony jsou šířící se elektromagnetické vlny podél rozhraní vodič-dielektrikum způsobené oscilacemi elektronového plynu vodiče. Lokalizované plazmony jsou elektromagnetické stojaté nešířící se vlny na kovové nanostruktuře jakéhokoliv tvaru. Excitace lokalizovaných plazmonů mohou u kovové nanočástice výrazně zesilovat elektromagnetické pole na menších rozměrech, než je vlnová délka dopadajícího světla. Excitace plazmonu se popisuje pomocí Maxwellových rovnic, které byly zavedeny v roce 1865.

Nanočástice ze zlata mají široké uplatnění v biosenzorice kvůli své biokompatibilitě a optická odezva těchto částic závisí na okolí, ve kterém se nachází [6]. Další využití

mají v polovodičové elektronice, v níž se mohou například využít pro zvýšení efektivity solárních článků.

V této diplomové práci je popsána příprava rezonančních struktur (antén) obdélníkového tvaru, na kterých byly buzeny lokalizované plazmony pomocí světla v infračerveném spektru. Antény tvořené zlatem (Au) byly vytvářeny na křemíkovém (Si) dielektrickém substrátu, který byl následně leptán. Přitom vlivem podleptání antén docházelo ke zmenšení styčné plochy se substrátem. Anténa se tak přiblíží k volné částici, čímž se změnila její optické vlastnosti. Tyto změny jsou předmětem této diplomové práce.

Plazmonika je rozdělena do dvou kapitol, přičemž v jedné se řeší existence elektromagnetických vln na rozhraní dielektrikum-kov pomocí Maxwellových rovnic, a druhá kapitola je zaměřena na lokalizované plazmony na kovových nanočásticích. V následující kapitole je popsán proces leptání křemíku pomocí různých leptadel a geometrie výsledných struktur. Poté jsou stručně popsány jednotlivé procesy výroby zlatých rezonančních struktur. Následně jsou prezentovány výsledky počítačových simulací a naměřená data z experimentu. K závěru jsou výsledky porovnány a diskutovány.

2. Částice v elektromagnetickém poli

2.1. Maxwellovy rovnice

Nabitá částice mezi sebou interagují pomocí elektrických i magnetických sil a tyto interakce jsou zprostředkovány elektrickým polem s intenzitou $\vec{E}$ a magnetickým polem o indukci $\vec{B}$. Na částici s nábojem q , která se nachází v elektrickém poli, působí elektrická síla

$$\vec{F}_E = q\vec{E}. \quad (2.1)$$

Pokud má tato částice rychlost $\vec{v}$ a pohybuje se v magnetickém poli, tak na ni působí Lorentzova (magnetická) síla

$$\vec{F}_B = q(\vec{v} \times \vec{B}). \quad (2.2)$$

Později se prokázalo, že intenzita elektrického pole $\vec{E}$ je provázána s magnetickou indukcí $\vec{B}$ a vztahy mezi nimi popisují Maxwellovy rovnice [7]. Jejich znění v diferenciálním tvaru je

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.4)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}, \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\delta \vec{D}}{\delta t}, \quad (2.6)$$

přičemž $\vec{D}$ je elektrická indukce, $\vec{B}$ je magnetická indukce, $\vec{E}$ je intenzita elektrického pole, $\vec{H}$ je intenzita magnetického pole, ρ je hustota volného náboje a $\vec{J}$ je proudová hustota.

Dále platí vztah mezi proudovou hustotou $\vec{J}$ a intenzitou elektrického pole $\vec{E}$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (2.7)$$

kde σ je vodivost.

Na elektrické a magnetické pole má vliv prostředí, ve kterém se nachází. Vlastnosti prostředí popisujeme permitivitou prostředí ε a permeabilitou prostředí μ . Dále definujeme polarizaci $\vec{P}$ a magnetizaci $\vec{M}$. Polarizace udává výsledný dipólový moment elektrických dipólů v jednotkovém objemu, nebo-li hustotu dipólového momentu. Magnetizace udává naopak dipólový moment magnetických dipólů v jednotkovém objemu. Tyto veličiny nám dávají vztahy mezi intenzitami $\vec{E}$, $\vec{H}$ a indukci $\vec{D}$, $\vec{B}$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.8)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} + \vec{M}. \quad (2.9)$$

S polarizací souvisí hustota volného náboje ρ v prostoru podle vztahu

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho, \quad (2.10)$$

zároveň platí zákon zachování náboje $\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\delta \rho}{\delta t}$. Porovnáním se vztahem (2.10) dostáváme vztah mezi proudovou hustotou a polarizací:

$$\vec{J} = -\frac{\delta \vec{P}}{\delta t}. \quad (2.11)$$

Permitivita prostředí se vyjadřuje pomocí součinu permitivity vakua ε_0 a relativní permitivity ε_r . Podobným způsobem lze vyjádřit permeabilitu prostředí.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r, \mu = \mu_0 \mu_r. \quad (2.12)$$

Vtáh mezi intenzitou elektrického pole a polarizací je navíc definován pomocí dielektrické susceptibility χ :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (2.13)$$

přičemž platí

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (2.14)$$

V této práci budeme předpokládat nemagnetické ($\mu_r = 1$) a izotropní prostředí bez volných nábojů, tudíž se nám vztahy (2.8) a (2.9) zjednoduší na

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \quad (2.15)$$

2.2. Povrchová vlna

Pomocí Maxwellových rovnic (2.3) až (2.6) můžeme odvodit vztah pro vlnovou rovnici. Přitom budeme předpokládat, že máme homogenní a izotropní prostředí. To znamená, že permitivita a permeabilita bude konstantní v každém směru šíření. Navíc nebudeme uvažovat v prostředí volné proudy a volné náboje ($\rho = 0, \vec{J} = 0$). Pokud chceme najít řešení pro elektrickou vlnu, tak aplikujeme na rovnici (2.5) operátor $\nabla \times$. Využijeme operátorovou identitu

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}, \quad (2.16)$$

a dostaneme rovnici

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = \nabla \times \left(-\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \right) = -\frac{\delta}{\delta t} (\nabla \times \vec{B}) = -\varepsilon \mu \frac{\delta^2 \vec{E}}{\delta t^2}. \quad (2.17)$$

Stejným způsobem lze aplikovat operátor $\nabla \times$ a operátorovou identitu (2.16) na rovnici (2.6). Podle rovnic (2.3) a (2.4) je zřejmé, že $\nabla \cdot \vec{D}$ a $\nabla \cdot \vec{B}$ je nulová a dostáváme časově závislé vlnové rovnice [8]

$$\left(\nabla^2 - \varepsilon \mu_0 \frac{\delta^2}{\delta t^2} \right) \vec{E} = \vec{0}, \quad (2.18)$$

$$\left(\nabla^2 - \varepsilon \mu_0 \frac{\delta^2}{\delta t^2} \right) \vec{H} = \vec{0}. \quad (2.19)$$

Elektrická a magnetická vlna se šíří prostředím charakterizovaným pomocí ε a μ rychlostí

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu_0}}. \quad (2.20)$$

Ve vakuu ($\varepsilon_r = \mu_r = 1$) vlny dosahují rychlosti světla c .

U elektromagnetických vln můžeme předpokládat, že jsou harmonické a jejich časová závislost je $\exp(-i\omega t)$, kde ω je úhlová frekvence. Elektrické pole potom můžeme zapsat ve tvaru $\vec{E}(\vec{r})\exp(-i\omega t)$ a magnetické pole $\vec{H}(\vec{r})\exp(-i\omega t)$, kde $\vec{r}$ je polohový vektor. Dosazením do vlnových rovnic (2.18) a (2.19) dostáváme:

$$(\nabla^2 + k_0^2 \varepsilon_r \mu_r) \vec{E} = \vec{0}, \quad (2.21)$$

$$(\nabla^2 + k_0^2 \varepsilon_r \mu_r) \vec{H} = \vec{0}, \quad (2.22)$$

kde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ je vlnové číslo. Tyto rovnice se nazývají Helmholtzovy a popisují časově nezávislé vlny.

Zavedeme si rozhraní dielektrikum-kov, které je znázorněné na obrázku 2.1. Zároveň si zavedeme kartézský souřadný systém a charakteristické veličiny pro dielektrikum budeme značit indexem 1 a pro kov indexem 2.

Na rozhraní platí okrajové podmínky. Elektromagnetické vlny musí zůstat spojitě funkce, i když přechází do druhého prostředí s jinými vlastnostmi. Tyto podmínky lze odvodit z Maxwellových rovnic v integrálním tvaru. Nám postačí výsledné podmínky (bez volných nábojů a proudů) [8]:

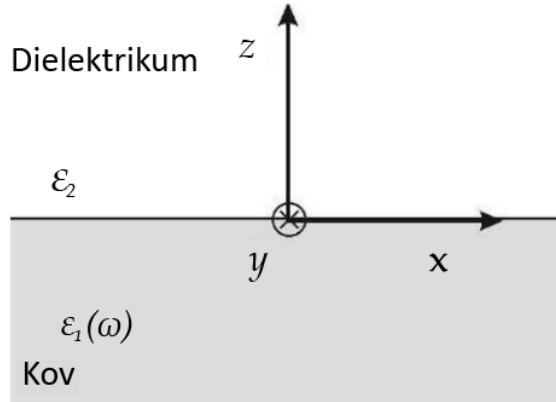
$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n} = 0, \quad (2.23)$$

$$(\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot \vec{n} = 0, \quad (2.24)$$

$$\vec{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0, \quad (2.25)$$

$$\vec{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = 0, \quad (2.26)$$

kde $\vec{n}$ je normálový vektor kolmý na rozhraní.



Obrázek 2.1: Rozhraní dielektrikum-kov se zavedeným kartézským souřadným systémem

Nyní opět využijeme zápis časově závislého elektrického a magnetického pole, který jsme využili pro odvození Helmholtzovy rovnice, a to $\vec{E}(\vec{r})\exp(-i\omega t)$ a $\vec{H}(\vec{r})\exp(-i\omega t)$. Provedeme nyní dosazení do Maxwellových rovnic pro izotropní a homogenní prostředí bez volných proudů a nábojů. Prostředí, které uvažujeme, je nemagnetické, tudíž $\mu_r = 1$. Dostaneme tak čtveřici rovnic

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \quad (2.27)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.28)$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu_0\vec{H}, \quad (2.29)$$

$$\nabla \times \vec{H} = i\omega\varepsilon\varepsilon_0\vec{E}, \quad (2.30)$$

kde ε je dielektrická funkce závislá na ω , v komplexním tvaru ji lze zapsat dle vztahu

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \left(1 + \frac{\hat{P}(\omega)}{\varepsilon_0\hat{E}(\omega)}\right). \quad (2.31)$$

Rovnice si rozepíšeme na jednotlivé složky, a pokud se bude rovinná vlna šířit podél osy x , tak parciální derivace $\vec{E}$ nebo $\vec{H}$ podle y je rovna nule ($\frac{\delta}{\delta y} = 0$):

$$\frac{\delta E_y}{\delta z} = -i\omega\mu_0 H_x, \quad (2.32)$$

$$\frac{\delta E_y}{\delta x} = i\omega\mu_0 H_z, \quad (2.33)$$

$$\frac{\delta H_x}{\delta z} - \frac{\delta H_z}{\delta x} = -i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E_y, \quad (2.34)$$

$$\frac{\delta H_y}{\delta z} = i\omega\mu_0 H_x, \quad (2.35)$$

$$\frac{\delta H_y}{\delta x} = -i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E_z, \quad (2.36)$$

$$\frac{\delta E_x}{\delta z} - \frac{\delta E_z}{\delta x} = i\omega\mu_0 H_y. \quad (2.37)$$

Těchto 6 rovnic si rozdělíme na dvě nezávislé skupiny. Rovnice (2.32), (2.33) a (2.34) označíme jako transversální elektrický mód (TE mód) a rovnice (2.35), (2.36) a (2.37) jako transversální magnetický mód (TM mód). Oba módy jsou v následujících kapitolách podrobněji rozebrány.

2.2.1. TE mód

V prvním případě bude mít dopadající vlna $\vec{E}$ pouze složku v ose y . Intenzita elektrického pole je k rovině obrázku 2.1 kolmá. Tato situace se nazývá transversální elektrický mód - TE mód a platí $\vec{E} = (0, E_y, 0)$, $\vec{H} = (H_x, 0, H_z)$. Elektrickou y -ovou složku si napíšeme ve tvaru

$$E_{y,1}(x, z) = E_{0,1}\exp(ik_1x + i\beta_1z), E_{y,2}(x, z) = E_{0,2}\exp(ik_2x + i\beta_2z), \quad (2.38)$$

kde β je propagační konstanta. Konstanty k , β a E_0 mají index podle prostředí, ve kterém se vlna nachází (viz obr. 2.1).

Pokud aplikujeme okrajové podmínky (2.23) až (2.26), dostáváme

$$E_{0,1} = E_{0,2}, k_1 = -k_2. \quad (2.39)$$

Z rovnice vyplývá, že vlnové číslo v jednom prostředí by mělo být záporné. To je nemožné, vlnové číslo musí být vždy kladné číslo. Amplituda elektrické intezity tedy musí být nulová a elektromagnetická vlna v TE módu neexistuje.

2.2.2. TM mód

Obdobně jako u TE módu si vyjádříme y-ovou složku magnetické intenzity

$$H_{y,1}(x, z) = H_{0,1}\exp(ik_1x + i\beta_1z), H_{y,2}(x, z) = H_{0,2}\exp(ik_2x + i\beta_2z) \quad (2.40)$$

a z okrajových podmínek (2.23) až (2.26) dostáváme

$$H_{0,1} = H_{0,2}, k_1 = k_2, \frac{\beta_1}{\varepsilon_1} = \frac{\beta_2}{\varepsilon_2}, \quad (2.41)$$

$$\frac{\varepsilon_1}{k_2} = -\frac{\varepsilon_2}{k_1}. \quad (2.42)$$

V tomto případě už nemusíme mít jen triviální řešení. Opět platí, že vlnová čísla k_1 a k_2 musí mít reálnou část kladnou, avšak pokud bude kladné ε_2 , tak ε_1 musí být záporné (platí například pro kovy). Za vhodných podmínek může vzniknout povrchová vlna na rozhraní, kterou nazýváme povrchový plazmový polariton (SPP - *Surface Plasmon Polariton*), znázorněná na obrázku 2.2. Výraz (2.40) musí být řešením vlnové rovnice, tím dostáváme

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2\varepsilon_1, \quad (2.43)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2\varepsilon_2. \quad (2.44)$$

Dosazením rovnic (2.43) a (2.44) do rovnice (2.42) dostaneme propagační konstantu

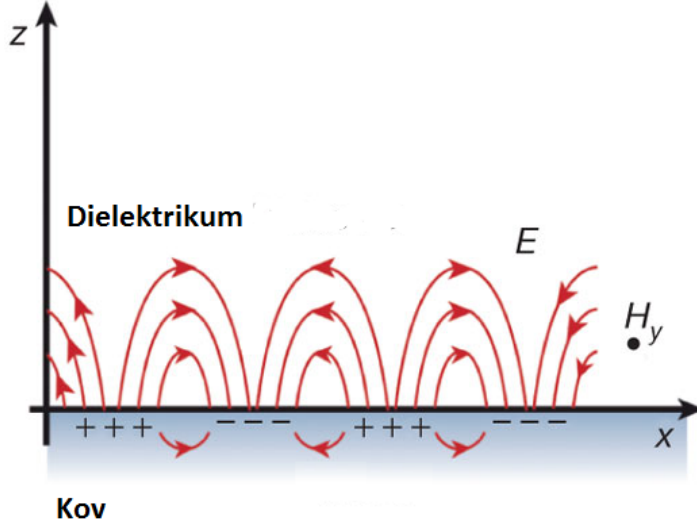
$$\beta = k_0\sqrt{\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.45)$$

kde člen $\sqrt{\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$ se nazývá efektivní index lomu n_{eff} pro rozhraní dvou materiálů.

2.3. Drudeho model

Drudeho model popisuje chování vodivostních elektronů v kovech. Model neuvažuje vzájemnou interakci elektronu, ani potenciál krystalové mřížky. Vodivostní elektrony jsou tedy volné a uvažujeme jejich okamžité srážky s ionty. Rychlost odraženého elektronu o hmotnosti m je nezávislá na předchozí rychlosti. Průměrná doba mezi jednotlivými srážkami se označuje τ . Pokud do takového systému vložíme elektrické pole $\vec{E}$, tak na elektrony začne působit elektrická síla. Ta je tlumena úměrně s kolizní frekvencí $\gamma = 1/\tau$. Dostáváme tak pohybovou rovnici pro elektron v kově,

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma\frac{dx}{dt} = -eE, \quad (2.46)$$



Obrázek 2.2: Povrchová vlna a její složky na rozhraní dielektrikum - kov. Převzato a upraveno z [9]

kde e je elementární náboj. Pokud do této rovnice dosadíme intenzitu elektrického pole časově harmonickou $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$, tak rovnice (2.46) bude mít partikulární řešení

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (2.47)$$

Přesun N elektronů pak vytváří polarizaci

$$\vec{P} = -Ne\vec{x} \quad (2.48)$$

a dosazením (2.47) do (2.48) dostáváme vztah mezi polarizací a intenzitou elektrického pole

$$\vec{P} = -\frac{Ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (2.49)$$

Vložíme-li rovnici (2.49) do rovnice (2.8), tak získáme

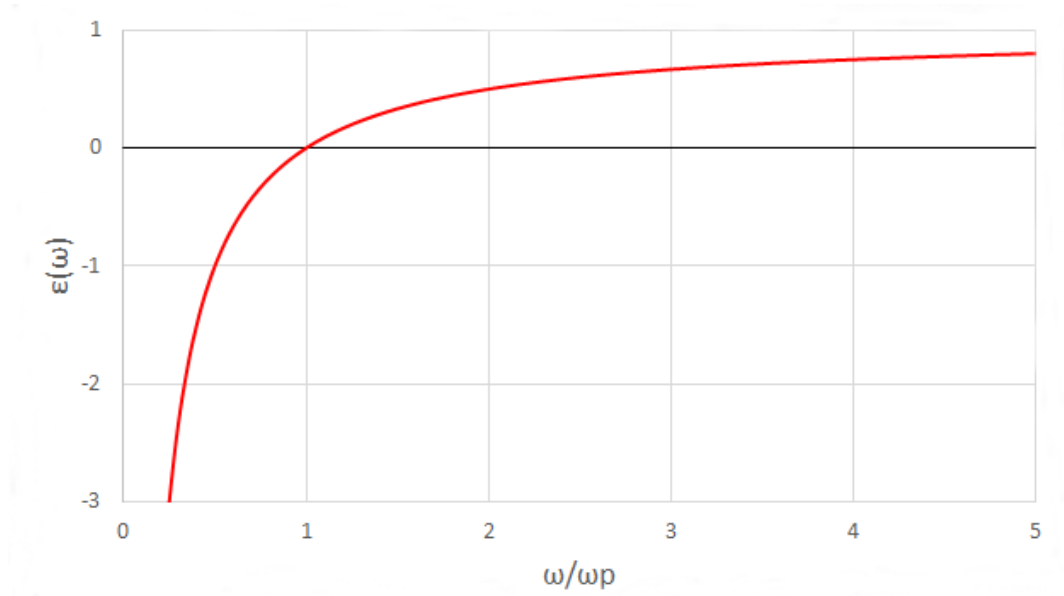
$$\vec{D} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) \vec{E}(t) = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \vec{E}(t), \quad (2.50)$$

kde $\omega_P^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}$ je plazmová frekvence volného elektronového plynu. Pokud porovnáme vztah (2.51) s (2.15), získáme dielektrickou funkci

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.51)$$

Tuto rovnici si rozepíšeme na reálnou a komplexní složku podle $\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, přičemž dosadíme za charakteristickou kolizní frekvenci $\gamma = 1/\tau$:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.52)$$



Obrázek 2.3: Dielektrická funkce podle Drudeho modelu

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_P^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (2.53)$$

Omezíme se na $\omega < \omega_P$, tedy na takové frekvence, při kterých má materiál kovový charakter. Při kmitočtech blízkých ω_P je $\omega\tau$ mnohonásobně větší než 1, což učiní imaginární tlumicí část zanedbatelně malou. Dielektrická funkce pak může být zjednodušena na tvar

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (2.54)$$

a její průběh je zobrazen na obrázku 2.3.

3. Lokalizovaný povrchový plazmon

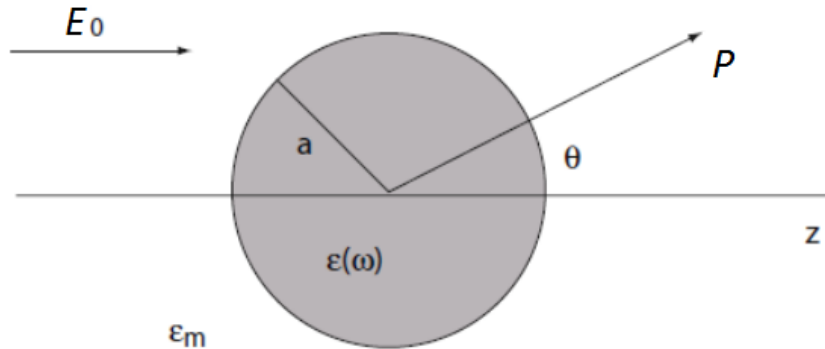
V předchozí kapitole jsme si odvodili existenci povrchových plazmových polaritonů na rozhraní kovu a dielektrika, avšak SPP nelze vybudit přímým osvětlením [10]. Dopadá-li světlo na kovovou nanočástici o velikosti srovnatelnou s vlnovou délkou dopadajícího světla, dochází k oscilacím vodivostních elektronů. Při určitých vlnových délkách vzniká rezonance, a tím se zesiluje elektromagnetické pole v okolí částice. Tyto rezonance zesilující pole se nazývají lokalizované povrchové plazmony (LSP - *Localized Surface Plasmon*). Oproti povrchovým plazmonovým polaritonům se lokalizované plazmony po povrchu nešíří a lze je vybudit přímým osvětlením bez speciální optiky.

Tyto lokalizované povrchové plazmony lze vybudit na částici jakéhokoliv tvaru. Dříve se tento jev využíval pro dekoraci, kdy se do skla dávali kovové částice, které pak sklo zbarvily. Pokud chceme řešit matematicky vznik lokálních plazmonů, tak ve většině případů lze použít pouze numerické metody. Analyticky je možné řešit částici ve tvaru koule nebo elipsoidu [10].

3.1. Sférická částice

Budeme předpokládat částici, jež má velikost mnohonásobně menší než je vlnová délka dopadajícího světla. Pak můžeme využít při analýze kvazistatickou aproximaci. Větší částice popisuje Mieho teorie [10].

Máme tedy izotropní kouli o poloměru a s dielektrickou funkcí $\varepsilon(\omega)$, která se nachází ve statickém elektrickém poli $\vec{E} = E_0 \vec{z}$. Okolí je neabsorbující a izotropní s dielektrickou konstantou ε_m . Situace je znázorněna na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Sférická částice o poloměru a v homogenním elektrickém poli $\vec{E}$ o velikosti E_0 ; převzato z [10]

Nejprve se musí řešit Laplaceova rovnice

$$\nabla^2 \Phi = 0. \quad (3.1)$$

abychom určili potenciál Φ , předpokládané řešení lze zapsat ve tvaru

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (3.2)$$

kde A a B jsou konstanty a $P_l(\cos \theta)$ jsou Legendreovy polynomy řádu l a θ je úhel mezi polohovým vektorem $\vec{r}$ a osou z . Potenciál si rozepíšeme na potenciály uvnitř koule Φ_{in} a okolí koule Φ_{out}

$$\Phi_{\text{in}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad (3.3)$$

$$\Phi_{\text{out}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta). \quad (3.4)$$

Nyní uvažujme, jak vypadá potenciál v hraničních podmínkách. Pokud bude $r \rightarrow \infty$, tak vliv koule na potenciál bude minimální a platí $\Phi_{\text{out}} = -E_0 z = E_0 r \cos \theta$. Musí tedy platit, že $B_1 = -E_0$ a $B_l = 0$ pro $l \neq 1$. Na povrchu koule, kde $r = a$, musí potenciál na rozhraní spojitě přecházet. Máme tak podmínku rovnosti tečných složek intenzity elektrického pole

$$-\frac{1}{a} \frac{\delta \Phi_{\text{in}}}{\delta \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\delta \Phi_{\text{out}}}{\delta \theta} \Big|_{r=a} \quad (3.5)$$

a podmínku rovnosti kolmých složek elektrického pole

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\delta \Phi_{\text{in}}}{\delta r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{m}} \frac{\delta \Phi_{\text{out}}}{\delta r} \Big|_{r=a}. \quad (3.6)$$

Aby tyto podmínky byly splněny, musí platit $A_l = C_l = 0$ pro $l \neq 0$. Tvar vnějšího a vnitřního potenciálu elektrického pole pak můžeme napsat ve tvaru

$$\Phi_{\text{in}}(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} E_0 r \cos \theta, \quad (3.7)$$

$$\Phi_{\text{out}}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (3.8)$$

Potenciál elektrického pole vně koule lze vyjádřit pomocí dipólového momentu $\vec{p}$ a vztah (3.8) pak bude

$$\Phi_{\text{out}}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{m}}r^3}, \quad (3.9)$$

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{m}}a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} \vec{E}_0 = \varepsilon_0\varepsilon_{\text{m}}\alpha \vec{E}_0. \quad (3.10)$$

Uvnitř koule se vytváří dipólový moment úměrný velikosti intenzity elektrického pole. Ve vztahu (3.10) je zavedený člen polarizovatelnost koule α :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}}, \quad (3.11)$$

která platí pro koule s průměrem menším než vlnová délka dopadajícího elektromagnetického záření. Je zřejmé, že α nabývá nejvyšší hodnoty, pokud člen ve jmenovateli $|\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}|$ dosahuje minima. Pokud zanedbáme tlumení (imaginární člen dielektrické funkce bude minimální), tak dostáváme Fröhlichovu podmínku pro největší polarizovatelnost

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_{\text{m}}. \quad (3.12)$$

Z vyjádřeného potenciálu elektrického pole uvnitř (3.7) a vně kulaté částice (3.9) můžeme nyní spočítat intenzitu elektrického pole $\vec{E}$ uvnitř a vně koule vztahem $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$ a výsledkem je

$$\vec{E}_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} \vec{E}_0, \quad (3.13)$$

$$\vec{E}_{\text{out}} = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{m}}} \frac{1}{r^3}, \quad (3.14)$$

kde $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$ je jednotkový vektor. Vidíme, že vnější intenzita elektrického pole je závislá na polarizovatelnosti, která za podmínky (3.12) dosahuje maxima.

3.2. Dipólové záření

Kovová sférická částice po osvětlení elektromagnetickým zářením vyzařuje elektromagnetické pole a bude se chovat jako bodový dipól. Pokud budeme na částici působit časově harmonickým elektrickým polem $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r})\exp(-i\omega t)$, tak se indukuje dipólový moment $\vec{p}(t) = \alpha\vec{E}_0\exp(-i\omega t)$. Částice pak bude vyzařovat elektromagnetické pole

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{m}}} \left\{ k^2(\vec{n} \times \vec{p}) \times \vec{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\}, \quad (3.15)$$

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr} \right), \quad (3.16)$$

kde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Pro blízké pole, kde $kr \ll 1$, se rovnice (3.15) a (3.16) mohou přepsat na

$$\vec{E} = \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{m}}} \frac{1}{r^3}, \quad (3.17)$$

$$\vec{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{1}{r^2}, \quad (3.18)$$

a pro vzdálená pole $kr \gg 1$ rovnice mají tvar

$$\vec{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon_{\text{m}}}} \vec{H} \times \vec{n}, \quad (3.19)$$

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (3.20)$$

3.3. Rezonanční struktury

Rezonanční struktury jsou schopny přijímat a vysílat elektromagnetické záření, proto se jim obvykle říká plazmonické antény. Mají široké uplatnění ve spektroskopii používané například v biologických aplikacích, proto jsou zkoumány experimentálně a pomocí počítačových simulací. plazmonické antény jsou oproti radiovým mnohonásobně menší. Infračervené plazmonické antény mají velikost srovnatelnou s vlnovou délkou dopadajícího světla [11].

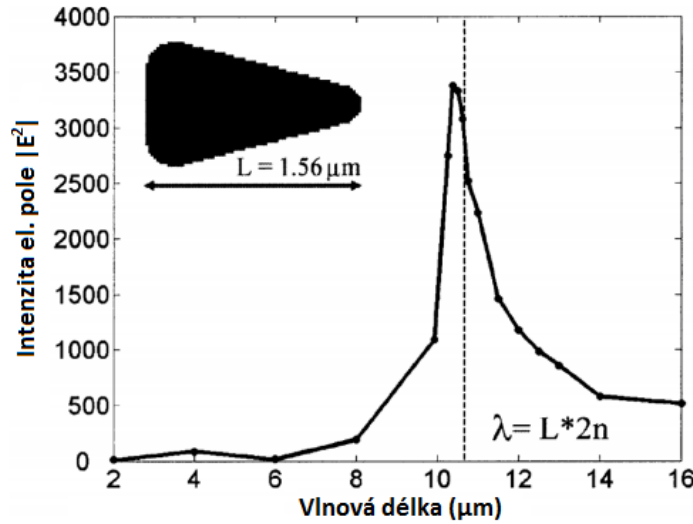
V anténě dochází dopadem světla rozpořhybování vodivostních elektronů a indukování proudu. Proud je největší při rezonanční vlnové délce. Lokalizované plazmony lze vybudit na částici jakékoliv velikosti a tvaru [12], avšak složité částice nelze řešit analyticky.

Doposud jsme předpokládali částici ve volném prostoru, ovšem v experimentu je musíme vytvářet na dielektrickém substrátu. Typ substrátu, materiálu, ze kterého je anténa, i její rozměry mají vliv na rezonanční vlnovou délku λ_r . Obecně pro anténku ve tvaru tyče můžeme napsat

$$\lambda_r = 2Ln_{\text{eff}}, \quad (3.21)$$

kde L je délka antény a n_{eff} je efektivní index lomu, který byl již zmíněn ve vztahu (2.45). Rezonanční vlnovou délku můžeme měřit pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR - *Fourier Transform Infrared*), kdy detekujeme změny optické odezvy plazmonických antén v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla.

V článku [12] jsou sledovány antény ve tvaru rovnoramenného trojúhelníku s délkou $L = 1,56 \mu\text{m}$ a tloušťky 60 nm. Na obrázku 3.2 lze vidět závislost velikosti intenzity elektrického pole na vlnové délce dopadajícího světla. Výrazné zesílení odpovídá rezonanční vlnové délce podle vztahu (3.21).

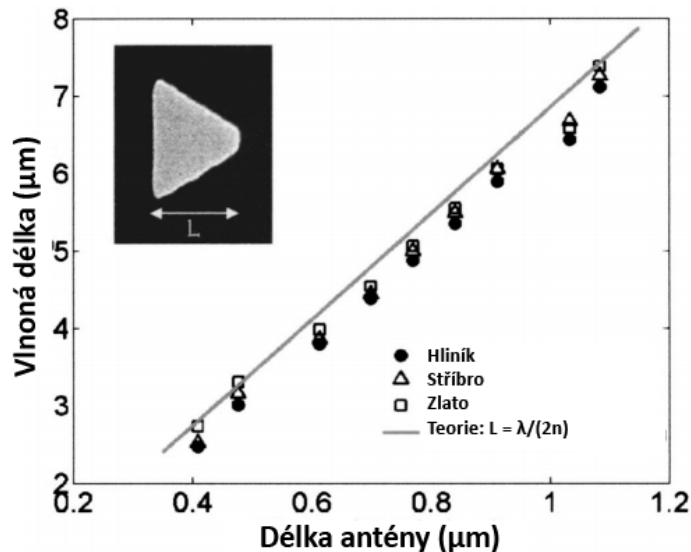


Obrázek 3.2: Závislost velikosti intenzity elektrického pole $|E^2|$ na vlnové délce dopadajícího světla pro anténu s vrcholovým úhlem 30° ; převzato z [12]

Sledován je i vliv materiálu antény na její optickou odezvu. V grafu 3.3 jsou porovnané rezonanční vlnové délky zlatých, stříbrných a hliníkových antének o různé délce. Vidíme, že rezonanční vlnová délka se mění lineárně podle délky antény, avšak vliv materiálu antény je téměř zanedbatelný.

Efektivní index lomu je dán dielektrickou funkcí obou materiálů na rozhraní. Absolutní hodnota dielektrické funkce materiálu ε_a , ze kterého je anténa tvořena, je však mnohonásobně větší než absolutní hodnota dielektrické funkce křemíkového substrátu ε_s . Přepíšme si vztah pro efektivní index lomu do tvaru

$$n_{\text{eff}}^2 = \varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_a \varepsilon_s}{\varepsilon_a + \varepsilon_s} = \left(\frac{1}{\varepsilon_a} + \frac{1}{\varepsilon_s} \right)^{-1}. \quad (3.22)$$

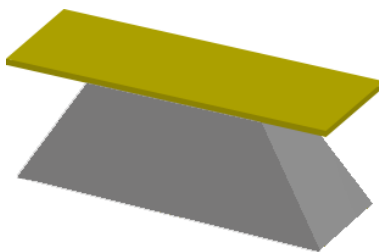


Obrázek 3.3: Rezonanční vlnové délky zlatých, stříbrných a hliníkových plazmonických antén; přezvato a upraveno z [12]

Vidíme, že efektivní index lomu je závislý na převrácených hodnotách dielektrických funkcí obou rozhraní a pokud je $|\epsilon_a| \gg |\epsilon_s|$, tak můžeme vztah (3.22) přepsat na

$$n_{\text{eff}}^2 = \epsilon_{\text{eff}} \approx \epsilon_s. \quad (3.23)$$

V této práci budou plazmonické antény obdélníkového tvaru podleptávány tak, aby stály na čtyřbokém jehlanu, jak je ukázáno na obrázku 3.4. Toto podleptávání bude zmenšovat styčnou plochu antény se substrátem a bude se tak měnit efektivní index lomu. Pokud je v okolním prostředí vzduch, tak se efektivní index lomu bude snižovat k jedničce, a s tím i rezonanční vlnová délka bude mít menší hodnotu. Okolí může být i kapalina, jež má vyšší index lomu. Výroba těchto antének je popsána v následujících kapitolách.



Obrázek 3.4: Návrh plazmonické antény umístěné na čtyřbokém jehlanu

3.4. Metoda konečných diferencí v časové oblasti

Analyticky lze řešit jen případ částice ve tvaru koule a elipsoidu ale současná výpočetní technika je schopná s dostatečnou přesností odhadnout výsledky pro různé struktury. Většinou hledáme vhodnou aproximaci problému tak, aby byla vyhovující přesnost, zároveň aby výpočet nebyl moc komplexní a časově příliš náročný.

Pro řešení Maxwellových rovnic se používá metoda konečných diferencí v časové oblasti (FDTD - *Finite-Difference Time-Domain*), která má neznámé jen $\vec{E}$ a $\vec{H}$ [13], [14]. FDTD počítá všechny neznámé ve zkoumaném časovém intervalu podle hodnot z předchozího časového intervalu a je schopná počítat i složitější trojrozměrné struktury z různých materiálů.

Maxwellovy rovnice závislé na času jsou řešeny metodou "leapfrog", kdy se nejprve vypočítá elektrické pole v prostoru. Poté v dalším časovém intervalu z elektrického pole spočítá indukované magnetické pole a následovně se z magnetického pole přepočítá elektrické pole a tak dokola. Hodnoty potom konvergují k ustálenému stavu a až se hodnoty od těch předchozích liší méně, než je požadovaná přesnost, tak se výpočet zastaví.

Metoda FDTD je populární pro numerické počítání Maxwellových rovnic a program Lumerical FDTD Solution používá právě tuto metodu [15]. Lumerical nabízí grafické prostředí, ve kterém lze navrhnout i složitou strukturu s požadovanými parametry. V tomto programu byly analyzovány vlastnosti podleptaných plazmonických antén (viz obr. 3.4), aby bylo ověřit výsledky experimentu. Výsledky jsou porovnány v praktické části.

4. Leptání

Leptání je metoda úpravy povrchu, při níž je odebírán materiál, a to buď chemicky, fyzikálně, nebo kombinovaně. Metodicky se však leptání dělí na suché a mokré. Každé metodě je následně věnována vlastní kapitola, přičemž z důvodu povahy práce bude popis zaměřen na leptání křemíku.

4.1. Vlastnosti leptání

Při leptání dochází k odběru materiálu z povrchu. Jednou z vlastností leptání je jeho rychlost, která se vztahuje k určitému směru a uvádí se nejčastěji v jednotkách $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, případně $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Rychlost leptání je ovlivněna koncentrací i typem leptací látky (leptadla), její teplotou a dalšími faktory podle metody leptání. Leptání musí být dobře říditelné. To znamená, že leptací rychlost musí být vhodně nastavena, aby proces neprobíhal zbytečně dlouho, nebo příliš rychle, kdy se může snadněji nenávratně poškodit leptaná struktura.

Leptací proces nemusí probíhat v každém směru stejně rychle. Zavádí se proto pojem selektivita S , jež udává poměr leptacích rychlostí v_A a v_B pro různé směry A a B, a matematicky zapisujeme

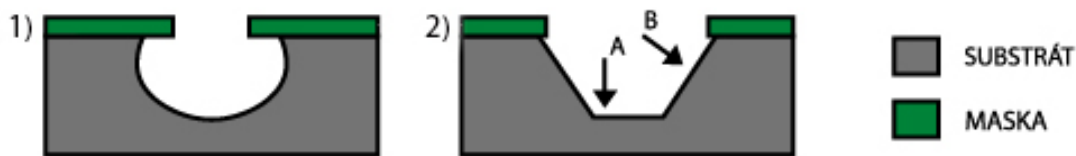
$$S = \frac{v_A}{v_B}. \quad (4.1)$$

Pokud je selektivita rovna jedné, tak rychlost leptání je nezávislá na směru a jedná se o izotropní leptání. Opakem je anizotropní leptání [16], kde jsou rozdílně rychlosti leptání pro různé směry. To je například pozorovatelné u krystalu kvůli rozdílnému uspořádání atomů v různých krystalografických rovinách.

Selektivitou se také popisuje poměr rychlostí leptání různých materiálů. Pokud má substrát velmi vysokou selektivitu vůči jinému materiálu, tak tento materiál lze použít jako leptací masku. Pomocí ní se zakrývají plochy na povrchu substrátu, které nemají být leptány. Leptání na lokálních místech se také nazývá selektivní leptání. Pomocí masky lze dosáhnout různých struktur a na obrázku 4.1 je příklad využití leptací masky s otvorem. Pokud se substrát pod maskou leptá izotropně, tak se vytváří prostor v eliptickém tvaru. Naopak při anizotropním leptání výsledná struktura pod maskou závisí na selektivitě různých směrů. V obrázku je příklad anizotropního leptání křemíku, kde A ukazuje krystalografickou rovinu (100) a B rovinu (111), přičemž úhel mezi rovinami je $54,7^\circ$.

Leptací maska může být tvrdá a měkká. Měkké jsou obvykle rezisty, které většinou jsou po leptání odstraňovány. Tvrdé masky bývají z anorganických materiálů. Můžou jim být kovy (zlato, hliník, titan apod.), případně oxidy (SiO_2), atd. Tyto tvrdé masky se připravují kombinací litografie a depozice, případně je lze vytvářet přímou depozicí, například FIBID/FEBID (*Focused Ion Beam Induced Deposition/Focused Electron Beam Induced Deposition*) [21]. Dalším způsobem vytvoření tvrdé masky je amorfizace leptaného materiálu, například křemíku. Amorfizace lze dosáhnout pomocí urychlených iontů (např. ionty galia), čímž se lokálně naruší krystalová mřížka. Takto modifikovaný křemík je následně pro některá leptadla odolnější vůči leptání oproti původní krystalové rovině [22].

Jako dalším parametrem leptání je rozlišení leptu. Pokud je potřeba vytvořit struktury v řádech nanometrů, musíme uvažovat několik faktorů, které nám mohou ovlivnit přesnost



Obrázek 4.1: Výsledek: 1) izotropního leptání za vzniku prostoru v eliptickém tvaru, 2) anizotropního leptání typického u krystalu, kde roviny A a B jsou určeny krystalografickými rovinami.

těchto struktur (například velikost stopy elektronového mikroskopu). U větších struktur nás může zajímat výsledná drsnost leptaného povrchu.

Podle cílové struktury se pak vybírá typ masky a metoda leptání, které mohou ve výsledku umožnit tvorbu struktur se složitější geometrií.

4.2. Mokré leptání

Jak již název napovídá, při mokřém leptání využíváme leptadlo v kapalném stavu a je založeno na chemických procesech. Aby takové leptání probíhalo správně, musí docházet k chemickým reakcím mezi leptacím médiem a leptaným materiálem, a poté odleptaný materiál nesmí zůstat na povrchu materiálu, čímž by zabránil přístupu leptadla k povrchu a zastavil leptání. Přístup leptadla k povrchu a odstranění vedlejších produktů lze ovlivnit mícháním roztoku, čímž proces případně i urychlíme.

4.2.1. Mokré izotropní leptání

Izotropní leptání je již znázorněno v obrázku 4.1. Vyleptaná část má v řezu nejčastěji oválný tvar, zároveň dochází k velkému podleptání masky. Pro izotropní leptání křemíku se používají kyseliny HNO_3 a HF , respektive jejich směsi. Jako rozpouštědlo se používá voda, případně kyselina octová (CH_3COOH). Pro směs kyseliny fluovodíkové, dusičné a octové se používá zkratka HNA (HF:Nitric:Acetic).

Při leptání křemíku směsí HNA, kde HNO_3 je oxidačním činidlem, se vytváří elektronové díry ve valenčním pásu. Tím se naruší silné kovalentní vazby v křemíku a ten pak oxiduje. Zoxidované části poté reagují s OH^- skupinami a následně jsou odplaveny do roztoku leptadla a rozpuštěny v HF . Rychlost leptání je závislá na poměru uvedených kyselin (například pro poměr $\text{HF:HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ 4:8:13 je rychlost (5-20) $\mu\text{m}/\text{min}$ za pokojové teploty [23]).

4.2.2. Mokré anizotropní leptání

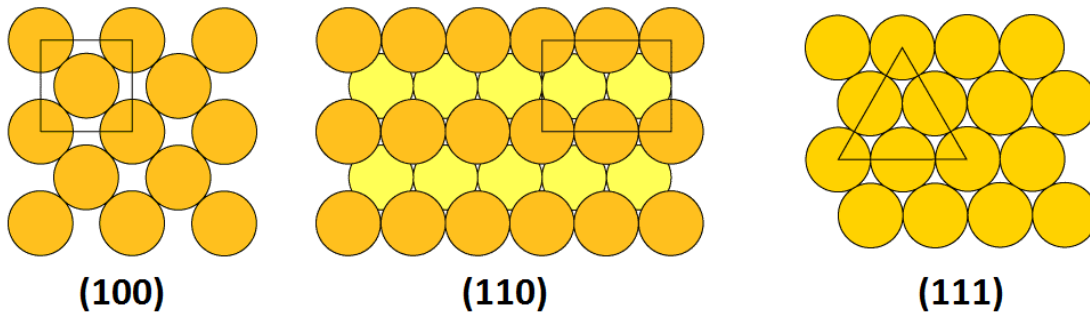
Pro anizotropní leptání křemíku se používají roztoky hydroxidů (hydroxid draselný (KOH), ethylenediamin (EDP), hydroxid tetrametylamonný (TMAH), atd.). V praxi se nejvíce používá hydroxid draselný, avšak přítomnost kovového atomu má nepříznivý vliv na integrované obvody. EDP už neobsahuje kovové atomy, nicméně vytváří toxické výpary.

V případě TMAH, který je organický a netoxický, musí být leptání prováděno v uzavřené nádobě kvůli nežádoucím reakcím s CO_2 . Při rozpuštění hydroxidu ve vodě dochází k rozkladu na kationt a aniont, konkrétně pro KOH platí chemická rovnice



Vzniklé hydroxidové skupiny se podílí na leptacím procesu křemíku. Koncentrace těchto skupin má vliv na rychlost leptání. Největší rychlostí leptání pomocí KOH je dosaženo pro roztok s koncentrací 10 % [25].

Jak již bylo zmíněno, u anizotropního leptání je rychlost leptání závislá na směru. U krystalických látek, jako je uváděný křemík, jsou leptané atomy v každé rovině jinak uspořádané a mají různé vazebné energie. Křemík má plošně centrovanou kubickou mřížku, která se značí FCC (*Face Centered Cubic*). Na obrázku 4.2 je znázorněno uspořádání atomů křemíku v jednotlivých rovinách FCC mřížky. Vidíme, že rovina (111) má atomy nejhustěji poskládané a rovina (110) nejméně. Takto lze očekávat, že rovina (111) se bude leptat nejpomaleji a rovina (110) nejrychleji. Pokud se jako leptadlo použije KOH, tak poměr rychlostí leptání jednotlivých rovin (111):(100):(110) je 1:160:290 [26].

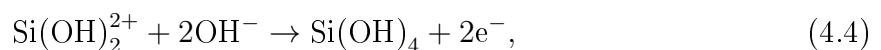
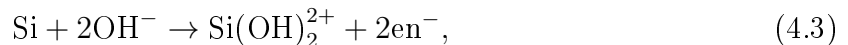


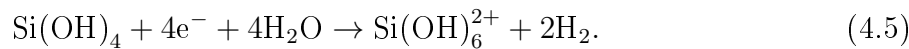
Obrázek 4.2: Krystalografické roviny plošně centrovaného kubického krystalu FCC; převzato a upraveno z [24]

Proces leptání je náročnější na popis a existuje několik modelů, které se snaží popsat, jak dochází k anizotropnímu leptání křemíku hydroxidovými leptadly. Problémem je, že průběh leptání je ovlivněn mnoha faktory, jako je koncentrace a teplota roztoku zvoleného leptadla, drsnost leptaného povrchu, příměsi (isopropylalkohol [27]), atd. Nejčastěji uváděné modely leptání křemíku v KOH jsou Seidelův [28] a Elwenskoekův [29].

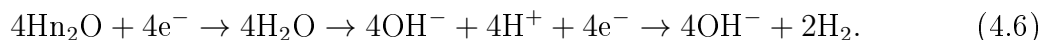
Seidelův model

Seidelův model předpokládá, že po vložení křemíku do zásaditějšího prostředí, dochází k injekci elektronu do vodivostního pásu křemíku. Naopak v kyselém prostředí místo elektronů dochází k injekci děr, což způsobuje izotropní leptání. Na povrch působí hydroxidové ionty OH^- , které jej oxidují. Přitom dochází k redukci vody a uvolnění vodíku. To vše můžeme zapsat následujícími chemickými rovnicemi:

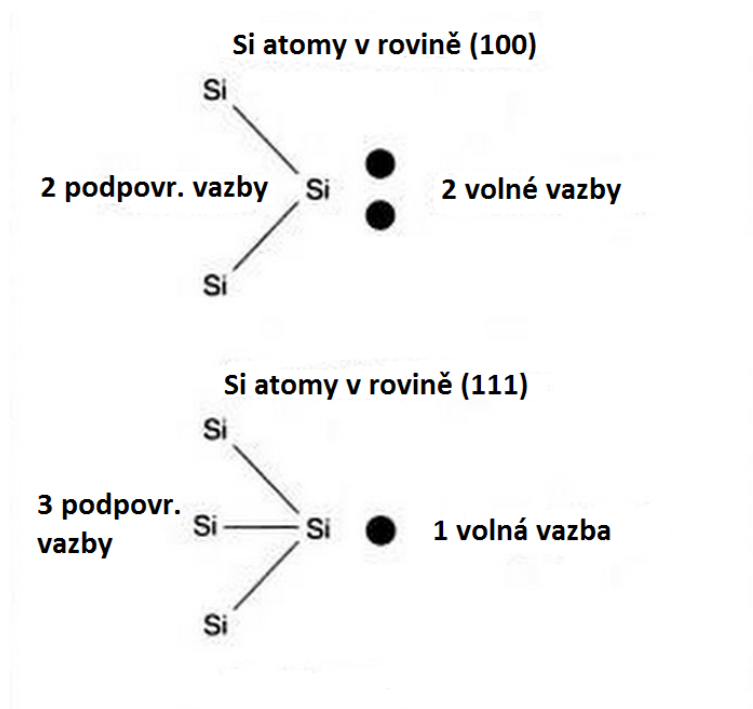




Redukce vody je charakterizována rovnicemi



Atom křemíku je čtyřvazný a vazba Si-Si má vazebnou energii $340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [30]. Na povrchu substrátu jsou některé vazby volné. Na obrázku 4.3 je zobrazen případ povrchu s rovinou (100) a (111). S volnými vazbami interagují hydroxidové skupiny, jež způsobí zvýšení energie stavu. Atomy v rovině (100) mají nad povrchem dvě volné vazby. Na ty se navážou hydroxidové skupiny¹ a silná elektronegativita kyslíkových atomů naruší podpovrchové vazby Si-Si [23].



Obrázek 4.3: Znázornění volných a podpovrchových vazeb Si v rovině (100) a (111); převzato z [23]

Pokud však porovnáme rovinu (111) a (110), tak vidíme, že obě mají jednu volnou vazbu a tři podpovrchové. Dalo by se očekávat, že jejich leptací rychlost bude podobná, ale tomu tak není. Předpokládá se, že je to dáno orientací vazeb a uspořádáním atomů v obou rovinách a leptadlo se snadněji dostane k podpovrchovým vazbám v rovině (110) oproti (111).

V rovnici (4.6) je uveden vznik OH^- iontů z vody v blízkosti leptaného povrchu. To nasvědčuje tomu, že vyšší koncentrace hydroxidu ve vodě neurychluje leptání, protože volně rozpuštěné OH^- skupiny v roztoku se nedostanou snadno k povrchu. Proces urychlí přítomnost vody, která se u povrchu disociuje na ionty a zvýší tak koncentraci reakčního činidla. Leptací proces pak probíhá rychleji při nižší koncentraci hydroxidu. Vznikající vedlejší produkt Si(OH)_4 je pak rozpouštěn ve vodě pomocí difúze. Čím vyšší je pH roztoku, tím efektivněji probíhá rozpouštění Si(OH)_4 .

¹Vazba Si-O má vazebnou energii $452 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [30].

Pro rychlost leptání byla podle Seidelova modelu sestavena empirická formule [28]

$$R = k_0[\text{H}_2\text{O}]^4[\text{KOH}]^{1/4}e^{\frac{-E_a}{k_B T}}, \quad (4.7)$$

kde R [$\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$] je rychlost leptání, k_0 [$(\text{mol} \cdot \text{L})^{-4,25}$] empirická konstanta, $[\text{H}_2\text{O}]$ [$\text{mol} \cdot \text{L}$] molární koncentrace vody, $[\text{KOH}]$ [$\text{mol} \cdot \text{L}$] molární koncentrace hydroxidu draselného, E_a [J] aktivační energie, k_B [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$] Boltzmannova konstanta a T [K] termodynamická teplota.

Seidelův model popisuje i vliv dotování křemíku bórem, rozpustnost vedlejších látek v roztoku a vliv dalších jevů.

Elwenspoekův model

Elwenspoekův model předpokládá, že leptání je opačné vzhledem k procesu růstu krystalu. Tím se víc zaměřuje na rozdílnost rychlosti leptání jednotlivých krystalografických rovin. Když se vytváří krystal, tak se rovina (111) tvoří pomaleji než rovina (100). Při růstu krystalu jsou nutné nukleační zárodky, na které se navážou další atomy. Ideální zárodek je takový, který má stejný počet volných vazeb jako obsazených. Jejich počet ovlivňuje rychlost růstu. Při leptání je opakem zárodku chybějící atom v rovině (dutinka). Při leptání se Gibbsova volná energie ΔG mění stejně jako při růstu a lze ji zapsat

$$\Delta G = -N\Delta\mu + 2\pi r\gamma, \quad (4.8)$$

kde N je počet nukleačních zárodků nebo chybějících atomů, $\Delta\mu$ je změna chemického potenciálu, r je poloměr zárodku či dutinky a γ je specifická volná energie. Ta je pro každou rovinu jiná (analogie s empirickou konstantou a aktivační energií v Seidelově modelu). S rostoucí teplotou a entropií se specifická volná energie zvyšuje.

U krystalografické roviny (100) mají všechny povrchové atomy křemíku dvě volné a dvě podpovrchové vazby (viz obr. 4.3), tudíž je zde vyšší koncentrace dutinek/zárodků oproti rovině (111). Tento počet N lze vyjádřit vztahem

$$N = \pi r^2 h \rho, \quad (4.9)$$

kde h je výška zárodku/hloubka dutinky a ρ je hustota leptaného nebo vytvářeného materiálu.

Dosadíme-li (4.9) do (4.8), tak derivace změny Gibbsovy energie podle r se rovná nule, pokud

$$r_{min} = \frac{\gamma}{h\rho\Delta\mu}. \quad (4.10)$$

Tato velikost se nazývá kritickým rozměrem zárodku/dutinky. V případě, že je velikost r menší než r_{min} , tak zárodky nepřispívají k růstu nebo dutinky nepřispívají k leptání. Proto zárodek nebo dutinka musí mít větší rozměr než je r_{min} aby mohlo dojít k růstu či leptání materiálu. U roviny (111) je vyšší specifická volná energie, takže rozměr zárodku/dutinky musí být větší než u roviny (100).

Rychlost leptání či růstu R je úměrná Gibbsově energii

$$R \sim e^{\frac{\Delta G(r)}{k_B T}}, \quad (4.11)$$

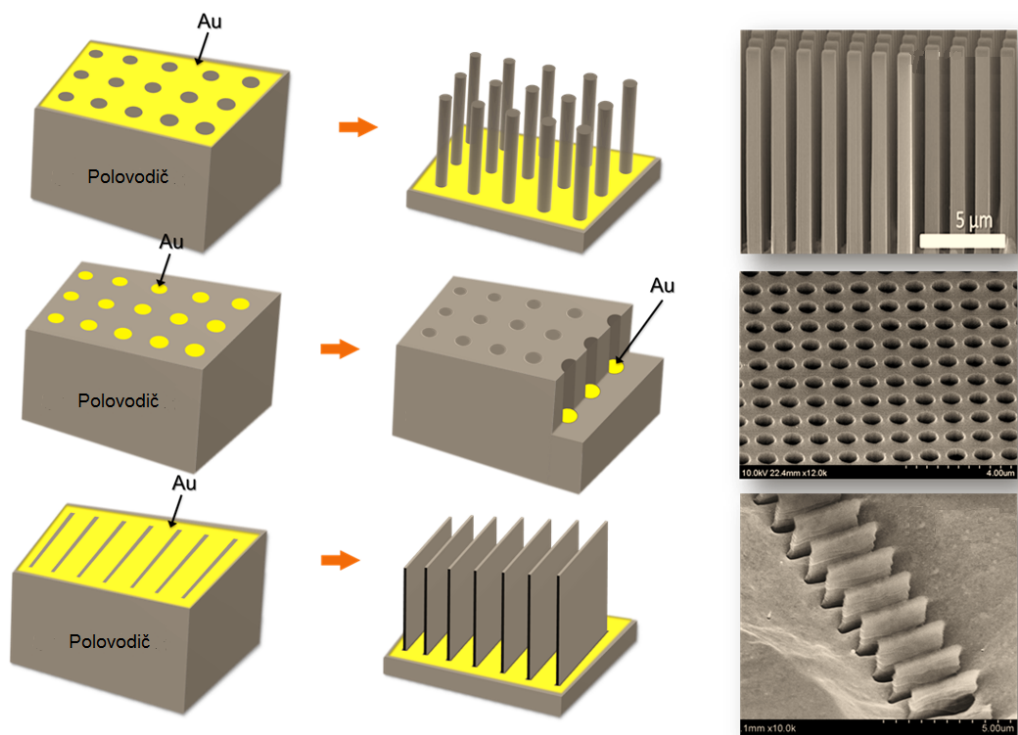
kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Jelikož u roviny (111) je ΔG menší než u roviny (100), tak má pomalejší rychlost leptání. Jiná koncentrace leptadla změní chemický potenciál γ .

Elwenspoekův model lépe vysvětluje anizotropii a vliv masky na výslednou strukturu. Pokud bude maska natočena souhlasně s krystalovou rovinou, bude docházet k menšímu podleptání. Minimální velikostí dutinky je i vysvětlena vlivu drsnosti povrchu substrátu na rychlost leptání.

4.2.3. Katalické mokré leptání

Katalické mokré leptání (MACE - *Metal Assisted Chemical Etching*) je proces podobný leptání pomocí HNA [31], avšak místo oxidačního činidla HNO_3 se používá elektrický proud. Na křemík, který je leptán, se přivede kladné elektrické napětí. Dochází tak k elektrochemické reakci s leptaným substrátem. Ve vodním roztoku se používá HF nebo NH_4F . Jelikož elektrický proud nahrazuje roli kyseliny dusičné, tak maska musí být z ušlechtilého kovu (Au, Pt či Ag). Její příprava může být provedena např. pomocí elektronové litografie a je možné pomocí ní vytvořit různé struktury na povrchu (viz obr. 4.4).

Metoda je poměrně nová a její výhodou je, že elektrickým proudem lze dobře řídit proces leptání. Katalické mokré leptání se používá na výrobu polovodičových součástí pro solární články, diody, baterie, apod. [32].



Obrázek 4.4: Příklady struktur vytvořené metodou MACE; převzato z [33]

5. Metody přípravy a analýzy nanostruktur

5.1. Elektronová litografie

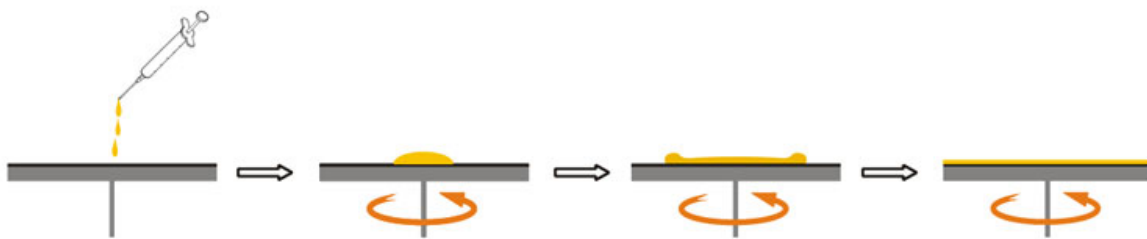
Elektronová litografie se provádí pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM - *Scanning Electron Microscope*). Mikroskop využívá elektromagnetické čočky, které umožňují spojitě měnit dráhu elektronů, a je možné elektronicky ovládat vlastnosti těchto čoček. Elektrony v SEM se běžně urychlují napětím až do 30 kV, které pak mají kratší vlnovou než viditelné světlo. Pro elektronovou litografii se používá urychlovací napětí 30 kV kvůli lepšímu rozlišení. Nevýhodou elektronového mikroskopu je, že uvnitř komory musí být vakuum.

Litografie se provádí do elektronového rezistu a při jeho expozici se musí použít vhodná elektronová dávka. V případě nedostatečné expozice může být způsobeno neúplné vyvolání obrazu. Pokud je však dávka větší, dochází k přesvícení a deformaci výsledné struktury.

5.1.1. Rezisty

Aby bylo možné vytvořit 2D struktury pomocí litografie, musí být na povrchu nanesen rezist. Ten se vybírá podle typu litografie (např. UV zářením, elektronovým svazkem, atd.). Rezisty se dělí na pozitivní a negativní. U pozitivního rezistu se po litografii odstraní exponovaná část. Naopak u negativního rezistu se odstraní část neexponovaná. Po osvětlení se vyvolá obraz ponořením vzorku do vývojky.

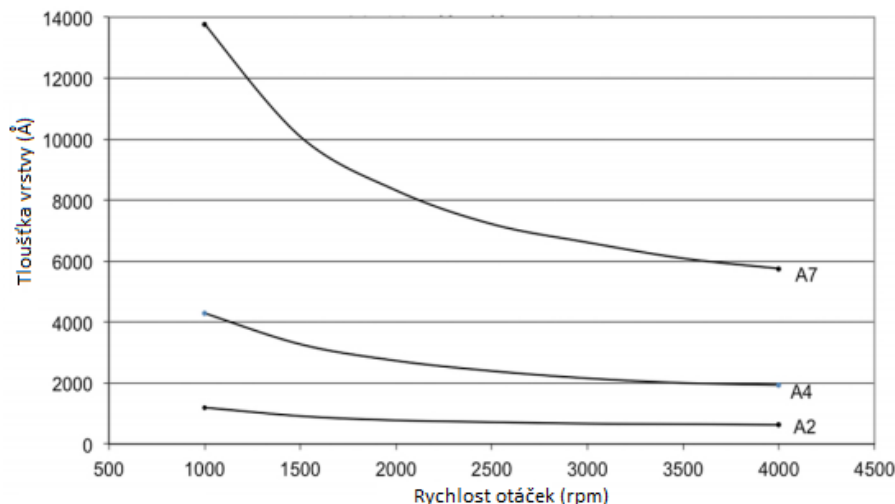
Aby litografie proběhla dobře, musí být rezist na povrchu homogenně rozprostřen. Ten se v tekutém stavu nanese na substrát a odstředivou silou se vrstva rozprostře rovnoměrně po povrchu (znázorněno na obr. 5.1). Čím vyšším otáčkám se vystaví substrát s rezistem, tím tenčí vrstvy dosáhneme. Rychlost točení se udává v jednotkách otáčky za minutu - rpm (*rounds per minute*). Aby došlo ke správné adhezi, musí být povrch před nanesením rezistu zahřát minimálně na 150 °C, aby se vypařily molekuly vody z povrchu.



Obrázek 5.1: Vytvoření vrstvy rezistu pomocí odstředování; pipetou se nanese rezist v kapalném stavu na povrch a vysokými otáčkami se vytvoří rovnoměrná vrstva.

Pro elektronovou litografii se obvykle používá pozitivní rezist PMMA (polymethylmethakrylát) rozpuštěný v anisolu. Roztok se značí podle molární hmotnosti molekuly a procentuálního zastoupení v rozpouštědle. Například PMMA 950 A2 značí 2% roztok v anisolu s molární hmotností 950 g/mol. Více koncentrovaný roztok vytvoří na substrátu tlustější vrstvu (viz obr. 5.2). Nanesená vrstva na substrátu se vytvrdí zahřátím na 180

°C. Po elektronové litografii se exponovaný rezist PMMA odstraňuje v roztoku MIBK:IPA (methyloisobutylketon:isopropylalkohol), čímž se vyvolá obraz.



Obrázek 5.2: Tloušťka vrstvy rezistu v závislosti na otáčkách za minutu (rpm); převzato z [35]

5.1.2. Depozice kovu a proces lift-off

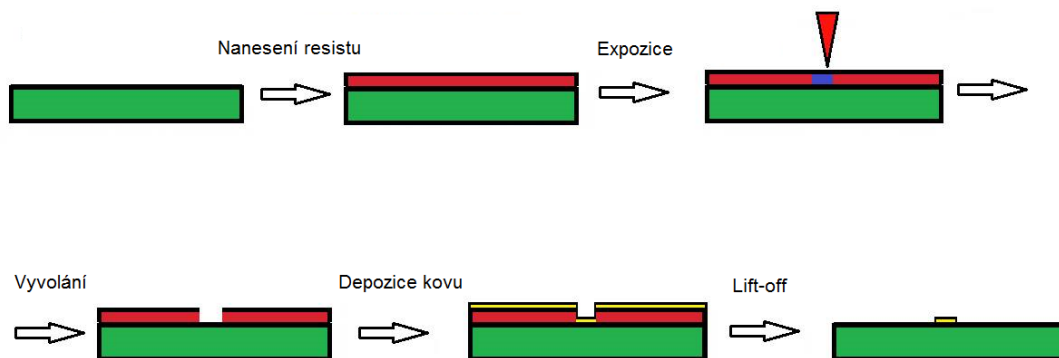
Po litografickém kroku se na rezist s vyvolaným obrazem nadeponuje požadovaný kov. Pro depozici kovu lze použít širokosvazkové iontové deponování (IBAD - *Ion Beam Assisted Deposition*) [36]. Při tomto procesu jsou z iontového zdroje emitovány urychlené ionty argonu Ar^+ , které dopadají na terč s materiálem, jenž chceme deponovat. Ionty argonu při nárazu s materiálem vyrazí jeho atomy či molekuly z povrchu ven. Ty následně dosednou na překážku, jež jim stojí v dráze letu. Do této dráhy letu se vloží substrát, na který má být materiál deponován.

Touto metodou lze deponovat tenké vrstvy různých materiálů, jako jsou kovy (Ti, Al, Ag, apod.), oxidy, nitridy a další pevné látky. Ionty argonu lze také zaměnit za kyslíkové nebo dusíkové ionty, které reagují s materiálem, a mohou se tak vnikat oxidy či nitridy během procesu.

Po depozici kovu na rezist se procesem lift-off získají požadované struktury. V místech, kde byl rezist pomocí litografie odstraněn, je kov deponovaný přímo na substrát. Poté je zbývající rezist chemicky rozpuštěn a s ním i odstraněn deponovaný materiál, který neležel přímo na substrátu. Tento proces je i s litografií znázorněn na obrázku 5.3.

5.2. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

K analýze plazmonických antén a ke studiu jejich optické odezvy byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR - *Fourier Transform Infrared*). Spektroskopii je možné provést v reflexním a transmisním módu a jejím výsledkem je



Obrázek 5.3: Na substrát se nanese tenká vrstva rezistu, do kterého se elektronovým svazkem exponuje struktura podle vzoru. Poté se rezist vyvolá a na povrch vzorku se nanese tenká vrstva kovu. Procesem lift-off se odstraní rezist a s ním i přebytečný kov a zůstane požadovaná struktura.

závislost odražené či prošlé energie na vlnové délce světla v infračerveném spektru. Touto metodou je možné analyzovat materiály jakéhokoliv skupenství [37].

Spektroskop využívá jako zdroj rozžhavený karbid křemíku (globalar) a světelný svazek prochází Michelsonovým interferometrem, kde je dělen do dvou větví. Jako dělič pro střední infračervené spektrum se používá CaF_2 . V jedné větvi je fixní zrcadlo a v druhé posuvné, kterým se mění rozdíl optických drah větví. Pokud je tento rozdíl δ roven násobku vlnové délky ($\delta = n\lambda$), dochází ke konstruktivní interferenci a zesílení intenzity světla. Pokud $\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$, tak nastává destruktivní interference a snížení intenzity světla. Z interferometru následně prochází světelný paprsek mikroskopem a je fokusován na vzorek.

Během měření se mění pozice posuvného zrcadla a detektorem je zaznamenávána intenzita světla, jež se odrazí nebo projde substrátem. Intenzita infračerveného světla se měří fotoelektrickým detektorem z HgCdTe (MCT - *Mercury-Cadmium-Telluride*). Detektor musí být během měření chlazen na velmi nízkou teplotu tekutým dusíkem. Zaznamenávána je intenzita světla v závislosti na rozdílu vlnových délek ($I(\delta)$). Z toho se pomocí Fourierovy transformace získá závislost intenzity světla na vlnové délce.

6. Praktická část

6.1. Příprava plazmonických antén

Jako křemíkový substrát byl vybrán Si(100) s rezistivitou (75-95) $\Omega\cdot\text{m}$, dotovaný borem. Křemík musel být nařezán tak, aby řez byl souhlasně s krystalografickou rovinou (100). Podle hrany byly pak orientovány antény, aby docházelo ke správnému leptání a vyleptaný jehlan byl co nejméně zdeformovaný. Z technických důvodů nebylo možné substrát nařezat přesně pomocí laserového řezání, tak substrát musel být nařezán ručně. Krystal se dobře láme podle krystalografie a zlom odpovídá rovině (100).

Pro přípravu antének byl použit pozitivní rezist PMMA 950 A2. Roztok o koncentraci 2 % při otáčkách 4000 rpm vytvořil vrstvu o tloušťce přibližně 100 nm (viz obr 5.2) [35]. Nanesený rezist byl následně zahřát na 180 °C po dobu 90 sekund, aby se vypařil anisol a vrstva vytvrdila. Pro vytvoření rovnoměrné vrstvy byl použit Spin Coater Laurel 400.

Pro elektronovou litografii byl použit rastrovací elektronový mikroskop Lyra3 od společnosti Tescan. Výhodou tohoto mikroskopu je motorizovaný stolek, který umožnil přesné zarovnání hrany vzorku během expozice. Tento mikroskop byl také použit pro analýzu hotových zlatých antén a pro měření míry podleptání.

Litografie byla testována pro různou expoziční dávku, přičemž nejvíce optimální dávka byla 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Antény měly správný tvar a exponovaný rezist byl dobře rozpustitelný ve vývojce. Při nižší expoziční dávce nebyl rezist dostatečně vyvolán, což zapříčinilo nízkou adhezi zlata a následné odpadnutí antény od substrátu během mokrého leptání (viz obr. 6.2).

Plazmonické anténky byly vytvářeny ze zlata s tloušťkou 60 nm. Pro lepší adhezi zlata ke křemíkovému substrátu byla před depozicí zlata nanesena vrstva titanu o tloušťce 3 nm. Rozpuštění PMMA bylo následně provedeno ponořením do acetonu, čím se zároveň odstranil přebytečný kov. Výsledná struktura je zobrazena na obrázku 6.1.

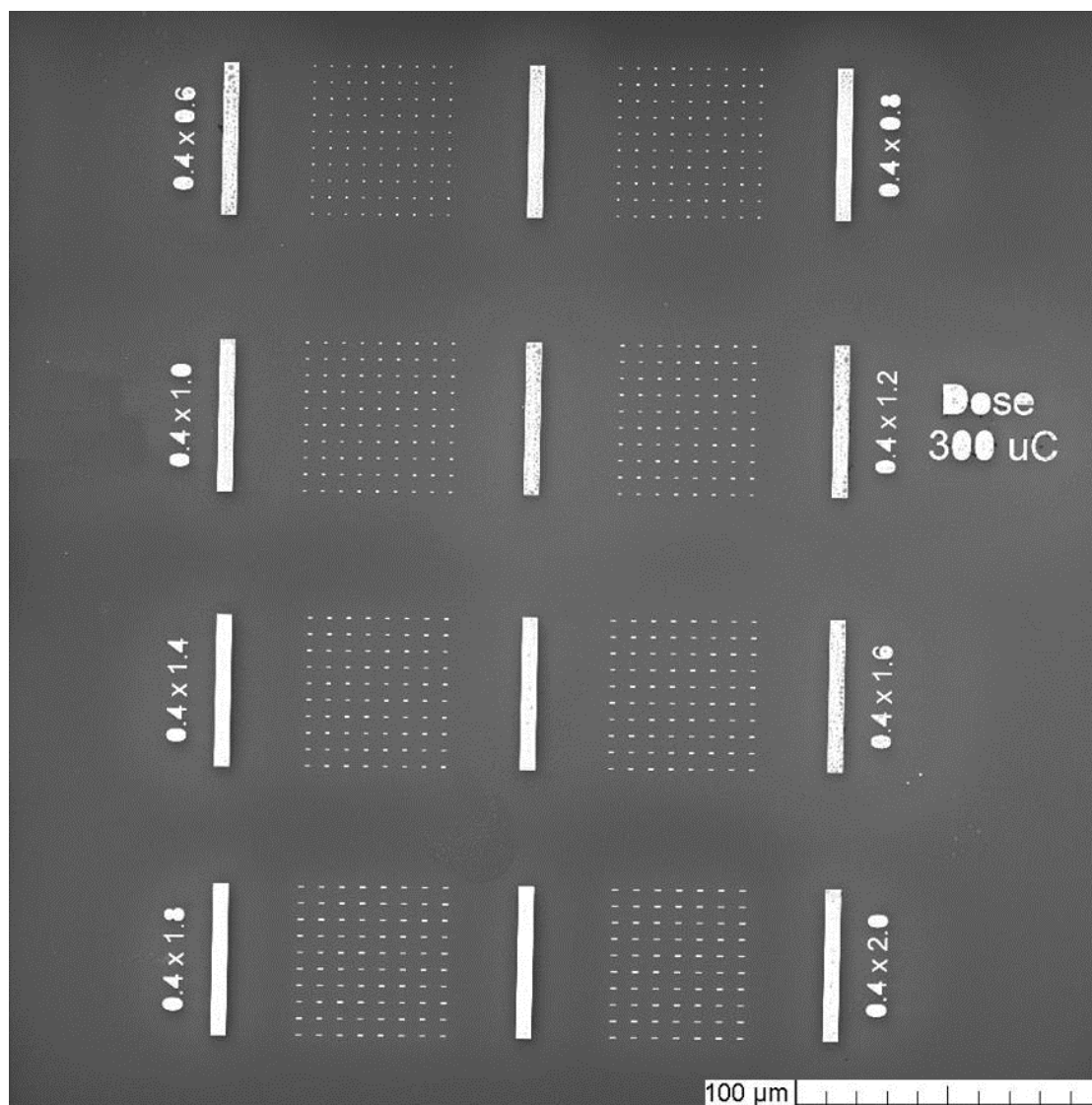
6.2. Podleptávání antén

Zlaté antény byly leptány pro redukcí styčné plochy se substrátem, čímž se změnily jejich optické vlastnosti. Zlato během leptání sloužilo jako tvrdá maska.

Křemíkový substrát, který byl leptán, byl pokrytý nativní vrstvou oxidu SiO_2 . Pro správný proces bylo nutné tento oxid odstranit. To je dobře proveditelné pomocí kyseliny fluorovodíkové (HF) [34]. Tato kyselina následně izotropně leptá křemíkový substrát. Jelikož při izotropním leptání dochází k rychlejšímu podleptávání masky a proces je špatně říditelný, tak pro odstranění nativního oxidu byl povrch leptán pouze po dobu 30 sekund kyselinou fluorovodíkovou o koncentraci 5 %.

Následně byl křemíkový substrát anizotropně leptán hydroxidem draselným (KOH), při kterém není maska podleptávána příliš rychle. Pro pomalejší leptání křemíku byla zvolena pokojová teplota 30% roztoku KOH.

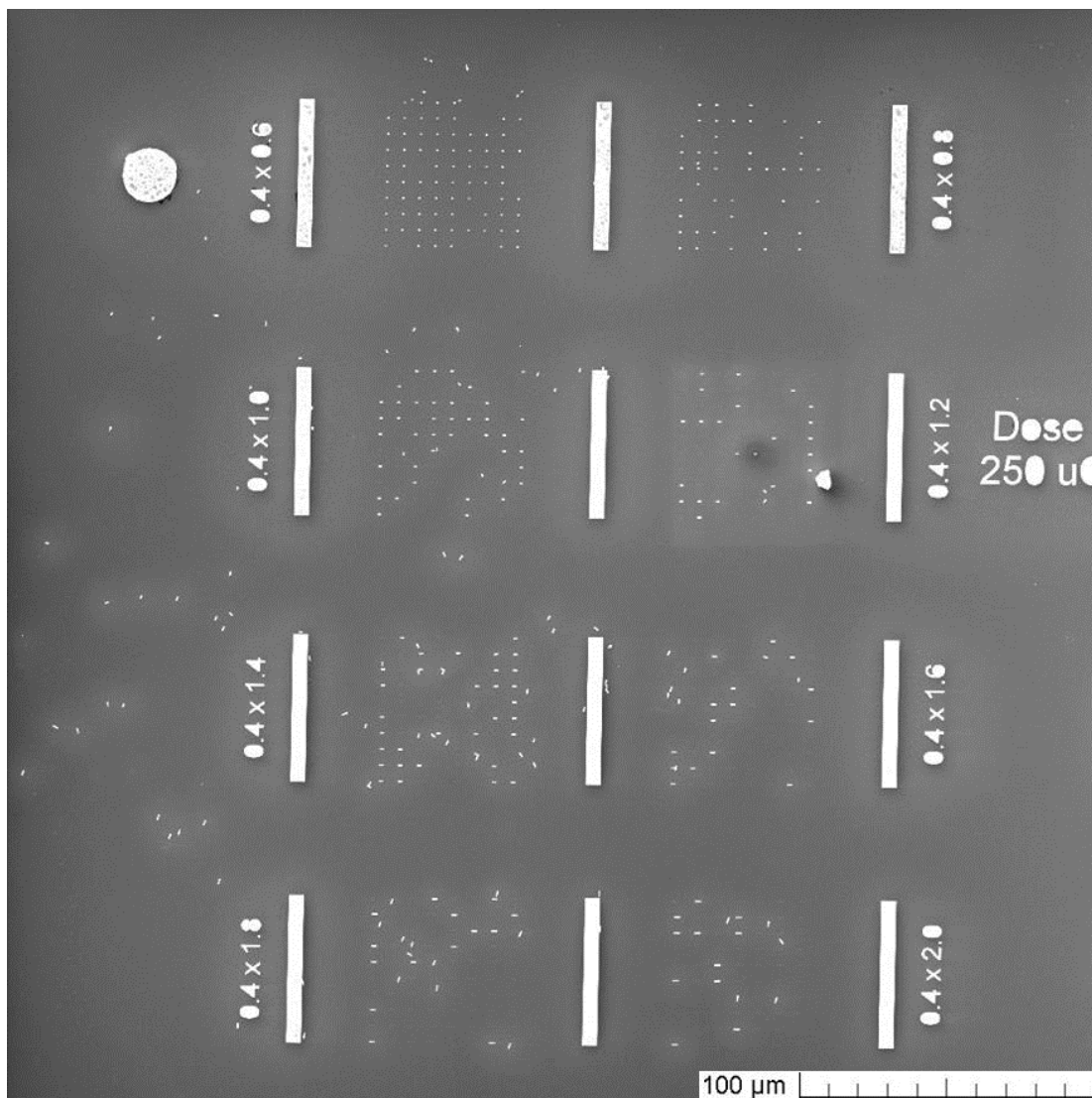
Během leptání je produkován vodík ve formě bublinek, které svojí přítomností na povrchu vzorku lokálně ovlivňovali rychlost leptání. Na obrázku 6.3 jsou viditelné kulaté stopy po vodíkových bublinkách. Každá anténa nebyla leptána stejnou rychlostí a různá míra podleptání antén v poli znemožňovala přesné naměření rezonanční vlnové délky.



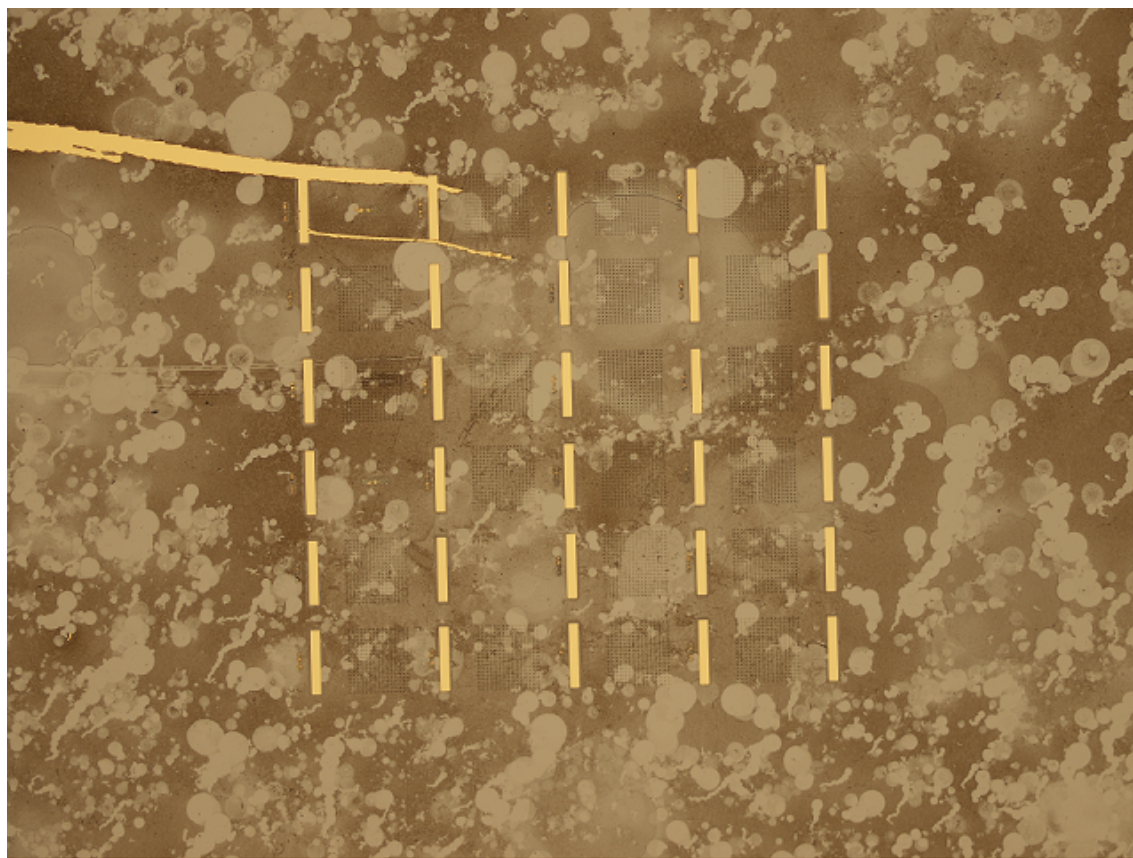
Obrázek 6.1: Plazmonické antény připravené elektronovou litografií s expoziční dávkou $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; zobrazeno pomocí SEM

Aby vodíkové bublinky opouštěly leptaný povrch, tak byl roztok zahřát na 50°C . Bublínky se na teplejším povrchu držely kratší dobu, ale bylo to nedostačující. Vyšší teploty už by příliš zrychlily leptání a proces by byl špatně říditelný. Další způsob jak uvolnit vodíkové bublinky z povrchu je vložení leptadla do ultrazvukové lázně. Ultrazvuk uvolňoval bublinky efektivně i za pokojové teploty a bylo dosaženo homogennějšího podleptání plazmonických antén v rámci všech polí.

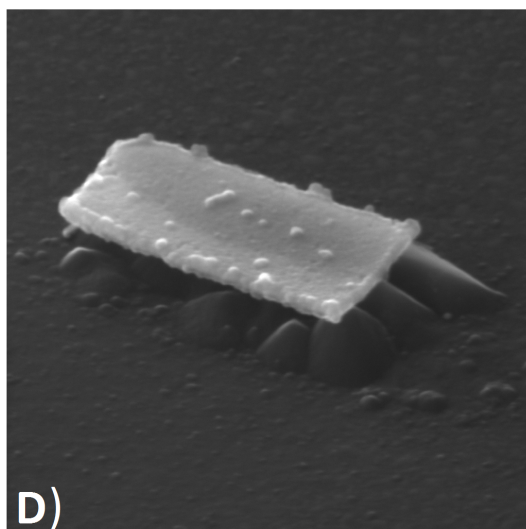
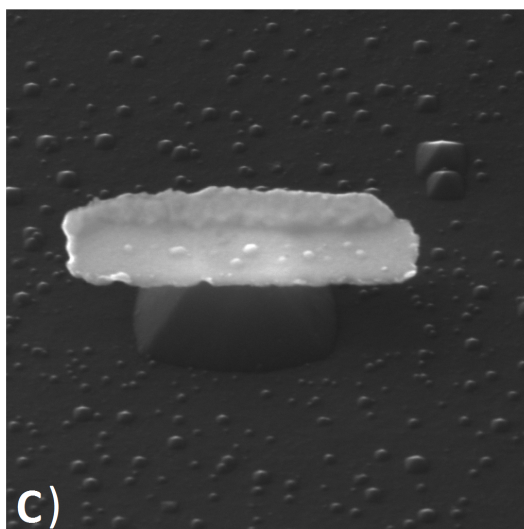
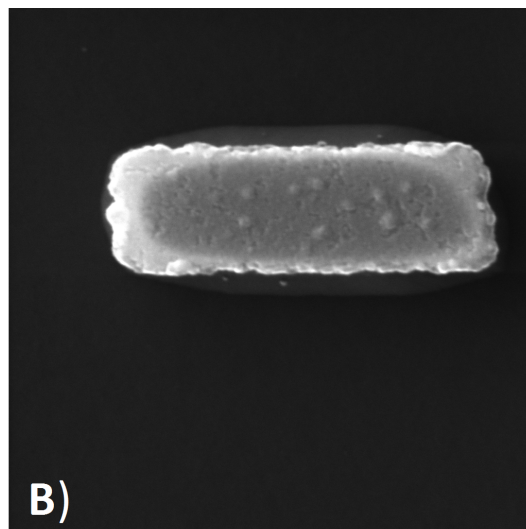
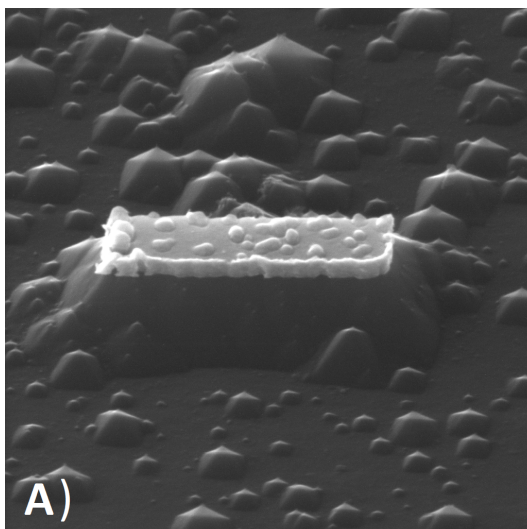
Plazmonické antény byly leptány popsanou metodou v intervalu (1-5) minut, kdy později docházelo k odpadnutí antény. Na obrázku 6.4 jsou zobrazeny podleptané antény o délce $1,2 \mu\text{m}$ po A) 2 minutách, B) 3 minutách, C) 4,5 minutách a D) 5 minutách leptání, kdy už anténa odpadla. Na obrázku B) je vidět zaoblení jehlanu způsobené odchylkou orientace antény vůči krystalové mřížce křemíku.



Obrázek 6.2: Odpadnutí plazmonických antén po mokrém leptání z důvodu příliš nízké expoziční dávky; zobrazeno pomocí SEM



Obrázek 6.3: Výsledek leptání v 30% roztoku KOH za pokojové teploty s viditelnými stopami po přítomnosti vodíkových bublinek; zobrazeno pomocí optického mikroskopu



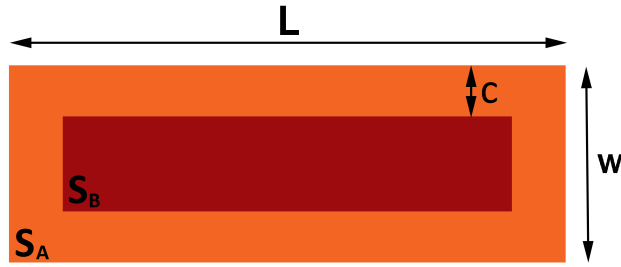
Obrázek 6.4: Podleptané plazmonické antény o délce $1,2\ \mu\text{m}$ na křemíkovém substrátu v 30% roztoku KOH za pokojové teploty s různou délkou procesu. A) - 2 minuty, B) - 3 minuty, (C) - 4,5 minuty, (D) - 5 minut

6.3. Optická odezva podleptaných antén

6.3.1. Počítačové simulace

V programu Lumerical pomocí metody FDTD [15] byly analyzovány podleptané plazmonické antény. Výška antén je $h = 60$ nm a šířka $w = 0,4$ μm stejně jako u experimentu. Délka nejkratší analyzované antény je $0,8$ μm a nejdelší $1,8$ μm . V simulaci byla vynechána 3nm vrstva titanu, která byla v experimentu použita pro lepší adhezi zlata s křemíkem. Titan nemá v infračerveném spektru vliv na optickou odezvu a jeho přítomnost v simulaci by jenom prodloužila dobu výpočtu. Zároveň je zanedbána nativní vrstva oxidu křemíku. Ta v malé míře absorbuje světlo o vlnové délce $9,31$ μm [38]. Absorpce se ve výsledném spektru projevuje jako pokles intenzity, avšak polohu rezonanční vlnové délky anténky nezmění.

Podleptaná anténa stojí na jehlanu, která má úhel mezi základnou a boční stěnou $54,7^\circ$ stejně jako úhel mezi krystalografickými rovinami křemíku (111) a (100). Míra podleptání je dána parametrem c - délka podleptané části na straně antény (viz obr. 6.5). Podleptání c je v rozmezí od 0 μm do $0,2$ μm . Při maximálním podleptání je c rovno polovině šířky antény w a reálně by anténa právě odpadla.



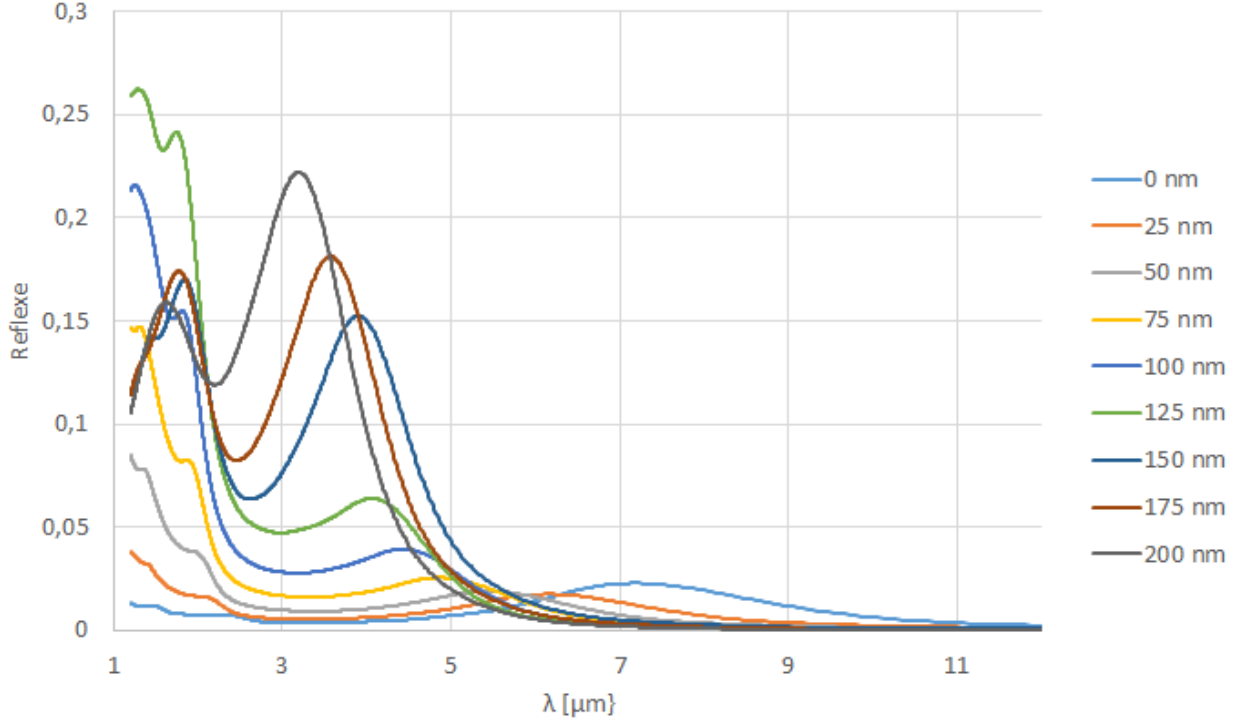
Obrázek 6.5: Rozměry plazmonické antény a její podleptání

Nejprve se zaměříme na výsledky zobrazené v obr. 6.6 pro plazmonické antény o délce $1,0$ μm s různou mírou podleptání. Vidíme, že pokud je anténa víc podleptána, tak se pík posouvá doleva. Podle vztahu (3.21) se s klesajícím efektivním indexem lomu posouvá rezonanční vlnová délka do nižších hodnot. S větší mírou podleptání se n_{eff} více blíží k indexu lomu okolí, jež je vzduch ($n_{\text{vz}} = 1$).

Na grafu 6.6 vidíme, že reflexe z první části leptání klesá, ale po $c = 50$ nm dochází k výraznému zesílení optické odezvy. Reflexe je sledována v dalekém poli nad anténou a čím více je anténa podleptána, tím jsou stěny jehlanu, které odráží světlo do okolí mimo detektor, větší. Z toho důvodu pro $c = < 50$ nm dochází k malému poklesu reflexe. Ovšem s větší mírou podleptání se anténa chová jako volná částice v prostoru a zesiluje se její optická odezva. To se projevuje pro $c > 50$ nm, kdy zesílení značně převyšuje úbytek světla rozptýleného stranami jehlanu. To, že se anténa chová jako volná částice, se projevuje také zužováním píku pro větší míru podleptání.

Tohoto zesílení si také všimneme, pokud se podíváme na intenzitu elektrického pole v řezu antény podél delší strany na obrázku 6.7. Vidíme, že pole je výrazně zesíleno na koncích antény a je přitahováno ke křemíkovému jehlanu, kde je vyšší index lomu.

Při nižších vlnových délkách se objevují další rezonanční píky, které odpovídají módům rezonance. Při podleptání 100 nm je první rezonanční mód při $4,43$ μm , další při $1,80$ μm



Obrázek 6.6: Závislost reflexe na vlnové délce pro různé míry podleptání. Anténa $L = 1,0 \mu\text{m}$, $w = 0,4 \mu\text{m}$ a $h = 0,06 \mu\text{m}$

a $1,24 \mu\text{m}$. Na obrázku 6.8 vidíme intenzitu elektrického pole v řezu antény podleptané 100 nm pro jednotlivé rezonance vyšších řádů.

V tabulce 6.1 jsou vypsány rezonanční vlnové délky pro různě podleptanou anténu o délce $L = 1,0 \mu\text{m}$. Podle vlnové délky je dopočítán efektivní index lomu vztahem $n_{\text{eff}} = \frac{\lambda_r}{2L}$. Efektivní index lomu klesá se zvyšující hodnotou c . Můžeme očekávat, že efektivní index lomu odpovídá míře podleptání M :

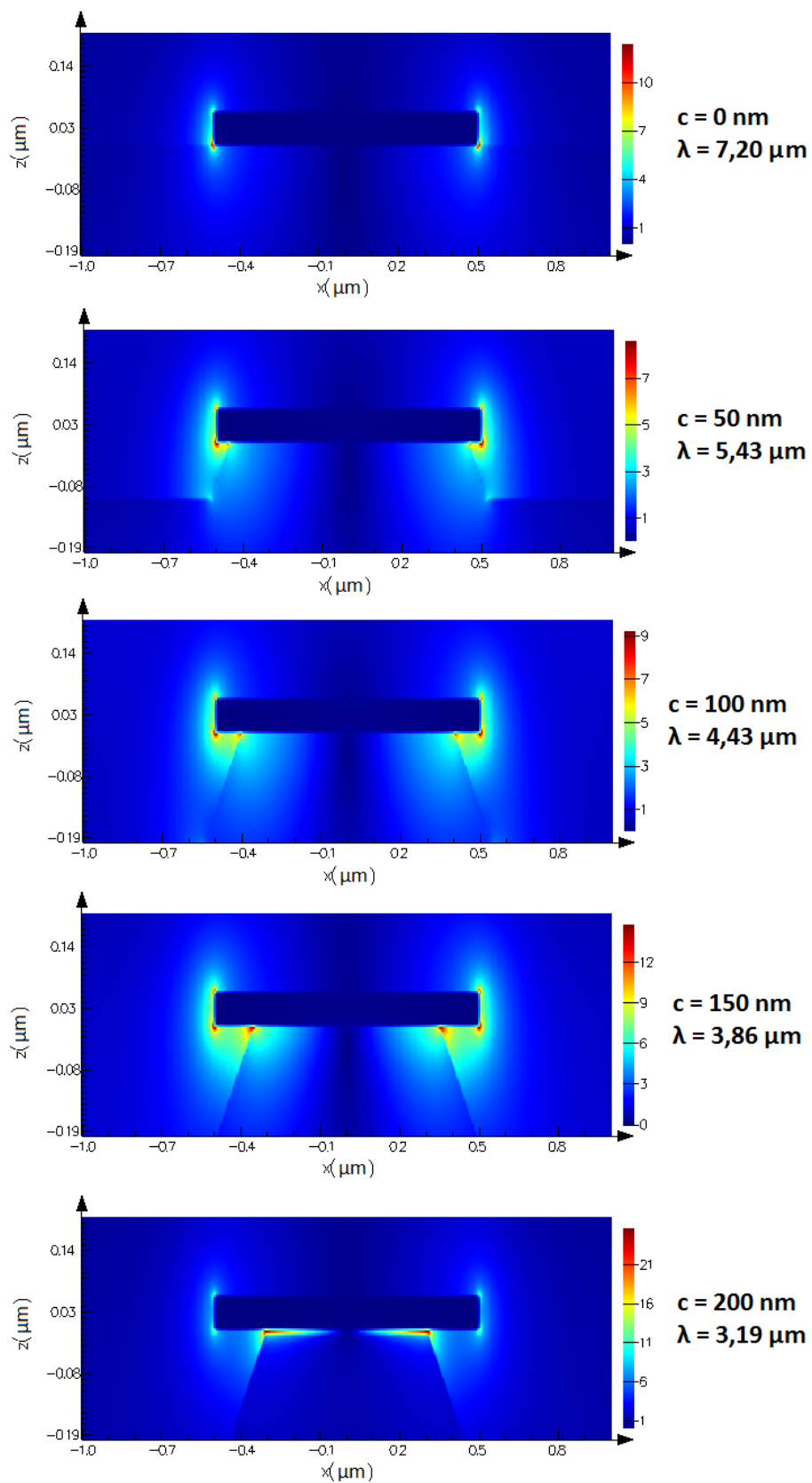
$$n_{\text{eff}} \sim M = 1 - \frac{S_B}{S_A} = 1 - \frac{(L - 2c)(w - 2c)}{Lw} = \frac{4c^2 - 2c(L + w)}{Lw}, \quad (6.1)$$

kde S_A je velikost plochy antény, S_B je velikost styčné plochy antény se substrátem, L a w jsou rozměry antény a c je podleptání (viz obr. 6.5). Míra podleptání může nabývat hodnot 0 až 1 , přičemž čím vyšší je hodnota, tím více je anténa podleptána. Závislost efektivního indexu na podleptání c je kvadratická a v grafu 6.9 (závislost n_{eff} na c) vidíme klesání indexu po parabolické křivce. U podleptání $c = 0,2 \mu\text{m}$ anténa již nemá žádnou styčnou plochu s jehlanem, tudíž už se jedná o volnou částici a proto je tento bod v grafu odchylen od paraboly.

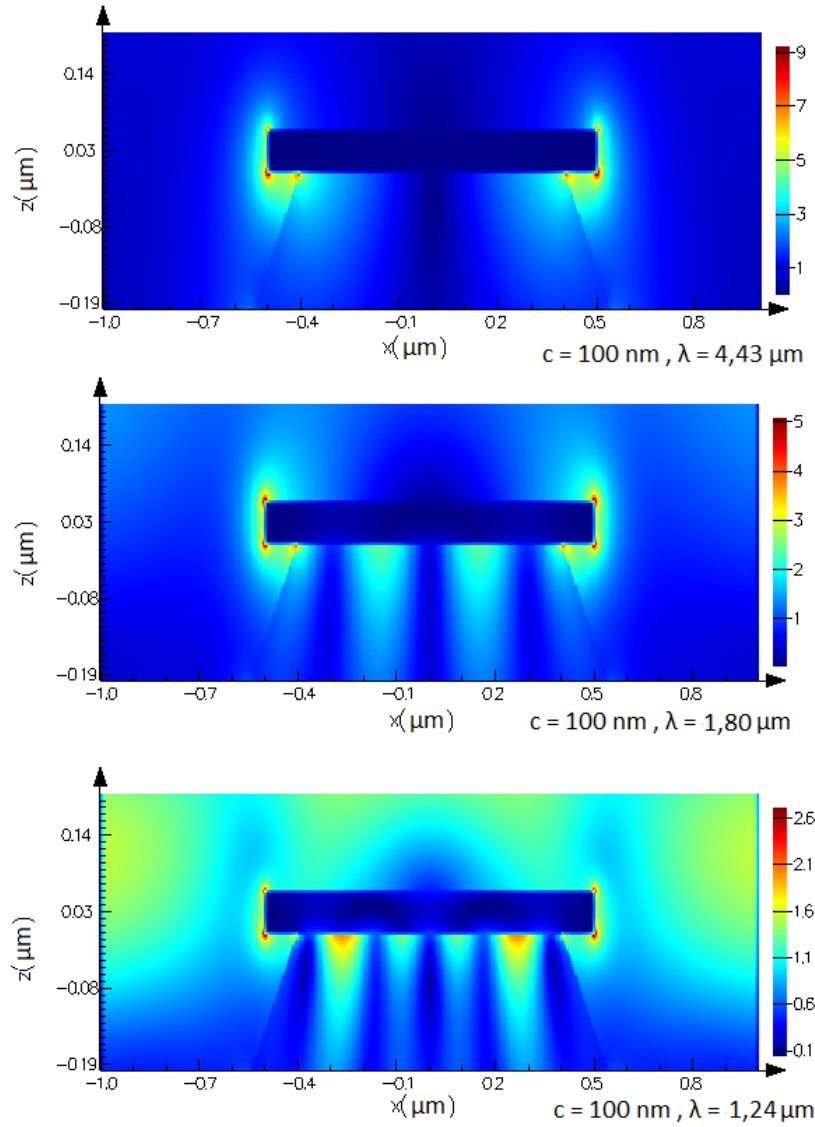
$c \text{ (nm)}$	0	25	50	75	100	125	150	175	200
$\lambda_r \text{ (}\mu\text{m)}$	7,20	6,15	5,43	4,86	4,43	4,06	3,89	3,57	3,19
n_{eff}	3,60	3,08	2,72	2,43	2,21	2,03	1,95	1,79	1,60

Tabulka 6.1: Rezonanční vlnová délka a efektivní index lomu pro různě podleptané antény

Stejně simulace byly provedeny pro antény s rozměry L od $0,8 \mu\text{m}$ po $1,8 \mu\text{m}$ s krokem $0,1 \mu\text{m}$. Abychom mohli data porovnat, tak se efektivní index lomu sledoval v závislosti

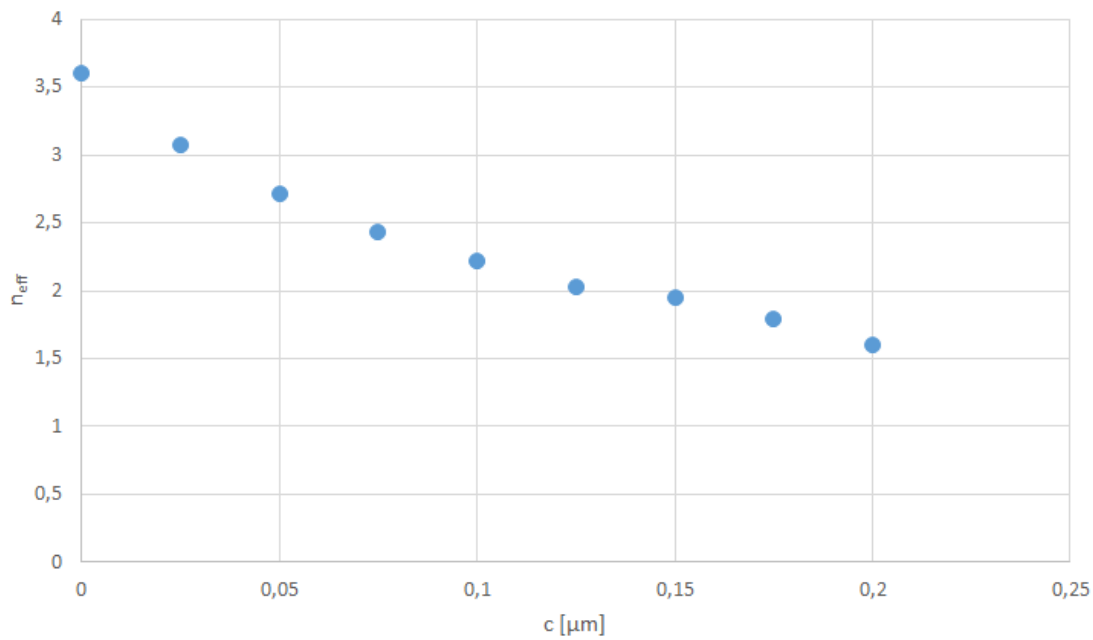


Obrázek 6.7: Intenzita elektrického pole v řezu antény podle míry podleptání

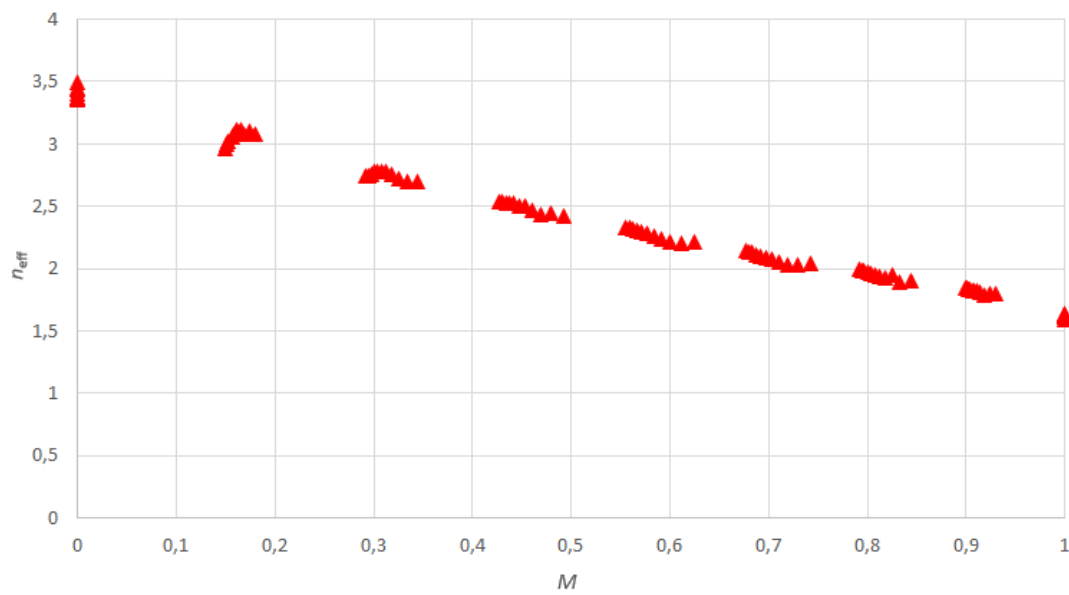


Obrázek 6.8: Intenzita elektrického pole v řezu antény podleptané 100 nm pro vlnové délky odpovídajícím rezonančním frekvenci

na míře podleptání M , kterou spočítáme podle vztahu (6.1). Výsledná závislost je vynešena v grafu na obrázku 6.10. Vidíme, že efektivní index lomu je lineárně závislý na míře podleptání. U nepodleptaných antén, kde $M = 0$, by se měla hodnota blížit indexu lomu křemíku $n_{Si} = 3,44$ [39]. Pro každou anténu vychází tato hodnota s menší odchylkou. Nepřesnost je dána hranicí simulační oblasti, jež byla pro každou anténu stejná a delší anténa měla své hrany blíže k hranicím simulační oblasti. Tyto odchylky se projevují i u podleptaných antén.



Obrázek 6.9: Závislost efektivního indexu lomu na parametru c s rozměry $L = 1,0 \mu\text{m}$ a $w = 0,4 \mu\text{m}$



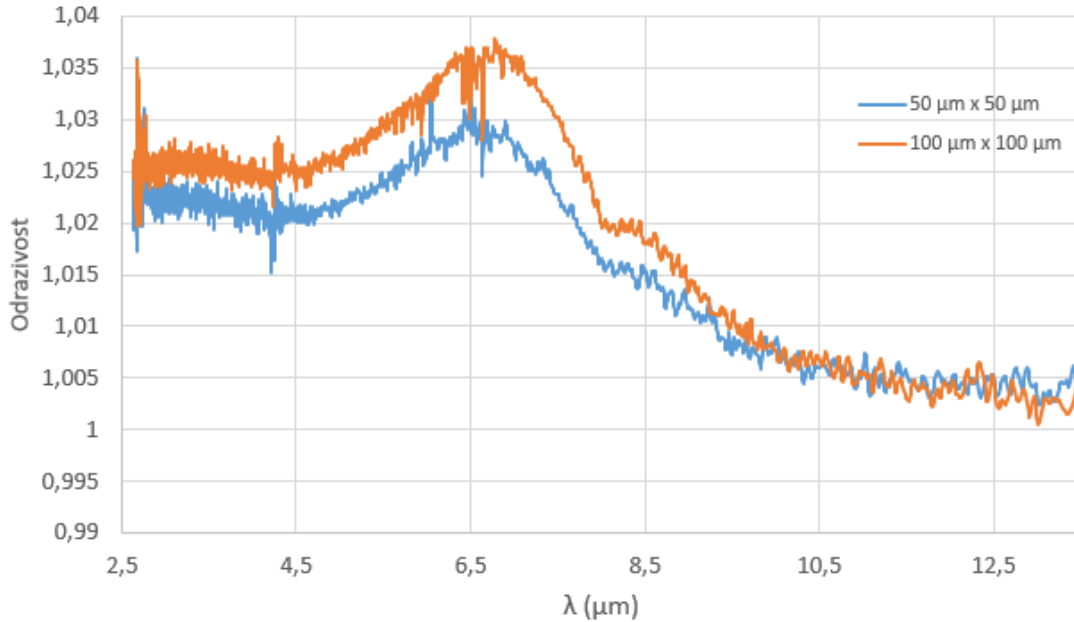
Obrázek 6.10: Závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání M antén s rozměry $L = 0,8 \mu\text{m}$ až $1,8 \mu\text{m}$ a $w = 0,4 \mu\text{m}$

6.3.2. Měření FTIR

Během simulací jsme analyzovali optickou odezvu antén o různých délkách L v závislosti na míře podleptání. Během experimentu byly na jednom substrátu připraveny antény v několika polích s různou délkou L (obr. 6.1) a tato pole byla společně leptána, a tudíž podleptání (parametr c) mají antény téměř stejné. Míra podleptání M , dána vztahem (6.1), je při konstantním c nepřímo úměrně závislá na délce antény L . Velikost styčné plochy S_B byla měřena pomocí elektronového mikroskopu.

Rezonanční vlnové délky byly analyzovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Přístroj měří závislost odezvy na vlnovém čísle k , jež se přepočítá na vlnovou délku vztahem $k = \frac{1}{\lambda}$. Rozlišení měření je 2 cm^{-1} a počet skenování byl 128 pro potlačení šumu.

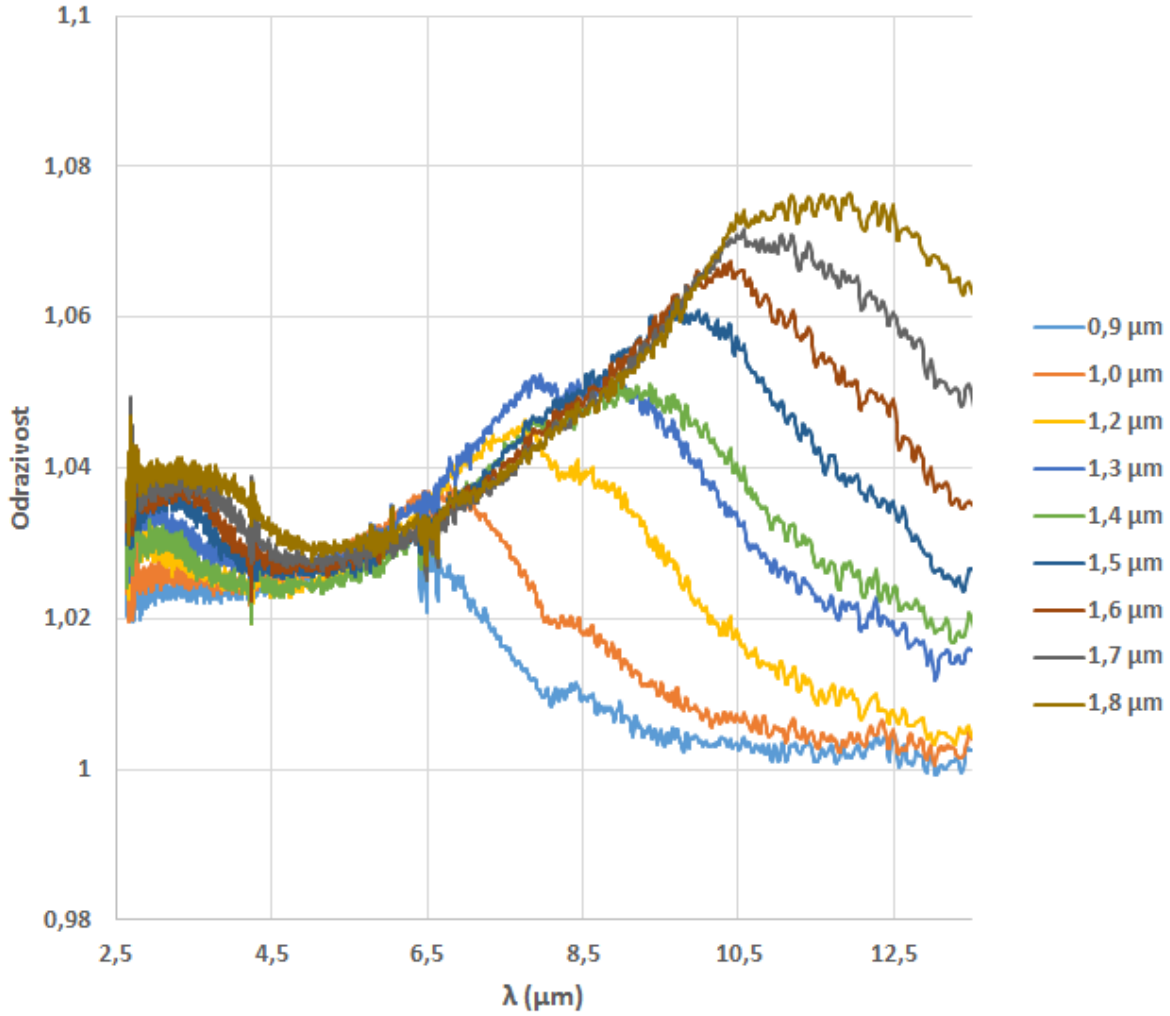
Signál lze zesílit i zvětšením pole antének. Porovnány byla pole o velikosti $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Na obrázku 6.11 jsou zobrazeny odezvy antének v poli o velikosti $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Je patrné, že pro větší pole je signál mnohem silnější. Proto veškerá další měření probíhala na polích o velikosti $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.



Obrázek 6.11: Porovnání optického signálu z polí antén o velikosti $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

Na grafu 6.12 jsou naměřené rezonanční vlnové délky pro nepodleptané antény. Pro kratší antény je rezonanční vlnová délka nižší a s rostoucí délkou antény se lineárně posouvá rezonanční vlnová délka. Výsledky jsou shrnuty do tabulky 6.2, kde je i spočítán efektivní index lomu pro každou anténu podle vztahu (3.21). Efektivní index se pohybuje kolem průměrné hodnoty 3,30, která je nižší než index lomu křemíku ($n_{\text{Si}} = 3,44$ [39]).

Na grafech 6.13 a 6.14 jsou výsledky měření odezvy plazmonických antén leptané 2 minuty a 3 minuty. Dle očekávání se u podleptaných antén píky posouvají doleva k nižší rezonanční vlnové délce.

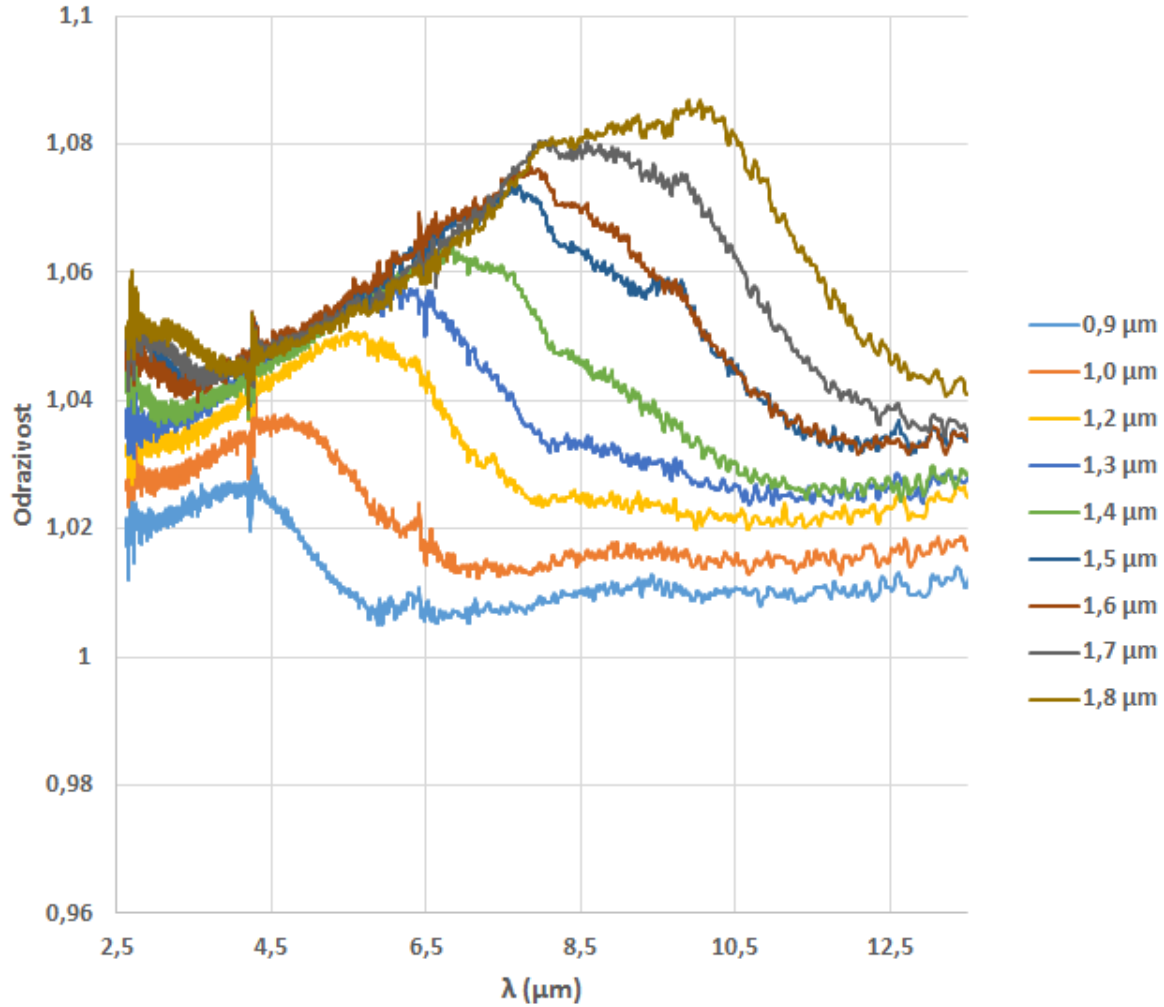


Obrázek 6.12: Optická odezva nepodleptaných antén s délkou (0,9-1,8) μm

L (μm)	0,9	1,0	1,2	1,3	1,4	1,5
k (cm^{-1})	1680,08	1526,87	1259,63	1140,76	1071,08	999,35
λ_r (μm)	5,95	6,55	7,94	8,77	9,34	10,01
n_{eff}	3,31	3,27	3,31	3,37	3,33	3,34

L (μm)	1,6	1,7	1,8
k (cm^{-1})	948,12	911,23	862,04
λ_r (μm)	10,55	10,97	11,60
n_{eff}	3,30	3,23	3,22

Tabulka 6.2: Naměřena vlnové čísla a rezonanční vlnové délky, vypočítaný efektivní index lomu pro nepodleptané antény

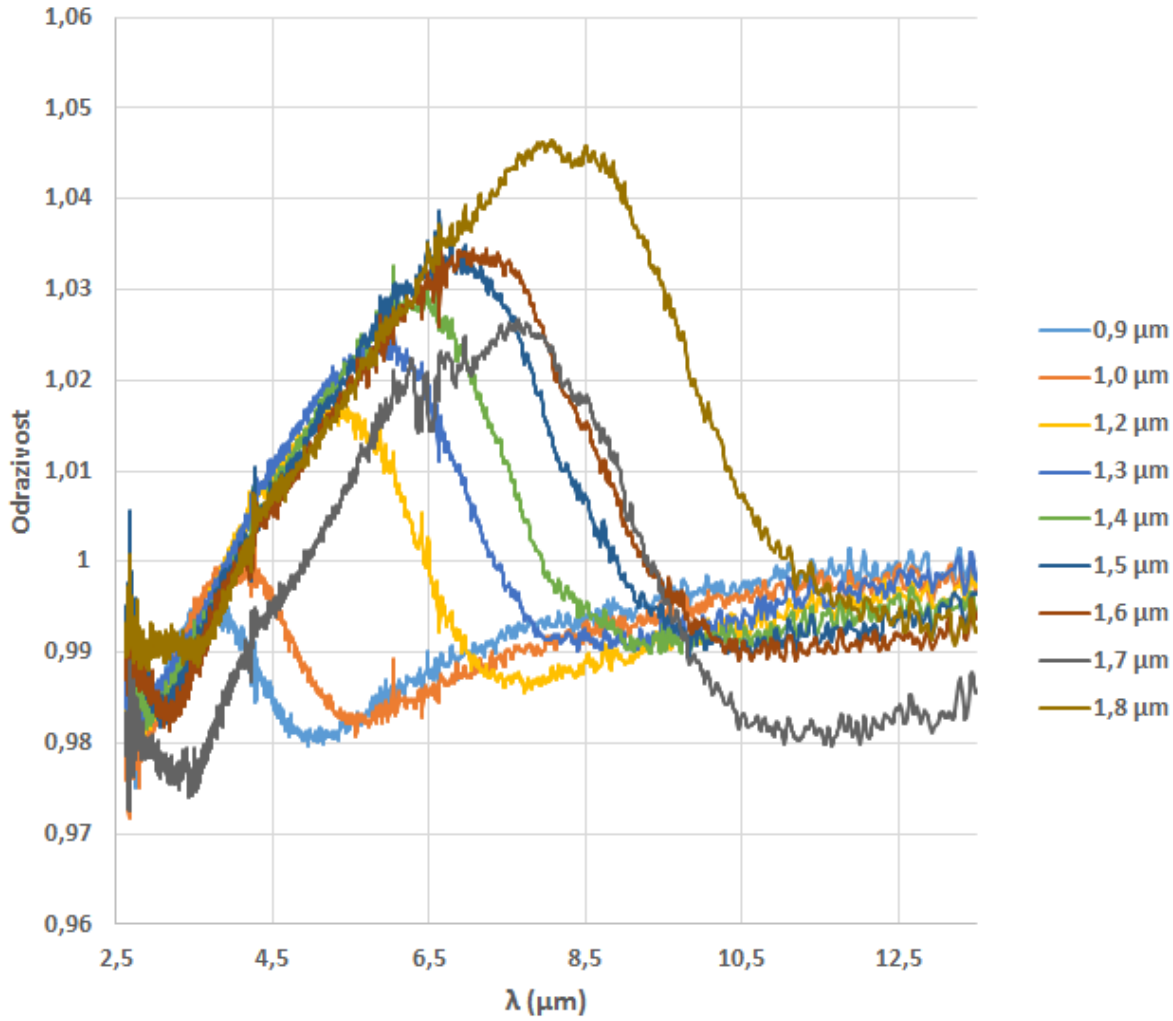


Obrázek 6.13: Optická odezva antén s délkou (0,9-1,8) μm (doba leptání 2 minuty)

$L (\mu\text{m})$	0,9	1,0	1,2	1,3	1,4	1,5
$k (\text{cm}^{-1})$	2462,64	2130,63	1735,09	1597,78	1450,22	1267,83
$\lambda_r (\mu\text{m})$	4,06	4,69	5,76	6,26	6,90	7,89
n_{eff}	2,26	2,35	2,40	2,41	2,46	2,63

$L (\mu\text{m})$	1,6	1,7	1,8
$k (\text{cm}^{-1})$	1202,25	1122,32	1017,55
$\lambda_r (\mu\text{m})$	8,32	8,91	9,83
n_{eff}	2,60	2,62	2,73

Tabulka 6.3: Naměřena vlnové čísla a rezonanční vlnové délky, vypočítaný efektivní index lomu pro antény leptané 2 minuty



Obrázek 6.14: Optická odezva antén s délkou (0,9-1,8) μm (doba leptání 3 minuty)

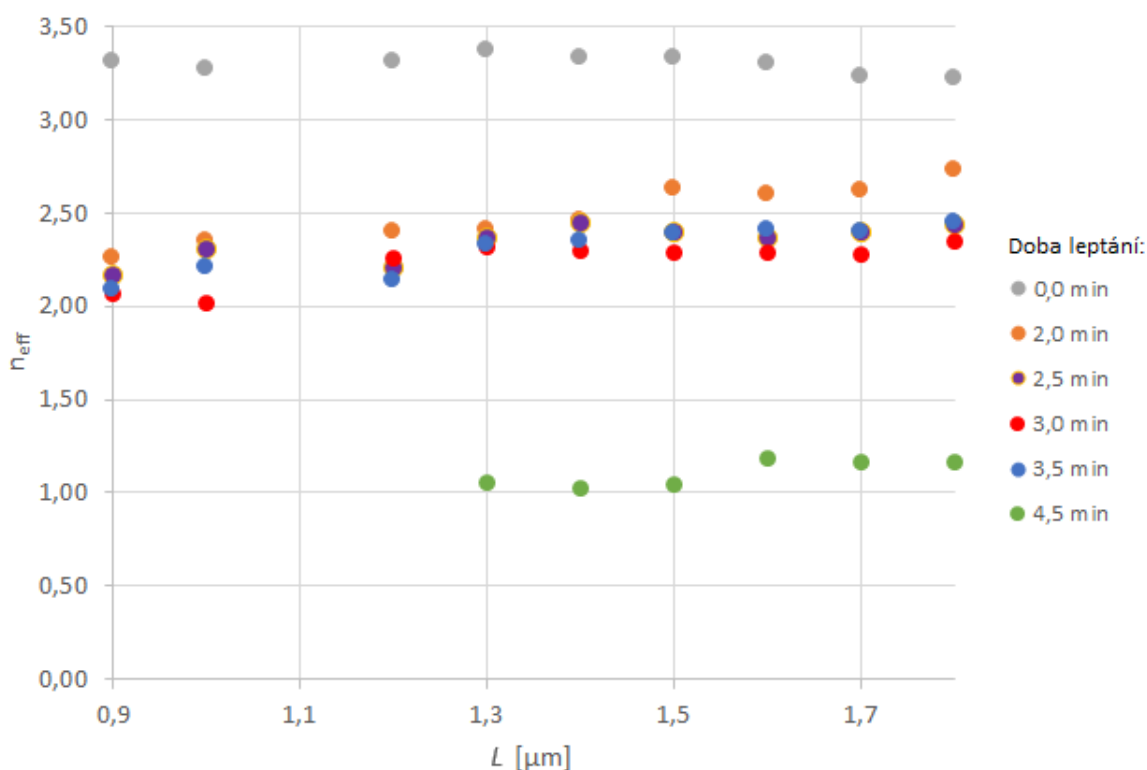
$L (\mu\text{m})$	0,9	1,0	1,2	1,3	1,4	1,5
$k (\text{cm}^{-1})$	2697,68	2490,95	1850,31	1664,05	1555,57	1457,32
$\lambda_r (\mu\text{m})$	3,71	4,01	5,40	6,01	6,43	6,86
n_{eff}	2,06	2,01	2,25	2,31	2,30	2,29
$L (\mu\text{m})$	1,6		1,7	1,8		
$k (\text{cm}^{-1})$	1371,36		1295,63	1187,15		
$\lambda_r (\mu\text{m})$	7,29		7,72	8,42		
n_{eff}	2,28		2,27	2,34		

Tabulka 6.4: Naměřena vlnové čísla a rezonanční vlnové délky, vypočítaný efektivní index lomu pro antény leptané 3 minuty

Lze si všimnout, že rezonanční vlnová délka u kratších antén se leptáním posouvá více než už delších. To potvrzuje, že míra podleptání M závisí nepřímo úměrně na délce antény L . Kratší anténa má větší míru podleptání než delší anténa při stejné době leptání, čímž se víc mění efektivní index lomu a společně s ním i rezonanční vlnová délka.

S mírou podleptání se také rozšiřuje rezonanční pík. To je způsobeno odchylkami podleptání každé plazmonické antény v měřeném poli. Odchylky mohou způsobit nečistoty, defekty v krystalové mřížce či již zmiňované vodíkové bublinky.

Pro doplnění grafů 6.13 a 6.14, kde jsou optické odezvy podleptaných antén, jsou k nim přidány tabulky 6.3 a 6.4 s naměřenými rezonančními délkami a vypočítanými efektivními indexy lomu. Společně s dalšími experimenty jsou vypočítané efektivní indexy lomu vyneseny v závislosti na délce antény v grafu 6.15. Je patrné, že pro nepodleptané antény je index lomu konstantní, kdežto u podleptaných index lomu roste se zvětšující se délkou antény. Vynesené body by měli opisovat hyperbolickou křivku. Bohužel hyperbolický tvar křivky nelze rozpoznat nejen kvůli nejistotě, ale také kvůli intervalu délky antén L , jenž byly vyrobeny. Charakteristické zakřivení hyperboly by bylo zřetelné pro mnohem kratší antény, ale jejich rezonanční vlnová délka by byla mimo měřitelné spektrum.



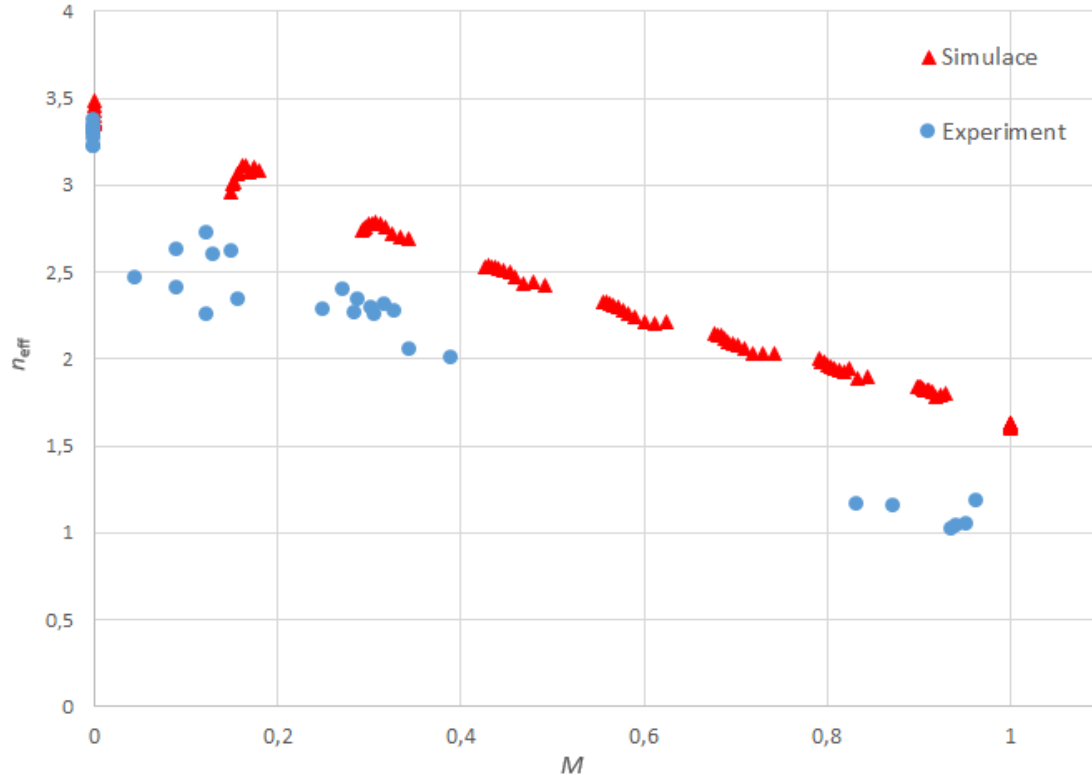
Obrázek 6.15: Závislost efektivního indexu lomu na délce antény pro různé doby leptání

Plazmonické antény byly i vloženy do kapaliny (IPA, voda), aby byl změněn okolní index lomu. Bohužel výsledky nebylo možné analyzovat kvůli velkému šumu. Bylo problematické zaostřit mikroskop u infračerveného spektroskopu kvůli kapalině. Během měření bylo nutné aparaturu stále přestřovat a samotná kapalina přispěla k znehodnocení výsledků měření.

6.3.3. Porovnání simulací a experimentů

Během simulací jsme odhadli lineární závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání. Čím menší je styčná plocha antény se substrátem vůči ploše celé antény, tím se efektivní index lomu blíží k hodnotě indexu lomu okolí. Tento trend byl naměřen i v experimentu, kdy podleptanější plazmonické antény měli kratší rezonanční vlnovou délku.

Lineární závislost indexu lomu na míře podleptání byla zřejmá i v experimentu. Pomocí elektronového mikroskopu byla změřena velikost styčné plochy antény s jehlanem a následně byla spočítána míra podleptání M . V grafu na obrázku 6.16 je zobrazena závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání naměřené pro různě podleptané antény a pro srovnání je vynesena také závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání zjištěná pomocí simulace.

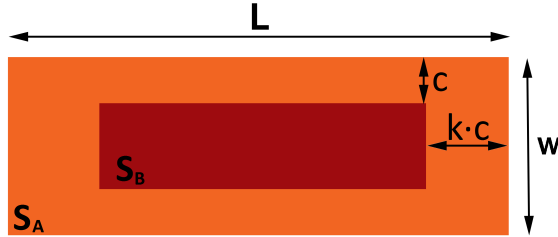


Obrázek 6.16: Závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání zjištěná experimentálně a pomocí simulace

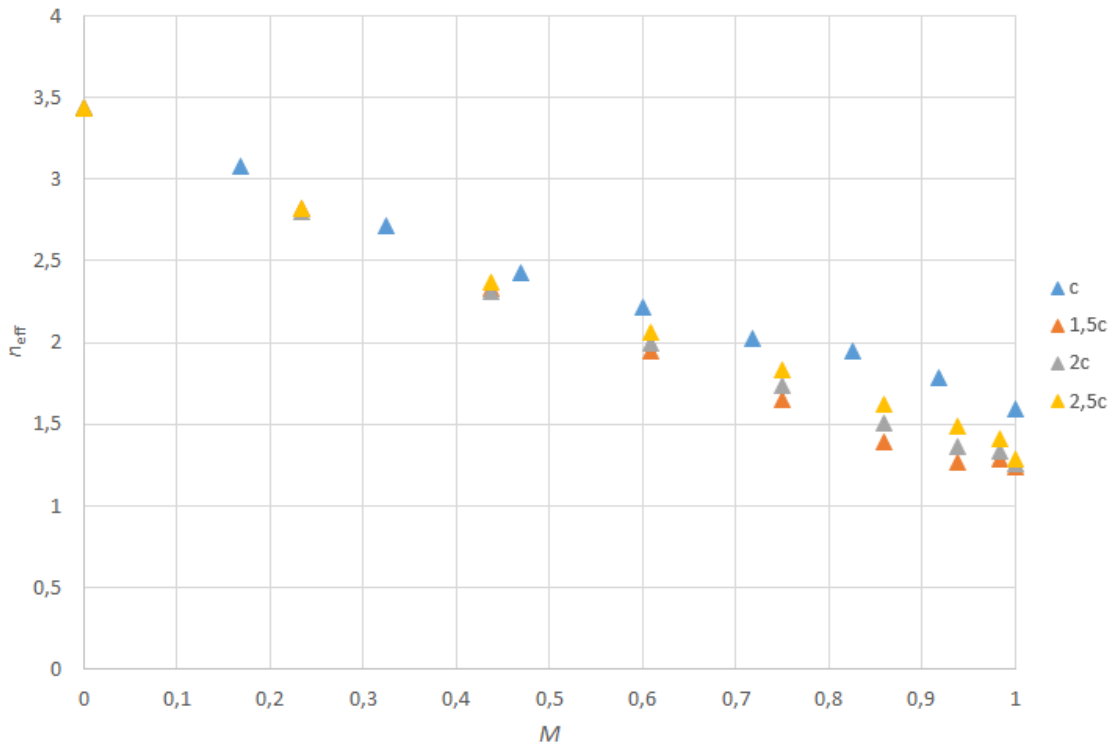
Naměřená závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání má také lineární trend. Avšak naměřené indexy lomu u podleptaných antén jsou o 0,6 nižší než indexy zjištěné simulací. U nepodleptaných antén naměřená hodnota odpovídá indexu lomu křemíkovému substrátu. Z obrázku 6.4, kde jsou zobrazené leptané antény, vidíme, že jehlan pod anténou se zužuje podél délky antény rychleji, než se předpokládalo. Anténa na koncích má delší volná ramínka než v modelu použitém v simulaci a styčná plocha mezi anténou a substrátem přechází postupně do čtvercového tvaru. Ze sledování elektrického pole v řezu antény (viz obr. 6.7) již víme, že pole je zesílené na koncích antény a u stran jehlanu. Pokud je jehlan jinak leptán po délce antény, tak i pole pod anténou bude rozdílné a ovlivní to optickou odezvu.

Na základě toho byly vypracovány další simulace, v níž je jehlan rychleji leptán po délce antény. Délka podleptané části podél délky antény je násobek k parametru c (viz obr. 6.17). Při největším vhodně zvoleném násobku stála nejpodleptanější anténa na bodové špičce jehlanu se čtvercovou základnou. Na obrázku 6.18 jsou porovnané simulace, u kterých je pozměněna rychlost zužování jehlanu podél délky antény. Čím je tento násobek k parametru c větší, tím efektivní index lomu klesá rychleji se zmenšující

se styčnou plochou (viz obr. 6.18). U antén, jež stojí na hrotu, tak efektivní index lomu se blíží k hodnotě 1,20. Lze tak říci, že tvar substrátu, na kterém stojí anténa, určuje směrnici přímky závislosti indexu lomu na míře podleptání. U reálných antén je velmi náročné vytvořit podleptání tak, aby se dosáhlo přesně požadované struktury, a proto naměřené hodnoty nebudou vždy ležet v jedné přímce. I přesto je v experimentu rozeznatelná předpokládaná závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání.



Obrázek 6.17: Rozměry plazmonické antény a její podleptání s násobkem k



Obrázek 6.18: Závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání pro různé násobky parametru kc

Intenzitu odraženého světla v simulacích nelze porovnávat s výsledky experimentu. Simulace byla provedena pouze na jedné anténě, u níž intenzita rostla s větší mírou podleptání. U experimentu by se signál ze samotné antény velmi těžko detekoval, a proto se měřila optická odezva antén v poli, které bylo tvořeno více než 100 identických antén. Optická odezva je pro pole s delšími anténami vyšší než pro pole s kratšími anténami, protože delší zlaté antény v poli pokrývají větší plochu povrchu, čímž se zvětší odrazivá plocha.

7. Závěr

V této práci byly sledovány změny optické odezvy plazmonických antén na úrovni jejich podleptání. Byla provedena rešerše o problematice povrchových elektromagnetických vln na rozhraní kov-dielektrikum a poté na lokalizované plazmonové polaritony v rezonančních strukturách. Pokud na tyto struktury (nebo-li plazmonické antény) dopadá světlo o rezonanční vlnové délce, tak dochází k největšímu zesílení elektromagnetického pole v okolí antény, jehož důsledkem je zesílení optické odezvy v odrazu při této vlnové délce. Rezonanční vlnová délka je dána velikostí rezonanční struktury a efektivním indexem lomu podle prostředí. Tento efektivní index lomu lze změnit úpravou substrátu, na kterém je umístěna anténa.

Substrát byl modifikován pomocí leptání, jehož proces byl v různých metodách popsán ve čtvrté kapitole a byla vysvětlena i příčina anizotropie leptání křemíku. V závěru teoretické části byly popsány metody přípravy a analýzy plazmonických antén. V šesté kapitole praktická část a popis provedení experimentu. Zlaté plazmonické antény připravené na křemíkovém substrátu pomocí elektronové litografie byly anizotropně podleptány v 30% roztoku hydroxidu draselného. Vytvářel se tak pod anténou jehlan a zmenšovala se styčná plocha antény se substrátem. Důsledkem toho se snížil efektivní index lomu okolí antény a podle teorie by se tím měla měnit rezonanční vlnová délka plazmonických antén.

Změny efektivního indexu lomu vlivem podleptání byly analyzovány pomocí počítačové simulace metodou konečných diferencí v časové oblasti (FDTD). Výsledky simulací pak byly porovnány s výsledky experimentu. Simulací byla zjištěna lineární závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání, která je dána poměrem ploch styčné plochy a plochou celé antény. Při větší míře podleptání se plazmonická anténa stává více samostatnou částicí, její rezonanční vlnová délka se snižuje a signál zvyšuje.

Posun rezonanční vlnové délky byl zaznamenán i v experimentu a závislost efektivního indexu lomu na míře podleptání byla lineární. Avšak naměřené hodnoty byly nižší než u simulace, což bylo způsobeno defekty během leptacího procesu, jež ovlivnily tvar jehlanu. Zjistilo se, že tvar substrátu, na kterém leží anténa, má vliv na optickou odezvu antény. Bohužel se nepodařilo naměřit plazmonickou odezvu pro antény ponořené v kapalině (voda, isopropylalkohol). Předpokládalo se, že vyšší index lomu kapalin posune efektivní index lomu do větších hodnot, a tím i protáhne rezonanční vlnovou délku.

Tyto posuny rezonanční vlnové délky podle míry podleptání se v praxi mohou projevit na rezonančních strukturách, jež neleží na rovném povrchu nebo pokud jsou v prostředí s různým indexem lomu. Studované změny rezonanční vlnové délky v závislosti na okolí je možné uplatnit v různých aplikacích jako jsou například biosenzory, které se zakládají na změně okolí.

Literatura

- [1] LEONGARDT, U.: Optical Metamaterials: Invisibility cup. *Nature photonics News a Views*, 2007, s. 207. ISSN 1749-4893
- [2] WOOD, R. W.: On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*. č. 18(1), 1901, s. 269-275. DOI: 10.1088/1478-7814/18/1/325. ISSN 1478-7814
- [3] FANO, U.: The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves). *Journal of the Optical Society of America*, 1941, p. 213 – 222
- [4] KRETSCHAMN, E., RAETHER, H.: Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforschung*, 23A, 1968, s. 2135 – 2136
- [5] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speiell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 1908, s. 377 – 445
- [6] LI, H.; ROTHBERG, L.: Colorimetric detection of DNA sequences based on electrostatic interactions with unmodified gold nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, s. 14306 – 14039 ISSN 1091-6490.
- [7] HALLIDAY, D., RESNICK R., WALKER J.: *Fyzika 2. přeprac. vyd.* Brno: VUTIUUM, c2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1
- [8] DUB P., PETRÁČEK J.: *Vybrané problémy z teorie elektromagnetického pole*, studijní text, Brno: VUT, FSI, 2006
- [9] BENSON, O.: Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents. *Nature*. 2011-12-8, s. 193-199. DOI: 10.1038/nature10610. ISSN 0028-0836
- [10] MAIER S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer, Bath UK, 2007
- [11] BHARADWAJ P., DEUTSCH B., NOVOTNY L.: Optical Antennas. *Adv. Opt. Photon.* 2009, p. 438
- [12] CROZIER, K. B., et al.: Optical antennas: Resonators for local field enhancement. *Journal of Applied Physics*, 2003, r. 94, č. 7, s. 4632-4642
- [13] KUNZ, K. S, LUEBBERS, R. J.: The finite difference time domain method for electromagnetics: the finite-difference time-domain method. *Boca Raton: CRC Press*, 1993, s. 448, ISBN 08-493-8657-8
- [14] TAFLOVE, A., HAGNESS, S. C.: Computational electrodynamics: the finitedifference time-domain method. *Boston: Artech House*, 2005, s. 1006, ISBN 15-805-3832-0
- [15] Lumerical Solutions, Inc. — Innovative Photonic Design Tools. [online]. [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: <https://www.lumerical.com>

- [16] SEIDEL, H.; CSEPREGI, L.; HEUBERGER, A., et al.: Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I. Orientation dependence and behavior of passivation layers. *Journal of the electrochemical society*, č. 11, 1990: s. 3612–3626
- [17] KIM, J., KIM, C., ALLEN, M. G.: Fabrication of 3D nanostructures by multidirectional UV lithography and predictive structural modeling. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, r. 25, č. 2, 2015
- [18] PEASE, R. F., CHOU, S. Y.: Lithography and other patterning techniques for future electronics. *Proceedings of the IEEE*, r. 96, č. 2, 2008: s. 248–270
- [19] DE FOREST, W. S.: Photoresist: materials and processes. *McGraw-Hill Companies*, první vydání, 1975, ISBN 0070162301
- [20] BAYER, T.; GRESCHNER, J.; KRAUS, G., et al.: *Coating an inorganic material on a wafer, masking for a beam pattern photoresists* [patent]. 1991, U.S. Patent 5,051,379
- [21] MELNGAILIS, J.; BLAUNER, P. G.: Focused ion beam induced deposition. *MRS Proceedings*, r. 147, 1989, s. 127
- [22] ŠAMOŘIL, T.: *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. [Dizertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2016
- [23] MADOU, M. J.: Fundamentals of microfabrication. *The Science of Miniaturization*. 2. vyd. Boca Raton: CRC Press LLC, 2002. s. 723, ISBN 0-8493-0826-7
- [24] Chemistry lecture notes, nanostructured materials and interfaces. UW-Madison [online]. [cit. 2017-04-6]. Dostupné z: <http://www.chem.wisc.edu/courses/801/Spring00/chemlecnotes/chemln2.html>
- [25] KOH Etching of Silicon wafers, Silicon Dioxide (SiO₂) and Silicon Nitride (SiN). BYU Cleanroom [online]. [cit. 2017-04-6]. Dostupné z: <http://www.cleanroom.byu.edu/KOH.phtml>
- [26] SATO, K.: Characterization of orientation-dependent etching properties of singlecrystal silicon: effects of KOH concentration. *Sensors and Actuators A*, č. 64, 1998, s. 87–9
- [27] ZUBEL, I.: Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III: On the possibility of spatial structures forming in the course of Si (100) anisotropic etching in KOH and KOH+ IPA solutions. *Sensors and Actuators A: Physical*, č. 84.1, 2000, s. 116-125
- [28] SEIDEL, H., CSEPREGI, L., HEUBERGER, A.: Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I.Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers. *Journal of The Electrochemical Society*. č. 11, 1990, s. 137
- [29] ELWENSPOEK, M.; JANSEN, H. V.: Silicon Micromachining. *Cambridge University Press*, první vydání, 2004, ISBN 0521607671
- [30] Chemistry LibreTexts, Bond Energies [online]. [cit. 2017- 05-14]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/General_Principles_of_Chemical_Bonding/Bond_Energies

- [31] CHANG, S.-w.; CHUANG, V. P.; BOLES, S. T., et al.: Metal-Catalyzed Etching of Vertically Aligned Polysilicon and Amorphous Silicon Nanowire Arrays by Etching Direction Confinement. *Advanced Functional Materials*, r. 20, č. 24, 2010: s. 4364–4370
- [32] HAN, H.; HUANG, Z.; LEE, W.: Metal assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today*, r. 9, č. 3, 2014: s. 271–304.
- [33] Metal-assisted chemical Etching. Nanostructured Semiconductor Materials and Devices Group [online]. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://mocvd.ece.illinois.edu/research/MacEtch.html>
- [34] KANG, J. K., MUSGRAVE C. B.: The mechanism of HF/H₂O chemical etching of SiO₂. *The Journal of Chemical Physics*. č. 116, 2002, s. 275. DOI: 10.1063/1.1420729. ISSN 00219606
- [35] MICROCHEM. PMMA datasheet [online]. [cit. 2017-05-1]. Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf.
- [36] MARTIN, P. J., et al.: Ion-beam-assisted deposition of thin films, *Appl. Opt.* č. 22, 1983, s. 178-184
- [37] STUART, B.: *Infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2004
- [38] LI, M., et al.: Realization of Colored Multicrystalline Silicon Solar Cells with SiO₂/SiN_x:H Double Layer Antireflection Coatings. *International Journal of Photoenergy*. 2013, s. 1-8. DOI: 10.1155/2013/352473. ISSN 1110-662x
- [39] FREY, B. J.; LEVITON, D. B.; MADISON, T. J. Temperature-dependent refractive index of silicon and germanium. In: SPIE Astronomical Telescopes+ Instrumentation. *International Society for Optics and Photonics*, 2006. p. 62732J-62732J-10

8. Seznam použitých zkratk a symbolů

EBL	Electron Beam Lithography - Elektronová litografie
EDP	Ethylenediamin pyrocatetol
FCC	Face Centered Cubic - Plošně centrovaná kubická mřížka
FDTD	Finite-Difference Time-Domain - Metoda konečných diferencí v časové oblasti
FEBID	Focused electron beam induced deposition - Depozice indukovaná elektronovým svazkem
FIBID	Focused ion beam induced deposition - Depozice indukovaná iontovým svazkem
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HNA	HF:Nitric:Acid - Leptací směs kys. fluorovodíkové, dusičné a octové
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition - Širokosvazkové iontové deponování
IPA	Isopropylalkohol
LSP	Localized Surface Plasmon - Lokalizovaný povrchový plasmon
MACE	Metal Assisted Chemical Etching - Katalické mokré leptání
MIBK	Methylisobutylketon
PMMA	Polymethylmetakrylát
SEM	Scanning Electron Microscope - Rastrovací elektronový mikroskop
SPP	Surface Plasmon Polariton - Povrchový plasmonový polariton
TE mód	Transversální elektrický mód
TM mód	Transversální magnetický mód
TMAH	Tetramethylamonný
UV záření	Ultraviolet light - Ultrafialové záření