

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

OPTICKÉ VLASTNOSTI INFRAČERVENÝCH
PLAZMONICKÝCH ANTÉN VYROBENÝCH METODOU FIB
OPTICAL PROPERTIES OF INFRARED PLASMONIC ANTENNAS FABRICATED BY FIB
TECHNIQUE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VLADIMÍR BIOLEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MICHAL KVAPIL

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá plazmonickými nanostrukturami ve střední infračervené oblasti elektromagnetického spektra. V první části je rozebrán teoretický popis elektromagnetického pole a popis vlastností plazmonických nanostruktur. A dále je v této práci rozebrána výroba plazmonických nanoantén pro střední infračervenou oblast elektromagnetického spektra pomocí fokusovaného iontového svazku, a měření těchto nanostruktur pomocí Fourierovské infračervené spektroskopie.

Summary

The bachelor thesis deals with plasmonic nanostructures for mid-infrared region of electromagnetic spectrum. In the first part, there are discussed theoretical description of electromagnetic field and description of properties of plasmonic nanostructures. Then the manufacturing methods of the plasmonic nanostructures for mid-infrared region of electromagnetic spectrum are discussed using focused ion beam, and measurement of these nanostructures are discussed using Fourier transform-infrared spectroscopy.

Klíčová slova

plazmonické rezonanční antény, plazmonika, lokalizované povrchové plazmony

Keywords

plasmonic resonant antennas, plasmonics, localized surface plasmons

BIOLEK, V. *Optické vlastnosti infračervených plazmonických antén vyrobených metodou FIB*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 39 s. Vedoucí Ing. Michal Kvapil.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze pod odborným vedením Ing. Michala Kvapila a za pomoci literatury, kterou uvádím v seznamu.

Vladimír Biolek

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Michalu Kvapilovi za vedení při mé bakalářské práci, zasvěcení do problematiky plazmoniky a velice cenné rady a připomínky během celého školního roku. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi za výrobu antén metodou FIB. Také bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni za podporu a víru, že to dokážu. A velice rád bych poděkoval svým rodičům, že jsem měl doma takové zázemí, abych mohl studovat školu, kterou jsem si vybral.

Vladimír Bolek

Obsah

1 Úvod	2
2 Teorie elektromagnetického pole	3
2.1 Maxwellovy rovnice a šíření elektromagnetické vlny	3
2.2 Dielektrická funkce volného elektronového plynu	5
2.3 Disperze volného elektronového plynu	6
3 Povrchové plazmonové polaritony na rozhraní kovu a izolátoru	8
3.1 Vlnová rovnice	8
3.2 Povrchový plazmonový polariton na rozhraní materiálu	10
4 Lokalizované povrchové plazmony	12
5 Rezonanční antény	16
6 Fokusovaný iontový svazek	19
7 Fourierovská infračervená spektroskopie	21
8 Praktická část	23
8.1 Motivace ke vzniku bakalářské práce	23
8.2 Postup výroby a měření	24
9 Závěr	37
10 Seznam použitých zkratk a symbolů	39

1. Úvod

Plazmonika tvoří hlavní část nanofotoniky, která zkoumá, kterak mohou být ovlivněny vlastnosti elektromagnetického pole v rozměrech menších nebo srovnatelných s vlnovou délkou elektromagnetického záření. Je založena na interakci mezi elektromagnetickým zářením a vodivostními elektrony na rozhraní kovů nebo v malých kovových nanostrukturách. Historie nám ukazuje, že i když byly dvě hlavní složky plazmoniky, povrchové plazmonové polaritony, neboli SPP (z anglického Surface Plasmon Polaritons), a lokalizované povrchové plazmony, neboli LSP (z anglického Localized Surface Plasmons), popsány již na začátku 20. století, byly nově objeveny v průběhu 20. století v odlišných kontextech.

V této práci se budeme zabývat zlatými rezonančními anténami pro střední infračervenou oblast na křemíkovém substrátu. Ve druhé kapitole se budeme zabývat teorií elektromagnetického pole, tedy budeme vycházet z Maxwellových rovnic a budeme zkoumat chování elektromagnetických vln. Ve třetí kapitole se zaměříme na povrchové plazmonové polaritony a v kapitole čtvrté budou diskutovány lokalizované povrchové plazmony. V páté kapitole se budeme zabývat rezonančními anténami, konkrétně jejich vlastnostem v závislosti na tvaru. V šesté kapitole budeme rozebírat fokusovaný iontový svazek, který se mimo jiné používá k výrobě nanoantén. V sedmé kapitole se budeme zabývat Fourierovskou infračervenou spektroskopií, která slouží k měření zlatých rezonančních antén na křemíkovém substrátu ve střední infračervené oblasti.

Praktická část se zaměřuje na výrobu a měření zlatých rezonančních antén pro střední infračervenou oblast na křemíkovém substrátu. Rozebírá vlastnosti těchto antén v závislosti na způsobu výroby, použité krystalografii křemíkového substrátu, dopováním křemíkového substrátu a chemickém čištění.

2. Teorie elektromagnetického pole

2.1. Maxwellovy rovnice a šíření elektromagnetické vlny

Maxwellovy rovnice jsou základní vztahy, jimiž se řídí elektromagnetické jevy. Jako startovní bod vezmeme makroskopické Maxwellovy rovnice v následujícím tvaru [1],

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

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

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

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

Tyto rovnice propojují čtyři veličiny: elektrickou indukci \vec{D} , magnetickou indukci \vec{B} , intenzitu elektrického pole \vec{E} a intenzitu magnetického pole \vec{H} . ρ_{ext} je hustota volného náboje a \vec{J}_{ext} je hustota volného proudu. Tyto čtyři veličiny jsou dále provázány polarizací \vec{P} a magnetizací \vec{M} :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.5)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}, \quad (2.6)$$

kde ε_0 je permitivita vakua a μ_0 je permeabilita vakua. Polarizace \vec{P} je dána objemovou hustotou dipólového momentu - je to výsledný dipólový moment elektrických dipólů v jednotce objemu, jež je způsobený přeorientováním mikroskopických dipólů vlivem elektrického pole. \vec{P} souvisí s hustotou náboje uvnitř materiálu vztahem $\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = -\rho$. Ze zákona zachování náboje $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ vyplývá, že hustota proudu uvnitř materiálu musí být

$$\vec{J} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}. \quad (2.7)$$

V celé práci budeme předpokládat nemagnetická prostředí, neboli $\vec{M} = \vec{0}$. Dále budeme předpokládat lineární a izotropická prostředí, čímž se vztahy 2.5 a 2.6 zjednoduší na

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad (2.8)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}, \quad (2.9)$$

kde ε je relativní permitivita nebo také dielektrická funkce a μ je relativní permeabilita. Protože pro nemagnetické materiály platí $\mu = 1$, můžeme vztah 2.9 přepsat jako

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \quad (2.10)$$

Lineární vztah mezi \vec{D} a \vec{E} se také často definuje pomocí dielektrické susceptibility χ , která popisuje lineární vztah mezi \vec{P} a \vec{E} jako

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}. \quad (2.11)$$

Vložením 2.5 a 2.11 do 2.8 získáme

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (2.12)$$

Poslední důležitá lineární rovnice, kterou potřebujeme zmínit, je vztah mezi hustotou proudu \vec{J} a intenzitou elektrického pole \vec{E} , definovanou pomocí vodivosti σ jako

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}. \quad (2.13)$$

Avšak vztahy 2.8 a 2.13 jsou korektní pouze pro lineární materiály, které nevykazují časovou nebo prostorovou disperzi. Musíme vzít v úvahu, že optické vlastnosti kovů závisí na frekvenci (a také na vlnovém vektoru) dopadajícího záření, proto vztahy 2.8 a 2.13 zobecníme vztahy, které nezávisí na absolutních souřadnicích a absolutním čase, ale pouze na jejich rozdílech

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int dt' dr' \varepsilon(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t'), \quad (2.14)$$

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \int dt' dr' \sigma(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t'). \quad (2.15)$$

Dále můžeme rozložit elektrickou indukci a hustotu proudu do komponenty rovinné vlny vlnového vektoru \vec{K} a úhlové frekvence ω

$$\vec{D}(\vec{K}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{K}, \omega) \vec{E}(\vec{K}, \omega), \quad (2.16)$$

$$\vec{J}(\vec{K}, \omega) = \sigma(\vec{K}, \omega) \vec{E}(\vec{K}, \omega). \quad (2.17)$$

Požítím rovnice 2.5, 2.7, 2.16 a 2.13 a rozpoznáním ve Fourierově doméně $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$, konečně získáváme fundamentální vztah mezi dielektrickou funkcí a vodivostí

$$\varepsilon(\vec{K}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\vec{K}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (2.18)$$

V interakci světla s kovem může být obecný vztah pro dielektrickou odezvu materiálu $\varepsilon(\vec{K}, \omega)$ považován za prostorově lokální, což znamená $\varepsilon(\vec{K} = \vec{0}, \omega) = \varepsilon(\omega)$. Zjednodušení je platné pouze když vlnová délka záření λ je výrazně větší než všechny charakteristické rozměry jako například rozměr elementární buňky nebo volná dráha elektronů, což je obecně splněno pro UV záření a vyšší vlnové délky.

Obecně jsou ε a σ komplexní funkce závislé na úhlové frekvenci ω , $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ a $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$. U optických frekvencí, může být ε experimentálně určeno například pomocí studie odrazivosti a určení komplexního indexu lomu materiálu $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$, definovaného jako

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.19)$$

Což explicitně dává

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa, \quad (2.21)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (2.22)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n}, \quad (2.23)$$

kde κ se nazývá index absorpce a udává míru útlumu procházejícího záření v dané látce pohlcením (absorpcí). Proto imaginární část ε_2 dielektrické funkce udává absorpci uvnitř materiálu. Pro $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$ reálná část indexu lomu n , určující fázovou rychlost šířící se vlny vzhledem k polarizaci materiálu, je převážně určena ε_1 .

2.2. Dielektrická funkce volného elektronového plynu

Optické vlastnosti kovu mohou být vysvětleny, v širokém frekvenčním rozsahu, plazmovým modelem, kde plyn volných elektronů o hustotě N se pohybuje proti pevnému pozadí pozitivně nabitých iontů jader. Pro alkalické kovy je tento rozsah až do UV záření, zatímco pro vzácné kovy je tato hranice pásových přechodů ve viditelné oblasti, což tento přístup omezuje. V plazmovém modelu se nebere v úvahu potenciál mřížky ani elektron-elektronová interakce. Místo toho se předpokládá, že některé aspekty pásové struktury jsou zahrnuty do efektivní optické hmotnosti m každého elektronu. Elektrony oscilují v odezvě na elektromagnetické pole a jejich pohyb je tlumen charakteristickou kolizní frekvencí $\gamma = 1/\tau$, kde τ je relaxační čas volného elektronového plynu. Pohybová rovnice pro elektron v plazmovém poli při vnějším elektrickém poli \vec{E} je:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -e\vec{E}. \quad (2.24)$$

Předpokládáme harmonickou časovou závislost $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ intenzity elektrického pole a partikulární řešení rovnice 2.24 najdeme ve tvaru a $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$, kde komplexní amplituda x_0 zahrnuje všechny fázové posuvy.

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (2.25)$$

Přemístěné elektrony se podílejí na makroskopické polarizaci $\vec{P} = -Ne\vec{x}$, což explicitně dává

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}. \quad (2.26)$$

Vložením 2.26 do 2.5 získáme

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \vec{E}(t), \quad (2.27)$$

kde ω_p je plazmová frekvence volného elektronového plynu definovaná vztahem $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}$. Po úpravě vztahu 2.8 na vztahu $\epsilon(\omega) = \frac{\vec{D}(\omega)}{\epsilon_0 \vec{E}(\omega)}$ [2] do něj můžeme dosadit 2.27 a získáme

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.28)$$

Reálná a imaginární část komplexní dielektrické funkce $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ jsou dány

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.29)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (2.30)$$

kde jsme použili $\gamma = \frac{1}{\tau}$. Dále se omezíme na frekvence, pro něž platí $\omega < \omega_p$, kde si kovy ponechávají svůj kovový charakter. Pro velké kmitočty blízké ω_p vychází $\omega\tau \gg 1$, což znamená zanedbatelné tlumení. Tedy $\epsilon(\omega)$ je převážně reálná a můžeme psát

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (2.31)$$

kde $\epsilon(\omega)$ je dielektrická funkce netlumeného volného elektronového plazmatu. Chování ušlechtilých kovů v této oblasti je zcela pozmeněno pásovými přechody, což vede ke zvýšení ϵ_2 .

2.3. Disperze volného elektronového plynu

V izotropním nemagnetickém prostředí je rovnice pro elektromagnetické vlny, tzv. vlnová rovnice

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}, \quad (2.32)$$

nebo jinak zapsáno

$$\vec{K}(\vec{K} \cdot \vec{E}) - K^2 \vec{E} = -\epsilon(\vec{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}. \quad (2.33)$$

Její řešení je disperzní zákon pro elektromagnetické vlny

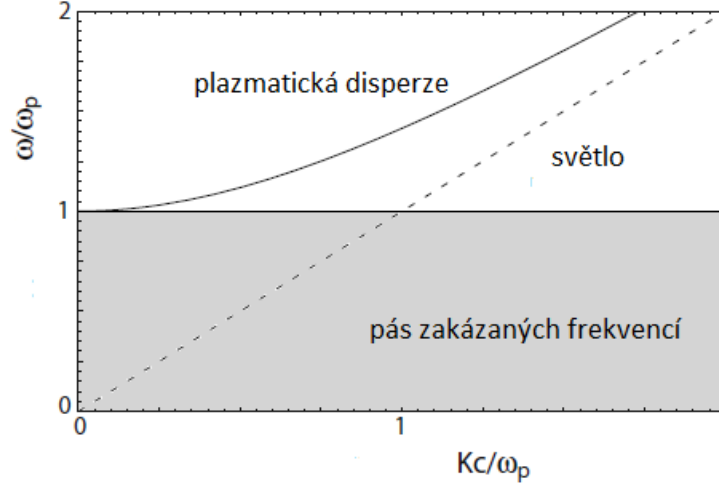
$$K^2 = \epsilon(\vec{K}, \omega) \epsilon_0 \mu_0 \omega^2. \quad (2.34)$$

Ze znalosti $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ můžeme vztah 2.34 přepsat jako

$$K^2 = \epsilon(\vec{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.35)$$

Tento vztah dává řadu informací. Uvažme několik případů [2]:

1. $\epsilon > 0$. Pro reálné ω je K reálné a příčná elektromagnetická vlna se šíří s fázovou rychlostí $c/\sqrt{\epsilon}$.



Obrázek 2.1: Disperzní zákon pro příčné elektromagnetické vlny v plazmatu. Převzato z [1].

2. $\varepsilon < 0$. Pro reálné ω je K imaginární a vlna je tlumena; charakteristická délka při útlumu je $1/|K|$.
3. $\varepsilon = \infty$. Nepůsobí žádná vnější síla, je v tomto případě odezva systému nekonečná. Póly $\varepsilon(\omega, \vec{K})$ tedy určují frekvence vlastních kmitů látky.
4. $\varepsilon = 0$. Uvidíme, že podél polarizované vlny jsou možné jen v nulových bodech ε .
5. ε je komplexní. Pro reálné ω je K v pólech a nulových bodech ε komplexní a vlny jsou v prostoru tlumeny.

Použitím rovnice 2.31 v rovnici 2.35 můžeme disperzní zákon postupné vlny zapsat

$$\omega^2 = \omega_p^2 + K^2 c^2. \quad (2.36)$$

Tento vztah popisuje příčné elektromagnetické vlny v plazmatu, viz obrázek 2.1.

Jak si můžeme povšimnout, pro $\omega < \omega_p$ je šíření příčných elektromagnetických vln zakázáno uvnitř plazmy, neboli vlny které v této oblasti frekvencí dopadají na látku se totálně odrážejí. Elektronový plyn je propustný pouze pro frekvence $\omega > \omega_p$, protože tam je dielektrická funkce kladná. Vlny se zde šíří grupovou rychlostí $v_g = d\omega/dK < c$.

Význam plazmové frekvence ω_p může být dále objasněn pro objemové plazmony podélnými oscilacemi plazmatu. Nulové body dielektrické funkce určují frekvence podélných módů. Podmínka $\varepsilon(\omega_p) = 0$ tedy určuje podélnou frekvenci v okolí $K = 0$. Pro podélnou vlnu v plazmatu, či obecněji krystalu, platí $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = 0$.

3. Povrchové plazmonové polaritony na rozhraní kovu a izolátoru

Povrchové plazmonové polaritony jsou elektromagnetické excitace šířící se na rozhraní mezi dielektrikem a vodičem, s evanescentním charakterem v kolmém směru¹. Tyto povrchové elektromagnetické vlny vznikají jako spojování elektromagnetických polí do oscilací kovové elektronové plazmy. Povrchové excitace jsou charakterizovány z hlediska jejich rozptylu a jejich prostorového profilu.

3.1. Vlnová rovnice

Abychom mohli studovat fyzikální vlastnosti povrchových plazmonových polaritonů, musíme použít Maxwellovy rovnice. Kombinací rovnic 2.3 a 2.4 získáme vlnovou rovnici

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}. \quad (3.1)$$

Použijeme-li identitu $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} \equiv \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ a dále $\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{E}) \equiv \vec{E} \cdot \vec{\nabla} \varepsilon + \varepsilon \vec{\nabla} \cdot \vec{E}$ a uvědomíme-li si, že kvůli absenci externích podnětů platí $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$, můžeme psát

$$\vec{\nabla} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \vec{E} \cdot \vec{\nabla} \varepsilon \right) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (3.2)$$

Dále budeme předpokládat, že pro ε platí $\vec{\nabla} \varepsilon = 0$ a použijeme $\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$, tedy rovnici 3.2 můžeme přepsat do tvaru

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.3)$$

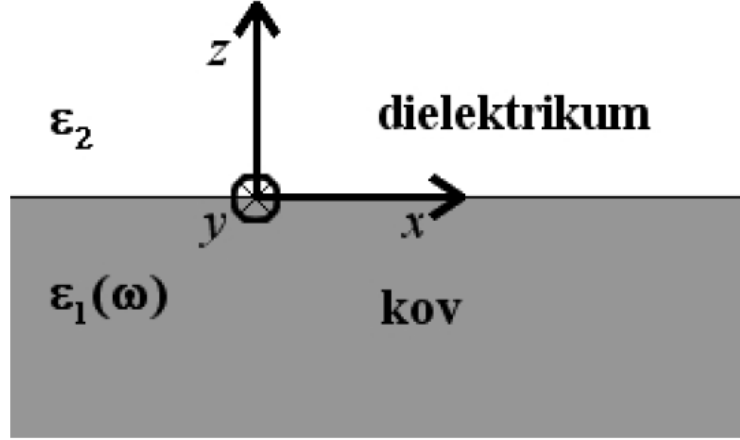
Tato rovnice se prakticky řeší odděleně v oblastech pro konstantní ε a poté se daná řešení spojí pomocí vhodných hraničních podmínek. K vyřešení rovnice 3.3 budeme postupovat ve dvou krocích. Zaprvé, předpokládáme harmonickou časovou závislost, tedy $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$. Rovnici 3.3 tedy můžeme přepsat do tvaru

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 \varepsilon \vec{E} = 0, \quad (3.4)$$

kde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ je vlnový vektor šířící se vlny ve vakuu. Výše uvedená rovnice 3.4 je známá také jako Helmholtznova rovnice.

Dále musíme definovat geometrii šíření vlny, viz obrázek 3.1. Pro jednoduchost předpokládejme jedno dimenzionální problém, tj. ε závisí pouze na jedné prostorové souřadnici. Konkrétně si zvolíme vlny šířící se v ose x , tedy nevykazují žádné šíření v kolmém směru y . Proto $\varepsilon = \varepsilon(z)$. Aplikujeme-li to na elektromagnetický povrchový problém, pro který platí $z = 0$, můžeme intenzitu elektrického pole vyjádřit jako $\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)e^{i\beta x}$. Komplexní parametr $\beta = k_x$ se nazývá propagační konstanta šířící se vlny a odpovídá složce vlnového vektoru ve směru šíření vlny. Vložením tohoto výrazu do rovnice 3.4 získáme:

¹evanescentní charakter vlny znamená, že s rostoucí vzdáleností od rozhraní vodiče a dielektrika se vlna exponenciálně utlumuje.



Obrázek 3.1: Rozhraní mezi prostředími. Optické vlastnosti prostředí jsou popsány dielektrickými funkcemi ε_1 a ε_2 . Obrázek převzat z [3].

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \vec{E} = 0. \quad (3.5)$$

Přírozeně podobná rovnice existuje také pro magnetické pole \vec{H} :

$$\frac{\partial^2 \vec{H}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \vec{H} = 0. \quad (3.6)$$

Rovnice 3.5 je startovním bodem k celkové analýze provázání elektromagnetických módů ve vlnovodech. Pro harmonickou závislost ($\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$) můžeme řešením předchozích rovnic 3.5 a 3.6 popsat těmito provázanými vztahy.

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = i\omega\mu_0 H_z, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_x, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_y, \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_z. \quad (3.12)$$

Pro šíření ve směru osy x ($\frac{\partial}{\partial x} = i\beta$) a homogenitu ve směru osy y ($\frac{\partial}{\partial y} = 0$) můžeme výše uvedený systém rovnic 3.7-3.12 přepsat do následujících tvarů

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y, \quad (3.14)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_x, \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_y, \quad (3.17)$$

$$i\beta H_y = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z. \quad (3.18)$$

Dá se snadno ukázat, že výše uvedený systém rovnic 3.13-3.18 má dvě sady samo konzistentních řešení s rozdílnými vlastnostmi polarizace šířící se vlny. První sada jsou transverzální magnetické módy, známé jako TM-módy nebo p-módy, kde jsou nenulové pouze složky E_x , E_z a H_y . Druhou sadou transverzální elektrické módy, známé jako TE-módy nebo s-módy, kde jsou nenulové pouze složky H_x , H_z a E_y .

3.2. Povrchový plazmonový polariton na rozhraní materiálu

Nejjednodušší geometrie udržení povrchového plazmonového polaritonu je na rovinném rozhraní mezi kovem a dielektrikem, viz obrázek 3.1. Pro neabsorbující polovinu prostoru $z > 0$ má ε_2 kladnou hodnotu a přilehlá vodivostní polovina prostoru, pro niž platí $z < 0$, popíšeme dielektrickou funkcí $\varepsilon_1(\omega)$. Požadavek kovového charakteru vyžaduje, aby $Re[\varepsilon_1] < 0$. Pro kovy je tato podmínka splněna pro hodnoty frekvencí nižších než plazmová frekvence ω_p [1]:

Řešení pro TM-módy je následující

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (3.19)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (3.20)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (3.21)$$

pro $z > 0$ a

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (3.22)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (3.23)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (3.24)$$

pro $z < 0$. $k_i \equiv k_{z,i}$ ($i = 1, 2$) je část vlnového vektoru kolmého k rozhraní. Z rovnic 3.19-3.24 můžeme poznat, že s rostoucí vzdáleností od rozhraní kovu a dielektrika elektromagnetické pole exponenciálně klesá. Z podmínky kontinuity H_y a $\varepsilon_i E_z$ na rozhraní nutně vyplývá $A_1 = A_2$ a

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (3.25)$$

Všimněme si, že znaménka v exponentech v rovnicích 3.19-3.24 omezují povrchové požadavky na $\text{Re}[\varepsilon_1] < 0$ pokud $\varepsilon_2 > 0$. Neboli povrchové vlny existují pouze na rozhraní mezi materiály s opačným znaménkem jejich reálné části jejich dielektrické funkce, tj. mezi vodičem a izolátorem. Výraz pro H_y dále musí splňovat vlnovou rovnici, čímž získáme

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad (3.26)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2. \quad (3.27)$$

Kombinací 3.25 s 3.26 a 3.27 získáme

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (3.28)$$

Tento výraz 3.28 je platný pro obě reálné i komplexní ε_1 , tj. pro vodič s útlumem i bez útlumu.

Stejným způsobem se vyřeší i povrchové TE-módy. Pro ně ovšem platí, že zde neexistují žádné povrchové módy, neboli povrchové plazmonové polaritony existují pouze v TM-módu [1].

4. Lokalizované povrchové plazmony

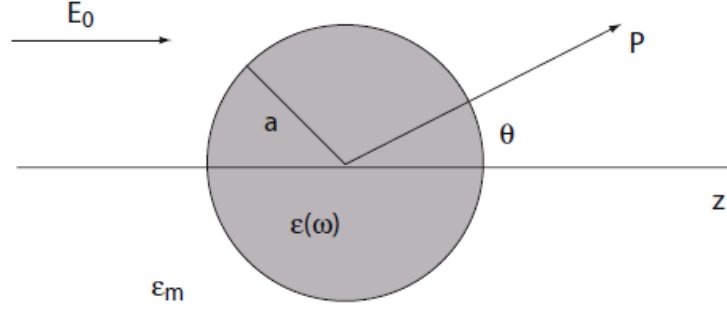
Tato kapitola se bude zabývat druhou fundamentální excitací plazmonů - lokalizovanými povrchovými plazmony. V předchozí kapitole jsme viděli, že povrchové plazmonové polaritony (SPP) jsou elektromagnetické excitace šířící se na rozhraní kovu a dielektrika. Na druhé straně lokalizované povrchové plazmony jsou excitace vodivostních elektronů v kovových nanostrukturách, které se ovšem nešíří, spojené s působením elektromagnetického pole. Tyto módy vznikají přirozeně rozptylem oscilujícího elektromagnetického záření na vodivé nanočástici, jejíž rozměr je menší nebo srovnatelný s vlnovou délkou elektromagnetického záření. Rezonance se nazývá lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance, nebo zkráceně plazmonová rezonance. Dalším důsledkem zakřiveného povrchu je ten, že plazmonové rezonance mohou vzniknout přímým osvětlením, na rozdíl od SPP, kde musí být použita speciální technika.

Pro zlaté a stříbrné nanočástice spadá jejich rezonance do viditelné oblasti elektromagnetického spektra. Přímým důsledkem této vlastnosti jsou jasné barvy v prošlém i odraženém světle, a to kvůli rezonančně zvýšené absorpci a rozptylu. Tento efekt se uplatňoval mnoho set let například barvením skla pro okrasné poháry nebo okna, viz obrázek 4.1.

Interakce částic o velikosti d s elektromagnetickým polem může být analyzována užitím kvazi-statické aproximace za předpokladu, že $d \ll \lambda$, tj. rozměr částice je mnohem menší, než vlnová délka dopadajícího elektromagnetického vlnění. Pro částice větších rozměrů je potřeba použít Mieho teorii [1]. Avšak analyticky lze spočítat pouze interakci pole s částicí tvaru koule nebo elipsoidu. Interakci, v našem případě, kvádrových rezonančních antén se světlem analyticky popsat nejde. Nejjednodušší geometrie na analýzu je homogenní, izotropní koule o poloměru a , která se nachází ve statickém elektrickém poli $\vec{E} = E_0 \vec{z}$, viz obrázek 4.2. Okolní prostředí je izotropní a neabsorbující s dielektrickou konstantou ϵ_m . Siločáry jsou rovnoběžné s osou z . Koule je popsána dielektrickou funkcí $\epsilon(\omega)$.



Obrázek 4.1: Kalich starý 1600 let umístěný v Britském muzeu vykazuje rozdílné zbarvení v odraženém denním světle (vpravo, zelené zbarvení) a prošlém světle (vlevo, červené zbarvení). Obrázek převzat z [4].



Obrázek 4.2: Homogenní koule o poloměru a , popsána dielektrickou funkcí $\varepsilon(\omega)$, vložená do statického elektrického pole $\vec{E} = E_0\vec{z}$. Obrázek převzat z [1].

V elektrostatickém přístupu hledáme řešení Laplaceovy rovnice $\nabla^2\Phi = 0$. Budeme postupovat podle [1]. Z vypočítaného potenciálu jsme schopni vypočítat intenzitu elektrického pole $\vec{E} = -\nabla\Phi$. Řešení Laplaceovy rovnice je tedy následující

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (4.1)$$

kde $P_l(\cos \theta)$ jsou Legendreovy polynomy řádu l a θ je úhel mezi polohovým vektorem \vec{r} bodu P a osou z (viz obr. 4.2). Potenciály uvnitř koule Φ_{in} a vně koule Φ_{out} můžeme přepsat jako

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad (4.2)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (4.3)$$

Koeficienty A_l , B_l a C_l mohou být nyní určeny z hraničních podmínek pro $r \rightarrow \infty$ a na povrchu koule $r = a$. Požadavek aby pro $r \rightarrow \infty$ platilo $\Phi_{out} \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$ musejí pro B_l platit $B_1 = -E_0$ a $B_l = 0$ pro $l \neq 1$. K určení koeficientů A_l a C_l použijeme hraniční podmínku $r = a$. Z podmínky rovnosti tečných složek intenzity elektrického pole získáme vztah

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}, \quad (4.4)$$

a z podmínky rovnosti kolmých složek elektrického pole získáme vztah

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a}, \quad (4.5)$$

Aplikováním podmínek $A_l = C_l = 0$ pro $l \neq 1$ a vypočtením koeficientů A_l a C_l můžeme potenciály napsat jako

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (4.6)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (4.7)$$

Rovnice 4.7 se dá přepsat pomocí dipólového momentu \vec{p} jako

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3}, \quad (4.8)$$

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0. \quad (4.9)$$

Můžeme si všimnout, že dopadající elektrické pole indukuje dipólový moment uvnitř koule úměrný $|\vec{E}_0|$. Je výhodné zavést polarizovatelnost α , která je definovaná vztahem $\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0$. Můžeme tedy vyjádřit polarizovatelnost α jako

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (4.10)$$

Vztah 4.10 vyjadřuje v elektrostatické aproximaci polarizovatelnost koule o průměru menším než vlnová délka elektromagnetického záření. Ze vztahu 4.10 je dále vidět, že polarizovatelnost nabývá maxima právě tehdy když $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ nabývá minima. Podmínka maxima polarizovatelnosti se dá pro malé, nebo pomalu se měnící $Im[\epsilon]$ okolo rezonanční frekvence přepsat

$$Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m. \quad (4.11)$$

Vztah 4.11 se nazývá Fröhlichova podmínka. Dále můžeme pomocí vztahu $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$ získat ze vztahů 4.6 a 4.7 intenzitu elektrického pole \vec{E}

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0, \quad (4.12)$$

$$\vec{E}_{out} = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3}. \quad (4.13)$$

Pro jednotkový vektor \vec{n} platí $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$. Jak se dá očekávat, tak maximální α také znamená rezonanční zesílení dipólového pole uvnitř i vně částice. Je to právě toto rezonanční zesílení, na němž je postaveno mnoho významných aplikací v optických zařízeních nebo spektroskopii.

Nyní popíšeme elektromagnetické pole vyzařované malou nanočásticí při plazmonové rezonanci. Pro tuto nanokouli bude platit $a \ll \lambda$. Dopadající elektrickou vlnu popíšeme $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. Tato vlna indukuje v nanokouli dipólový moment $\vec{p}(t) = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. Záření tohoto dipólu vede k rozptylu rovinné vlny na kouli. Nanokoule představuje bodový dipól. Elektromagnetické pole ve všech vzdálenostech od dipólu může být popsáno následujícími vztahy

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right), \quad (4.14)$$

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left\{ k^2 (\vec{n} \times \vec{p}) \times \vec{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\}, \quad (4.15)$$

kde $k = 2\pi/\lambda$. Blízko koule, tedy pro $kr \ll 1$ můžeme vztahy 4.14 a 4.15 přepsat

$$\vec{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{1}{r^2}, \quad (4.16)$$

$$\vec{E} = \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (4.17)$$

Naopak pro velké vzdálenosti od nanokoule, tedy $kr \gg 1$ platí

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (4.18)$$

$$\vec{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0\epsilon_m}} \vec{H} \times \vec{n}. \quad (4.19)$$

Z hlediska optiky je mnohem zajímavější další důsledek rezonančního zesílení polarizovatelnosti α , kterým je zesílení schopnosti částice rozptylovat nebo pohlcovat světlo. Tuto schopnost vyjadřují účinné průřezy nanočástice pro rozptyl C_{sca} , absorpci C_{abs} a extinkci C_{ext} .

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (4.20)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right], \quad (4.21)$$

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \frac{\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2}. \quad (4.22)$$

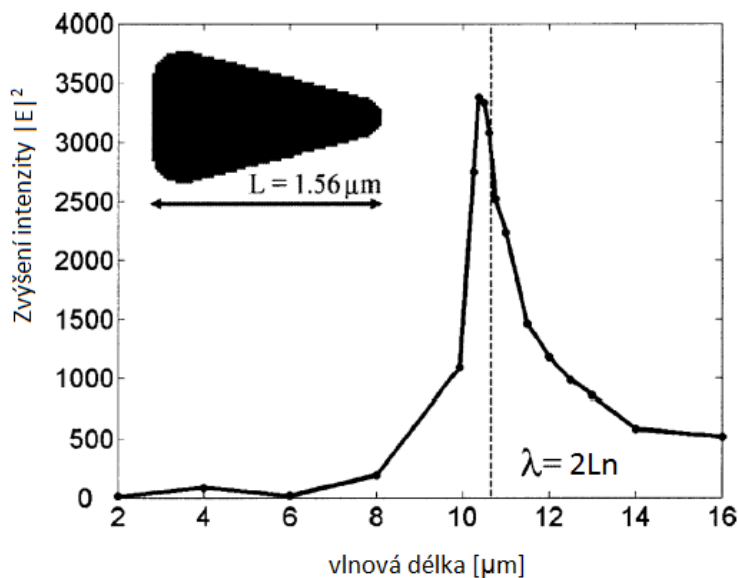
5. Rezonanční antény

O studium kovových nanočástic je velký zájem, protože jsou schopny vytvářet velká a vysoce lokalizovaná elektromagnetická pole. Důležité aplikace, kde se dají rezonanční antény využít, zahrnují mikroskopii, spektroskopii a optoelektrická zařízení. Rezonanční antény jsou zkoumány jak experimenty, tak simulacemi. Pro experiment se rezonanční antény vyrábějí například elektronovou litografií, neboli EBL (z anglického Electron Beam Lithography) [5] nebo fokusovaným iontovým svazkem, neboli FIB (z anglického Focused Ion Beam) a měří se pomocí Fourierovské infračervené transformace, neboli FT-IR (z anglického Fourier Transform-InfraRed). Pro simulaci se využívá například metoda konečných diferencí v časové oblasti, neboli FDTD-metoda (z anglického Finite Difference Time Domain).

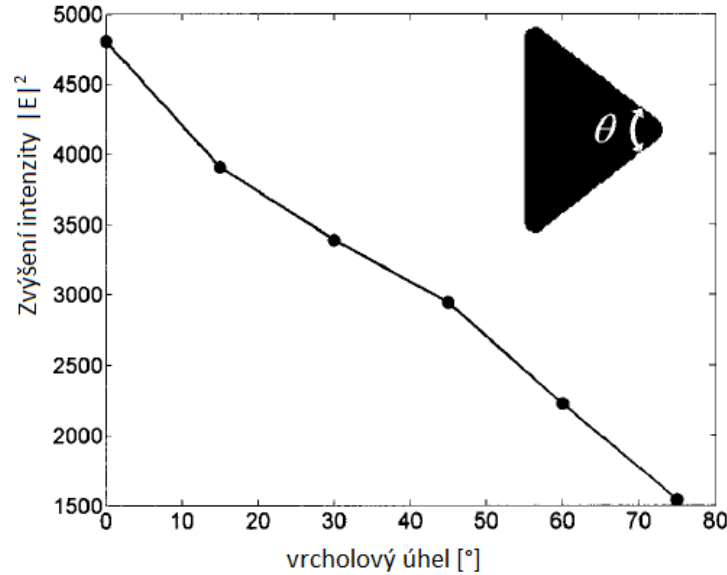
Optická anténa je rezonanční struktura. To znamená, že proud, vyvolaný pohybem vodivostních elektronů, který jí protéká je největší, když je anténa osvětlena na rezonanční vlnové délce. Povrchový náboj a proto i faktor zvyšující intenzitu vyzařování jsou rovněž maximální při rezonanční vlnové délce. To je znázorněno na obrázku 5.1, kde je znázorněna závislost zvýšení intenzity $|E|^2$ na vlnové délce v μm pro anténu tvaru rovnoramenného trojúhelníka, dlouhou $1,56 \mu\text{m}$ a tlustou 60 nm . Rezonanční vlnová délka λ_r se najde jako $\lambda_r = 2Ln_{\text{ef}}$ kde L je délka antény a n_{ef} je efektivní index lomu (viz níže).

Rezonanční antény mohou mít různý tvar, velikost, či mohou být z různých materiálů, což ovlivňuje jejich vlastnosti [6]. Pro rezonanční antény tvaru rovnoramenného trojúhelníka závisí intenzita rezonančního zesílení blízkého pole na úhlu při hlavním vrcholu. Jak je vidět na obrázku 5.2, intenzita vyzařování klesá s rostoucím úhlem při hlavním úhlu. Největší intenzity dosáhneme při nulovém úhlu ($\theta = 0^\circ$), neboli pro lineární anténu.

Dále závisí intenzita rezonančního vyzařování na poloměru zakřivení při hlavním vrcholu rovnostranného trojúhelníka. Z obrázku 5.3 je vidět, že čím menší poloměr zakřivení, tím větší intenzita.



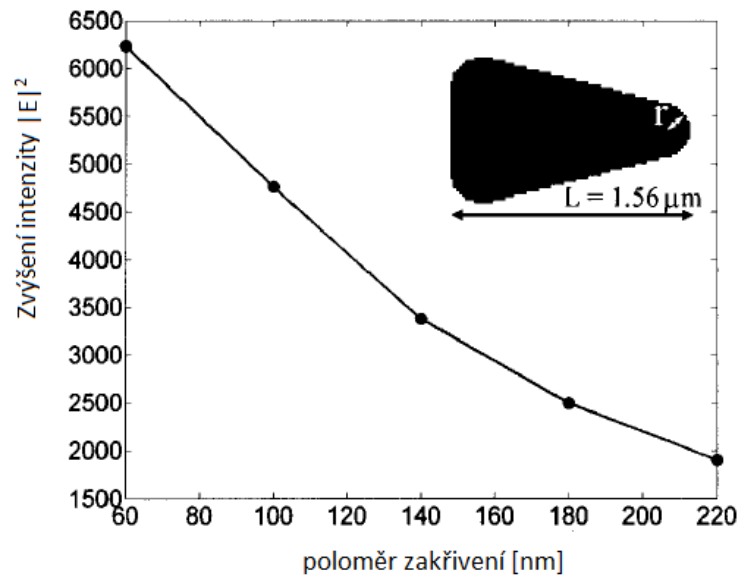
Obrázek 5.1: Graf závislosti zvýšení intenzity elektrického pole $|E|^2$ vlnové délce, pro antény délky $L = 1,56 \mu\text{m}$ a tloušťky 60 nm s vrcholovým úhlem 30° , v poli antén vzdálených v ose x i ose y o $3 \mu\text{m}$. Obrázek převzat a upraven z [6].



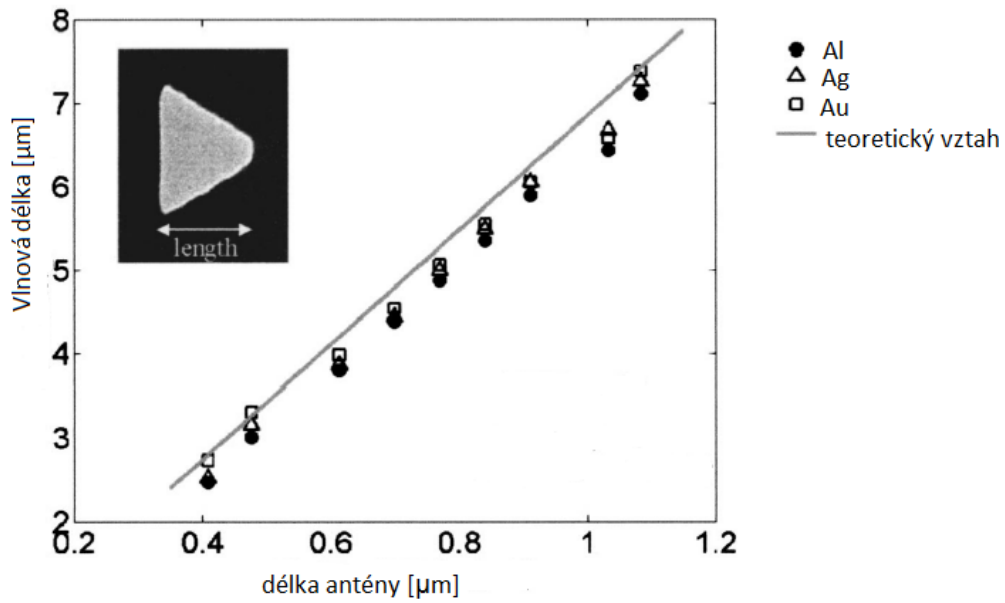
Obrázek 5.2: Graf závislosti zvýšení intenzity elektrického pole $|E|^2$ na úhlu při hlavním vrcholu θ , pro antény délky $L = 1,56 \mu\text{m}$ v poli antén vzdálených v ose x i ose y o $3 \mu\text{m}$. Obrázek převzat a upraven z [6].

A pro stejné pole antén, ovšem z různého materiálu (zlato, stříbro a hliník) platí závislost uvedená na obrázku 5.4, ze kterého se dá vyčíst, že všechny materiály mají stejnou závislost vlnové délky na délce rezonanční antény, tedy nezáleží, který z materiálů zlato, stříbro nebo hliník si vybereme a dostaneme stejnou rezonanční vlnovou délku.

To je v souladu s teorií. Resonanční vlnová délka, jak již bylo zmíněno výše, se najde jako $\lambda_r = 2Ln_{\text{ef}}$, kde n_{ef} je efektivní index lomu. Efektivní index lomu se nalezne jako $n_{\text{ef}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{ef}}}$, kde ε_{ef} je efektivní dielektrická funkce, která se vypočítá jako $\frac{1}{\varepsilon_{\text{ef}}} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{ant}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\text{sub}}}$,



Obrázek 5.3: Graf závislosti zvýšení intenzity elektrického pole $|E|^2$ na poloměru zakřivení při hlavním vrcholu, pro antény délky $L = 1,56 \mu\text{m}$ v poli antén vzdálených v ose x i ose y o $3 \mu\text{m}$. Obrázek převzat a upraven z [6].



Obrázek 5.4: Graf závislosti rezonanční vlnové délky v μm na délce antény v μm pro zlaté, stříbrné a hliníkové antény. Obrázek převzat a upraven z [6].

kde ε_{ant} je dielektrická funkce antény a ε_{sub} je dielektrická funkce substrátu. Protože $|\varepsilon_{\text{ant}}| \gg |\varepsilon_{\text{sub}}|$, můžeme považovat, že $\varepsilon_{\text{ef}} = \varepsilon_{\text{sub}}$.

6. Fokusovaný iontový svazek

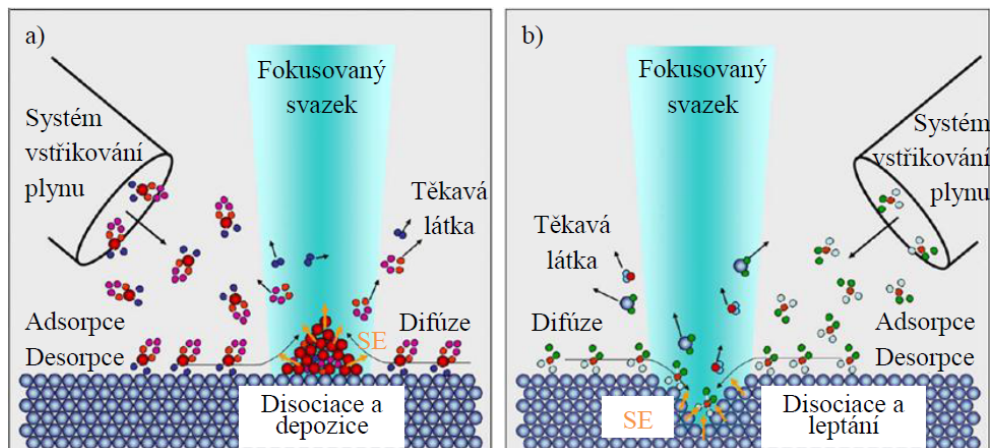
Fokusovaný iontový svazek, neboli FIB (z anglického Focused Ion Beam), je zařízení, které produkuje fokusovaný svazek vysoce energetických ionizovaných atomů a usměrňuje jej na vzorek a to jak pro účely leptání nebo mikroobrábění povrchu tak jako způsob zobrazování [7]. Komerčním se stal v 80. letech minulého století jako nástroj používaný v rostoucím polovodičovém průmyslu.

Velká hmotnost ionizovaných atomů způsobuje po dopadnutí na vzorek vyražení atomů z povrchu vzorku a tím jsou uvolněny sekundární elektrony z povrchu, umožňující iontovému svazku zobrazit vzorek před, během a po litografickém procesu. FIB má mnoho dalších výhod, jednou z nich je například depozice vrstvy materiálu na povrch vzorku, viz obrázek 6.1. Ionty z paprsku narazí na atomy nebo molekuly na povrchu vzorku, kde se díky přitažlivým mezimolekulárním silám udrží a zůstanou na povrchu.

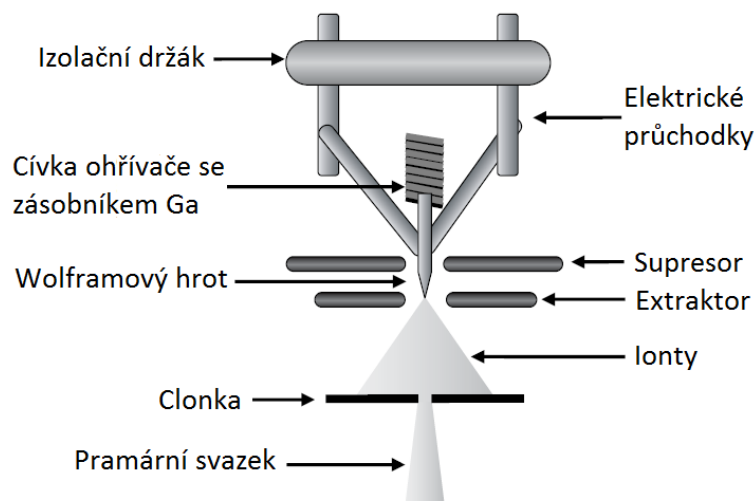
Kvalita vytvářených struktur pomocí fokusovaného iontového svazku závisí na interakci primárních iontů s povrchem substrátu. Při dopadu energetického iontu na povrch substrátu dochází k interakcím tohoto iontu s elektrony a jádrem atomu materiálu substrátu. V případě interakce s jádrem dochází k přenosu energie na atom povrchu a odchýlení dráhy primárního iontu, které může vést i ke vzniku zpětně odraženého iontu. Energie předaná iontem atomu v povrchových vrstvách může vést k jeho uvolnění a přechodu do jiné pozice v těchto vrstvách, nebo v případě předání větší energie dojde k uvolnění jednoho i více těchto atomů. Dochází tedy k odprašování [8].

Hlavním účelem zařízení FIB je ten, aby produkoval fokusovaný svazek iontů, který dopadne na povrch v požadovaném bodě. Při dopadu paprsku dochází v daném místě k lokálnímu zvýšení teploty, malým elektromagnetickým fluktuacím a emisím fotoelektronů. Částice po dopadu na vzorek změni lokální hustotu náboje, což má za následek dočasnou nerovnováhu náboje. Její přídavek kinetické energie energii vzorku má za následek emisi sekundárních elektronů, které mohou být použity k zobrazení povrchu. Dále produkují charakteristické rentgenové záření, které může být použito ve spektroskopii. A samozřejmě způsobují poškození struktury povrchu.

Dnešní fokusované iontové svazky využívají zdroj, v němž jsou ionizovány atomy kovu v kapalné fázi, tzv. LMIS (z anglického Liquid Metal Ion Source). Nejčastěji jsou používány ionty gallia (Ga^+), které má několik výhodných vlastností. Za prvé má nízkou teplotu



Obrázek 6.1: Zobrazení principu a) depozice a b) leptání indukovaným fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (SE – sekundární elektrony). Převzato z [8].



Obrázek 6.2: Schéma zdroje iontů v zařízení FIB, ve kterém jsou ionizovány atomy kovu v kapalně fázi – typ LMIS, převzato a upraveno z [7].

tání, která je $29,8^{\circ}\text{C}$. Gallium tedy potřebuje jen malé zahřátí a může být v kapalně fázi během provozu zařízení. Nízká provozní teplota má za následek minimalizaci interdifúze s wolframovou jehlou (ze které atomy gallia odlétávají směrem k extraktoru, viz dále). Za další, ionty gallia mají dostatečnou hmotnost k tomu, aby umožnily odprašování těžších iontů, ale zároveň nejsou tak těžké, aby došlo k okamžitému zničení vzorku. Dalším důvodem je nízká těkavost gallia v kapalně stavu, což má za následek šetření kovu a dlouhou životnost zdroje, která je asi $400\ \mu\text{A}\cdot\text{hodina}/\text{mg}$. Mimo jiné je i snadná detekce gallia při případné implantaci do materiálu, ke které může docházet při mikroobrábění.

Abychom porozuměli jak funguje FIB, musíme nejdříve porozumět zdroji paprsku samotnému, viz obrázek 6.2. Jak bylo dříve zmíněno, nejpoužívanější zdroj iontů je LMIS, který nejčastěji používá gallium. Nádrž s atomy těžkých kovů je zahřata na teplotu blízkou teplotě vypařování (gallium poté zůstává kapalně po několik týdnů, bez další potřeby ohřevu). Gallium poté steče až ke špičce zahříváné wolframové jehly s poloměrem špičky hrotu $2\text{--}5\ \mu\text{m}$. Na špičce jehly vzniká tenká vrstva gallia, tzv. Taylorův kužel, jehož vrchol má průměr asi $5\ \text{nm}$. Potenciálový rozdíl mezi špičkou jehly a extraktorem¹ vytváří elektrické pole v řádu $10^{10}\ \text{V}/\text{m}$ a způsobuje urychlení iontů směrem k extraktoru. Abychom získali stabilní svazek musí zdroj fungovat při nízkých velikostech emisního proudu ($1\text{--}3\ \mu\text{A}$).

Mezi základní parametry fokusovaného iontového svazku patří velikost stopy, která udává rozlišení zařízení FIB a pohybuje se v řádu jednotek až desítek nanometrů, a proud iontů ve svazku, jejichž energie se pohybuje v jednotkách až desítkách keV.

¹extraktor je sférická elektrostatická elektroda

7. Fourierovská infračervená spektroskopie

Fourierova transformace je speciálním případem integrální transformace. V analýze signálu umožňuje převod časové závislosti signálu na závislost frekvenční. Fourierova transformace může být aplikována na různé optické signály získané užitím spektroskopických metod, včetně infračervené spektroskopie, následně označované jako fourierovská infračervená spektroskopie (dále v textu jen FT-IR, z anglického Fourier Transform-InfraRed). FT-IR měří absorpční, emisní, odrazové nebo fotoakustické spektrum získané Fourierovou transformací optického interferogramu¹ [9]. Silnou stránkou této metody je schopnost analyzovat všechny požadované frekvenční složky v jediné operaci. Fourierova transformace může být použita na velký rozsah frekvencí. Pro spektroskopické metody se používá Fourierova transformace od ultrafialového záření, přes viditelné světlo, blízké infračervené záření, střední vlnové délky infračerveného záření, až po vzdálené infračervené záření.

V disperzní spektroskopii je vzorek vystaven elektromagnetickému záření, jehož intenzita je monitorována. Frekvence dopadajícího záření se mění v požadovaném rozsahu a odezva se vynese jako funkce frekvence dopadajícího záření. Při určitých rezonančních frekvencích, které jsou charakteristické pro vzorek, se záření absorbuje, což vede ve spektru k sérii píků, které pak mohou být použity k identifikaci vzorku. Naproti tomu ve Fourierovské spektroskopii je vzorek vystaven jednomu pulzu záření, které je složeno z frekvencí v určitém rozsahu. Výsledná reakce obsahuje kompozit všech možných frekvencí. Kvůli rezonanci u vzorku bude rezonanční frekvence v signálu dominantní, zatímco ostatní frekvence budou potlačeny. Tímto způsobem Fourierovská spektroskopie produkuje stejný druh spektra jako disperzní spektroskopie, ale v mnohem kratším čase.

Různé FT-IR spektrometry využívají různé interferometry, například Michelsonův interferometr (viz obrázek 7.1) nebo mřížkové interferometry. Rozdíl je v tom, že Michelsonův interferometr pracuje s amplitudou vlny a mřížkový interferometr pracuje s vlnoplochou. Častěji je preferován Michelsonův interferometr kvůli jeho jednodušší konstrukci a provozu.

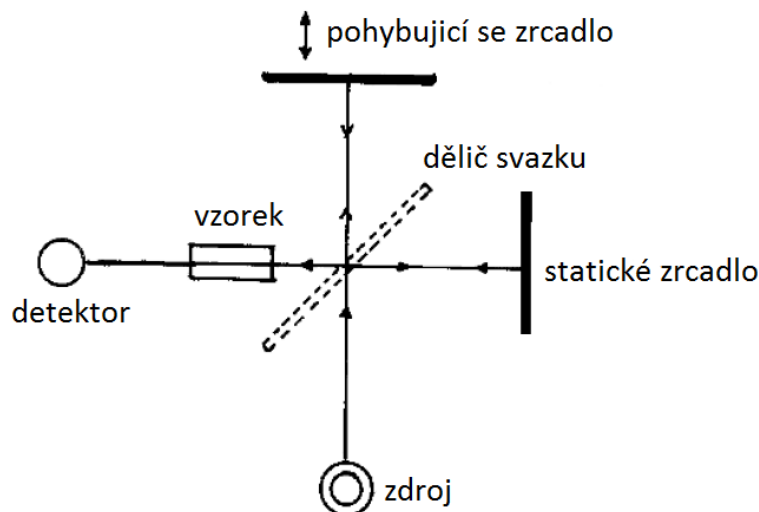
FT-IR spektroskopie je nejpoužívanější technika pro měření absorpčního a emisního spektra v infračervené oblasti pro většinu materiálů. Hlavní výhodou FT-IR proti disperzní spektroskopii je ta, že prakticky všechny sloučeniny vykazují charakteristickou absorpci nebo emisi v infračervené spektrální oblasti. Proto mohou být analyzovány kvantitativně i kvalitativně, v mnohem kratším čase, než užitím disperzních spektroskopických metod.

Optický systém, který využívá interferometr, a počítač tvoří dvě základní složky FT-IR spektrometru. Výhodou je přímý zisk digitalizovaného infračerveného spektra. Princip FT-IR spektrometru je následující: Nejdříve je využito interferometru k vygenerování signálu nazývaného interferogram. Spektrum je získáno provedením Fourierovy transformace interferogramu a intenzita, která je funkcí dráhového rozdílu, je tedy celá transformována. Vzniklé spektrum je závislé jen na frekvenci.

Infračervené zdroje vyzařují záření všech vlnových délek v infračervené oblasti a obvykle jsou vybrány pro požadovaný spektrální rozsah, tj. rtuťové výbojky pro daleké infračervené oblasti a globar² pro blízké infračervené oblasti. Kolimační zrcátko kolimuje světlo

¹kombinace dvou různých optických vln s dráhovým rozdílem, u kterých dochází k intrferenci

²Globar je tyč z karbidu křemíku, která se používá jako tepelný zdroj světla pro infračervenou spektroskopii.



Obrázek 7.1: Schématické znázornění Michelsonova interferometru. Svazek ze zdroje dopadá na dělič svazku. Část se odrazí a část projde. Oba paprsky se následně odrážejí od zrcadla a dopadají opět na dělič svazku. Zde se opět část odráží a část prochází. Následně na vzorek dopadají interferující paprsky. Obrázek převzat a upraven z [9].

z infračerveného zdroje. Tyto rovnoběžné paprsky jsou poslány na dělič svazku (Fe_2O_3 v blízké infračervené oblasti, Si ve střední infračervené oblasti a v daleké infračervené oblasti Ge). Dělič rozděluje amplitudu paprsku. Jedna část svazku záření jde na pohybující se zrcátko a druhá na zafixované zrcátko. Pohybující se zrcátko se musí pohybovat hladce. Ke snížení tření v ložiscích se používá elektromagnetický pohon. Vracející se paprsek ze zrcátka znovu rekombinuje na dělič svazku a interferuje. Rekonstruovaný paprsek poté projde vzorečkem a je fokusován na detektor. Použitý detektor musí rychle reagovat, protože změny intenzity jsou značně velké, neboť jsou úměrné rychlosti pohybujícího se zrcátka. Z tohoto důvodu musejí být použity pyroelektrické detektory nebo fotonové detektory chlazené kapalinou. Pyroelektrické detektory mají kratší čas odezvy, a proto jsou používány ve většině FT-IR spektroskopech. Pyroelektrické detektory jsou vyrobeny z monokrystalického waferu³ z pyroelektrického materiálu, jako například triglycin sulfát⁴. Tepelný efekt dopadajícího IR záření způsobuje změny kapacity materiálu. Fotoelektrické detektory, jako jsou rtuť kadmium teluridové detektory, neboli MCT (z anglického mercury-cadmium-telluride) detektory, obsahují vrstvu z polovodičového materiálu nanesenou na povrch skla, který je zapečetěn evakuované obálce. Absorpce IR záření nevodivými valenčními elektrony jim pomáhá se dostat do vyššího vodivostního pásu. Tím se zvyšuje vodivost polovodiče. Tyto detektory mají lepší charakteristickou odezvu než pyroelektrické detektory.

³wafer, neboli substrátový disk

⁴triglycin sulfát - $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$

8. Praktická část

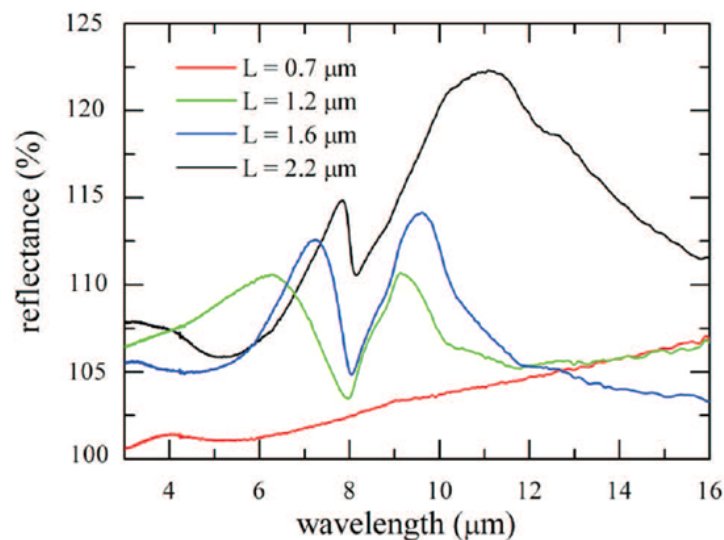
Cílem této práce bylo vyrobit a naměřit rezonanční kovové antény v oblasti infračerveného spektra. Tato skutečnost nám omezila výběr substrátu i materiálu pro nanoantény, protože po substrátu se vyžaduje, aby ve zkoumané škále vlnových délek vykazoval minimální absorpci, a po materiálu na nanoantény se vyžaduje, aby v měřené části spektra měl imaginární část dielektrické funkce ε_2 minimální.

8.1. Motivace ke vzniku bakalářské práce

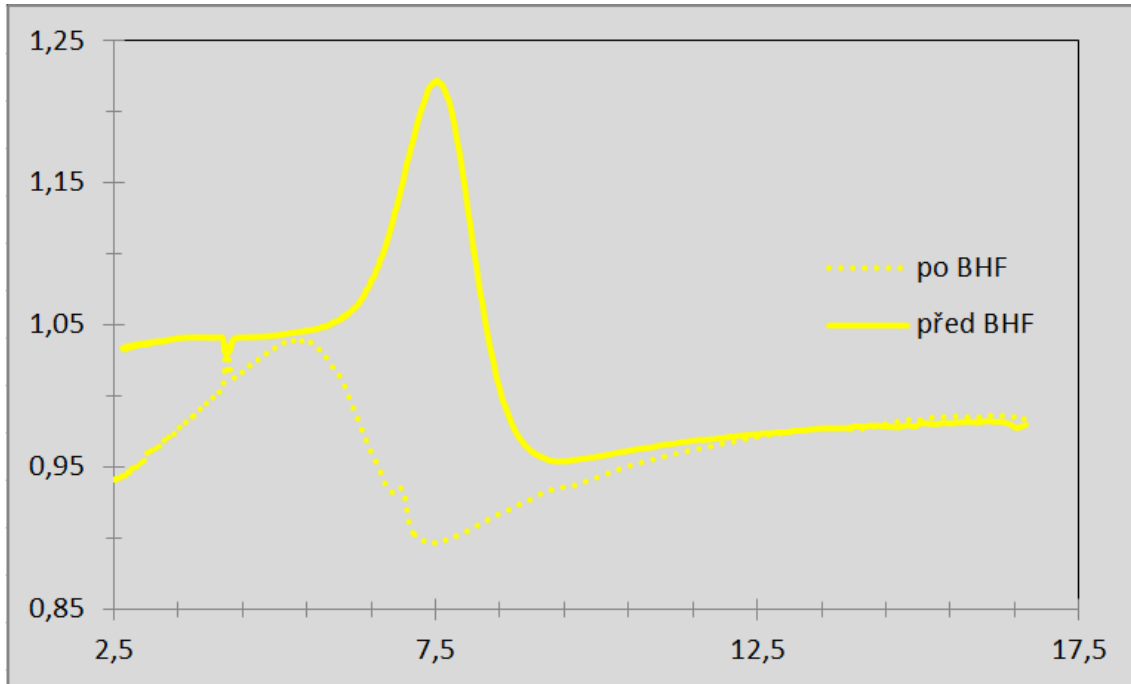
Na obrázku 8.1 můžeme vidět výsledek měření, které proběhlo na našem ústavu v minulém roce [10]. Byly měřeny zlaté nanoantény na křemíkovém substrátu Si(111), bez titanové vrstvy ve střední infračervené oblasti. Výsledný graf (obrázek 8.1) ukazuje závislost relativní odrazivosti na vlnové délce záření. Relativní odrazivost je $R = \frac{R_s}{R_{bez}}$, kde R_{bez} je odrazivost pole bez antén, tedy čistého křemíku a R_s je odrazivost pole s anténami. Na obrázku je vidět trend, že s rostoucí délkou antény se zvyšuje rezonanční vlnová délka. Ovšem v oblasti $8,5 \mu\text{m}$ je viditelný nárůst absorpce, tedy lokální minimum relativní odrazivosti [11]. To je způsobeno nativní vrstvou oxidu křemičitého, který má v této oblasti nárůst absorpce.

Tato problematika byla v této práci řešena jak pomocí simulace, tak hlavně přímým měřením vyrobených vzorků.

Simulace byla provedena v programu Lumerical FDTD Solution, protože metoda FDTD se v poslední době stala nejužívanější numerickou metodou pro řešení Maxwellových rovnic pro složitější geometrie [12], [13], kde jsme nasimulovali zlatou anténu na křemíkovém substrátu. V prvním případě jsme simulovali amorfní křemík, na který jsme umístili 3 nm titanu a zlatou anténu tloušťky 60 nm, šířky $0,4 \mu\text{m}$ a délky $1,4 \mu\text{m}$. Ve druhém případě jsme zvolili amorfní křemík, na který jsme umístili 6 nm vrstvu oxidu



Obrázek 8.1: Závislost relativní odrazivosti na vlnové délce. Čím delší anténa, tím větší hodnota vlnové délky, při níž dochází k rezonanci. Okolo $8,5 \mu\text{m}$ dochází k výraznému nárůstu absorpce, který je způsobený nativní vrstvou oxidu křemičitého. Převzato z [10].



Obrázek 8.2: Simulací, v programu Lumerical, získaná závislost relativní odrazivosti na vlnové délce pro anténu bez vrstvy oxidu křemičitého a s vrstvou oxidu křemičitého.

křemičitého, 3 nm titanu a zlatou anténu tloušťky 60 nm, šířky $0,4 \mu\text{m}$ a délky $1,4 \mu\text{m}$. V obou případech byla anténa tzv. dimer, tedy ve vzdálenosti $0,4 \mu\text{m}$ vedle ní byla další anténa stejných parametrů. To má za následek silnější signál.

Výsledkem této simulace jsou spektra odrazivosti v závislosti na vlnové délce znázorněná na obrázku 8.2, s vrstvou oxidu křemičitého a bez ní¹.

8.2. Postup výroby a měření

Jako vhodný materiál pro nanoantény jsme proto zvolili zlato a jako vhodný materiál substrátu pro plazmonické nanostruktury pro střední oblast infračerveného spektra jsme zvolili křemík Si(100) rezistivity $6 - 9 \Omega \cdot \text{cm}$. Křemík totiž ve spektrální oblasti od $2 \mu\text{m}$ do $16 \mu\text{m}$ nevykazuje absorpci, tedy $k = 0$ [11].

Nejprve jsme nařezali křemík, který jsme za prvé očistili v pufrované kyselině fluorovodíkové (dále jen BHF z anglického Buffered HydroFluoric acid²). Čištění v BHF slouží k odstranění nativní vrstvy oxidu křemičitého. Za druhé jsme na substrát nanесли vrstvu 3 nm titanu³ a 60 nm zlata metodou iontového naprašování, neboli IBAD (z anglického ion beam assisted deposition). Za třetí jsme pomocí FIBu Tescan Lyra 3 metodou iontového odprašování vyrobili pole nanoantén. Použili jsme ionty gallia (Ga^+) o energii 30 keV, stopa svazku měla šířku 50 nm a použili jsme proud o velikosti 300 pA. Stejně nastavení FIBu jsme použili pro všechny vzorky. Celkem jsme vyrobili jedno pole bez antén, které slouží k měření pozadí, a 6 polí antén různých délek. Antény měly tvar kvádrů, kde výška

¹Simulace Lumerical má jinak definovanou odrazivost R , zde $R = \frac{R_s}{I}$, kde R_s je odrazivost pole s anténami a I je intenzita záření zdroje.

²BHF je směs 40% HF a 40% NH_4F v poměru 1:6.

³Vrstva titanu se přidává proto, aby zlato lépe na substrátu drželo. Zlato totiž nesmáčí křemík. Ovšem titan smáčí křemík a zlato smáčí titan.

Tabulka 8.1: Délka antén v jednotlivých polích.

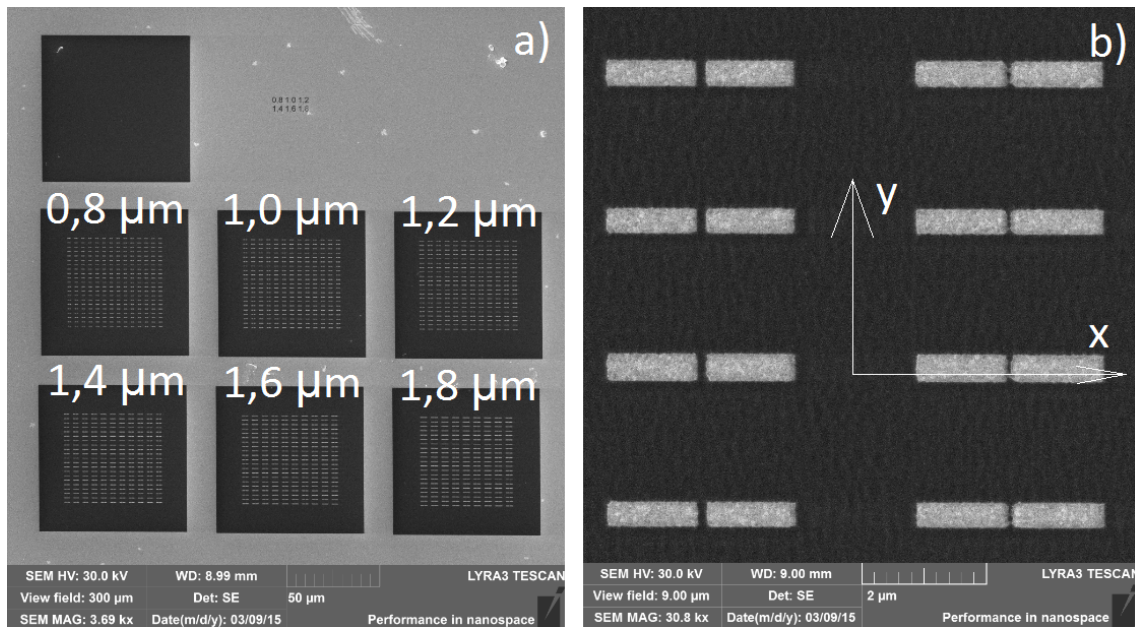
pole	L (μm)
1.	0,8
2.	1,0
3.	1,2
4.	1,4
5.	1,6
6.	1,8

$z = 60 \text{ nm}$ a šířka $y = 0,4 \mu\text{m}$ byly pro všechna pole stejné. Délka antén x byla vždy v daném poli stejná pro všechny antény, avšak jednotlivá pole měla délku x různou, viz tabulka 8.1. Tyto kvádrové antény byly vyrobeny jako tzv. dimery, což znamená, že v ose x byly 2 antény vedle sebe vzdáleny o $0,4 \mu\text{m}$. Tato skutečnost výrazně neovlivní polohu rezonance, ovšem zesílí signál. Vzdálenost dimerů v poli byla $2 \mu\text{m}$ v ose x i ose y , viz obrázek 8.3.

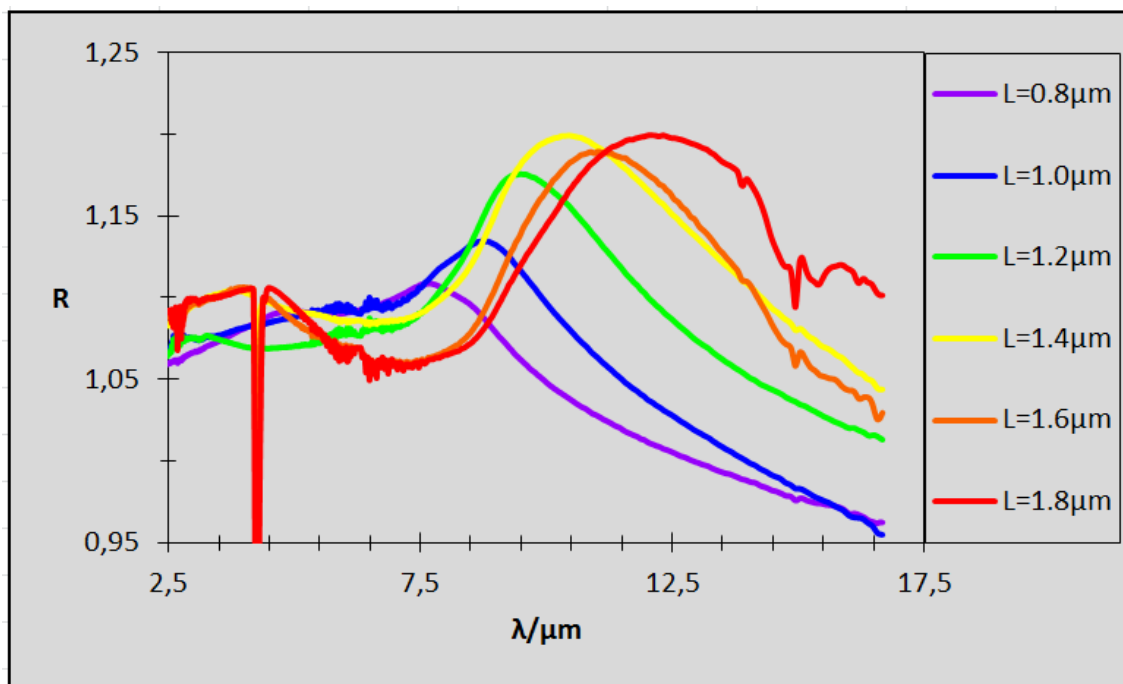
Vyrobené vzorky jsme měřili na zařízení FT-IR Bruker Vertex 80v + Hyperion 3000. Na vzduchu jsme měřili relativní odrazivost vzorku v střední infračervené oblasti od $(8000-600) \text{ cm}^{-1}$, ale optika byla ve vakuu. Zdroj zářní byl globar, použitý objektiv měl zvětšení 36x. Relativní odrazivost je, viz výše, $R = \frac{R_s}{R_{bez}}$. Stejně podmínky byly použity pro všechny měřené vzorky.

Výsledkem je graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (dimery) na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity $6 - 9 \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného BHF, viz obrázek 8.4.

Z obrázku 8.4 je vidět, jak se rezonanční vlnová délka mění s délkou antény, čím delší anténa, tím větší hodnota rezonanční vlnové délky. Ovšem kolem hodnoty vlnové

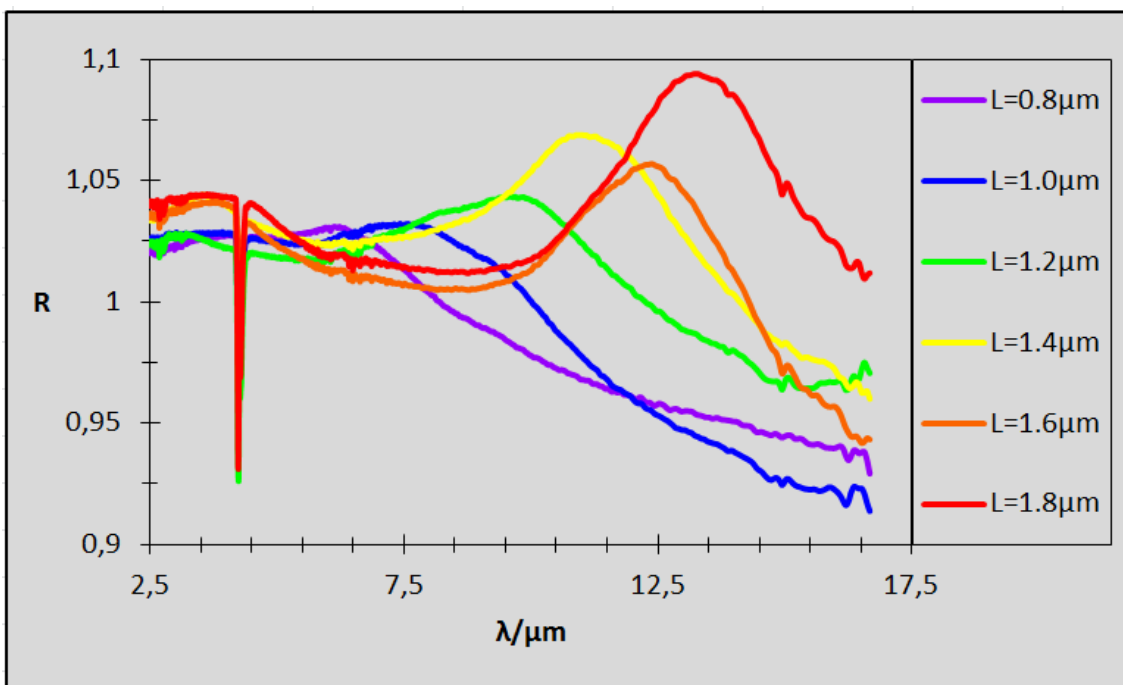


Obrázek 8.3: a) obrázek vzorku zlatých antén na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity $6 - 9 \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného BHF s vrstvou titanu vyrobených metodou FIB pořízený pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Vlevo nahoře je prázdné pole (čistý křemík) sloužící k měření pozadí, další pole jsou s anténami různých délek. b) detail antény délky $1,2 \mu\text{m}$.

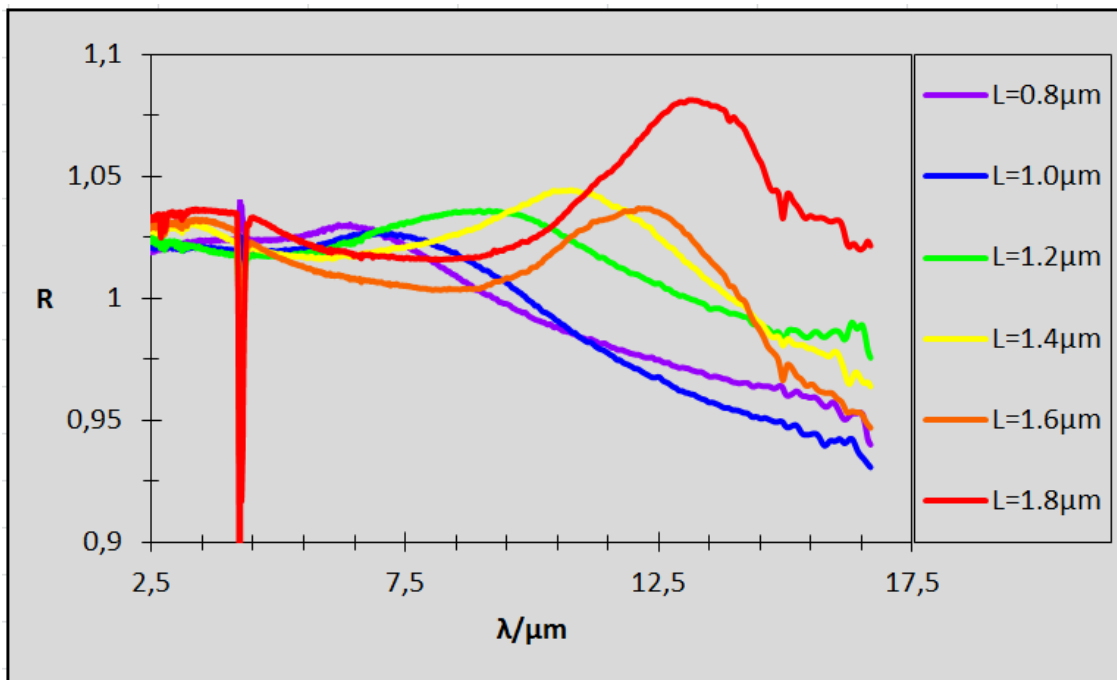


Obrázek 8.4: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (dimery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity $6 - 9 \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného BHF s vrstvou titanu.

délky $8,5 \mu\text{m}$ nedochází k absorpci, což je v rozporu s očekáváním. Předpokládali jsme, že naměříme stejnou závislost, jako v motivaci pro vznik této bakalářské práce.



Obrázek 8.5: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity $6 - 9 \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného acetonem s vrstvou titanu.

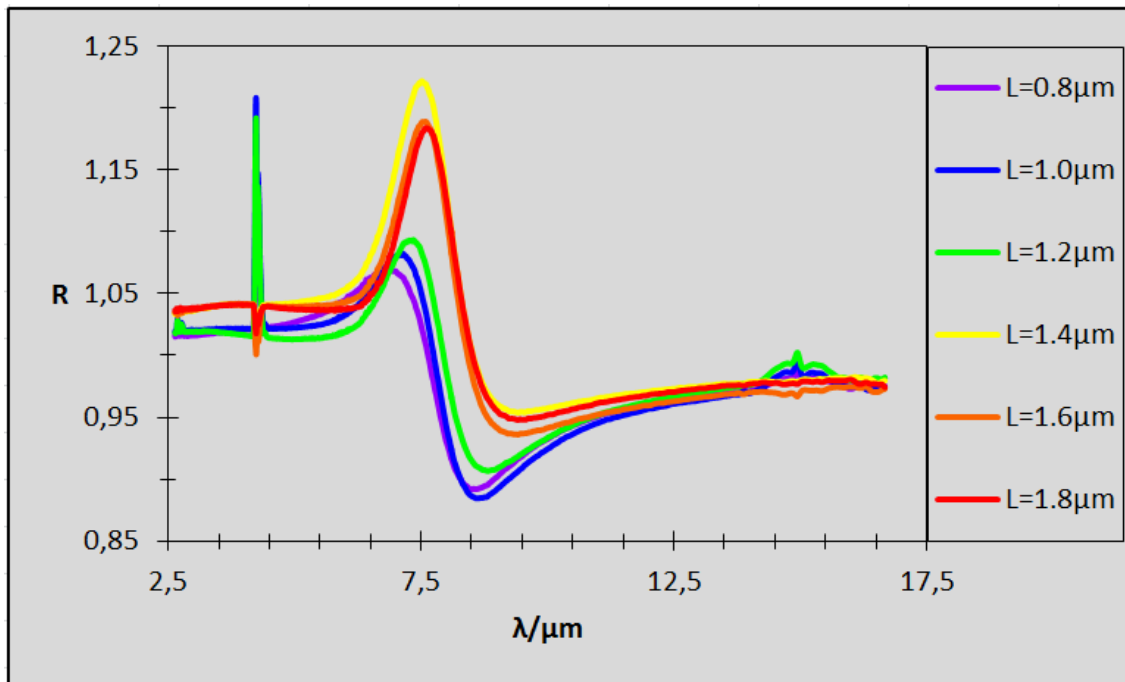


Obrázek 8.6: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity 6 – 9 Ω·cm ošetřeného 2% HF s vrstvou titanu.

Skutečnost, že se nám nepodařilo naměřit absorpci antén okolo hodnoty vlnové délky 8,5 μm, nás vedla k výrobě nových vzorků, které by již tuto absorpci vykazovat měly, protože jsme vyrobili podobné vzorky jako v motivaci naší práce. Ponechali jsme křemík Si(100) rezistivity 6 – 9 Ω·cm a změnili jsme ošetřující chemikálii a v jednom případě vyráběné antény.

Tedy druhý vzorek byl vyroben na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity 6 – 9 Ω·cm, který jsme zaprvé očistili acetonem (aceton odstraní z povrchu vzorku organické nečistoty, ovšem k vrstvě oxidu křemičitého je netečný) a následně isopropylalkoholem (dále jen IPA z IsoPropylAlkohol), který rozpouští aceton. Za druhé jsme na křemík nanесли vrstvu 3 nm titanu a 60 nm zlata metodou IBAD a za třetí jsme metodou FIB vyrobili antény, tzv. monomery - to znamená, že v ose x i ose y byl konstantní rozstup mezi anténami, tedy nebyly 2 antény blíže sobě jako u tzv. dimerů. Za čtvrté jsme změřili jeho relativní odrazivost v střední infračervené oblasti metodou FT-IR. Výsledkem je graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity 6 – 9 Ω·cm ošetřeného acetonem, viz obrázek 8.5.

Třetí vzorek byl vyroben na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity 6 – 9 Ω·cm, který jsme za prvé čistili 2% kyselinou fluorovodíkovou (HF), která by stejně jako BHF měla odstranit nativní vrstvu oxidu křemičitého. Za druhé jsme na křemík nanесли vrstvu 3 nm titanu a 60 nm zlata metodou IBAD a za třetí jsme metodou FIB vyrobili antény, monomery. Za čtvrté jsme změřili jeho relativní odrazivost v střední infračervené oblasti metodou FT-IR. Výsledkem je graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity 6 – 9 Ω·cm ošetřeného HF, viz obrázek 8.6.



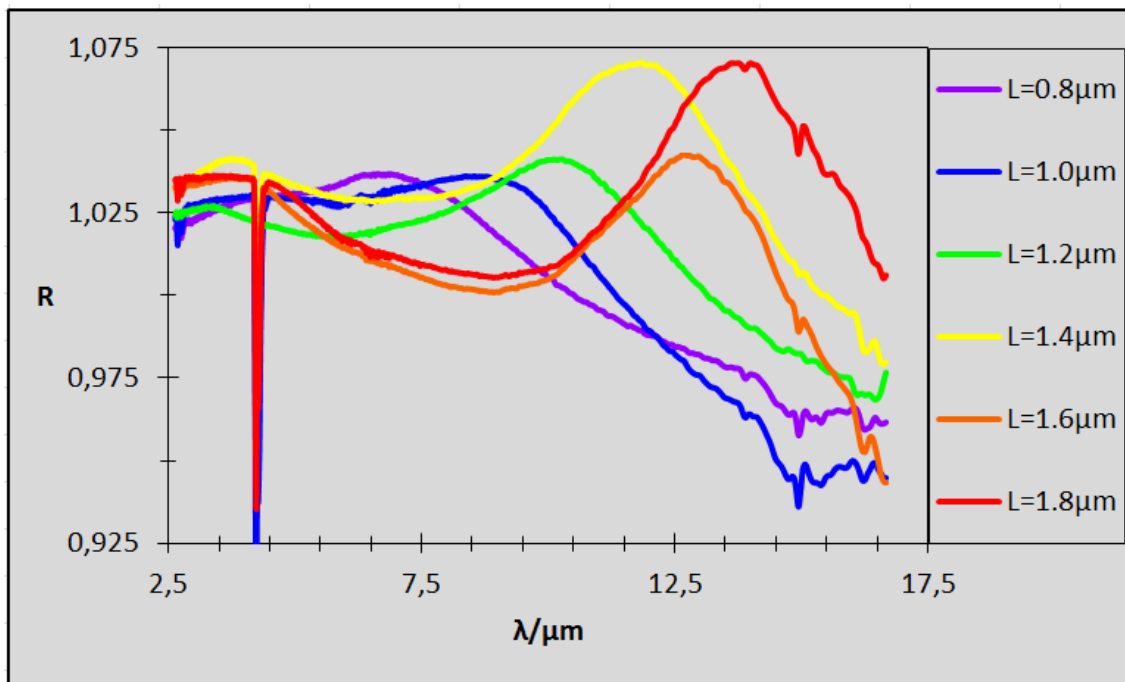
Obrázek 8.7: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu.

Z obrázků 8.5 a 8.6 je vidět, že se zachovává trend jako v obrázku 8.4, tedy s rostoucí délkou antény se zvětšuje i rezonanční vlnová délka. Ovšem i na těchto dvou grafech nenastává zvýšená absorpce kolem hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$. Proto jsme se rozhodli vyrobit další vzorky. Pro tyto vzorky jsme se rozhodli změnit křemík Si(100) za křemík Si(111) různých vodivostí. Tato změna byla provedena, abychom měli stejné vzorky jako v motivaci naší práce. Protože jsme ovšem neznali vodivost měřených vzorků, vyrobili jsme vzorky jak vodivé, tak i nevodivé.

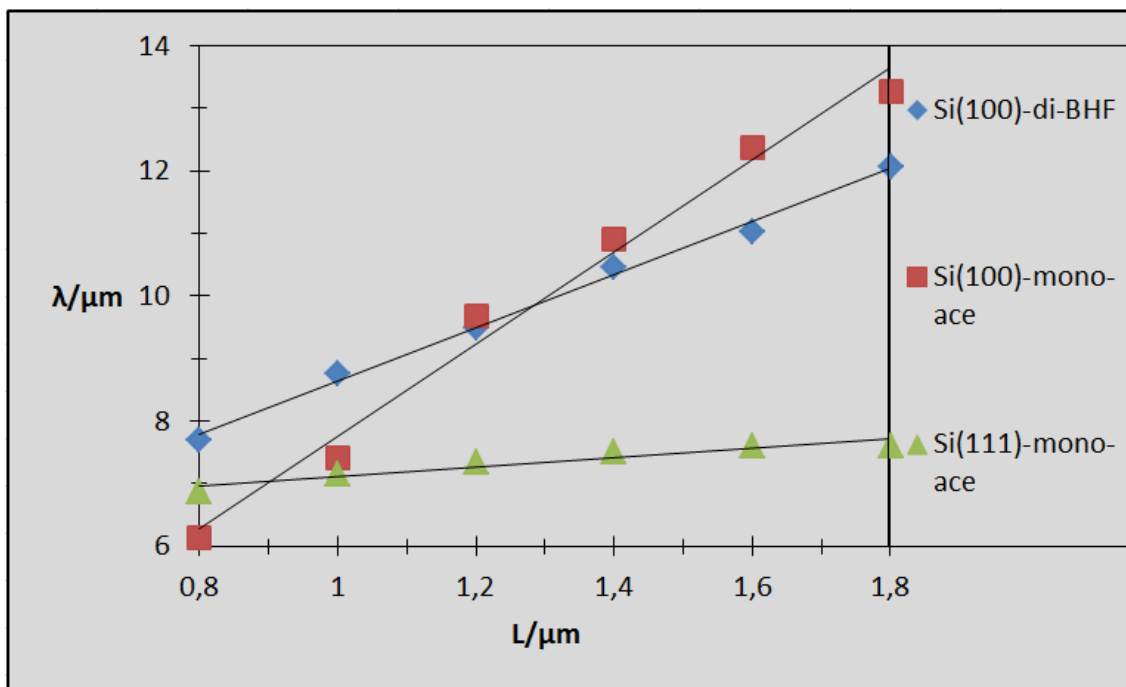
Čtvrtý vzorek byl vyroben na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Za prvé byl očištěn acetonem. Za druhé jsme nanесли vrstvu 3 nm titanu a 60 nm zlata. Za třetí jsme metodou FIB vyrobili antény, monomery. Za čtvrté jsme změřili jeho relativní odrazivost v střední infračervené oblasti. Výsledkem je graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, který jsme čistili acetonem, viz obrázek 8.7.

A pátý vzorek byl vyroben na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$. Za prvé byl očištěn acetonem. Za druhé jsme nanесли vrstvu 3 nm titanu a 60 nm zlata. Za třetí jsme metodou FIB vyrobili antény, monomery. Za čtvrté jsme změřili jeho relativní odrazivost v střední infračervené oblasti. Výsledkem je graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$, který jsme čistili acetonem, viz obrázek 8.8.

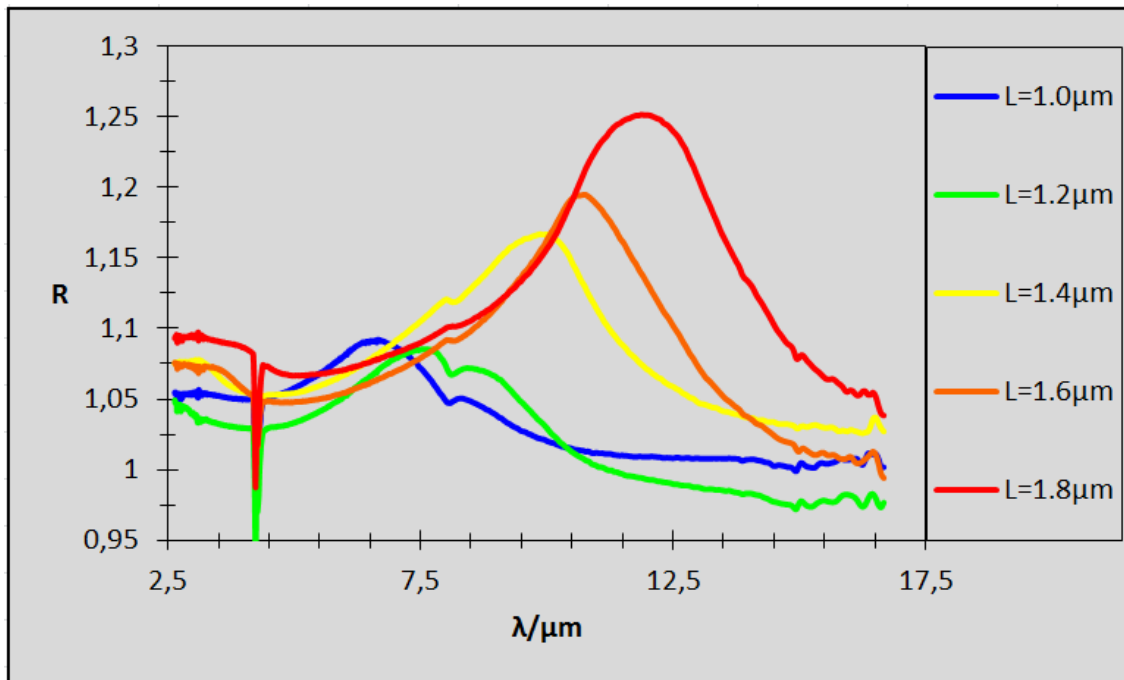
Jak můžeme vidět na obrázku 8.8, je stále zachován trend předchozích grafů (obrázky 8.4, 8.5 a 8.6), tedy s rostoucí délkou antény s zvětšuje i rezonanční vlnová délka a ani zde nedochází ke zvýšené absorpci kolem hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$. Ovšem na obrázku 8.7 je patrná změna. Okolo hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$ nastává výrazná absorpce, tedy



Obrázek 8.8: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu.



Obrázek 8.9: Srovnání rezonančních vlnových délek pro pole antén vyrobených metodou FIB pro dimery na Si(100) rezistivity $6 - 9 \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného BHF s vrstvou titanu, monomery na křemíkovém substrátu Si(100) rezistivity $6 - 9 \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného acetonem s vrstvou titanu a monomery na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu.



Obrázek 8.10: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou EBL na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu.

výrazný pokles relativní odrazivosti, a s rostoucí délkou antény se rezonanční vlnová délka prakticky nemění.

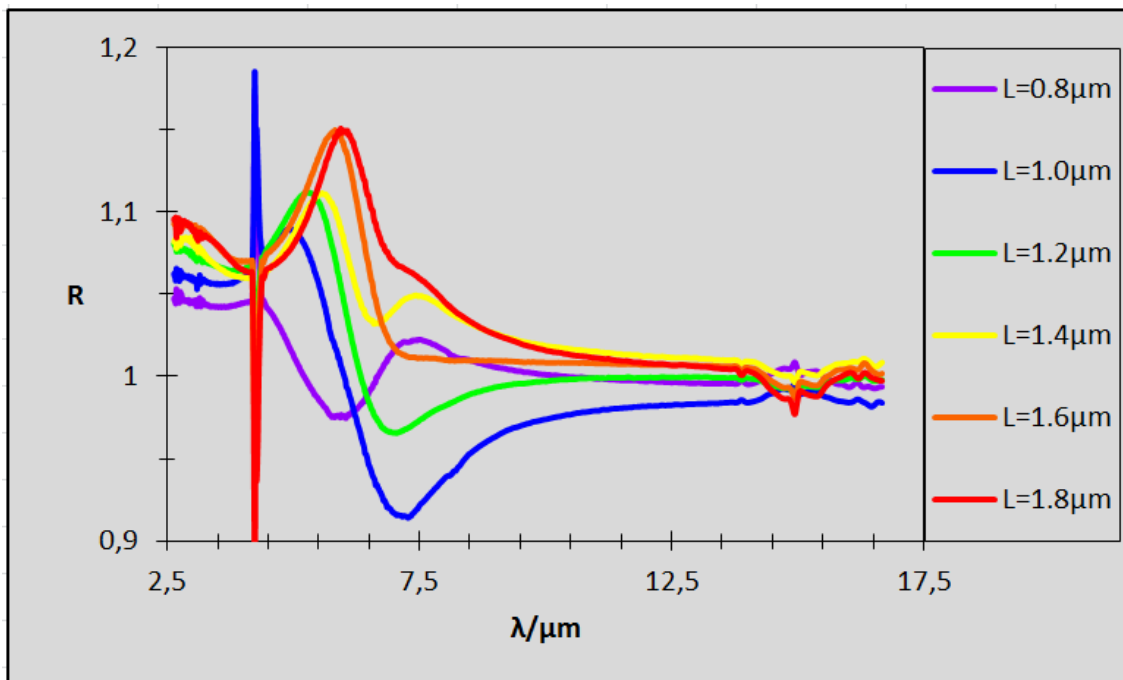
Výše uvedené charakteristiky grafů jsou shrnuty v obrázku 8.9. Na něm můžeme vidět srovnání rezonančních vlnových délek pro jednotlivé antény pro 1. vzorek, 2. vzorek a 4. vzorek.

Fakt, že absorpční pokles nastal u vzorku se substrátem křemíku Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ a nenastal u žádného jiného, nás vedl k názoru, že absorpce je způsobena rezistivitou použitého substrátu. Chtěli jsme dále zjistit, jestli nejsou další faktory, na kterých by to mohlo záviset, například použitá metoda výroby antén, nepřítomnost titanové vrstvy aj.

Šestý vzorek byl tedy vyroben na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$. Za prvé byl očištěn acetonem. Za druhé jsme nanесли vrstvu 3 nm titanu a 60 nm zlata. Za třetí jsme metodou EBL vyrobili antény, monomery⁴. Za čtvrté jsme změřili jeho relativní odrazivost v střední infračervené oblasti. Výsledkem je graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného acetonem, viz obrázek 8.10.

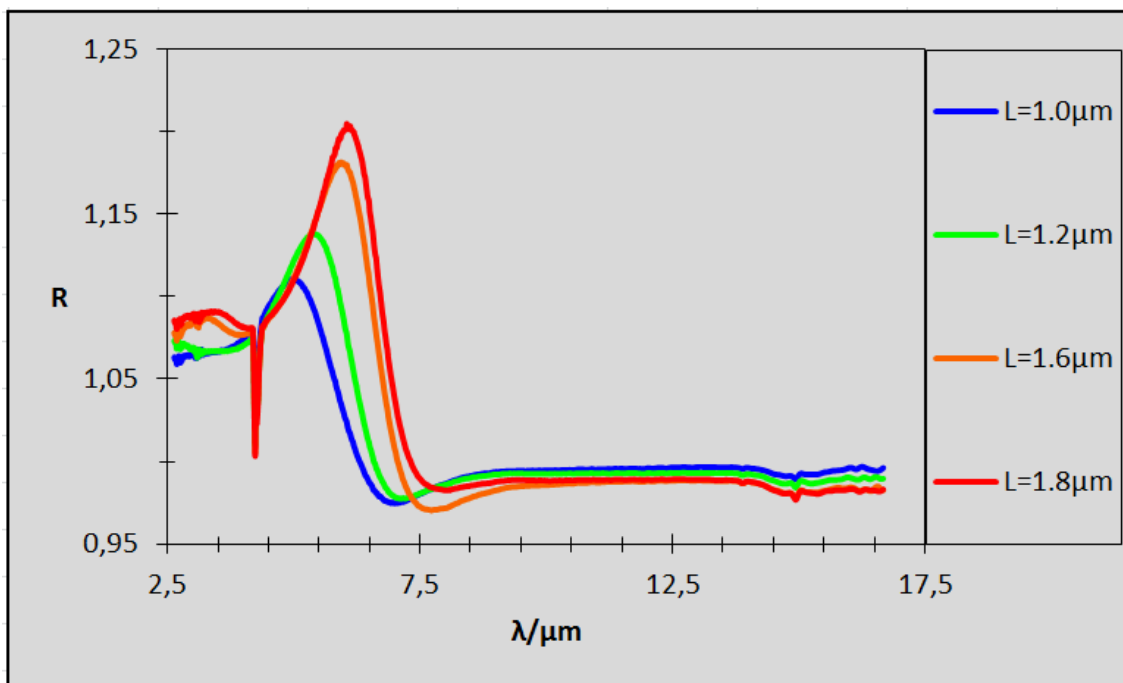
Sedmý a osmý vzorek byly vyrobeny stejným způsobem a to na křemíkových substrátech Si(111) rezistivit $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Za prvé byly očištěny acetonem. Za druhé jsme nanесли vrstvu 3 nm titanu a 60 nm zlata. Za třetí jsme metodou EBL vyrobili antény, monomery. Za čtvrté jsme změřili jeho relativní odrazivost v střední infračervené oblasti. Výsledkem jsou grafy závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračer-

⁴U metody EBL se nejdříve elektronovým mikroskopem vytvářejí struktury a až poté se nanáší zlato, viz [5], ovšem z důvodu jednotnosti textu je to uvedeno v tomto pořadí.

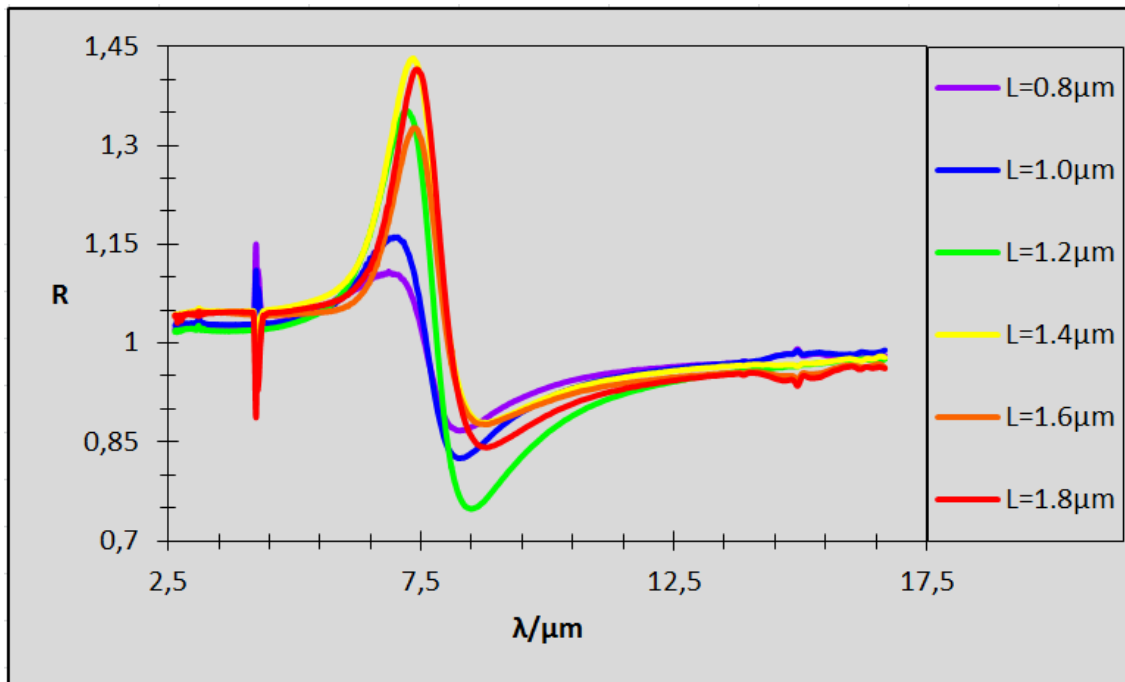


Obrázek 8.11: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou EBL na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu.

vené oblasti pro zlaté antény (monomery) na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného acetonem, viz obrázek 8.11 a 8.12.

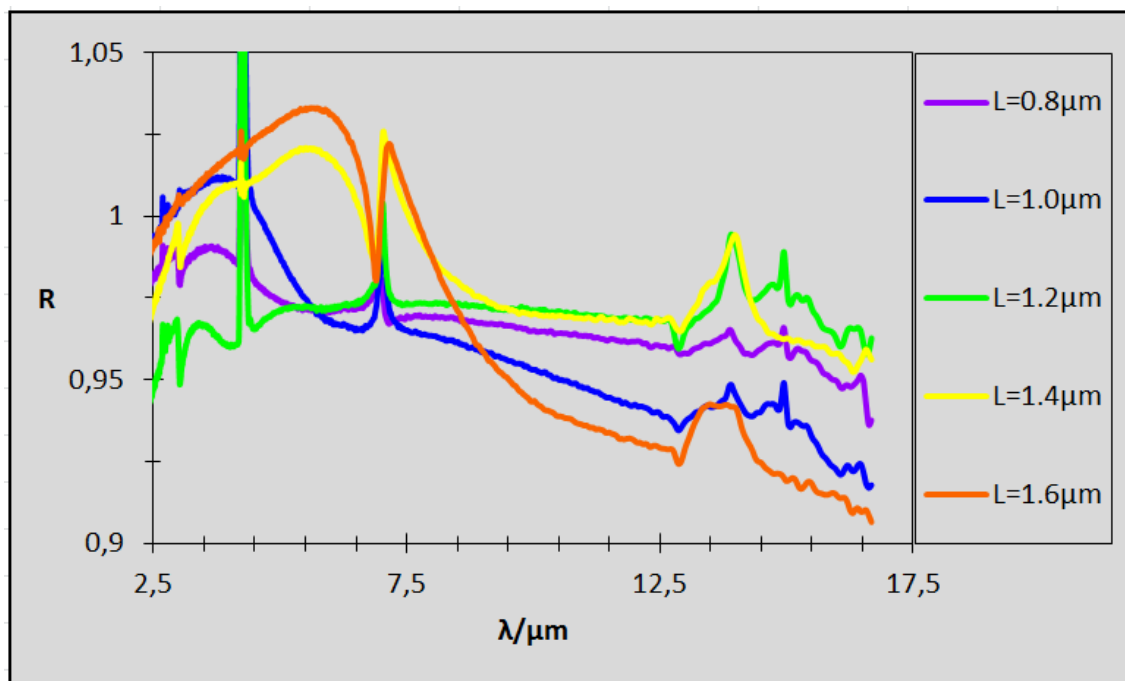


Obrázek 8.12: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou EBL na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu.

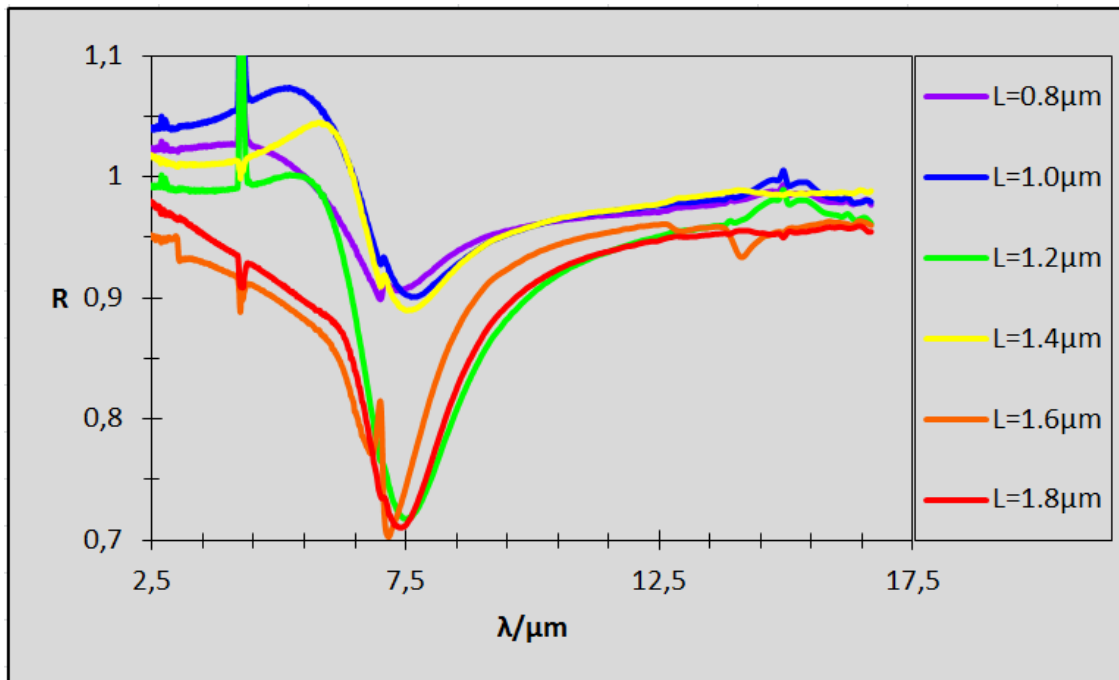


Obrázek 8.13: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ bez vrstvy titanu.

Z obrázků 8.10, 8.11 a 8.12 je patrné, že trend z předchozích obrázků zůstává zachován. Tedy pro křemíkový substrát Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$ se s rostoucí délkou antény



Obrázek 8.14: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $5 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu. Po vyrobení byl vzorek ošetřen BHF.



Obrázek 8.15: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ bez vrstvy titanu. Po vyrobení byl vzorek ošetřen BHF.

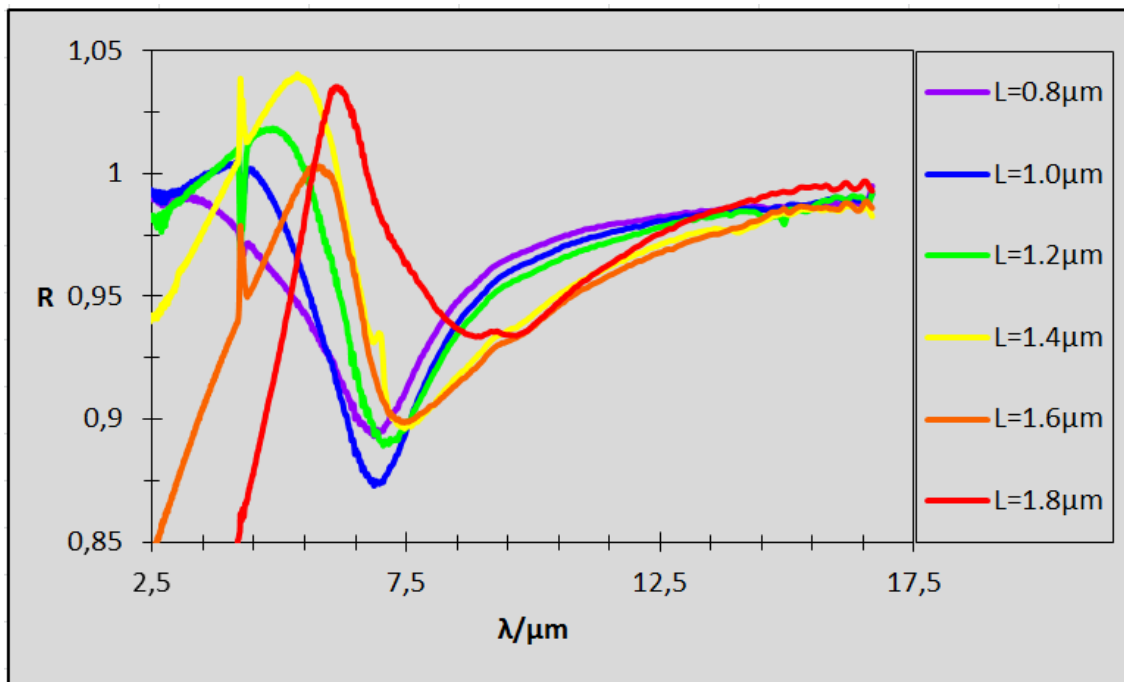
zvětšuje hodnota rezonanční frekvence a nenastává zvýšená absorpce okolo hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$. A naopak pro křemíkový substrát Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ zvýšená absorpce okolo hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$ nastává, naopak s rostoucí délkou antény hodnota rezonanční frekvence nezvyšuje.

U těchto vzorků vyrobených metodou EBL si můžeme všimnout ještě jedné věci, a to je skutečnost, že se nám nepodařilo naměřit relativní odrazivost všech polí. Je to z toho důvodu, že některá pole se při výrobě poškodila a nedostali bychom adekvátní informaci.

Devátý vzorek byl vyroben na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Za prvé byl očištěn acetonem. Za druhé jsme nanесли pouze 60 nm vrstvu zlata. Za třetí jsme metodou FIB vyrobili antény, monomery. Za čtvrté jsme změřili jeho relativní odrazivost v střední infračervené oblasti. Výsledkem je graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ bez vrstvy titanu, který jsme čistili acetonem, viz obrázek 8.13.

Z obrázku 8.13 je patrné, že přítomnost či nepřítomnost titanové vrstvy nemá zásadní vliv na chování vzorku ve střední infračervené oblasti, ovšem má zásadní vliv na schopnosti zlata přilnout k substrátu.

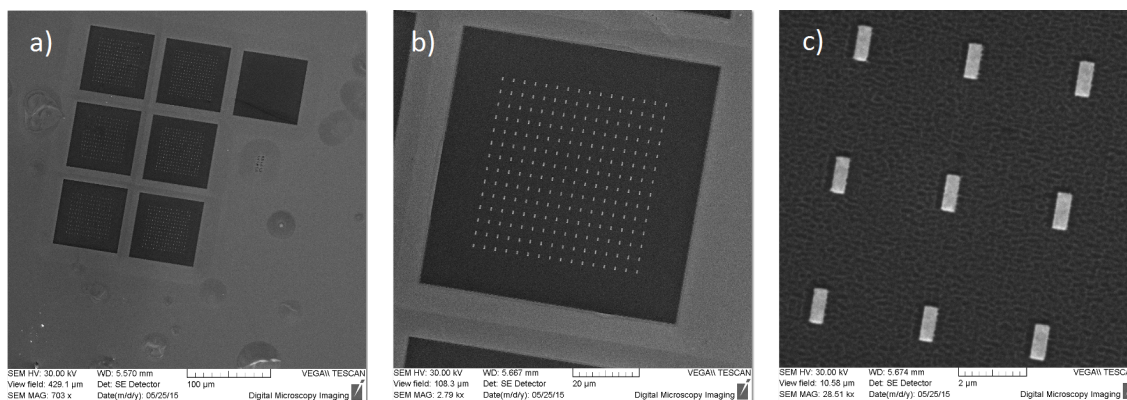
Poslední tři měření byla provedena na již vyrobených vzorcích, které byly před měřením ošetřeny na 60 minut v BHF. 60 minut je dlouhá doba, takže se mohlo stát, že některé anténky se mohly chemicky poškodit. Ovšem tato doba byla nutná, protože leptání bylo prováděno na jiném pracovišti, než měření na zařízení FT-IR, proto jsme museli volit delší dobu leptání, aby byl povrch vodíkem dostatečně dlouho pasivován a zamezilo se tak vzniku vrstvy oxidu křemičitého. Výsledky jsou v obrázcích 8.14, 8.15 a 8.16.



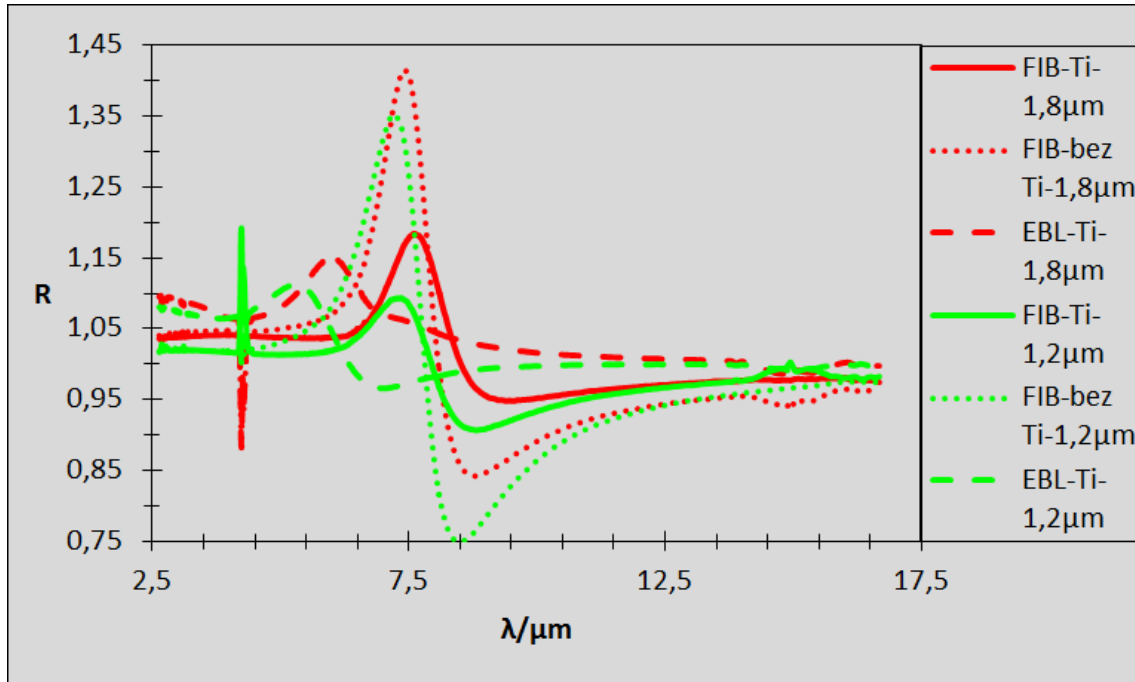
Obrázek 8.16: Graf závislosti relativní odrazivosti na vlnové délce dopadajícího záření v infračervené oblasti pro zlaté antény (monomery) vyrobené metodou FIB na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu. Po vyrobení byl vzorek ošetřen BHF.

Na obrázku 8.14 můžeme pozorovat změny způsobené působením BHF. Vzorek, který byl před ošetřením BHF naměřen, viz obrázek 8.10. Jedno pole se působením BHF znehodnotilo, protože většina antén byla chemicky poškozena, proto nejsou z měření tohoto pole výsledky. Pole, která se podařilo naměřit ovšem vykazují zvláštní, zatím nevysvětlené, chování okolo hodnoty vlnové délky $7 \mu\text{m}$.

Na obrázcích 8.15 a 8.16 můžeme pozorovat podobný trend a to, že zvýšení absorpce nenastává pro hodnotu vlnové délky $8 \mu\text{m}$, ale $7 \mu\text{m}$.



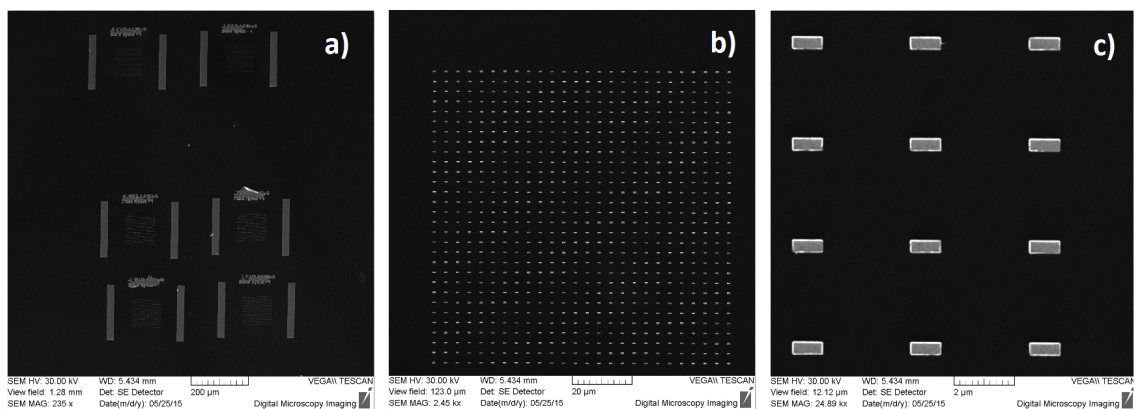
Obrázek 8.17: Obrázek vzorku zlatých antén na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného acetonem s vrstvou titanu vyrobených metodou FIB a následně ošetřených BHF. a) Pohled na všechna pole, b) detail jednoho pole délky antén $L = 1,0 \mu\text{m}$ a c) detail antén délky $L = 1,0 \mu\text{m}$.



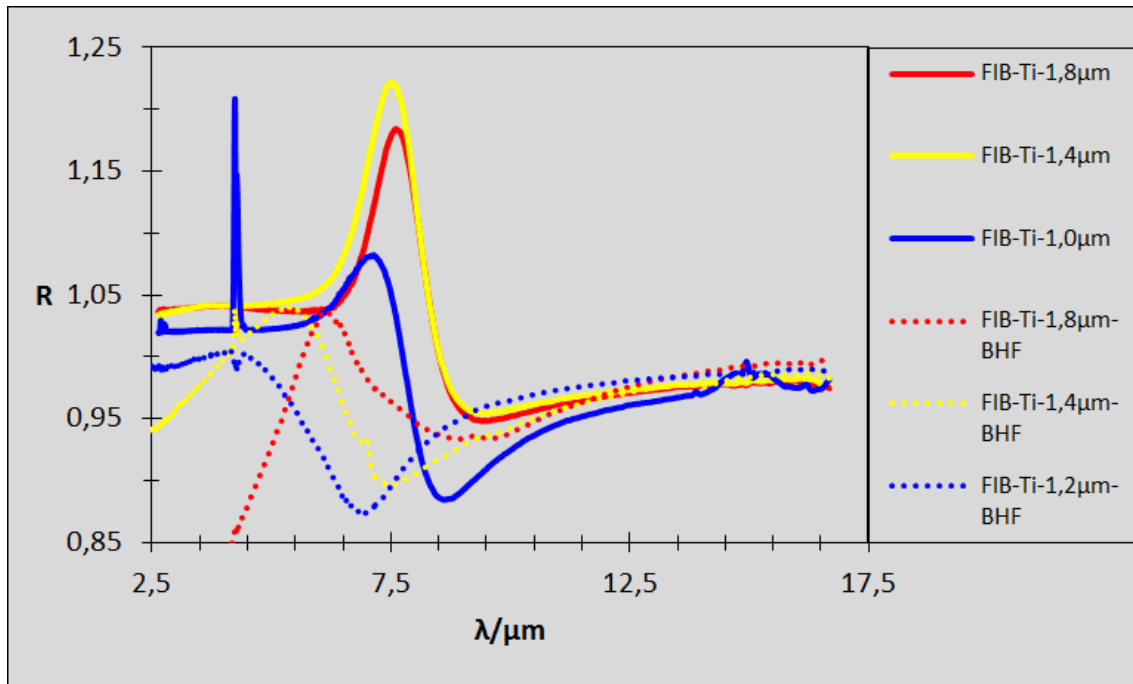
Obrázek 8.18: Srovnání relativní odrazivosti antén délky $1,2\mu\text{m}$ a $1,8\mu\text{m}$ vyrobených pomocí FIB na Si(111) rezistivity $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$. Plnou čarou jsou vykresleny hodnoty pro Si(111) s vrstvou titanu. Tečkovanou čarou jsou vykresleny hodnoty pro Si(111) bez vrstvy titanu. A přerušovanou čarou jsou vykresleny hodnoty pro křemík Si(111) rezistivity $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ s vrstvou titanu, na kterém byly antény vyrobeny metodou EBL.

Na obrázku 8.17 jsou vidět zlaté antény na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ ošetřeného acetonem s vrstvou titanu vyrobených metodou FIB a následně ošetřených BHF.

Na obrázku 8.18 můžeme vidět srovnání relativní odrazivosti antén délky $1,2\mu\text{m}$ a $1,8\mu\text{m}$ na křemících Si(111) rezistivity $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ antén s vrstvou titanu vyrobených metodou FIB, antén bez vrstvy titanu vyrobených metodou FIB a antén s vrstvou titanu vyrobených metodou EBL.



Obrázek 8.19: Obrázek vzorku zlatých antén na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ ošetřeného acetonem s vrstvou titanu vyrobených metodou FIB a následně ošetřených BHF. a) Pohled na všechna pole, b) detail jednoho pole délky antén $L = 1,0\mu\text{m}$ a c) detail antén délky $L = 1,0\mu\text{m}$.



Obrázek 8.20: Srovnání odrazivosti antén vyrobených metodou FIB na substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu před a po ošetření BHF. Plnou čarou jsou zakresleny antény před a tečkovaně po ošetření BHF.

Na obrázku 8.19 jsou vidět zlaté antény na křemíkovém substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ošetřeného acetonem s vrstvou titanu vyrobených metodou EBL a následně ošetřených BHF.

Na obrázku 8.20 je srovnání vzorku na substrátu Si(111) rezistivity $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ s vrstvou titanu, který má antény vyrobené metodou FIB před a po ošetření BHF. V tomto grafu jsou zaneseny pouze délky antén $1,2 \mu\text{m}$, $1,4 \mu\text{m}$ a $1,8 \mu\text{m}$. Můžeme si povšimnout, jak se po ošetření změnila odrazivost antén, tedy posunutí jak rezonančního píku, tak nárůstu absorpce.

9. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala zlatými rezonančními anténami pro střední infračervenou oblast na křemíkovém substrátu. Pro výrobu rezonančních antén jsme jako substrát zvolili křemík Si(100) a Si(111) různých vodivostí. Nařezané křemíky jsme očistili buď acetonem, nebo HF, nebo BHF. Poté jsme metodu IBAD nanесли vrstvu 3 nm titanu a 60 nm zlata. Pomocí FIBu jsme vyrobili zlaté rezonanční antény, které jsme změřili na FT-IRu.

Vyrobili jsme vzorky, které měly celkem 7 polí. Jedno bylo bez antén, na kterém jsme měřili pozadí a 6 polí s anténami. Antény měly v každém poli stejné rozměry, ale délka antény byla v různých polích různá. Výška antén byla 60 nm, šířka $0,4 \mu\text{m}$ a délka se měnila od $0,8 \mu\text{m}$ do $1,8 \mu\text{m}$ po $0,2 \mu\text{m}$.

Tyto vzorky jsme měřili pomocí FT-IRu ve střední infračervené oblasti elektromagnetického záření. Výsledky měření jsou grafy závislosti relativní odrazivosti záření na vlnové délce použitého záření. Z těchto grafů jsme usuzovali, které parametry výroby ovlivňují chování rezonančních antén, zejména nárůst absorpce kolem hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$.

Z grafů je patrné, že chování antén není ovlivněno krystalovou strukturou substrátu, tedy nezáleží na tom, zda se jedná o křemík Si(100) nebo Si(111). Dále naše výsledky neovlivnila přítomnost, či nepřítomnost titanové vrstvy. A dále naše měření bylo nezávislé na zvolené chemikálii při čištění před depozicí zlata.

Naopak měření prokázala, že nárůst absorpce okolo $8 \mu\text{m}$ a poloha rezonančních píků závisí na vodivosti substrátu, tedy na jeho příměsích. Pro křemík jehož rezistivita byla v jednotkách $\Omega\cdot\text{cm}$ nastával trend, že okolo hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$ nárůst absorpce nebyl a rezonanční vlnová délka se zvětšovala s rostoucí délkou antény. Naopak pro křemík, jehož rezistivita byla v jednotkách $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ byl trend opačný. Okolo hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$ nárůst absorpce nastával, naopak rezonanční vlnová délka prakticky nezávisela na délce antény.

Dále naše měření prokázala, že dostáváme lehce odlišné výsledky pokud nanoantény vyrábíme metodou FIB nebo EBL. Pro substráty vodivosti v jednotkách $\Omega\cdot\text{cm}$ nenastal nárůst absorpce okolo hodnoty vlnové délky $8,5 \mu\text{m}$, a rezonanční vlnové délky antén se zvětšovaly s rostoucí délkou antény, ovšem ve srovnání s anténami vyrobených metodou FIB byly tyto hodnoty vlnových délek menší. Pro substrát s vodivostí v tisícinách $\Omega\cdot\text{cm}$ nastával nárůst absorpce okolo hodnoty vlnové délky $7,5 \mu\text{m}$ ale opět hodnota rezonanční vlnové délky prakticky nezávisela na délce antény.

Následné ošetření vzorků BHF mělo za následek pro substráty s vodivostí v tisícinách $\Omega\cdot\text{cm}$ posunutí nárůstu absorpce do hodnot okolo $7,5 \mu\text{m}$.

V této problematice by se dalo nadále pokračovat. Například by se dalo pracovat na měření tloušťky nativního oxidu křemičitého na vodivém vzorku Si, zda se zde přirozeně nevyskytuje silnější vrstva nativního oxidu.

Literatura

- [1] MAIER, S. A.: *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer, New York, 2007. 223 s. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [2] KITTEL, C.: *Úvod do fyziky pevných látek*. 1.vydání, přeložil MATYÁŠ, M., Academia, Praha, 1985. 598 s.
- [3] KVAPIL, M.: *Lokalizované povrchové plazmony: principy a aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010, 59 s. Vedoucí prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
- [4] FREESTONE, I., et al.: *The Lycurgus cup—a roman nanotechnology*. Gold Bulletin, 2007, vol. 40, no. 4, p. 270-277.
- [5] BABOCKÝ, J.: *Tvorba plazmonických mikro a nanostruktur pomocí elektronové litografie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012, 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michal Kvapil.
- [6] CROZIER, K. B., et al.: *Optical antennas: Resonators for local field enhancement*. Journal of Applied Physics, 2003, vol. 94, no. 7, p. 4632-4642.
- [7] YAO, N.: *Focused Ion Beam Systems – Basics and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007. ISBN 978-0-521-83199-4.
- [8] ŠAMOŘIL, T.: *Tvorba nanostruktur a masek požadovaných parametrů pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013, 41 s. Pojednání ke SDZ. Vedoucí práce: Prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
- [9] YAGGI, N., VIJ, D. J. Fourier transform infrared spectroscopy. In *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. New York: Springer, 2006, 741 p., ISBN 987-0-387-32497-5. Chapter 9, p. 410-450.
- [10] ŠIKOLA, T., et al.: *Mid-IR plasmonic antennas fabricated by FIB and EBL: Different behaviour upon resonances*. Poster, NFO 13, Near-field optics, 31.8.-4.9.2014, Salt Lake City, Utah, USA
- [11] PALIK, E. D.: *Handbook of optical constants of solids*. vol. 1, Academic Press, London, 1985. 805 s. ISBN 0-12-544420-6.
- [12] KVAPIL, M.: *Plazmonické rezonanční antény*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008, 29 s. Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ondřej Tomanec
- [13] HRTOŇ, M.: *Užití plazmonických struktur pro zvýšení účinnosti fotovoltaických zařízení*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011, 37 s. Vedoucí Ing. Lukáš Břínek

10. Seznam použitých zkratek a symbolů

BHF	Pufrovaná kyselina fluorovodíková (z anglického Buffered HydroFluoric acid)
EBL	Elektronová litografie (z anglického Electron Beam Lithography)
FDTD	Metoda konečných diferencí v časové oblasti (z anglického Finite Difference Time Domain)
FIB	Fokuzovaný iontový svazek (z anglického Focused Ion Beam)
FT-IR	Fourierovská infračervená transformace (z anglického Fourier Transform-InfraRed)
IBAD	Metoda iontového naprašování (z anglického ion beam assisted deposition)
IPA	Isopropylalkohol (z IsoPropylAlkohol)
IR	infračervený (z anglického InfraRed)
LMIS	zdroj atomů kovu v kapalně fázi (z anglického Liquid Metal Ion Source)
LSP	lokalizované povrchové plazmony (z anglického Localized Surface Plasmons)
SE	sekundární elektrony
SPP	povrchové plazmonové polaritony (z anglického Surface Plasmon Polaritons)
UV	ultrafialový (z anglického UltraViolet)