



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA PLAZMONICKÝCH ANTÉN PRO ANALYTICKOU TRANSMISNÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPII POMOCÍ IONTOVÉ LITOGRAFIE

FABRICATION OF PLASMONIC ANTENNAS FOR ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY BY
FOCUSED ION BEAM LITHOGRAPHY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michael Foltýn

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Horák, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Michael Foltýn**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Michal Horák, Ph.D.**
Akademický rok: 2021/22

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 bakalářské práce:

Příprava plazmonických antén pro analytickou transmisní elektronovou mikroskopii pomocí iontové litografie

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Lokalizované povrchové plazmonové rezonance v plazmonických anténách (kovových nanostrukturách) nacházejí uplatnění v širokém okruhu aplikací (např. v komunikačních technologiích, senzorech, medicíně či energetice). Využívá se přitom jejich schopnosti lokálně soustředit a současně zesílit elektromagnetické pole, což vede k zesílení optických procesů a umožňuje jejich lepší prostorové rozlišení. Pomocí velikosti, tvaru a volbou vhodného dielektrického prostředí plazmonických antén lze nastavit jejich optické vlastnosti pro specifické aplikace. Mapování rezonancí v plazmonických anténách s vysokým prostorovým a spektrálním rozlišením je prováděno metodami analytické transmisní elektronové mikroskopie a je zásadní pro porozumění jejich vzniku a pochopení jejich vlastností. Plazmonické antény se vyrábějí například pomocí iontové litografie naprášené kovové vrstvy. Kvalitu plazmonických antén ovlivňuje kvalita kovové antény (pravidelný tvar struktury a homogenita, velikost a orientace zrn polykrystalického kovu) a čistota substrátu (membrány z nitridu křemíku) okolo. Student se bude v rámci této bakalářské práce zabývat optimalizací přípravy plazmonických antén pomocí iontové litografie naprášené zlaté vrstvy.

Cíle bakalářské práce:

Proveďte rešerši v oblasti naprašování zlatých vrstev a přípravy plazmonických antén s využitím iontové litografie.

Optimalizujte proces naprašování zlaté vrstvy pro tloušťky 10–50 nm a výrobu plazmonických antén z těchto vrstev pomocí iontové litografie s cílem získat plazmonické antény nejvyšší možné kvality.

Seznam doporučené literatury:

HORÁK, Michal. Elektronová mikroskopie a spektroskopie v plazmonice. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/122351>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Středoevropský technologický institut VUT. Vedoucí práce Tomáš Šikola.

HORÁK, M., et al.: Comparative study of plasmonic antennas fabricated by electron beam and focused ion beam lithography. Scientific Reports, vol. 8, 2018, p. 9640.

KEJÍK, L., et al.: Structural and optical properties of monocrystalline and polycrystalline gold plasmonic nanorods. Optics Express, vol. 28, 2020, p. 34960.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato experimentálně zaměřená bakalářská práce se zabývá naprašováním zlatých vrstev a výrobou plazmonických antén metodou iontové litografie. Optimalizoval jsem proces naprašování zlatých vrstev metodou depozice za pomoci iontového svazku. Dále jsem optimalizoval proces výroby plazmonických antén za použití iontové litografie.

Naprašoval jsem zlaté vrstvy o tloušťkách 20, 30 a 40 nm různými depozičními rychlostmi. Jako nejlepší se z hlediska velikosti zrn projevila vrstva deponovaná rychlostí 2 Å/s. Z hlediska krystalografického složení však byly nejlepší vrstvy deponované rychlostmi 0,2 a 3 Å/s.

Vyráběl jsem tři typy antén, tyčinkovité anténky o délkách 240 nm a šířkách 40 a 80 nm a dále motýlkovité anténky (bowtie) s 20 nm mezerou mezi křídélky antény. Optimalizoval jsem parametry odprašování pro jednotlivé tloušťky vrstev a depoziční rychlosti, kterými byly vytvořeny. Největší počet dobrých antén byl dosažen u vrstev tlustých 20 a 40 nm. Pro výrobu bowtie antén je nejlepší použít vrstvy libovolné tloušťky v testovaném intervalu deponované rychlostí 3 Å/s. Zjistil jsem, že pro vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s vznikalo při iontové litografii velké množství redepozitu, který tak mohou při vhodném postupu zajistit optimální rozměry plazmonických antén alespoň v jedné ose.

Klíčová slova

plazmonické antény, zlatá vrstva, naprašování, IBAD, litografie, FIB

Abstract

This bachelor thesis is focused on sputtering of thin gold layers and manufacturing of plasmonic antennas using focused ion beam lithography. I optimised the process of sputtering of gold layers by ion beam assisted deposition. Furthermore, I optimised processes connected to manufacturing of plasmonic antennas by focused ion beam lithography.

I sputtered thin gold layers 20, 30 and 40 nm thick by various deposition rates. In terms of grain size, the best layers were those deposited with rate of 2 Å/s. From view of crystallographic composition, the best results were achieved by using deposition rates of 0.2 and 3 Å/s.

I made 3 types of antennas. Rod shaped antennas of 240 nm in length and widths of 40 and 80 nm, and bowtie antenna with 20 nm gap in between its wings. I further optimised parameters of ion etching for each thickness and deposition rate of sputtered layers used for creating antennas mentioned before. The highest quality of antennas was achieved when using layers 20 and 40 nm thick. For manufacturing of bowtie antennas however, layers of all thicknesses deposited by rate of 3 Å/s were optimal. I discovered, that for layers deposited with rate of 2 Å/s a lot of redeposited material got sputtered back on to antennas, which can bring the diameters of antennas closer to the desired value at least in one axis.

Keywords

plasmonic antennas, gold layer, sputtering, IBAD, lithography, FIB

FOLTÝN, Michael. *Příprava plazmonických antén pro analytickou transmisní elektronovou mikroskopii pomocí iontové litografie*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139474>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Michal Horák.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma *Příprava plazmonických antén pro analytickou transmisní elektronovou mikroskopii pomocí iontové litografie* vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Michala Horáka, Ph.D. s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

V první řadě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Michalovi Horákovi, Ph.D. za odborné vedení, rady, trpělivost a čas, který mi během tvorby této práce věnoval. Dále mu děkuji za provedení měření mých nanostruktur na transmisním elektronovém mikroskopu, v neposlední řadě za přátelskou atmosféru v rámci celé spolupráce a za všechny potřebné znalosti nutné k ovládnutí přístrojů, které mi po celou dobu předával. Mé díky patří také Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D. za jeho asistenci a rady ohledně naprašovací komory Kaufman. Také děkuji mému kolegovi Marku Patočkovi za provedení měření mých vrstev na mikroskopu atomárních sil.

Dále bych chtěl poděkovat mým dlouholetým přátelům Jakubu Urbanovi a Štěpánu Piknovi za společné snášení těžkostí spojených nejen se studiem. Nakonec bych chtěl velmi poděkovat své přítelkyni a mé rodině za jejich podporu i trpělivost během studia, bez které by tato práce nikdy nevznikla.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

1	Úvod.....	13
2	Stručný úvod do plazmoniky	15
2.1	Rozhraní kovu a izolantu	15
2.2	Lokalizovaný plazmonový polariton	16
2.3	Plazmonické antény	16
3	Příprava zlatých vrstev	19
3.1	Metody naprašování vrstev	19
3.1.1	Diodové naprašování	19
3.1.2	Radiofrekvenční naprašování	20
3.1.3	Magnetronové naprašování	20
3.1.4	Naprašování iontovým svazkem	20
3.2	Fáze růstu deponované vrstvy zlata	21
3.3	Vliv depozičních parametrů při naprašování	22
3.3.1	Vliv teploty a tlaku	22
3.3.2	Vliv substrátu, trajektorie atomů zlata a energie dopadajících iontů	23
3.3.3	Vliv depoziční rychlosti	25
3.4	Optimální zlatá vrstva.....	26
4	Optimalizace naprašování zlatých vrstev	27
4.1	Naprašovací komora Kaufman	27
4.2	Provedení depozic.....	29
5	Iontová litografie zlaté vrstvy	34
5.1	Změny v morfologii vrstvy	34
5.2	Vliv urychlovacího napětí a proudu iontů	35
5.3	Vliv celkové dávky iontů.....	35
5.4	Vliv sekundárních parametrů iontové litografie	36
5.5	Optimální nastavení iontového svazku.....	38
6	Optimalizace výroby plazmonických antén	40
6.1	Postup při optimalizaci iontové litografie	40
6.2	Optimální parametry vrstev	42
6.3	Výroba zlatých plazmonických antén.....	43
7	Závěr	50
	Reference.....	52
	Seznam zkratk	58

1 Úvod

Plazmonika se věnuje buzení a charakterizaci povrchových plazmonových polaritonů a z nich vycházejících lokalizovaných povrchových plazmonů. Povrchové plazmonové polaritony (PPP) jsou postupné elektromagnetické vlny šířící se podél nekonečného rozhraní kovu a dielektrika. Tyto vlny mají evanescentní charakter a pronikají hlouběji do dielektrika než do kovu. Povrchové polaritony lze vybudit elektromagnetickou vlnou dopadající na rozhraní, kde interaguje s elektronovým plynem uvnitř kovu a způsobuje kolektivní oscilace volných elektronů uvnitř kovu. Jestliže je však rozhraní konečné, dochází na jeho konci k odrazu povrchových polaritonů a vzniká tak stojaté vlnění, nazývané lokalizovaný povrchový plazmon (LPP). Jako konečné rozhraní kovu a dielektrika lze považovat jakékoliv kovové nanočástice v nevodivém prostředí, jež se díky svým plazmonickým vlastnostem chovají podobně jako radiové antény a jsou proto nazývány plazmonické antény. Tyto nanočástice jsou pak často používány v optice, biosenzorice a také v komunikačních technologiích [1], [2]. Plazmonické antény lze vyrábět mnoha různými způsoby a to jak chemicky, tak i skrze fyzikální principy. Pro výrobu antén pomocí fyzikálních principů je obvykle třeba mít vhodnou kovovou vrstvu, ze které následně litografickými procesy vyrobíme pole plazmonických antének. Tuto kovovou vrstvu lze vytvořit naprašováním, či napařováním požadovaného materiálu. Naprašování zlatých vrstev je založeno na principu ostřelování terče s deponovaným materiálem částicemi. Dopadající částice z povrchu terče vyřazují atomy deponovaného materiálu, které následně ulpívají na substrátu a postupně formují polykrystalickou vrstvu [3]. Samotná výroba plazmonických antének je obvykle prováděna metodou litografie elektronovým svazkem (EBL), či metodou litografie fokusovaným iontovým svazkem (FIB) [4]. Iontová litografie spočívá v odprašování atomů vrstvy dopadajícími ionty, pomocí nichž tak můžeme odstraněním materiálu vrstvy vytvořit na povrchu substrátu pole plazmonických antének.

Tato bakalářská práce volně navazuje na plazmonický výzkum na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT. Na ústavu byly studovány rozdílné přístupy ve výrobě zlatých plazmonických antén a jejich charakterizace pomocí spektroskopie energiových ztrát elektronů (EELS) a katodoluminiscence [5]. Byl zkoumán vliv různých litografických metod použitých při výrobě zlatých plazmonických antén [4]. Dále byla ověřována aplikovatelnost Babinetova principu u elektromagnetických polí zesilovaných vzájemně tvarově komplementárními zlatými anténkami [6], [7], [8], [9]. Také byl studován vliv morfologie vrstvy a byly porovnány plazmonické anténky vyrobené z polykrystalické a monokrystalické vrstvy a jejich plazmonické vlastnosti [10]. Výsledkem poslední jmenované práce bylo zjištění, že anténky vyrobené z vhodně nadeponované polykrystalické vrstvy mohou dosahovat podobných výsledků jako anténky monokrystalického charakteru.

Proces depozice zlaté vrstvy má velký vliv na vlastnosti z ní vyrobených antén. Tato bakalářská práce je experimentálně zaměřená, zabývá se výrobou plazmonických antén a má dva cíle. První cíl této práce je provedení rešerše v oblasti naprašování zlatých vrstev a přípravy plazmonických antén metodou iontové litografie. Druhý cíl je optimalizace procesu naprašování zlatých vrstev v intervalu tlouštěk 10–50 nm a optimalizace výroby plazmonických antén iontovou litografií pro získání plazmonických antén co nejvyšší možné kvality.

V práci se v kapitole 2 věnuji stručnému úvodu do problematiky plazmoniky a výroby plazmonických antének. V kapitole 3 rozebírám různé druhy metod naprašování zlatých vrstev, vliv depozičních parametrů na výslednou morfologii a na vlastnosti takto vytvořené zlaté vrstvy a specifikuji optimální nastavení těchto parametrů nutných pro získání co nejkvalitnější zlaté

vrstvy. Kapitola 4 popisuje samotné provedení optimalizace procesu naprašování zlaté vrstvy metodou depozice pomocí iontového svazku (IBAD) na přístroji Kaufman umístěném v laboratoři na Ústavu fyzikálního inženýrství a vyhodnocení takto získaných experimentálních výsledků. V kapitole 5 byla provedena rešerše výroby plazmonických antén metodou iontové litografie a vlivu parametrů svazku na vytvářené struktury. Kromě toho jsem také podrobně studoval vznik defektů a vad reziduálního materiálu vlivem iontového svazku a tím i vliv těchto vad na výslednou kvalitu plazmonických antén. V kapitole 6 byla provedena optimalizace výroby zlatých antének pomocí iontové litografie na mikroskopu FEI Helios NanoLab 660. Dále je v ní podrobně popsán mnou použitý postup při výrobě zmíněných antének společně s vyhodnocením provedené optimalizace a doporučením pro budoucí výrobu antének.

2 Stručný úvod do plazmoniky

Plazmonika je obor zabývající se vybuzováním a charakterizací povrchových plazmonových polaritonů (PPP) a lokalizovaných povrchových plazmonů. Povrchový plazmonový polariton je kvazičástice představující elektromagnetickou vlnu postupující po povrchu rozhraní kovu a dielektrika. Lokalizovaný plazmonový polariton (LPP) je speciální případ, kdy je postupná elektromagnetická vlna uzavřena na rozhraní konečných rozměrů a stává se tak stojatou vlnou. Objekt, na kterém je konečné rozhraní umožňující vznik LPP, se nazývá plazmonická anténa. Tyto antény se používají v optice, fotovoltaice, senzorce a mnoha dalších odvětvích [1], [2].

2.1 Rozhraní kovu a izolantu

Materiál s rozhraním typu kov-izolant interaguje s elektromagnetickou vlnou dle Maxwellových rovnic

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{ext}}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{\text{ext}} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.4)$$

kde elektrická indukce \vec{D} a elektrická intenzita \vec{E} popisují elektrickou složku, zatímco magnetická intenzita \vec{H} a magnetická indukce \vec{B} určují magnetickou složku. ρ_{ext} je poté hustota vnějšího náboje a \vec{J}_{ext} plošná hustota proudu. Řešením těchto rovnic pro rozhraní kovu a dielektrika je příčná vlna postupující podél rozhraní kovu a dielektrika, jejíž magnetická intenzita \vec{H} má nenulovou složkou H_y a elektrická intenzita \vec{E} nenulové složky E_x a E_z . Tato vlna je popsána rovnicemi

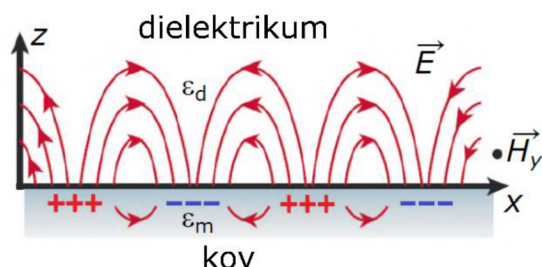
$$\vec{H} = (0, H_y, 0) = (0, A, 0)e^{ik_x x} e^{-k_z^{\text{d,m}} z}, \quad (2.5)$$

$$\vec{E} = (E_x, 0, E_z) = (iAk_z^{\text{d,m}}, 0, -Ak_x) \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} e^{ik_x x} e^{-k_z^{\text{d,m}} z}, \quad (2.6)$$

přičemž A je amplituda vlny určená z počátečních podmínek $(k_z^{\text{d,m}})^2 = k_x^2 - \frac{\omega}{c} \epsilon_r$, přičemž platí, že v prostoru dielektrika $\epsilon_r = \epsilon_d$ a v prostoru kovu $\epsilon_r = \epsilon_m$. Dále ϵ_d je relativní permitivita dielektrika a ϵ_m je relativní permitivita kovu. Podélnou složku vlnového vektoru k_x lze vyjádřit dle vztahu

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}, \quad (2.7)$$

který je disperzní relací postupující vlny svázané s kmity volných elektronů na rozhraní kovu a dielektrika jinak nazývané PPP či povrchový plazmonový polariton. Intenzita vzniklého PPP je exponenciálně tlumena jak v dielektriku tak v kovu se vzrůstající vzdáleností od povrchu rozhraní, jak je zobrazeno na obrázku 1. Podrobnější informace a jednotlivé kroky řešení jsou uvedeny například v těchto pracích [2], [5], [11].



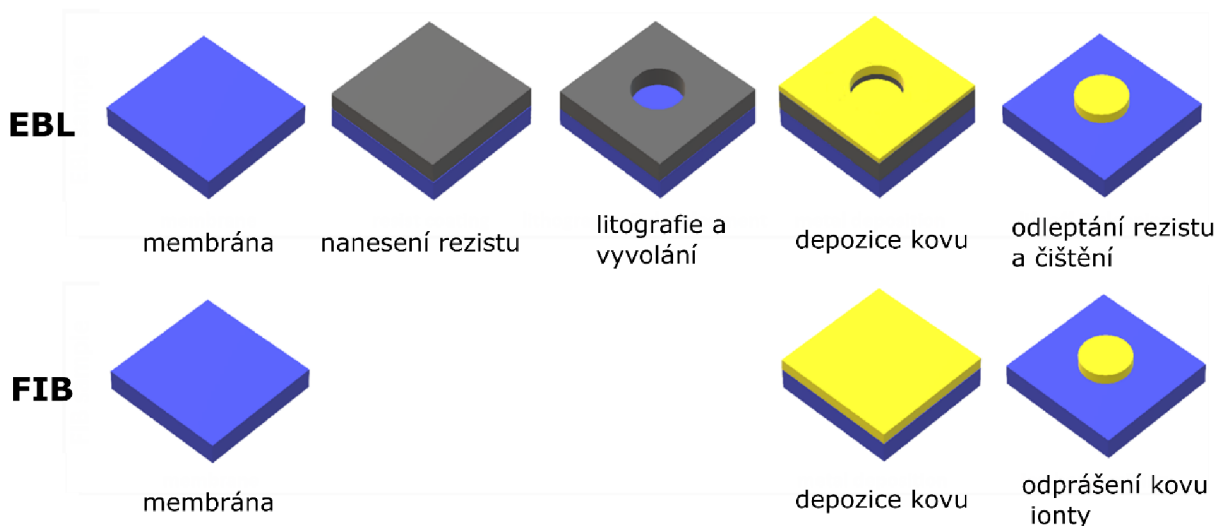
Obrázek 1: Schéma PPP šířícího se podél rozhraní dielektrika a kovu. Nenulová složka H_y magnetické intenzity \vec{H} je kolmá na nenulové složky E_x a E_z elektrické intenzity \vec{E} , převzato a upraveno z [2].

2.2 Lokalizovaný plazmonový polariton

V předchozí kapitole jsem uvedl povrchový polariton vznikající na nekonečném rozhraní. Pokud však uvažujeme rozhraní konečných rozměrů představované povrchem kovových nanočástic, vznikají díky odrazům PPP na okrajích nanočástic lokalizované rezonance povrchových polaritonů (stojaté vlnění omezené rozměry nanočástice). Tyto rezonance se nazývají lokalizované povrchové plazmony (LPP) [2]. Nanočástice, na kterých tyto rezonance vznikají, pak nazýváme plazmonické antény. Podrobnější informace naleznete například v [2].

2.3 Plazmonické antény

Dle [19] lze za plazmonické antény považovat jakékoliv kovové nanočástice. Vyrobit plazmonické antény je možné mnoha způsoby. Dva nejpoužívanější způsoby jsou elektronovou litografií (EBL) a litografií fokusovaným iontovým svazkem (FIB litografie). Výroba antén metodou EBL spočívá v nanesení rezistu na membránu, modifikování jeho vlastností elektronovým svazkem v místě, kde chceme mít naše struktury, a následném vyvolání rezistu chemickou cestou a odplavení zbytku rezistu. U výroby iontovou litografií je proces jednodušší, neboť se iontovým svazkem z vrstvy odstraní materiál v určitém místě, kde chceme mít finální antény. Oba popsané způsoby výroby plazmonických antén jsou uvedeny na obrázku 2. Metoda výroby iontovou litografií zaručuje, že vzorek nebude kontaminován chemickými látkami. Hrozí však kontaminace vlivem implantace iontů, které byly použity v průběhu výroby. Také je nevýhodou vysoká časová náročnost výroby větších polí antén. Principy výroby a porovnání výsledků obou procesů a jejich vlivů na plazmonické vlastnosti antén byly ověřeny a shrnuty zde [4]. Obě metody umožňují výrobu různých typů antén s detaily o rozměrech menších než 10 nm.



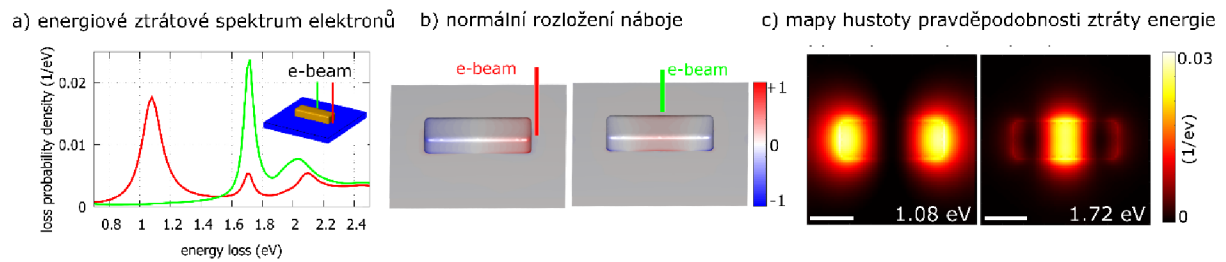
Obrázek 2: Známoství výroby plazmonických antén metodou litografie elektronovým svazkem (EBL) a metodou litografie fokusovaným iontovým svazkem (FIB). Přečvato a upraveno z [4].

Plazmonické vlastnosti antén lze charakterizovat pomocí optické i elektronové mikroskopie a spektroskopie. Nejjednodušší metodou je charakterizace pomocí optické spektroskopie, kdy jsou měřena spektra reflexe a transmise vzorku s nanostrukturami [12]. V koherenci řízené holografické mikroskopii lze určit nejen intenzitu, ale i fázi elektromagnetického pole v okolí antén. Proto je tato metoda vhodná pro studium vlivu antén na dopadající světlo [13], [14], [15]. Dále můžeme charakterizovat plazmonické antény pomocí rastrovací optické mikroskopie blízkého pole, která umožňuje studovat blízké pole antén. Pro detekci blízkého pole ve viditelných vlnových délkách světla se používá hrot z pokoveného optického vlákna s aperturou (označován a-SNOM). Pro studium infračerveného blízkého pole se používá jednoduchý hrot bez apertury, na kterém dochází k rozptylu světla (označován jako s-SNOM). Podrobnější informace jsou například v [16] a [17].

Plazmonické antény lze také charakterizovat pomocí rastrovací prozařovací elektronové mikroskopie (STEM, z anglického scanning transmission electron microscopy). Nejvhodnější metodou jejich charakterizace je však především metoda spektroskopie energiových ztrát prošlých elektronů (EELS), která umožňuje měřit energie jednotlivých módů plazmonových rezonancí v anténě s přesností na 100 meV s nanometrovým prostorovým rozlišením. Pomocí metody EELS lze také určit skutečnou tloušťku nanostruktur. Další metodou je katodoluminiscence, kdy jsou zachycovány fotony vyzářené ze vzorku po dopadu elektronů. Tato metoda umožňuje určit energie plazmonových rezonancí s rozlišením na 10 meV [5], [18]. Dále můžeme například určit chemické složení nanostruktur pomocí analýzy charakteristického rentgenového záření vzniklého interakcí primárních elektronů s elektronovými obaly atomů. Pro charakterizaci plazmonických antén metodou STEM je nutné, aby byly struktury vyrobeny na tenkých membránách. Optimalizaci výroby těchto struktur se zabývá tato bakalářská práce.

V rámci této práce budeme studovat dva typy plazmonických antén a to tyčinky a bowtie [19]. Na těchto nanočásticích dochází k odrazu kolektivních vlnění elektronů na okrajích antény a vznikají tak lokalizované plazmony. Charakteristiky, jež ovlivňují charakter těchto stojatých vln a také jednotlivé základní módy, jsou uvedeny například zde [20]. Základní módy těchto tyčinkových antén jsou podélný dipólový mód, kde je největší pravděpodobnost vybuzení LPP na okrajích antény. Dalším módem je podélný kvadrupólový mód, kdy je LPP vybužován

uprostřed antény zatímco na okrajích antény již méně. Poté následují vyšší módy jako příčný dipólový a příčný kvadrupólový mód. Zobrazení povrchového normovaného rozložení náboje a další charakteristiky podélných módů jsou uvedeny na obrázku 3.



Obrázek 3: V části a) je zobrazeno ztrátové energiové spektrum elektronů budících plazmonové rezonance na povrchu zlaté antény typu tyčinka o délce 240 nm a šířce 80 nm pro dvě pozice budícího svazku. Energii 1,08 eV odpovídá podélný dipólový mód, zatímco energii 1,72 eV odpovídá podélný kvadrupólový mód. V části b) je zobrazeno normované rozložení povrchového náboje v anténě typu tyčinka. Část c) zobrazuje mapu hustoty pravděpodobnosti ztráty energie elektronů interagujících s anténkou. Tyto mapy odpovídají podélnému dipólovému a podélnému kvadrupólovému módu. Převzato a upraveno z [20].

Faktory ovlivňující energii vznikajících stojatých vln jsou mimo jiné geometrie samotné antény, dále volba materiálu antény i substrátu, či prostředí. Kromě toho je také důležitá samotná kvalita antény, kterou lze charakterizovat jednak jejím povrchem, ale také velikostí zrn. Polykrystalický charakter vrstvy, ze které je anténa vyráběna, pak ovlivňuje kvalitu rezonancí povrchových plazmonů skrze přítomné hranice zrn, jež způsobují ztráty při přenosu energie, a tím snižují kvalitu samotných rezonancí. Jako nejlepší materiál pro výrobu plazmonických antén se tak jeví kovová vrstva monokrystalického charakteru [21]. Takové vrstvy lze většinou dosáhnout chemickou cestou, kdy však nelze předurčit uspořádání a umístění jednotlivých monokrystalických oblastí a tím i antén. Proto se většinou dává přednost vrstvám polykrystalickým, které vznikají obvykle pomocí depozice z plynné fáze (též nazývané physical vapour deposition). Velikost zrn, drsnost a celkové vlastnosti těchto vrstev lze poté modifikovat skrze depoziční podmínky při deponování materiálu a dále také volbou vhodné depoziční metody.

3 Příprava zlatých vrstev

Depoziční metody pro tvorbu vrstev různých materiálů se dělí do dvou hlavních kategorií, a to chemickou depozicí z plynné fáze (chemical vapor deposition, neboli CVD) a fyzikální depozicí z plynné fáze (physical vapour deposition, též zvaná PVD). Mezi depozice PVD patří i naprašování metodou IBAD. Vrstvy vytvořené fyzikální depozicí z plynné fáze lze rozdělit na napařované a naprašované vrstvy [3]. Napařovací metoda spočívá v zahřívání materiálu v tavicím kelímku, který se vypařuje a deponuje na substrát. Pro zahřívání materiálu se používají termočlánky či žhavicí vlákna, lasery či elektronové svazky. Nevýhodou této metody je její nízká depoziční rychlost a také požadavek vysokého vakua při depozičním procesu. Podrobnější informace a publikace ohledně napařování vrstev jsou uvedeny zde [22]. Fyzikální depozice z plynné fáze jsou charakteristické tvorbou vrstev polykrystalického charakteru. Dle [10] zlaté plazmonické anténky vytvářené z polykrystalických vrstev iontovou litografií mají oproti anténkám vyráběným z monokrystalické vrstvy větší odchylky od požadovaných rozměrů. Kromě toho mají polykrystalické anténky kolmější svislé stěny, zatímco monokrystalické anténky měly stěny více klenuté a deformované iontovým svazkem. Navzdory těmto rozdílům byly plazmonické rezonance v polykrystalických anténkách identické jako u monokrystalických antének [10]. Odtud tedy plyne, že pro výrobu plazmonických antén lze používat polykrystalické vrstvy zlata, aniž by byly negativně ovlivněny jejich plazmonické vlastnosti. Jedním z mnoha typů depozičních metod, který vytváří polykrystalické vrstvy, je metoda naprašování, již se budu věnovat ve zbytku kapitoly.

Napařovací metoda spočívá obvykle v ionizaci pracovního plynu (pro jejich inertnost se používají především vzácné plyny), jehož ionty jsou následně urychleny a svým dopadem na povrch terče vyrážejí atomy deponovaného materiálu, které následně ulpívají na substrátu. Vzhledem k principu fyzikálních depozic z plynné fáze je charakter takto vytvořených vrstev vždy polykrystalický. V nadcházejícím textu se však budu věnovat výhradně naprašování. Podrobněji je popsáno naprašování i ostatní metody depozic například v [3], [23], [24], [25].

3.1 Metody naprašování vrstev

Díky dobré elektrické vodivosti zlata lze požadované zlaté vrstvy vytvářet naprašováním všemi níže uvedenými metodami. Pro naprašování nevodivých vrstev je již třeba zvolit vhodnou metodu. Všechny metody naprašování a jejich charakteristiky jsou podrobně studovány autory [3] a [23], z jejichž prací jsem čerpal v dalších podkapitolách.

3.1.1 Diodové naprašování

Nejstarší metodou naprašování materiálu je diodové naprašování, někdy označované také jako katodové naprašování či DC sputtering. Terč s deponovaným materiálem i substrát jsou elektrodami, na které je přivedeno stejnosměrné napětí. V komoře je pracovní plyn, jenž je ionizován žhaveným výbojem. Takto vytvořené ionty jsou následně urychleny elektrickým polem na terč, kde dopadem vyráží atomy deponovaného materiálu, které následně ulpívají na substrátu. Tato metoda vyžaduje, aby terč i substrát byly vodivé, což znamená, že metoda je použitelná jen pro úzký výběr materiálů. Metoda je charakteristická velmi malou depoziční rychlostí, a proto není vhodná pro depozici tlustých vrstev. Kromě toho také dochází k poměrně velkému zahřívání spodních vrstev vrstvy a substrátu, což následně vede k vnitřnímu pnutí ve vrstvě a s tím spojenému vzniku defektů a vad deponované vrstvy. Zahřívání komory pak vede k uvolňování reziduálních plynů vlivem desorpce ze stěn komory a díky tomu často dochází ke

kontaminaci vrstvy cizími plyny a látkami. Pro minimalizování těchto nedostatků se často užívá chlazení substrátu i terče, který je pak nazýván chlazenou katodou. Požadavek na vodivost substrátu i terče pak vedl k užívání radiofrekvenčního naprašování. Podrobněji je tato metoda popsána například v [3], [23], [24], [25].

3.1.2 Radiofrekvenční naprašování

Na rozdíl od diodového naprašování radiofrekvenční metoda nevyžaduje, aby byl deponovaný materiál vodivý. V komoře je opět pracovní plyn, jenž volíme podle materiálu, který chceme deponovat. Tlak pracovního plynu uvnitř komory musí být mnohem nižší než v případě diodového naprašování a k jeho ionizaci se používá radiových vln generovaných zdrojem uvnitř komory. Ionizovaný plyn je následně urychlován napětím na terč, kde opět vyráží atomy deponovaného materiálu, které pak na substrátu vytvářejí deponovanou vrstvu. Frekvence radiových vln, které jsou nejčastěji používány při této metodě, jsou v rozmezí 0,5 až 30 MHz. Nevýhodou této metody je opět velmi malá depoziční rychlost. Je také možné, že při špatném uspořádání celé depoziční komory, kdy dochází ke styku radiových vln se substrátem, mohou na substrátu vznikat tzv. hotspots v místech uzlů stojatého elektromagnetického vlnění. Tento úkaz se projevuje především u substrátů s horší tepelnou vodivostí a vede k vnitřnímu pnutí ve struktuře a tím i k vzniku defektů a vad vrstvy. Tyto charakteristiky jsou zevrubněji popsány v literatuře, například v [3], [23], [26].

3.1.3 Magnetronové naprašování

Tato metoda je podobná jako diodové naprašování, avšak na rozdíl od diodového naprašování terč ani substrát nemusí být vodivé. V blízkosti terče je však udržováno magnetické pole, které ovlivňuje pohyb elektronů ze zdroje elektronů a prodlužuje jejich dráhu. Díky tomu dochází k většímu množství ionizací pracovního plynu. Kvůli většímu počtu iontů dopadajících na terč je z terče odprášeno více atomů deponovaného materiálu a je tak dosaženo větší depoziční rychlosti než u předchozích metod. Díky tomu, že ionizace plynu je lokální (blízko povrchu terče), je velmi omezeno znečištění stěn komor odprašovaným materiálem. V případě potřeby vytváření velkých vzorků však hrozí riziko nerovnoměrného pokrytí substrátu. Toto riziko však platí především v případě industriálních příprav kovových vrstev (pokovování vrtáků a nástrojů), zatímco pro případ vzorků malých rozměrů se tato nevýhoda nemůže projevit. Podrobnější charakteristiky magnetronového naprašování jsou uvedeny například v [25], [27], [28].

3.1.4 Naprašování iontovým svazkem

Tato metoda se také nazývá ion beam assisted deposition method (IBAD) a od předchozích metod se liší tím, že ionty, které jsou urychleny a dopadají na terč, pocházejí z iontového zdroje. Díky tomu je omezena možnost interakcí naprašovaných atomů s plynem určeným k ionizaci. Ionty tohoto plynu jsou následně opět urychleny elektrickým polem a dopadají na terč, kde vyráží atomy deponovaného materiálu. Použití iontového zdroje tak umožňuje depozici téměř jakéhokoliv materiálu a také zamezuje kontaminaci a přehřívání vzorku díky tomu, že k ionizaci plynu nedochází v prostoru, kde se deponuje. Velkou výhodou pak také je, že můžeme volně ovlivňovat množství iontů a tím i depoziční rychlost a zahřívání vzorku, na který deponujeme. Výhodou této metody je zároveň i to, že je omezena kontaminace terče. Díky těmto důvodům tak vzorky obvykle nemají na svém povrchu defekty a obecně kvalita takto naprašovaných vrstev bývá vysoká. Na FSI VUT je pro naprašování pomocí iontového svazku používána

depoziční komora Kaufman [29], podrobnější informace ohledně iontového naprašování jsou uvedeny v [30] a [31].

3.2 Fáze růstu deponované vrstvy zlata

Pro určení vlivu depozičních podmínek na výslednou vrstvu je důležité porozumět, jak deponovaná vrstva vzniká a k jakým dějům dochází v průběhu depozice. Tyto děje byly studovány především v pracích [32] a [33]. Autoři práce [32] zkoumali tyto procesy při depozici na křemíkové substráty. Děje při depozici by však měly být podobné i pro jiné substráty. Proces tvorby deponované vrstvy zlata lze rozdělit do čtyř fází.

První fáze, fáze nukleace, je děj, kdy první atomy zlata dopadají na substrát. Po dopadu se atom od povrchu opakovaně odráží a dopadá, dokud mřížce nepředá postupnými nárazy všechnu svou kinetickou energii. Teprve pak se uchytlí na vrstvě a zůstává na povrchu. Tento proces je porušován částečnou desorpcí již uchycených atomů vlivem dopadů jiných atomů. Růst malých zrn či shluků atomů začíná v zárodečných centrech na povrchu. Tato centra se vytvářejí ve chvíli, kdy do jednoho místa narazí vícero atomů a díky své hybnosti již zůstanou na povrchu. Tato zárodečná centra pak adsorbují další atomy zlata a plošně rostou díky interakcím založeným na aurofilitě. Ve chvíli, kdy bylo pokryto zhruba 25 % povrchu, přecházel růst vrstvy do fáze druhé. K tomuto přechodu došlo v experimentu ve chvíli, kdy tloušťka vrstvy byla kolem 0,27 nm.

Ve druhé fázi, fázi splynutí, se středy shluků zlata vzdalují, díky splynutí mnoha menších shluků do větších celků. Ačkoliv stále probíhá proces popsany v předchozí fázi, dominantní vliv na růst vrstvy mají nyní splynutí shluků poháněná difuzí. Malé shluky driftují po povrchu a při setkání s jiným shlukem se sloučí za účelem zmenšení povrchu a tím i snížení povrchové energie. Interakce mezi atomy zlata jsou podobné interakcím pozorovaným u vodíkových vazeb. Díky tomu a také díky nesmáčivosti zlata na povrchu křemíku se zlaté shluky chovají podobně jako kapky vody na hydrofobním podkladu. Tento princip tak podporuje již zmíněný drift jednotlivých shluků zlata. Těmito procesy postupně dojde k pokrytí zhruba 60 % povrchu substrátu. Později jsou shluky již tak velké, že driftují jen pomalu a růst vrstvy přechází do třetí fáze. V experimentu tento přechodový stav odpovídal tloušťce zlaté vrstvy zhruba 1,33 nm.

Třetí fáze je fázi adsorbčního růstu. Velké pokrytí povrchu substrátu a také malé driftové rychlosti velkých shluků způsobí, že začne nad difuzním splýváním shluků převažovat adsorpce dopadajících atomů zlata na povrch velkých shluků. Stále však dochází k pokrývání zbytku povrchu substrátu principy popsany u první a druhé fáze. Také stále převažuje růst shluků do stran, avšak shluky již začínají růst i do výšky. Díky tomu dochází ke vzniku prvních malých pórů mezi jednotlivými shluky. Povrch se stává drsnějším a nabývá globulárního charakteru. Ve chvíli, kdy je už pokryto kolem 90 % povrchu substrátu, přechází růst vrstvy do fáze čtvrté. Při tomto přechodu měla vrstva v experimentu tloušťku 5,5 nm.

Čtvrtá fáze je fázi růstu zrn. Pohyb jednotlivých shluků je již zcela omezen a rostou tak jednotlivá zrna. Růst probíhá primárně do výšky. Hranice mezi jednotlivými zrny lze považovat za defekty krystalové mřížky, a proto mají jednotlivá zrna tendenci se relaxovat a zmenšit povrch zrn co nejvíce. To způsobuje nespojitý růst jednotlivých zrn a finální formaci jejich hranic. Proto se póry zaplňují a pod povrchem vrstvy má zlato charakter pospolitého kovu bez jakýchkoliv dutin. Jinými slovy jsou v tomto procesu póry z povrchu pohřbeny novými vrstvami zlata, avšak pod povrchem jsou zaplňovány zrny, jež se snaží přeuspořádat co nejvýhodněji. Výsledkem tedy je, že všechny vrstvy tlustší jak 6 nm mají póry blízko

povrchu, avšak pod povrchem již póry nejsou přítomné. Díky omezení růstu zrn ve vodorovném směru jsou zrna mírně deformována do tvaru malých válců.

Na základě znalosti těchto principů tak lze odvozovat, že vlastnosti vrstvy a s ní i velikost zrn je nejvíce ovlivněna v průběhu prvních dvou fází růstu, což odpovídá 1 nm zlata na křemíkovém substrátu. Kromě toho je také zřejmé, že růst vrstvy bude silně ovlivněn typem substrátu či adhezí vrstvou, na které deponujeme. Principy růstu by však měly zůstat podobné pro všechny typy substrátů. Podrobnější informace naleznete například v [32], [33].

3.3 Vliv depozičních parametrů při naprašování

Na základě dříve popsaných principů se v plazmonice snažíme vyrobit co nejlepší plazmonické antény. Nejlepší jsou antény, které jsou samy o sobě ideálním monokrystalem. V případě výroby antén libovolného tvaru je tak možnost vyrobit anténky z monokrystalické vrstvy zlata. Některé studie prokázaly, že antény vyrobené z monokrystalické a polykrystalické vrstvy mohou dosahovat podobné kvality [10]. Mým cílem tedy je vytvořit co nejlepší plazmonické antény z polykrystalické naprašované vrstvy, jejíž kvalitu lze ovlivnit depozičními parametry popsány v následujících podkapitolách.

3.3.1 Vliv teploty a tlaku

Vliv teploty při depozici na výsledný charakter vrstev byl studován jak pro tekuté substráty [34], [35], tak i pro klasické pevné substráty ve formě substrátů s adhezí vrstvami a SiO₂ destiček [36],[37],[38]. Všichni autoři uvedených prací uvádějí, že vyšší teplota vedla k zvětšení zrn deponované vrstvy či nanočástic vytvářejících se v tekutém mediu sloužícím jako substrát. Kromě samotné teploty uvnitř komory byly také testovány podmínky, kdy teplota terče byla udržována konstantní a měnila se jen teplota substrátu [34], [35], anebo naopak terč byl zahříván na různé teploty a substrát byl udržován na konstantní teplotě [34]. V obou případech opět platilo, že s vyšší teplotou jak terče, tak i substrátu vznikají větší zrna deponované vrstvy, či případné nanočástice vznikající v tekutém substrátu. Zahřívání terče i substrátu je přirozeným úkazem v průběhu depozice, a to díky dopadům iontů na terč, respektive atomů zlata na substrát. Toto zahřívání by tedy mělo mít pozitivní vliv na velikost zrn vznikající vrstvy. Dle [32] jsou však velikosti zrn a obecné charakteristiky vrstvy rozhodnuty a ovlivněny podmínkami při depozici prvních pár jednotek nm. To znamená, že terč ani substrát obvykle na začátku depozice nejsou zahřáté, a proto je vhodné nechat terč bombardovat ionty ještě před samotnou depozicí. Vyšší teplota terče tak napomůže k vytváření větších zrn a kromě toho toto počáteční ostřelování terče očistí od zoxidovaných vrstev a kontaminací z atmosféry komory. Důvod, proč s vyšší teplotou roste velikost zrn na základě principů z [32], nejspíše je, že vyšší teplota terče vede k vyšší kinetické energii odprášených atomů zlata z terče, a tím i k vyšší teplotě substrátu, která pak vede k podmínkám umožňujícím difuzi shluků zlata a tím i tvorbu větších shluků na povrchu, jež pak přímo vedou k větší velikosti zrn. Při naprašování zlata do tekutého substrátu bylo pozorováno, že vyšší teplota způsobuje vyšší povrchové napětí mezi substrátem a deponovaným materiálem, čímž usnadňuje difuzní splynutí zlatých shluků a napomáhá růstu větších částic [35]. Je nepřekvapivé, že s větší velikostí nanočástic se jejich počet snižoval [35]. Ačkoliv se jednalo o nanočástice vznikající v tekutém substrátu, můžeme očekávat stejný trend i u depozic na tuhý substrát pro zrna. Ve všech výše uvedených pracích bylo objeveno, že zatímco malá zrna měla kulový charakter, pro velká zrna toto již neplatilo a měla tvar polygonálního typu.

Vliv tlaku uvnitř komory při depozici byl studován z hlediska vlivu na velikost zrn [35] a také z hlediska jejich složení dle krystalografických rovin [39], avšak ani v jedné z uvedených prací

nebyl zohledněn či studován vliv kontaminace. V případě [35] byl tlak měněn v intervalu 0,13 až 0,30 mbar, v případě [39] to pak bylo od 0,055 mbar do 0,25 mbar. V obou případech bylo zřejmé, že tlak v komoře neovlivňuje velikost zrn či nanočástic. To vedlo autory k jasnému závěru, že dráha atomů zlata na substrát je v těchto řádech tlaků bezsrážková, což bylo potvrzeno také na základě toho, že vzájemná vzdálenost terče a substrátu (a s ní měnící se pravděpodobnost srážek atomů zlata s atomy atmosféry) neměla na vlastnosti vrstev žádný vliv. Bylo potvrzeno, že tlak atmosféry v komoře ovlivňuje i zastoupení krystalografických rovin v deponované vrstvě [39], pro všechny tlaky byla dominantní rovina (111), přičemž s rostoucím tlakem bylo zastoupení roviny (111) větší. Následovaly pak roviny (200), (220) a nakonec jen málo zastoupená rovina (311). Kromě toho autoři uvádí, že pro nejnižší testovaný tlak 0,055 mbar byl povrch nejvíce hladký a zrna byla nejmenší (kolem 25 nm v průměru). Pro tlak 0,085 mbar byl povrch více drsný a především se začaly objevovat útesovité defekty povrchu. Zrna byla také větší, kolem 35-50 nm v průměru. Pro vyšší tlaky pokračoval trend zvyšující se drsnosti povrchu. S rostoucím tlakem rostlo také množství defektů deponované vrstvy. Velikost zrn již však zůstávala stejná jako u tlaku 0,085 mbar. Podrobnější informace ohledně vlivů teploty a tlaku jsou uvedeny v [34], [35], [36], [37], [38] a [39].

Z těchto poznatků plyne, že ideální by bylo naprašovat vrstvy za vyšších teplot uvnitř komory, popřípadě mít sestavu s výhřevem terče a substrátu. Tím získáme vrstvy s většími zrny. Tlak, při kterém deponujeme, by měl být ideálně vyšší, v řádech desetin milibaru, aby bylo limitováno množství krystalografických rovin jiných než (111). Různorodost povrchu z krystalografického hlediska totiž vede k nerovnoměrnému odstraňování materiálu v průběhu iontové litografie. Tlak však nesmí být příliš vysoký, protože by docházelo ke srážkám deponovaných atomů s atomy atmosféry a již by byl ovlivněn růst a tím i charakteristiky deponované vrstvy. Za standartních deponovacích tlaků nižších než 30 Pa [34] však toto riziko nehrozí, a tedy by vlastnosti deponované vrstvy neměly být ovlivněny ani vzdáleností mezi terčem a substrátem.

3.3.2 Vliv substrátu, trajektorie atomů zlata a energie dopadajících iontů

Vlastnosti deponované vrstvy závisí také na použitém substrátu či adhezni vrstvě, na kterou je zlato deponováno. Mezi jedny z nejčastěji používaných substrátů se řadí křemík a sklo. Tyto materiály byly porovnávány v pracích [40], [41]. Ve [40] hodnotili pravděpodobnost záchytu zlatého atomu v počátečních fázích naprašování pomocí aproximativního modelu zanedbávajícího vlivy difuze, reemise a seskupování zlatých atomů, společně s předpokladem, že pravděpodobnost uchycení zlata na zlatou vrstvu je 100 %. Dle tohoto modelu vychází, že pro křemíkový substrát je pravděpodobnost kolem 92 %, ale pro sklo je pravděpodobnost záchytu jen 59 %. Znamená to tedy, že zatímco u křemíkového substrátu je růst vrstvy poměrně konstantní v čase, u skleněného substrátu se naopak rychlost růstu vrstvy zvyšuje s časem, dokud se neustálí. Zdůvodnění je jednoduché. Jak se postupně pokrývá sklo zlatem, zlato má větší pravděpodobnost záchytu na již zachycené zlaté shluky. Po dosažení kompletního pokrytí skla zlatem je již růst vrstvy konstantní v čase. Tyto skutečnosti byly potvrzeny i v experimentu [40]. Kromě toho má sklo za stejných podmínek větší drsnost, více pórů i vad a jednotlivá zrna mají elipsovité tvary různých velikostí [40], [41]. To je způsobeno tím, že při naprašování dochází k majoritnímu růstu zlaté vrstvy na již existujících zlatých shlucích a omezenému růstu na skleněném povrchu. Toto vede k nehomogenitám v morfologii a tím ke vzniku pórů, velké drsnosti povrchu a různým velikostem zrn. Tyto vady jsou však postupně eliminovány dlouhým časem depozic. U iontového naprašování se regenerační efekt povrchu zlata projevil při době depozice nad 10 minut [40], [41], [42]. Zlatá vrstva deponovaná na

křemík byla charakteristická homogenním povrchem bez vad. Zrna měla kulatý tvar a nerovnosti byly okolo 2 nm. V porovnání se sklem měla vrstva na křemíkovém substrátu větší zrna a zároveň menší drsnost a neměla póry. Při použití slídových substrátů byly výsledky de facto identické jako při použití skleněného substrátu [41]. V práci [42] byly také jako substráty porovnávány polyetylen a sklo. Polyetylenový substrát způsobil, že vrstva měla větší zrna než při použití skleněného substrátu, avšak vrstva držela špatně na povrchu substrátu. Nevýhodou také bylo menší zastoupení krystalografické roviny (111) než u skla. Menší drsnost skla usnadňuje difuzi na povrchu, a tím podporuje rychlejší růst samotné vrstvy. To platí i pro jiné substráty. Mimo jiné také vyšší drsnost povrchu substrátu většinou vede k větší drsnosti výsledné vrstvy a také platí, že na méně drsný povrch se zlato zachycuje obecně lépe, ve smyslu že vrstva je více homogenní a rovnoměrná, a tím je snížena výsledná drsnost nadeponované vrstvy. Na vlastnosti výsledné vrstvy má také vliv adhezní vrstva, která má obvykle zajistit pevnější uchycení zlata k substrátu. Tuto adhezní vrstvu pak lze do určité míry považovat za jakýsi substrát. Byly hodnoceny dva druhy materiálů, a to titanová a germaniová adhezní vrstva [43]. Ačkoliv byly tyto vrstvy hodnoceny pro naprašování stříbra, můžeme očekávat podobné výsledky i u zlata. Titanová vrstva způsobila, že nadeponovaná stříbrná vrstva měla větší zrna, ale také větší drsnost povrchu. Germaniová vrstva pak způsobila vznik menších stříbrných zrn s obecně jemnějším povrchem vrstvy. Autoři se domnívají, že důvodem pro tyto rozdíly jsou různé disociační energie. Uvádějí, že pokud je disociační energie mezi materiálem adhezní vrstvy a deponovaným materiálem větší než disociační energie mezi atomy deponovaného materiálu, dochází pak ke vzniku jemné struktury s malými zrny.

Kromě vlivu na strukturu naprašované vrstvy má adhezní vrstva vliv také na plazmonické vlastnosti antének [44], [45]. Byly porovnávány plazmonické vlastnosti zlatých antének na skle a na 2 nm tlusté vrstvě titanu či chromu. Bylo experimentálně dokázáno, že adhezní vrstva titanu i chromu způsobuje menší intenzitu plazmonických rezonancí, dále způsobuje zvětšení intervalu energií vybuzených rezonancí. Pro oba materiály adhezních vrstev byl také zjištěn červený posuv energií jednotlivých rezonančních módů. Autoři uvádějí, že i 1 nm tlustá vrstva způsobuje velké tlumení rezonancí. Tato tlumení jsou způsobena větší imaginární složkou dielektrické funkce u titanu a chromu oproti zlatu, jež je zodpovědná za disipaci energie plazmonů. Pro ilustraci, pro energii budícího fotonu 1,7 eV odpovídá dielektrická funkce titanu $\epsilon_{Ti} = -3,98 + 16,4i$. Pro zlato je $\epsilon_{Au} = -18,7 + 1,2i$. Pro chrom je imaginární část ještě větší než u titanu, a proto se titan zdá vhodnějším materiálem na adhezní vrstvu. Kromě dielektrické funkce tlumení způsobuje také vznik sloučenin titanu a zlata na rozhraní těchto kovů. Na rozhraní vznikaly sloučeniny TiAu, Ti₃Au a TiAu₂. Bylo prokázáno, že právě ony jsou zodpovědné za červený posuv energií plazmonických módů [45]. Kromě toho také způsobují nehomogenitu naprášené vrstvy zlata a ovlivňují jeho morfologii. Proto je lepší adhezní vrstvy při výrobě plazmonických antén neaplikovat. Podrobnější informace jsou například v [44], [45].

Na morfologii vrstvy má velký vliv mimo jiné i úhel, pod kterým dopadají atomy zlata deponovaného na substrát [46]. Pro úhel mezi trajektorií dopadajících atomů zlata a rovinou substrátu kolem 80° začaly při depozici vznikat viditelná zvlnění povrchu zlaté vrstvy. Vlnový vektor těchto vln na povrchu měl směr kolmý ke směru, ze kterého dopadaly atomy zlata. Od úhlu 45° se začala zvyšovat drsnost povrchu a jednotlivá zrna začala být více rozeznatelná právě díky větší drsnosti povrchu. Drsnost pak rostla se zmenšujícím se úhlem dopadu. Samotná zvlnění však byla stále přítomná. Nebyla pravidelná a často se vlny na povrchu spojovaly či rozdělovaly, a tím vytvářely složitější příkopové útvary. Největší délka jednotlivých povrchových zvrásnění byla pro úhel dopadu 80° a dosahovala průměrně 200 nm. Pro kolmý dopad vznikala jemnější povrch, avšak také byla menší velikost zrn. Na povrchové zvrásnění měla vliv také energie iontů dopadajících na terč. Obecně platilo, že pro menší energie iontů

pracovního plynu byla drsnost i zrna menší a délka jednotlivých zvlnění byla větší. Celý experiment je popsán podrobněji v [46].

Vliv energie iontů dopadajících na terč byl experimentálně studován v [43], [46] a [47]. V práci [48] byl studován vliv urychlovacího napětí iontů na charakteristiky zlatých nanočástic zachytávaných na tekutém substrátu. Díky provázanosti urychlovacího napětí a energie iontů dopadajících na zlatý terč však výsledky budu interpretovat jako vliv energie. V případě [47] byl vliv energie určován pro depozici měděné vrstvy a v případě [43] byla deponována vrstva stříbrná. Pokusím se však výsledky těchto prací uplatnit i na zlaté vrstvy na základě toho, že si tyto uvedené práce vzájemně odpovídají, a proto můžeme očekávat identické výsledky i pro zlaté vrstvy. Při depozici mědi iontovým naprašováním bylo zjištěno, že pro stejné podmínky s vyšší energií iontů dopadajících na terč se zrna zmenšovala, ale drsnost naopak rostla. Při vyšších energiích bylo také dosaženo obecně menšího objemu zrn. Nevýhodou však bylo zvýšené vytváření defektů ve formě žlábků a útesovitých útvarů na povrchu vznikající vrstvy. V práci je také uvedeno, že docházelo k nasycení drsnosti povrchu. Drsnost se pro energie iontů vyšší jak 0,2 keV již nezvyšovala. Později byla analýzou v transmisním elektronovém mikroskopu potvrzena teorie, že póry a jiné defekty se nacházejí pouze u povrchu, zatímco vnitřní kov vrstvy byl zcela homogenní. Podrobněji jsou získané výsledky popsány v [47]. V případě naprašování stříbra byly výsledky stejné, a to že vyšší energie dopadajících iontů a tím i vyšší energie atomů zlata dopadajících na substrát vede k růstu menších zrn a k méně drsnému povrchu. Je zajímavé, že tento trend platil jak pro naprašování, tak pro napařování. Zevrubněji jsou výsledky popsány v [43]. Pro naprašování zlatých vrstev bylo v práci [48] ukázáno, že vyšší urychlovací napětí iontů a s ním i jejich vyšší energie způsobila růst menších zrn, avšak oproti nižším použitým napětím měla distribuční funkce velikostí zrn mnohem větší pološířku. Znamená to tedy, že je povrch více různorodý a podle toho se nejspíše bude lišit i drsnost povrchu.

3.3.3 Vliv depoziční rychlosti

Depoziční rychlost má zásadní vliv na morfologii vznikající vrstvy. Tuto rychlost depozice lze nejnádhněji měnit výkonem výboje generujícího ionty ostřelující terč. Vyšší výkon výboje totiž znamená více iontů dopadajících na terč, a tím také více naprašovaných atomů za jednotku času. V [49] byl vliv depoziční rychlosti testován při naprašování zlata, wolframu a platiny. Naprašovali různě tlusté vrstvy dvěma rychlostními módy, jejichž depoziční rychlost ovlivňovali proudem výboje a extrakčním napětím. Takto otestovali iontové naprašování i diodové naprašování a pro obě metody byly výsledky podobné. Zjistili, že pro tenké vrstvy zlata a wolframu nebyly viditelné žádné rozdíly v morfologii vrstev deponovaných pomalým a rychlým módem. Pro platinu vznikala u rychleji deponované vrstvy větší zrna s menšími prasklinami a vadami povrchu. Pro tlusté vrstvy všech materiálů již však povrch měl obecně větší zrna a větší vady povrchu než u tenkých vrstev. Kromě toho pro tlusté vrstvy deponované rychlým módem vznikala zrna ještě větší než pro stejné vrstvy deponované pomalu. Také množství vad povrchu a jejich rozměry byly menší. Pro dodatečné informace viz [49]. Podobných výsledků bylo dosaženo při magnetronovém naprašování zlata na polystyren, kdy vyšší depoziční rychlost způsobila vznik vrstev s menší velikostí zrn a lepší vodivostí vrstvy [50]. Zajímavým výsledkem v práci [51] je, že nejmenší drsnosti povrchu zlatých vrstev v řádu desetin nanometrů bylo dosaženo při výkonu výboje 15–80 W a pro výkon nižší i vyšší pak drsnost povrchu zase rostla. Díky provázanosti drsnosti povrchu s velikostí zrn tak lze usuzovat, že pro uvedený interval výkonu výboje také vznikala nejmenší zrna.

3.4 Optimální zlatá vrstva

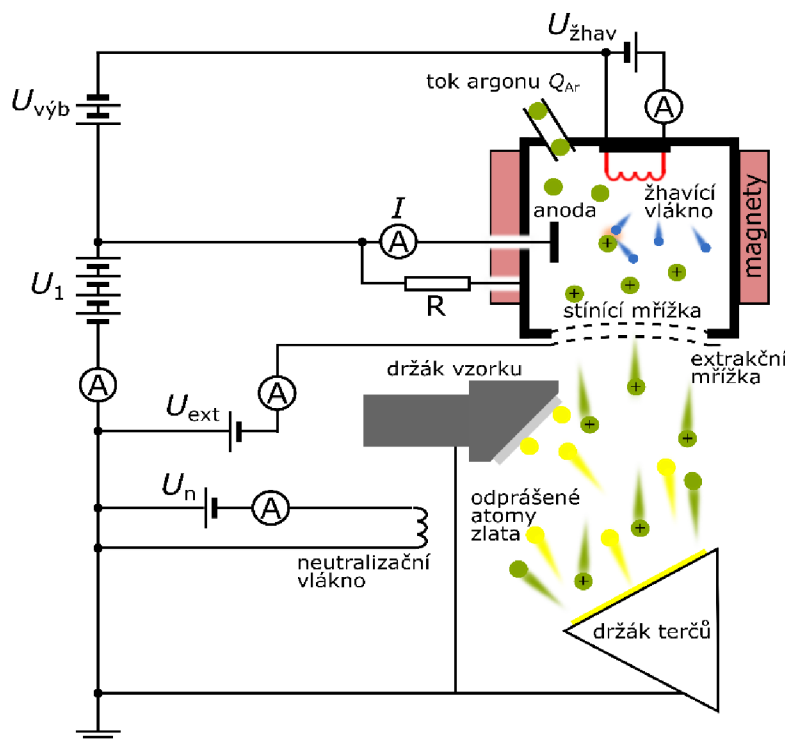
Dielektrická funkce i samotná morfologie povrchu zlaté vrstvy silně závisí na depozičních podmínkách [52]. Dle [43] velikost zrn ovlivňuje imaginární složku elektrické permitivity zlata, avšak na reálnou část příliš vliv nemá. Obecně však platí, že větší zrna způsobují zmenšení imaginární složky, která je spojována se ztrátami energie plazmonových rezonancí a jejich tlumením. Autoři předpokládají, že je to dáno menší hustotou hranic zrn. Vyšší drsnost povrchu vede k větším ztrátám, a tím také k tlumení plazmonových rezonancí. Vliv drsnosti je však mnohem menší než vliv velikosti zrn. Nejspíše je to díky tomu, že nehomogenita povrchu sice narušuje šíření plazmonových rezonancí, ale také vede k efektivnějšímu zachytu fotonů, a tím usnadňuje vybudování plazmonových rezonancí. Je také zajímavé, že pro zlatá zrna menší než 1 nm LPP de facto vymizí vlivem toho, že takto malá zrna se již chovají spíše jako molekula než zrno. Podrobněji je vliv morfologie popsán v [43] a [54].

Na základě těchto poznatků a závěrů uvedených v předchozích kapitolách tak můžeme určit depoziční podmínky zlaté vrstvy optimální pro výrobu a aplikaci plazmonických antén. Drsnost povrchu pro nás dle [43] a [54] až takový význam nemá, avšak velikost zrn je zcela zásadní. Větší zrna totiž vylepšují intenzitu LPP a také umožňují lepší a přesnější tvorbu plazmonických antén. Proto je vhodné použít jako substrát například leštěný křemík s krystalografickou rovinou (100), který byl oproti jiným substrátům charakteristický menší drsností zlaté vrstvy a většími zrny [41]. Lze použít i jiné substráty, nejlépe s hladkým povrchem pro omezení defektů a drsnosti deponovaných vrstev. Výhodou je použít substrát, na kterém se zlato bude chovat nesmáčivě, kvůli usnadnění difuzního pohybu shluků zlata po povrchu napomáhajícímu vzniku větších zrn. Jedním z vhodných substrátů jsou i SiN_x membrány určené pro transmisní elektronovou mikroskopii. Substrát je lepší nepokryvat adhezí vrstvou, není-li to nezbytně nutné. Dále je důležité pro získání větších zrn při naprašování zajistit vyšší teplotu uvnitř komory, či případně zvýšit teplotu substrátu a zlatého terče. Tlak uvnitř komory v průběhu depozice by měl být dostatečně nízký, aby byla omezena možnost kolize atomů zlata s pracovními, či reziduálními plyny v komoře. Tomu odpovídají tlaky do desetin milibarů. Pro limitaci vzniku defektů a zvlnění povrchu vrstvy je důležité, aby deponované atomy zlata dopadaly na substrát kolmo k povrchu. I malá odchylka od tohoto dopadového úhlu totiž způsobí vznik velkých nerovností a vad povrchu. Kromě toho je vhodné použít vysoké energie iontů dopadajících na terč, společně s jejich větším počtem, vedoucím k vyšší depoziční rychlosti. Oba tyto parametry totiž vedou k větším zrnům.

4 Optimalizace naprašování zlatých vrstev

Mým úkolem je optimalizovat proces depozice zlatých vrstev pro výrobu plazmonických antén vhodných pro použití v analytické transmisní elektronové mikroskopii. Zlatá vrstva byla naprašována iontovým svazkem (metoda IBA). Jako substrát jsem použil 30 nm tlusté SiN_x membrány od společnosti Agar Scientific.

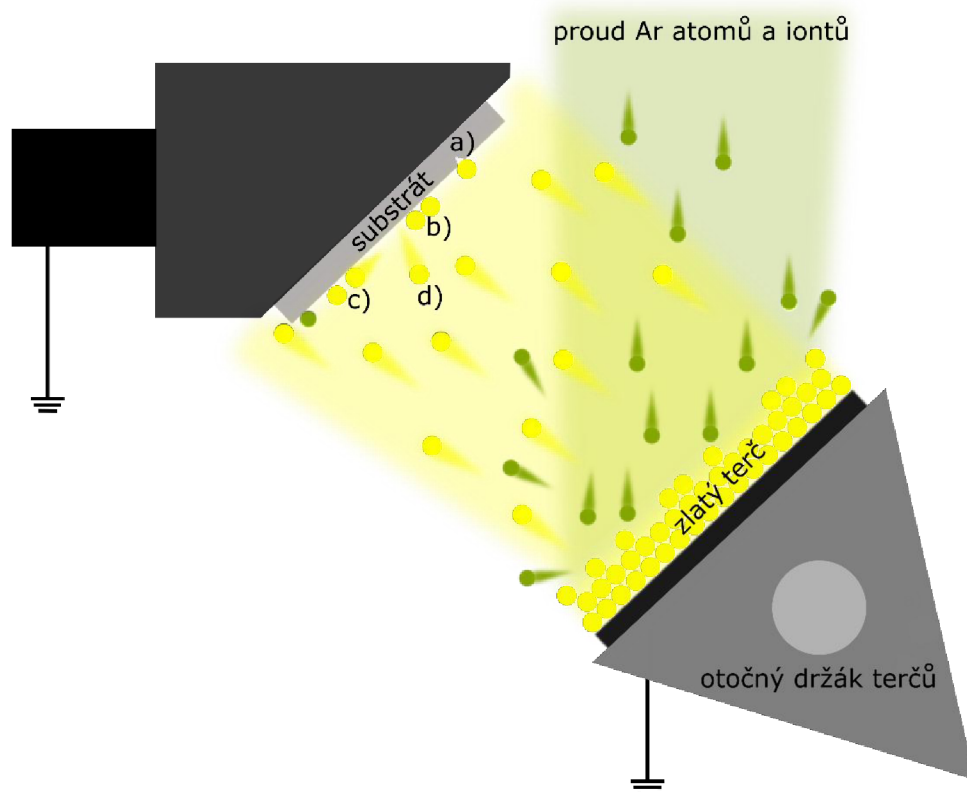
4.1 Naprašovací komora Kaufman



Obrázek 4: Schéma zapojení iontového zdroje uvnitř komory Kaufman. Napětí U_{zhav} slouží pouze k žhavení vlákna, z něhož jsou termoemisi emitovány elektrony. Ty jsou urychleny napětím $U_{\text{v\u00fdb}}$. Takto urychlené elektrony srážkami ionizují argon a způsobují výboj uvnitř komory, jehož výbojový proud I měříme. Ionty jsou extrahovány extrakční mřížkou s napětím U_{ext} a jejich energii určujeme nastavením napětí U_1 . Takto urychlené ionty pak ostřelují uzemněný terč. Neutralizační vlákno je možné použít při naprašování nevodivých materiálů, pokud by se terče nabíjely. Neutralizační vlákno emituje elektrony, které neutralizují ionty argonu, čímž omezují nabíjení terčů. Obrázek volně vychází ze schématu uvedeného v bakalářské práci [58].

Naprašování jsem prováděl na přístroji Kaufman, který je používán na Ústavu fyzikálního inženýrství [29], [58]. Schéma elektrického zapojení elektrod uvnitř přístroje je uvedeno na obrázku 4. Přístroj používá širokosvazkový Kaufmanův iontový zdroj. Uvnitř tohoto zdroje je wolframové vlákno, ze kterého jsou termoemisi generovány elektrony. Ty jsou urychlovány výbojovým napětím $U_{\text{v\u00fdb}}$. Takto urychlené elektrony se pohybují v magnetickém poli permanentních magnetů. Tyto magnety způsobují zakřivení trajektorie elektronů, jež tak mají vyšší pravděpodobnost srážky s atomy argonu, jehož průtok komorou Q_{Ar} je jedním z určujících parametrů při depozici. Srážkami elektronů s neutrálními atomy protékajícího argonového plynu dochází k ionizaci těchto atomů a k výboji uvnitř komory. Ve zdroji pak dojde k ionizační kaskádě, která způsobí, že vznikne hustý oblak plazmatu. Z něj jsou pak vytrhávány ionty argonu extrakčním napětím U_{ext} , jež je na mřížkové extrakční elektrodě. Tato extrakční elektroda je chráněna stínicí mřížkou, která má zamezit poškozování extrakční mřížky dopadajícími ionty argonu. energii takto extrahovaných iontů pak určujeme nastavením napětí

U_1 , které urychluje ionty. Tyto ionty pak dopadají na uzemněný terč. Z terče svým dopadem odprašují atomy zlata, které následně dopadají na substrát umístěný na držáku a dochází tak k růstu zlaté vrstvy na substrátu. Proces odprašování zlatých atomů a růst zlaté vrstvy na substrátu je uveden na obrázku 5. Rychlost depozice vrstvy je měřena piezokrystalem, který je umístěn na úrovni držáku se substrátem. Při depozici zlata je zlato deponováno i na piezokrystal, jehož frekvence vlastních kmitů se s přidáním vrstvou zlata mění a v ideálním případě z ní lze určit, jaká tloušťka zlata je deponována na krystal, a tedy i na substrát. Přesnost tohoto měření však není stoprocentní, protože je krystal umístěn dále od držáku se substrátem a může být také kontaminován, či pokryt příliš tlustou vrstvou deponovaných kovů. Podrobnější informace o depoziční komoře Kaufman jsou například v [58], [29].



Obrázek 5: Schéma naprašování zlatých atomů na substrát pomocí argonových iontů (případně atomů). Atomy, které dopadly na substrát se mohou jako v případě a) usadit na nějakém defektu, kde tak vzniká zárodečné centrum shluku zlatých atomů. Podobné zárodečné centrum vznikne i pokud se na povrchu zarazí 3 a více atomů, jak ukazuje případ b). Atomy, které dopadnou na substrát, se pohybují po povrchu a mohou narazit k existujícímu shluku atomů a nadále díky difuzi cestují po povrchu a napojují se na ostatní shluky, jak je znázorněno v případě c). Atomy cestující po povrchu však také mohou náhle desorbovat a povrch opět opustit, jako v případě d).

Rychlost depozice je možné měnit pomocí několika parametrů. Jsou jimi extrakční napětí U_{ext} , urychlovací napětí U_1 , proud výboje I , průtok argonu komorou Q_{Ar} a výbojové napětí $U_{výb}$ na wolframovém vlákne. Pro ověření, které parametry skutečně ovlivňují depoziční rychlost v_{dep} , jsem měnil daný parametr při zachování ostatních parametrů konstantních. Napětí na wolframovém vlákne $U_{výb}$ jsem však neměnil, neboť vyšší napětí ve vlákne vede k většímu počtu emitovaných elektronů ionizujících argonové atomy, a tím dochází k zvýšení proudu výboje. Díky provázanosti těchto dvou parametrů proto stačí otestovat vliv jen jednoho z nich, v našem případě proudu výboje I . Vliv jednotlivých parametrů na depoziční rychlost je uveden v tabulce. Extrakční napětí U_{ext} depoziční rychlost v_{dep} neovlivňovalo, a tedy mohu usuzovat,

že nemá vliv ani na růst a morfologii zlaté vrstvy. Urychlovací napětí U_1 má na depoziční rychlost zásadní vliv a změny depoziční rychlosti jsou nejmarkantnější pro nízké hodnoty napětí U_1 , jak je uvedeno v tabulce 1. Díky tomu, že s velikostí napětí klesá jeho vliv na depoziční rychlost, je tento parametr vhodný při použití v intervalu hodnot od 400 V výš jako nástroj pro přesné nastavení a vhodný jako hlavní ovládací parametr pro nastavení požadované depoziční rychlosti. Proud výboje I má na depoziční rychlost velký vliv a zdá se, že závislost depoziční rychlosti v_{dep} na proudu výboje I je pro vyšší hodnoty lineární. Tento vliv proudu na depoziční rychlost odpovídá teorii, že vyšší proud výboje znamená větší množství argonových iontů odprašujících zlaté atomy z terče. Díky lineární závislosti depoziční rychlosti na proudu I je proud výboje vhodné používat jako hlavní parametr nastavení depoziční rychlosti. Vliv proudu na depoziční rychlost je uveden v tabulce 2. Objem protékajícího argonu, jenž je v komoře ionizován, určuje opět množství vznikajících iontů, a tím silně ovlivňuje depoziční rychlost, podobně jako proud I . Proto je objem protékajícího pracovního plynu vhodným způsobem k nastavování požadované depoziční rychlosti. Vliv množství argonu protékajícího komorou je uveden v tabulce 3.

Tabulka 1: Vliv napětí U_1 na depoziční rychlost v_{dep} . Hodnoty uvedené v prvním řádku odpovídají nastavení ostatních parametrů, které se neměnily.

$I = 1,5 \text{ A}, U_{\text{ext}} = 200 \text{ V}, Q_{\text{Ar}} = 4 \text{ sccm}, p = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$							
U_1 [V]	200	300	400	500	600	700	800
v_{dep} [\AA s^{-1}]	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0

Tabulka 2: Vliv proudu výboje I na depoziční rychlost v_{dep} . Kvůli hrozbě přetavení vlákna jsem nezvyšoval proud nad hodnotu 2,5 A.

$U_1 = 600 \text{ V}, U_{\text{ext}} = 200 \text{ V}, Q_{\text{Ar}} = 4 \text{ sccm}, p = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$				
I [A]	0,5	1,0	1,5	2,5
v_{dep} [\AA s^{-1}]	0,5	0,6	0,9	1,3

Tabulka 3: Vliv průtoku argonu komorou Q_{Ar} na depoziční rychlost v_{dep} . Hodnoty uvedené v prvním řádku odpovídají nastavení ostatních parametrů, které se neměnily.

$U_1 = 600 \text{ V}, U_{\text{ext}} = 200 \text{ V}, I = 1,5 \text{ A}, p = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$				
Q_{Ar} [sccm]	2	4	6	8
v_{dep} [\AA s^{-1}]	0,5	0,8	0,9	1,0

4.2 Provedení depozic

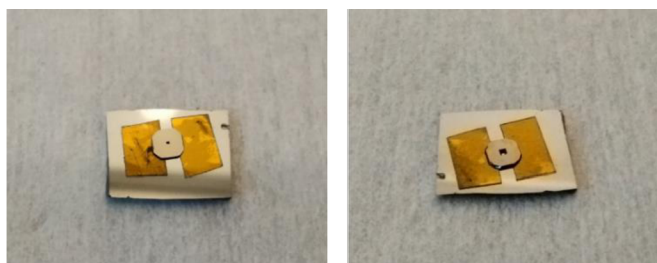
Optimalizaci naprašování zlatých vrstev jsem prováděl pro tloušťky vrstev 20, 30 a 40 nm. Zvolil jsem tři rychlostní módy depozice vrstev, pomalou odpovídající depoziční rychlosti 0,2 \AA/s , středně rychlou odpovídající 1 \AA/s a rychlý mód s depoziční rychlostí 2 \AA/s . Je důležité poznamenat, že uvedené depoziční rychlosti jsou nepřesné a spíše než určitou hodnotu určují kvalitativně, která depozice je rychlejší. Tato nepřesnost je způsobena nepřesnostmi umístění krystalu měřícího depoziční rychlost a tloušťku nadeponované vrstvy. Dále může měření ovlivnit i stav samotného krystalu. Při mých depozicích k tomu však pravděpodobně nedošlo, jelikož zbývající životnost krystalu byla 75–80 %. Pro snazší orientaci budu jednotlivé módy rychlostí depozice nádele označovat dle hodnoty naměřené krystalem,

ačkoliv neodpovídají skutečné rychlosti depozice. Kromě špatné pozice krystalu byl také v průběhu provádění experimentu praktické části bakalářské práce vyměněn starý zlatý terč v komoře Kaufman za terč nový. Díky novému terči předchozí podmínky pro zmíněné módy vedly k mnohem vyšší depoziční rychlosti než u starého terče. Proto jsem musel pro depozici 40 nm tlustých vrstev používat jiné depoziční podmínky a kromě toho také vynechat vrstvu naprašovanou rychlostí 0,2 Å/s, jelikož jí nebylo možné dosáhnout. Nový terč mi však také umožnil dosáhnout vyšší depoziční rychlosti, a proto jsem ke stávajícím vrstvám pro všechny tloušťky přidal vrstvy deponované rychlostí 3 Å/s. Ve výsledku jsem tak nadeponoval 20 nm a 30 nm vrstvy ve všech čtyřech rychlostních módech a vrstvy tlusté 40 nm ve třech rychlejších módech (tj. rychlostmi 1, 2 a 3 Å/s). Parametry použité při depozici zlatých vrstev jednotlivými depozičními rychlostmi uvádí tabulka 4.

Tabulka 4: Depoziční parametry použité pro naprašování zlatých vrstev různými depozičními rychlostmi. Tlak v průběhu depozic jednotlivých vrstev se lišil pro různé vrstvy i rychlosti depozic, ale díky nemožnosti jej přesně ovlivnit není v tabulce uveden. Obecně však platí, že vrstvy byly deponovány za tlaků v komoře kolem 10^{-5} mbar. Elektrické napětí U_{vyb} je napětí na wolframovém drátě sloužícím jako zdroj elektronů.

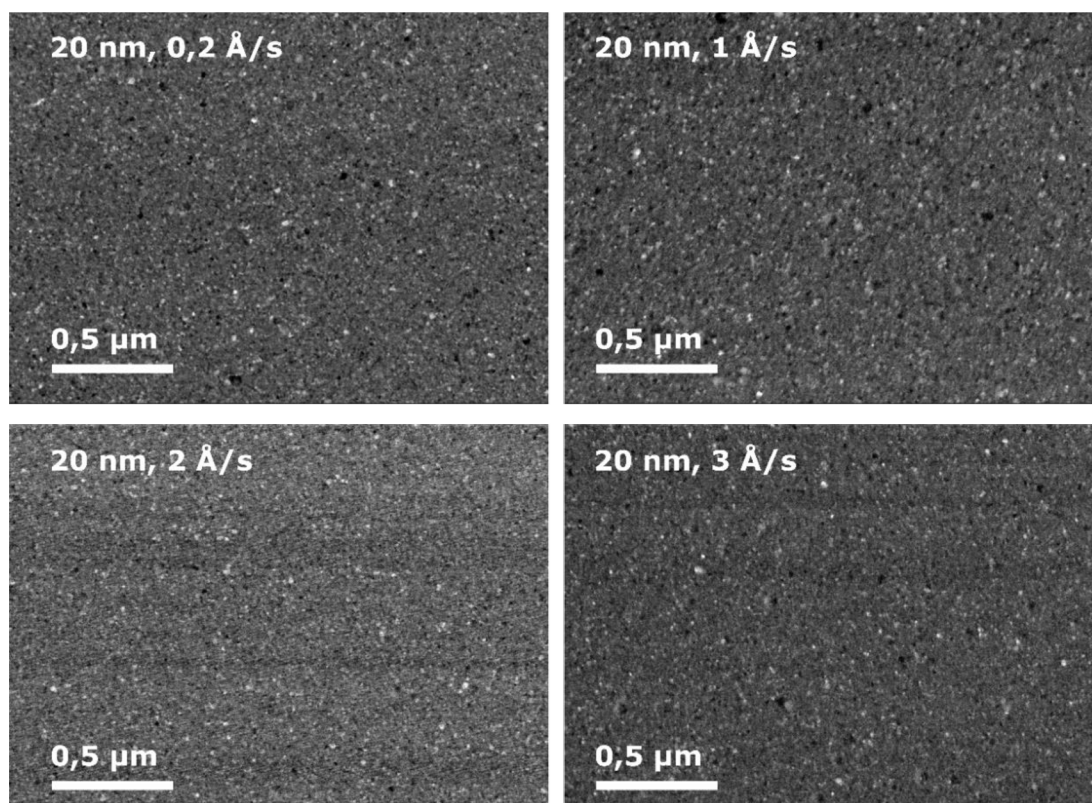
	v_{dep} [Ås ⁻¹]	U_1 [V]	U_{ext} [V]	I [A]	Q_{Ar} [sccm]	U_{vyb} [V]
Starý terč	0,2	400	200	1,0	2,5	48
	1,0	600	200	1,5	4,0	48
	2,0	800	200	2,5	8,0	48
Nový terč	v_{dep} [Ås ⁻¹]	U_1 [V]	U_{ext} [V]	I [A]	Q_{Ar} [sccm]	U_{vyb} [V]
	1	380	200	1,5	4	50
	2	400	200	2,5	8	50
	3	560	200	2,5	8	50

Před samotnou depozicí zlatých vrstev jsem připevnil jednotlivé SiN_x membrány pomocí oboustranné kaptonové pásky na křemíkový wafer, jak je znázorněno na obrázku 6. Nechal jsem komorou protékat argonový plyn, abych tím napomohl odstranit reziduální plyny jiné než argon a také jsem nechal žhavit wolframové vlákno, aby došlo k desorpci a odčerpání sloučenin z povrchu vlákna. Tím jsem snížil riziko kontaminace vzorku při depozici. Při depozici zlaté vrstvy dopadaly atomy zlata na substrát kolmo k povrchu. Při delších depozicích jsem si všiml, že depoziční rychlost roste s časem. Vysvětlením by mohlo být, že dopadající ionty zahřívají zlatý terč, což vede k odprašování více atomů zlata s vyšší energií, které následně dopadají na substrát, jenž je pak také mnohem teplejší a tyto vyšší teploty substrátu a terče vedou k vyšší depoziční rychlosti v souladu s poznatky uvedenými v podkapitole 3.3. Tuto teorii potvrzuje i to, že při vytažení držáku se substrátem z komory byl držák na dotyk horký. Vzrůst depoziční rychlosti v čase jsem korigoval snížením urychlovacího napětí U_1 .



Obrázek 6: SiN_x membrána nalepená oboustrannou kaptonovou páskou na křemíkový wafer. Na obrázku vlevo je správná orientace nalepené membrány. Na obrázku vpravo je membrána nalepena špatně, protože je upevněna spodní částí nahoru.

Vrstvy deponované jednotlivými depozičními rychlostmi se navzájem lišily svým krystalografickým složením. Majoritní skupinou krystalografických rovin u všech vrstev je rovina (111), v souladu s výsledky teorie [60]. Ostatní krystalografické roviny byly rozeznatelné odlišným zabarvením zrn v SEM mikroskopu. Jako problematická se jevila zrna světlá, která byla velmi odolná proti odprašování iontovým svazkem při litografické části výroby plazmonických antének. Dle druhé nejvyšší četnosti zastoupení těchto zrn a na základě poznatků z podkapitoly 3.3.1 usuzují, že tato zrna měla krystalografickou rovinu (100). Množství těchto zrn je vhodným kritériem kvality výsledné vrstvy zlata, neboť je vhodné, aby těchto zrn bylo co nejméně. Napříč všemi tloušťkami vrstev platí, že nejméně „světlých“ zrn roviny (100) bylo u vrstev deponovaných rychlostí 0,2 Å/s. S rostoucí rychlostí depozice se zvyšoval počet těchto „světlých“ zrn, zatímco zrna samotná se zmenšovala. Nejvyšší počet těchto zrn byl u vrstev deponovaných rychlostí 2 Å/s. Zároveň však byla světlá zrna pro tuto depoziční rychlost nejmenší. Pro vrstvy deponované rychlostí 3 Å/s již počet „světlých“ zrn klesal na úroveň podobnou, jaká byla u vrstev deponovaných rychlostí 0,2 Å/s. Je lepší mít na vrstvě co nejméně „světlých“ zrn, zatímco jejich velikost již tak velkou roli nehraje. Z ohledu krystalografického složení proto jednoznačně vychází jako nejlepší vrstvy ty, které byly deponovány rychlostmi 0,2 Å/s a 3 Å/s. Naopak jako jednoznačně nejhorší vycházejí vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s. Z pohledu plazmonické odezvy antén vyrobených z nadeponovaných zlatých vrstev se však později ukázalo, že nejvhodnější je naopak použít vrstvu deponovanou rychlostí 2 Å/s. Mikrografy vrstev deponovaných různými rychlostmi pořízených jsou uvedeny na obrázku 7.



Obrázek 7: Na obrázku jsou mikrografy 20 nm zlatých vrstev deponovaných při různých depozičních rychlostech, pořízené v transmisním elektronovém mikroskopu v rastrovacím režimu technikou HAADF, kde jsou zaznamenávány elektrony rozptýlené do velkých úhlů. Je zjevné, že pro rychlost depozice 2 Å/s vzniká větší počet menších „světlých“ zrn. Naopak pro ostatní depoziční rychlosti vznikala světlá zrna s většími rozměry, ale menší kvantitou.

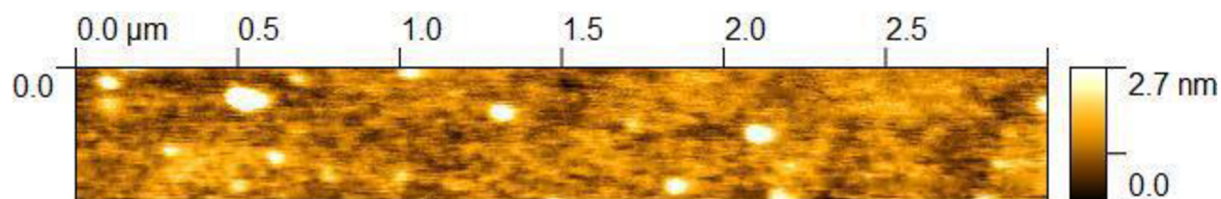
Skutečná tloušťka deponovaných vrstev byla určena pomocí STEM-EELS. Při předpokladu homogenní SiN_x membrány lze tloušťku vzorku d_{skut} určit jako přirozený logaritmus podílu intenzity všech elektronů dopadajících na vzorek a intenzity neelasticky nerozptýlených elektronů násobený neelastickou střední volnou dráhou elektronů λ_{IMFP} [5], [53], která je pro elektrony urychlené napětím 120 kV dopadající na zlatou vrstvu zhruba 84 nm [61], [62]. Takto určené skutečné tloušťky nadeponovaných vrstev jsou uvedeny v tabulce 5. I přesto, že byly určeny skutečné tloušťky nadeponovaných vrstev, budou vrstvy nadále označovány dle jejich nominálních tlouštěk d určených pomocí piezokrystalu v průběhu depozice.

Tabulka 5: Srovnání tlouštěk vrstev d deponovaných rychlostí v_{dep} měřených pomocí špatně umístěného piezokrystalu a jejich skutečné tloušťky d_{skut} určené z měření ztrátových energiových spekter elektronů v rastrovacím prozařovacím mikroskopu. Pro 40 nm tlustou vrstvu deponovanou rychlostí 1 Å/s nebyla skutečná tloušťka určena, protože kvůli extrémně velkým reziduálním zrnům nemělo smysl provádět měření na ní vytvořených struktur, a tedy nedošlo k měření ztrátových spekter elektronů na dané membráně.

d [nm]	v_{dep} [\AA s^{-1}]	d_{skut} [nm]
20 nm	0,2	(27 ± 5)
	1,0	(28 ± 5)
	2,0	(39 ± 5)
	3,0	(26 ± 4)
30 nm	0,2	(35 ± 6)
	1,0	(33 ± 5)
	2,0	(43 ± 5)
	3,0	(32 ± 5)
40 nm	1,0	-
	2,0	(43 ± 6)
	3,0	(44 ± 6)

Drsnost vrstev deponovaných různými rychlostmi byla změřena na mikroskopu AFM LiteScope od firmy Nanovision. Měření byla provedena pro všechny 30 nm tlusté vrstvy, pokaždé na ploše zhruba $2,4 \mu\text{m}^2$. Reliéf povrchu zlaté vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s je uveden na obrázku 8. Průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti R_a rostla s depoziční rychlostí a největší byla pro vrstvu deponovanou rychlostí 2 Å/s. Pro vyšší depoziční rychlost už pak opět klesala. Naměřené drsnosti jednotlivých vrstev jsou uvedeny v tabulce 6. Vyšší drsnost vrstvy je obvykle spojena s většími zrny. Proto je zřejmé, že větší velikost zrn vzniká pro větší depoziční rychlosti a kulminuje pro rychlost 2 Å/s a poté se zrna opět zmenšují. Vrstva s většími zrny má méně hranic jednotlivých zrn, což způsobuje, že dochází k menším ztrátám energie plazmonů, a plazmonové rezonance jsou tak méně tlumeny. Z výše uvedených experimentálních poznatků tedy vyplývá, že pro výrobu zlatých plazmonických antének je nejlepší deponovat zlatou vrstvu rychlostí 2 Å/s dle parametrů uvedených v tabulce 4. Při depozici vrstev touto rychlostí za použití starého a nového terče je odlišné pouze napětí U_1 . Vrstva vytvářená po instalaci nového terče a s urychlovacím napětím $U_1 = 400$ V má již od pohledu mnohem větší zrna, než vrstva tvořená před instalací nového terče s napětím $U_1 = 800$ V. Odlišná tloušťka vrstev na tento úkaz vliv nejspíše nemá, protože ačkoliv dle poznatků v podkapitole 3.3.3 se u tlustších zlatých vrstev pro stejnou depoziční rychlost tvoří větší zrna [49], v mém experimentu není žádný rozdíl mezi vrstvou tlustou 20 nm a vrstvou tlustou 30 nm, oběma deponovanými za identických parametrů. Naopak vrstva tlustá 40 nm, deponována stejně až na parametr U_1 , je zcela odlišná, jak je zobrazeno na obrázku 9. Proto je

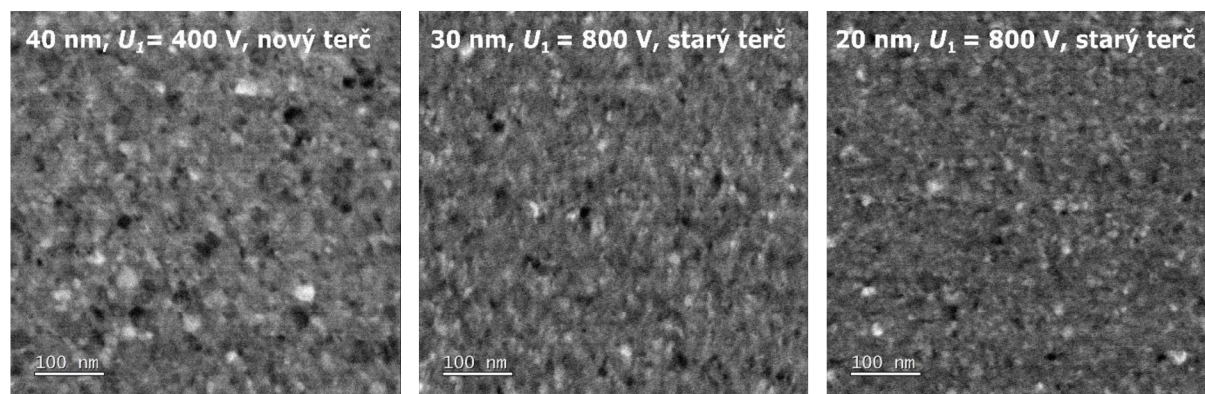
zjevné, že nižší urychlovací napětí U_1 (a tedy i nižší energie iontů) vede ke vzniku větších zrn, v souladu se závěry rešeršní podkapitoly 3.3.2.



Obrázek 8: Reliéf povrchu 30 nm tlusté zlaté vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s pořízený mikroskopem AFM LiteScope. Měření jsem prováděl pod vedením mého kolegy Marka Patočky.

Tabulka 6: Průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti R_a naměřená pro 30 nm zlaté vrstvy deponované různými depozičními rychlostmi. Měření proběhlo pod vedením mého kolegy Marka Patočky.

v_{dep} [Ås ⁻¹]	R_a [nm]
0,1	(0,6 ± 0,2)
1,0	(0,7 ± 0,1)
2,0	(0,8 ± 0,1)
3,0	(0,7 ± 0,2)



Obrázek 9: Mikrografy vrstev deponovaných rychlostí 2 Å/s před a po nainstalování nového zlatého terče, pořízené v transmisním elektronovém mikroskopu v rastrovacím režimu technikou HAADF. Depoziční parametry u všech tří vrstev byly identické, až na nastavení napětí U_1 , které bylo u 40 nm vrstvy nižší. Je zjevné, že v případě 40 nm vrstvy jsou zrna již od pohledu mnohem větší než v případě vrstev deponovaných pomocí vyššího urychlovacího napětí. Vliv tloušťky deponované vrstvy na velikost zrn je zde vyvrácen, neboť velikost i složení 20 nm a 30 nm vrstvy je téměř identické. Autorem mikrografů je pan Ing. Michal Horák, Ph.D.

5 Iontová litografie zlaté vrstvy

Iontová litografie pracuje na principu odprašování materiálu z povrchu za pomoci dopadajících iontů. Obvykle se pro iontovou litografii používají jednomocné ionty galia pro jejich hmotnost a pro vlastnosti galia usnadňující jejich emisi uvnitř iontového zdroje. Emitované ionty dopadající na povrch vzorku však mají negativní vliv na vrstvu zbylého zlata a mohou způsobovat změny ve struktuře. Tyto negativní vlivy na vrstvu a samotné antény z ní vyrobené závisejí na parametrech iontového svazku. Jako primární parametry můžeme považovat proud iontů na povrch, urychlovací napětí a celkovou dávku iontů, které byla zlatá vrstva vystavena. Jako sekundární parametry můžeme označit úhel, pod kterým ionty dopadají na vzorek, vliv typu iontů, překrytí stopy svazku (overlap), dobu mletí jednoho bodu (dwell time) a také trasu iontového svazku při litografii.

5.1 Změny v morfologii vrstvy

Dle [55] dopady iontů na vzorek mohou ve zbytkovém substrátu způsobovat vady krystalické mřížky typu vakance či intersticiální vady. V kovech, kde je obvykle vyšší mobilita vad, tak může docházet ke kumulování těchto vad a mohou tak vznikat dislokační smyčky. Snížit mobilitu defektů v zlaté vrstvě lze zmenšením zlatých zrn, protože hranice zrn omezují šíření defektů mřížky. Pokud však dojde na určitém místě k dosažení kritického množství vad v mřížce, krystalová mřížka se zhroutí a vznikne amorfni povrchová vrstva [56]. Tyto amorfni povrchové vrstvy na zbytkovém substrátě vznikají především u polykrystalických materiálů. U monokrystalických materiálů je tento úkaz méně častý. Je tomu tak nejspíše díky tomu, že absence hranic zrn umožňuje šíření vad mřížky po celé ploše a neumožňuje tak kumulaci vad vedoucí k amorfizaci povrchu. Amorfizace materiálu jsou velmi časté u křemíku [55], avšak byly pozorovány i u měděných [57] a zlatých [59] vrstev. K amorfizaci dochází i při litografii GaAs a InP vrstev [55]. Amorfizované vrstvy jsou také známy vyšším obsahem implantovaných nečistot z iontového svazku [57]. K implantaci iontů dochází při iontové litografii vždy. Ionty po interakci s povrchovými atomy zlata mohou pokračovat dále hlouběji do kovové vrstvy i substrátu. Srážkami s atomy mřížky těchto materiálů jsou ionty postupně zbrzděny a uvězněny ve struktuře. Tyto ionty mohou následně interagovat s materiálem a vytvářet intermetalické fáze, a tím narušovat homogenitu materiálu. Hloubka, ve které jsou ještě přítomny implantované ionty urychlené napětím 30 kV, je v řádu desítek nanometrů [55], [57]. Obecně je množství implantovaných iontů nejnižší v objemu vzorku. Kromě toho je množství implantovaných iontů vyšší u polykrystalických vrstev než u monokrystalických, ale u monokrystalických vrstev jsou implantované ionty hlouběji pod povrchem než u polykrystalické vrstvy [57]. Je tomu tak proto, že zrna omezují tepelný pohyb těchto iontů napříč vzorkem. Například dle [55] byly po litografii křemíkové destičky galiiovými ionty o energii 30 keV implantované ionty nejméně obsaženy v objemu křemíku (kolem 1 %), v amorfizovaných vrstvách byl již obsah iontů vyšší (kolem 3 %). Avšak největší obsah implantovaných galiiových iontů byl v redeponované vrstvě na povrchu (kolem 7 %). Redeponovaná vrstva je vrstva odprašených atomů materiálu smíšených s reziduálními ionty svazku, které dopadly zpět na vzorek a vytvořily tak novou vrstvu, která je však obvykle zcela odlišná od původní naprašované vrstvy jak složením, tak i svými vlastnostmi [55]. Redepozice má negativní vliv na ostrost tvarů výsledných antén, avšak také může působit regeneračně, kdy například zacelí trhliny v anténce či částečně vyrovná nerovnosti povrchu anténky. Kromě toho redepozice způsobuje pomalejší výrobu plazmonických antén a díky nutnosti odprašení redeponovaného materiálu může také způsobovat odchylky od plánované hloubky

odstraněného materiálu. Obecně jsou k redepozici náchylnější chemicky heterogenní materiály [55].

Vlivem dopadů iontů však může docházet také k opětné krystalizaci amorfni vrstvy anebo rekrystalizaci zrn zbytkové vrstvy do nových krystalografických rovin [60].

Výše uvedené změny povrchové kovové vrstvy i substrátu pod ní lze ovlivňovat mnoha faktory a kromě získání dobré geometrie antén je našim cílem také limitovat vznik vad způsobených dopadajícími ionty. Ovlivňovat výslednou kvalitu antén i materiálu lze především použitým urychlovacím napětím, proudem dopadajících iontů a celkovou dávkou iontů.

5.2 Vliv urychlovacího napětí a proudu iontů

Urychlovací napětí iontů ovlivňuje šířku stopy iontového svazku. Vyšší urychlovací napětí způsobuje lépe fokusovaný svazek, a tím i ostřejší hrany výsledných antén. Současně umožňuje vytváření menších antén s většími detaily [57]. Kromě toho způsobuje méně fokusovaný svazek vznik intersticiálních vad a vakancí i mimo stopu iontového svazku, což podporuje vznik nehomogenit či amorfizací povrchu i jinde, než kde je odstraňován materiál [57]. Samotná tloušťka amorfni vrstvy i hloubka implantovaných iontů je také ovlivněna urychlovacím napětím. Dle [55] snížení napětí urychlujícího galiové ionty z 30 kV na jednotky kV vedlo k snížení hloubek implantovaných iontů i amorfizované vrstvy na polovinu. Nižší urychlovací napětí však také způsobuje díky nižší energii iontů pomalejší odprašování materiálu. I přesto je však výhodné používat spíše vyšší napětí, jelikož tím zlepšená geometrie a možnost tvorby detailnějších a menších antének společně s vyšší rychlostí jejich výroby převažuje nad negativními vlivy. Urychlovací napětí však nemá smysl zvyšovat do nekonečna. U vlivu napětí na rychlost mletí je totiž určitá mezní hodnota, od které již rychlost odprašování neroste, ale naopak zase začíná klesat (pro litografii křemíku galiovými ionty je mezní napětí 30 kV) [56].

Proud iontů na vzorek je modulován pomocí sady apertur svazku. Tyto apertury jsou však dopadajícími ionty postupně poškozovány, jak je odprašován materiál z aperturní clonky. To vede k růstu proudu iontů s časem. Ideální je používat malé proudy, protože malý proud iontů zajistí, že svazek má šířku stopy menší, což vede k lepšímu rozlišení svazku a umožňuje tak výrobu menších antének [55]. Například dle [56] měla stopa svazku galiových iontů urychlených napětím 30 kV průměr 3 nm. Zároveň však vede k pomalejšímu odstraňování materiálu, neboť za jednotku času dopadne na vzorek méně iontů [56]. Kromě toho způsobuje vyšší proud také větší drsnost svislých stěn litograficky vytvořených děr a jejich větší úhel sklonu [63]. To způsobuje, že plazmonické anténky vytvořené svazkem o vyšších proudech mají drsnější a zkosnější hrany než ty vytvořené za použití nižších proudů. Například dle [63] byla svislost stěn mikrometrových děr v křemíkovém substrátu zajištěna již při použití proudu svazku 283 pA. Proud svazku však ovlivňuje drsnost pouze svislých stěn, neboť bylo zjištěno, že drsnost vodorovných ploch litograficky vytvořených děr nezávisela na zvoleném proudu svazku [56].

5.3 Vliv celkové dávky iontů

Celková dávka iontů, které byla vrstva vystavena, má vliv jak na množství implantovaných iontů ve vzorku, tak i na amorfizaci povrchu zbytkové zlaté vrstvy. Dle [57] vyšší dávka iontů vedla k vyššímu množství implantovaných iontů uvnitř vzorku. Autoři však uvádějí, že po dosažení určité kritické hodnoty iontové dávky již množství implantovaných iontů nerostlo. Pro měděnou monokrystalickou vrstvu se množství implantovaných galiových iontů ustálilo na 12 % obsahu vzorku, zatímco pro polykrystalickou vrstvu byl podíl až 20 % [57]. Pro zlatou polykrystalickou vrstvu byl podíl implantovaných galiových iontů mnohem nižší, a to

kolem 3 % objemu [59]. Zajímavé je, že dle [56] při iontové litografii galiiovými ionty na křemíkovém substrátu vedla vyšší iontová dávka k omezení amorfizace povrchu reziduální vrstvy. Autoři uvádějí, že při dávce 10^{15} iontů na μm^2 byl povrch křemíku pokryt několik nanometrů tlustou amorfni vrstvou, zatímco pro dávku 10^{17} iontů na μm^2 výsledný povrch křemíku po litografii amorfizovaný nebyl [56]. Dle [55] k tomuto úkazu dochází díky tomu, že vyšší dávka iontů způsobí větší množství redeponovaného materiálu, který po usazení na povrchu vzorku způsobil rekrystalizaci amorfni vrstvy. Kromě toho dopad iontů na povrch způsobuje rekrystalizaci zrn kovové vrstvy a díky zahřívání této vrstvy může docházet k zvětšování zrn podobně jako při žhání vzorku [60], [64]. V práci [60] byl studován vliv iontové dávky na krystalografické složení a velikost zrn vrstev mědi, zlata a wolframu. Při litografii galiiovým iontovým svazkem o energii 30 keV a proudu 30 pA bylo potvrzeno, že dopadající ionty způsobují zásadní změny v krystalografických rovinách zrn. Pro měděnou polykrystalickou vrstvu docházelo s rostoucí dávkou ke změně na počátku dominantní krystalografické roviny (111) na rovinu (101). S vyšší dávkou se začala v objemu vzorku objevovat zrna intermetalické fáze Cu_3Ga vzniklá chemickou reakcí vrstvy s implantovanými ionty. Kromě toho s vyšší dávkou iontů rostla průměrná velikost zrn. Při dávce $4,2 \cdot 10^{17}$ iontů na μm^2 byl již povrch původně měděné vrstvy tvořen výhradně zrny Cu_3Ga s krystalografickou rovinou (101). Pro zlatou vrstvu s rostoucí iontovou dávkou docházelo k rekrystalizaci zrn z dominantní roviny (111) na krystalografickou rovinu (110). Rovina (110) však má mnohem menší počet odprašených iontů na jeden dopadající iont, což způsobilo pomalejší odprašování těchto zrn. Rozdíly v rychlosti odprašování tak vedly k nerovnoměrnému odstraňování materiálu. Opět s rostoucí dávkou rostla velikost zrn z původního průměru 0,12 μm na hodnoty kolem 0,15 μm . K rekrystalizaci však docházelo mnohem pomaleji než u měděné vrstvy, a navíc nedocházelo ke vzniku intermetalických fází zlata a galia. Autoři uvádějí, že i při dvojnásobné dávce než byla celková dávka použitá u mědi, stále převažovala zrna s rovinou (111). Wolframová vrstva měla podobné výsledky jako vrstva zlatá. Kromě toho bylo zjištěno, že obecně vrstvy s většími zrny jsou méně náchylné na rekrystalizaci. Podrobněji je experiment popsán v [60].

5.4 Vliv sekundárních parametrů iontové litografie

Mezi sekundární parametry iontového svazku a metodiky tvorby antén patří parametry jako typ použitých iontů svazku, dále tzv. dwell time neboli doba, kterou setrvává iontový svazek na daném místě, překrytí stopy svazku na jednotlivých bodech (overlap), úhel, pod kterým se odprašoval materiál, dále mód chodu svazku po povrchu odprašované vrstvy a také odprašovací výtěžnost materiálu vyjadřující počet odprašených atomů vrstvy na jeden dopadající atom (též nazýván sputter yield).

Výtěžnost odprašování (sputter yield) je charakteristika nejen typu materiálu vrstvy, ale také použitých iontů, urychlovacího napětí, úhlu dopadu iontů a dalších parametrů [56], [60], [65]. Obecně však platí, že vyšší energie dopadajících iontů zajišťuje vyšší výtěžnost odprašování, která způsobuje rychlejší odstraňování materiálu, a s tím také limituje množství redeponovaných atomů [56]. Energie iontů však má kritickou mez, od které začíná výtěžnost odprašování zase klesat. Dle [56] je tato mezní energie pro kolmé dopady galiiových iontů na křemíkový substrát kolem 30 keV. Zároveň jsou v práci uvedeny odprašovací výtěžnosti některých kovů pro již zmíněné nastavení svazku, kde křemík má výtěžnost 2,6 a měď zase 11. Hliník má výtěžnost 4,4 atomu na iont svazku a stříbro při každém dopadu iontu ztrácí průměrně 14 atomů [56].

Mód odprašování neboli postup odprašování jednotlivých částí zadaného obrazce díry má velký vliv na množství redeponovaného materiálu a tím i na výslednou hladkost a ostrost hran zbylých

po litografii [56]. Jsou dva základní módy, a to serpentinovitý mód a rastrovací mód. Při rastrovacím módu odprašuje iontový svazek po řádcích, kdy jde zleva doprava, dokončí řádek, posune se na nižší řádek k levému kraji a opět jde zleva doprava. Rastrovací mód umožňuje po dokončení jednoho řádku obrazce dostatek času na redepozici již odstraněných atomů. To vede k rozdílné hloubce vytvořeného obrazce v různých místech a obecně vzniká sešikmený povrch dna obrazce. Lze jej však využít, pokud zamýšlíme vytvářet útvary se šikmými stěnami nebo V-□□□profily. Oproti tomu serpentinový mód vede trasu svazku zleva doprava po řádku, poté se posune na nižší řádek a jde opačným směrem. To vede k tomu, že mezi vytvářením dvou řádků není téměř žádná časová mezera umožňující větší redepozici materiálu a navíc svým překrytím stop při litografii obou řádků zahlučuje nerovnosti dna vykopaného útvaru. Proto je serpentinový mód ideální volbou pro tvorbu útvarů s kolmými stěnami a zajišťuje poměrně rovné dno vykopané oblasti. Vhodný postup tedy je použít vícero přechodů svazku přes oblast (vícefázové vykopávání) a začít některým z uvedených módů a posledních pár přechodů udělat serpentinovým typem chodu svazku pro zahlazení nerovností a vyhlazení stěn vykopávaného útvaru. Více informací naleznete v [56], ze kterého jsem čerpal výše uvedené informace.

Tak jako při naprašování deponované vrstvy, i při iontové litografii, kdy jsou atomy vrstvy zase odprašovány, hraje velkou roli úhel, pod kterým ionty dopadají na povrch vrstvy. Dle [57] lze odprašování pod úhlem nižším než 90° omezit vznik defektů mřížky (a tím i vznik amorfizace povrchu vrstvy) a množství implantovaných iontů a také hloubku, ve které se implantované ionty vyskytují. Při litografii galiiovými ionty o energii 30 keV na měděném substrátu byla hloubka implantovaných iontů pro kolmý dopad kolem 25 nm, zatímco pro úhel $89,9^\circ$ byla tato hloubka již jen 15 nm [57]. Bohužel však ostřejší úhly dopadu iontů mohou způsobit zdrsnění a zvrásnění povrchu podobně jako při naprašování deponované vrstvy.

Překrytí stop svazku při odprašování jednotlivých bodů by mělo dle teorie být co nejmenší, aby docházelo k rovnoměrnému odstranění materiálu, ale také nesmí zůstat mezi stopami svazku v jednotlivých bodech místa, která nejsou překryta stopou svazku [56]. Jelikož však vliv překrytí stop svazku závisí i na proudu iontů a velikosti odprašovaných útvarů, nelze nalézt přesné univerzální optimum [63]. Pokud je však nalezeno optimální nastavení překrytí stopy pro daný tvar antének, jejich materiál a parametry svazku, pak dochází k vytváření hladšího povrchu dna vykopaného útvaru a ostřejším hranám útvarů [56]. Například pro tvorbu čtvercových jam v křemíkovém substrátu galiiovými ionty o energii 30 keV se jako nejlepší projevovalo překrytí stopy (overlap) větší než 50 % [63]. S pomocí nulového překrytí lze také vytvářet rychle velká pole pravidelných seskupení děr v kovové vrstvě, což může být využito v plazmonice [56].

Doba prodlevy svazku na jednom bodě v průběhu odprašování (nazývaná dwell time) je provázána s proudem iontů a nastavenou hloubkou odprašovaného útvaru [56]. Nižší proud znamená, že pro stejnou hloubku útvaru musíme použít delší dobu prodlevy. Případně můžeme pro nižší proud použít kratší dobu prodlevy, ale větší počet přechodů svazku (passes) přes vytvářený útvar. Více přechodů svazku přes vzorek způsobuje redepozici materiálu, zaoblené hrany vyhloubených útvarů, ale také určitou regeneraci povrchu vrstvy či defektů v plazmonických anténkách. Doba prodlevy nemá vliv na drsnost dna vyhloubeného útvaru [57], ale vyšší doba prodlevy vede k větší redepozici materiálu a k většímu poškození stěn, kdy způsobuje zešikmení či zaoblení jinak ostrých hran [56], [63]. Ideálním nastavením pro dosažení co nejostřejších hran spolu s co nejtenčí redeponovanou vrstvou tedy je použití co nejnižšího proudu (pro lepší rozlišení svazku), kratších dob prodlení a více než jednoho přechodu svazku přes vytvářený útvar [56]. Zároveň by však počet přechodů přes vzorek neměl být moc velký, aby nedošlo k zaoblování stěn a zhoršování geometrie antének.

Pomocí druhu iontů použitých v iontové litografii lze ovlivňovat nejen geometrii útvarů, ale také vady spojené s implantací iontů, amorfizací povrchu a lze také ovlivňovat rychlost odprašování pomocí odprašovací výtěžnosti. Implantované galiové ionty ve zlatých vrstvách mohou způsobovat vznik AuGa fáze, která způsobuje tlumení lokalizovaných plazmonů [59]. Díky tomu, že mají galiové ionty malou rozpustnost ve zlatě, většinou ke vzniku této fáze nedochází. Avšak například při litografii hliníkových vrstev dochází k vzniku GaAl fáze, která se dokonce často stává dominantní složkou vrstvy, a tím negativně ovlivňuje plazmonické vlastnosti [59]. Pro omezení implantace a vzniku kovových fází bylo testováno použití iontů inertních plynů jako je xenon, neon [59], helium [64], [66] a také ionty křemíku a zlata [65]. Poslední dva druhy iontů byly zvoleny, jelikož je v plazmonice často používán křemíkový substrát spolu se zlatými vrstvami, a tedy by díky nesmáčivosti křemíku a zlata z nich nemusely vznikat odvozené fáze. Všechny výše uvedené ionty byly srovnávány s galiovými ionty. Zlaté dvoumocné ionty měly díky většímu náboji a hmotnosti pro stejné urychlovací napětí větší energii, což znamená, že výtěžnost odprašování byla třikrát vyšší než u galiových iontů. To mělo za následek jemnější detaily výsledných zlatých antének společně s ostřejšími hranami [65]. Ačkoliv měly jednomocné křemíkové ionty stejný náboj jako ionty galia, nižší hmotnost způsobila, že výtěžnost odprašování zlata byla třikrát nižší než u iontů galiových [65]. Z toho plyne, že na výtěžnost odprašování, a tedy i na rychlost litografie plazmonických antén, má větší vliv hmotnost iontů než jejich náboj. V práci [59] byly testovány ionty xenonu a neonu v porovnání s galiovými ionty při litografii na zlatých vrstvách. Pro stejné nastavení svazků a stejnou přednastavenou tloušťku vytvářeného čárovitého příkopu byl příkop vytvářený xenonovými ionty nejtlustší a díky velké váze xenonových iontů docházelo k vzniku tlusté amorfni vrstvy na povrchu. Nejtenčí čáru vytvořil neonový svazek. Díky inertnosti xenonu a neonu nedocházelo k vzniku kovových fází. Naopak však docházelo ke shlukování iontů a vzniku plynových kapes, které na povrchu vytvářely velké puchýře díky vysokému tlaku uvnitř těchto kapes [59]. Ten samý úkaz byl prokázán i v případě použití heliových iontů [64], [66]. Při pokračování odprašování materiálu i po vzniku těchto puchýřů docházelo k proděravění těchto plynových kapes, avšak puchýře svůj tvar ani rozměry nezměnily [64]. Je však zajímavé, že dle autorů po odstátí vzorku po dobu čtyř měsíců se díry zacelily a ubylo defektů povrchu oproti stavu po litografii. Autoři uvádějí, že za tímto úkazem zřejmě stojí vyšší teplota vrstvy po litografii vedoucí k regeneraci a rekystalizaci povrchu, podobně jako se tomu děje při žihání vzorku [64]. Malá hmotnost heliových či neonových iontů však kromě vzniku puchýřů způsobuje i menší výtěžnost odprašování, a tím i pomalejší odstraňování materiálu vedoucí k větší redepozici a zaobleným hranám antének [66]. Autoři tak doporučují dvoufázový postup výroby, kdy je vhodné odstraňovat materiál galiovými ionty a finální úpravy tvaru a detaily anténky dokončit heliovým svazkem. Podrobnější informace naleznete například v [59], [66].

5.5 Optimální nastavení iontového svazku

Na základě informací z předchozích kapitol vychází pro výrobu zlatých plazmonických antén jako ideální fokusovaný svazek zlatých iontů, které odpráší na dopad jednoho iontu více atomů zlaté vrstvy. Urychlovací napětí je lepší použít ve vyšších řádech desítek kV pro lepší rozlišení a vyšší rychlost odprašování. Proud iontového svazku by měl být co nejnižší, aby stopa svazku byla co nejmenší a umožňovala lepší rozlišení. Je vhodné snížit dobu prodlení svazku na jednom bodě zvýšením počtu přechodů přes odprašovaný útvar, a tím umožnit regeneraci defektů vrstvy pomocí redepozice, avšak také omezit vznik neostrých hran antének a zaoblení okrajů vlivem velkého počtu přechodů svazku přes vzorek. Odprašování je vhodné provádět pod úhlem jen o málo nižším než 90° , aby bylo omezena amorfizace povrchu reziduální vrstvy

a snížen počet vakancí a intersticiálních poruch mřížky. Chod svazku by měl být serpentinovitý pro menší drsnost výsledného povrchu a pro eliminaci nadměrné redepozice. Dávka iontů by měla být spíše nižší, aby nedocházelo k rekrystalizaci a ke změnám v zastoupení krystalografických rovin v zrnech.

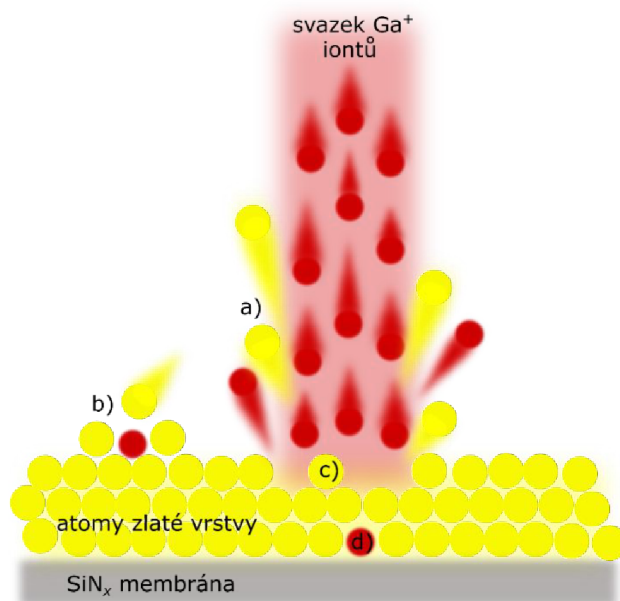
6 Optimalizace výroby plazmonických antén

Mým úkolem tedy je optimalizovat výrobu plazmonických antén iontovou litografií ze zlaté vrstvy. Proces iontové litografie má při výrobě plazmonických antén velký vliv na kvalitu výsledných plazmonických struktur, a proto je důležité určit optimální nastavení nejen iontového svazku, ale i ostatních parametrů samotného odprašovacího procesu. K dosažení optimálního nastavení svazku je také potřebné zvolit vhodnou metodiku seřízení svazku, jak je to v této kapitole popsáno.

6.1 Postup při optimalizaci iontové litografie

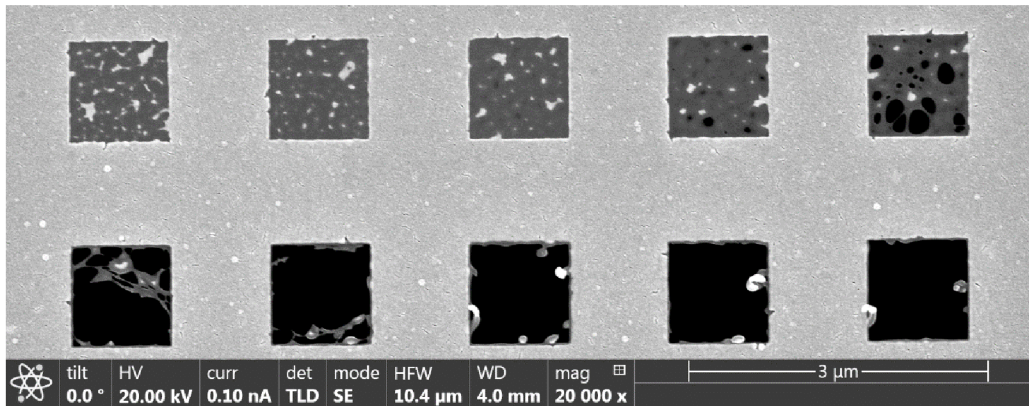
Proces optimalizace iontové litografie jsem prováděl na FIB/SEM mikroskopu FEI Helios NanoLab 660, který disponuje zdrojem galiových iontů [67]. Tyto ionty kromě samotného odprašení mají i vedlejší nechtěné efekty, jak je zobrazeno na obrázku 10. Mnohé ze zmíněných vad však lze omezit použitím vhodných nastavení ovládacích parametrů iontového svazku.

Pro dosažení co nejdetailnějších plazmonických antének je vhodné použít co nejvyšší urychlovací napětí iontů a co nejnižší proud iontů dopadajících na povrch vzorku. Tím získáme vysoce fokusovaný svazek s nejmenší možnou stopou. Proto jsem svazek urychloval napětím 30 kV a proud iontů jsem nastavil na 2 pA, ačkoliv skutečná hodnota proudu iontů byla obvykle kolem 1,7 pA. Dále je nutné mít svazek dobře zaostřen a zajistit, aby byl co nejvíce astigmatický. K tomuto zaostření a nastavení iontového svazku je ideální vybrat místo, jehož destrukce vlivem iontů nám nebude vadit a na něm zaostřit a upravit stigmatizaci podobně jako u elektronového svazku v SEM mikroskopech. Následně je vhodné doladovat toto nastavení na výrobě testovacích struktur. Nejlepší je vytvářet ve vrstvě kruhové díry určitého, předem daného rozměru. Po vyhloubení díry jsem změřil její rozměry. Pokud byla díra elipsovitá, upravil jsem stigmatizaci v jedné či druhé ose a zkusil vyhloubit novou kontrolní díru. Pokud díra byla kruhovitá, ale měla odlišný průměr, upravil jsem zaostření svazku. V případě tlouštěk vrstev v rámci desítek nanometrů se mi osvědčilo vytvářet díry o průměru 500 nm a hloubce 20 nm, protože doba hloubení takové díry je poměrně krátká a přitom je díra dostatečně velká, aby šlo snadno určit její rozměry. Tímto postupným jemným doladováním svazku jsem nastavil svazek tak, aby se rozměry testovací díry od zamýšleného průměru neodchylovaly o více než 40 nm.



Obrázek 10: Schéma procesu odprašování zlatých atomů z povrchu vzorku. Po dopadu iontů jsou odprašováni zlaté atomy. Kromě toho se mezi takto odprašené zlaté atomy vmísí odražené galiové atomy, které se po dopadu na vzorek neutralizovaly. Směs těchto atomů je na obrázku označena jako a). Takto odprašené a odražené atomy však mohou dopadnout zpět na vzorek a vytvořit na něm místa s redeponovaným materiálem bohatým na nečistoty ve formě galiových iontů a atomů. Na obrázku je takový redepozit označen jako b). Na odprašovaném místě mohou zůstat reziduální zrna a atomy jako například v místě označeném jako c). To je mimo jiné způsobeno například nehomogenní odprašovací rychlostí různých krystalografických rovin zrn zlaté vrstvy. Schéma také ukazuje implantovaný galiový atom v místě označeném d). Takto implantované atomy z iontového svazku jsou častým pozůstatkem odprašování. U některých iontových svazků je možné se zbavit takových nečistot přežháním vzorku. V případě galiových iontů a atomů to však možné není.

Po nastavení svazku je nutné nalézt ideální nastavení samotného odstraňování materiálu, které je vhodné provádět již uprostřed membrány, a nikoliv na jejím okolním rámečku. Toto optimální nastavení obvykle závisí na tloušťce nadeponované vrstvy, její morfologii a vlastnostech, což znamená, že je pro různé vrstvy jiné a je potřeba toto nastavení otestovat pokaždé znovu. Jelikož je toto testování časově náročné, bylo mou snahou získat optimální nastavení pro široké spektrum vrstev různých tloušťek deponovaných různými rychlostmi, a tak ušetřit čas při budoucích výrobách plazmonických antén. V případě mikroskopu Helios jsem nastavoval hloubku odprašovaného útvaru, dobu, po kterou svazek setrvá na jednom bodě (dwell time), počet přechodů svazku přes povrch útvaru a mód chodu svazku přes vzorek. Tyto parametry jsem testoval na polích čtvercových děr o straně 1 μm . Nejprve jsem určoval optimální hloubku děr tak, že každá díra ze zmíněného pole měla jinou hloubku. Optimální hloubka pro danou vrstvu je taková, aby byla dokonale odstraněna zlatá vrstva a aby na odkrytém substrátu nezůstala reziduální zrna, ale také aby nedošlo k porušení membrány, tedy aby v substrátu nebyly díry skrz. Hloubka, kterou jsem zadával, byla v nm odprašeného čistého křemíku, jelikož FIB/SEM mikroskop Helios neumožňuje výpočty statistik a ostatních parametrů pro jiné materiály. Orientačně však platí, že hodnota 6 nm Si odpovídá odstranění zhruba 30 nm zlata. Pole děr vyrobených pro testování optimální hloubky je uvedeno na obrázku 11.



Obrázek 11: Mikrograf pole testovacích čtvercových děr o straně 1 μm vyhloubených na 15 nm tlusté zlaté vrstvě. Obrázek byl pořízen na SEM mikroskopu. Snahou je, aby v poli zůstávalo co nejméně reziduálních zrn, ale aby zároveň nedošlo k protržení SiN_x membrány sloužící jako substrát. V tomto případě je například nejvhodnější horní druhé pole zleva, protože membrána nemá místa s viditelným poškozením membrány jako následující pole. Reziduální zrna pak lze eliminovat vhodným nastavením ostatních parametrů.

Po určení optimální hloubky odprašování jsem hledal optimální dobu, po kterou svazek setrvá na jednom místě (dwell time) a počet přechodů svazku přes vzorek. Tyto dva parametry jsou do určité míry propojeny. Pro danou hloubku odprašování a plochu útvaru je mikroskopem vypočten čas, po který svazek zůstane na jednom bodě, pokud by měl být počet přechodů roven jedné. Následně lze měnit dwell time i počet přechodů. Například pokud doba odprašení zlata z jednoho bodu při jednom přechodu přes vzorek je 30 μs , pak změnou této doby na 15 μs dosáhnou, že mikroskop zařídí, že svazek přejde v průběhu odprašování přes vzorek dvakrát. Obecně platí, že při jednom přechodu mají plazmonické antény nejostřejší hrany a detaily, ale zůstává v dané oblasti mnoho reziduálních zrn. Pro více přeběhů jsou hrany již méně ostré, ale reziduální zrna jsou až na pár zbývajících obvykle odstraněna. Pokud bylo přechodů mnoho, sice již na polích většinou není ani jediné reziduální zrno, ale námi vytvořené plazmonické antény ztratily svůj tvar a jsou silně deformované. Kromě toho více přechodů znamená větší množství redeponovaného materiálu. Ten však může sloužit jako určitý regenerační prvek poškozených membránek či samotné zlaté vrstvy, kdy redeponovaný materiál zaplní díry v membráně či útesovité vady povrchu zlaté vrstvy a de facto tak opraví poškozený povrch. Bylo zajímavostí, že v některých případech odprašování do určité hloubky při jednom přechodu způsobilo vznik děr v membráně, ale při přechodech dvou díry v membráně zmizely, neboť byly zaceleny redeponovaným materiálem. Bohužel však tento redepozit má odlišnou krystalickou strukturu a je silně kontaminován ionty ze svazku, takže je možné, že ačkoliv strukturu povrchu zlepšil, tak plazmonické vlastnosti naopak zhoršil.

Po provedení výše popsaných testů jsem již znal vhodné nastavení pro danou vrstvu a mohl jsem tedy začít vyrábět plazmonické antény.

6.2 Optimální parametry vrstev

Optimální parametry hloubky z_{Si} a počtu přechodů N pro jednotlivé vrstvy jsou uvedeny v tabulce 7. Dobu setrvání svazku na jednom místě neuvádím, protože je pokaždé jiná pro různé tvary a velikosti antén a je také propojena s počtem přechodů N . Je zajímavé, že čím vyšší depoziční rychlost byla použita při depozici vrstvy, tím více přechodů iontového svazku přes vzorek je potřeba použít k odstranění reziduálních zrn. Důvod, proč u 40 nm vrstev je až na jednu výjimku třeba použít dokonce přechody tři, je nejspíše ten, že s tlustší vrstvou roste i množství zrn s krystalografickou rovinou, jež odolává iontovému svazku lépe než okolní zrna.

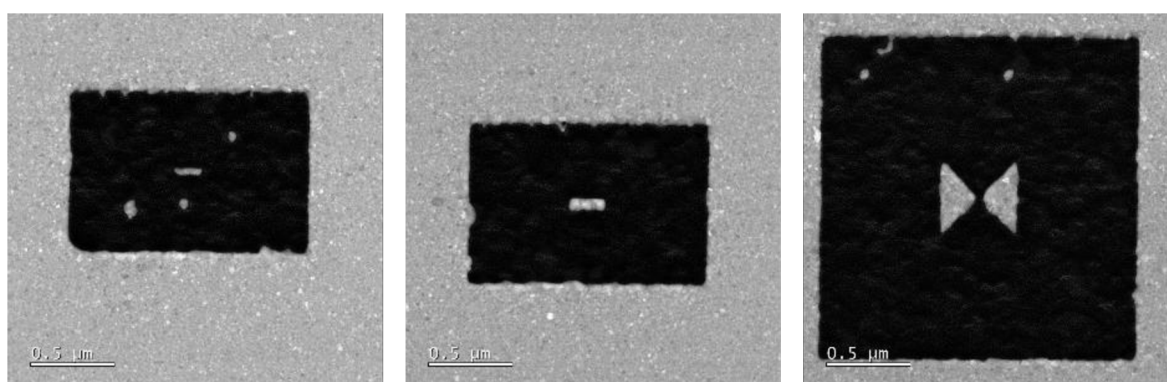
To znamená větší počet reziduálních zrn, která tím pádem vyžadují větší počet přechodů svazku přes vzorek. Jak jsem již diskutoval v předchozí podkapitole, větší počet přeběhů znamená větší deformaci antén a je proto možné, že toto je důvod, proč se polykrystalické anténky vyrábějí nejčastěji z vrstev tlustých 20 či 30 nm. Dále je z optimálních hodnot zřejmé, že u 20 nm i 30 nm vrstev zlata byla největší hloubka odprašování z_{Si} potřeba u vrstev deponovaných rychlostí 2 Å/s. Domnívám se, že je to spojeno s tím, že u vrstev deponovaných touto rychlostí bylo mnohem více světlých zrn, jež odolávají iontovému svazku. Díky jejich velkému počtu (a malé velikosti) nejspíše nedochází k nerovnoměrnému odstraňování materiálu, jelikož se tato zrna neprojevují díky svému množství jako lokální nehomogenita, ale jako homogenní materiál, který je odstraňován o něco pomaleji a hůře v celém svém objemu. Výjimkou je však vrstva 40 nm, kde tento úkaz nepozorujeme.

Tabulka 7: Optimální hodnoty hloubky odprašování z_{Si} a počtu přechodů svazku přes odprašovanou plochu N pro vrstvy tloušťky d deponovaných rychlostí v_{dep} .

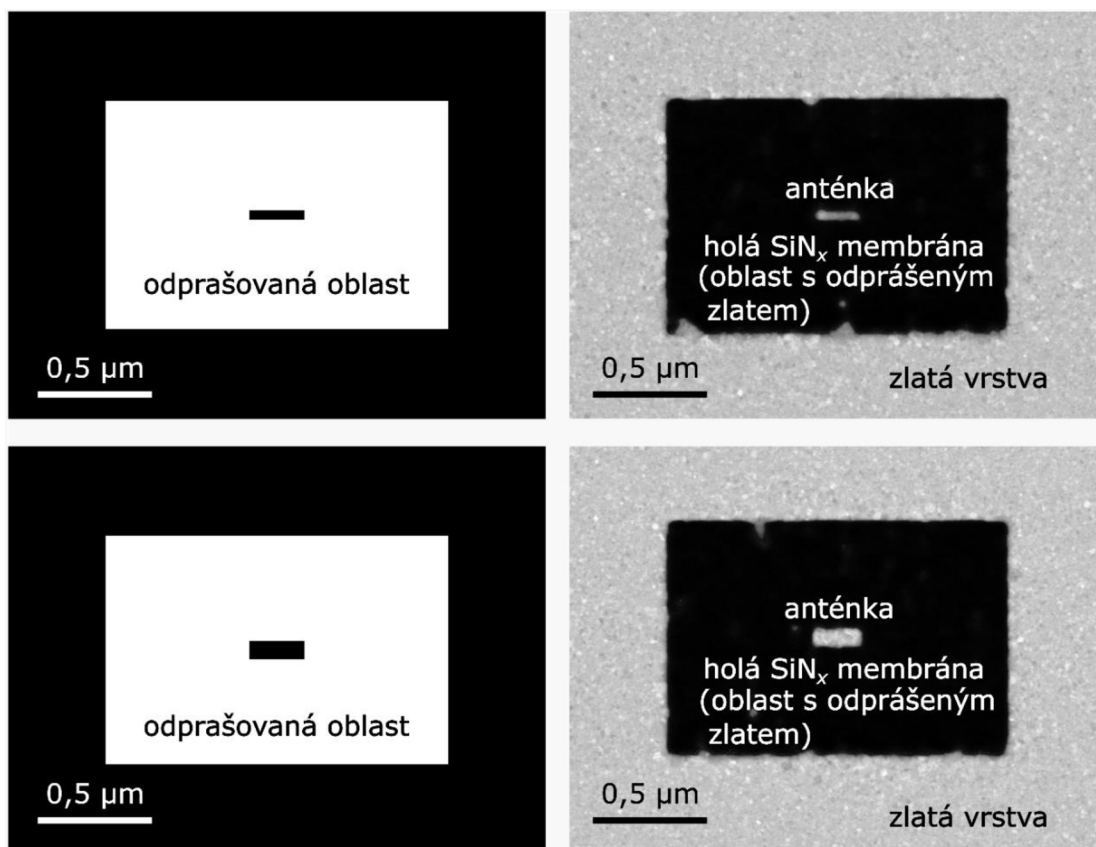
d [nm]	v_{dep} [Å/s]	0,2	1,0	2,0	3,0
20	z_{Si} [nm]	5,0	6,5	7,0	6,5
	N []	1	2	2	2
30	z_{Si} [nm]	5,5	6,5	7,5	7,0
	N []	1	2	2	2
40	z_{Si} [nm]	-	8,0	6,5	8,0
	N []	-	1	3	3

6.3 Výroba zlatých plazmonických antén

Vyráběl jsem celkem tři typy plazmonických antén, a to tyčinkovité antény dvou různých rozměrů a anténky typu bowtie (motýlkovitého tvaru). Tyčinkovité anténky jsem zhotovoval o délkách 240 nm a šířkách 40 a 80 nm. Anténky typu bowtie jsou tvořeny dvěma trojúhelníkovými křídélky o délce 250 nm a mezerou mezi nimi o šířce 20 nm. Všechny mnou vyráběné typy antének jsou zobrazeny na obrázku 12. Na obrázku 13 jsou zobrazeny bitmapy použité pro tvorbu antén typu tyčinka, dále jsou na něm názorně ukázány oblasti, kde došlo k odprašování zlata.



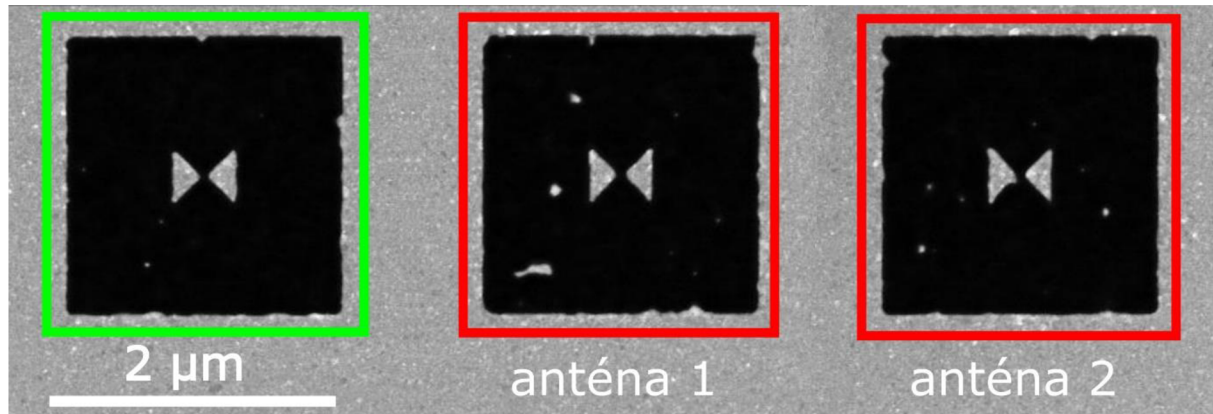
Obrázek 12: Mikrografy tří typů vyráběných antének. Vlevo je tyčinkovitá anténka o zamýšlených rozměrech 240 nm na 40 nm. Uprostřed je opět tyčinkovitá anténka tentokrát o délce 240 nm a šířce 80 nm. Vpravo je zobrazena anténka typu bowtie, která má mezi trojúhelníkovými křídélky mezeru 20 nm.



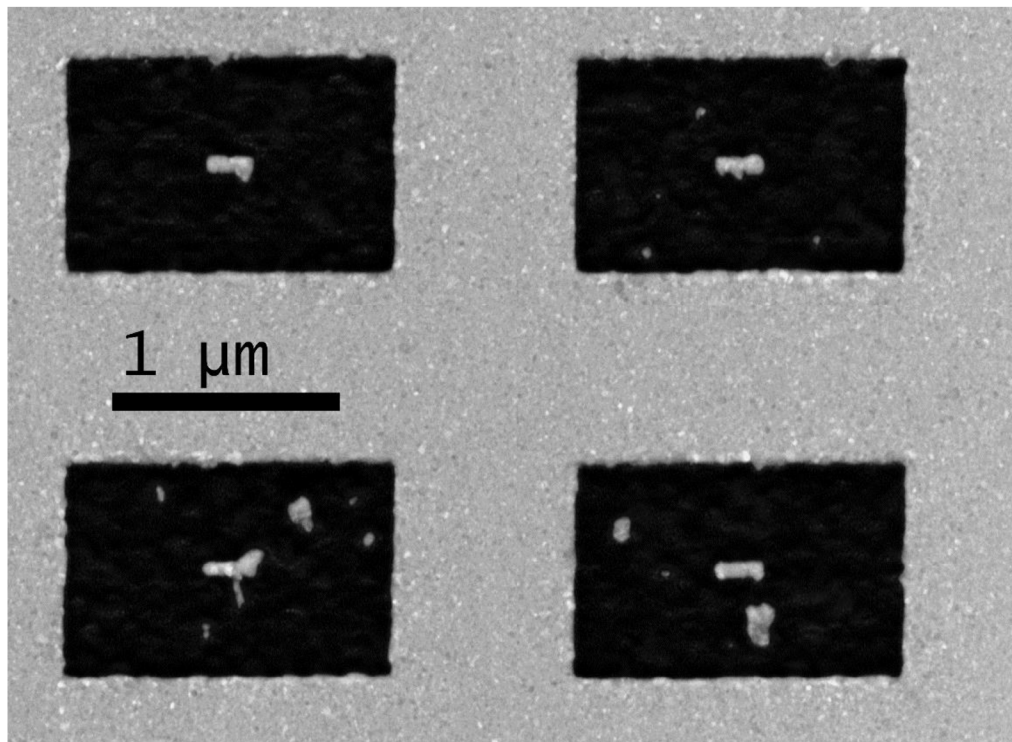
Obrázek 13: Vlevo jsou zobrazeny mnou použité bitmapy s doplněným měřítkem. Bílá plocha je prostor, na kterém iontový svazek odprašuje zlatou vrstvu. Vpravo jsou zobrazeny výsledné tyčinkovité antény, kde šedá plocha odpovídá zlaté vrstvě. Černá plocha pak odpovídá holé SiN_x membráně, tedy oblasti s odprašeným zlatem.

Typy antének byly voleny s ohledem na často používané tvary antének ve výzkumných pracích [5], [4], [10]. Rozměry antének byly voleny tak, aby byla jejich výrobou a výslednou kvalitou otestována vhodnost dané vrstvy a nastavení iontového svazku. Například výroba tyčinkovitých antén o rozměrech 240 na 40 nm ukázala, že rozměry antének v řádu desítek nanometrů jsou již na hranici proveditelnosti, protože pro některé vrstvy měla reziduální zrna rozměry srovnatelné s rozměry antének. Naopak anténky typu bowtie byly obvykle nejlépe na výrobu, protože mají velké rozměry a nejsou nikde tenké jako ostatní dva typy antének. Nejprve jsem tyčinkovité anténky vyráběl s pomocí jednoduchých geometrických tvarů nakreslených v samotném uživatelském rozhraní mikroskopu Helios. Po nějaké době však tato metoda přestala fungovat, protože se zadaná hloubka takto vykreslených obrazců měnila při vykreslování obrazců a jejich odprašování na naprosto odlišné náhodné hodnoty. Proto jsem po čase přešel na výrobu antének pomocí vložení předem vyrobených bitmap. Takto vytvořené bitmapy již fungovaly tak, jak měly. Celkově jsem obvykle vyráběl pole s celkem 25 anténkami od každého typu. Občas jsem při použití špatného držáku membrány zaznamenal posun vzorku vlivem jeho nabíjení dopadajícími ionty. Tento posun se vždy projevil po počátečním dopadu iontů a v průběhu odprašování se již neprojevoval. Projevoval se tak deformovaným prvním odprašeným útvarem s anténkou. Tento problém jsem vyřešil tak, že jsem zahrnul do procesů odprašování malou kulatou díru, která byla vytvořena před samotným odprašováním pole antének. Tím došlo k pohybu vzorku při vytváření díry, a ne při výrobě samotných antén, na kterých nám záleží, a tak jsem dosáhl pole antén, jež nebyly deformovány pohybem vzorku při odprašování. Již po samotné výrobě antének byly zřejmé rozdíly mezi výsledky pro různé zlaté

vrstvy. Kvalitu vyrobených antén jsem hodnotil jako poměr povedených antén a celkového počtu vyrobených antén. Tento poměr jsem nazval výtěžností n_x . Jako povedená anténka je hodnocena ta, která má dobrou geometrii a neodchyluje se tvarem od obdélníkového či motýlkovitého tvaru a zároveň v jejím blízkém okolí nejsou velká reziduální zrna. Příklady povedených a nepovedených bowtie antén jsou uvedeny na obrázku 14. Na obrázku 15 jsou uvedeny příklady nepovedených 80 nm širokých tyčinkovitých antének. Na základě těchto výtěžností jsem pak určil vhodnost použití různých tloušťek vrstev a rychlostí, jimiž mají být deponovány. Výtěžnosti n_x pro jednotlivé typy antén a dané vrstvy jsou uvedeny v tabulce 8.



Obrázek 14: Červeně označené bowtie antény jsou antény, které jsem nepovažoval za úspěšné. Anténa 1 má ve svém okolí mnoho velkých reziduálních zrn, která by negativně ovlivňovala její plazmonické vlastnosti. Anténa 2 má zase nevhodný tvar, kdy je na levém křídélku vidět deformace špičky, a proto byla tato anténa také označena jako nevhodná. Naopak zeleně označená anténa vlevo nemá ve svém okolí téměř žádná reziduální zrna a její tvar nemá žádné deformace, a proto je označena jako úspěšná.



Obrázek 15: Ukázka nepovedených 80 nm širokých tyčinkovitých antén vyrobených z 20 nm tlusté zlaté vrstvy deponované rychlostí 0,2 Å/s.

Tabulka 8: Tabulka výtěžností n_x odpovídající daným tloušťkám vrstev, jejich depozičním rychlostem a typům vyráběných antének. V tabulce je uvedena i skutečná tloušťka vrstev d_{skut} , která má samozřejmě na výtěžnost přímý vliv.

20 nm	v_{dep} [Å/s]	d_{skut} [nm]	$n_{80\text{ nm}}$ [%]	$n_{40\text{ nm}}$ [%]	n_{bowtie} [%]
	0,2	(27 ± 5)	28	12	52
	1,0	(28 ± 5)	48	16	64
	2,0	(39 ± 5)	52	20	69
30 nm	v_{dep} [Å/s]	d_{skut} [nm]	$n_{80\text{ nm}}$ [%]	$n_{40\text{ nm}}$ [%]	n_{bowtie} [%]
	0,2	(35 ± 6)	20	0	25
	1,0	(33 ± 5)	52	0	56
	2,0	(43 ± 5)	50	20	44
40 nm	v_{dep} [Å/s]	d_{skut} [nm]	$n_{80\text{ nm}}$ [%]	$n_{40\text{ nm}}$ [%]	n_{bowtie} [%]
	1	-	0	0	0
	2	(43 ± 6)	32	20	24
	3	(44 ± 6)	60	48	68

Pro výrobu nejmenších tyčinkovitých antének o tloušťce 40 nm je vzhledem k výtěžnosti nevhodnější použít vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s. U vrstvy s tloušťkou 40 nm je však vhodnější zlatou vrstvu deponovat rychlostí 3 Å/s. Celkově byla největší výtěžnost 40 nm širokých tyčinek dosažena při použití 40 nm tlusté vrstvy. Dle mého názoru je to díky tomu, že větší množství odstraňovaného materiálu znamená víc redeponovaného zlata, které opravuje tyto malé anténky, jež by jinak byly odstraněny vlivem nedokonale fokusovaného svazku iontů. Proto jsme u tenčích vrstev, kde je redepozice menší, zaznamenali mnohem menší výtěžnosti. Nejhorších výtěžností přitom bylo dosaženo při výrobě těchto úzkých antén z vrstev o tloušťkách 30 nm.

Pro výrobu tyčinkovitých antén o šířce 80 nm je tentokrát nevhodnější použít vrstvy deponované rychlostí 3 Å/s. Rychlost 2 Å/s je však také použitelná. Vrstva vytvořená rychlostí 2 Å/s je nevhodná díky většímu počtu malých reziduálních zrn, která jsou kvůli tomuto vyššímu počtu často přítomná v blízkém okolí antén a v mé metodice hodnocení pak takové vrstvy vycházejí z hlediska výtěžnosti jako nevhodné. Co se týče detailů a geometrie antén přitom vychází vrstva deponovaná rychlostí 2 Å/s jako nejlepší. Nevhodnější pro výrobu 80 nm širokých tyčinkovitých antén je vrstva o tloušťce 20 nm.

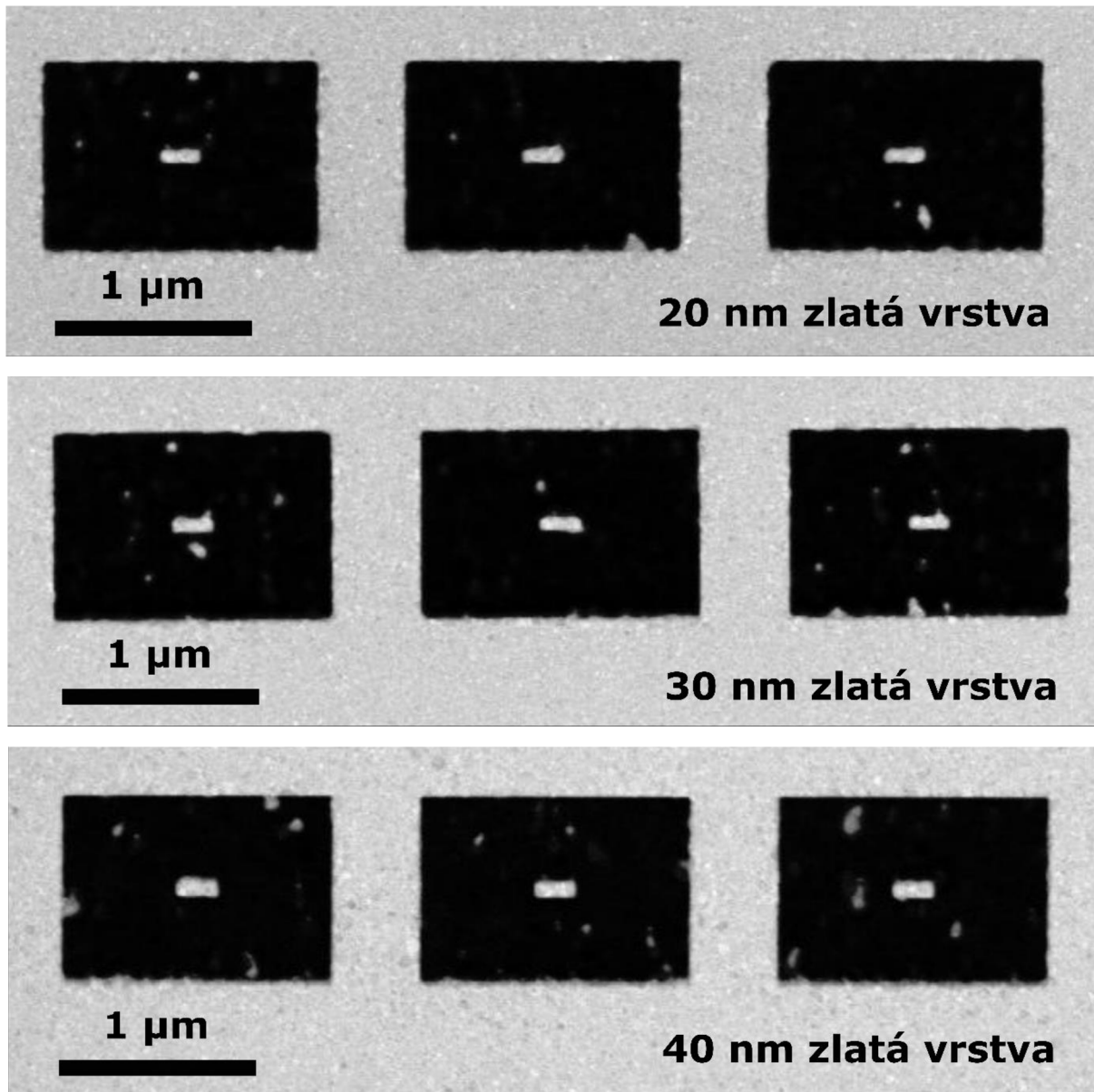
Pro výrobu bowtie antének vychází jako nejlepší vrstva deponovaná rychlostí 3 Å/s. Pokud bychom však neuvažovali reziduální zrna v blízkém okolí antén, vycházela by pak opět jako nejlepší vrstva deponovaná rychlostí 2 Å/s. Na výrobu je vhodné používat jakoukoliv ze tří tloušťek vrstvy, jelikož mají všechny podobné výsledky. Jako trochu lepší než ostatní se jeví vrstva tloušťky 20 nm, protože její výtěžnost je podobně dobrá jak u depoziční rychlosti 3 Å/s, tak i u rychlosti 2 Å/s. Obecně bowtie anténky těchto rozměrů nejsou nevhodné kvůli porušeným hranám či špatné geometrii, ale kvůli reziduálním zrnům v okolí. Díky velkým

rozměrům těchto antének je téměř jisté, že v jejich blízkém okolí nějaká reziduální zrna zůstanou. Proto je lepší volit pro tyto antény vrstvy s menšími zrny, protože menší zrna se odstraňují snadněji než velká a pokud nějaká stejně u antény zůstanou, působí změny v plazmonických vlastnostech antény méně než zrna větší. Proto je lepší použít vrstvy s menšími zrny, i když jich je početně více.

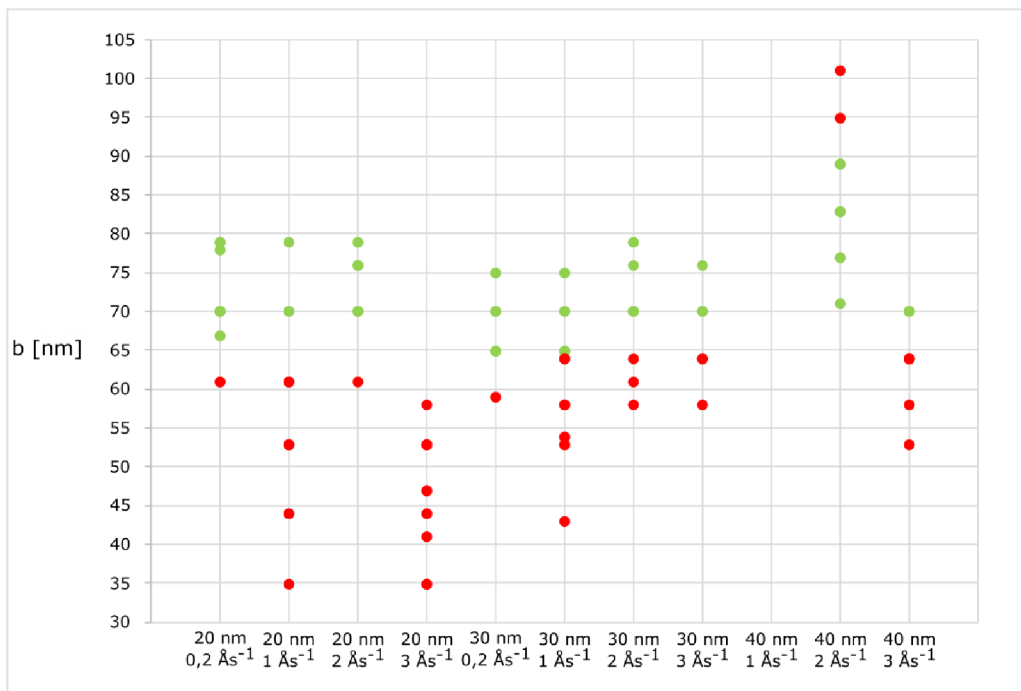
Co se týče velikosti výsledných antének, obvykle platí, že antény bývají svými rozměry o něco menší, než jak byly zamýšleny. Je to způsobeno nedokonalým zfokusováním iontového svazku a průměrem jeho stopy. Naopak při výrobě děr tvarově komplementárních s tvary antének dochází k vytváření větších děr, než jaké byly zamýšlené rozměry. Blíže je tato skutečnost popsána například v [5]. Mnou vyrobené antény byly podle očekávání oproti zadaným rozměrům menší. Jedinou výjimkou byla vrstva 40 nm deponovaná rychlostí 2 Å/s. U této vrstvy byly jak 80 nm, tak i 40 nm široké tyčinkovité antény ve skutečnosti mnohem širší. Pro antény o šířce 80 nm byly výsledné antény ve skutečnosti široké (89 ± 16) nm a antény šířky 40 nm měly ve skutečnosti (52 ± 11) nm. Přitom jejich délka byla podobně menší oproti zamýšleným rozměrům jako u ostatních vrstev. Na vině je pravděpodobně vliv redepozice. Nejspíše se při sklopeném držáku s membránou redeponuje na anténku více materiálu ve vodorovném směru, jelikož vytvářená anténka se chová jako drážka zachytávající redepozit. To pak vede ve výsledku k tlustším anténkám, ale jejich délka není odlišná od ostatních antének vyrobených z jiných vrstev. Zvláštní však je, že pro vrstvu 40 nm deponovanou rychlostí 3 Å/s se tento úkaz neobjevil, ačkoliv bych očekával podobné množství redeponovaného materiálu. Jediné vysvětlení, které mě napadá, je, že u vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s je vliv redepozice větší než u jiných vrstev. Důvodem, proč se rozměry antének s šířkou větší, než jak byla zadána, nevyskytují i u 20 a 30 nm vrstev, je nejspíše to, že tyto vrstvy byly vyráběny svazkem, který přes oblast přešel jen dvakrát, zatímco pro 40 nm vrstvu byly přechody svazku tři. Ve shodě s poznatky uvedenými v podkapitole 5.4 tedy menší počet přechodů svazku přes odprašovanou oblast vede k menšímu množství redepozitu. Přesto je však i u těchto tenčích vrstev deponovaných rychlostí 2 Å/s vliv této vyšší redepozice zaznamenán, jelikož se šířky antének od zamýšlených hodnot liší jen velmi málo, ačkoliv jejich délky jsou srovnatelné s ostatními. Srovnání polí s anténkami délky 240 nm a šířky 80 nm vytvořených z různých vrstev deponovaných rychlostí 2 Å/s je uveden na obrázku 16.

Tento úkaz mě zároveň navedl na způsob, jak zlepšit rozměry antének alespoň v jedné ose. Při pozici antének orientovaných vodorovně se vlivem redepozice zlepšily rozměry ve svislém směru. Pokud bychom orientovali antény svisle, mělo by dle výše popsaného principu dojít ke zlepšení jejich podélných rozměrů. Předpokládám, že je pro plazmonické vlastnosti v případě zájmu buzení podélných módů lepší zachovat délku antének co nejbližší zamýšleným hodnotám, zatímco při úmyslu buzení příčných módů plazmonových rezonancí je vhodnější mít co nejlepší šířku antény. Pokud bychom hodnotili vhodnost jednotlivých vrstev dle rozměrů výsledných antének, pak by, jak jsem již vyhodnotil v předchozím odstavci, vycházela jako nejvhodnější vrstva deponovaná rychlostí 2 Å/s. Zajímavé je, že jen o něco málo horších výsledků bylo dosaženo u vrstev deponovaných rychlostí 0,2 Å/s. Je vynikající, že pokud se podařilo vyrobit nějaké přijatelné antény, pak se jejich rozměry pro všechny tloušťky deponované příslušnou rychlostí příliš nelišily. Znamená to tedy, že nejsme limitováni tloušťkou vrstvy a nedochází tak volbou použité tloušťky vrstvy k rozdílným rozměrům výsledných antének. Soudím tak na základě konzistence rozměrů u všech tří různě tlustých vrstev. Tento trend je zcela zřejmý u tyčinkovitých antének o šířce 80 nm. Poněkud hůře se hodnotí antény tenčí, protože u 30 nm tlusté vrstvy byla pro tři depoziční rychlosti výtěžnost těchto antének nulová. Nicméně rozdíly v rozměrech mezi tenkými anténkami deponovanými

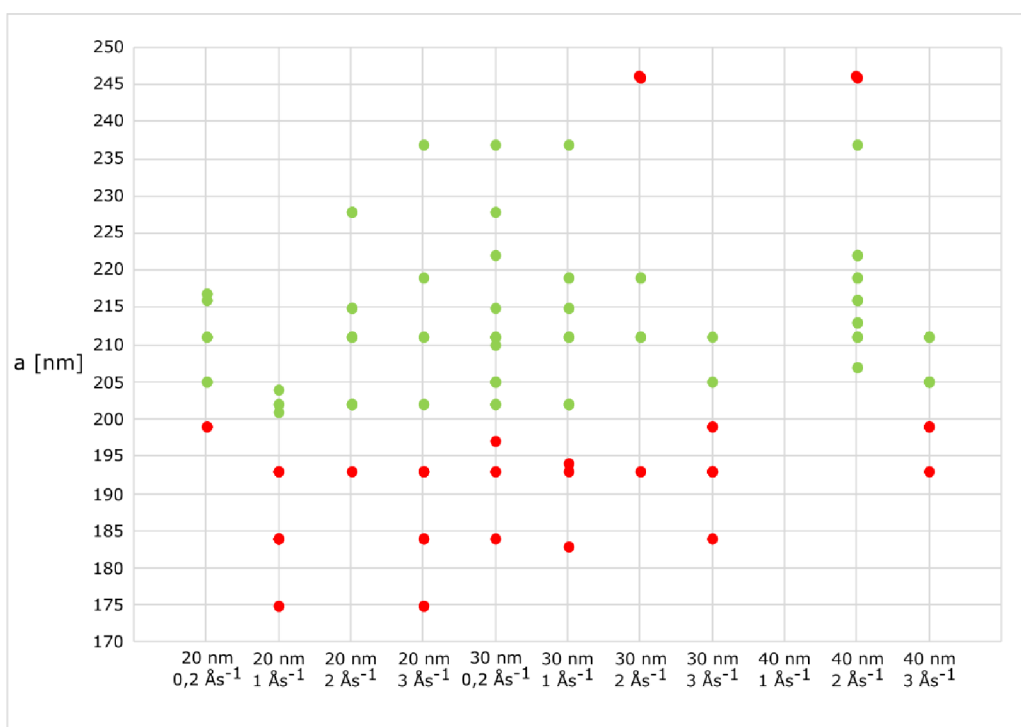
na 20 nm a 40 nm tlustou vrstvu jsou opět velmi malé. Skutečné rozměry tyčinkovitých antén o délce 240 nm a 80 nm vyráběných z jednotlivých vrstev jsou uvedeny na obrázcích 17 a 18.



Obrázek 16: Srovnání zlatých antének o délce 240 nm a šířce 80 nm vyráběných z vrstev o tloušťkách 20, 30 a 40 nm deponovaných rychlostí 2 Å/s. Je viditelný trend růstu šířky antének s rostoucí tloušťkou vrstvy, ze které byly vyrobeny. Tento jev je způsoben majoritním ukládáním redepozitu na vrchní okraj anténky, který se při litografii jeví jako nerovnost. To potvrzuje i fakt, že většinou jsou dolní vodorovné kraje antén rovné a ostré, zatímco horní okraje antén jsou většinou nerovné a neostře, zasypané redepozitem. Z obrázku je také zřejmé, že délka antének se s různými tloušťkami vrstev nemění.



Obrázek 17: Graf rozložení skutečných šířek antén o šířce 80 nm a délce 240 nm. Červené body označují rozměry antén, které se od hodnoty 80 nm již příliš lišily. Zelené body odpovídají šířkám povedených antén a antén, které byly tvarově v pořádku. Kvůli omezené rozlišovací schopnosti programu, ve kterém jsem antény měřil, se některé body grafu překrývají.



Obrázek 18: Graf rozložení skutečných délek antén o šířce 80 nm a délce 240 nm. Červené body označují rozměry antén, které se od hodnoty 240 nm již příliš lišily. Zelené body odpovídají délkám povedených antén a antén, které byly tvarově v pořádku. Kvůli omezené rozlišovací schopnosti programu, ve kterém jsem antény měřil, se některé body grafu překrývají.

7 Závěr

V této experimentálně zaměřené bakalářské práci jsem se zabýval naprašováním zlatých vrstev a výrobou plazmonických antén metodou iontové litografie. Mým cílem bylo optimalizovat proces naprašování zlatých vrstev metodou IBAD za pomoci depoziční komory Kaufman umístěné na Ústavu fyzikálního inženýrství VUT FSI. Také jsem optimalizoval proces výroby plazmonických antén pomocí iontové litografie za použití mikroskopu FEI Helios Nanolab 660 umístěném ve sdílených laboratořích CEITEC Nano.

Naprašoval jsem zlaté vrstvy o tloušťkách 20, 30, a 40 nm různými depozičními rychlostmi. Určil jsem vliv jednotlivých depozičních parametrů na výslednou depoziční rychlost. Vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s měly ze všech vrstev největší drsnost povrchu. Díky obvyklé provázanosti drsnosti s velikostí zrn tak lze soudit, že vrstvy deponované touto rychlostí mají největší zrna, což vede k minimalizaci tlumení plazmonových rezonancí. Nevýhodou však je, že tato vrstva má velké množství „světých“ zrn o malých velikostech, která při iontové litografii obvykle způsobují nerovnoměrné odstraňování materiálu. Z hlediska obsahu těchto „světých“ zrn pak jako nejlepší vycházejí zlaté vrstvy deponované rychlostmi 0,2 a 3 Å/s. Dále jsem zjistil, že větší tloušťka deponovaných vrstev nemá vliv na výslednou velikost zrn. Tloušťky výsledných vrstev i depoziční rychlosti byly měřeny za pomoci piezokrystalu. Zhodnotil jsem přesnost měření tohoto krystalu za pomoci spektroskopie energiových ztrát elektronů pro jednotlivé vrstvy provedené na transmisním elektronovém mikroskopu. Tloušťka deponovaných vrstev se však příliš neliší od hodnot naměřených piezokrystalem. Pouze vrstvy o tloušťkách 20 a 30 nm deponované rychlostí 2 Å/s se svojí tloušťkou výrazně odchylojí od hodnoty určené piezokrystalem.

Při optimalizaci výroby antén za pomoci iontové litografie jsem vyráběl tři typy antén. Kromě bowtie antén charakteristických svým tvarem motýlka jsem vyráběl tyčinkovité antény o délce 240 nm a šířkách 40 a 80 nm. Určil jsem optimální parametry odstraňování zlata pro jednotlivé vrstvy a depoziční rychlosti. V průběhu procesu optimalizace jsem narazil na limity mikroskopu Helios, který způsoboval nechtěné změny parametrů iontového odprašování při tvorbě antén. Řešením tohoto problému bylo použití bitmap jednotlivých antén místo předchozího vykreslování tvarů přímo v uživatelském rozhraní mikroskopu.

Výsledky výroby antén jsem hodnotil z hlediska dvou faktorů. Jedním bylo množství reziduálních zrn v okolí jednotlivých plazmonických antén a druhým pak tvar výsledných antén. Tyčinkovité antény byly obvykle náchylné na výskyt špatných tvarů a nerovných hran. Bowtie antény pak naopak trpěly spíše reziduálními zrny v jejich okolí. Faktorem určujícím dominantní vady antén jsou rozměry těchto antén a jejich tvary. Obecně se však ukázalo, že nejlepší výtěžnost (poměr zdařilých antén a celkového počtu vyrobených antén) byla u bowtie antén. Druhými nejlepšími anténami, co se týče výtěžnosti, pak byly tyčinkovité antény šířky 80 nm. Jako nejlepší se jeví vrstvy tlusté 20 a 40 nm, jelikož jsou výtěžnosti antén z nich vyrobených nejvyšší. Pro výrobu bowtie antén je nejlepší použít vrstvy deponované rychlostí 3 Å/s, jelikož měly tyto antény ve svém okolí nejméně reziduálních zrn. Naopak pro tyčinkovité antény se jako nejvhodnější jeví vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s. Je však možné, že tento výsledek je způsoben větší skutečnou tloušťkou těchto vrstev, odchylojící se od hodnoty změřené piezokrystalem. Další vrstvy s nejvyšší výtěžností antén tohoto typu jsou vrstvy deponované rychlostí 3 Å/s. Rozměry většiny antén byly menší, než jaké byly zadány při nastavení iontové litografie (jak je obvyklé u této metody výroby antén), avšak výjimku tvořily vrstvy deponované rychlostí 2 Å/s, kde byly šířky antén buď podobné hodnotě optimální, či dokonce tlustší. Je však opět možné, že se tento úkaz projevil díky tloušťkám

20 nm a 30 nm vrstev, které se lišily od těch změřených piezokrystalem. Tento jev je zřejmě způsoben větší tvorbou redepozitu při iontové litografii těchto vrstev a můžeme jej využít pro zajištění správných rozměrů antény alespoň v jedné ose.

Na tuto bakalářskou práci zabývající se výrobou plazmonických antén navážu zkoumáním plazmonických vlastností mnou vyrobených antén a zhodnocením vhodnosti jednotlivých zlatých vrstev z hlediska jejich vlivu na kvalitu plazmonických rezonancí.

Reference

- [1] BŘÍNEK, L.: *Aplikace plazmonových polaritonů v nanofotonice*. Brno, 2015. Dizertační práce. 75 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Prof. RNDr. Petr Dub, CSc. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/89374>
- [2] MAIER, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Science+Business Media LLC New York, 2007. ISBN 978-0387-33150-8.
- [3] PANCHARTKOVÁ, T. *Metody příprav tenkých vrstev biomateriálů*. Pardubice, 2018. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technická. Bakalářská práce, 65 s. Vedoucí práce Ing. Marek Boušek, Ph.D.
- [4] HORÁK, M., et al.: Comparative study of plasmonic antennas fabricated by electron beam and focused ion beam lithography. *Scientific Reports*. 2018, vol. 8, p. 9640. ISSN 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28037-1>
- [5] HORÁK, Michal. *Electron microscopy and spectroscopy in plasmonics*. Brno, 2019. Doctoral thesis. Brno University of Technology, CEITEC BUT. Supervisor of the doctoral thesis prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc. Available online: <https://www.vutbr.cz/en/students/final-thesis/detail/122351>.
- [6] ŠPIČÁKOVÁ, T. *Zobrazení magnetického pole plazmonických antén založené na Babinetově principu*. Brno, 2020. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Bakalářská práce, 45 s. Vedoucí práce Mgr. Vlastimil Křápek, Ph.D. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/125286>
- [7] KŘÁPEK, V., et al.: Independent engineering of individual plasmon modes in plasmonic dimers with conductive and capacitive coupling. *Nanophotonics*. 2020, 9(3), 623-632. ISSN 2192-8614. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0326>
- [8] HRTOŇ, M., et al.: Plasmonic Antennas with Electric, Magnetic, and Electromagnetic Hot Spots Based on Babinet's Principle. *Physical Review Applied*. 2020, 13(5), 1-14. ISSN 2331-7019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.054045>
- [9] HORÁK, M., et al.: Limits of Babinet's principle for solid and hollow plasmonic antennas. *Scientific Reports*. 2019, 9(1), 4004. ISSN 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40500-1>
- [10] HORÁK, M., ŠÍKOLA, T. Influence of experimental conditions on localized surface plasmon resonances measurement by electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*. 2020, vol. 216, 113044. ISSN 0304-3991. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2020.113044>
- [11] DVOŘÁK, P. *Nanofotonika*. Brno, 2018. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Dizertační práce. 134 s. Vedoucí práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/113752>
- [12] LIGMAJER, F., et al.: (2019). Silver Amalgam Nanoparticles and Microparticles: A Novel Plasmonic Platform for Spectroelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019, 123(27), 16957–16964. ISSN 1932-7455. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04124>

- [13] BABOCKÝ, J., et al.: Quantitative 3D Phase Imaging of Plasmonic Metasurfaces. *ACS Photonics*. 2017, 4(6), 1389–1397. ISSN 2330-4022. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00022>
- [14] BOUCHAL, P., et al.: High-Resolution Quantitative Phase Imaging of Plasmonic Metasurfaces with Sensitivity down to a Single Nanoantenna. *Nano Letters*. 2019, 19(2), 1242–1250. ISSN 1530-6984. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04776>
- [15] KIM, M. K. Principles and techniques of digital holographic microscopy. *SPIE Reviews*. 2010, 1(1), 1–51. <https://doi.org/10.1117/6.0000006>
- [16] DVOŘÁK, P., et al.: Imaging of near-field interference patterns by aperture-type SNOM – influence of illumination wavelength and polarization state. *Opt. Express*. 2017, 25, 16560-16573. ISSN 1094-4087. <https://doi.org/10.1364/OE.25.016560>
- [17] DVOŘÁK, P., et al.: Control and Near-Field Detection of Surface Plasmon Interference Patterns. *Nano Letters*. 2013, 13(6), 2558–2563. ISSN 1530-6984. <https://doi.org/10.1021/nl400644r>
- [18] STÖGER-POLLACH, M., et al.: Fundamentals of cathodoluminescence in a STEM: The impact of sample geometry and electron beam energy on light emission of semiconductors. *Ultramicroscopy*. 2019, 200, 111–124. ISSN 0304-3991. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.03.001>
- [19] KVAPIL, M. *Lokalizované povrchové plazmony: principy a aplikace*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení Technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/30460>
- [20] KVAPIL, M. *Plasmonic Antennas*. Brno, 2015. Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Physical Engineering. Doctoral thesis. 104 p. Supervisor prof. Tomáš Šíkola. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/89487>
- [21] KEJÍK, L., et al.: Structural and optical properties of monocrystalline and polycrystalline gold plasmonic nanorods. *Optics Express*. 2020, vol. 28, p. 34960. ISSN 1094-4087. <https://doi.org/10.1364/OE.409428>
- [22] CEITEC Nano. *Electron beam evaporator BESTEC* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné také z: <https://nano.ceitec.cz/electron-beam-evaporator-bestec-evaporator/>
- [23] ABDELRAHMAN, M. M. Study of plasma and ion beam sputtering processes. *International Journal of Theoretical Physics, Group Theory, and Nonlinear Optics* [online]. 2012, vol. 16, no. 3, s. 207-237. ISSN 15254674
- [24] MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-8155-2037-5.
- [25] WASA K., et al.: *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Heidelberg: Springer, 2004. ISBN 978-0-8155-1483-1.
- [26] ALFONSO J. E., et al: Influence of the substrate bias voltage on the crystallographic structure and surface composition of Ti6Al4V thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Brazilian Journal of Physics*. 2006, 36(3b), 994-996. ISSN 1610-1642. <https://doi.org/10.1002/pssc.200461766>

- [27] CEITEC Nano. *Magnetron sputtering system BESTEC* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné také z: <https://nano.ceitec.cz/magnetron-sputtering-system-bestec-magnetron/>
- [28] BUNSHAH, R. F. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*. Norwich, N.Y.: William Andrew Pub., 2002. ISBN 0815514387.
- [29] VUT FSI v Brně. *IBAD naprašovací komora Kaufman* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <http://surfaces.fme.vutbr.cz/laboratories/deposition-ibad-pvd/>
- [30] TUCKER, R. C. *ASM Handbook Volume 5A: Thermal Spray Technology*; ASM International: Materials Park, OH, USA, 2013. ISBN 978-1-61503-996-8.
- [31] BOSE, S. *High temperature coatings*. Boston: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2007. ISBN 978-0-7506-8252-7.
- [32] SCHWARTZKOPF, M., et al.: From atoms to layers: in situ gold cluster growth kinetics during sputter deposition. *Nanoscale*. 2013, 5(11), 5053-5062. ISSN 2040-3372. <https://doi.org/10.1039/C3NR34216F>
- [33] WOOD, A. J., et al.: Influence of silver grain size, roughness, and profile on the extraordinary fluorescence enhancement capabilities of grating coupled surface plasmon resonance. *RSC Adv*. 2015, 5(96), 78534–78544. ISSN 2046-2069. <https://doi.org/10.1039/C5RA17228D>
- [34] HATAKEYAMA, Y., et al.: Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique. *RSC Adv*. 2011, 1, 1815-1821. ISSN 2046-2069. <https://doi.org/10.1039/C1RA00688F>
- [35] HATAKEYAMA, Y., et al.: Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Polyethylene Glycol by Sputter Deposition and Temperature Effects on their Size and Shape. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115(8), 3279–3285. ISSN 1932-7455. <https://doi.org/10.1021/jp110455k>
- [36] CHAUVIN, A., et al.: Effect of the substrate temperature during gold-copper alloys thin film deposition by magnetron co-sputtering on the dealloying process. *Surface and Coatings Technology*. 2020, 383, 125220. ISSN 0257-8972. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125220>
- [37] THORNTON, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986, 4(6), 3059–3065. ISSN 1520-8559. <https://doi.org/10.1116/1.573628>
- [38] THORNTON, J. A. High Rate Thick Film Growth. *Annual Review of Materials Science*. 1977, 7(1), 239–260. ISSN 0084-6600. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323>
- [39] KHALAF, M., et al.: Effect of working pressure on the structural and morphological properties of gold nanoparticles prepared by a dc magnetron sputtering technique. *JCReview*. 2020, 7(1). ISSN 2394-5125. <https://doi.org/10.22159/jcr.07.01>
- [40] MALINSKÝ, P., et al.: Early stages of growth of gold layers sputter deposited on glass and silicon substrates. *Nanoscale Research Letters*. 2012, 7(1), 241. ISSN 1556-276X. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-241>

- [41] GOLAN, Y., et al.: Vacuum-deposited gold films: I. Factors affecting the film morphology. *Surface Science*. 1992, 264(3), 312–326. ISSN 0039-6028. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90188-C](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90188-C)
- [42] CHALOUPEK, A., et al.: 2010. Influence of substrate on properties of gold nanolayers. *Materials Letters*. 2010, 64(11), 1316-1318. ISSN 0167-577X. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.019>
- [43] WOOD, A. J., et al.: Influence of silver grain size, roughness, and profile on the extraordinary fluorescence enhancement capabilities of grating coupled surface plasmon resonance. *RSC Adv*. 2015, 5(96), 78534–78544. ISSN 2046-2069. <https://doi.org/10.1039/C5RA17228D>
- [44] MADSEN, S., et al.: Observing Plasmon Damping Due to Adhesion Layers in Gold Nanostructures Using Electron Energy Loss Spectroscopy. *ACS Photonics*. 2017, 4(2), 268-274. ISSN 2330-4022. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00525>
- [45] HABTEYES, T., et al.: Metallic Adhesion Layer Induced Plasmon Damping and Molecular Linker as a Nondamping Alternative. *ACS Nano*. 2012, 6, 5702–5709. ISSN 1936-086X. <https://doi.org/10.1021/nn301885u>
- [46] GAILLY, P., et al.: Ripple topography and roughness evolution on surface of polycrystalline gold and silver thin films under low energy Ar-ion beam sputtering. *Applied Surface Science*. 2012, 258(19), 7717-7725. ISSN 0169-4332. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.129>
- [47] MA, H., et al.: Copper thin films by ion beam assisted deposition: Strong texture, superior thermal stability and enhanced hardness. *Acta Materialia*. 2015, 98, 17-28. ISSN 1359-6454. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.013>
- [48] HATAKEYAMA, Y., et al.: Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique. *RSC Adv*. 2011, 1(9), 1815–1821. ISSN 2046-2069. <https://doi.org/10.1039/C1RA00688F>
- [49] KEMMENOE, B. H., BULLOCK, G. R. Structure analysis of sputter-coated and ion-beam sputter-coated films: a comparative study. *Journal of Microscopy*. 1983, 132(2), 153-163. ISSN 1365-2818. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1983.tb04267.x>
- [50] SCHWARTZKOPF, M., et al.: Role of Sputter Deposition Rate in Tailoring Nanogranular Gold Structures on Polymer Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, 9(6), 5629-5637. ISSN 1944-8252. <https://doi.org/10.1021/acsam.6b15172>
- [51] CHEN, JQ., et al.: Effects of sputtering power and annealing temperature on surface roughness of gold films for high-reflectivity synchrotron radiation mirrors. *Nuclear Science and Techniques*. 2019, 30(7). ISSN 1001-8042. <https://doi.org/10.1007/s41365-019-0635-x>
- [52] McPEAK, K. M., et al.: Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. *ACS Photonics*. 2015, 2(3), 326–333. ISSN 2330-4022. <https://doi.org/10.1021/ph5004237>
- [53] EGERTON, R. F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer New York, NY, 2011. ISBN 978-1-4419-9582-7.

- [54] ZHOU, C., et al.: Grain Size Effects in Polycrystalline Gold Nanoparticles. *Nanoscale*. 2012, 4, 4228–4233. ISSN 2040-3372. <https://doi.org/10.1039/c2nr30212h>
- [55] RUBANOV, S., MUNROE, P. FIB-induced damage in silicon. *Journal of Microscopy*. 2004, 214, 213–221. <https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01327.x>
- [56] JAMALUDIN, F., et al.: Controlling parameters of focused ion beam (FIB) on high aspect ratio micro holes milling. *Microsystem Technologies*. 2013, 19(12). ISSN 1432-1858. <https://doi.org/10.1007/s00542-013-1912-y>
- [57] KIENER, D., et al.: FIB Damage of Cu and Possible Consequences for Miniaturized Mechanical Tests. *Materials Science and Engineering A*. 2007, 459(1-2), 262–272. ISSN 0921-5093. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.046>
- [58] URBÁNEK, I. *Modernizace aparatury IBAD*. Brno, 2008. Diplomová práce. 69 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/14975>
- [59] PREISS, E. I., et al.: Applicability of focused Ion beam (FIB) milling with gallium, neon, and xenon to the fracture toughness characterization of gold thin films. *Journal of Materials Research*. 2021, 36(12), 2505–2514. ISSN 2044-5326. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00045-w>
- [60] MICHAEL, J. Focused Ion Beam Induced Microstructural Alterations: Texture Development, Grain Growth, and Intermetallic Formation. *Microscopy and Microanalysis*. 2011, 17(3), 386–397. ISSN: 1435-8115. <https://doi.org/10.1017/S1431927611000171>
- [61] IAKOUBOVSKII, K., et al.: Mean free path of inelastic electron scattering in elemental solids and oxides using transmission electron microscopy: Atomic number dependent oscillatory behavior. *Physical Review B*. 2008, 77(10), 104102. ISSN 2469-9969. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104102>
- [62] ZHANG, HR., et al.: Local thickness measurement through scattering contrast and electron energy-loss spectroscopy. *Micron*. 2012, 43(1), 8–15. ISSN 0968-4328. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.07.003>
- [63] KIM, J., et al.: Effect of stage control parameters on the FIB milling process. *Thin Solid Films*. 2008, 516, 6710–6714. ISSN 0040-6090. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.11.102>
- [64] VELIGURA, V., et al.: Digging gold: Kev He+ ion interaction with AU. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2013, 4(1), 453–460. ISSN 2190-4286. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.53>
- [65] SENIUTINAS, G., et al.: Ion beam lithography with gold and silicon ions. *Applied Physics A*. 2016, 122(4). ISSN 0947-8396. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9866-4>
- [66] KOLLMANN, H., et al.: Toward Plasmonics with Nanometer Precision: Nonlinear Optics of Helium-Ion Milled Gold Nanoantennas. *Nano Letters*. 2014, 14(8), 4778–4784. ISSN 1530-6984. <https://doi.org/10.1021/nl5019589>

[67] CEITEC Nano. *FIB/SEM mikroskop FEI Helios Nanolab 660* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://nano.ceitec.cz/focused-ion-beam-scanning-electron-microscope-fei-helios-nanolab-660-helios/>

Seznam zkratk

EELS	spektroskopie energiových ztrát elektronů
FIB	fokuzovaný iontový svazek
HAADF	temné pole pod vysokým úhlem
IBAD	depozice pomocí iontového svazku
LPP	lokalizovaný povrchový plazmon
PPP	povrchový plazmonový polariton
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TEM	prozařovací elektronová mikroskopie
STEM	Prozařovací rastrovací elektronová mikroskopie