



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

OPTICKÉ VLASTNOSTI ASYMETRICKÝCH PLASMONICKÝCH STRUKTUR

OPTICAL RESPONSE OF ASYMMETRIC PLASMONIC STRUCTURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ BABOCKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jiří Babocký

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Optické vlastnosti asymetrických plasmonických struktur

v anglickém jazyce:

Optical response of asymmetric plasmonic structures

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Experimentální práce věnovaná litografické přípravě asymetrických kovových antén a měření jejich optické odezvy.

Cíle diplomové práce:

1. Stručně popište plasmonické módy v asymetrických kovových nanostrukturách a metody litografické přípravy požadovaných struktur.
2. Optimalizujte proces litografické přípravy kovových nanostruktur na nevodivých a vodivých substrátech.
3. Studujte optickou odezvu takto vytvořených struktur.

Seznam odborné literatury:

- [1] S. A. Maier: Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer–Verlag, 2007.
- [2] Články v odborných a vědeckých časopisech.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 9.12.2013

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem rezonančních módů v asymetrických plasmonických strukturách. V první části jsou shrnuty základní teoretické modely pro popis rezonančních módů plasmonických nanostruktur. V další části je popsána technologie elektronové litografie. Experimentální část popisuje technologické procesy vedoucí k zlepšení výsledků elektronové litografie při použití lift-off zpracování. Poslední kapitola se zabývá studiem reflexních spekter plasmonických antén a identifikací jednotlivých nabuzených módů.

Abstract

This diploma thesis deals with study of resonance modes of plasmonic structures. First part provides an overview of theoretical models, which explain the resonanace modes in plasmonic structures. Next part describes technology of electron beam lithography. First section of experimental part deas with technological processes leading to an improvement of resulting structures made by electron beam lithography that is followed by lift-off process. Last part focuses on a study of reflectance spectra of plasmonic antenas and the identification of resonance modes.

Klíčová slova

EBL, elektronová litografie, FTIR, plasmonické antény, optické vlastnosti

Keywords

EBL, electron beam lithography, FTIR, plasmonic antennas, optical properties

BABOCKÝ, J. *Optické vlastnosti asymetrických plasmonických struktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čechal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Optické vlastnosti asymetrických plasmonických struktur“ 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 konci práce.

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 následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za odborné vedení při mé práci a předané cenné zkušenosti, Ing. Lukáši Břínkovi za pomoc s FTIR měřeními, Ing. Petru Dvořákovi za provedení depozic zlata na vzorky v komoře Kaufman a Ing. Martinu Hrtoňovi za provedení FDTD simulací vyrobených struktur, bez kterých by korektní interpretace výsledků nebyla možná.

V neposlední řadě bych rád poděkoval svým rodičům za podporu během studia.

Jiří Babocký

Obsah

1	Úvod	3
2	Optické vlastnosti kovových nanočástic	5
2.1	Dielektrická funkce kovů	5
2.2	Kulička v oscilujícím elektromagnetickém poli	6
2.3	Mieho přesné řešení	7
2.4	Elipsoid v kvazistatické aproximaci	9
2.5	Plasmonické antény	10
3	Elektronová litografie	15
3.1	Rezisty používané pro elektronovou litografii	16
3.1.1	Polymethylmethakrylát (PMMA)	16
3.1.2	Další rezisty používané pro elektronovou litografii	17
3.2	Rozlišení elektronové litografie	17
3.3	Příprava substrátu a nanesení rezistu	21
3.4	Expozice vzorku	22
3.5	Aplikace elektronové litografie pro výrobu plasmonických struktur	22
4	Fourierovská infračervená spektroskopie	25
5	Další experimentální metody	27
5.1	Spektroskopická reflektometrie	27
5.2	Fokusovaný iontový svazek	28
5.3	Mikroskopie atomárních sil	29
5.3.1	Kontaktní mód AFM	29
5.3.2	Bezkontaktní mód AFM	30
5.3.3	Zpracování AFM dat	30
6	Optimalizace elektronové litografie	31
6.1	Vícevrstvé rezisty	33
6.2	Proximity efekt	35
7	Optické vlastnosti plasmonických nanostruktur	37
7.1	Antény ve tvaru disků	37
7.2	Bow-tie antény	44
8	Závěr	49
	Reference	51

1 Úvod

Plasmonika je obor na pomezí optiky, klasické elektrodynamiky a nanotechnologií, studující vlastnosti elektromagnetických vln šířících se po rozhraní kov-dielektrikum. V klasické fyzice lze kov popsat jako statickou kladně nabitou mřížku, kolem které se nachází plyn téměř volných elektronů. Při vhodné geometrii je možné pomocí vnějšího pole na rozhraní kov-dielektrikum vybudit kolektivní oscilace elektronového plynu nazývané plasmony. V plasmonice je mnohdy rozlišováno mezi dvěma typy takovýchto oscilací [1]. Prvním typem jsou povrchově se šířící plasmonové polaritony, které svým popisem mohou vzdáleně připomínat vlnu šířící se v dielektrickém vlnovodu. Druhá skupina, tzv. lokalizované plasmonové polaritony představuje oscilace spjaté s konkrétní nanočásticí. Jak je naznačeno v **kapitole 2.5**, na původ těchto oscilací lze nahlížet jako na stojatou vlnu vzniklou složením povrchových plasmonových polaritonů odražejících se od krajů částic. Protože existence lokalizovaných plasmonových polaritonů na nanočásticích přináší s sebou transformaci elektromagnetického záření z volného prostoru do blízkého pole a pro jejich popis lze v omezené míře použít teorii klasických antén [2], jsou podobné částice jsou mnohdy označovány za plasmonické antény.

Vzhledem k možným aplikacím jsou nejčastěji studovány částice s rezonancí v oblasti viditelného světla, či infračerveného světla. Díky velkému zesílení pole v okolí antén jsou plasmonické antény mnohdy využívány ve spektroskopii, kdy je s jejich pomocí možno zesílit a snáze detekovat charakteristické absorpční vlastnosti molekul. Tohoto efektu společně s možností zavedení světla z vnějšího prostoru do vlnovodné vrstvy je taktéž využíváno ve fotovoltice, kdy plasmonické antény mohou významně zesílit účinnost solárních článků. Jelikož je rezonanční frekvence struktury mimo jiné závislá i na dielektrické funkci v jejím bezprostředním okolí, nabízí se možnost detekce okolního materiálu pomocí sledování pozice rezonančního píku antény.

Pro výrobu vzorků s plasmonickými anténami je v této práci využívána elektronová litografie. Tato metoda poskytuje v současné době velice dobré rozlišení, návrh struktur probíhá čistě elektronickou cestou a výroba antén se tudíž obejde bez tvorby drahých masek. Jelikož je elektronová litografie ve své podstatě založena na rastrovací elektronové mikroskopii a tudíž je ji možné mnohdy provádět v běžném mírně upraveném rastrovacím elektronovém mikroskopu, jedná se o metodu poměrně rozšířenou a známou.

V poslední době se objevily teoretické studie popisující možné využití plasmonických antén s porušenou symetrií pro konverzi elektromagnetického záření (světla) na stejnosměrný elektrický proud [3]. Tato práce navazuje na mou bakalářskou práci, která se zabývala aplikacemi elektronové litografie pro výrobu plasmonických struktur [4].

2 Optické vlastnosti kovových nanočástic

2.1 Dielektrická funkce kovů

Nejdůležitějším parametrem popisujícím optické vlastnosti látky je její dielektrická funkce $\varepsilon(\omega)$, respektive index lomu definovaný jako

$$n = \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.1)$$

Kovové materiály lze v oblasti, kde nedochází k absorpcím vlivem mezipásových přechodů popsat Drudeho modelem [1, 5]. Tento popis předpokládá volný pohyb elektronového plynu v prostoru se statickými kladně nabitými jádry. Pokud je materiálem prochází elektromagnetická vlna, elektrony následují vnější pole a začnou oscilovat. Tyto oscilace jsou tlumeny vlivem vzájemných srážek charakteristickou kolizní frekvencí $\gamma = 1/\tau$, kde τ je relaxační čas volného (interakce s mřížkou jsou zahrnuty v efektivní hmotnosti) elektronového plynu. Na základě těchto úvah lze zapsat pohybovou rovnici elektronu v elektronovém plynu ve tvaru

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\vec{x}}{dt} = -e\vec{E}, \quad (2.2)$$

kde m je efektivní hmotnost elektronu, e jeho náboj a $\vec{E}$ intenzita vnějšího elektrického pole. Pokud budeme předpokládat harmonický časový průběh intenzity $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, lze nalézt řešení této rovnice ve tvaru

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (2.3)$$

Vychýlené elektrony způsobují polarizaci materiálu

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}. \quad (2.4)$$

dosazením do rovnice pro elektrickou indukci ($\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + \vec{P}$) lze získat dielektrickou funkci $\varepsilon(\omega)$ ve tvaru

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.5)$$

kde ω_p je plasmová frekvence definovaná jako

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}. \quad (2.6)$$

Její reálná část $\varepsilon_1(\omega)$ a imaginární část $\varepsilon_2(\omega)$ jsou pak rovny

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.7)$$

2.2 KULIČKA V OSCILUJÍCÍM ELEKTROMAGNETICKÉM POLI

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (2.8)$$

U reálných kovů, kde dochází k mezipásovým přechodům lze takovýto přechod popsat modelem vázaného elektronu s rezonancí na frekvenci ω_0 . Pohybová rovnice pak bude mít tvar

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{x} = -e\vec{E}, \quad (2.9)$$

jejíž řešení doplní řešení pro volné elektrony o Lorentzovský oscilátor ve tvaru $\frac{A_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega}$. Výsledná dielektrická funkce má tedy tvar

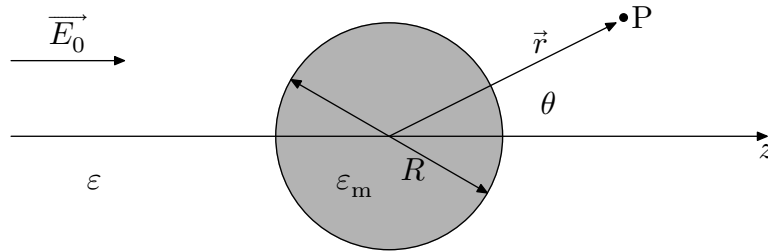
$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \frac{A_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega}. \quad (2.10)$$

2.2 Kulička v oscilujícím elektromagnetickém poli

Pro popis optických vlastností kovových nanočástic ozářených elektromagnetickou vlnou lze využít několika modelů. Nejjednodušším z nabízejících se modelů je tzv. elektrostatická aproximace. Tato aproximace předpokládá, že vnější pole, se kterým zkoumaná nanočástice interaguje je homogenní. Pole je nejprve popsáno elektrostaticky a následně je do získaných výsledků přidán časový vývoj. Elektrostatický popis lze tedy použít pouze pro částice s rozměry o mnoho menšími, než je vlnová délka použitého záření ($2R \ll \lambda$).

U elektrostatického problému lze potenciál Φ elektrického pole v prostoru bez nábojů vyjádřit pomocí Laplaceovy rovnice

$$\Delta\Phi = 0. \quad (2.11)$$



Obrázek 2.1 Koule v elektromagnetickém poli, převzato z [1, s. 66] a upraveno.

V případě, že budeme uvažovat kuličku o poloměru R (viz **obrázek 2.1**), z řešení Laplaceovy rovnice je možné odvodit pro potenciál pole uvnitř Φ_i a vně Φ_o koule následující vztahy

$$\Phi_i(\vec{r}) = -3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 \cdot \vec{r}, \quad (2.12)$$

$$\Phi_o(\vec{r}) = -\vec{E}_0 \cdot \vec{r} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3 \frac{\vec{E}_0 \cdot \vec{r}}{r^3}, \quad (2.13)$$

2 OPTICKÉ VLASTNOSTI KOVOVÝCH NANOČÁSTIC

kde $\vec{E}_0$ je intenzita vnějšího elektrického pole, ε dielektrická funkce vně koule, ε_m dielektrická funkce uvnitř koule, $\vec{r}$ je polohový vektor.

Potenciál pole Φ_o mimo kouli má tvar potenciálu pole elektrického dipólu. Pokud zavedeme polarizovatelnost $\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$ a dipólový moment $\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0$, můžeme jej přepsat do tvaru

$$\Phi_o = -\vec{E}_0 \cdot \vec{r} + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}, \quad (2.14)$$

Pro intenzitu elektrického pole v okolí koule platí

$$\vec{E}_o = -\nabla\Phi_o = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}, \quad (2.15)$$

kde $\vec{n}$ je jednotkový vektor ve směru $\vec{r}$.

Z výše uvedeného vztahu je zřejmé, že intenzita elektrického pole v okolí koule $\vec{E}_o$ bude zesílena a toto zesílení je závislé na polarizovatelnosti α . K maximálnímu zesílení dojde při splnění Fröhlichovy podmínky, neboli pokud se bude jmenovatel ve vztahu pro polarizovatelnost blížit k nule. Fröhlichovu podmínku lze tedy zapsat ve tvaru

$$\text{Re}(\varepsilon) = -2\varepsilon_m. \quad (2.16)$$

Pokud je tato koule osvětlena rovinnou vlnou $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, indukuje se na kouli oscilující dipólový moment $\vec{p}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, což vede k rozptylu dopadající vlny. Koule se bude chovat jako zářící bodový dipól. Takto nabuzený dipólový mód na nanočástici nazýváme lokalizovaným plasmonem. S tímto rozptylem souvisí i schopnost těchto nanočástic absorbovat světlo. Pomocí Poyntingova vektoru lze odvodit, že účinný průřez rozptylu pro kouli bude

$$C_r = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^2 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (2.17)$$

a účinný průřez absorpce

$$C_a = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k R^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right], \quad (2.18)$$

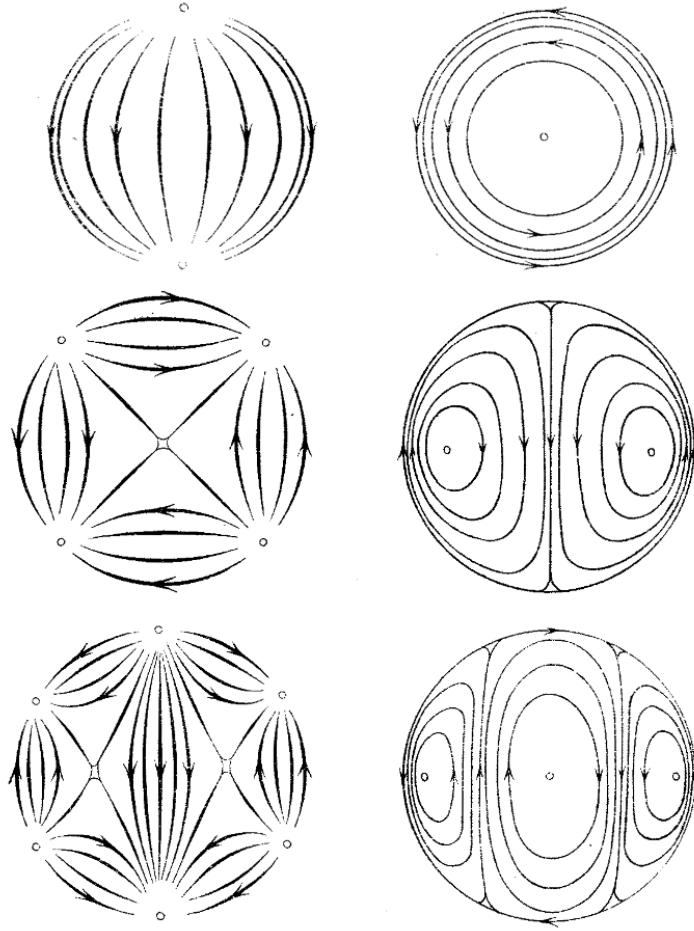
kde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ je vlnové číslo dopadajícího záření [1].

Vzhledem k tomu, že ε i ε_m je obecně funkcí frekvence dopadajícího vlnění, je možné na částicích pozorovat zesílení rozptylu pro určité vlnové délky (pro kovy popsatebné Drudeho modelem k maximálnímu zesílení dochází pro $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$).

2.3 Mieho přesné řešení

Přesné řešení optických vlastností kovové kuličky odvodil z Maxwellových rovnic v roce 1908 Gustav Mie [6, 7]. Jeho řešení spočívá v nalezení kulových harmonických funkcí, vyjádření rovinné vlny pomocí nich a svázání polí vně kuličky a uvnitř pomocí okrajových podmínek z Maxwellových rovnic. Kromě základního dipólového módu popsal i módy vyšších frekvencí, které lze na kuličce vybudit (viz **obrázek 6**).

2.3 MIEHO PŘESNÉ ŘEŠENÍ



Obrázek 2.2 Vlevo transverzální magnetické módy kuličky, vpravo transverzální elektrické módy kuličky - převzato z [6].

Z tohoto řešení lze získat účinný průřez rozptylu

$$C_r = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2.19)$$

a účinný průřez extinkce

$$C_e = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} [a_n + b_n], \quad (2.20)$$

kde rozptylové koeficienty a_n a b_n

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.21)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.22)$$

jsou určeny relativním indexem lomu $m = N/N_m$ a Riccatiho-Besselovými funkcemi

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad (2.23)$$

$$\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho). \quad (2.24)$$

V aproximaci dlouhých vln lze pak zavést korekci kvazistatické polarizovatelnosti α [8]

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1 - i \frac{k^3}{6\pi} \alpha - \frac{k^2}{4\pi R} \alpha}. \quad (2.25)$$

2.4 Elipsoid v kvazistatické aproximaci

Pomocí kvazistatické aproximace lze analyticky popsat i chování homogenního elipsoidu [7]. Jelikož se jedná o kvazistatickou aproximaci opět hlavním předpokladem výpočtu je homogenní vnější pole v jeho okolí. Povrch elipsoidu je v kartézských souřadnicích definován vztahem

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

Pro řešení tohoto problému je nicméně vhodné zavést eliptické souřadnice ξ , η a ζ

$$\frac{x^2}{a^2 + \xi} + \frac{y^2}{b^2 + \xi} + \frac{z^2}{c^2 + \xi} = 1, \quad -c^2 < \xi < \infty$$

$$\frac{x^2}{a^2 + \eta} + \frac{y^2}{b^2 + \eta} + \frac{z^2}{c^2 + \eta} = 1, \quad -b^2 < \eta < -c^2$$

$$\frac{x^2}{a^2 + \zeta} + \frac{y^2}{b^2 + \zeta} + \frac{z^2}{c^2 + \zeta} = 1, \quad -a^2 < \zeta < -b^2$$

Laplaceova rovnice má pak tvar

$$\Delta\Phi = (\eta - \zeta) f(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} \left[f(\xi) \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right] + (\zeta - \xi) f(\eta) \frac{\partial}{\partial \eta} \left[f(\eta) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right] + (\xi - \eta) f(\zeta) \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[f(\zeta) \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right] = 0,$$

kde

$$f(q) = \sqrt{(q + a^2)(q + c^2)(q + b^2)}$$

Řešením této rovnice lze získat polarizovatelnosti elipsoidu. Vzhledem k neexistující kulové symetrii je však polarizovatelnost odlišná pro osvětlení různě polarizovaným světlem. Po světlo polarizované ve směru osy x je polarizovatelnost [7]

$$\alpha_1 = 4\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_1(\varepsilon - \varepsilon_m)},$$

kde L_1 je definováno jako

$$L_1 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a^2 + q) f(q)}$$

2.5 PLASMONICKÉ ANTÉNY

analogicky pak pro osy y a z

$$\alpha_2 = 4\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_2(\varepsilon - \varepsilon_m)},$$

$$\alpha_3 = 4\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_3(\varepsilon - \varepsilon_m)},$$

$$L_2 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(b^2 + q) f(q)}$$

$$L_3 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c^2 + q) f(q)}$$

Při určení výsledného dipólového momentu lze pak využít princip superpozice

$$\vec{p} = \varepsilon_m (\alpha_1 E_{0x} \vec{i} + \alpha_2 E_{0y} \vec{j} + \alpha_3 E_{0z} \vec{k})$$

Pokud bude tedy elipsoid osvětlen nepolarizovaným světlem v rovině xy, dojde k vybuzení dvou dipólových módů odpovídajících polarizovatelnostem α_1 a α_2 . Mód podél delší osy bude mít rezonanci vůči kuličce posunutou směrem k vyšším vlnovým délkám, naopak mód odpovídající kolektivním oscilacím podél kratší osy bude mít rezonanci posunutou směrem ke kratším vlnovým délkám.

2.5 Plasmonické antény

V praxi jsou mimo výše uvedené analyticky popsatelné nanočástice velice často používány plasmonické antény nejrůznějších tvarů a vlastností. Pro přesný popis plasmonických antén je většinou nutné provést numerický výpočet polí v jejich okolí například metodou konečných diferencí v časové doméně (FDTD). Přesto však některé z vlastností lze alespoň kvalitativně popsat i analyticky.

Velice rozšířenou geometrií jsou lineární antény. Tyto antény svým tvarem připomínají krátký nanodrát ($R \ll L$) umístěný většinou na vhodném dielektrickém substrátu. Popis rezonancí takovéto struktury lze založit jednak na modelu protáhlého elipsoidu, tak i pomocí Fabry-Pérotova modelu [9]. Tento model popisuje chování antény jako tenkého vlnovodu, ve kterém se šíří povrchové plasmonové polaritony v transversální magnetické polarizaci. Pokud má anténa omezenou délku L , lze její konce považovat za zrcadla, od kterých dochází k odrazu plasmonů. Na anténě tedy dojde k vytvoření stojaté vlny s klasickou rezonanční podmínkou

$$\beta L = m\pi,$$

kde $\beta = n_{\text{eff}} \frac{2\pi}{\lambda}$ je propagační konstanta daného povrchového plasmonového polaritonu, L délka antény a $m = 1, 2, 3, \dots$ řád rezonance ($m = 1$ odpovídá dipólovému módu, který lze popsat kvazistatickou analýzou elipsoidu). n_{eff} ve výše uvedeném vztahu je pak efektivní index lomu rozhraní, po kterém se daný plasmon šíří. U optických frekvencí však

2 OPTICKÉ VLASTNOSTI KOVOVÝCH NANOČÁSTIC

dochází na koncích antény k fázovému posunu způsobujícímu změnu rezonanční frekvence. Podmínku pro rezonanci lze tedy zapsat ve tvaru

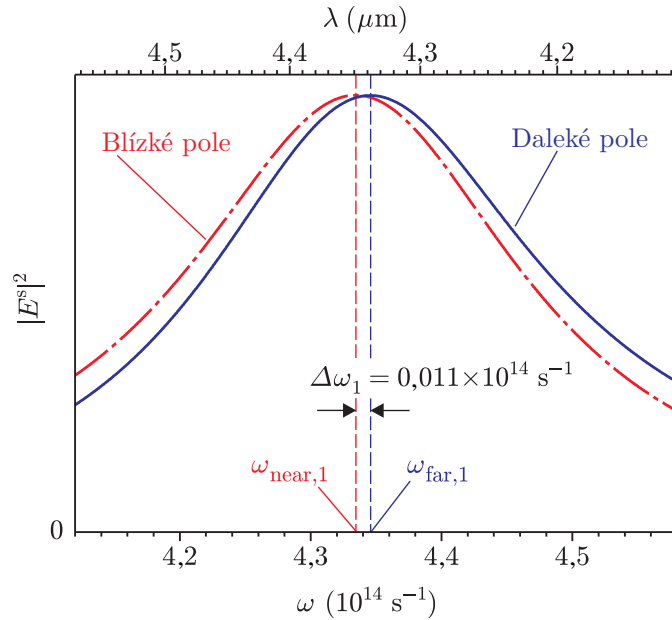
$$\beta L + \varphi = m\pi,$$

kde φ je fázový posun zapříčiněný odrazem na krajích antény. Na **obrázku 2.3** je zobrazeno spektrum blízkého a dalekého pole takového drátu při vybuzení základního dipólového módu. **obrázek 2.4** představuje blízké pole v okolí antény.

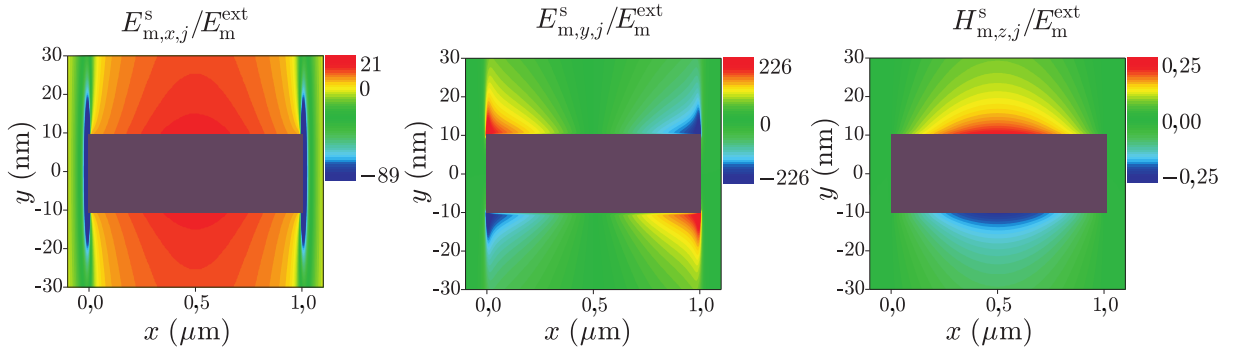
Korektní popis rezonanční frekvence takovéto antény pro optické vlnové délky provedl Lukas Novotny [10]. Pomocí jeho modelu lze určit rezonanční vlnovou délku λ jako

$$\lambda = \frac{\lambda_p \varepsilon_s}{0,12 \sqrt{\varepsilon_\infty + 141,04 \varepsilon_s}} \left(\frac{mL}{4\pi R} - 13,74 - \frac{0,12}{\varepsilon_s} \sqrt{\varepsilon_\infty + 141,04 \varepsilon_s} - \frac{2}{\pi} \right),$$

kde R je poloměr drátu, ε_∞ je hodnota dielektrické funkce antény pro nekonečné frekvence, λ_p je plasmová vlnová délka antény a ε_s je dielektrická funkce okolního prostředí.



Obrázek 2.3 Spektrum blízkého a dalekého pole dipólového módu tenkého nanodráty ($L = 1 \mu\text{m}$, $R = 10 \text{ nm}$) - převzato z [11] a přeloženo.

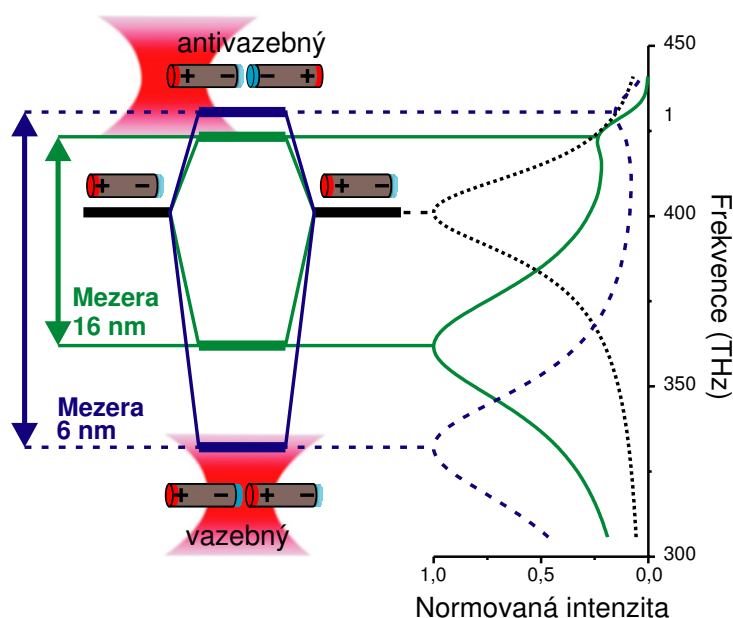


Obrázek 2.4 Elektrické a magnetické pole dipólového módu tenkého nanodráty - převzato z [11].

2.5 PLASMONICKÉ ANTÉNY

V aplikacích jsou mnohdy používány dimerové antény sestávající z dvou antén oddělených velice malou mezerou (tzv. gapem). Takovéto struktury vykazují velice silné zesílení pole v oblasti gapu, čehož bývá využíváno např. v oblasti nanosenzoriky. U dimerových antén zároveň dochází k vzájemnému ovlivňování, což má vliv na výslednou rezonanční frekvenci struktury.

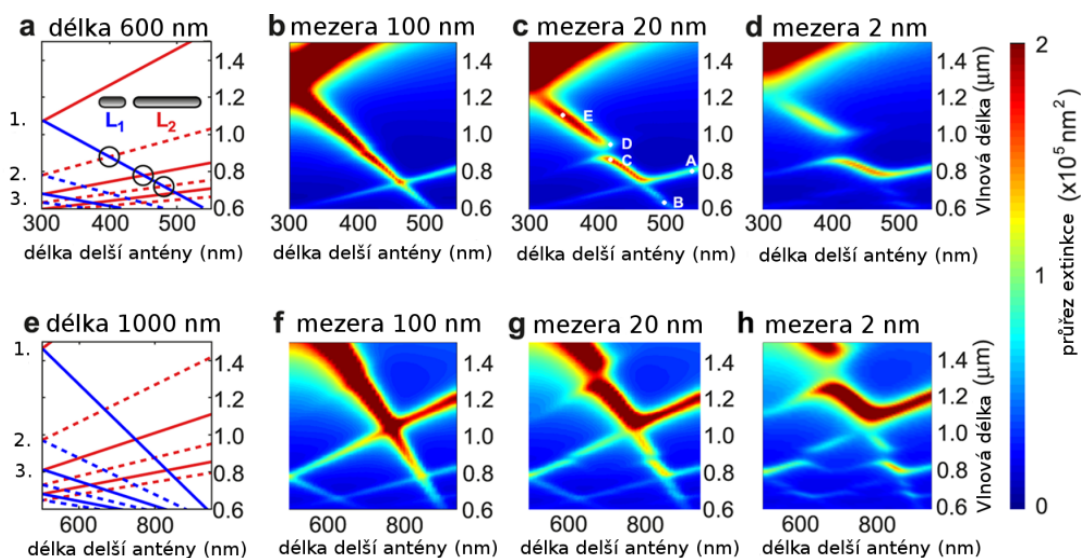
Módy takovéto struktury lze popsat pomocí dvou sprzęžených oscilátorů [9]. Obdobně jako u analogické situace se dvěma sprzęženými mechanickými oscilátory zde může dojít ke vzniku dvou vlastních módů. U prvního módu oba oscilátory kmitají ve fázi. Vyznačuje se rezonancí vůči samostatné anténě posunutou směrem ke větším vlnovým délkám. Jelikož tento mód vykazuje dipolární charakter, je možné jej vybudit osvětlením rovinou vlnou a bývá mnohdy také označován za zářivý. U druhého módu oscilátory kmitají v protifázi. Jeho rezonanční vlnová délka je vůči situaci s jednoduchou anténou posunuta směrem ke kratším vlnovým délkám. Tento mód však nemá charakter dipólu a nelze jej v případě symetrických antén vybudit při osvětlení rovinnou vlnou, proto je označován za nezářivý (lze jej však vybudit např. elektronovým svazkem).



Obrázek 2.5 Vlevo - energiový diagram dimeru, vpravo - odpovídající simulované spektrum intenzity blízkého pole pro dimery s mezerou 6 nm (modrá) a 16 nm (zelená) - převzato z [9] a přeloženo.

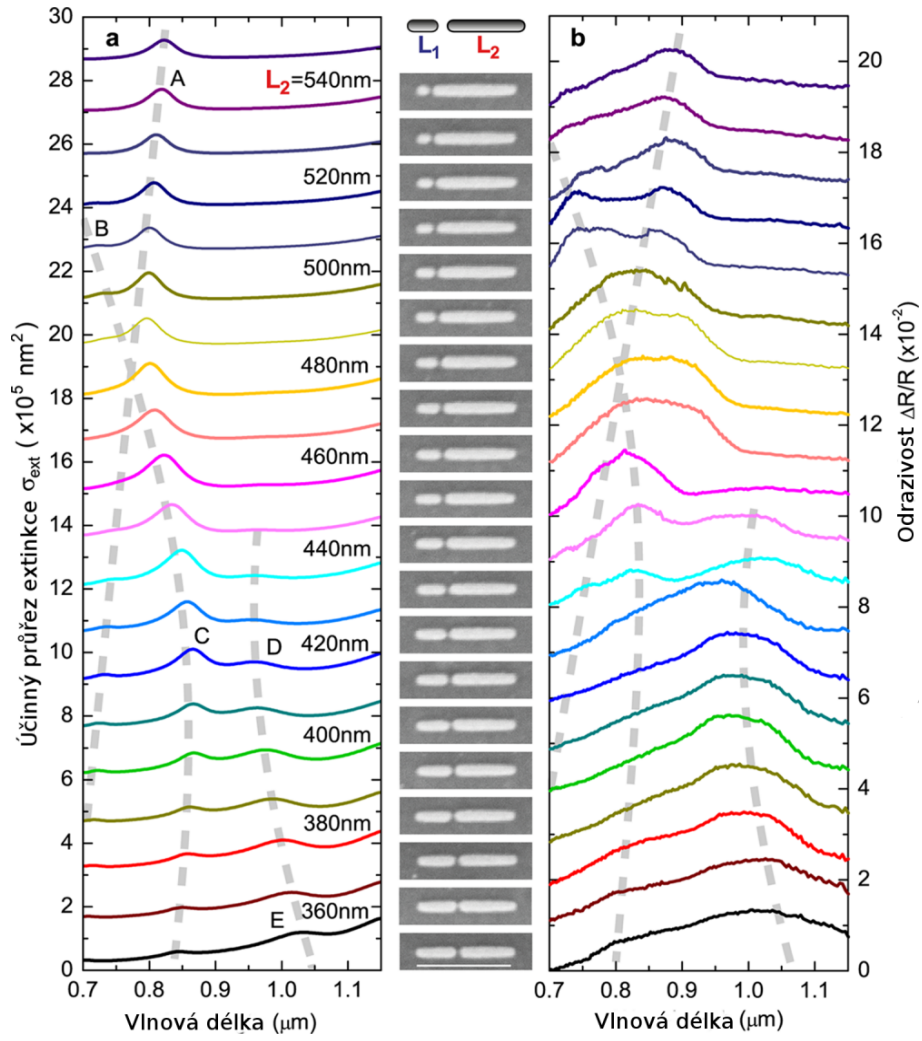
Mnohdy bývají takovéto struktury popisovány analogií hybridizačního modelu teorie molekulárních orbitalů. Jak lze vidět na **obrázku 2.5**, analogicky, tak jako při překryvu atomových orbitalů dojde k rozštěpení energiových hladin a vytvoření vazebného orbitalu s nižší energií a antivazebného orbitalu s vyšší energií, dojde při překryvu blízkých polí dvou plasmonických antén k utvoření zářivého módu s nižší energií a nezářivého módu s vyšší energií. Tento model není limitován pro popis interakce dvou antén, ale je možné jej aplikovat i na popis složitějších struktur, kde se může objevit pestré spektrum různých módů.

V případě, že je dimerová anténa asymetrická, je situace ještě komplikovanější. Práce skupiny Javiera Aizpury [12] ukazuje, že v takovéto struktuře může docházet k vzájemné interakci mezi módy jednotlivých prvků. Předmětem této práce bylo studium odezvy dimerové lineární antény sestávající z dvou lineárních antén o délkách L_1 a L_2 . Jak je vidět na **obrázku 2.7**, pro oblast, kdy rezonanční frekvence jednotlivých módů jsou výrazně odlišné lze pozorovat dipolární mód malé z antén (B-E) a vyšší mód větší z antén (A) (její dipolární mód se nachází mimo zkoumanou oblast spektra). V naměřených spektrech nelze rozeznat žádné efekty plynoucí z interakce těchto módů. Pro $L_2 = 420$ nm dochází k interakci dipolárního módu kratší z antén s druhým (nezářivým) módem delší z antén. Tato interakce se projevuje rozštěpením dipolárního módu do dvou větví (E, C) s rozdílnými rezonančními frekvencemi. Následující simulace ukázaly, že k těmto interakcím dochází pouze v případě, že mezera mezi anténami je dostatečně malá, čímž, je umožněn překryv jejich blízkých polí. Pro dimer se 100 nm mezerou lze prakticky pozorovat pouze základní mód jednotlivých částí, případně třetí mód (druhý je nezářivý). Pro dimery s malým gapem (20 nm, 2 nm) dojde v místech, kde jsou rezonanční vlnové délky základního dipolárního módu jedné z antén a nezářivého vyššího módu druhé z antén k rozštěpení rezonance (viz **obrázek 2.6**).



Obrázek 2.6 a,e - polohy rezonancí jednotlivých zářivých (plně) a nezářivých (čárkovaně) módů samostatných antén, b, c, d, f, g, h - extinkční spektra dimerové antény v závislosti na délce delší a antén a mezere mezi anténami, převzato z [12] a přeloženo.

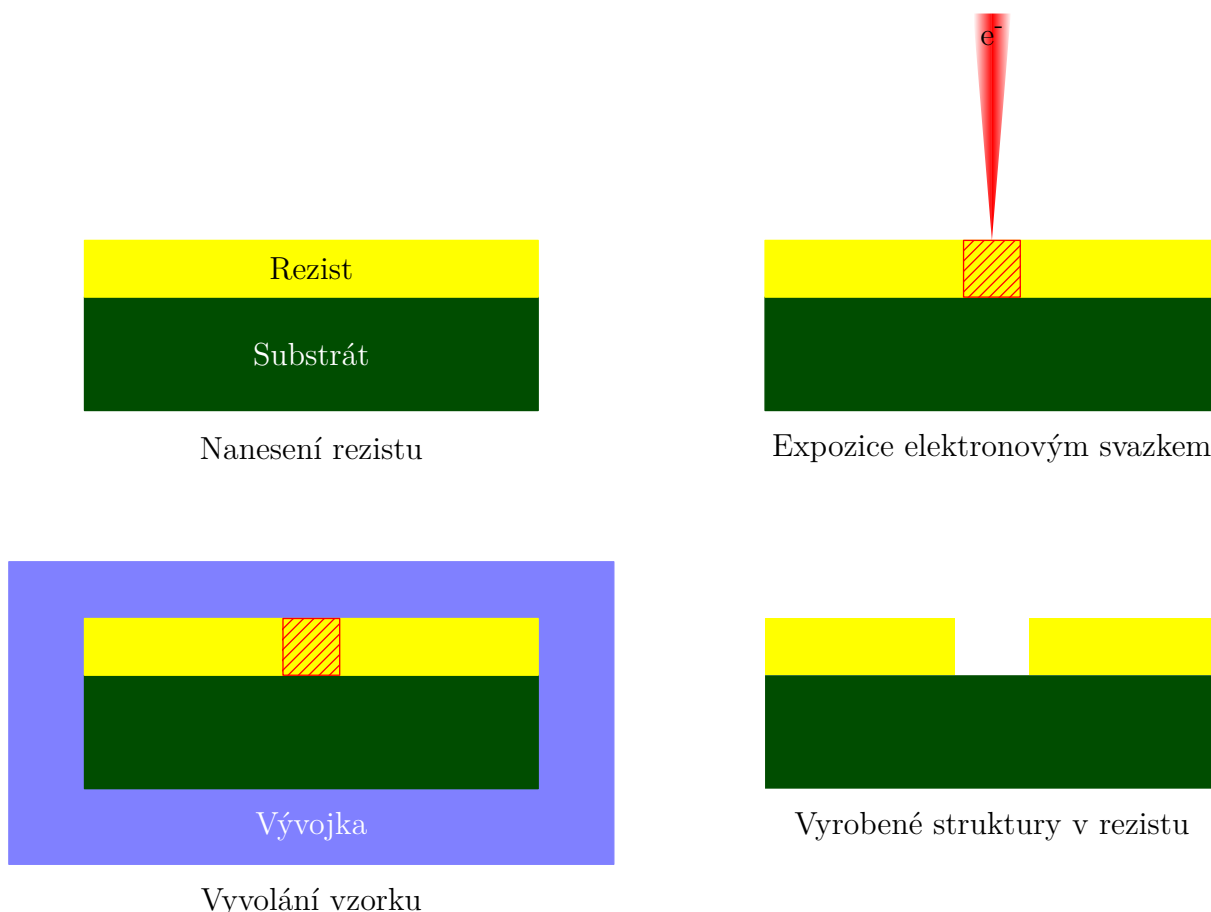
2.5 PLASMONICKÉ ANTÉNY



Obrázek 2.7 Vlevo - teoretické, Vpravo - experimentální extinkční spektra asymetrických dimerů s celkovou délkou 600 nm a 20 nm mezerou převzato z [12] a přeloženo.

3 Elektronová litografie

Elektronová litografie je v současné době jednou z nejrozšířenějších metod pro tvorbu mikro a nanostruktur v laboratorních podmínkách [13, 14]. Její princip spočívá v řízené lokální modifikaci vrstvy vhodného rezistu elektronovým svazkem, čímž se v některých místech změní jeho rozpustnost ve speciálních rozpouštědlech. Výsledkem elektronové litografie jsou tedy struktury v polymerním rezistu na zvoleném substrátu, které jsou následně použity v dalších krocích. Celý proces elektronové litografie je zobrazen na **obrázku 3.1**. Oproti tradiční projekční optické litografii poskytuje elektronová litografie vyšší rozlišení a nevyžaduje fyzickou tvorbu masek, jelikož tvořená struktura je definována čistě v digitální podobě a přímo vykreslena rastrovacím systémem litografu. Hlavními nevýhodami jsou však nízká rychlost, což je problém převážně při replikaci struktur ve větším množství, například u průmyslových aplikací. Dále je pak elektronová litografie ve srovnání s optickou projekční litografií technologicky náročnější.



Obrázek 3.1 Schéma elektronové litografie.

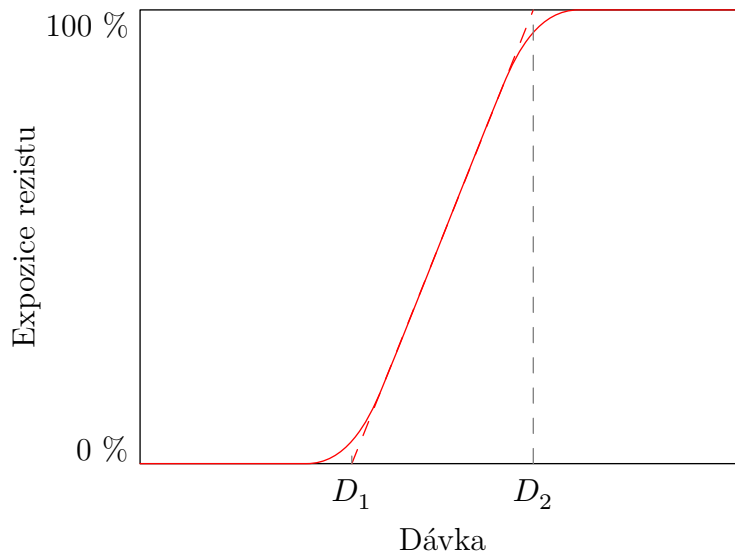
3.1 Rezisty používané pro elektronovou litografii

Rezisty používané v elektronové litografii je možné rozdělit obecně do dvou skupin podle výsledku jejich interakce s elektronovým svazkem. U pozitivních rezistů dojde po expozici k rozštěpení chemických vazeb, čímž se exponované místo stane více rozpustným ve vhodné vývojce, než jeho okolí. U negativních rezistů dochází vlivem elektronového svazku k sesítování jednotlivých molekul, čímž se exponované místo stane méně rozpustným, než neexponované místo [15]. Pokud zavedeme dávku D_1 jako hustotu deponovaného náboje, při které nejsou na rezistu pozorovatelné jakékoliv změny a kritickou dávku D_2 jako minimální hustotu deponovaného náboje, při které dojde po vyvolání k úplnému odstranění rezistu z exponovaného místa, lze stanovit kontrast rezistu c .

$$c = \left(\log_{10} \frac{D_2}{D_1} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

Vzhledem ke gaussovskému profilu hustoty energie ve svazu rezist s vyšším kontrastem produkuje struktury s ostřejšími a kolmějšími hranami.

V případě, že míra odstranění rezistu ze vzorku nezávisí na dávce zcela lineárně, jsou hodnoty D_1 a D_2 určeny pomocí extrapolace lineární části (viz **obrázek 3.2**).

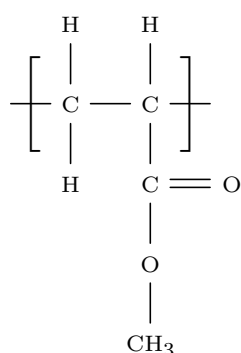


Obrázek 3.2 Příklad závislosti expozice rezistu na dávce pro pozitivní rezist, upraveno podle [15].

3.1.1 Polymethylmethakrylát (PMMA)

PMMA je nejstarším a nejdéle používaným rezistem pro elektronovou litografii. Běžně se dodává v relativních molekulových hmotnostech 495 000 a 950 000. Jako rozpouštědlo bývá použit anizol nebo fenylchlorid. Koncentrace roztoků používaných k nanášení vrstev se pohybuje v rozmezí 1-10%. Kritické dávky se pro PMMA v pozitivním režimu pohybují v rozmezí 100-500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ při použití 30 keV svazku. Po expozici dojde k rozštěpení původně dlouhých řetězců na menší fragmenty, čímž je umožněno jejich odstranění

[16, 17]. Pro následné vyvolání je nejčastěji používán roztok methylišobutyl ketonu a isopropyl alkoholu v poměru 1:3. Při nižších teplotách vývojky, typicky 4-8 °C, dochází k odplavení pouze velice malých fragmentů, tudíž se výrazně zvyšuje kontrast rezistu, což umožňuje tvorbu struktur menších než 10 nm. Díky těmto vlastnostem se PMMA stává rezistem poskytujícím nejvyšší rozlišení. Při expozici PMMA několikanásobně vyšší dávkou (typicky 5000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ dojde k jeho zesíťování. Struktury exponované touto dávkou je následně možné vyvolat v negativním režimu pomocí acetonu. Odstranění rezistu z míst, kde je takto sesíťovaný je nicméně velice náročné (většinou musí být použito plasma), což znesnadňuje následnou další práci s vyrobenými strukturami. PMMA je mnohdy také používáno v podobě kopolymeru s methylakrylovou kyselinou (MAA). Jelikož takto utvořený kopolymer má nižší kritickou dávku než původní PMMA, lze jej použít společně s PMMA v různých vrstvách k specifickému tvarování profilu vytvářených struktur v rezistu.



Obrázek 3.3 Struktura PMMA.

3.1.2 Další rezisty používané pro elektronovou litografii

Dalším velice rozšířeným rezistem pro elektronovou litografii je hydrogen-silesquioxan (HSQ) [17]. Při expozici vrstvy HSQ dojde k jeho sesíťování a tím i nižší rozpustnosti. Pro vyvolání HSQ bývají většinou použity roztoky hydroxidů - $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, NaOH, KOH, či LiOH. Výhodou HSQ je mnohonásobně vyšší odolnost vůči suchému leptání, než u PMMA, což jej společně s negativním zpracováním předurčuje k použití jako masky pro reaktivní iontové leptání. Dále je pak používán ZEP-520 vyráběný firmou Nipon Zeon co. Výhodou oproti PMMA je nižší kritická dávka (25 - 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) a vyšší odolnost při reaktivním iontovém leptání. Hlavní nevýhodou je velice snadné zničení při interakci s elektronovým svazkem, což způsobuje nemožnost zobrazení struktur z něj vytvořených pomocí elektronové mikroskopie. Kromě rezistů určených pro elektronovou litografii je mnohdy možné použít i fotorezisty (SU8, EBR900, ARCH, ...). Použití těchto rezistů však znesnadňuje jejich nízké rozlišení, či umístění elektronového litografu v laboratoři bez filtrů světla [15].

3.2 Rozlišení elektronové litografie

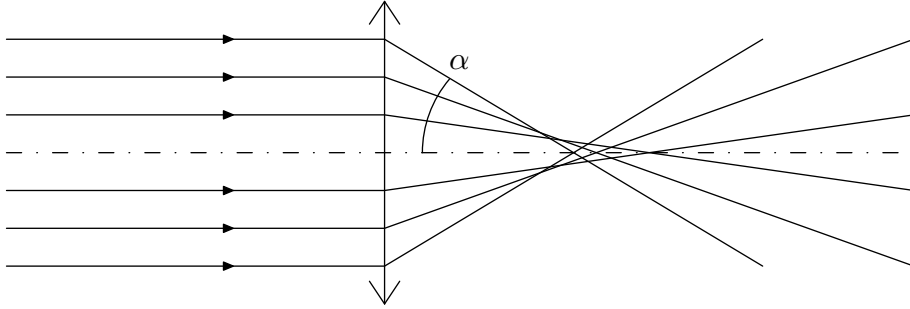
Rozlišení elektronové litografie je ovlivněno kontrastem rezistu, rozptylem elektronů při průchodu vzorkem a parametry elektronového svazku, kterým jsou struktury tvořeny.

3.2 ROZLIŠENÍ ELEKTRONOVÉ LITOGRAFIE

Kvalita stopy svazku na vzorku je určena především vadami zobrazení [18]. Sférická vada způsobuje, že mimoosové paprsky jsou fokusovány do odlišného ohniska, než paprsky osové. Průměr disku do kterého je zobrazen rovnoběžný svazek paprsků lze určit jako

$$d_s = 0,5C_s\alpha^3, \quad (3.2)$$

kde C_s je koeficient sférické vady a α aperturní úhel svazku. Velikost sférické vady je většinou určena konstrukcí použitého litografu. Obecně je sférická vada limitující převážně pro systémy s termoemisní tryskou. Sférickou vadu lze korigovat oktapólovými korektory, vzhledem k jejich vysoké ceně však u litografických systémů většinou nebývají dostupné.

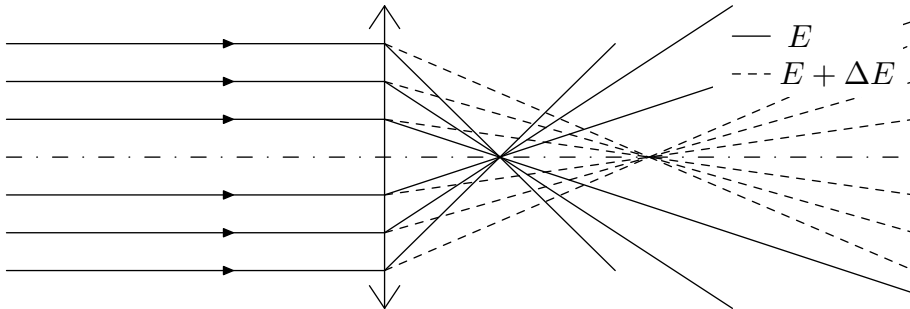


Obrázek 3.4 Schéma sférické vady, upraveno podle [18].

Další vadou ovlivňující velikost stopy je vada barevná. Vzhledem k vlastnostem magnetických čoček jsou elektrony s různými energiemi fokusovány do různých ohnisk. V určité pracovní vzdálenosti jsou tedy správně zaostřeny pouze elektrony o jedné energii a ostatní tvoří kruhovou stopu. Průměr disku utvořeného v ohnisku lze tedy určit jako

$$d_c = C_c \frac{\Delta E}{E} \alpha^2, \quad (3.3)$$

kde C_c je koeficient barevné vady. Barevnou vadu je možné minimalizovat buď použitím zdroje elektronů s malou energiovou šířkou, nebo monochromátorem, který dodatečně omezí energiovou šířku svazku.



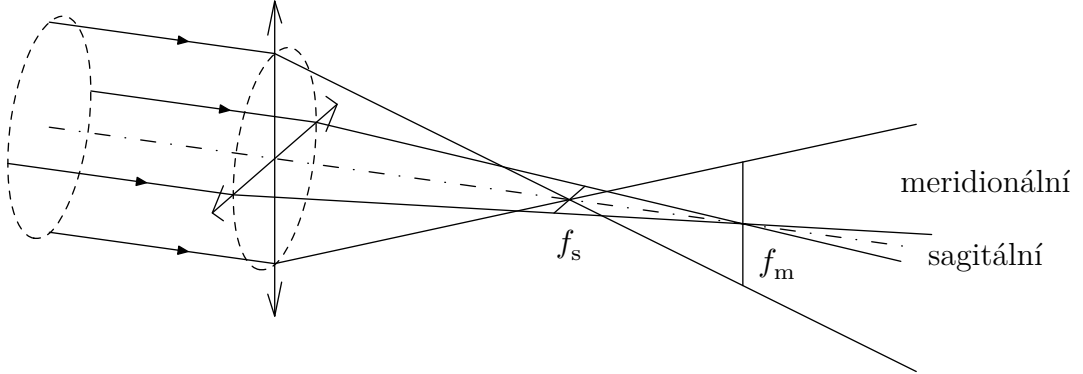
Obrázek 3.5 Schéma barevné vady, upraveno podle [18].

Osový astigmatismus je vadou způsobenou především nepřesnostmi výroby magnetických čoček. Astigmatismus způsobuje, že čočka místo zobrazení do jednoho ohniska tvoří ohniska dvě pro dvě vzájemně na sebe kolmé roviny (meridionální a sagitální). V těchto ohniscích má tedy stopa tvar elips, které jsou vzájemně na sebe kolmé. Pokud dojde k

zaostření v jedné rovině, dojde k rozostření v druhé rovině. Mezi těmito ohnisky se nachází oblast, kde je stopa kruhová, nicméně vlivem astigmatismu rozšířená. Průměr disku v této oblasti související s astigmatismem lze popsat vztahem

$$d_A = \Delta f_A \alpha, \quad (3.4)$$

kde Δf_A je vzájemná vzdálenost ohnisek v meridionální a sagitální rovině. Prvky pro korekci astigmatismu jsou v dnešní době součástí všech optických systémů používaných pro litografii a tudíž při správném seřízení nezpůsobuje astigmatismus komplikace.



Obrázek 3.6 Schéma astigmatismu, f_s - ohnisko v sagitální rovině, f_m - ohnisko v meridionální rovině, upraveno podle [18].

Poslední vadou ovlivňující velikost stopy na vzorku je difrakční vada související s vlnovými vlastnostmi elektronů. Průměr Airyho disku na vzorku způsobeného difrakcí lze určit jako

$$d_d = 0,6 \frac{\lambda}{\alpha}, \quad (3.5)$$

kde λ je de Broglieho vlnová délka elektronů.

Efektivní průměr stopy elektronového svazku na vzorku lze tedy odhadnout jako

$$d_p = \sqrt{d_0^2 + d_d^2 + d_s^2 + d_c^2}, \quad (3.6)$$

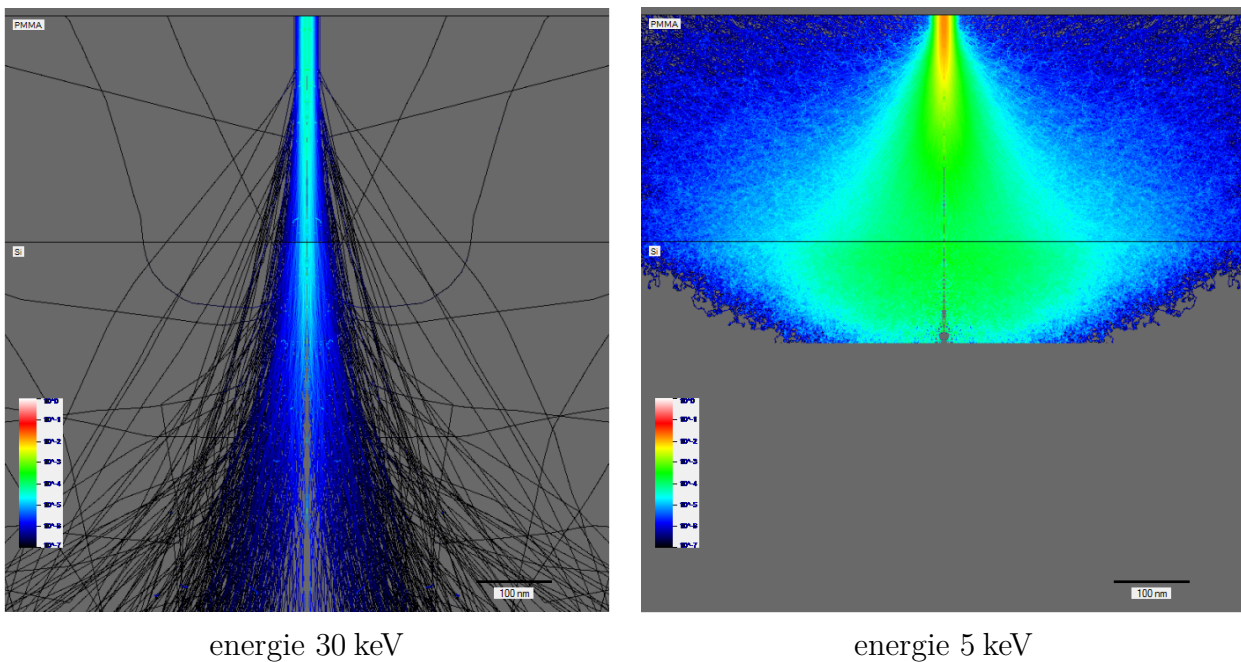
kde koeficienty d_d , d_s a d_c jsou výše uvedenými příspěvky vad k rozšíření svazku a koeficient d_0 souvisí s jasnem zdroje a emisním proudem.

Jak je možné vidět na Monte Carlo simulacích (**obrázek 3.7**), při průchodu elektronů vzorkem dochází k jejich dopřednému a zpětnému rozptylu. Vlivem těchto rozptylů je následně energie deponována na větší oblast, než na kterou dopadá svazek. Dochází tedy ke vzniku tzv. proximity efektu, který způsobuje, že expozice daného místa rezistu závisí na geometrii struktur v okolí. Typickými projevy proximity efektu jsou nedoexponované okraje struktur (tzv. vnitřní proximity efekt) a slévání struktur blízko sebe (tzv. meziobjektový proximity efekt). V současné době bývá proximity efekt nejčastěji popisován pomocí dvou gaussovských rozdělí, přičemž první z nich vyjadřuje expozici vlivem dopředně rozptýlených elektronů a druhé expozici vlivem zpětně odražených elektronů. Proximity funkci definovanou jako relativní dávku deponovanou svazkem ve vzdálenosti r od místa expozice lze zavést ve tvaru [19, 20]

3.2 ROZLIŠENÍ ELEKTRONOVÉ LITOGRAFIE

$$f(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta)} \left(\frac{1}{\alpha^2} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} + \frac{\eta}{\beta^2} e^{-\frac{r^2}{\beta^2}} \right), \quad (3.7)$$

kde α je účinný průřez dopředného rozptylu, β účinný průřez zpětného rozptylu a η poměr mezi dopředným a zpětným rozptylem. Rozložení deponované energie na vzorku je tedy konvolucí navržené struktury a proximity funkce. Koeficienty proximity funkce závisí na použitém substrátu, rezistech, urychlovacím napětí a velikosti stopy primárního svazku při jeho dopadu na povrch rezistu. Lze je určit buď pomocí Monte Carlo simulací, nebo experimentálně navržením vhodné testovací struktury a sledováním expozice místa mimo tuto strukturu. Integrací proximity funkce přes exponované oblasti lze pak získat vztah pro energii deponovanou v určitém místě mimo tuto testovací strukturu. Při použití různých dávek a různých vzdáleností od exponovaných struktur, lze následně vhodným zpracováním získat potřebné koeficienty.



Obrázek 3.7 Rozložení hustoty absorbované energie ve vzorku získané pomocí Monte Carlo simulací interakce elektronů se vzorkem (velikost stopy 7 nm, Si substrát s 300 nm vrstvou PMMA), simulace byly vytvořeny pomocí softwaru Nano Proximity Effect Correction System od firmy Raith.

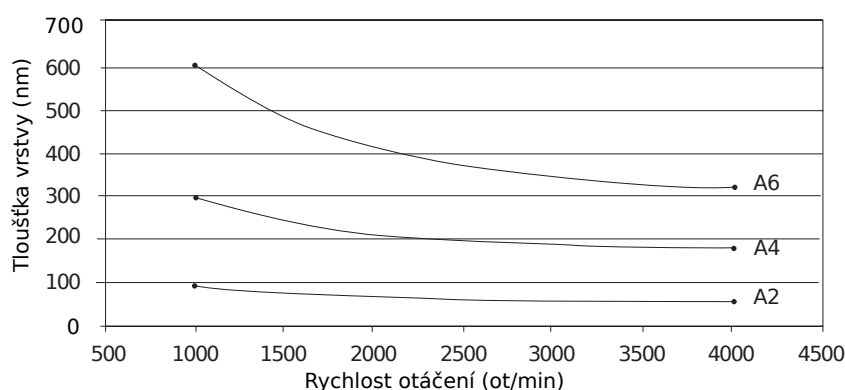
Většina moderních litografických systémů poskytuje metody umožňující do jisté míry redukovat nepřesnosti výroby způsobené proximity efektem při znalosti koeficientů proximity funkce. Nejrozšířenější korekční metodou je modulace dávky [21]. Při použití této metody jsou exponované struktury rozděleny na několik menších oblastí a pro každou z těchto oblastí je vypočítána nominální dávka tak, aby bylo dosaženo potřebné expozice. Nejstarším z používaných výpočetních algoritmů je self-konzistentní metoda, při které je uvažována interakce všech elementů, které se mohou vzájemně ovlivňovat. Výsledkem této výpočetní metody je tedy jediné velice přesné řešení. Bohužel pro rozsáhlejší struktury je tato metoda poměrně náročná, proto byly vyvinuty různé iterační metody poskytující

uspokojivá řešení. Dalšími korekčními metodami jsou modulace rozměrů exponovaných struktur a expozice Ghost struktury, kdy je přes primární strukturu vykreslena rozostřeným svazkem struktura inverzní, čímž je simulován efekt zpětně odražených elektronů v místech, kde nedošlo k primární expozici. Vzhledem k dostupnosti výpočetního výkonu umožňujícího provést modulaci dávky, nejsou dnes tyto metody příliš využívány [15].

3.3 Příprava substrátu a nanesení rezistu

Pro elektronovou litografii lze využít téměř jakýkoliv dostatečně hladký vakuově kompatibilní substrát. V případě křemíku je jej před použitím vhodné očistit v acetonu a následně isopropyl alkoholu (IPA). Na povrchu křemíku se v běžných podmínkách utvoří nativní vrstva SiO_2 , kterou v případě potřeby lze odstranit pomocí kyseliny fluorovodíkové. V případě jejího odstranění je však nutné následující kroky provést co nejdříve, jinak hrozí její znovuvytvoření.

Před samotným nanesením rezistu je nutné substrát vhodně připravit. Pro substráty s relativně příznivými adhezními vlastnostmi postačuje vypékání na plotýnce o teplotě 180°C , čímž z něj desorbují voda a následně ofouknutí dusíkem. Na substráty, s horší adhezí polymerních rezistů je vhodné nejprve nanést adhezní vrstvu (např. MCC Primer 80/20 20 % Hexamethyldisiloxanu a 80 % 1-methoxy-2-propylacetátu). Rezisty se na vzorek v současné době nejčastěji nanášejí metodou rotačního lakování (spin coating) z roztoků. Při tomto procesu je vzorek nejprve vakuově uchycen do držáku, na vzorek je následně nanášena kapka roztoku se zvoleným rezistem a vzorek je roztočen, čímž dojde k rozprostření rezistu po vzorku a utvoření vrstvy. Tloušťka nanesené vrstvy roste se zvětšující koncentrací roztoku rezistu (typicky pro PMMA je používán 2–11% roztok). Dále je tloušťka závislá na rychlosti otáčení při nanášení (typicky 1000–7000 otáček za minutu), čímž je možné získat požadovanou tloušťku. Po nanesení rezistu je nutné vrstvu vytvrdit zahřátím na teplotu 180°C . V případě, že použitý substrát je nevodivý, je nutné na vzorek následně nanést vhodnou vodivou vrstvu, která zajistí odvod náboje v průběhu expozice. Touto vodivou vrstvou může být jak kov, který je po dokončení litografie následně odleptán, nebo vhodný vodivý polymer (např. ESPACER 300 od firmy Showa Denko) [15].



Obrázek 3.8 Závislost tloušťky nanesené vrstvy rezistu na koncentraci roztoku a rychlosti spin coateru pro 2–6% roztok PMMA v Anizolu - převzato z [22] a přeloženo.

3.4 Expozice vzorku

Každý litografický systém se skládá z několika komponent. Jako zdroje elektronů byly v dřívějších dobách používány především termoemisní katody (wolframové vlákno, či LaB_6). Oproti katodám založeným na studené emisi silným elektrickým polem poskytují mnohem vyšší stabilitu a nižší šum. Jejich hlavními nevýhodami jsou nízký jas a vysoká energiová šířka zvyšující vliv barevných vad na kvalitu stopy. Termoemisní katody jsou většinou používány v režimu s reálným zdrojem (křížištěm), čímž je velikost zdroje, který poskytují limitována prostorovým nábojem. V současné době je u litografických systémů nejrozšířenější použití Shottkyho ZrO/W katod. U těchto katod je emise taktéž vyvolána silným polem, oproti studeným katodám je však katoda zahřívána na 1800 K, čímž dochází ke snížení výstupní práce elektronů. Tyto katody se vyznačují nižší energiovou šířkou a vyšším jasnem. Shottkyho katody většinou pracují v režimu virtuálního zdroje, čímž, velikost zdroje, který poskytují není limitována prostorovým nábojem [23].

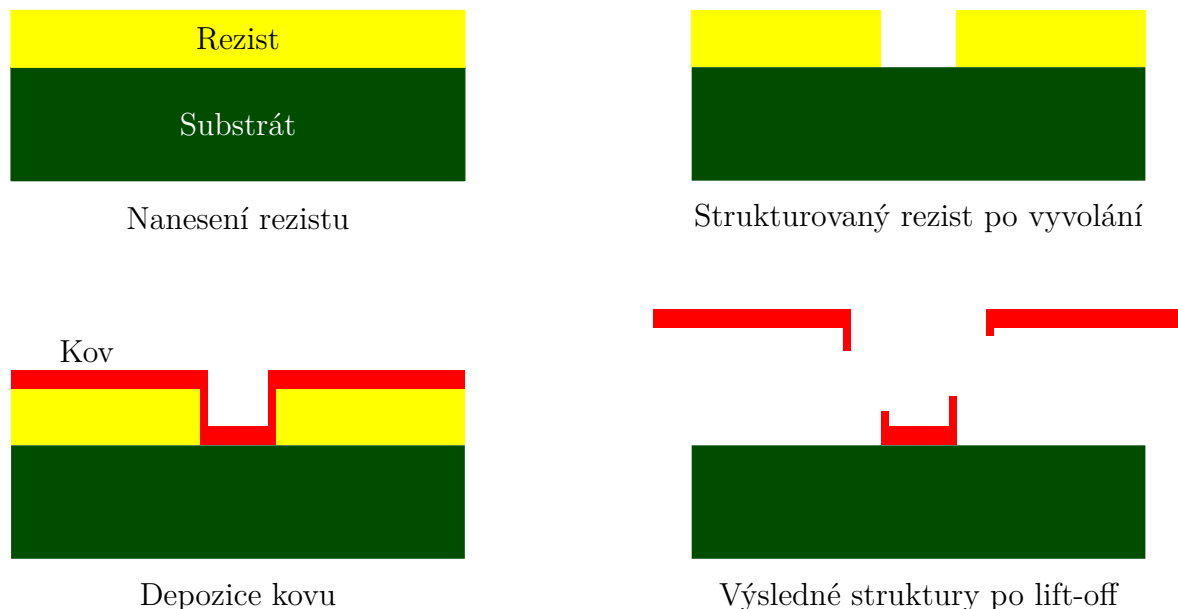
Další velice důležitou součástí, kterou se elektronové litografy odlišují od běžných rastrovacích mikroskopů je přítomnost tzv beam blankeru. Jedná se o systém elektrod, které umožňují svazek elektronicky dočasně odklonit ze vzorku a tím expozici daného místa přerušit. Při tomto procesu je důležité, aby se stopa po vzorku nepohybovala a došlo fakticky jen k jejímu vypnutí.

Pro elektronovou litografii jsou v současné době používány především dva druhy systémů. Cenově nejdostupnějšími jsou běžné rastrovací elektronové mikroskopy doplněné o litografický systém. Tyto zařízení mohou být vyráběny jak přímo výrobcem mikroskopu (např. DrawBeam od firmy Tescan) tak i specializovanými dodavateli - např. Nanometer Pattern Generation System od firmy J. C. Nability Lithography Systems a systémy ELPHY od firmy Raith. Nevýhodou systémů založených na běžných rastrovacích mikroskopech je většinou nízké urychlovací napětí (typicky do 30 kV) a hardware, který většinou není optimalizován pro litografické účely. Druhou skupinu tvoří specializované litografické systémy. Tyto systémy většinou používají vysoké urychlovací napětí, čímž se při litografii omezuje vliv dopředného rozptylu. Dále je u těchto zařízení optika optimalizovaná pro litografické účely a nemusí poskytovat takovou variabilitu, jako u rastrovacích mikroskopů. V neposlední řadě pak tyto zařízení disponují interferometricky řízenými držáky vzorku, které umožňují relativně odměřovat pohyb vzorku vůči objektivu a optimální pracovní vzdálenost. Největší nevýhodou těchto systémů je však vysoká pořizovací cena, která společně s vysokou specializací pro jednu konkrétní aplikaci omezuje jejich dostupnost v laboratořích [15].

3.5 Aplikace elektronové litografie pro výrobu plasmonických struktur

Pro výrobu plasmonických antén se nabízejí dva postupy. První postup (**obrázek 3.9**) spočívá v nanesení rezistu (PMMA) na substrát a expozice struktur probíhá v pozitivním režimu. Po vyvolání je následně na vzorek nanесena vrstva zlata a proveden tzv. lift-off, kdy je vzorek ponořen na 24 hodin do acetonu. Aceton prodifunduje vrstvou PMMA mezi substrátem a naneseným zlatem a rozpustí ji. Poté je tedy možné v ultrazvuku zbylé

PMMA společně s kovovou vrstvou nanesenou na rezist odstranit. V místech, kde došlo k expozici rezistu je kov deponován přímo na substrát a po provedení lift-off procesu zde zůstane. Při tomto postupu je mnohdy kov nanesen i na stěny struktur, což následně po lift-off procesu způsobí vznik reziduálních otřepů na kraji struktur. Tyto otřepy je nicméně možné redukovat použitím vícevrstvých rezistů umožňující tvarování hloubkového profilu tvořených struktur [17].



Obrázek 3.9 Výroba struktur za použití lift-off procesu.

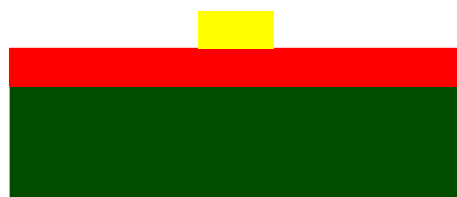
Druhý přístup (**obrázek 3.10**) spočívá v nanesení souvislé vrstvy zlata na zvolený substrát. Na takto připravený vzorek je následně nanesen vhodný rezist pracující v negativním režimu a jsou na něj exponovány požadované struktury. Po vyvolání získáme na vzorku tedy masku, kterou lze následně použít pro odprašování. Po správném odprašení nanesené vrstvy kovu získáme tedy opět požadované struktury. Výhodou této metody je jednak teoreticky vyšší dosažitelné rozlišení, jelikož můžeme použít nižší vrstvu rezistu a lze se vyvarovat kritickému lift-off procesu, při kterém může dojít k odlomení materiálu po hranicích zrn. Mezi největší nevýhody tohoto postupu však patří riziko značného poškození substrátu, kdy dojde při odprašování k promísení jeho svrchních vrstev, což může zásadně ovlivnit jeho optické vlastnosti [17].

Pro nanesení kovu je možné použít jak napařování, tak i naprašování. U obou metod probíhá nanášení za vysokého vakua, které zabrání znečištění vytvářené vrstvy. U napařování je vzorek umístěn nad nádobku s kovem, která je zahřáta na teplotu, při které dojde k jeho odpaření. Atomy odpařeného kovu následně nasedají na vzorek, kde utvoří vrstvu. U naprašování jsou z terče s nanášeným kovem ionty odprašovány atomy, které následně nasedají na substrát. U naprašování se mnohdy používá druhý asistující iontový zdroj, který umožňuje řízeně modifikovat proces a např. i velikost tvořených zrn [24].

3.5 APLIKACE ELEKTRONOVÉ LITOGRAFIE PRO VÝROBU PLASMONICKÝCH STRUKTUR



Depozice kovu a nanesení rezistu



Strukturovaný rezist po vyvolání



Výsledné struktury po odprašení

Obrázek 3.10 Výroba struktur za použití odprašování.

4 Fourierovská infračervená spektroskopie

Fourierovská infračervená spektroskopie umožňuje, tak jako klasická spektroskopie, získat transmisní či reflexní spektrum zkoumaného vzorku. Na rozdíl od klasické disperzní spektroskopie využívající rozkladu světla na hranolu či difrakční mřížce však detekuje spektrum odlišnou metodou.

Pro střední infračervenou oblast bývá jako zdroj světla nejčastěji používán globar (žhavená tyčinka z karbidu křemíku). Svazek světla z tohoto zdroje prochází ve fourierovském spektrometru Michelsonovým interferometrem [25] sestávajícím ze dvou větví. V jedné z větví je umístěno pohyblivé zrcadlo, jehož posunutím lze měnit rozdíl optických drah interferujících paprsků δ . Jako dělič svazku v interferometru bývá pro oblast středního IR nejčastěji použit CaF_2 . Pokud je rozdíl optických drah roven násobku vlnové délky světla vycházejícího ze zdroje $\delta = n\lambda$, dojde na výstupu z interferometru ke konstruktivní interferenci vedoucí k zesílení pozorované intenzity. Pro $\delta = (n + \frac{1}{2})\lambda$ dojde k destruktivní interferenci projevující se naopak zeslabením intenzity světla na výstupu z interferometru. Obecně lze tedy pro monochromatické světlo popsat intenzitu na výstupu z interferometru vztahem [26]

$$I(\lambda, \delta) = \frac{1}{2}I_0(\lambda) + \frac{1}{2}I_0(\lambda) \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda}, \quad (4.1)$$

kde I_0 je vstupní intenzita, a λ je vlnová délka. Vztah pro intenzitu je tvořen dvěma členy. První člen je pouze konstantním posunem, zatímco druhý člen je funkcí δ . V dalším textu budu uvažovat pouze druhý člen obecně nazývaný interferogram. Pokud se na vstupu interferometru nachází širokospektrální zdroj, bude intenzita na výstupu

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}I_0(\lambda) \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda} d\lambda. \quad (4.2)$$

V průběhu měření je pohybováno zrcadlem interferometru a zaznamenávána intenzita pomocí detektoru. K detekci IR záření jsou většinou používány fotoelektrické detektory z HgCdTe (MCT) chlazené na teplotu kapalného dusíku. Výsledkem měření FTIR je tedy $I(\delta)$. Z interferogramu je poté možné spektrum (v tomto případě reprezentované $I_0(\lambda)$) získat pomocí Fourierovy transformace [26].

$$I_0(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} 2I(\delta) e^{\frac{-i2\pi\delta}{\lambda}} d\delta. \quad (4.3)$$

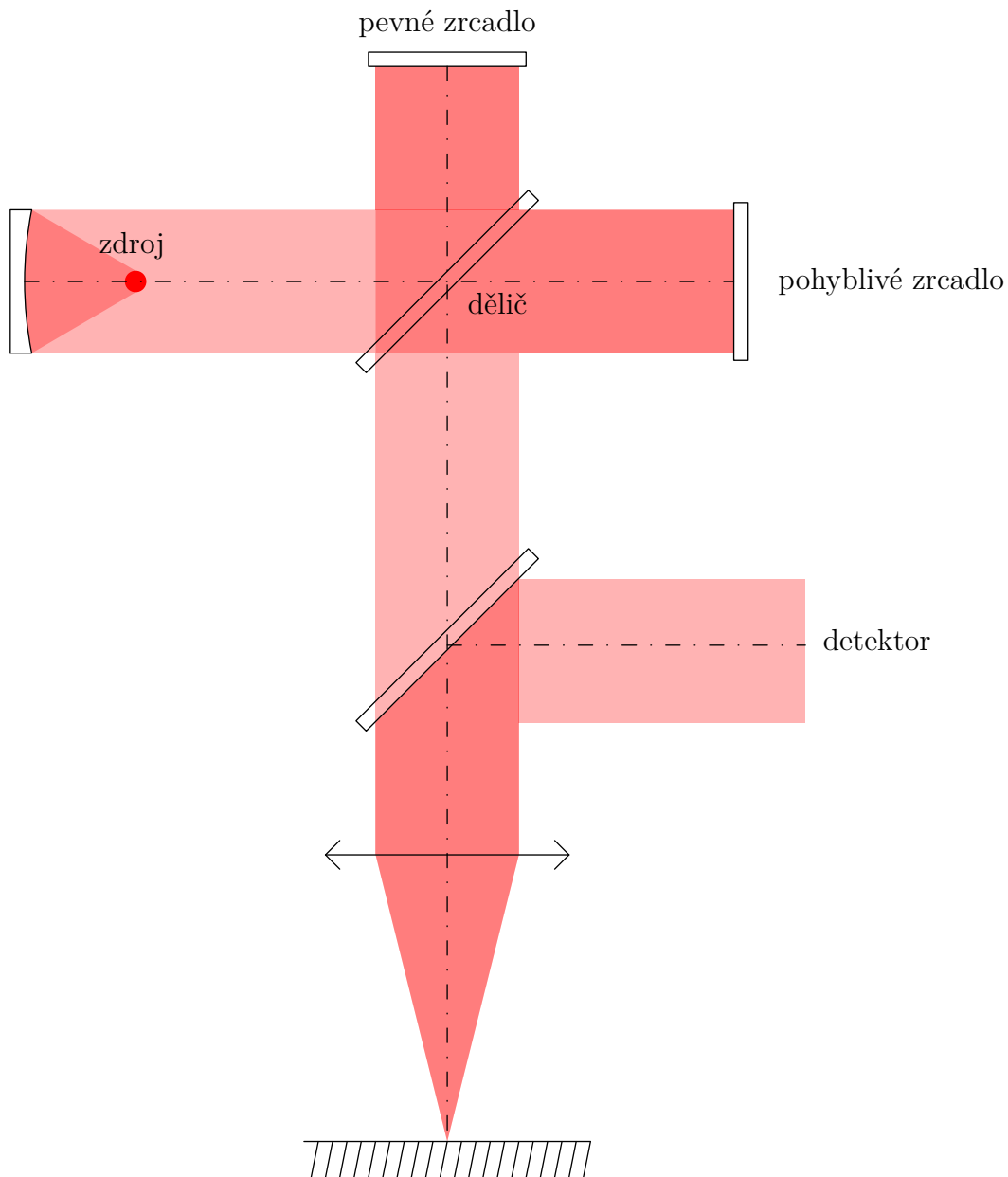
V reálném experimentu je světlo vystupující z interferometru následně zavedeno do mikroskopu a objektivem fokusováno na vzorek. Po odrazu od vzorku dojde ke změně interferogramu

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}I_0(\lambda) R(\lambda) \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda} d\lambda, \quad (4.4)$$

kde $R(\lambda)$ je funkce odrazivosti vzorku. Pro získání této odrazivosti je tedy získané spektrum nutné vydělit referenčním spektrem $I_0(\lambda)$.

Jelikož v praxi nelze interferogram změřit v nekonečném intervalu, po provedení fourierovy transformace je získána konvoluce spektra s okénkovou funkcí intervalu, ve kterém je interferogram změřen. Pro potlačení tohoto artefaktu bývá před provedením samotné transformace interferogram vynásoben vhodnou funkcí [27].

Hlavní výhodou fourierovské spektroskopie oproti tradiční disperzní spektroskopii je absence monochromátoru, díky které při měření dopadá do detektoru prakticky celý dostupný výkon, na rozdíl od disperzní spektroskopie, kde je podstatná část signálu odstíněna. Další výhodou je teoreticky vyšší dosažitelné rozlišení, jelikož přesnost fourierovské spektroskopie není limitována šířkou štěrbinu monochromátoru.



Obrázek 4.1 Optické schéma fourierovské spektroskopie v reflexním režimu.

5 Další experimentální metody

5.1 Spektroskopická reflektometrie

Spektroskopická reflektometrie je optickou metodou pro určení tloušťky průsvitných tenkých vrstev na odrazivém substrátu [28]. Pokud je tenká vrstva na substrátu ozářena bílým světlem, dojde na ní k interferenci vlny odražené od substrátu s vlnou odraženou od povrchu vrstvy. Pro některé vlnové délky nastane konstruktivní interference a tím i zesílení signálu, pro jiné naopak nastane destruktivní interference a utlumení signálu. U některých vrstev je tento efekt možné pozorovat zabarvením substrátu. Při měření spektroskopickou reflektometrií je nad povrchem vzorku umístěna sonda skládající se ze dvou svazků optických vláken. Pomocí prvního svazku vláken umístěného po obvodu sondy je vzorek kolmo osvětlován bílým světlem, pomocí druhého svazku vláken ve středu sondy je sbíráno odražené světlo, které je následně zavedeno do spektrometru.

Při měření je nejprve změřeno spektrum odraženého světla $I_r(\lambda)$ od známého vzorku, který slouží jako reference (většinou substrát). Následně je změřeno spektrum odraženého světla od zkoumaného vzorku s nanesenou vrstvou $I_{vz}(\lambda)$. Vydělením těchto dvou spekter je získána relativní odrazivost zkoumaného vzorku.

$$R_m(\lambda) = \frac{I_{vz}}{I_r}, \quad (5.1)$$

Ze znalosti komplexního indexu lomu referenčního vzorku N_r a indexu lomu okolního prostředí N_o lze vypočítat jeho odrazivost.

$$R_r(\lambda) = |r_{r,o}|^2 = \left| \frac{N_r - N_o}{N_r + N_o} \right|^2 = \frac{I_r}{I_d}, \quad (5.2)$$

kde I_d je spektrum záření, kterým je vzorek osvětlován. Z těchto údajů je následně možné vypočítat odrazivost zkoumaného vzorku

$$R_{vz}(\lambda) = \frac{I_{vz}}{I_d} = R_m R_r. \quad (5.3)$$

Z odrazivosti zkoumaného vzorku je pak možné určit tloušťku nanesené vrstvy pomocí vztahů

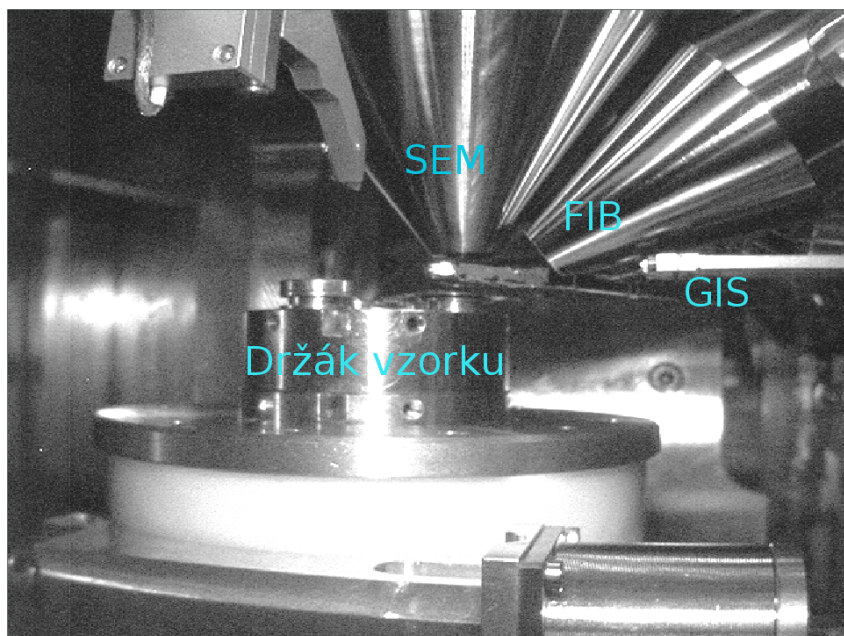
$$R_{vz}(\lambda) = \frac{r_{o,v} + r_{v,s} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{o,v} r_{v,s} \exp(-i2\beta)}, \quad (5.4)$$

$$\beta(\lambda) = 2\pi \frac{d}{\lambda} N_v, \quad (5.5)$$

kde d je tloušťka nanesené vrstvy, $N_v(\lambda)$ komplexní index lomu nanesené vrstvy a koeficienty $r_{o,v}$ a $r_{v,s}$ jsou definovány analogicky jako u **vztahu 5.2** (N_s je komplexní index lomu substrátu).

5.2 Fokusovaný iontový svazek

Zařízení pro nanoobrábění a zobrazování fokusovaným iontovým svazkem jsou ve svém principu velice podobné elektronovému litografu [29]. Hlavním rozdílem oproti elektronové litografii je použití kladně nabitých iontů (nejčastěji Ga^+ , nicméně mnohdy se lze setkat i s He^+ , či Xe^+). Zdroj iontů v případě galia sestává z wolframové jehly, na které se nachází tenká vrstva galia v kapalném stavu. Pokud se mezi jehlu a extraktorovou elektrodu vloží dostatečné napětí, utvoří se na konci jehly Taylorův kužel, z jehož konce začnou vyletovat ionty. Ionty jsou podobně jako u elektronového litografu následně fokusovány optickým systémem. Na rozdíl od elektronů však mají mnohem větší hmotnost, tudíž k jejich fokusaci není možné použít magnetické pole. U iontových systémů se tedy používají převážně elektrostatické čočky. Při dopadu iontů na vzorek většinou dojde k vyražení atomů z jeho povrchu. Iontovým svazkem je tedy vzorek odprašován, čehož lze využít pro tvorbu struktur. Většina iontových systémů je zároveň vybavena systémem pro zavádění prekurzorových plynů. Systém sestává z tenkých kapilár, které jsou při použití umístěny těsně nad povrch vzorku a zásobními rezervoáry. Nejčastěji používanými prekurzorovými plyny jsou organokovové sloučeniny. Při interakci iontového svazku s těmito molekulami dojde k jejich rozštěpení, kov nasedá na vzorek a organický zbytek je odčerpán vakuovým systémem. Dále jsou pak používány plyny, které po interakci s iontovým svazkem leptají povrch. Iontové tubusy bývají mnohdy instalovány do klasických rastrovacích elektronových mikroskopů, což umožňuje snazší kontrolu v průběhu odprašování vzorku a možnost použití prekurzorových plynů i s elektronovým svazkem a zlevňuje celý systém.



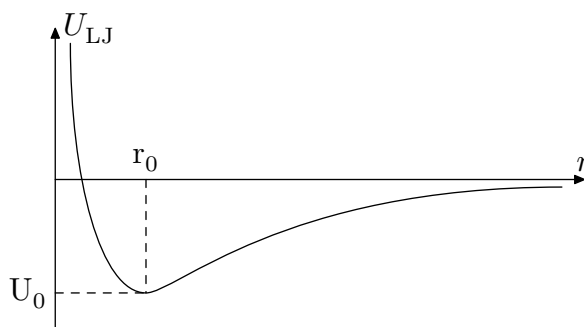
Obrázek 5.1 Pohled do komory dvousvazkového zařízení Tescan Lyra, SEM - elektronový tubus, FIB - iontový tubus, GIS - systém pro zavádění prekurzorových plynů.

5.3 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM, atomic force microscopy) je jednou z nejpoužívanějších metod pro získávání výškových map nanostruktur [30]. Metoda AFM je založena na vzájemné silové interakci mezi atomy ostrého hrotu mikroskopu a atomy vzorku. Tuto interakci lze popsat Lennard-Jonesovým potenciálem U_{LJ}

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (5.6)$$

kde U_0 je minimální energie, r vzdálenost mezi atomy a r_0 rovnovážná vzdálenost mezi atomy. Potenciál U_{LJ} v závislosti mezi atomy je znázorněn na **obrázku 5.2**



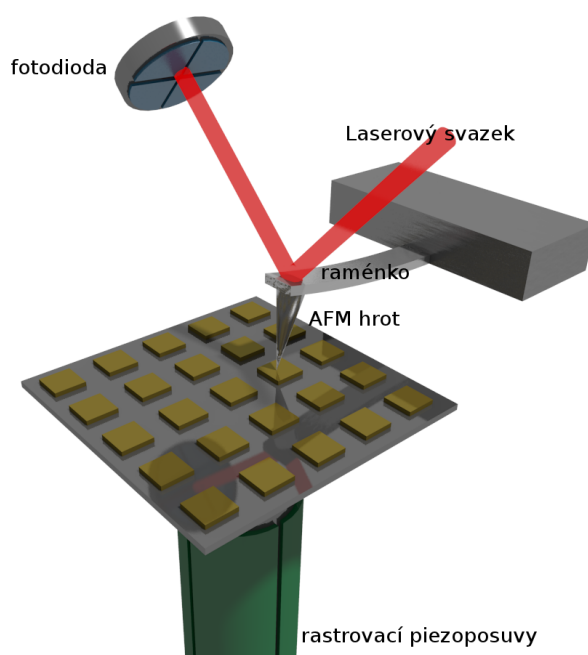
Obrázek 5.2 K výkladu Lennard-Jonesova potenciálu - převzato z [4].

Při měření metodou AFM je ostrý hrot připevněný na ohebné raménko přiblížen k povrchu vzorku. Vlivem sil (popsaných jako $\vec{F} = -\text{grad } U_{LJ}$), dojde k jeho prohnutí. Deformace raménka jsou detekovány pomocí laserového paprsku, který se od raménka odráží do čtyřsegmentové fotodiody. Z poměrů napětí na jednotlivých segmentech diody lze určit polohu odraženého laserového paprsku. Normálová složka síly způsobí celkové prohnutí raménka a tím i vertikální pohyb stopy na diodě. Laterální složky síly, která způsobují krut raménka, je možné detekovat podle horizontálního posunu stopy (**obrázek 5.3**). S hrotem či vzorkem je následně pomocí piezokeramických posuvů rastrováno a v závislosti na zvoleném módu jsou zaznamenávány signály z fotodiody a pomocí zpětnovazebné smyčky je hrot přibližován a oddalován od povrchu.

5.3.1 Kontaktní mód AFM

Při použití kontaktního módu je hrot mikroskopu přiblížen až do oblasti, kde se začnou projevovat odpudivé síly mezi atomy na hrotu a vzorku. Pomocí zpětné vazby je hrot udržován v takové vzdálenosti, aby síla působící mezi ním a vzorkem (resp. jeho deformace) byla určitá uživatelem nastavená konstanta (tzv. set point). Výhodou tohoto módu je možnost relativně přesně měřit skutečnou výšku hrotu nad vzorkem. Mezi nevýhody patří možnost poškození vzorku, což lze minimalizovat optimálním nastavením set pointu.

5.3 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL



Obrázek 5.3 Schéma mikroskopu atomárních sil - převzato z [4].

5.3.2 Bezkontaktní mód AFM

Na rozdíl od kontaktního módu jsou zde využívány přitažlivé síly působící mezi hrotem a vzorkem. Jejich velikost je mnohem menší, než u odpuzivých sil a proto snímání pomocí přímé deformace raménka nelze využít. Hrot je tedy před měřením nejprve rozkmitán pomocí piezokeramiky na vlastní rezonanční frekvenci a poté přiblížen ke vzorku. Vlivem přitažlivých Van der Waalsových interakcí mezi ním a povrchem dojde k posunu této frekvence a posunu fáze kmitů. Následně je při rastrování hrot udržován v takové poloze, aby rezonanční frekvence či fázový posun byl neměnný.

5.3.3 Zpracování AFM dat

Z AFM je možné získat mnoho různých signálů. Mezi nejčastěji používané patří topografie povrchu vzorku. Dále je možné zobrazit i hodnotu derivace topografie ve směru rastrování (tzv. error signál) a laterální síly, pomocí kterých lze rozlišit materiály s rozdílnou drsností. Vzhledem k chybám zobrazení je však získaná data nutné následně zpracovat. První a nejjednodušší operací, která bývá prováděna je tzv odečtení pozadí, kdy jsou data proložena zvoleným polynomem, který je následně od získané topografie odečten. Mezi další úpravy patří tzv. srovnání čar, kdy dojde k vyrovnání výšek jednotlivých nasnímaných profilů. Toto je provedeno tak, aby integrál z nasnímaných profilů měl vždy stejnou hodnotu. Další možností je vyrovnání čar pomocí bodů jednotlivých profilů, o kterých se uživatel domnívá, že se nacházejí ve stejné výšce. Jelikož data získaná metodou AFM jsou konvolucí měřené struktury a tvaru hrotu, bývá někdy prováděna následná dekonvoluce, pomocí které lze při znalosti tvaru hrotu zrekonstruovat topografii měřeného povrchu, či vytvořit tzv. mapu spolehlivosti, která udává, ve kterých místech obrázku je zobrazen skutečný povrch a ve kterých nikoliv.

6 Optimalizace elektronové litografie

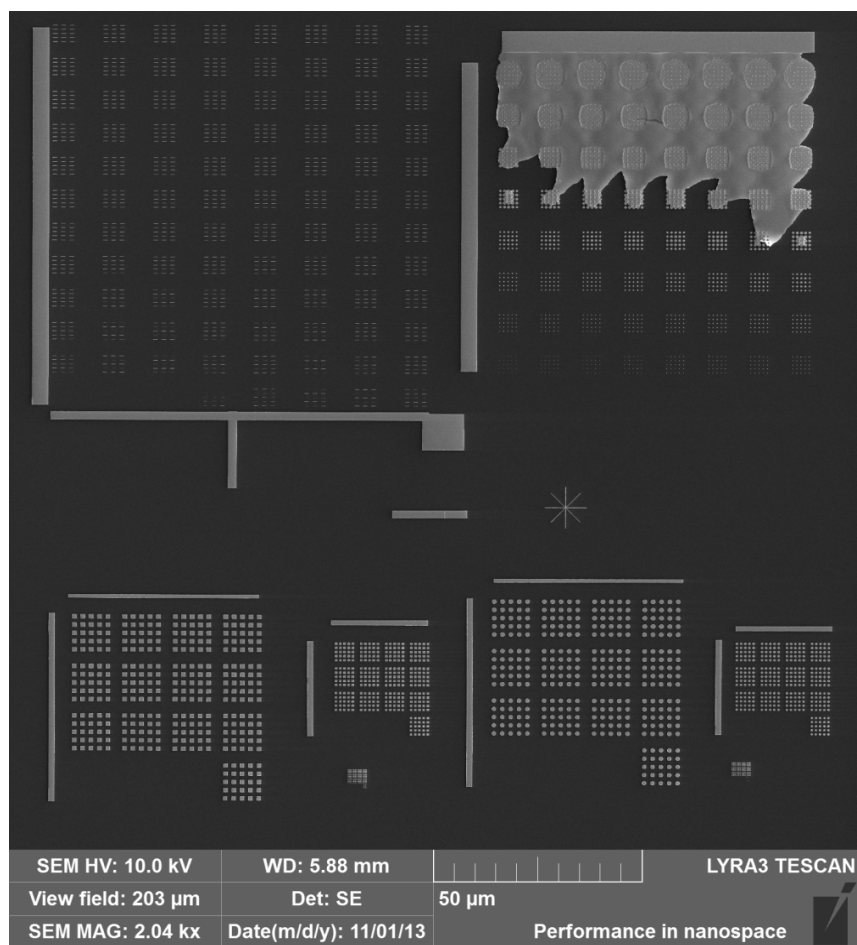
Jelikož pro tuto práci bylo využito nové zařízení (mikroskop Tescan Mira 3 s litografickým systémem Raith Elphy Plus) bylo rozhodnuto provést celý proces optimalizace včetně testů dávek.

Jako substrát pro první testy byl zvolen křemík (100, rezistivita $6-9 \Omega \cdot \text{cm}$) s nativní vrstvou SiO_2 . Tato vrstva nebyla před použitím nijak odstraňována a litografie byla provedena přímo na ní. Jako rezist bylo použito PMMA s relativní molekulovou hmotností 495 000. Před nanesením byl substrát 15 minut vypékán při teplotě 180°C , aby z něj desorbovala voda. Následně byl na něj nanesen 4% roztok PMMA v Anizolu. Pro utvoření vrstvy byl vzorek roztočen rychlostí 4000 otáček za minutu po dobu 90 s. Po nanesení byl rezist vytvrzen zapečením na 180°C po dobu 3 min. Pomocí spetrometrické reflektometrie byla stanovena tloušťka nanesené vrstvy 169 nm, což odpovídá očekávané tloušťce dle specifikace výrobce rezistu.

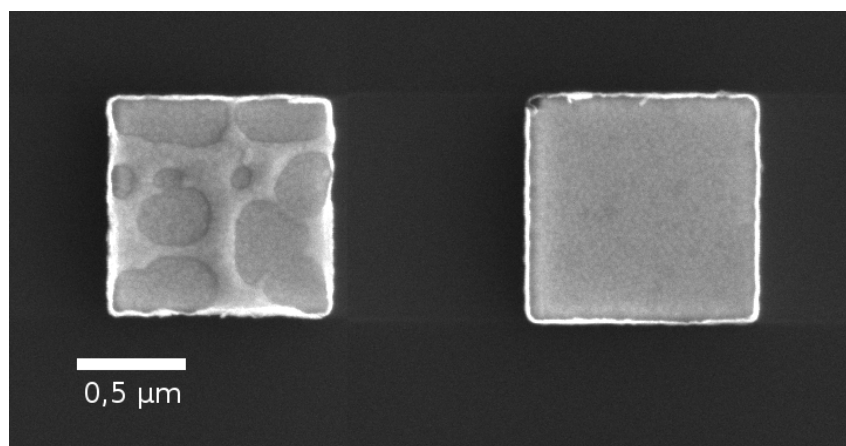
Pro litografii byl využit výše zmíněný mikroskop Tescan Mira s litografickým systémem Raith Elphy Plus. Litografie byla provedena pomocí elektronů o energii 30 keV. Před expozicí byl svazek optimalizován pro velikost stopy 2,7 nm a proud 248 pA. Na vzorek byly vykresleny testovací struktury (viz **obrázek 6.1**) - čtverce o straně 1 μm , 500 nm a 100 nm, kruhy o průměru stejném jako strana čtverce, dále pak čáry a body s dávkami 50, 100, 150, ..., 800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Po vyvolání vzorku v roztoku MIBK:IPA 1:3 po dobu 60 s a IPA po dobu 30 s byla na něj nanesena metodou iontového naprašování 3nm vrstva Ti a 60nm vrstva Au v naprašovací aparatuře Kaufman. Titan je zde použit jako adhezní vrstva z důvodu nesmáčivosti SiO_2 zlatem. Z důvodu závady a následné dlouhodobější odstávky aparatury Kaufman bylo testováno i nanášení vrstev metodou napařování v laboratořích LabSensNano na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií. Z důvodu zastaralosti a nedostatečného vakua v použité napařovací komoře však nebylo možno touto metodou vytvořit dostatečně kvalitní vrstvu pro výrobu struktur požadovaných rozměrů. Jelikož byl vzorek následně zpracováván metodou lift-off byl vložen na 18 hodin do acetonu a přebytečné zlato poté odstraněno pomocí ultrazvuku.

Vyrobený vzorek byl následně zobrazen pomocí elektronového mikroskopu Lyra 3. Jak je možné pozorovat na **obrázku 6.2**), při nedostatečné expozici jsou po lift-off procesu pozorovatelné pod kovovými strukturami zbytky rezistu. Z výsledků bylo určeno, že optimální dávka pro expozici ploch je 300-350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Test expozice bodů ukázal, že takto vytvořené objekty mají velmi špatně definovaný tvar a jejich středy jsou často přexponované (PMMA přechází do pozitivního režimu vlivem gaussovského profilu svazku). Z tohoto důvodu byly v následujících experimentech body exponovány jako malé kruhy.

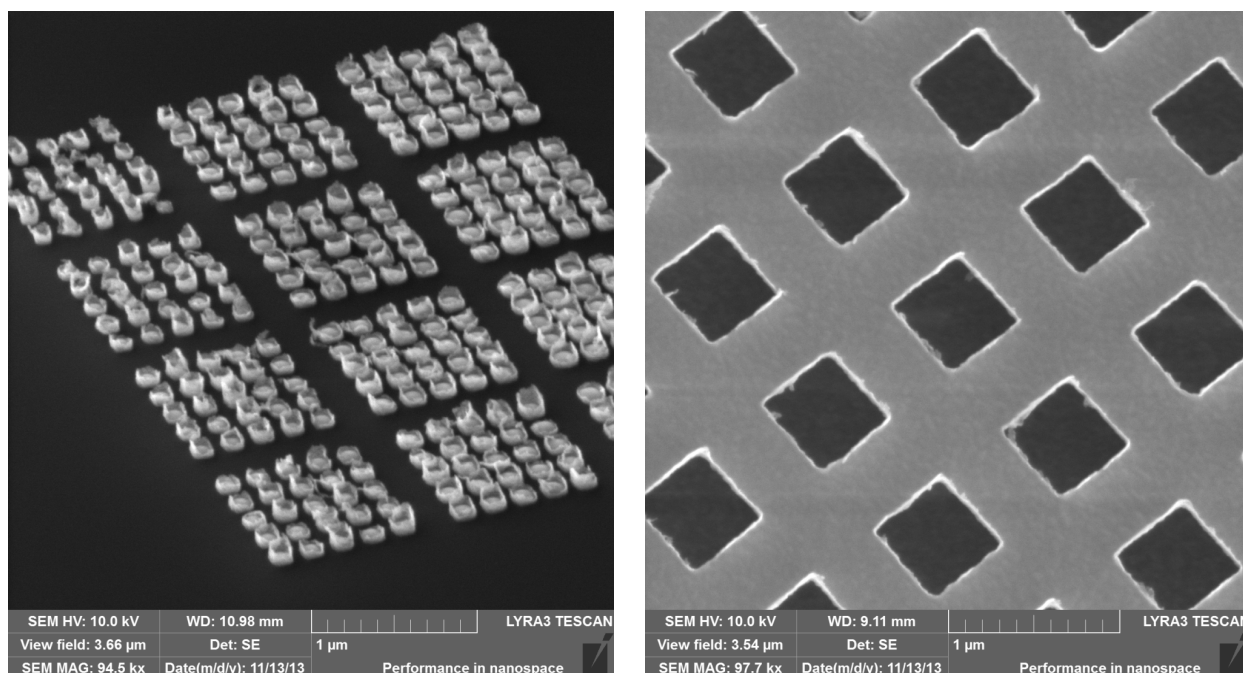
Na tomto vzorku se taktéž objevily některé z nedostatků současné technologie. Nejzákladnějším nedostatkem jsou otřepené okraje vyrobených struktur, což je patrné převážně při pohledu z boku (**obrázek 6.3**). Tyto okraje vznikají při depozici kovu, kdy je kov deponován i na stěny struktur v rezistu. Při následném lift-off procesu dojde k rozlomení takto nadeponované vrstvy, část se odplaví a část zůstane na vyrobených strukturách.



Obrázek 6.1 Testovací struktury.



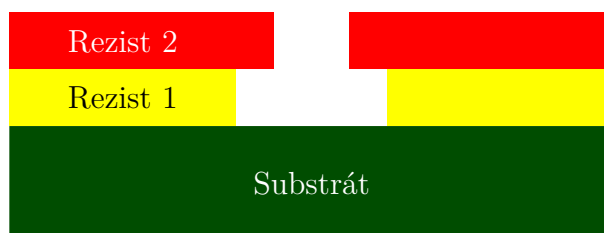
Obrázek 6.2 Vlevo - struktury vytvořené nedostatečnou dávkou $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, vpravo - struktury vytvořené dávkou $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.



Obrázek 6.3 Vlevo - otřepené struktury, vrstva odplavená při lift-off procesu s pozorovatelnou druhou částí otřepů.

6.1 Vícevrstvé rezisty

V literatuře je nejčastěji uváděnou metodou pro řešení otřepů struktur vyrobených lift-off procesem použití vícevrstevných rezistů. Tento přístup spočívá v kombinaci dvou či více vrstev rezistů s odlišnou kritickou dávkou. Díky Gausovskému profilu elektronového svazku jsou pak struktury vytvořené ve vrstvě s vyšší kritickou dávkou menší, než struktury ve vrstvě s nižší kritickou dávkou. Pokud je vrstva s menšími strukturami umístěna nad vrstvou s většími strukturami působí při depozici jako ochranný štít, který brání depozici materiálu na stěny struktur v rezistu. Při následném lift-off zpracování by tak měly vzniknout struktury bez otřepených okrajů.

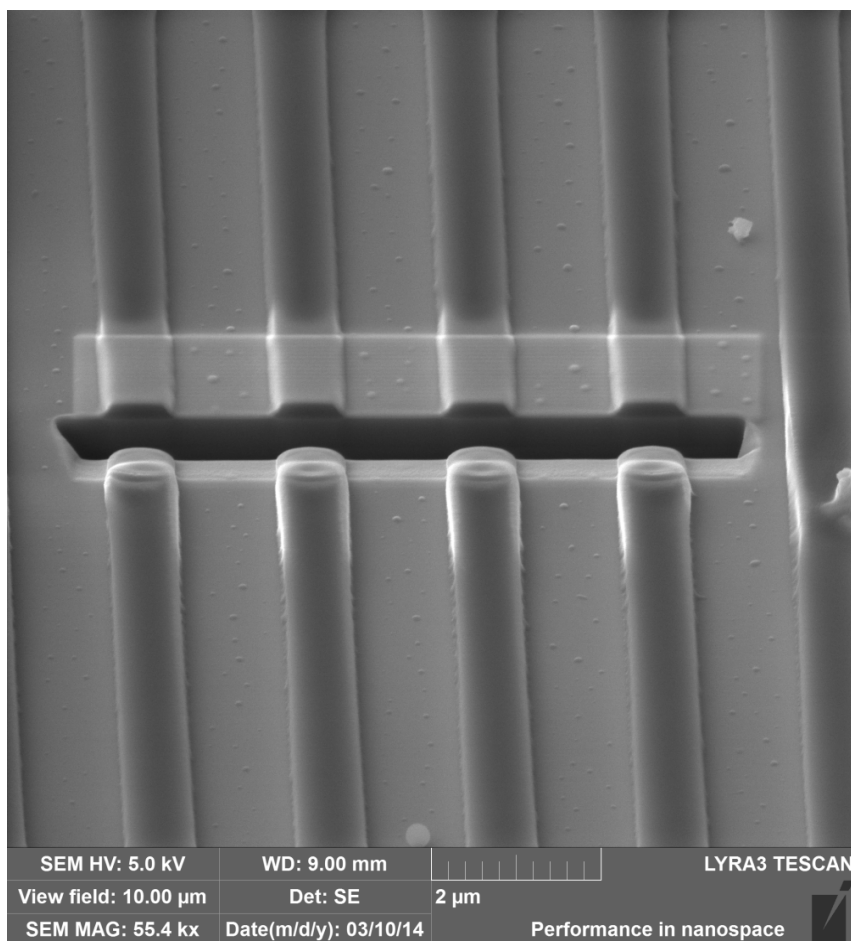


Obrázek 6.4 Schéma litografie s dvouvrstevným rezistem.

V rámci této práce byl testován dvouvrstvý systém PMMA s různou molekulární hmotností (495 000 a 950 000). Kritická dávka pro PMMA 950 by měla být vyšší než pro PMMA 495, jelikož jeho řetězce jsou delší a pro jejich dostatečné rozštěpení je tudíž potřeba vyšší dávka. Na křemíkový substrát byla tedy nejprve nanесena 170 nm vrstva

6.1 VÍCEVRSTVÉ REZISTY

PMMA 495 stejným procesem, jako u vzorku pro test dávek. Následně byla po vytvrzení této vrstvy nanесena vrstva PMMA 950 o tloušťkách 80 nm, 170 nm a 220 nm. Na tyto vzorky byly následně exponovány testovací struktury (různě široké čáry). Po jejich vyvolání byly tyto struktury zobrazeny pomocí elektronového mikroskopu Lyra 3. Aby mohl být zobrazen profil vyrobených struktur, byla na část vzorku nejprve nadeponována tenká vrstva platiny pomocí metody elektronově asistované depozice z prekurzorového plynu. Následně byl rezist společně se substrátem v této oblasti odstraněn fokusovaným iontovým svazkem. Jak je vidět na **obrázku 6.5** bohužel nedošlo k vytvoření očekávaného profilu v rezistu. Ani poté, co byla na vzorku provedena depozice a lift-off stejným způsobem, jako u testovacího vzorku, nebyla pozorována redukce otřepů.



Obrázek 6.5 Rozříznuté struktury ve dvojvrstvě rezistu fokusovaným iontovým svazkem.

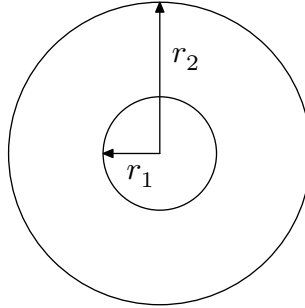
Selhání tohoto postupu může mít dvě pravděpodobné příčiny. Jednou z možných příčin je nedostatečný rozdíl v kritické dávce mezi použitými vrstvami PMMA. Tato příčina by mohla být řešitelná použitím kombinace PMMA a PMMA-MAA kopolymeru. Druhým důvodem pro selhání může být nezkorigovaný proximity efekt. Díky proximity efektu je totiž okraj struktur exponován menší dávkou než střed. Při optimalizaci pro použití nejmenší dávky, při které dojde k dostatečné expozici ploch může být okraj struktur exponován nedostatečně, což v těchto místech způsobí neúplné odstranění rezistu.

6.2 Proximity efekt

Pro provedení korekce proximity efektu bylo nejprve nutné určit koeficienty proximity funkce. Pro jejich stanovení byla použita metoda prstenců publikovaná skupinou z IMEC [31]. Její výhodou oproti dříve publikovaným metodám je jednoduchost vyhodnocení, ke kterému není potřeba analýza v rastrovacím elektronovém mikroskopu s přesným odměřováním rozměrů testovacích struktur, jelikož testovací struktury lze vyhodnotit pomocí optické mikroskopie v temném poli. Tato metoda spočívá v expozici prstencových struktur (viz **obrázek 6.6**) s vnějším poloměrem výrazně větším, než jaký předpokládáme při expozici zpětně odraženými elektrony. Vnitřní poloměry jsou voleny různě. Tyto testovací struktury jsou exponovány různými dávkami a po jejich vyvolání je pozorováno, jaká dávka je dostatečná k úplnému odstranění vnitřního kruhu, který je exponován pouze proximity efektem, nikoliv primárním svazkem. Integrací proximity funkce (3.7) lze zjistit, že minimální dávka ve středu kruhu, který byl po vyvolání odstraněn vlivem expozice proximity efektem je rovna

$$Q_{eff} = \int_{r_1}^{r_2} Qf(r)dr = \int_{r_1}^{\infty} Qf(r)dr = \frac{Q}{1+\eta} \left(e^{-\frac{r_1^2}{\alpha^2}} + \eta e^{-\frac{r_1^2}{\beta^2}} \right), \quad (6.1)$$

kde Q je nominální dávka nastavená v řídicím programu mikroskopu, r_1 vnitřní poloměr prstence, r_2 vnější poloměr prstence, α , β a η jsou pak parametry proximity funkce. Jelikož je vnější poloměr prstence výrazně větší, než předpokládaný účinný průřez zpětného rozptylu, lze v integrálu horní mez r_2 zaměnit za ∞ .

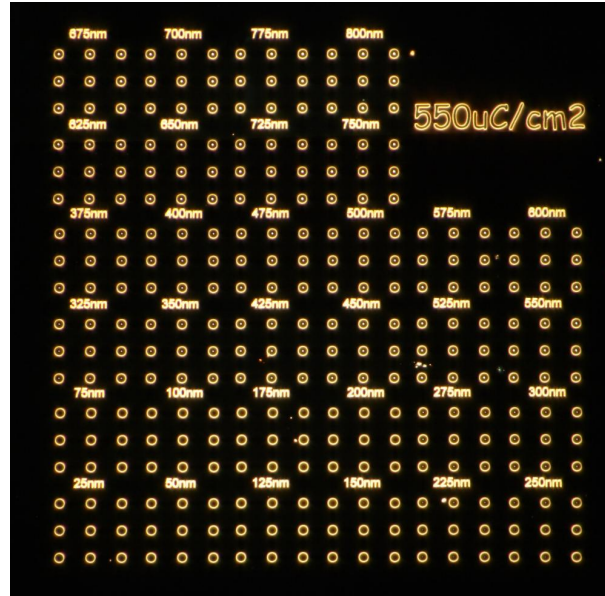


Obrázek 6.6 Testovací struktury.

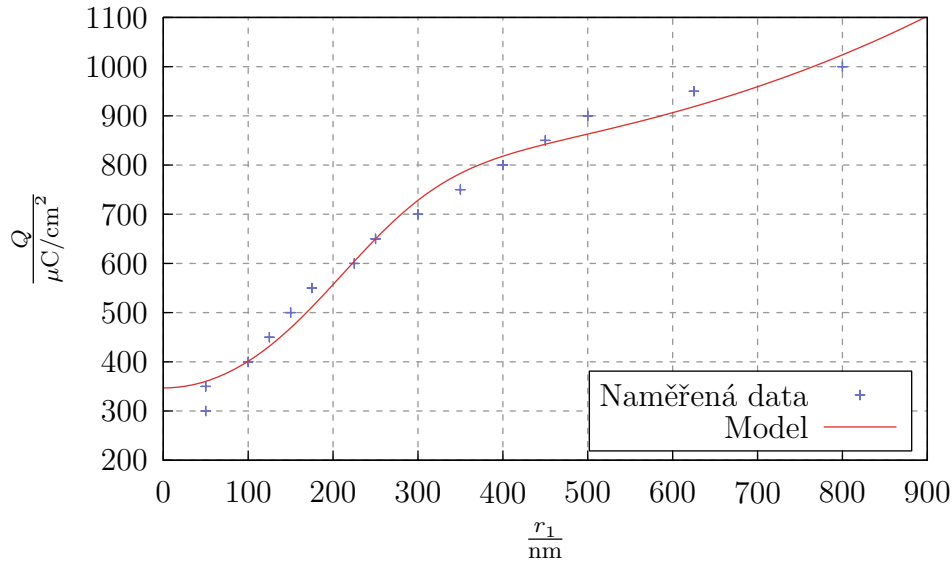
Tato metoda určení parametrů proximity funkce byla otestována na jednovrstvém PMMA s relativní molekulovou hmotností 495 000 tloušťky 170 nm. Pro provedení testu byly zvoleny rozměry $r_2 = 5 \mu\text{m}$, $r_1 = 25\text{--}800 \text{ nm}$ a nominální dávky byly zvoleny $Q = 300\text{--}1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Po vyvolání testovacího vzorku bylo pomocí optické mikroskopie v temném poli (viz **obrázek 6.7**) určeno, pro které dávky jsou které z vnitřních kruhů odstraněny. Následně byla získanými daty proložena teoretická závislost daná **vztahem 6.1** a byly určeny parametry proximity funkce $\alpha = 190,2 \pm 34,2 \text{ nm}$, $\beta = 1516 \pm 380 \text{ nm}$ a $\eta = 0,81 \pm 0,2$. Tyto hodnoty byly porovnány s hodnotami získanými pomocí Monte Carlo simulací ($\alpha = 5,3 \text{ nm}$, $\beta = 4713 \text{ nm}$, $\eta = 12,92$) a hodnotami z databáze doporučených parametrů v software litografu ($\alpha = 13 \text{ nm}$, $\beta = 3327 \text{ nm}$, $\eta = 0,75$). Bohužel však s těmito hodnotami nebyla nalezena shoda (experimentálně získaná hodnota dopředného

6.2 PROXIMITY EFEKT

rozptylu je mnohonásobně větší, poměr mezi dopředným a zpětným rozptylem je dle simulací mnohem větší). Tyto sady parametrů byly následně otestovány pro použití korekce proximity efektu. Bohužel korekce proximity efektu s těmito parametry nepřinesla téměř žádnou změnu oproti strukturám exponovaným bez korekce. Pro korektní interpretaci výsledků by bylo nutné provést testy těchto parametrů s jemnějším krokem dávek, což z časových důvodů nemohlo být provedeno.



Obrázek 6.7 Prstence pro určení parametrů proximity funkce (rozměry zde značí poloměr vnitřního disku).

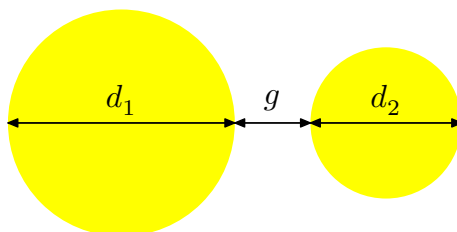


Obrázek 6.8 Závislost minimální dávky nutné pro odstranění rezistu uprostřed prstence na jeho velikosti.

7 Optické vlastnosti plasmonických nanostruktur

7.1 Antény ve tvaru disků

První ze zkoumaných geometrií byla tvořena anténami ve tvaru dvou disků. Jak je vidět na **obrázku 7.1**, zkoumané antény sestávaly z dvou disků o průměrech d_1 a d_2 oddělených mezerou g . Byly testovány i překrývající se antény, formálně se záporným g . Na vzorku byly vyrobeny jejich pole o rozměrech $100 \times 100 \mu\text{m}$ (viz **obrázek 7.2**) s následujícími kombinacemi parametrů: průměr prvního disku $d_1 = 800 \text{ nm}$, $d_1 = 1000 \text{ nm}$ a $d_1 = 1200 \text{ nm}$. Průměr druhého disku byl volen $d_2 = d_1 - \delta$, kde $\delta = 0$, $\delta = 100 \text{ nm}$ a $\delta = 200 \text{ nm}$. Mezera mezi anténami byla pak volena jako $g = 200 \text{ nm}$, $g = 100 \text{ nm}$, $g = 0$ a $g = -100 \text{ nm}$ (překryv). Vzdálenost mezi jednotlivými dimery byla zvolena jako dvojnásobek jejich velikosti, aby byla potlačena interakce mezi nimi a zároveň byl výsledný signál při měření reflexních spekter dostatečně silný. Jako substrát byl použit křemík se stejnými vlastnostmi, jako u testovacích struktur (viz **kapitola 6**). Jelikož se nepodařilo při předchozích optimalizačních experimentech dosáhnout uspokojivých výsledků, bylo rozhodnuto, že antény budou vyrobeny tradičním technologickým postupem s jednou vrstvou 170 nm PMMA 495. Při expozici struktur byly navíc u každého pole antén přidány orientační značky umožňující snazší nalezení struktur při optických měřeních. Po vyvolání vzorku v MIBK:IPA a IPA byly na něj nanесeny 3 nm Ti a 60 nm zlata metodou iontového naprašování. Po depozici byl vzorek vložen na 18 hodin do Acetonu a proveden lift-off v ultrazvuku.

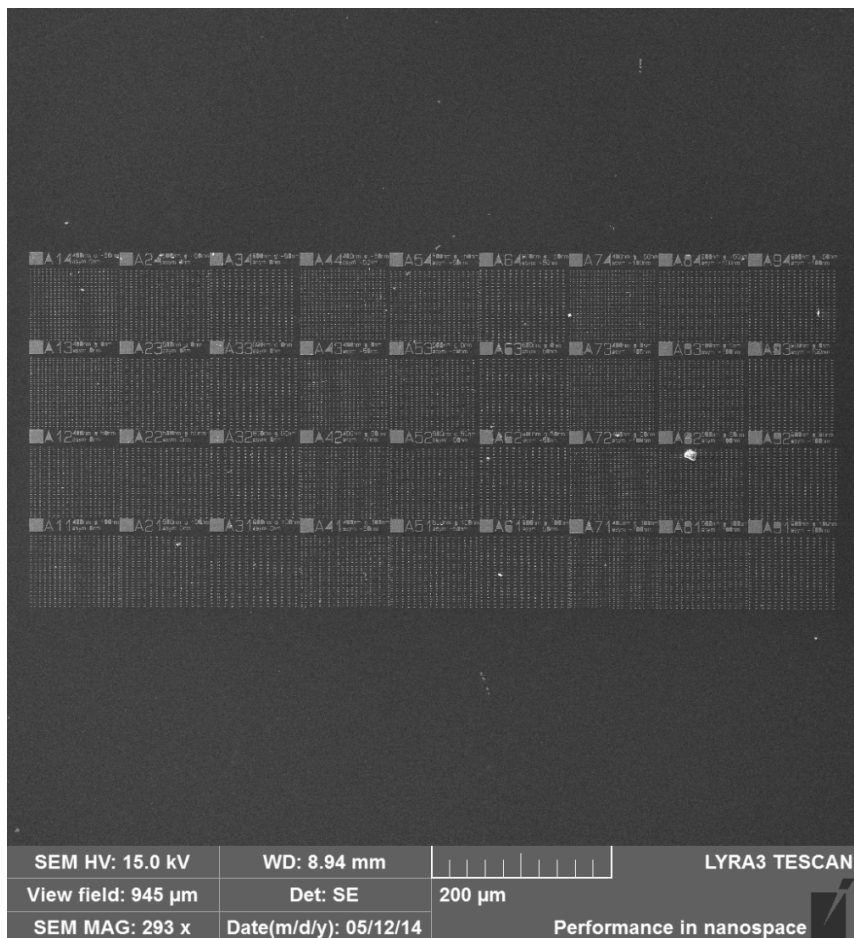


Obrázek 7.1 Dimerové antény ve tvaru disků.

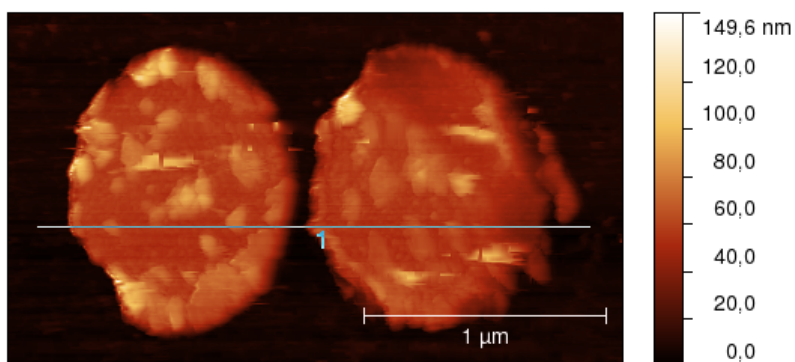
Geometrické parametry vyrobených struktur byly kontrolovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Lyra 3 (**obrázek 7.5**). V **tabulce 7.1** jsou shrnuty rozměry navržených antén a reálné rozměry vyrobených struktur. Z výsledků vizuální kontroly je zřejmé, že rozměry struktur mohou být až o 30 nm větší, než byly plánované rozměry. Toto zvětšení může být zapříčiněno jednak otřepy struktur, které mohou způsobit, že v mikroskopu se vyrobené antény jeví větší. Druhým důvodem pak může být nepřesné zaostření svazku, které způsobí jeho rozšíření. Topografie a tloušťka nanесené kovové vrstvy byla zkontrolována pomocí mikroskopie atomárních sil v kontaktním režimu přístrojem Veeco CP-R (**obrázek 7.3**). Z výsledků je patrné, že zvolená dávka $330 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ se ukázala jako nedostatečná, jelikož pod strukturami se nacházejí zbytky PMMA. Změřená výška antény

7.1 ANTÉNY VE TVARU DISKŮ

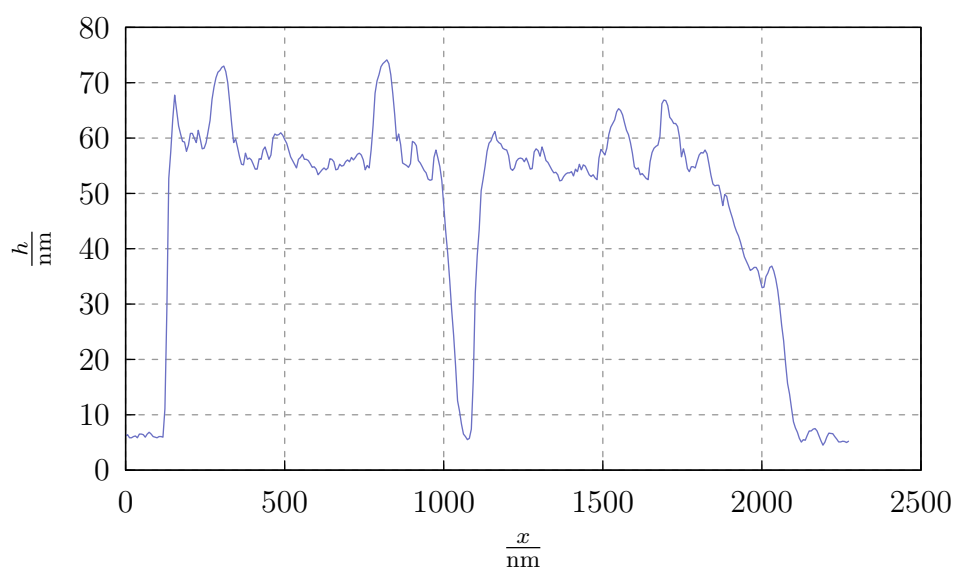
byla 50 nm. Rozdíl ve skutečné výšce struktur a tloušťce vrstvy zadané při depozici byl pravděpodobně způsoben nepřesným seřízením měření tloušťky při depozici.



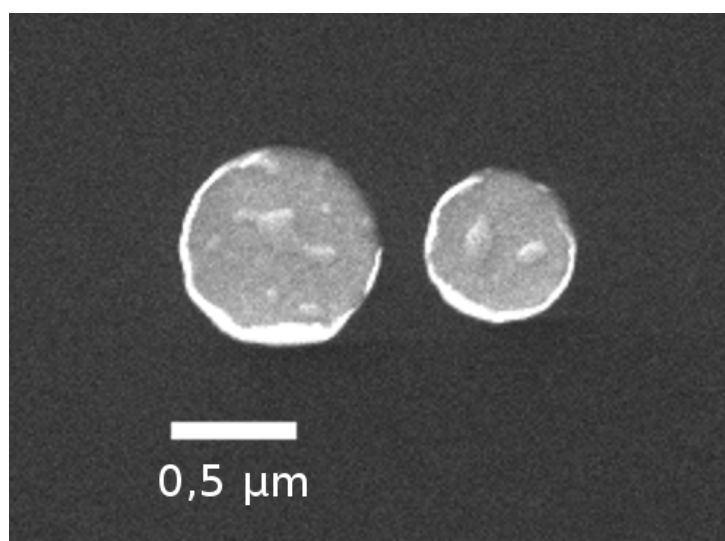
Obrázek 7.2 Jednotlivá pole s anténami na vzorku.



Obrázek 7.3 Topografie antény získaná metodou AFM, linka s popisem 1 označuje profil zobrazený na obrázku 7.4.



Obrázek 7.4 Profil topografie antény získaný metodou AFM.



Obrázek 7.5 Asymetrický dimer složený ze dvou disků zobrazený rastrovacím elektronovým mikroskopem.

7.1 ANTÉNY VE TVARU DISKŮ

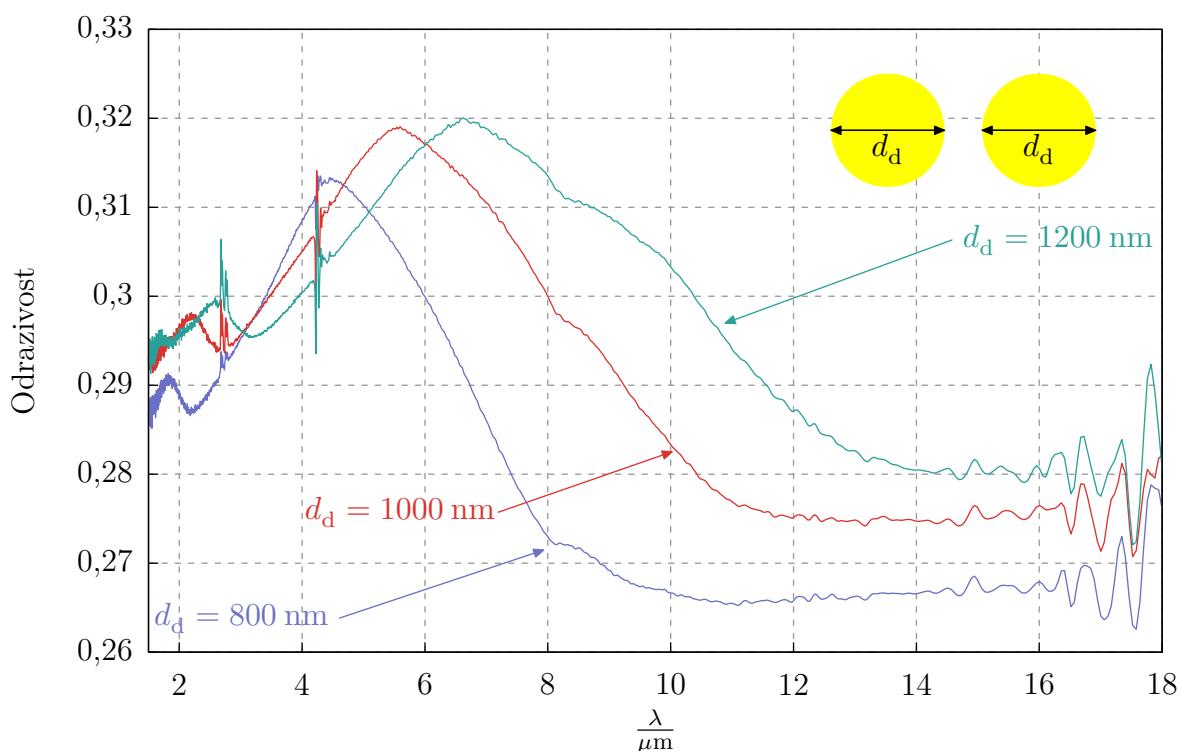
Tabulka 7.1 Plánované (d) a skutečné rozměry jednotlivých polí antén (v nm)

Pole	d_{1d}	d_{2d}	g_d	d_1	d_2	g
A11	800	800	200	836 ± 10		184 ± 10
A12	800	800	100	851 ± 10		96 ± 10
A13	800	800	0	840 ± 10		-38 ± 10
A14	800	800	-200	829 ± 20		-138 ± 20
A21	1000	1000	200	1047 ± 10		190 ± 10
A22	1000	1000	100	1035 ± 20		95 ± 20
A23	1000	1000	0	1020 ± 10		-30 ± 10
A24	1000	1000	-200	1027 ± 10		-145 ± 10
A31	1200	1200	200	1231 ± 10		200 ± 20
A32	1200	1200	100	1222 ± 20		100 ± 20
A33	1200	1200	0	1231 ± 10		-21 ± 20
A34	1200	1200	-200	1232 ± 10		-129 ± 20
A41	800	700	200	833 ± 10	732 ± 10	186 ± 10
A42	800	700	100	829 ± 10	727 ± 10	85 ± 10
A43	800	700	0	831 ± 10	723 ± 10	-25 ± 20
A44	800	700	-200	824 ± 10	726 ± 20	-128 ± 20
A51	1000	900	200	1033 ± 10	925 ± 20	181 ± 10
A52	1000	900	100	1036 ± 10	926 ± 10	84 ± 20
A53	1000	900	0	1031 ± 10	926 ± 10	-24 ± 20
A54	1000	900	-200	1023 ± 10	926 ± 20	-120 ± 10
A61	1200	1100	200	1235 ± 10	1142 ± 20	183 ± 10
A62	1200	1100	100	1227 ± 20	1137 ± 10	98 ± 20
A63	1200	1100	0	1220 ± 10	1118 ± 10	-14 ± 20
A64	1200	1100	-200	1235 ± 10	1116 ± 10	-102 ± 20
A71	800	600	200	834 ± 10	634 ± 10	180 ± 10
A72	800	600	100	832 ± 10	634 ± 10	87 ± 10
A73	800	600	0	834 ± 20	639 ± 10	-35 ± 10
A74	800	600	-200	822 ± 10	620 ± 10	-114 ± 20
A81	1000	800	200	1036 ± 10	837 ± 10	174 ± 20
A82	1000	800	100	1036 ± 10	837 ± 10	84 ± 10
A83	1000	800	0	1026 ± 10	834 ± 10	-27 ± 10
A84	1000	800	-200	1026 ± 10	821 ± 10	-125 ± 10
A91	1200	1000	200	1235 ± 10	1039 ± 10	173 ± 20
A92	1200	1000	100	1234 ± 10	1036 ± 10	88 ± 10
A93	1200	1000	0	1230 ± 20	1041 ± 20	-34 ± 30
A94	1200	1000	-200	1225 ± 10	1021 ± 10	-99 ± 10

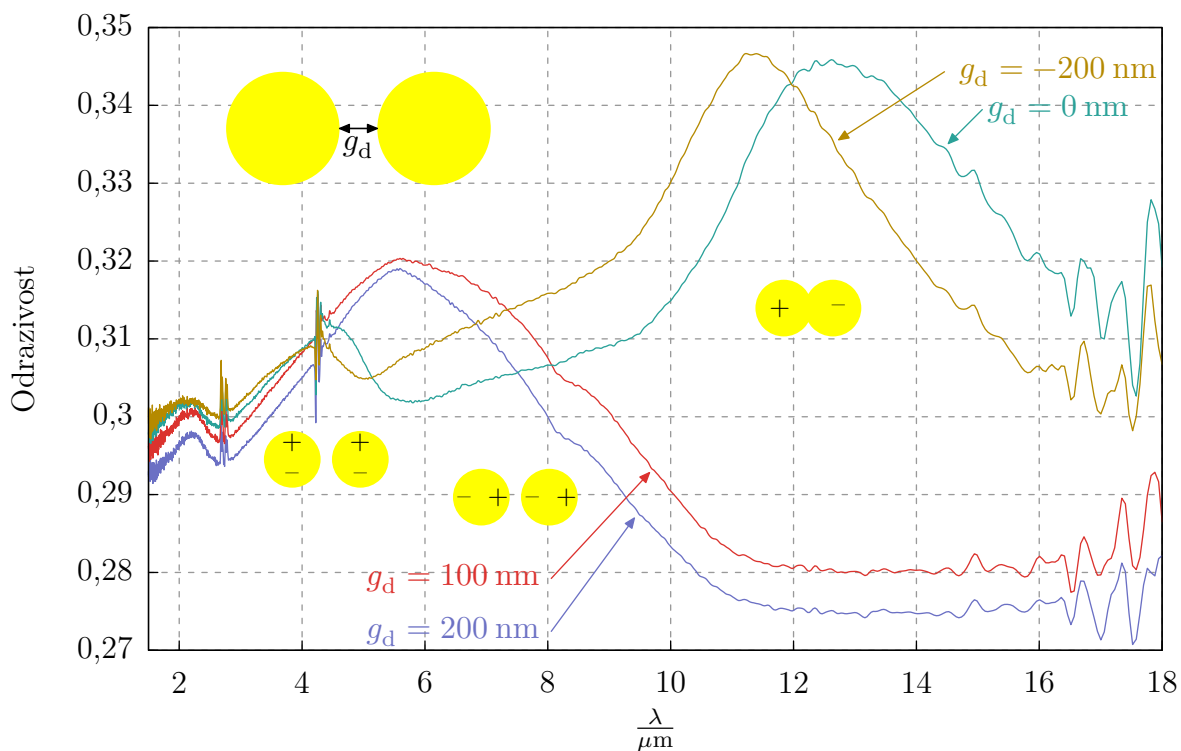
Pro vyhodnocení optických vlastností a identifikaci rezonančních módů těchto struktur byla provedena měření odrazivostních spekter pomocí fourierovské infračervené spektroskopie.

V naměřených spektrech lze identifikovat několik píků příslušejících jednotlivým rezonančním módům. Jak lze pozorovat na **obrázku 7.6**, velikost struktur určuje celkovou polohu módů ve spektru, kdy podle očekávání se s rostoucí velikostí celé struktury rezonanční píky posunují k vyšším vlnovým délkám. Pro porozumění rezonančním módům byly Matrinem Hrtoněm provedeny numerické simulace metodou konečných diferencí v časové doméně (FDTD). Na rozdíl od experimentu je v těchto simulacích jako zdroj světla uvažováno polarizované záření, což umožňuje snazší identifikaci jednotlivých rezonančních módů. Na **obrázku 7.7** jsou zobrazena odrazivostní spektra separovaných dimerů a dimerů, které jsou propojené. U separovaných dimerů je možné pozorovat prakticky jediný široký rezonanční pík v oblasti 4-7 μm . Pravděpodobně nejvýznamnějším příspěvkem k této rezonanci jsou dipolární symetrické módy jednotlivých antén (orientované ve směru osy dimeru), které jsou díky vzájemné interakci posunuty k vyšším vlnovým délkám. Podobný posun byl pozorován i skupinou Dr. Aizpury, která sledovala módy dimerů složených z nanokuliček [32]. Jelikož však při měření pomocí mikroskopické fourierovské spektroskopie je vzorek ozařován nepolarizovaným světlem, k tomuto rezonančnímu píku přispívají taktéž módy vybuzené v kolmém směru na osu dimeru, jelikož tyto módy vzájemně neinteragují, je jejich rezonanční vlnová délka nižší. Složením těchto rezonancí vzniká pozorovaný široký pík. V situaci, kdy dojde k elektrickému propojení dimeru, lze sledovat v oblasti 11-13 μm utvoření dalšího rezonančního píku. Tato rezonance odpovídá dipolárnímu módu celého propojeného dimeru. Přesvědčit se o tom lze jednak tím, že při větším překryvu, kdy dojde k celkovému zkrácení dimeru se tato rezonance posune směrem ke kratším vlnovým délkám, dále pak při pohledu na výsledky spekter simulovaných FDTD metodou (**obrázek 7.9**) je zřejmé, že k vybuzení tohoto módu dojde pouze v případě, že polarizace dopadajícího světla odpovídá ose celého dimeru (v ose kolmé se tato rezonance nevyskytuje). I u spojených disků lze pozorovat rezonanci v oblasti 5 μm . Jelikož však při kontaktu disků původní dipolární módy jednotlivých antén ve směru osy dimeru zaniknou, lze je pozorovat jako ostrý pík v oblasti kratších vlnových délek. Dále pak byl zkoumán vliv asymetrie disků na rezonanční vlastnosti dimeru, kdy druhý rozměr druhého disku byl zvolen o 100 nm a 200 nm menší, než rozměr prvního disku. Jak je možné vidět na **obrázku 7.8**, jediným pozorovatelným efektem je posun rezonančních píků zapříčiněných módy ve směru osy dimeru do kratších vlnových délek vlivem zkracování celého dimeru.

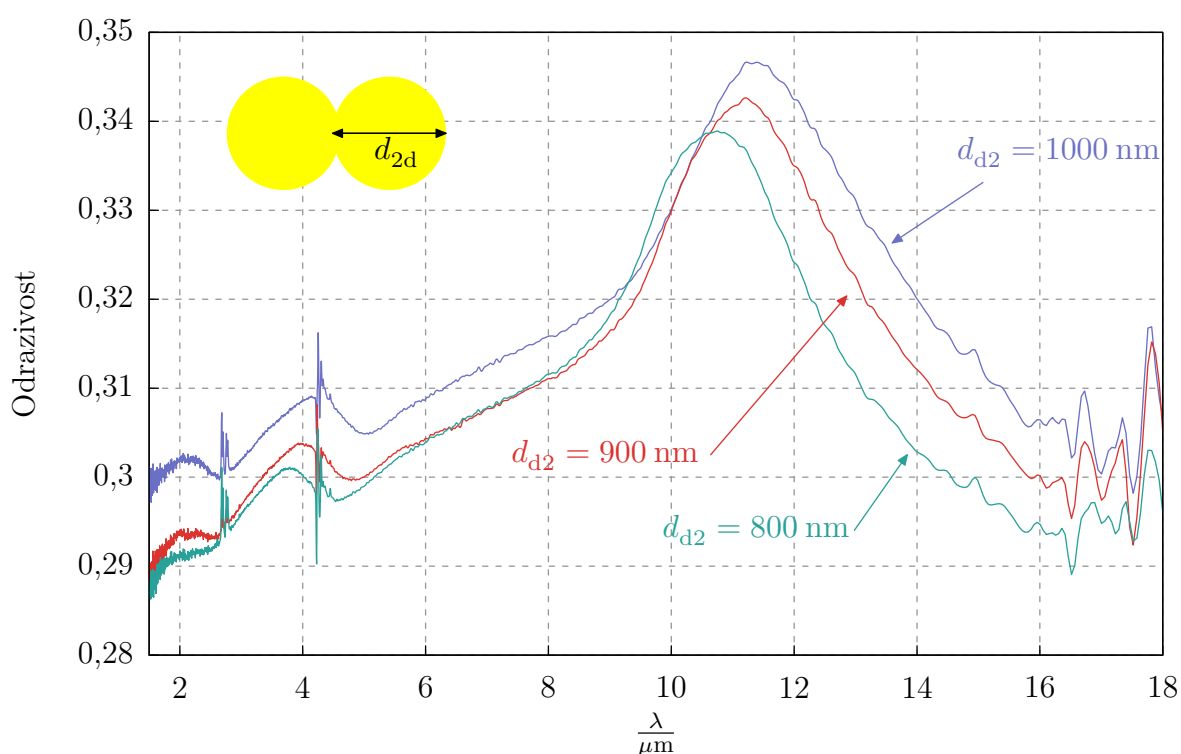
7.1 ANTÉNY VE TVARU DISKŮ



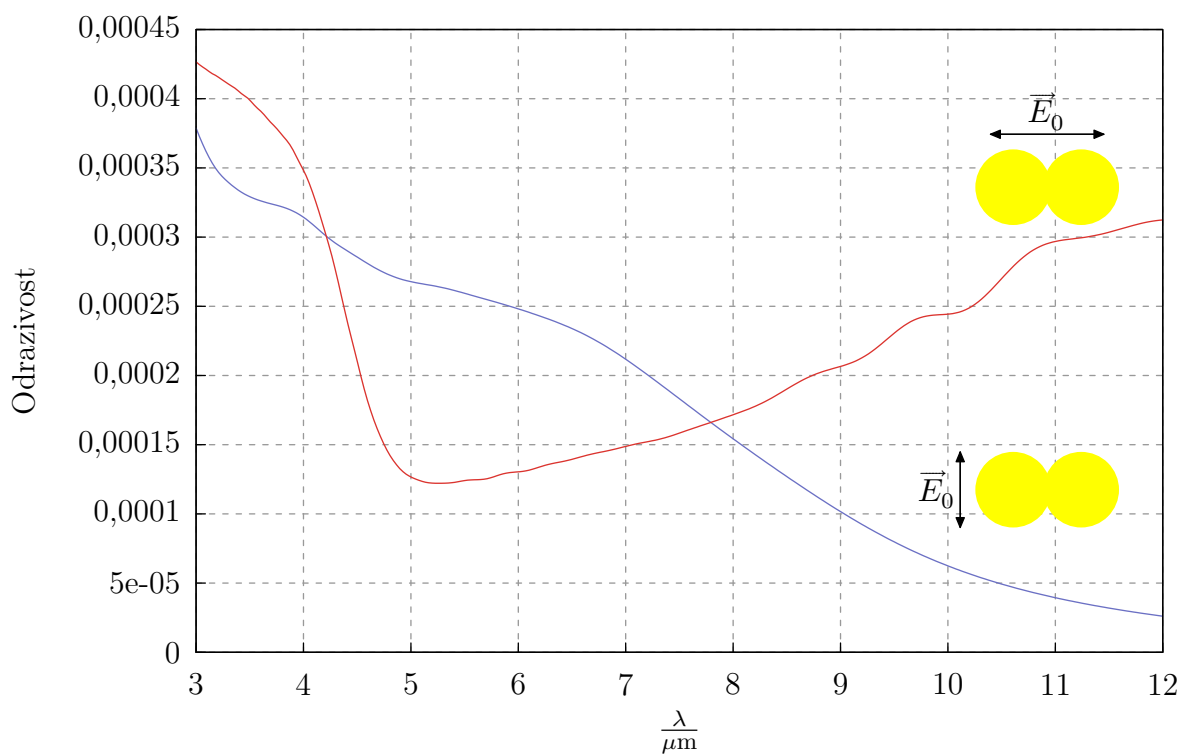
Obrázek 7.6 Experimentálně získaná odrazivostní spektra pro $g_d = 200$ nm - vliv velikosti struktur.



Obrázek 7.7 Experimentálně získaná odrazivostní spektra pro $d_{1d} = d_{2d} = 1000$ nm, pro $g_d = 0$ je změřené $g = -30$ nm - překryv disků.



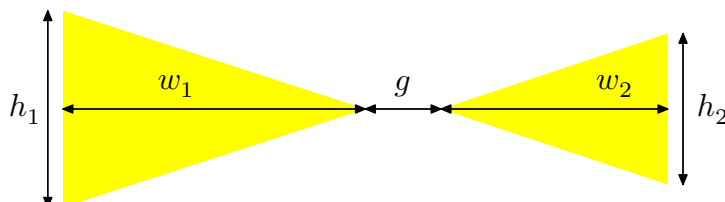
Obrázek 7.8 Experimentálně získaná odrazivostní spektra pro $d_{1d} = 1000$ nm, $g_d = -200$ nm - vliv asymetrie.



Obrázek 7.9 FDTD simulace odrazivostního spektra dvou překrývajících se disků.

7.2 Bow-tie antény

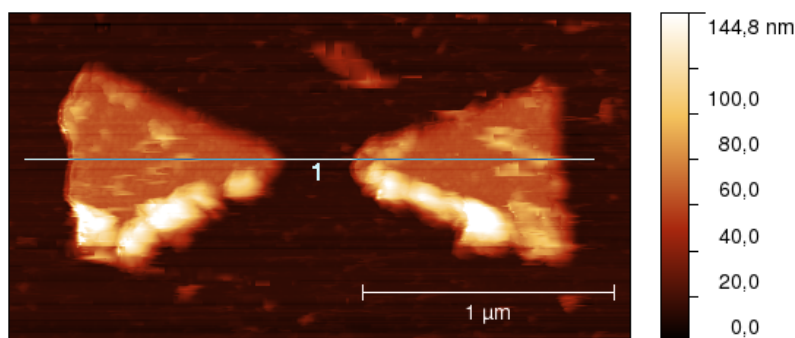
Kromě antén ve tvaru disků byly na vzorku vyrobeny i antény ve tvaru motýlků (bow-tie). Tyto antény se obvykle vyznačují velmi silně zesíleným polem v prostoru mezery a proto jsou mnohdy využívány ve spektroskopii. Na **obrázku 7.10** lze vidět základní geometrii antény s vyznačenými hlavními rozměry.



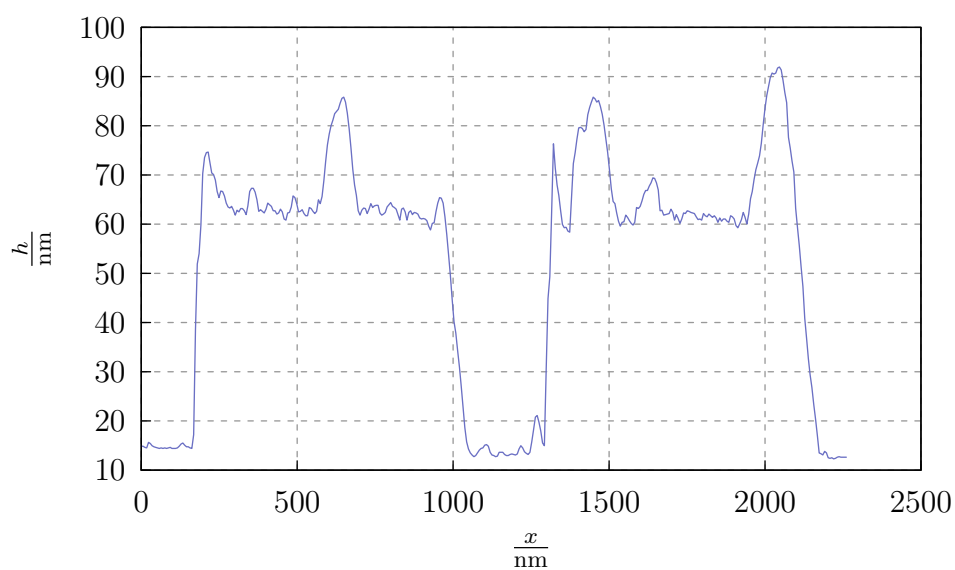
Obrázek 7.10 Bow-tie antény.

Bow-tie antény byly tak jako antény ve tvaru disků kontrolovány pomocí mikroskopie atomárních sil (**obrázek 7.11**) a pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (**obrázek 7.13**). Z měření pomocí AFM jasně vyplývá, že tloušťka antény je stejná jako u kruhových antén, což je důkazem, že depozice kovu probíhala homogenně. Kompletní přehled vyrobených antén a jejich skutečné rozměry odečtené z SEM obrázků jsou v **tabulce 7.2**. Z výsledků je patrné, že nezkorigovaný proximity efekt společně s optimalizací dávky na nejnižší možnou způsobil nedoexponování ostrých krajů struktur.

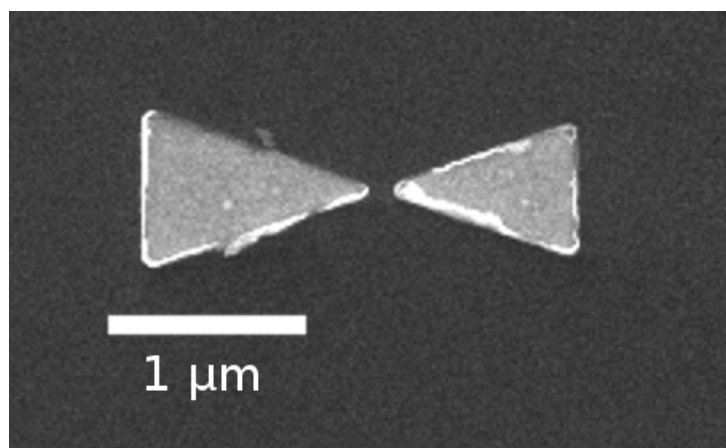
Tak jako v případě disků i u bow-tie antén byly následně po lift-off změřeny reflexní spektra. Jak je možné pozorovat na **obrázku 7.14**, struktura vybuzených módů při osvětlení nepolarizovaným infračerveným světlem je prakticky stejná, jako u dvojic disků. Na rozdíl od nich však lze ve spektru pozorovat relativně ostré dobře separované píky. Další odlišností od kruhových antén je fakt, že ve spektrech lze pozorovat efekty asymetrie (viz **obrázek 7.15**), kdy se zvětšujícím se rozdílem v jejich rozměrech dochází k rozšíření tohoto rezonančního píku. Tento efekt je však pravděpodobně spíše způsoben změnou geometrie a tím i posunem rezonancí, než interakcí mezi módy antén.



Obrázek 7.11 Topografie antény získaná metodou AFM, linka s popisem 1 označuje profil zobrazený na **obrázku 7.12**.



Obrázek 7.12 Profil topografie antény získaný metodou AFM.



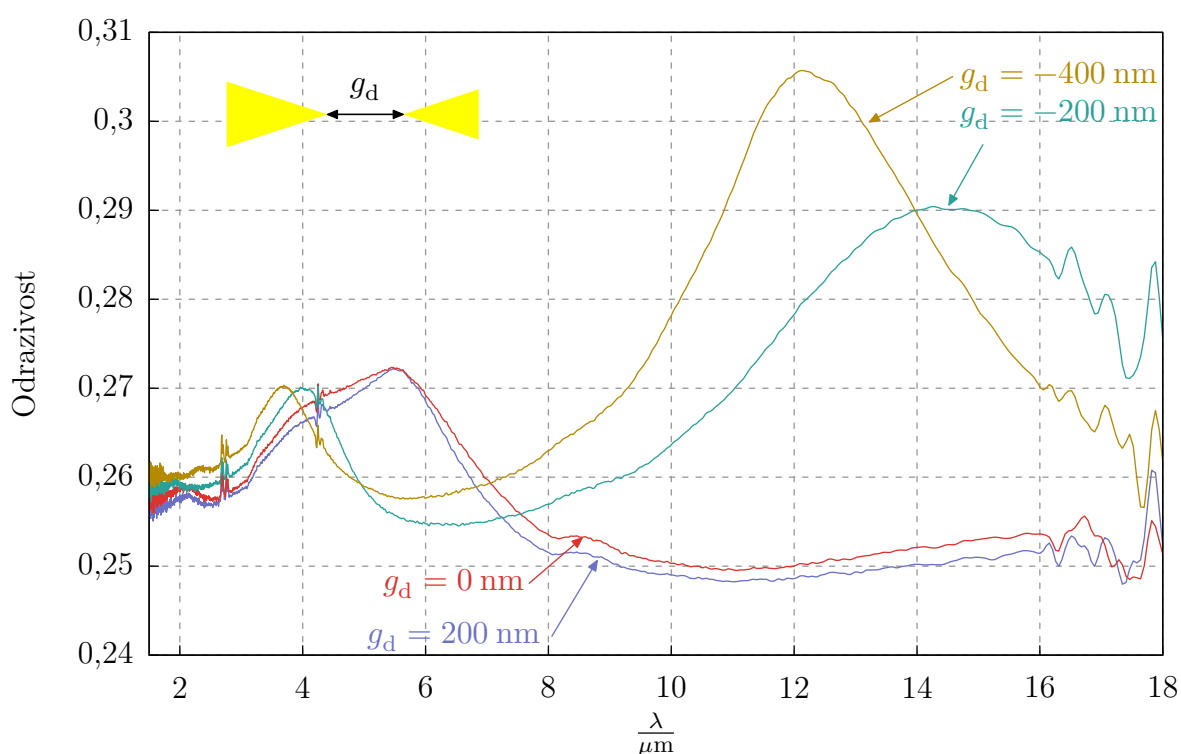
Obrázek 7.13 Asymetrický dimer složený ze dvou bow-tie antén zobrazený rastrovacím elektronovým mikroskopem.

7.2 BOW-TIE ANTÉNY

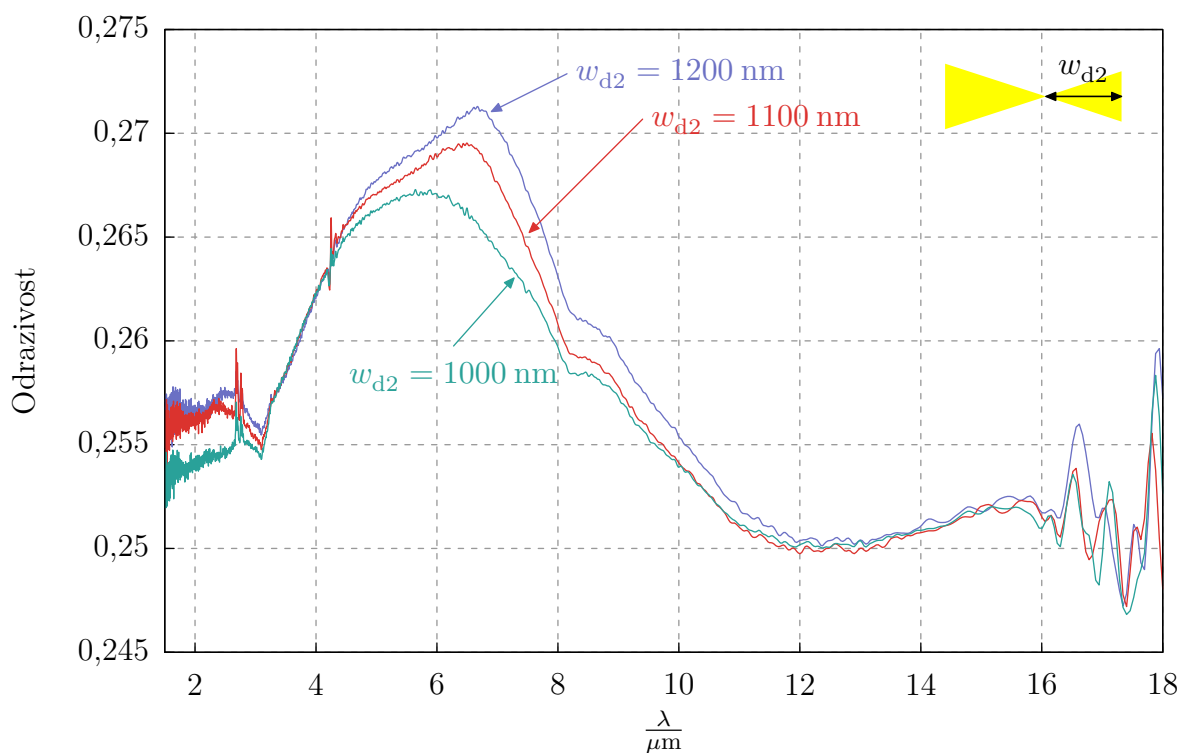
Tabulka 7.2 Plánované (d) a skutečné rozměry jednotlivých polí antén (v nm)

Pole	w_{1d}	h_{1d}	w_{2d}	h_{2d}	g_d	w_1	h_1	w_2	h_2	g
B11	800	533			200	700	470			440
B12	800	533			0	690	500			220
B13	800	533			-200	730	510			-200
B14	800	533			-400	845	525			-443
B21	1000	660			200	910	620			430
B22	1000	660			0	920	640			180
B23	1000	660			-200	1010	640			-240
B24	1000	660			-400	1040	640			-440
B31	1200	800			200	1100	780			420
B32	1200	800			0	1150	780			190
B33	1200	800			-200	1300	770			-380
B34	1200	800			-400	1210	800			-400
B41	800	533	700	46	200	700	500	610	440	400
B42	800	533	700	46	0	720	520	610	440	200
B43	800	533	700	46	-200	822	495	748	448	-243
B44	800	533	700	46	-400	857	514	737	450	-454
B51	1000	660	900	600	200	920	650	800	570	410
B52	1000	660	900	600	0	930	630	830	600	160
B53	1000	660	900	600	-200	1010	650	930	580	-210
B54	1000	660	900	600	-400	1060	650	940	580	-490
B61	1200	800	1100	733	200	1140	800	1030	710	360
B62	1200	800	1100	733	0	1120	780	1010	720	210
B63	1200	800	1100	733	-200	1260	810	1120	720	-250
B64	1200	800	1100	733	-400	1210	780	1110	720	-400
B71	800	533	600	400	200	720	520	540	380	370
B72	800	533	600	400	0	740	520	520	390	160
B73	800	533	600	400	-200	862	495	657	367	-281
B74	800	533	600	400	-400	848	507	634	388	-451
B81	1000	660	800	533	200	930	650	730	530	380
B82	1000	660	800	533	0	930	650	730	510	170
B83	1000	660	800	533	-200	1090	650	870	520	-330
B84	1000	660	800	533	-400	1060	660	880	530	-490
B91	1200	800	1000	66	200	1140	800	950	650	340
B92	1200	800	1000	66	0	1150	800	960	700	150
B93	1200	800	1000	66	-200	1280	800	1070	680	-340
B94	1200	800	1000	66	-400	1260	780	1050	670	-460

7 OPTICKÉ VLASTNOSTI PLASMONICKÝCH NANOSTRUKTUR



Obrázek 7.14 Experimentálně získaná odrazivostní spektra pro $w_{1d} = w_{2d} = 1000 \text{ nm}$, $h_{1d} = h_{2d} = 660 \text{ nm}$ - překryv antén.



Obrázek 7.15 Experimentálně získaná odrazivostní spektra pro $w_{1d} = 1200 \text{ nm}$, $h_{1d} = 800 \text{ nm}$, $g_d = 0$ - vliv asymetrie.

7.2 BOW-TIE ANTÉNY

8 Závěr

První část této diplomové práce se zabývala optimalizací procesu elektronové litografie následovaného depozicí zlaté vrstvy a lift-off zpracování pro tvorbu plasmonických antén na křemíkovém substrátu. V rámci této optimalizace byl nejprve proveden test expozičních dávek. Pomocí tohoto testu byla nalezena minimální dávka nutná pro plnou expozici rezistu $330 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Jak se ukázalo z pozdějších experimentů, při použití této dávky nicméně může vlivem operátorských chyb a geometrie struktur vzniknout nedostatečně exponované místo a tudíž není pro litografii nejvhodnější.

Na testovacích vzorcích byly zároveň odhaleny základní technologické nedostatky použitého postupu (otřepy struktur a nekompensovaný proximity efekt). Po zjištění mechanismu tvorby otřepů v průběhu lift-off procesu bylo vyzkoušeno několik postupů pro jejich redukci. V literatuře často doporučované použití vícevrstevných rezistů v praktickém testu selhalo pravděpodobně z důvodu nízkého rozdílu kritických dávek pro použité rezisty, což by bylo možné eliminovat použitím jiných rezistů. Dále tento postup mohl selhat taktéž z důvodu promísení jednotlivých vrstev při nanášení. Dále byl otestován vliv proximity efektu na otřepy vytvářených struktur. Experimentálně byly stanoveny parametry proximity funkce, které byly následně testovány při korekci metodou modulace dávky. Bohužel ani tato korekce nepřinesla dostatečně uspokojivé výsledky. Důvodem k selhání mohlo být chybné určení parametrů proximity funkce, jelikož experimentálně získané parametry se zásadně odlišovaly od parametrů získaných pomocí simulace, či z databáze doporučení. Jedním z nadějných postupů pro redukci otřepů by mohla být taktéž kombinace obou přístupů. Dodatečné odstranění otřepů pomocí hrotu AFM je z důvodu vysoké tažnosti zlata prakticky nemožné, smysl by ovšem mělo vyzkoušení chemického odstranění, jelikož utvořené otřepy jsou velmi tenké a při vhodně zvolené leptací směsi, by mohlo být možné je odstranit bez významného poškození struktur. Použití odprašování přes masku z negativně vyvolaného rezistu místo lift-off procesu by mohlo taktéž zabránit vzniku otřepů, nicméně při tomto postupu hrozí promísení horních vrstev substrátu a tím i zhoršení optických vlastností vytvořených struktur.

V druhé části práce byly studovány reflexní spektra asymetrických plasmonických struktur. Na základě FTIR měření a FDTD simulací byla stanovena hypotéza pro popis jednotlivých módů ve zkoumaných strukturách. První ze zkoumaných geometrií představuje dvojici disků. Byla ukázána závislost poloh rezonančních píků na velikosti struktur a vzájemné ovlivňování módů jednotlivých disků ve dvojici, efekty spojené s asymetrií struktury se bohužel ve zkoumané geometrii významně neprojeví. Druhou ze zkoumaných geometrií byly velice často používané dvojice bow-tie antén, výrazně zesilující pole uprostřed dimeru. Dle naměřených spekter se zdá, že bow-tie antény vykazují podobnou strukturu rezonancí, jako antény ve tvaru disků. Reflexní spektra se odlišovala víceméně tvarem rezonančních píků a změnou tvaru píku s rostoucí asymetrií u bow-tie antén.

Reference

- [1.] MAIER, Stefan Alexander. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer, 2007, 223 s. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [2.] BHARADWAJ, Palash; DEUTSCH, Bradley; NOVOTNY, Lukas. Optical antennas. *Advances in Optics and Photonics*, 2009, 1.3: 438-483.
- [3.] SHELDON, Matthew T.; ATWATER, Harry A. The plasmoelectric effect: optically induced electrochemical potentials in resonant metallic structures. *arXiv preprint arXiv:1202.0301*, 2012.
- [4.] BABOČKÝ, Jiří. *Tvorba plazmonických mikro a nanostruktur pomocí elektronové litografie*. Brno, 2012. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=51005. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [5.] DUB, Petr a Jiří PETRÁČEK. *Vybrané problémy z teorie elektromagnetického pole*. 2010, 61 s. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/~jirka/EM/tem-p.pdf>
- [6.] MIE, Gustav. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik*, 1908, 330.3: 377-445.
- [7.] BOHREN, Craig F.; HUFFMAN, Donald R. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [8.] *Optical antennas*. 1st pub. Editor Mario Agio, Andrea Alù. Cambridge: Cambridge University Press, 2013, xxiii, 455 s. ISBN 978-1-107-01414-5.
- [9.] BIAGIONI, Paolo; HUANG, Jer-Shing; HECHT, Bert. Nanoantennas for visible and infrared radiation. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75.2: 024402.
- [10.] NOVOTNY, Lukas. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Physical Review Letters*, 2007, 98.26: 266802.
- [11.] KALOUSEK, Radek, et al. Response of plasmonic resonant nanorods: an analytical approach to optical antennas. *Optics express*, 2012, 20.16: 17916-17927.
- [12.] ABB, Martina, et al. Interference, coupling, and nonlinear control of high-order modes in single asymmetric nanoantennas. *ACS nano*, 2012, 6.7: 6462-6470.
- [13.] CAO, Guozhong. *Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties & Applications*. Hackensack, NJ: Imperial College Press, 2004, 433 s. ISBN 978-186-0944-802.
- [14.] WIEDERRECHT, Gary P. *Handbook of nanofabrication*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2010, x, 296 p. ISBN 01-237-5176-4.
- [15.] RAI-CHOUDHURY, Prosenjit (ed.). *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication: microlithography*. Iet, 1997.
- [16.] REICHMANIS, E.; NOVEMBRE, A. E. Lithographic resist materials chemistry. *Annual Review of Materials Science*, 1993, 23.1: 11-43.
- [17.] STEPANOVA, Maria; DEW, Steven. *Nanofabrication: Techniques and Principles*. Springer, 2011.
- [18.] REIMER, Ludwig. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. *Measurement Science and Technology*, 2000, 11.12: 1826.
- [19.] PARIKH, Mihir. Corrections to proximity effects in electron beam lithography. I. Theory. *Journal of Applied Physics*, 2008, 50.6: 4371-4377.

- [20.] RAITH GMBH. *NanoSuite Software Reference Manual*. 6.0. Dortmund, 2011, 984 s.
- [21.] PARIKH, Mihir. Corrections to proximity effects in electron beam lithography. ii. implementation. *Journal of Applied Physics*, 2008, 50.6: 4378-4382.
- [22.] PMMA Data Sheet. In: MICROCHEM CORP. *Micro Chem: Innovative Chemical Solutions For MEMS and Microelectronics* [online]. 2001 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf
- [23.] ORLOFF, Jon (ed.). *Handbook of charged particle optics*. CRC press, 2008.
- [24.] URBÁNEK, Ivan. *Modernizace aparatury IBAD*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [25.] STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [26.] THOMAS, Deleporte. *Quantitative infrared Fourier transform spectroscopy: Absolute line intensities for $^{13}\text{CO}_2$ and HOBr*. Brusel, 2008. Disertační práce. Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, Département de Physique.
- [27.] VIJ, D. *Handbook of applied solid state spectroscopy*. New York: Springer, c2006.
- [28.] TOMPKINS, Harland G. *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*. New York: J. Wiley, 1999.
- [29.] YAO, Nan (ed.). *Focused ion beam systems: basics and applications*. Cambridge, UK, and New York: Cambridge University Press, 2007.
- [30.] MIRONOV, Victor. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences. Nizhniy Novgorod, 2004.
- [31.] STEVENS, L., et al. Determination of the proximity parameters in electron beam lithography using doughnut-structures. *Microelectronic Engineering*, 1986, 5.1: 141-150.
- [32.] ROMERO, Isabel, et al. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Optics Express*, 2006, 14.21: 9988-9999.