



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## PRŮMYSLOVÉ APLIKACE OPTICKÝCH NANOANTÉN

INDUSTRIAL APPLICATIONS OF OPTICAL NANOANTENNAS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petra Binková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Babocký

BRNO 2018



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Studentka: **Petra Binková**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Babocký**  
Akademický rok: 2017/18

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:

## Průmyslové aplikace optických nanoantén

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Optické nanoantény v dnešní době představují efektivní nástroj pro manipulaci s amplitudou a fází světla. Tato práce se bude zabývat průmyslovým využitím těchto antén pro přípravu povrchů se specifickými optickými vlastnostmi využitelnými v oblastech optických bezpečnostních prvků a pokročilých zobrazovacích systémů.

### **Cíle bakalářské práce:**

- zvládnutí problematiky výroby optických antén nanolitografickými metodami na substrátech běžně používaných v optice
- návrh a výroba optických komponent využívajících optické antény
- experimentální ověření funkčnosti takto vytvořených vzorků

### **Seznam doporučené literatury:**

AGIO, M. a ALÙ, A., ed. Optical Antennas. B.m.: Cambridge University Press, 2013. ISBN 978-1-1-7-01414-5.

STEPANOVA, M. a DEW, S., ed. Nanofabrication: Techniques and Principles. B.m.: Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 978-3-7091-0424-8.

MAIER, S. A., Plasmonics: Fundamentals and Applications. B.m.: Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 978-0-387-37825-1.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou optických nanoantén pomocí elektronové litografie a jejich následným využitím v průmyslu. Byly navrženy optické komponenty, které by bylo možné využít jako ochranné prvky proti padělání plastových bankovek, ID karet, kreditních karet a podobně. Navržené struktury byly následně úspěšně vyrobeny a otestovány.

## **Summary**

This bachelor's thesis deals with fabrication of optical nanoantennas using electron beam lithography and their industrial applications. We have designed optical components that can be used as optical security elements to prevent forgery of plastic bank notes, ID cards, credit cards etc. Designed structures were successfully fabricated and tested.

## **Klíčová slova**

EBL, elektronová litografie, optické nanoantény, opticky proměnlivé prvky

## **Keywords**

EBL, electron beam lithography, optical nanoantennas, optically variable device

BINKOVÁ, P. *Průmyslové aplikace optických nanoantén*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří BA-BOCKÝ.



## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Průmyslové aplikace optických nanoantén“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne .....

.....  
(podpis autorky)





Děkuji svému vedoucímu Ing. Jiřímu Babockému za svědomité vedení mé bakalářské práce, předané cenné rady a vstřícnost při konzultacích. Dále děkuji Ing. Petru Dvořákovi za věcné připomínky a náměty, Ing. Martinu Hrtoňovi a Ing. Michalu Kvapilovi, Ph.D. za provedené simulace modelů optických nanoantén. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své sestře Šárce, za provedené korekce, svým rodičům a příteli za podporu během studia.

Petra Binková



# Obsah

## Úvod

### 1 Optické vlastnosti látek

1.1 Dielektrika . . . . .	3
1.2 Kovy . . . . .	4

### 2 Plazmonika

2.1 Povrchové plazmonové polaritony . . . . .	7
2.2 Lokalizované povrchové plazmony - optické nanoantény . . . . .	10

### 3 Opticky proměnlivé prvky

### 4 Příprava vzorků

4.1 Substráty . . . . .	15
4.2 Litografie . . . . .	16
4.2.1 Elektronová litografie (EBL) . . . . .	16
4.2.1.1 Zařízení pro elektronovou litografii . . . . .	16
4.2.1.2 Proximity efekt . . . . .	17
4.2.1.3 Rezisty a jejich vývojky . . . . .	18
4.2.1.4 Depozice kovu . . . . .	21
4.2.1.5 Lift-off . . . . .	24
4.2.2 Nanoimprint litografie (NIL) . . . . .	24
4.2.2.1 Termální nanoimprint litografie (T-NIL) . . . . .	24
4.2.2.2 Ultrafialová nanoimprint litografie (UV-NIL) . . . . .	25
4.2.3 Další litografické metody . . . . .	26

### 5 Optická spektroskopie

5.1 Měření optických vlastností nanoantén . . . . .	27
---	----

### 6 Výsledky

6.1 Test dávek . . . . .	29
6.2 Měření transmisních spekter kruhových nanoantén ze stříbra . . . . .	31
6.3 Degradace stříbrných struktur . . . . .	31
6.4 Transmisní spektra kruhových nanoantén z hliníku . . . . .	34
6.5 Polarizační optické nanoantény z hliníku . . . . .	35
6.6 Polarizační optické nanoantény ze stříbra a korekce proximity efektu . . . . .	36
6.7 Ochranný prvek vytvořený z Ag obdélníkových nanoantén . . . . .	39
6.8 Ochranný prvek vytvořený z Al nanodisků . . . . .	40

## Závěr

## Literatura



# Úvod

Plazmonika je vědní obor, zabývající se interakcí elektromagnetického (EM) pole s volnými elektrony uvnitř kovu. Tyto volné elektrony mohou být excitovány reakcí na vnější podnět (například EM vlnu nebo elektron), čímž může dojít k jejich kolektivním oscilacím a vzniku postupné evanescentní vlny. Tyto oscilace se šíří podél rovinného rozhraní kov - dielektrikum a nazývají se *povrchové plazmonové polaritony* (PPP). Pokud kovové rozhraní omezíme, vznikne vlna stojatá. Rezonanci takovýchto kmitů nazýváme jako *lokalizované povrchové plazmony* (LPP) a lze je excitovat pomocí elektrické složky světla. Při dopadu EM vlny na kovovou částici se začnou indukovat proměnné dipólové momenty a proudy, v jejichž důsledku dojde k vyzařování EM vln. Částice vyzařující v rozmezí optických frekvencí nazýváme jako *optické antény* (*nanoantény*), protože rozptýlená vlna připomíná vyzařování rádiových či mikrovlnných antén. [1]

I když je plazmonika poměrně novou disciplínou, některé poznatky byly známy a využívány již dávno před vysvětlením plazmonických jevů. Nejstarším dochovaným příkladem použití optických nanoantén je Lykurgův pohár zobrazený na obrázku 1. Tento pohár byl vytvořen již ve 4. století před naším letopočtem v Římě. Pozoruhodná je jeho schopnost měnit barvu: zatímco v odraženém světle se jeví jako zelený, v proslém světle se rozzáří jasně červeným zbarvením. Odstín se mění také podle tekutiny, kterou je pohár naplněn. Tento efekt je způsoben tím, že do litého skla bylo přidáno práškové zlato a stříbro. Nanokrystaly zlata a stříbra mají rozměry okolo 70 nm a uvnitř poháru vytvářejí koloidní vrstvu, která v důsledku vzniku plazmonu a elektrického dipólu vyfiltruje určité vlnové délky, čímž způsobí změnu barvy skla. [2]



Obrázek 1: Lykurgův pohár. Převzato z [3].

V současnosti optické nanoantény zaznamenávají velký rozvoj hlavně v souvislosti s jejich možnou aplikací, například pro biologické či chemické senzory [4–7] nebo barevné filtry [8–10]. Další možnou aplikací je výroba opticky proměnlivých prvků - bezpečnostních prvků pro ochranu důležitých dokumentů proti padělání.

Právě výrobou optických nanoantén a jejich možnou průmyslovou aplikací - jako opticky proměnlivých prvků, se zabývá tato bakalářská práce. V úvodních kapitolách je čtenář

## ÚVOD

seznámen s teoretickými základy nutnými k porozumění dané problematiky a zároveň jsou zde popsány současné metody využívané pro výrobu optických nanoantén. V druhé části jsou popsány provedené experimenty a návrhy řešení problémů, které byly během procesu výroby objeveny (například degradace stříbrných nanostruktur, nebo korekce proximity efektu). Dále byly navrženy a úspěšně vyrobeny dva různé opticky proměnlivé prvky, které dokazují možnost využití optických nanoantén jako bezpečnostních prvků.

# 1 Optické vlastnosti látek

Optické vlastnosti látek obecně určují, jakým způsobem bude ovlivněno šíření elektromagnetické vlny. Optické vlastnosti pevných látek je možné popsat pomocí dielektrické funkce  $\varepsilon$ . Dielektrickou funkci kovů a polovodičů lze určit pomocí Drudeho modelu a dielektrickou funkci dielektrik popisuje Lorentzův model [11]. Komplexní dielektrická funkce  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  přímo souvisí s komplexním indexem lomu  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$  jako

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}, \quad (1.1)$$

kde  $n$  je index lomu a  $\kappa$  se nazývá extinkční koeficient a určuje optickou absorpci elektromagnetických vln šířících se skrz prostředí. Komponenty těchto veličin jsou propojeny pomocí následujících vztahů

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (1.2)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa, \quad (1.3)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1.4)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n}. \quad (1.5)$$

## 1.1 Dielektrika

Optické vlastnosti dielektrik jsou popsány pomocí indexu lomu  $n$ , ten může být vyjádřen pomocí Cauchyho rovnice, tu roku 1836 definoval Augustin-Louis Cauchy. Tato rovnice udává vztah mezi indexem lomu  $n$  a vlnovou délkou  $\lambda$  pro materiály, které jsou transparentní a neabsorbují světlo

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (1.6)$$

kde  $A, B, C$  jsou empiricky určené konstanty a vlnová délka  $\lambda$  se do vztahu zadává v  $\mu\text{m}$ . [12] Příklady Cauchyho koeficientů pro některé látky jsou uvedeny v tabulce 1.1.

Tabulka 1.1: Příklady Cauchyových koeficientů pro vodu ( $\text{H}_2\text{O}$ ), polymethylmetakrylát (PMMA), křemenné sklo ( $\text{SiO}_2$ ) a borosilikátové sklo (BK7). Data převzata z [13–15].

Cauchyovy koeficienty	Materiál			
	$\text{H}_2\text{O}$	PMMA	$\text{SiO}_2$	BK7
$A$ [1]	1,31984	1,478	1,4580	1,5046
$B$ [ $\mu\text{m}^2$ ]	5190,553	47,3	0,00354	0,00420

Cauchyho rovnici roku 1871 Wilhelm Sellmeier upravil pro vyjádření indexu lomu různých typů skel. Sellmeierova disperzní rovnice má tvar

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3}, \quad (1.7)$$

## 1. OPTICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK

kde  $B_{1,2,3}$  a  $C_{1,2,3}$  jsou experimentálně určené Sellmeierovy koeficienty a  $\lambda$  je vlnová délka zadávána v  $\mu\text{m}$ . [12] Pro určité typy skel jsou Sellmeierovy koeficienty uvedeny v tabulce 1.2.

Tabulka 1.2: Příklady Sellmeierových koeficientů. Data převzata z [16].

Sellmeierovy koeficienty	Materiál	
	SiO <sub>2</sub>	BK7
$B_1$ [1]	0,6961663	1,03961212
$B_2$ [1]	0,4079426	0,231792344
$B_3$ [1]	0,8974794	1,01046945
$C_1$ [ $\mu\text{m}^2$ ]	0,0684043	0,00600069867
$C_2$ [ $\mu\text{m}^2$ ]	0,1162414	0,0200179144
$C_3$ [ $\mu\text{m}^2$ ]	9,896161	103,560653

## 1.2 Kovy

Optické vlastnosti kovů jsou ovlivněny skutečností, že vodivostní elektrony se mohou volně pohybovat uvnitř objemu materiálu, což lze popsat komplexní dielektrickou funkcí, která závisí na frekvenci světla. Imaginární složka dielektrické funkce vyjadřuje tlumení vlny uvnitř materiálu a reálná složka určuje rychlost šíření vlny v daném prostředí.

Roku 1900 Paul Drude publikoval teorii, která popisuje optické a tepelné vlastnosti kovů. V Drudeho modelu uvažujeme, že se v kovu nacházejí volné vodivostní elektrony, které se pohybují mezi kladnými ionty, jež tvoří stacionární krystalovou mřížku. Díky tomu, že téměř veškerá hmotnost soustavy je soustředěna v iontech, tak můžeme jejich pohyb vůči elektronům zanedbat. Zároveň Drudeho model předpokládá, že se elektrony srážejí pouze s ionty, tedy elektrony samy mezi sebou neinteragují. Kolize elektronů s ionty jsou okamžité a mají za následek změnu rychlosti elektronů. Frekvence těchto srážek je  $\gamma = 1/\tau$ , kde  $\tau$  je doba mezi srážkami a nazývá se relaxační doba. Pokud přiložíme vnější elektrické pole  $\vec{E}$ , pak na každý elektron působí elektrická síla ( $-e\vec{E}$ ), jež způsobí oscilaci elektronů a vznik tzv. elektronového plynu. [17] Pohybovou rovnici pro každý z elektronů můžeme zapsat ve tvaru

$$m\ddot{\vec{x}} + m\gamma\dot{\vec{x}} = -e\vec{E}(t), \quad (1.8)$$

kde  $m$  je hmotnost elektronu,  $e$  je náboj elektronu a  $\vec{x}$  je výchylka z rovnovážné polohy.

Vzmemme-li v úvahu, že vnější elektrické pole má harmonickou závislost  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ , pak vyřešením rovnice (1.8) získáme závislost výchylky elektronu na čase

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (1.9)$$

Díky těmto vychýlením je látka polarizována. Tato polarizace může být vyjádřena pomocí dipólového momentu  $\vec{p} = -e\vec{x}$ . Kumulativní účinek všech jednotlivých dipólových momentů všech volných elektronů má za následek makroskopickou polarizaci  $\vec{P}$  na jednotku objemu. Pokud tedy zavedeme veličinu  $\mathcal{N}$  jako koncentraci volných elektronů, pak tuto polarizaci můžeme zapsat jako

$$\vec{P} = -\mathcal{N}e\vec{x} = -\frac{\mathcal{N}e^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}. \quad (1.10)$$



Elektrickou indukci  $\vec{D}$  lze vyjádřit vztahem zahrnujícím polarizaci  $\vec{P}$  jako

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (1.11)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua. [18] Zároveň lze elektrickou indukci  $\vec{D}$  zapsat ve tvaru

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}. \quad (1.12)$$

Dosazením (1.10) do (1.11) a porovnáním s (1.12) získáme komplexní dielektrickou funkci pro kovy dle Drudeho modelu jako

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.13)$$

kde  $\omega_p$  je plazmová frekvence plynu volných elektronů definovaná jako

$$\omega_p^2 = \frac{\mathcal{N}e^2}{m\varepsilon_0}. \quad (1.14)$$

Po dosazení  $\gamma = 1/\tau$  do rovnice (1.13), můžeme dielektrickou funkci rozepsat na reálnou část  $\varepsilon_1$  a imaginární část  $\varepsilon_2$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.15)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (1.16)$$

Reálná část je spojována s rozptylem světla a imaginární část s absorpcí. [17, 18]

Pro malé tlumení ( $\gamma \rightarrow 0$ ) je možné vztah (1.13) zjednodušit na

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.17)$$

Na Drudeho práci navázal Hendrik Antoon Lorentz, který roku 1905 publikoval model, který popisuje optické vlastnosti reálných kovů a zároveň i dielektrik. V tomto modelu je uvažována i vazba elektronu k jádru atomu a zároveň je s elektrony počítáno jako s klasickými oscilátory, jenž mají stejnou vlastní frekvenci  $\omega_0$ . Celá pevná látka je následně považována za soubor harmonických oscilátorů, které jsou na sobě navzájem nezávislé. Pohybová rovnice jednoho elektronu (1.8) v Lorentzově modelu obsahuje navíc pružnou sílu ( $m\omega_0^2 \vec{x}$ ) a má tedy tvar

$$m\ddot{\vec{x}} + m\tilde{\gamma}\dot{\vec{x}} + m\omega_0^2 \vec{x} = -e\vec{E}(t), \quad (1.18)$$

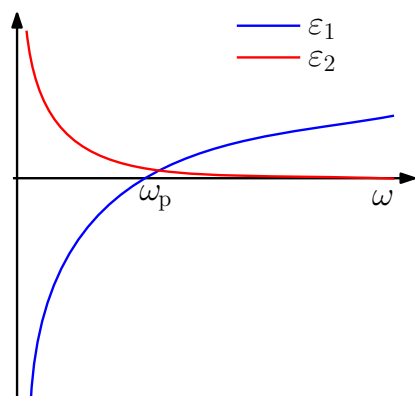
kde  $m$  je hmotnost elektronu,  $\vec{x}$  je výchylka z rovnovážné polohy,  $\tilde{\gamma}$  je tlumící konstanta pro vázané elektrony,  $e$  je náboj elektronu a  $\vec{E}$  je vnější elektrické pole. Podobným postupem výpočtu jako u Drudeho modelu lze získat vztah pro dielektrickou funkci dielektrik dle Lorentzova modelu

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \tilde{\gamma}^2\omega^2} + i\frac{\tilde{\gamma}\tilde{\omega}_p^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \tilde{\gamma}^2\omega^2}, \quad (1.19)$$

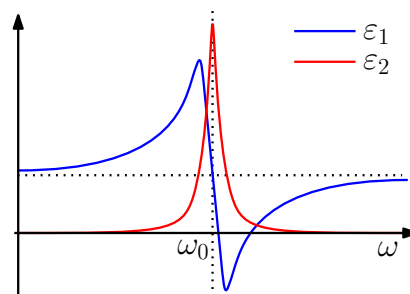
kde  $\tilde{\omega}_p$  závisí na hustotě vázaných elektronů zapojených do procesu absorpce. Opět zde vystupuje reálná a imaginární část dielektrické funkce [19].

Na obrázku 1.1 jsou znázorněny grafy reálných ( $\varepsilon_1$ ) a imaginárních ( $\varepsilon_2$ ) částí dielektrických funkcí dle Drudeho a Lorentzova modelu.

# 1. OPTICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK



(a) Drudeho model.



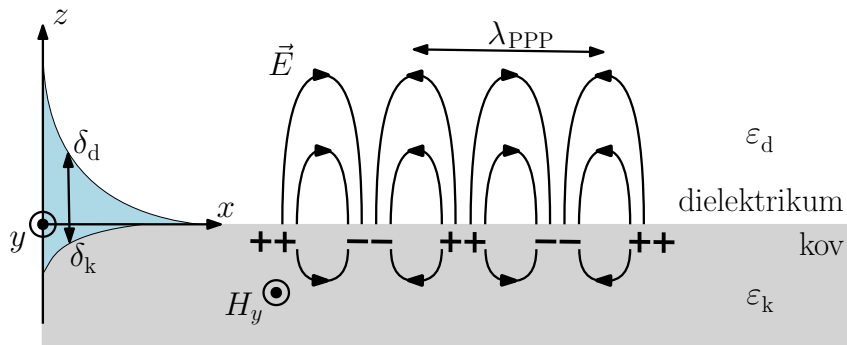
(b) Lorentzův model.

Obrázek 1.1: Porovnání reálných ( $\epsilon_1$ ) a imaginárních ( $\epsilon_2$ ) částí dielektrických funkcí dle Drudeho a Lorentzova modelu.

## 2 Plazmonika

### 2.1 Povrchové plazmonové polaritony

Plazmonika je vědní obor, který studuje interakci světla a kovu. Ústředním pojmem plazmoniky je povrchový plazmonový polariton (PPP), což jsou podélné kolektivní oscilace vodivostních elektronů, které se šíří podél rovinného rozhraní mezi kovem a dielektrikem. Tyto oscilace jsou způsobeny kolektivní reakcí volných vodivostních elektronů na vnější podnět, což může být například elektromagnetická vlna nebo elektron. Důsledkem těchto oscilací jsou dynamické změny hustoty náboje na povrchu kovu vedoucí ke vzniku elektromagnetické (EM) vlny, která je longitudinální a má evanescentní charakter, tzn. že amplituda této vlny exponenciálně klesá s rostoucí vzdáleností od rozhraní na obě strany. Obecně povrchový plazmon nelze pozorovat v dalekém poli, je nutné ho vyvázat například pomocí sondy rastrovacího optického mikroskopu v blízkém poli (SNOM), mřížky či antény. [20]



Obrázek 2.1: Schématické znázornění PPP na rozhraní kov - dielektrikum, kde  $\varepsilon$  značí dielektrickou funkci prostředí, tedy  $\varepsilon_k$  je dielektrická funkce kovu a  $\varepsilon_d$  dielektrika. Exponenciální závislost intenzity elektromagnetického pole na vzdálenosti od rozhraní je zobrazena vlevo modrou barvou a  $\delta$  značí hloubku průniku PPP do kovu ( $\delta_k$ ) a do dielektrika ( $\delta_d$ ). Převzato z [21] a upraveno.

Uvažujme ploché rozhraní mezi kovem a homogenním dielektrikem orientované podél roviny  $xy$ , znázorněné na obrázku 2.1. Pomocí Maxwellových rovnic pro elektrické a magnetické pole lze odvodit existenci a vlastnosti PPP. Maxwellovy rovnice v nepřítomnosti vnějších nábojů a proudů lze vyjádřit následovně

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (2.1a)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad (2.1b)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.1c)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.1d)$$

## 2. PLAZMONIKA

kde  $\vec{E}$  označuje intenzitu elektrického pole,  $\vec{H}$  magnetickou intenzitu,  $\vec{B}$  indukci magnetického pole a  $\vec{D}$  elektrickou indukci.

Zavedme vlnový vektor  $k_0 = \omega/c$ , magnetickou indukci  $\vec{B} = \mu_0\mu\vec{H}$  a elektrickou indukci pole  $\vec{D} = \varepsilon_0\varepsilon\vec{E}$ , kde  $\varepsilon$  je dielektrická funkce ( $\varepsilon_0$  dielektrická funkce vakua) a  $\mu$  je relativní permeabilita<sup>1</sup> ( $\mu_0$  permeabilita vakua). A uvažujme harmonickou časovou závislost  $\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$ , pak lze rovnice 2.1c a 2.1d zjednodušit do tvaru

$$\nabla \times \vec{E} = ik_0\mu\vec{H}, \quad (2.2a)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -ik_0\varepsilon\vec{E}. \quad (2.2b)$$

Dále předpokládejme, že EM vlna se šíří po rozhraní ( $z = 0$ ) ve směru osy  $x$  (viz obrázek 2.1). Rozložení EM pole pro povrchovou vlnu lze popsat vztahem  $\vec{E}(x,y,z) = \vec{E}(z)e^{i\beta x}$ , kde  $\beta$  je komplexní propagační konstanta postupné vlny a odpovídá složce vlnového vektoru ve směru šíření vlny. Dosazením tohoto výrazu do Helmholtzovy rovnice  $\nabla^2\vec{E} + k_0^2\varepsilon\vec{E} = 0$  získáme vlnovou rovnici ve tvaru

$$\frac{\partial^2\vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2\varepsilon - \beta^2)\vec{E} = 0. \quad (2.3)$$

Pro magnetické pole  $\vec{H}$  existuje obdobná rovnice.

V dalším kroku určíme dva typy polarizací pro vlnu, která se šíří ve směru osy  $x$ :  $s$ -polarizace (TE *transverzální elektrický mód*), kdy jsou nenulové komponenty  $H_x$ ,  $H_z$  a  $E_y$ , a  $p$ -polarizace (TM *transverzální magnetický mód*), kdy jsou nenulové komponenty  $E_x$ ,  $E_z$  a  $H_y$ . v obou případech lze problém šíření EM vlny vyřešit pomocí Maxwellových rovnic (2.2a) a (2.2b). Avšak pouze pro TM módy lze nalézt řešení ve formě evanescentní vlny, která je vázaná k rozhraní a jejíž intenzita exponenciálně klesá v obou směrech od rozhraní. [17]

Pro TM mód z Maxwellových rovnic získáme složky elektrické intenzity

$$E_x = -i\frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon}\frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad E_y = 0, \quad E_z = -\frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon}H_y. \quad (2.4)$$

A vlnovou rovnici ve tvaru

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2\varepsilon - \beta^2)H_y = 0. \quad (2.5)$$

Řešení těchto rovnic v poloprostoru  $z > 0$  je

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.6a)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.6b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.6c)$$

a pro  $z < 0$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.7a)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.7b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.7c)$$

<sup>1</sup>V případě nemagnetického prostředí je  $\mu = 1$ .

## 2.1. POVRCHOVÉ PLAZMONOVÉ POLARITONY

kde  $k_{1,2}$  jsou složky vlnového vektoru kolmé na rozhraní. Z fyzikální podstaty vlnového vektoru plyne, že jsou tyto složky reálné a kladné. Kvůli dodržení spojitosti  $H_y$ ,  $E_z$  a  $\varepsilon_{1,2}$  na rozhraní pak musí platit, že  $A_1 = A_2$  a

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.8)$$

Z podmínky (2.8) vyplývá, že povrchové vlny existují pouze na rozhraní materiálů s opačnými znaménky reálných částí jejich dielektrických funkcí, tj. u Drudeho modelu záporná část reálných dielektrických funkcí, která se nachází pod plazmovou frekvencí  $\omega_p$  (viz obrázek 1.1a). Další podmínkou je, že výraz (2.5) musí vyhovovat vlnové rovnici, tedy musí platit

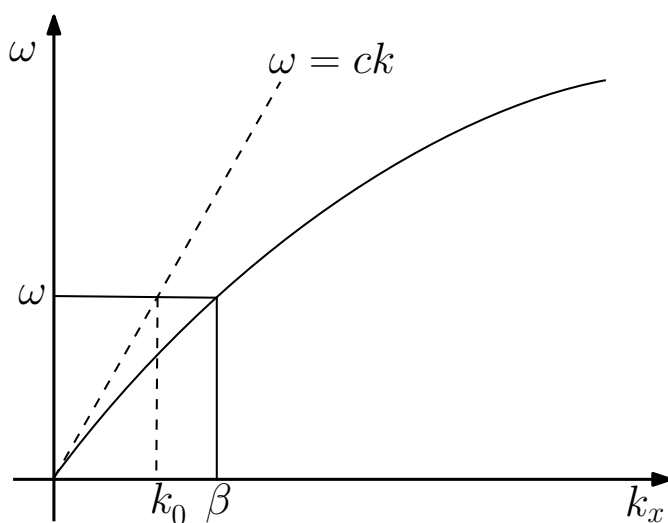
$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad (2.9a)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2. \quad (2.9b)$$

Následnou kombinací podmínek (2.9) s (2.8) získáme disperzní relaci PPP, které se šíří po rozhraní ve tvaru

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (2.10)$$

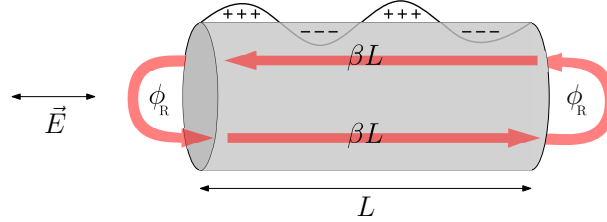
Disperzní relace udává možné velikosti vlnových vektorů PPP v závislosti na úhlové frekvenci excitačního záření  $\omega$  a na optických vlastnostech prostředí tvořících rozhraní. Závislost daná tímto vztahem je zobrazena na obrázku 2.2. Plná čára znázorňuje PPP a čárkovaně je vyznačena disperzní relace světla šířícího se vakuem. Porovnáním těchto dvou křivek vidíme, že povrchové plazmony mají větší vlnový vektor než světlo při stejné frekvenci. Z toho vyplývá, že ozářením kovu EM vlnou nedojde k excitaci PPP, jelikož světlo nemá dostatek hybnosti pro jeho vybuzení. Aby bylo možné ozářením kovu vybudit plazmon, bylo by nutné vnést do struktury poruchu (například omezením rozměrů struktury), čímž by došlo ke změně vlnového vektoru. [17, 22]



Obrázek 2.2: Disperzní křivka povrchových plazmonových polaritonů. Převzato z [23] a upraveno.

## 2.2 Lokalizované povrchové plazmony - optické nanoantény

Pokud kovový povrch omezíme na částici, jejíž rozměry jsou srovnatelné s vlnovou délkou vnějšího EM pole - například do krátkého nanodrátu (obrázek 2.3), pak je možné vybudit lokalizované plazmonové rezonance pouhým ozářením struktur.



Obrázek 2.3: Schéma nanodrátu.  $L$  značí délku nanodrátu,  $\phi_R$  fázový posun a  $\beta$  propagační konstantu daného PPP,  $\vec{E}$  intenzitu vnějšího EM pole. Převzato z [24] a upraveno.

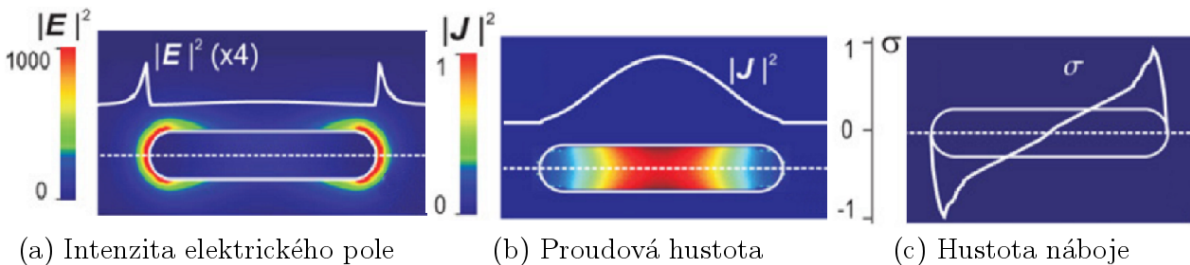
Takovéto struktury lze popsat pomocí Fabry-Pérotova modelu [24], který popisuje chování nanodrátu jako tenkého rezonátoru, ve kterém se šíří PPP v transverzální magnetické polarizaci. Pokud má nanodrát omezenou délku  $L$ , pak na koncích nanodrátu dochází k odrazům plazmonů, což následně vede ke vzniku stojaté vlny s rezonanční podmínkou

$$\beta L + \phi_R = m\pi, \quad (2.11)$$

kde  $m = 1, 2, 3, \dots$  je řád rezonance,  $L$  je charakteristická délka nanodrátu ve směru vektoru polarizace osvětlení,  $\phi_R$  je fázový posun a  $\beta$  je propagační konstanta daného povrchového plazmonového polaritonu dána vztahem

$$\beta = n_{\text{ef}} \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.12)$$

kde  $n_{\text{ef}}$  je efektivní index lomu rozhraní, po kterém se plazmon šíří a  $\lambda$  je vlnová délka. Tuto rezonanci označujeme jako lokalizované povrchové plazmony (LPP). Důsledkem této rezonance je zesílení EM pole v blízkosti částice (viz obrázek 2.4a). Na obrázku 2.4b, který zobrazuje proudovou hustotu volných elektronů průřezem nanodrátu, a na obrázku 2.4c, který zobrazuje hustotu náboje v konkrétním čase, vidíme, že díky oscilacím volných elektronů dojde ke vzniku oscilujícího elektrického dipólu, což vede k emisi EM záření. Díky těmto vlastnostem jsou tyto struktury nazývány optické nanoantény. [25]



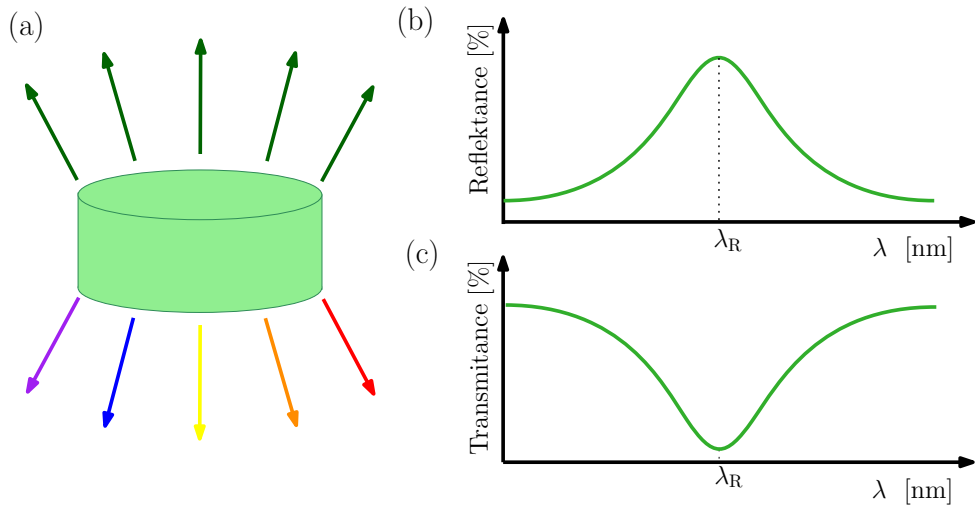
Obrázek 2.4: Nanodrát v elektrickém poli. Převzato z [24] a upraveno.

Fabry-Pérotův model udává pouze přibližný popis LPP, pro přesný popis optických nanoantén je nutné provést numerický výpočet polí v jejich okolí a to například metodou konečných diferencí v časové doméně (FDTD).

## 2.2. LOKALIZOVANÉ POVRCHOVÉ PLAZMONY - OPTICKÉ NANOANTÉNY

Významnou skupinou jsou nanoantény vyrobené z hliníku, stříbra a zlata, protože jejich rezonance se nacházejí ve viditelné oblasti spektra.

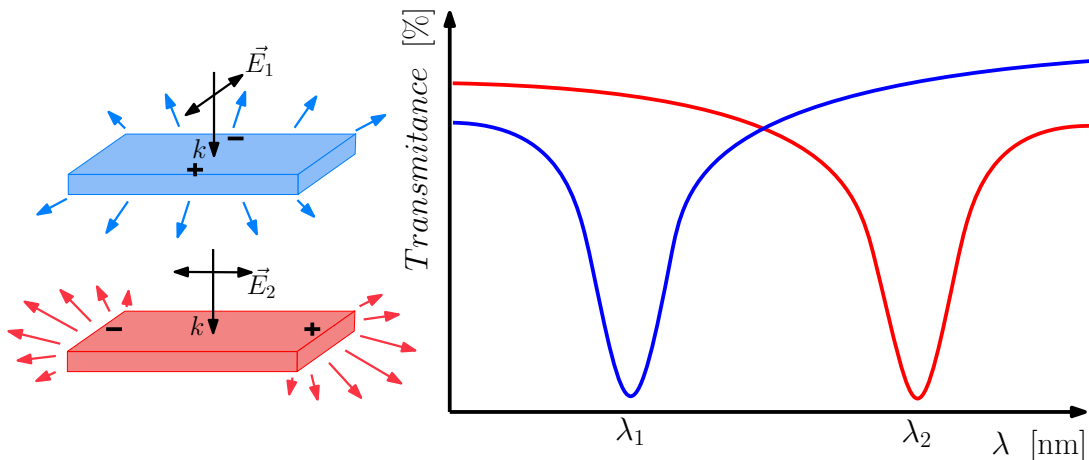
Na obrázku 2.5a je příklad nanoantény ve tvaru disku. Pokud tuto anténu ozáříme světlem obsahující její rezonanční vlnovou délku  $\lambda_R$  (v tomto případě  $\lambda_R \approx 530$  nm - zelená barva), dojde v anténě k vybuzení LPP. V proslém spektru tedy uvidíme, že tato rezonanční vlnová délka chybí (viz obrázek 2.5c), jelikož se navázala do vzniklého plazmonu. Naopak díky vzniklému dipólu je tato vlnová délka vyzařována v rozptylovém spektru (viz obrázek 2.5b).



Obrázek 2.5: Schéma nanodisku a vzor spekter pro odražené světlo (Reflektance) a prošlé světlo (Transmittance),  $\lambda_R$  značí rezonanční vlnovou délku.

Je tedy zřejmé, že pomocí různých rozměrů nanoantén je možné docílit různých barevných efektů. Tyto efekty lze dále modifikovat změnami tvarů nanoantén (disky, ovály, obdélníky, ...), použitím různých materiálů nebo například pomocí změny budícího světla. [25]

Světlo může být obecně polarizované, toho lze využít při výrobě obdélníkových nebo oválných nanoantén, kdy při jejich osvětlení různými polarizacemi lze vybudit různé rezonanční vlnové délky a barevné efekty tak přepínat (viz obrázek 2.6).



Obrázek 2.6: Schéma obdélníkových nanoantén ozařovaných polarizovaným světlem a vzory transmisních spekter.

## 2. PLAZMONIKA

V případě výroby nanoantén, které jsou poskládány do mřížky, lze vytvořit „plazmonické pixely“ [26], kde barva jednoho pixelu je určena výše popsanými parametry. Barvu je možné dále modifikovat změnou rozteče mezi anténami, protože blízké pole jedné antény zasahuje do blízkých polí okolních antén, čímž se antény ovlivňují i vzájemně mezi sebou.

Plazmonické pixely jsou v dnešní době aktuálním tématem a na jejich vývoji pracuje několik výzkumných skupin. Například skupina Karthika Kumara, která roku 2012 publikovala práci [27], kde se zabývá tiskem barevných obrázků pomocí plazmonických nanoantén poskládaných do mřížky. Nanoantény v této práci byly vytvořeny ze stříbra a zlata na křemíku pomocí elektronové litografie. V další práci publikované roku 2014 skupinou Shwna J. Tanase [28] bylo provedeno rozšíření barevné škály plazmonických pixelů pomocí modifikace rozměrů a roztečí kruhových nanoantén vytvořených z hliníku. Dále Xiao Ming Goh se se svými kolegy v publikaci z roku 2014 [29] zabýval výrobou plazmonických pixelů z hliníku, které rozptylují různé barvy v závislosti na polarizaci budícího světla a to díky tomu, že dané pixely byly vytvořeny vyskládáním eliptických nanoantén. Tyto a mnoho dalších skupin [26, 30, 31] zabývajících se modifikací rozměrů, roztečí, tvarů a materiálů nanoantén k zdokonalení barevné škály vytvořené z plazmonických pixelů, zkoumají pouze rozptyl světla na nanoanténách vytvořených na substrátech z křemíku. Avšak odborných publikací zabývajících se charakterizací nanoantén pomocí optické spektroskopie v transmitanci, je již podstatně méně (například Ref. [32, 33]). Z těchto důvodů je tato problematika v současnosti řešena na Ústavu Fyzikálního Inženýrství v Brně.

Plazmonické pixely by bylo možné využít například pro barevné filtry [8–10], případně pro výrobu opticky proměnlivých prvků - bezpečnostních prvků pro ochranu důležitých dokumentů proti padělání.



### 3 Opticky proměnlivé prvky

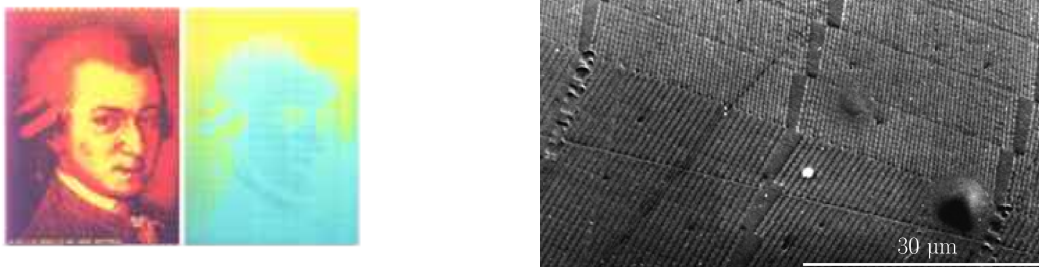
Opticky proměnlivé prvky (OPP), neboli *Optically variable device*, jsou bezpečnostní prvky, které mění svůj vzhled v závislosti na úhlu pozorování a jejich interakce se světlem. Mezi OPP se řadí několik prvků od inkoustů s barevným posunem až po hologramy. I když některé OPP jsou nazývány hologramy nesprávně, jelikož vyobrazují pouze 2D objekty a nejsou vyráběny laserem pomocí interference, ale pomocí elektronové litografie. Hologram v pravém slova smyslu lze nalézt třeba na kreditní kartě Visa (holubice na zadní straně karty). [34]

V současné době tvoří nejvýznamnější skupinu OPP difrakční opticky proměnlivé prvky (DOPP), které využívají ohybu světla na difrakčních mřížkách. Difrakci na mřížce lze popsat rovnicí

$$\lambda m = d \sin \theta, \quad (3.1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího světla,  $m$  řád interferenčního maxima,  $d$  mřížková konstanta a  $\theta$  je úhel odpovídající  $m$ -tému interferenčnímu maximu. Většina DOPP využívají difrakci druhého a vyššího řádu, avšak lze nalézt i speciální DOPP využívající difrakci nultého a prvního řádu.

Mezi DOPP se řadí například *Pixelgramy*, což jsou „pixely“ složené z jemných proužků, které fungují jako difrakční mřížka. Tyto proužky kontinuálně mění svůj směr a zároveň se mění rozteče mezi proužky (viz obrázek 3.1). Podobným příkladem jsou *Exelgramy*, které jsou také složené z jemných proužků, avšak v tomto případě mají proužky různé délky a tvoří pixely (viz obrázek 3.2). [34] Jiné druhy OPP lze nalézt například zde Ref. [35].



Obrázek 3.1: Příklad Pixelgramu, který je zobrazen pod dvěma různými úhly a vzor difrakční mřížky. Převzato z [36].

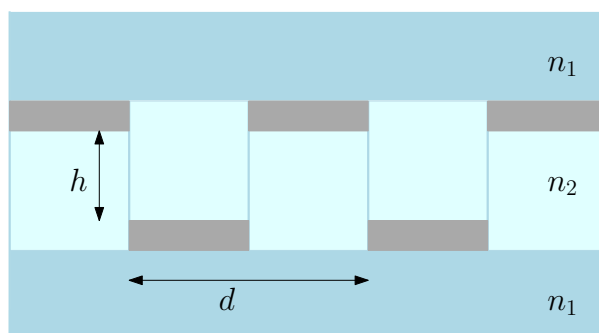
OPP se vyrábí ražbou do polymerů, které jsou tvrditelné buď vysokými teplotami nebo vnějším zářením (např. UV zářením). Vyražené reliéfní difrakční mřížky jsou obvykle pokryty tenkou vrstvou kovu např. hliník (Al), případně vrstvou dielektrika např. sulfid zinečnatý (ZnS) nebo oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ . Následně je na tyto struktury nanášeno tavné lepidlo, pomocí něhož jsou vyražené struktury přilepeny k samotnému dokumentu. Profil dokumentu s difrakční mřížkou je znázorněn na obrázku 3.3. [37]

Díky nejmodernějším technologiím výroby (například elektronové litografii), které vyžadují moderní přístroje a materiály, jsou opticky proměnlivé prvky využívány jako ochranné prvky důležitých dokumentů. Je totiž velice náročné padělat tyto OPP pomocí běžně dostupných tiskáren a kopírovacích zařízení. Díky tomu lze OPP využít například na ochranu bankovek, šeků, identifikačních karet, kreditních karet apod.

### 3. OPTICKY PROMĚNLIVÉ PRVKY



Obrázek 3.2: Příklad Exelgramu zobrazeného pod dvěma různými úhly a vzor difrakční mřížky. Převzato z [38].



Obrázek 3.3: Schéma difrakční mřížky.

# 4 Příprava vzorků

Příprava vzorků se skládá z několika kroků. V první řadě je důležité vybrat vhodný substrát, dle potřeby ho rozřezat, následně vyčistit a poté vypéct. V dalším kroku se na substrát pomocí litografických procesů vytvoří požadované kovové struktury.

## 4.1 Substráty

V optice je možné použít křemíkové nebo skleněné substráty. Křemíkové substráty jsou neprůhledné ve viditelném světle, což jejich použití limituje pouze na aplikace s odrazem světla. Další nevýhodou pro optické aplikace je vysoký index lomu  $n = 3,9766$  [16], který zapříčiní, že běžně vyráběné rozměry struktur vykazují rezonanční vlnové délky v červené až infračervené oblasti spektra a vyrobení struktur s menšími rozměry je technologicky náročné.

Oproti tomu skleněné substráty lze díky jejich propustnosti viditelného světla použít i na aplikace s transmisí světla. Díky indexu lomu  $n \approx 1,5$  lze vyrábět i větší struktury než na křemíku. Komerčně vyráběná křemičitá skla obsahují křemík v amorfní podobě a na rozdíl od klasického skla neobsahují přídavné ingredience, které snižují teplotu tavení. [39]

V optice se nejčastěji používá Borosilikátové sklo (BK7) s nízkou teplotní roztažností ( $\beta \approx 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) a vysokou odolností vůči vysokým teplotám a teplotním šokům. Z těchto důvodů je většinou používáno jako chemické a varné sklo. Nevýhodou je nemožnost použití tohoto skla v polovodičových laboratořích, kvůli kontaminaci jiných vzorků (například by mohlo dojít k dotování křemíku bórem).

Z těchto důvodů je lepší v polovodičových laboratořích použít například fused silicu. Fused silica má extrémně nízký koeficient roztažnosti ( $\beta \approx 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) a je odolná vůči vysokým teplotám. Díky svým vlastnostem a hlavně transparentnosti je ideální pro různé optické aplikace, které se rozkládají na škále od UV záření až po blízké IR záření. Horší propustnost infračerveného světla je ovlivněna tím, že zachovává některé zbytky nečistot z vodní páry při zpracování. Fused silica se používá jak v polovodičovém průmyslu, tak i jako výchozí látka pro optická vlákna používaná pro telekomunikaci. [39, 40]

Dále se používá quartz, což je velmi všestranný amorfní substrát s dobrými elektrickými, optickými a tepelnými vlastnostmi. Je vhodný pro aplikace vyžadující transmisí v IR spektru. Nevýhodou je, že obsahuje vysoké množství nečistot z procesu výroby - hliník, hořčík, titan atd. Přítomnost těchto prvků snižuje propustnost UV oblasti spektra. [40]

Vybraný substrát se před litografickým procesem musí nejprve vyčistit a vypéct. K odstranění mastnoty, prachu a podobných nečistot se používá například aceton, 1-ethyl-2-pyrrolidon (NEP), nebo 1-methyl-2-pyrrolidon (NMP). Pro odstranění odolnějších nečistot se používá například roztok zvaný „piranha“, což je roztok kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). V dalším kroku se substrát opláchne v isopropanolu (IPA), potom deionizovanou vodou (DI vodou) a následně se vzorek ofoukne proudem dusíku ( $\text{N}_2$ ). Dále musí být substrát na několik minut vypečen, aby byl úplně zbaven vody.

### 4.2 Litografie

Litografie je proces, při kterém je na substrát přenesen libovolný (většinou 2D) vzor složený z menších nanostruktur. Je několik možností, jak jak tyto struktury vytvořit. Nejvýznamnější technologií je elektronová litografie, pomocí níž lze vyrobit přímo požadované struktury, nebo masky a šablony, které jsou využívány pro objemovou výrobu, například pro nanoimprint litografii [41] či pro optickou litografii [42]. Další možností je využití fokusovaných iontových svazků (FIB) [43], kde podobně jako u elektronové litografie lze vyrobit jak struktury, tak i masky pro jiné technologie.

#### 4.2.1 Elektronová litografie (EBL)

V současnosti se pro laboratorní výrobu a prototypování mikro a nanostruktur nejvíce využívá elektronová litografie. Princip elektronové litografie spočívá v lokální modifikaci vhodného rezistu elektronovým svazkem, čímž dojde k chemickým změnám rezistu, které ovlivňují jeho rozpustnost (viz 4.2.1.3). Vzorek se poté vyvolá, což znamená, že se rozpustí exponovaná/neexponovaná část rezistu (dle typu použitého rezistu). Na takto připravený vzorek se nadeponuje vrstva kovu. Část kovu nadeponovaná přímo na substrát zůstává a část kovu ležící na rezistu je metodou lift-off odstraněna spolu se zbylým rezistem.

##### 4.2.1.1 Zařízení pro elektronovou litografii

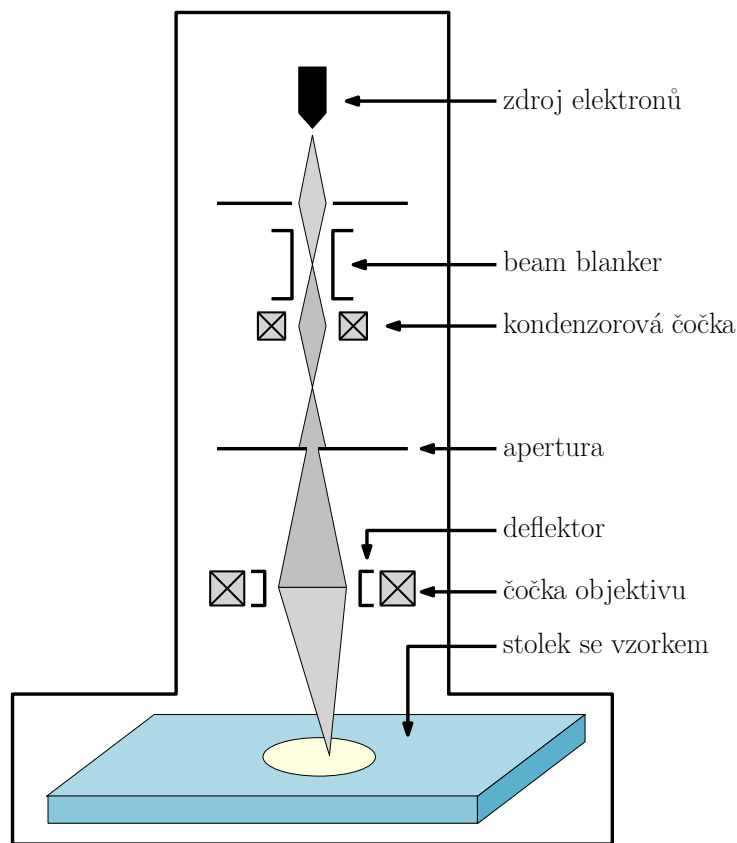
EBL je realizována buď pomocí speciálních litografických systémů nebo pomocí elektronových mikroskopů, které jsou přizpůsobené k elektronové litografii (viz obrázek 4.1).

Jedním z hlavních požadavků pro EBL je vysoce kvalitní a stabilní elektronový svazek. Jako zdroj elektronů se dříve používali termoemisioní katody, mezi které patří wolfram (W) nebo hexaborid lantanový ( $\text{LaB}_6$ ). Nevýhodou wolframových zdrojů je nízký jas a vysoké energetické rozpětí emitovaných elektronů díky vysoké provozní teplotě (2700 K). U novější  $\text{LaB}_6$  je díky velmi nízké pracovní funkci dosaženo vysokého jasu při nižší provozní teplotě okolo 1800 K. V porovnání s wolframem je menší, ale vyžaduje lepší vakuum ( $10^{-8}$  Torru). Zdroje založené na studené emisi jsou v EBL jen zřídka používané kvůli vysokému šumu, který je způsoben adsorpcí atomů na hrotu, což následně způsobuje výkyvy proudu emitovaných elektronů. V současnosti se nejvíce využívají Schottkyho katody kombinující princip termoemisioní a studené katody. Skládají se z monokrystalického wolframového drátu s hrotem menším než  $1 \mu\text{m}$  a rezervoárem oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$ , který zajišťuje snížení výstupní práce elektronů. Díky tomuto principu stačí katodu zahřát na 1800 K a následně vyvolat emisi silným elektrickým polem. Je však zapotřebí použít vysoké vakuum ( $10^{-9}$  Torr). Tyto katody se vyznačují vysokým jasnem a nízkým energetickým rozpětím.

Elektronový svazek je následně urychlen a fokusován optickou soustavou mikroskopu a pomocí rastrovacích elektrod (případně elektromagnetických cívek) je rozmítán po vzorku tak, aby vykresloval potřebné struktury. K vykreslování struktur je dále potřebný přesný stolek, díky kterému je možné vyráběné struktury vytvářet „naslepo“, jelikož je nelze sledovat a kontrolovat v reálném čase.

Další důležitou částí je tzv. „beam blanker“, který slouží k vypnutí svazku. Tato komponenta se používá v případě, kdy je potřeba přesunout svazek z jednoho místa na jiné, aniž by byla osvícena část vzorku mezi těmito místy. Paprsek je tedy odkloněn pomocí

systému elektrod v čase nižším v porovnání s časem potřebným k osvětlení jednoho pixelu na vzorku. [44–46]



Obrázek 4.1: Schéma litografického systému. Převzato z [47] a upraveno.

#### 4.2.1.2 Proximity efekt

Pomocí elektronové litografie lze vytvářet vzory s vysokým rozlišením. Rozlišení elektronové litografie je ovlivněno rozptylem elektronů v rezistivním vrstvě a substrátu při expozici, kontrastem rezistivní vrstvy a parametry elektronového svazku, kterými jsou struktury vytvářeny.

Hustotu absorbované energie v okolí místa dopadu svazku lze zapsat ve tvaru

$$f(r) = \frac{1}{\pi(1 + \eta)} \left[ \frac{1}{\alpha^2} e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} + \frac{\eta}{\beta^2} e^{-\frac{r^2}{\beta^2}} \right], \quad (4.1)$$

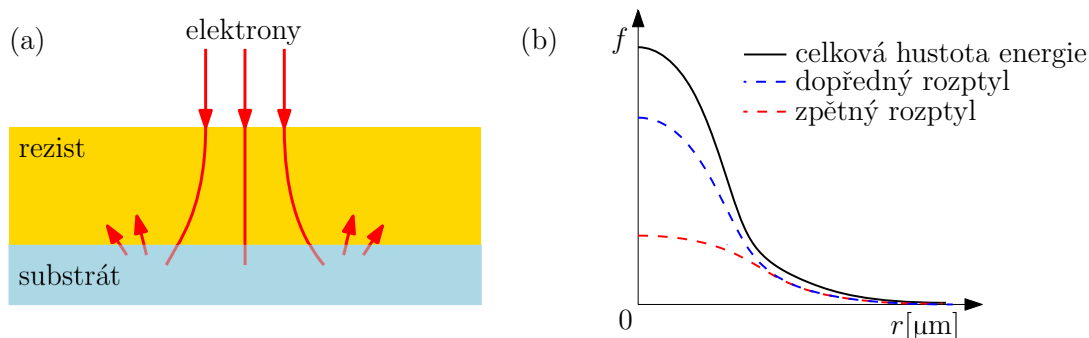
kde  $r$  je vzdálenost od místa dopadu svazku a  $\alpha$  je účinný průřez dopředného rozptylu<sup>1</sup>,  $\beta$  je účinný průřez zpětného rozptylu<sup>2</sup> a  $\eta$  je poměr mezi dopředným a zpětným rozptylem. Účinky elektronového rozptylu způsobují nežádanou expozici oblastí v okolí dopadu elektronového svazku, tento jev označujeme jako *Proximity efekt*. Na obrázku 4.2 jsou znázorněny předně a zpětně rozptýlené elektrony v rezistivním vrstvě a závislost absorbované energie na vzdálenosti od dopadu primárního svazku elektronů. [48]

Proximity efekt se sebou přináší několik výrobních vad. U malých struktur způsobí spojení dvou bodů umístěných blízko sebe (viz obrázek 4.3a). A u expozice větších struktur

<sup>1</sup>Dopředný rozptyl rozšiřuje průměr svazku s rostoucí vzdáleností od povrchu, je způsoben převážně nepružnými srážkami primárních elektronů s elektrony rezistivní vrstvy.

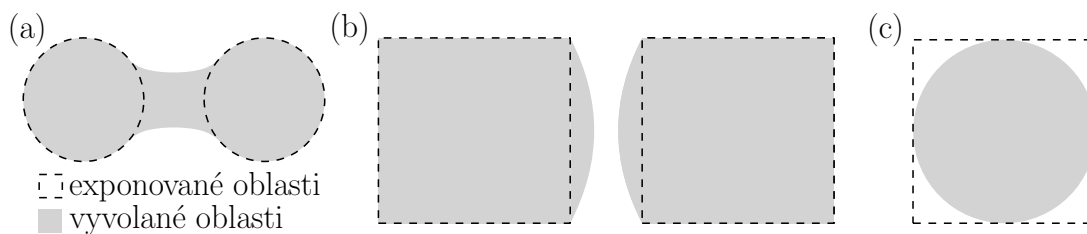
<sup>2</sup>Zpětný rozptyl způsobuje významné změny směru letících elektronů, je způsoben pružnými srážkami primárních elektronů s jádry materiálů na které dopadají.

## 4. PŘÍPRAVA VZORKŮ



Obrázek 4.2: (a) Předně a zpětně rozptýlené elektrony v rezistu a v substrátu vedoucí k rozšíření elektronového svazku a proximity efektu. (b) Schéma závislosti absorbované energie na vzdálenosti od dopadu primárního svazku elektronů. Převzato z [49] a upraveno.

(polí malých struktur) může dojít buď k vnějšímu proximity efektu, což je nadměrná expozice okolí struktur, tudíž jsou struktury po vyvolání větší (viz obrázek 4.3b), anebo k vnitřnímu proximity efektu, což je nedostatečná expozice okrajů struktur, tudíž po vyvolání jsou struktury menší (viz obrázek 4.3c).



Obrázek 4.3: Proximity efekt pro: a) malé struktury vytvořené blízko sebe, b) přeexponované velké struktury, c) nedostatečně exponované velké struktury. Převzato z [50] a upraveno.

### 4.2.1.3 Rezisty a jejich vývojky

Rezist je většinou polymer rozpuštěný v kapalném rozpouštědle. Obecně rezisty dělíme do dvou skupin na pozitivní a negativní. Při použití pozitivních rezistů interakce s elektrony přerušuje vazby polymerních řetězců a zanechává oblasti s nižší molekulovou hmotností, které jsou následně lépe rozpustné ve vývojce (viz obrázek 4.4). U negativních rezistů se naopak řetězce polymerů při interakci s elektrony vzájemně propojují a tím se vytváří oblasti, které jsou méně rozpustné ve vývojce, než neexponované okolí (viz obrázek 4.5).

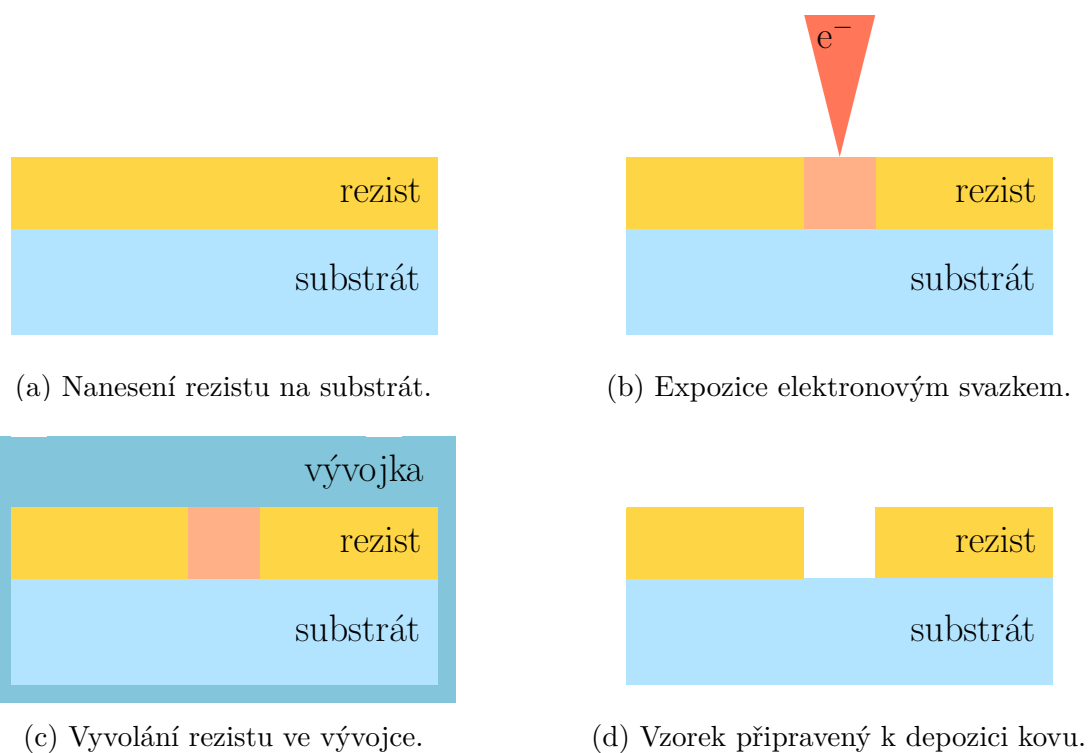
Rezist se na vypečený substrát nanáší pomocí metody nazývané spin coating (rotační nanášení). Tato metoda se skládá ze 4 fází zobrazených na obrázku 4.6.

Významným parametrem popisujícím rezisty je citlivost, nebo-li kritická dávka<sup>3</sup>  $D_p^0$  udávající nejmenší možnou dávku u pozitivních rezistů, při níž po vyvolání dojde k úplnému rozpuštění rezistu a u negativních rezistů udává největší dávku, při které po vyvolání nedojde k rozpuštění rezistu.

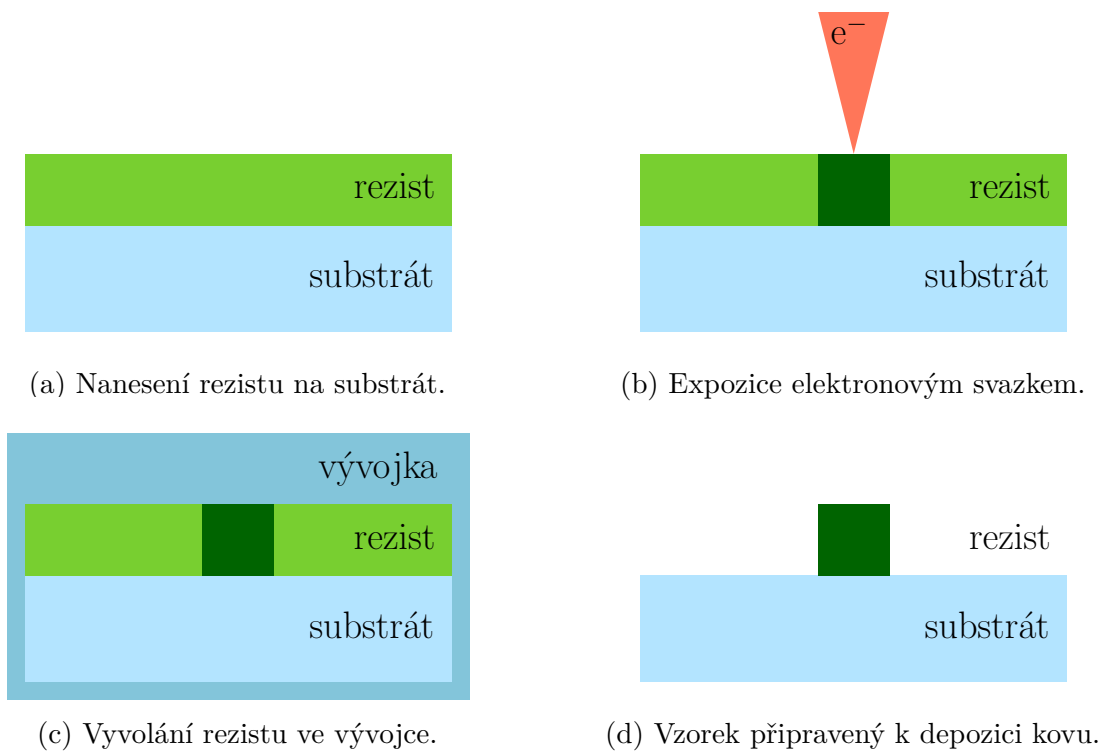
Dalším důležitým parametrem popisujícím rezisty je kontrast  $\gamma$  určený vztahem

$$\gamma = \left( \log_{10} \frac{D_p^i}{D_p^0} \right)^{-1}, \quad (4.2)$$

<sup>3</sup>Dávka udává hustotu deponovaného náboje, většinou je udávána v  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

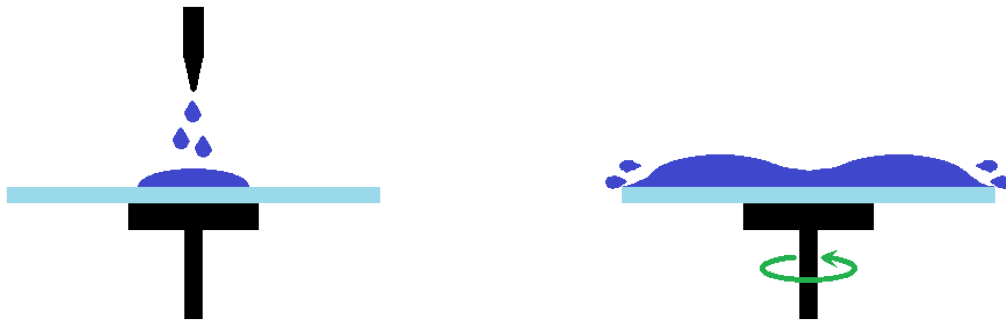


Obrázek 4.4: Princip pozitivního rezistu. Převzato z [49] a upraveno.



Obrázek 4.5: Princip negativního rezistu. Převzato z [49] a upraveno

#### 4. PŘÍPRAVA VZORKŮ



(a) Nakapání roztoku na substrát pomocí pipety (staticky/dynamicky).

(b) Akcelerace substrátu spojená s odtokem přebytečné kapaliny.

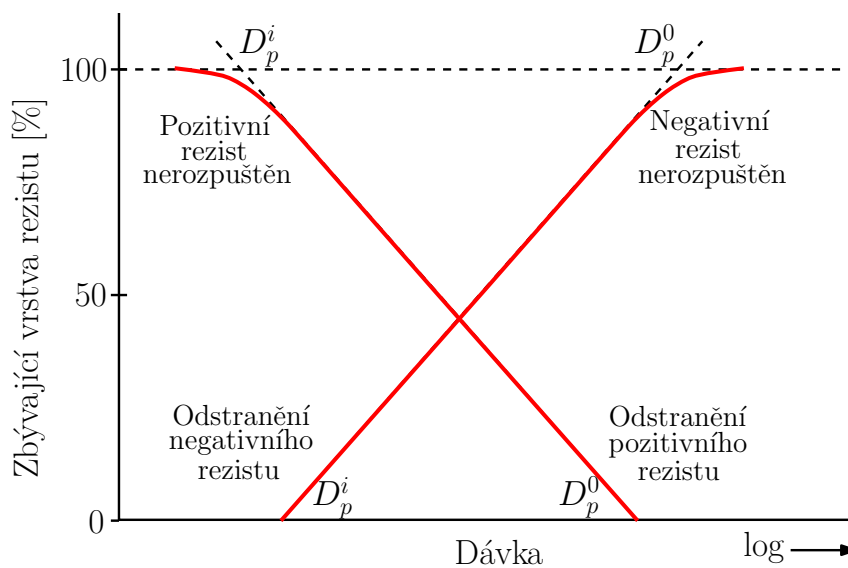


(c) Rotace s konstantními otáčkami, která způsobí ztenčení a zrovnoměnění vrstvy.

(d) Vysušení a vytvrzení rezistu na ploténce.

Obrázek 4.6: Čtyři fáze spin coatingu. Převzato z [51] a upraveno.

kde  $D_p^0$  je kritická dávka a  $D_p^i$  je v případě pozitivních rezistů nejvyšší možná dávka, při které po vyvolání nedojde k rozpuštění rezistu (u negativních rezistů je  $D_p^i$  nejmenší dávka, při které po vyvolání dojde k úplnému rozpuštění rezistu) [52]. Na obrázku 4.7 jsou zobrazeny kontrastní křivky pro pozitivní i negativní rezisty.



Obrázek 4.7: Graf závislosti tloušťky rezistu na dávce. Převzato z [53] a upraveno.



Výsledná citlivost a kontrast rezistu jsou ovlivněny různými parametry, například typem rezistu, vývojkou, dobou vyvolávání, teplotou okolí, tloušťkou rezistu, primární energií elektronů ve svazku, způsobem, teplotou a dobou vypékání.

Mezi pozitivní rezisty řadíme nejčastěji používaný poly-methyl-metakrylát (PMMA). Existuje několik druhů PMMA. Rozlišují se podle délky řetězce, která ovlivňuje molární hmotnost a zároveň kontrast a citlivost rezistu. PMMA se vyznačuje vysokým rozlišením i kontrastem a také vynikající přilnavostí na sklo, křemík i kov. [49] Jako vývojka se používá směs MIBK:IPA v poměru 1:1, 1:2 nebo 1:3. methylisobutylketon (MIBK) slouží jako rozpouštědlo a účinná látka ovlivňující rozpustnost a odtok rezistu, proto větší množství rozpouštědla (MIBK) v roztoku způsobuje vyšší rozpustnost, zatímco roztoky s vyšším obsahem alkoholu (IPA) jsou méně agresivní a jsou určeny pro aplikace s vyšším rozlišením. [14, 54]

Dalším pozitivním rezistem je například ZEP 520 vyráběný společností Zeon corporation. Je to roztok složený z 11% kopolymeru methylstyrenu a chlormethylakrylátu (pevné látky) a 89% anisolu (rozpuštědla). ZEP má vynikající přilnavost na většinu materiálů. Používanou vývojkou je xylén nebo n-hexyl acetát. Výhodou vůči PMMA je vyšší odolnost při reaktivním iontovém leptání. [55] Dále je pak používán CSAR 62. Ten je vyvinut na bázi methylstyren-co- $\alpha$ -chlormetakrylátu s přidavkem halogenovaných kyselinových generátorů. Zajišťuje vysokou citlivost, rozlišení i kontrast a vynikající stabilitu leptání v plazmatu. CSAR 62 je 3x citlivější než PMMA. [14]

Jedním z negativních rezistů je HSQ, nebo-li hydrogen silsesquioxan ( $H_8Si_8O_{12}$ ). Mezi výhody HSQ patří odolnost vůči vysokým teplotám (až 900 °C) a vůči leptání. Nevýhodou je náročné skladování, protože pokud se HSQ dostane do kontaktu s vlhkostí nebo přímo s vodou, tak hrozí v místě styku ke zgelovatění. Následek tohoto jevu je nehomogenní vrstva rezistu na substrátu. HSQ se nesmí skladovat ve skleněných nádobách [56]. Běžně používanými vývojkami jsou TMAH –  $(CH_3)_4NOH$ , NaOH, KOH nebo LiOH. Odstranění exponovaného HSQ je velice náročné, prakticky se dá použít pouze kyselina fluorovodíková (HF). Díky tomu lze tento rezist použít k vytvoření masky pro Nano imprint litografii [49].

V případě použití nevodivých substrátů (např. skla) je nutné na vzorek s rezistem nanést vrstvu vodivého polymeru, který zajistí odvedení náboje ze vzorku při expozici elektronovým svazkem.

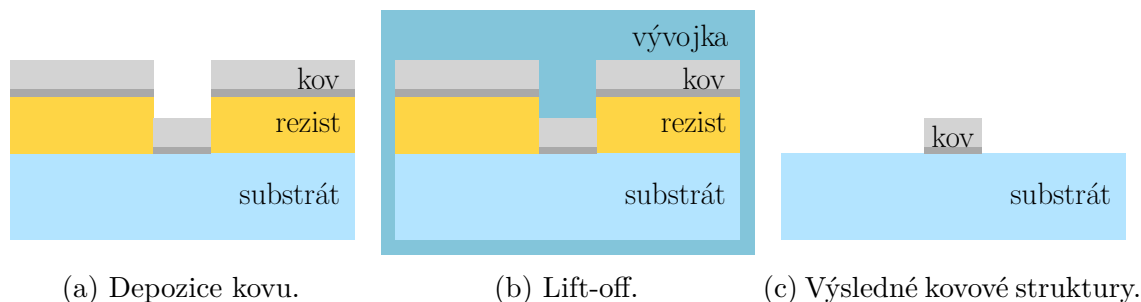
#### 4.2.1.4 Depozice kovu

Na vzorek se strukturami přenesenými do rezistu pomocí elektronové litografie je v posledním kroku nadeponována tenká vrstva kovu. V optice se nejčastěji používá hliník (Al), stříbro (Ag) a zlato (Au), avšak tyto kovy mají se sklem v místě dotyku špatnou adhezi. Z tohoto důvodu je nutné použít jiný kov například titan (Ti) nebo chrom (Cr) jako adhezivní vrstvu. V dalším kroku se metodou *lift-off* odstraní přebytečný kov s rezistem. Schéma depozice kovu a lift-offu je zobrazeno na obrázku 4.8 pro pozitivní rezisty a pro negativní rezisty na obrázku 4.9. Existuje několik možností jak depozici tenkých vrstev provést, obecně se dělí do dvou skupin na chemické metody (CVD *Chemical vapour deposition*) a fyzikální metody (PVD *Physical vapour deposition*).

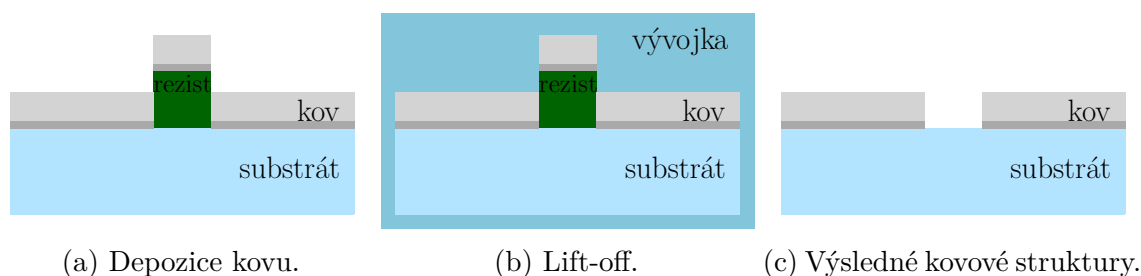
#### CVD metody

CVD metody probíhají při atmosferickém tlaku a pro depozici využívají směs kovových sloučenin s chemicky reaktivními plyny (prekurzory), jako je například  $N_2$ ,  $NH_4$ ,  $CH_4$ . Použitá sloučenina musí být stabilní a musí se jednat o prchavou sloučeninu, která bude v důsledku dodání energie rozložena (např.  $TiCl_4$ ). Produkty jejího rozkladu jsou

## 4. PŘÍPRAVA VZORKŮ



Obrázek 4.8: Princip depozice a následného lift-offu pro pozitivní rezisty, převzato z [49] a upraveno.



Obrázek 4.9: Princip depozice a následného lift-offu pro negativní rezisty, převzato z [49] a upraveno.

následně ukládány na ohřátý povrch substrátu, kde působí jako katalyzátor. Vrstva vzniká heterogenní reakcí. [57]

Mezi CVD metody patří například metoda depozice atomárních vrstev (ALD). Tato metoda spočívá na střídavém napouštění a vypouštění různých plynů, nazývaných prekurzory, do vakuové komory, kde reagují nejdříve se substrátem a v následujících cyklech s již vytvořenými vrstvami. Tato depozice většinou probíhá za zvýšené teploty, proto by prekurzory měly být teplotně stabilní a měly by reagovat nebo chemisorbovat na povrch substrátu popřípadě mezi sebou navzájem. Pomocí ALD metody se nejčastěji deponují oxidy kovů (např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ). [58] Ale tato metoda je velice časově i finančně náročná, a proto se používá velice zřídka.

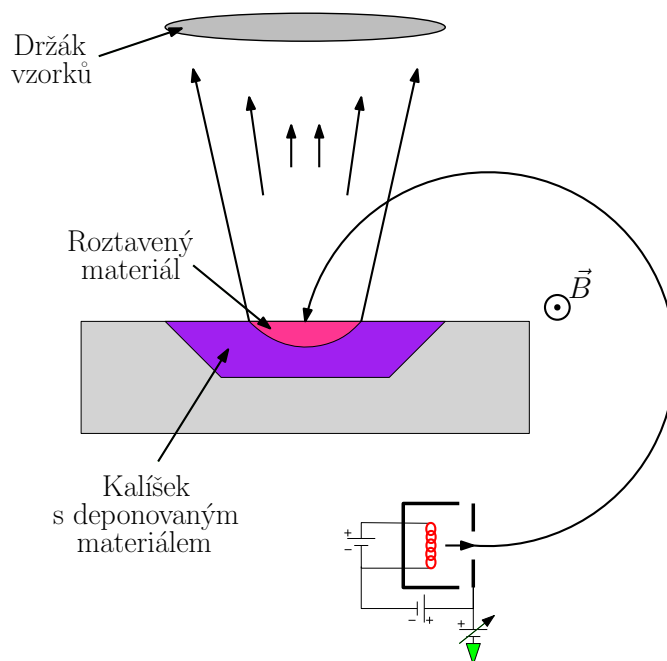
### PVD metody

PVD metody probíhají v prostředí vysokého vakua a k pokovování dochází v důsledku kondenzace atomů uvolňovaných z tzv. terčů. V dnešní době jsou nejčastěji využívány dvě odlišné PVD technologie a to *napařování* a *naprašování*. [59]

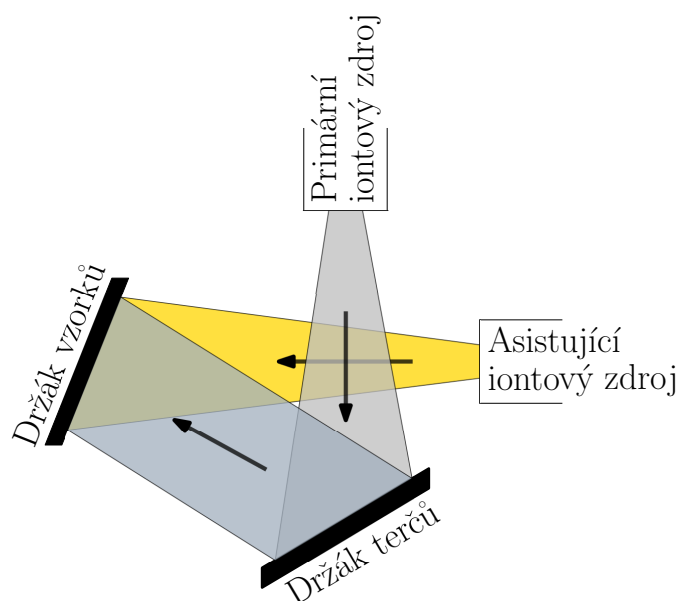
Jednou z možností PVD depozice je odpařování deponovaného materiálu pomocí elektronového svazku. Na tomto principu funguje e-beam evaporator, jehož schéma je zobrazeno na obrázku 4.10. Jako zdroj elektronů se používá wolframové vlákno umístěné pod anodou (kalíšek s ingotem z deponovaného materiálu). Elektronový svazek je zakřiven pomocí magnetického pole a dopadá přímo na ingot, čímž dojde k jeho roztavení nebo sublimaci a následně k vypařování materiálu. Tento materiál se následně vysráží na vzorku. [60]

Další PVD je metoda asistované iontové depozice (IBAD). Tato metoda funguje na principu odprašování atomů z terče, vyrobeného z materiálu, který chceme deponovat pomocí iontů argonu ( $\text{Ar}^+$ ), jenž na tento terč dopadají. Atomy terče jsou těmito ionty

vyráženy a následně dopadají na substrát, kde vytvoří tenkou vrstvu. K modifikaci chemických vlastností deponované vrstvy lze použít asistující iontový zdroj s ionty kyslíku ( $O^+$ ), argonu ( $Ar^+$ ) nebo dusíku ( $N^+$ ). Těto metody se využívá například v zařízení Kaufman instalovaného v laboratoři Ústavu Fyzikálního Inženýrství FSI VUT v Brně [61]. Schéma depozice IBAD je znázorněno na obrázku 4.11.



Obrázek 4.10: Schéma depozice pomocí elektronového svazku - evaporátor. Převzato z [62] a upraveno.



Obrázek 4.11: Schéma depozice pomocí metody IBAD. Převzato z [63] a upraveno.

## 4. PŘÍPRAVA VZORKŮ

### 4.2.1.5 Lift-off

Oblasti kovu, které jsou nadeponovány přímo na substrát, jsou pevně uchyceny díky propojením krystalových mřížek substrátu a nadeponovaného kovu. Oblasti kovu nacházející se na zbylém rezistu budou odstraněny v posledním kroku nazývaným *lift-off*. Lift-off je proces, kdy se vzorek ponoří na několik hodin do acetonové lázně, případně do jiného rozpouštědla. Během této doby dojde k rozpuštění zbylého rezistu a zároveň k odplavení přebytečného kovu. Proces je možné urychlit zahřátím rozpouštědla případně ultrazvukem, ale při jeho použití hrozí riziko poškození vytvořených struktur. Následně je vzorek opláchnut isopropylalkoholem a deionizovanou vodou, a poté usušen proudem dusíku.

### 4.2.2 Nanoimprint litografie (NIL)

Elektronová litografie patří k vynikajícím laboratorním technikám, ale pro průmyslovou výrobu je sama o sobě nedostačující. V průmyslové výrobě nanostruktur jsou nedůležitějšími faktory přesnost a rychlost produkce s ohledem na náklady a zároveň kvalitu vyrobených struktur. Tyto problémy řeší *Nano imprint litografie* (NIL). Tato metoda je založená na deformaci tenkého polymerního filmu (rezistu) pomocí tuhé formy (razítka) vyrobené z tvrdého materiálu, například z křemíku nebo křemičitého skla. Pro výrobu forem se využívá elektronové litografie, protože jsou struktury do rezistu tištěny v poměru 1:1. Použití tvrdých forem má i své nevýhody, což jsou vysoké náklady, křehkost forem a konformní kontakt formy se substrátem.

Alternativou k tvrdým formám je použití sekundárních elastomerních šablon replikovatelných z primárních tvrdých forem. Výhoda těchto sekundárních šablon je snížení rizika poškození primárních šablon, a to vede k prodloužení její životnosti. Zároveň je lze použít na celé wafery, případně na nerovné plochy. Tyto sekundární měkké šablony jsou vyrobeny jednoduchou metodou: na horní část primární tvrdé formy je nalit polymerní kapalný roztok, který je následně tepelně vytvrzen. Tato vrstva se posléze odloupuje a připravuje se k dalšímu použití. Nejčastějším elastomerem využívaným pro výrobu měkkých razítek, je polydimethylsiloxan (PDMS). Rozlišení vyrobených struktur je omezeno měkkostí šablony a poměrem stran nanostruktur, které se mohou zhroutit, pokud je materiál příliš měkký.

Po vytištění struktur do rezistu je na vzorek, stejně jako u EBL, nadeponována vrstva kovu (4.2.1.4) a poté je proveden lift-off (4.2.1.5). [49]

#### 4.2.2.1 Termální nanoimprint litografie (T-NIL)

Nejstarší nanoimprint metodou je termální NIL, což je termoplastické tvarování, někdy přirovnávané k reliéfní litografii za tepla. Tato metoda využívá tvrdé formy. Pro minimalizování adheze mezi polymerem a formou se na povrch formy nanese monovrstva antiadhezivního činidla. Nejčastěji používaná činidla obsahují alkyltrichlorsilany nebo perfluoralkyltrichlorosilany. Tato forma s požadovanými strukturami se přitiskne na termoplastický polymer zahřátý na teplotu nad teplotou skelného přechodu polymeru ( $T_g$ ). Polymer se zahřívá proto, aby byl méně viskózní a díky působícímu tlaku vyplnil všechny záhyby a dutiny ve formě. Po určitém čase, který záleží na topografii tisknutých struktur, je polymer ochlazen na teplotu menší  $T_g$  a následně může být forma od polymeru separována. Vzniklá reziduální vrstva polymeru na vzorku může být odstraněna anizotropním leptacím procesem. Opakované použití formy je možné. [49] Tento proces je znázorněn na

obrázku 4.12. Tato metoda je adekvátní, flexibilní a nákladově nenáročná technika pro konstrukci tenkých polymerních filmů s rozlišením do 5 nm.



(a) Příprava substrátu s rezistem a formy s antiadhezivní vrstvou.

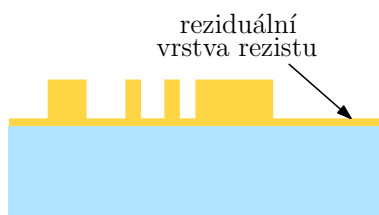
(b) Zahřátí rezistu na teplotu skelného přechodu polymeru ( $T_g$ ).



(c) Přitlačení formy na zahřátý rezist.



(d) Ochlazení rezistu.



(e) Separace formy od rezistu.



(f) Odleptání reziduální vrstvy rezistu.

Obrázek 4.12: Proces termální nanoimprint litografie. Převzato z [49] a upraveno

#### 4.2.2.2 Ultrafialová nanoimprint litografie (UV-NIL)

Další možností NIL je technologie využívající tekuté fotorezisty, které jsou tvrditelné v UV světle za pokojové teploty a nízkého tlaku (viz obrázek 4.13). Fotorezist musí mít nízkou viskozitu kvůli homogennímu a rychlému naplnění dutin šablony a polymerní molekuly musejí mít malé rozměry (1 - 2 nm) kvůli vysokému rozlišení vzorů. Je nutné aby vytvrzení pod UV světlem proběhlo rychle, aby při tisku nedošlo ke smrštění fotorezistu z důvodu zajištění vysoké přesnosti vzoru. Forma je většinou vyrobená z křemičitého skla (fused silica), které je transparentní v UV světle, případně lze použít transparentní substrát a forma může být neprůhledná. Mezi výhody UV-NIL oproti termálnímu NIL patří eliminace tepelného šoku mezi formou a rezistem a zároveň fakt, že UV-NIL je méně citlivá na změny hustoty vzoru. Klíčové problémy omezující použití této techniky na určité aplikace jsou zejména nízké rozlišení šablon a nutnost použití transparentního substrátu nebo formy. [49]

## 4. PŘÍPRAVA VZORKŮ



(a) Příprava substrátu s fotorezistem a formy. (b) Vytvrzení fotorezistu pomocí UV světla.



(c) Separace formy od fotorezistu. (d) Odleptání reziduální vrstvy fotorezistu.

Obrázek 4.13: Proces UV nanoimprint litografie. Převzato z [49] a upraveno

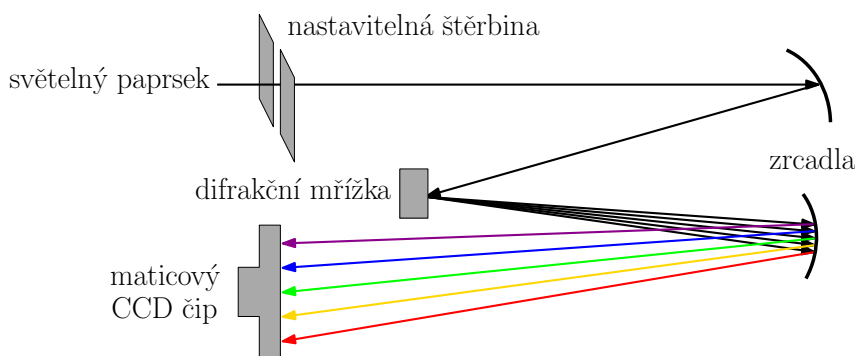
### 4.2.3 Další litografické metody

Další metodou, pomocí které lze vytvořit požadované vzory, je Optická litografie, nebo-li *fotolitografie*. Tato metoda spočívá v ozáření fotorezistu skrz fotomasku. Ta je v určitých místech transparentní pro záření používané pro litografii (například UV záření). Důležitou roli hraje výběr vhodného fotorezistu, který při styku s použitým zářením změní své vlastnosti narušením jeho vazeb, čímž jsou následně ozářená místa snáze rozpustná ve vývojce (viz pozitivní rezisty v kapitole 4.2.1.3), nebo jsou vazby rezistu zesíťovány a tím jsou ozářená místa hůře rozpustná ve vývojce (viz negativní rezisty v kapitole 4.2.1.3). Ozářené struktury jsou poté vyvolány pomocí vhodné vývojky a následně mohou být dále zpracovány. Tuto metodu lze využít i pro průmyslovou výrobu, kdy je potřeba rychle replikovat velké množství stejných struktur. Nevýhodou je, že vyráběné rozměry struktur jsou omezené difrakcí, která je závislá na použité vlnové délce světla. [49]

Dále se pro litografii využívají fokusované iontové svazky (FIB), použité nejčastěji s ionty galia ( $\text{Ga}^+$ ). Pro tento typ litografie není nutné používat rezisty, jelikož lze modifikovat samotný substrát. Existuje několik metod, jak pomocí iontového svazku vytvořit litografické struktury. Patří mezi ně iontové odprašování, kdy je na substrát nanесena vrstva materiálu, ze kterého mají být výsledné struktury vyrobeny a následně je tato vrstva „odprašována“ pomocí iontového svazku. Nevýhodou je, že při použití této metody dochází i k odprašení substrátu, čímž dochází k jeho promíchání s aktivní kovovou vrstvou. Opačnou metodou je depozice indukovaná fokusovaným iontovým svazkem, kdy je na vzorek tenkou tryskou vypouštěn prekursorový plyn materiálu, ze kterého mají být vyrobeny výsledné struktury. Tento plyn se pomocí iontového svazku rozkládá do dvou složek - první část je nadeponována přímo na povrch vzorků a druhá část je odvedena vakuovým systémem pryč z komory. [49]

# 5 Optická spektroskopie

Optický spektrometr je přístroj používaný k měření závislosti intenzity na vlnové délce světla. Spektrometr se využívá pro měření spektrální závislosti optických vlastností materiálů, jako je propustnost (*transmittance*), odrazivost (*reflektance*), emisivita či absorpce. Pomocí spektrometrie lze určit například chemické složení a množství zkoumaného materiálu na základě množství energie, kterou tento materiál absorbuje nebo emituje, nebo na základě měření spektra světla vzniklého ve vzorku po vnější excitaci (např. rentgenovým zářením). Princip spektrometru je zobrazen na obrázku 5.1. Měřený světelný paprsek prochází nastavitelnou štěrbinou do spektroskopu, poté dopadá na difrakční mřížku nebo hranol. Zde je světelný paprsek rozložen a výsledné spektrum světelného paprsku je detekováno pomocí maticového CCD čipu a následně počítačově zpracováno.



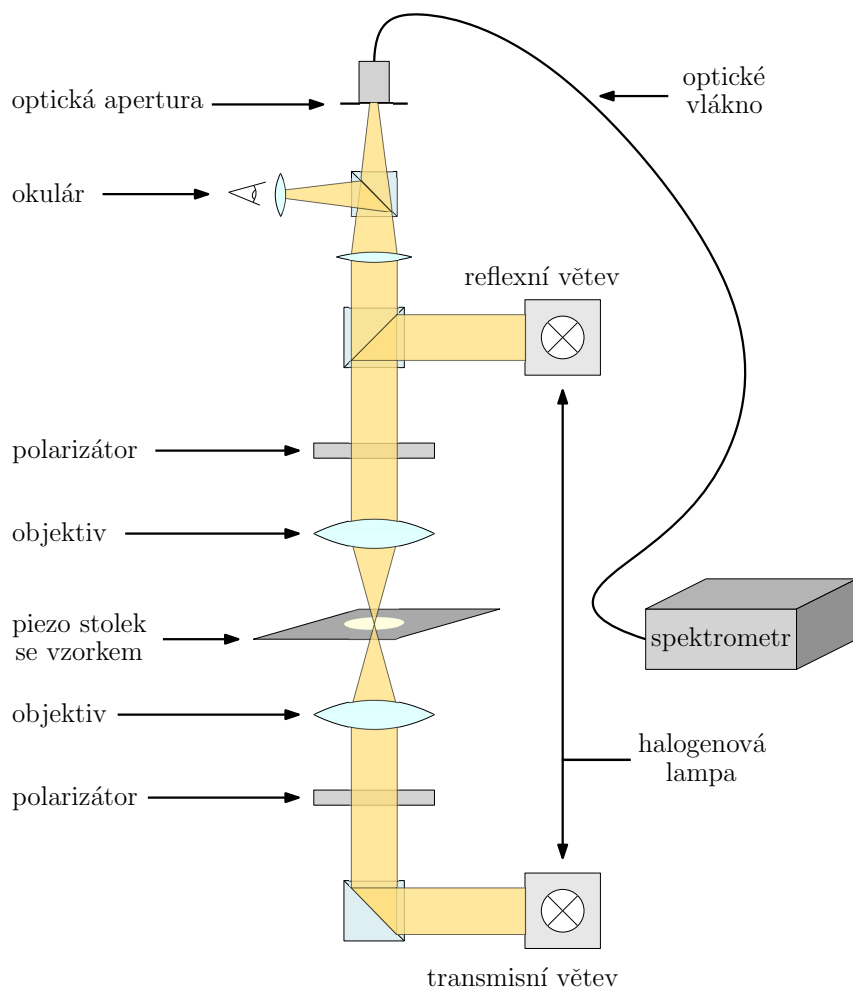
Obrázek 5.1: Princip spektrometru.

## 5.1 Měření optických vlastností nanoantén

Pro měření optických vlastností nanoantén je vyžadována aparatura s možností měření optických spekter jak v transmisní, tak v reflexní konfiguraci. V některých měřeních může být dalším požadavkem měření z co nejmenší možné oblasti vzorku. Zobrazovací metoda, tzv. konfokální optická mikroskopie, splňující tyto požadavky, se nachází ve výzkumném centru Ceitec VUT, a byla vytvořena úpravou optického mikroskopu *Nanonics Dual Microscope Multiview 4000* a spektrometru *Andor Shamrock 303i* s CCD kamerou *Andor iDus*. Mikroskop je se spektrometrem spojen optickým vláknem se vstupní aperturou. Schéma aparatury je znázorněno na obrázku 5.2. Výstupem měření je závislost intenzity (*transmittance/reflektance*) na vlnové délce světla z vybrané oblasti vzorku. [64]

V kapitole 2.2 bylo ukázáno, že pro optickou charakterizaci nanoantén lze použít spektrální detekce LPP rezonance pomocí optické spektroskopie. Pro tuto charakterizaci je důležité nejprve proměřit intenzitu prošlého či odraženého světla na samotném substrátu a poté na části vzorku obsahující nanoantény. Výsledná intenzita je totiž podílem intenzity naměřené v oblasti, kde se nacházejí plazmonické nanoantény a referenční hodnoty intenzity naměřené na čistém substrátu. Tímto lze omezit možné chyby vzniklé propustností/odrazivostí substrátu.

## 5. OPTICKÁ SPEKTROSKOPIE



Obrázek 5.2: Schéma měřicí aparatury složené z optického mikroskopu Nanonics a spektrometru.

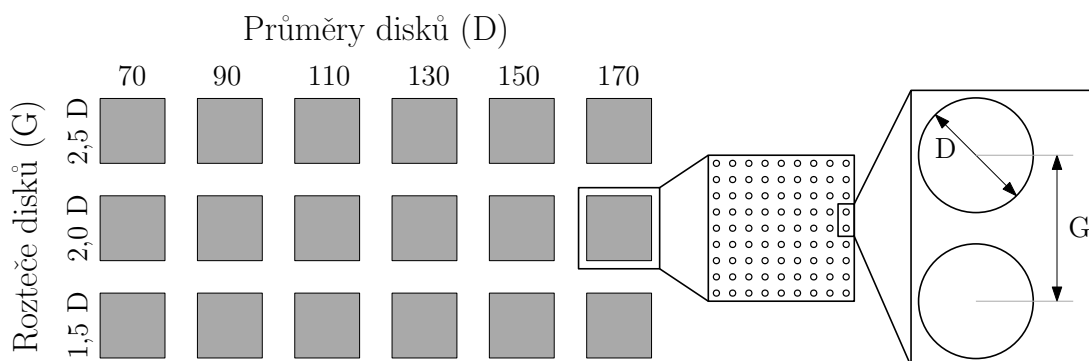


# 6 Výsledky

## 6.1 Test dávek

V první řadě byl proveden test dávek<sup>1</sup>. Cílem bylo najít takovou dávku, kdy naměřené rozměry vyrobených struktur pomocí elektronové litografie budou odpovídat zadávaným rozměrům.

Jako substrát bylo použito křemičité sklo ( $\text{SiO}_2$  - fused silica) o tloušťce  $t = (700 \pm 10) \mu\text{m}$ . Substrát byl důkladně očištěn v n-ethyl-pyrrolidonové lázni (NEP) v ultrazvuku při teplotě  $80^\circ\text{C}$ , následně omyt v isopropylalkoholu (IPA), poté opláchnut deionizovanou vodou (DI vodou), osušen proudem dusíku  $\text{N}_2$  a na závěr zbaven veškeré vody vypěčením na  $150^\circ\text{C}$  po dobu 10 min. Pomocí metody spin coating byla na substrát nanášena vrstva 3% roztoku PMMA v ethyl laktátu s relativní molekulovou hmotností  $M_r = 950000$  (rezist AR-P 679.03 [14]). Byl použit spin coater *SÜSS MicroTec LabSpin 6* [65], rychlost spin coatingu byla 4000 otáček za minutu, zrychlení 500 otáček za minutu a doba spin coatingu byla 90 s, čímž byla vytvořena 150 nm tlustá vrstva. Kvůli vodivosti byl použit vodivý polymer Electra 92 (AR-PC 5090 [14]).



Obrázek 6.1: Schéma vytvořených struktur pro jednu dávku. Tyto struktury byly vytvořeny v programu *KLayout 0.24.9*.

Na takto připravený substrát se následně pomocí elektronové litografie v mikroskopu *Tescan Mira 3* [66] s litografickým systémem *Raith Elphy Plus* vytvořila pole kruhových antén s různými průměry  $D = \langle 70, 170 \rangle$  nm a roztečemi  $G = kD$ , kde  $k = 1,5; 2,0; 2,5$  (viz obrázek 6.1). Celkově bylo vytvořeno 9 polí s různými dávkami. Použité dávky se pohybovaly v rozmezí od  $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  do  $438 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  s krokem  $17,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Pro vyvolání vzorků byl použit roztok MIBK:IPA v poměru 1:3. Vzorek se v tomto roztoku ponechal na 60 s a poté se vložil na 30 s do IPA. Následně byl omyt DI vodou a ofouknut proudem dusíku.

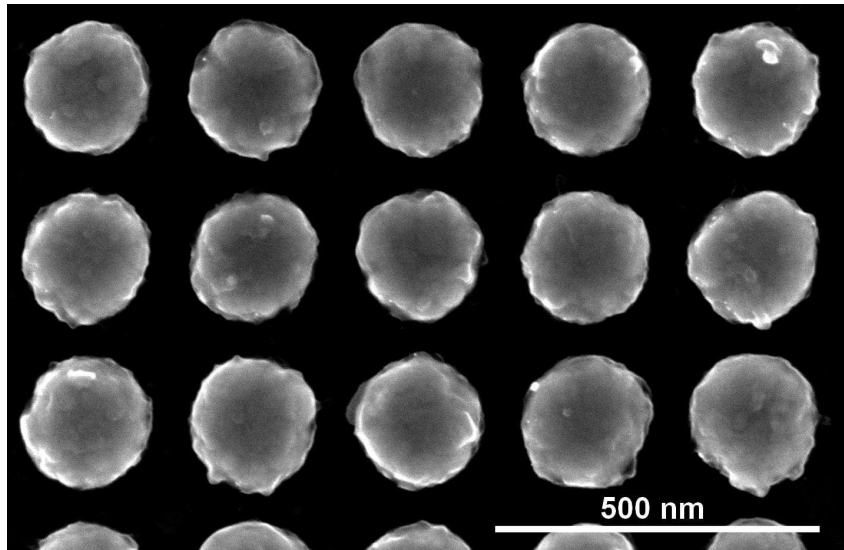
Dalším krokem byla depozice kovu pomocí evaporátoru *BESTEC* [67]. Vzhledem k tomu, že stříbro (Ag) a substrát ( $\text{SiO}_2$ ) mají špatnou adhezi a v místě jejich dotyku nedochází k vzniku pevných chemických vazeb (tzn. že by během lift-offu došlo k odstranění stříbra ze substrátu), tak je potřeba použít jiný kov jako adhezni vrstvu. V tomto případě byla

<sup>1</sup>Dávka udává hustotu deponovaného náboje a většinou je udávána v  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

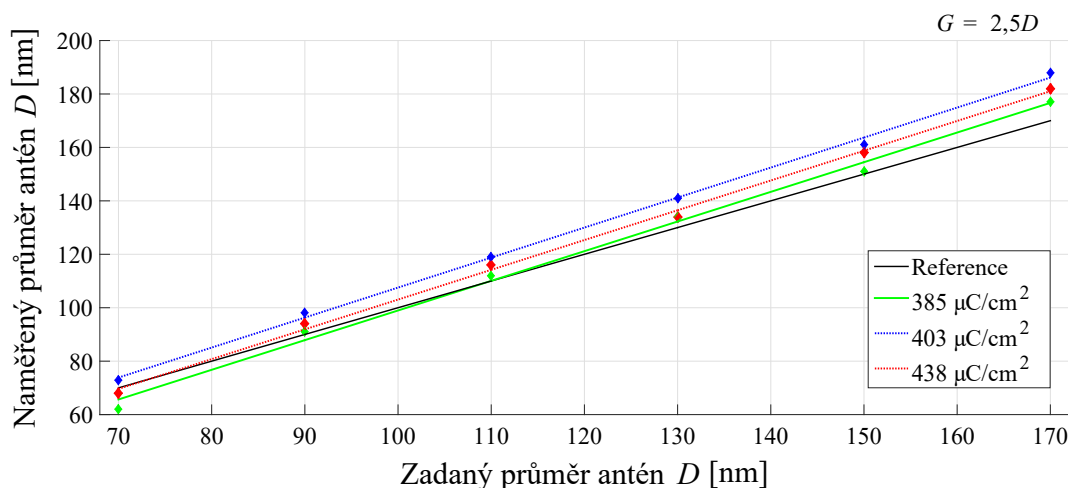
## 6. VÝSLEDKY

na vzorek nadeponována 5 nm vrstva titanu (Ti), na který byla dále nadeponována 50 nm vrstva Ag. Posledním krokem výroby byl lift-off proces, kdy se vzorek na 24 h ponořil do acetonové lázně, a poté byly pomocí ultrazvuku odstraněny poslední zbytky přebytečného kovu. Vzorek byl následně opláchnut IPA, DI vodou a ofouknut  $N_2$ .

Po lift-offu byly struktury vyfoceny pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu *Helios G4* od firmy FEI (Thermo Fisher Scientific) viz obrázek 6.2. Získaná data byla vyhodnocena pomocí programu *Gwyddion 2.47*. V grafu 6.3 jsou porovnány rozměry antén vytvořené s různými dávkami. Je vidět, že referenci (velikost zadaných rozměrů = velikost naměřených rozměrů) nejvíce odpovídají antény vytvořené dávkou  $385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .



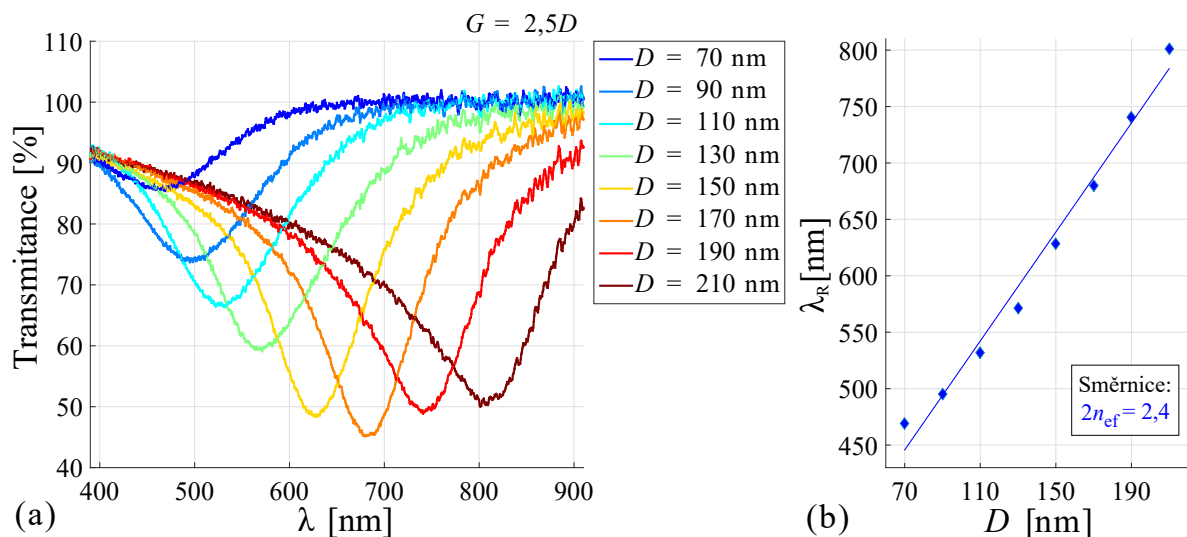
Obrázek 6.2: SEM obrázek antén o průměru  $D = 170 \text{ nm}$  s roztečí  $G = 1,5D$  a s dávkou  $385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .



Obrázek 6.3: Porovnání rozměrů zadávaných průměru antén s naměřenými průměry pro různé dávky.

## 6.2 Měření transmisních spekter kruhových nanoantén ze stříbra

U vytvořených struktur dávkou  $385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  z předešlé sekce 6.1 byla naměřena transmisní spektra pomocí duálního mikroskopu *Nanonics Dual Microscope Multiview 4000* a spektrometru *Andor Shamrock 303i* s CCD kamerou *Andor iDus* (viz kapitola 5). Výsledek měření je vyneseno do grafu 6.4a. Z grafu 6.4b je vidět, že při použití menších rozměrů nanoantén lze dosáhnout nižších rezonančních vlnových délek  $\lambda_R$ , které jsou viditelné v modré oblasti spektra a naopak při použití větších rozměrů se rezonanční vlnové délky  $\lambda_R$  nacházejí v červené oblasti spektra. Ze vztahů 2.11 a 2.12 je zřejmé, že rezonanční vlnová délka antény  $\lambda_R$  závisí na jejím charakteristickém rozměru (v tomto případě průměru nanoantén  $D$ ) a efektivním indexu lomu  $n_{\text{ef}}$ . Lineární regresí dat z obrázku 6.4b je tedy možné provést odhad efektivního indexu lomu jakožto poloviny směrnice - v tomto případě  $n_{\text{ef}} \approx 1,2$ .



Obrázek 6.4: a) Naměřená transmisní spektra pro dávkou  $385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a různé průměry disků ( $D$ ) Ag nanoantén. b) Závislost rezonanční vlnové délky  $\lambda_R$  na průměrech nanoantén  $D$ .

## 6.3 Degradace stříbrných struktur

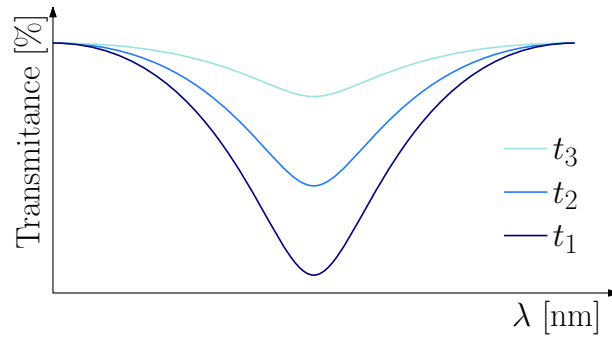
V dalším experimentu byly navrženy ochranné vrstvy pro struktury vytvořené ze stříbra (s adhezivní vrstvou titanu), jelikož bylo zjištěno, že postupem času plazmonické efekty těchto struktur degradují. Degradací je myšleno „vyhasínání rezonančních efektů“ a s tím spojený pokles extinkce. Tato degradace je znázorněna na obrázku 6.5.

Aby bylo zabráněno této degradaci, tak bylo vytvořeno pět shodných vzorků kruhových antén s tím, že každý byl jinak ochráněn vůči degradaci:

1. vzorek skladovaný ve vakuu<sup>2</sup> s tlakem 0,08 MPa,
2. vzorek skladovaný na vzduchu za pokojové teploty,
3. vzorek vypečený v  $\text{N}_2$  atmosféře při teplotě 180 °C po dobu 60 h,

<sup>2</sup>Vakuem, používaným pro vakuové pinzety, byl vyčerpán exikátor.

## 6. VÝSLEDKY

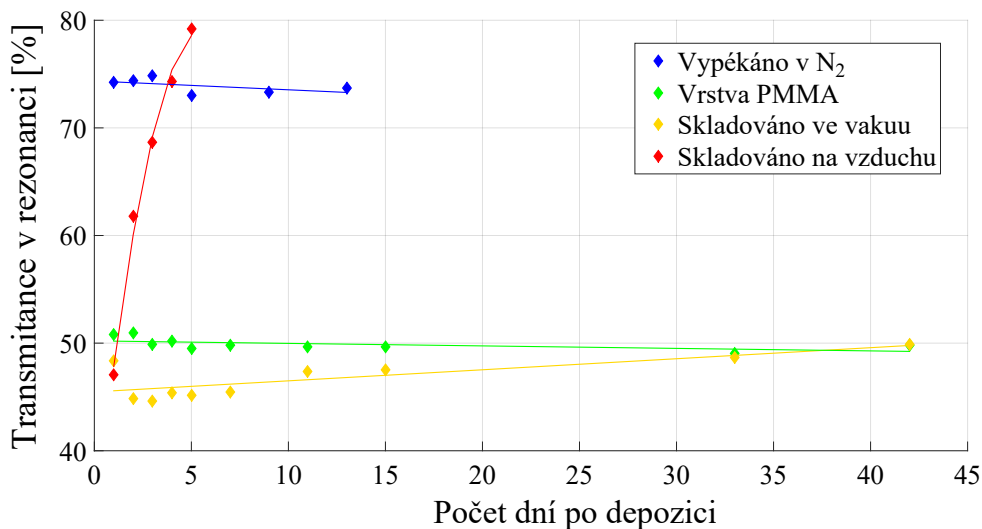


Obrázek 6.5: Schéma degradace stříbrných struktur v závislosti na čase  $t$  ( $t_1 < t_2 < t_3$ ).

4. vzorek pokrytý 10 nm vrstvou  $\text{SiO}_2$  nanesenou pomocí ALD při teplotě 150 °C,

5. vzorek pokrytý 150 nm vrstvou PMMA nanesenou metodou spin coating.

U těchto vzorků byla následně několikrát proměřována transmisní spektra, čímž bylo zjištěno, která navržená metoda ochrany je nejúčinnější. V grafu 6.6 je vynesena závislost minim transmisních spekter při rezonanční vlnové délce na čase.

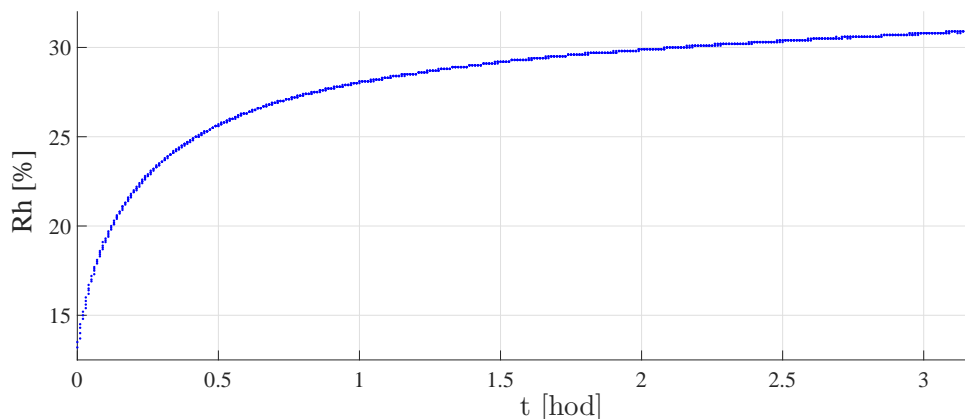


Obrázek 6.6: Závislost transmittance při rezonanční vlnové délce na čase pro nanoantény o průměru  $D = 150$  nm s roztečemi  $G = 2,5D$

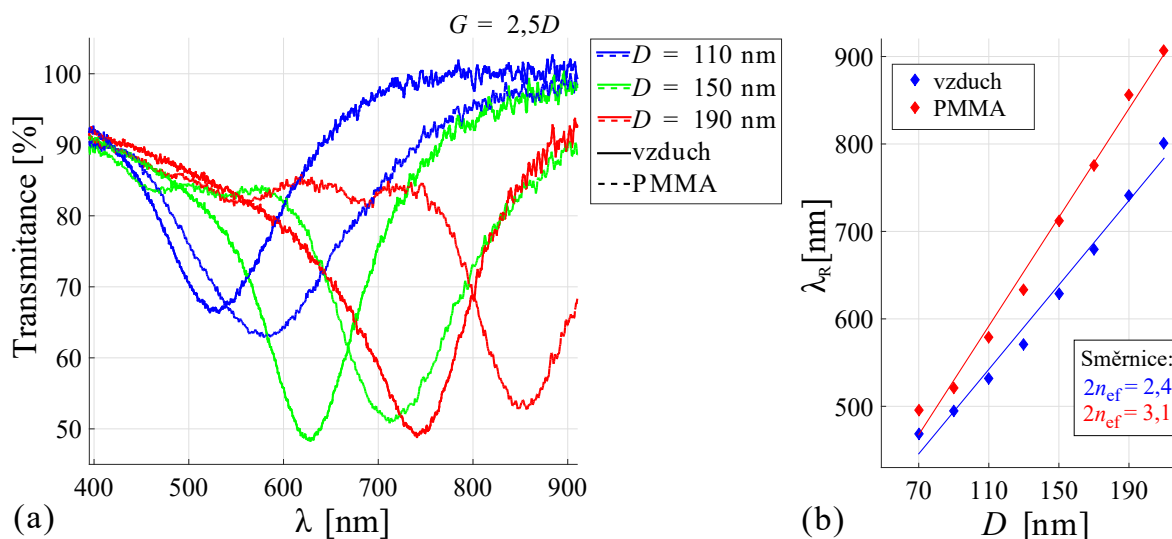
Z grafu 6.6 je vidět, že vzorek, který byl skladovaný na vzduchu s postupem času pomalu degraduje. Naším úkolem bylo zabránit tomuto jevu, protože pro průmyslové využití plazmonických nanoantén je tato degradace naprosto nepřijatelná. Vzorek pokrytý vrstvou  $\text{SiO}_2$  v grafu není vyznačen vůbec, jelikož ihned po depozici  $\text{SiO}_2$  nevykazoval žádné známky plazmonických efektů. Zároveň je z grafu vidět, že vzorek vypékaný v  $\text{N}_2$  atmosféře také již od prvních měření vykazuje slabší plazmonické efekty než jiné vzorky. Z toho lze usoudit, že zvýšením teploty byl proces degradace pravděpodobně urychlen. Dále je vidět, že referenční vzorek skladovaný ve vakuu již po 5 dnech úplně zdegradoval. Příčinou mohlo být nekvalitní vakuum, bylo totiž pro vyčerpání exikátoru použito pinzetové vakuum, které po následném proměření vykazovalo nárůst vlhkosti (viz graf 6.7) a zároveň mohlo dojít ke kondenzaci vody na vzorku, případně k jinému jevu. Tomuto jevu by bylo možné zabránit například vložením absorpčního materiálu do exsikátoru, nebo vypečením vzorku před jeho vložením do vakua (ale během vypékání by mohlo dojít k urychlení degradace podobně jako u vzorku pokrytém vrstvou  $\text{SiO}_2$  nebo vzorku vypékaném v  $\text{N}_2$  atmosféře). Zároveň bylo pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie

### 6.3. DEGRADACE STŘÍBRNÝCH STRUKTUR

(XPS) zjišťováno, čím mohla být degradace Ag způsobena, avšak výsledky nebyly průkazné, mimo jiné pravděpodobně došlo k oxidaci či sulfidaci stříbra<sup>3</sup>. Další podrobnější zkoumání důvodů degradace Ag přesahovaly rámec této bakalářské práce, navíc je z grafu 6.6 patrné, že vzorek pokrytý vrstvou PMMA i po 42 dnech zůstal stále stabilní. Byla tedy nalezena ochranná vrstva, pomocí které lze zabránit degradaci stříbrných struktur. Avšak při použití vrstvy PMMA je nutné počítat s faktem, že díky svému indexu lomu, který je větší než index lomu vzduchu, dojde ke zvýšení efektivního indexu lomu vyrobených struktur a tím pádem pro dané rozměry dojde k posunu rezonančních vlnových délek směrem do červené oblasti spektra, což je znázorněno na v grafu 6.8).



Obrázek 6.7: Závislost relativní vlhkosti vakua v exikátoru  $Rh$  na čase  $t$ .

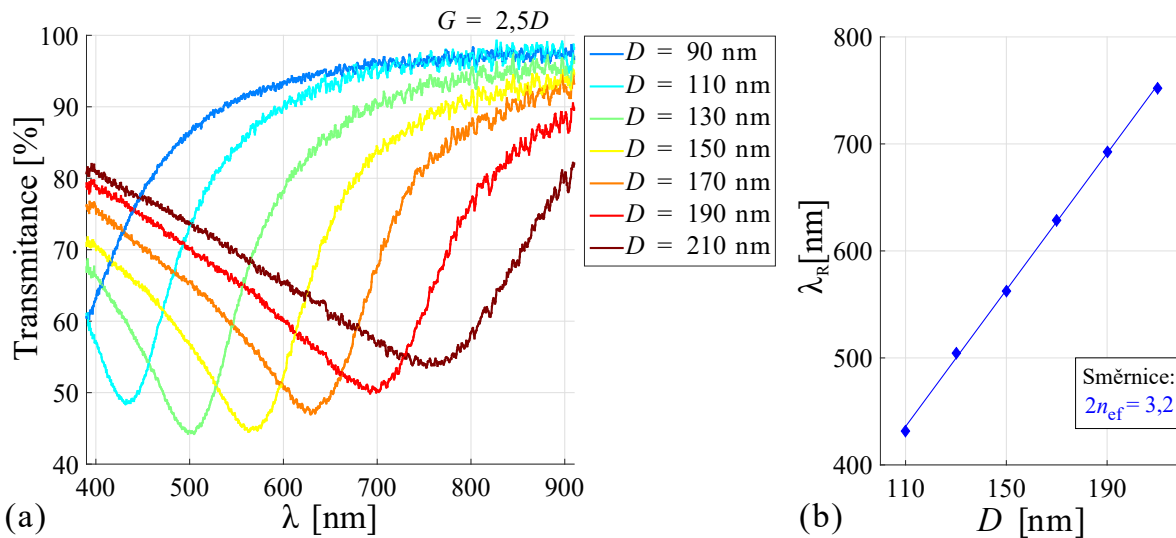


Obrázek 6.8: Porovnání transmisních spekter vzorků stříbrných antén s a bez krycí vrstvy PMMA. a) Naměřená transmisní spektra. b) Porovnání závislosti rezonančních vlnových délek  $\lambda_R$  na průměrech nanoantén  $D$  pro samostatný vzorek a vzorek pokrytý vrstvou PMMA.

<sup>3</sup>Tento jev je možné pozorovat i v běžném životě, kdy například stříbrné šperky důsledkem vnějších jevů (působením vzduchu, potu, vody,..) černají, jelikož dochází k chemickým změnám na povrchu šperku - tedy dochází k oxidaci a sulfidaci.

## 6.4 Transmisní spektra kruhových nanoantén z hliníku

Jak bylo zmíněno v předešlé kapitole (6.3), tak degradaci stříbrných struktur lze zabránit pokrytím vzorku vrstvou PMMA, avšak při jejím použití dojde k posunutí spekter do směrem do infračervené oblasti spektra (viz. graf 6.8). To znamená, že by bylo nutné vytvořit kruhové antény s menším průměrem než 90 nm, což je pomocí dostupných prostředků velice náročné až nemožné vyrobit. Z těchto důvodů byl vytvořen nový vzorek s kruhovými anténami z hliníku (Al), protože hliník má oproti stříbru rezonanční vlnové délky posunuty do ultrafialové oblasti spektra (viz graf 6.9). Pokud tedy na struktury vytvořené z hliníku nanese vrstvu PMMA, pak dojde k posunutí rezonančních vlnových délek do viditelné části spektra.

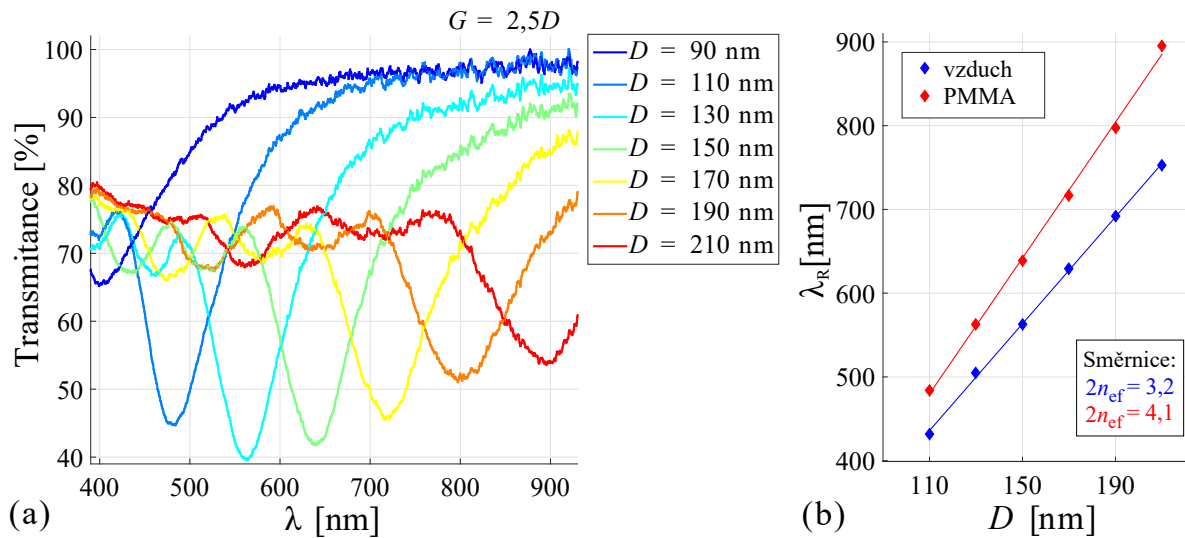


Obrázek 6.9: a) Naměřená transmisní spektra pro různé průměry disků Al nanoantén. b) Závislost rezonanční vlnové délky  $\lambda_R$  na průměrech nanoantén  $D$ .

Pole kruhových antén byla vyrobena stejným postupem jako při testu dávek (viz 6.1), ale místo Ag byl na vzorek nadeponován Al (50 nm) spolu s adhezí vrstvou Ti (5 nm). Po lift-offu byla na vzorek nanese 150 nm vrstva PMMA. Výsledná transmisní spektra nanoantén vytvořených z hliníku pokrytých vrstvou PMMA jsou vynesena v grafu 6.10a.

Z grafu 6.10a je vidět, že oproti strukturám bez vrstvy PMMA (viz graf 6.9) došlo k prohloubení minim transmisních spekter v rezonanci a zároveň ke vzniku dalších vedlejších poklesů. Příčina tohoto jevu nebyla hlouběji prozkoumána z časových důvodů, ale poklesy mohly být způsobeny například interferencí na vrstvě PMMA. Dále je z grafu 6.10b vidět, že po nanesení vrstvy PMMA na vzorek došlo k posunutí rezonančních vlnových délek  $\lambda_R$  z UV do viditelné oblasti spektra. Tento posun lze vysvětlit zvýšením efektivního indexu lomu (před pokrytím vzorku vrstvou PMMA  $n_{\text{ef}} \approx 1,20$ , po pokrytí  $n_{\text{ef}} \approx 1,55$ ).

Tímto byl získán ideální postup výroby optických nanoantén, které by bylo možno využít například jako bezpečnostní prvky důležitých dokumentů.

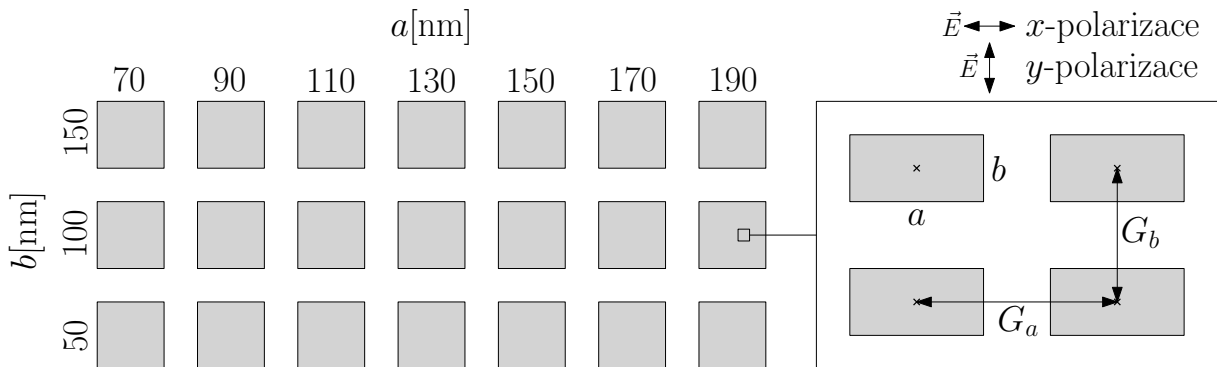


Obrázek 6.10: a) Naměřená transmisní spektra pro různé průměry disků Al nanoantén pokrytých vrstvou PMMA. b) Porovnání závislosti rezonančních vlnových délek  $\lambda_R$  na průměrech nanoantén  $D$  pro vzorek s a bez ochranné vrstvy PMMA.

## 6.5 Polarizační optické nanoantény z hliníku

Bezpečnostní prvky by mohly být vyrobeny vyskládáním kruhových nanoantén o různých rozměrech. Takto vytvořené obrazce by v prošlém světle měly odlišné barvy než v odraženém světle. Jiný typ by bylo možné vytvořit vyskládáním obrazců polarizačními prvky (obdélníkovými nebo oválnými nanoanténami). Výsledné obrazce by měly odlišné barvy v prošlém a v odraženém světle a zároveň by se barevně či tvarově lišily při osvětlení polarizovaným světlem.

Pro výrobu struktur měnící svoji barvu vlivem různých polarizací budícího světla, byla navržena pole obdélníkových antén (viz obrázek 6.11).



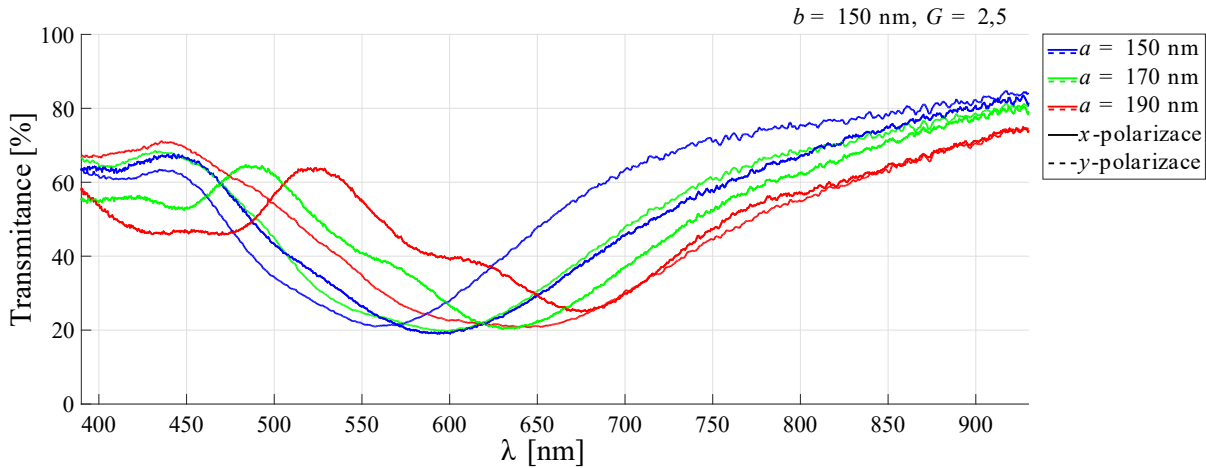
Obrázek 6.11: Schéma obdélníkových nanoantén,  $a$ ,  $b$  značí jejich rozměry a  $G_a$ ,  $G_b$  rozteče.

Pole obdélníkových Al nanoantén byla vytvořena pomocí stejného litografického procesu jako v sekci 6.1, ale expoziční dávka byla snížena na  $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a místo Ag byly struktury vytvořeny z Al (50 nm) spolu s adhezní vrstvou Ti (5 nm).

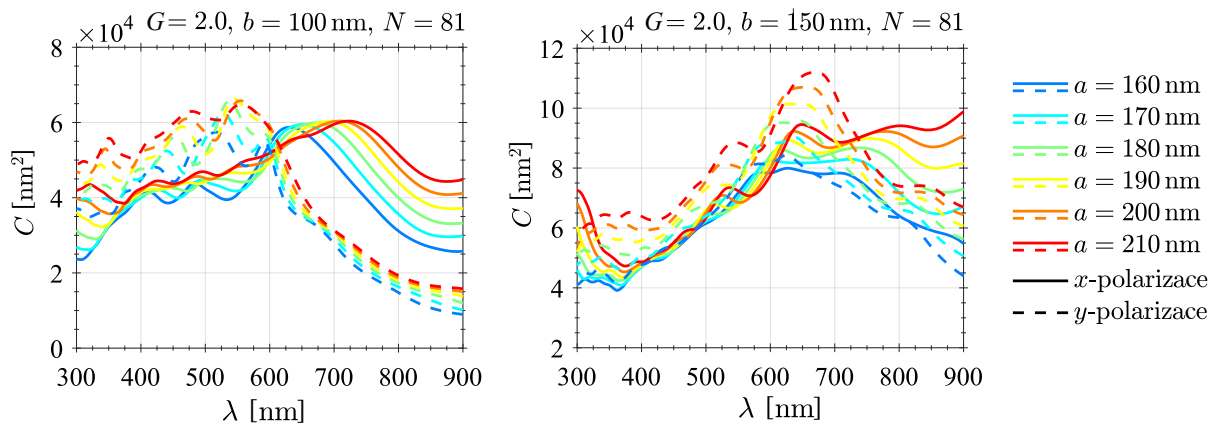
Následně byla proměřena transmisní spektra těchto polí (viz graf 6.12). Předpokladem bylo, že při různých polarizacích budícího světla budou získány dvě odlišné rezonanční vlnové délky (viz schéma na obrázku 2.6). Avšak při experimentu bylo zjištěno, že tyto rezonanční vlnové délky neodpovídají teoretickému předpokladu.

## 6. VÝSLEDKY

Pro kontrolu experimentálních výsledků byly tyto antény nasimulovány Ing. Martinem Hrtoněm metodou konečných diferencí v časové oblasti v programu *FDTD* (the Finite-Difference Time-Domain) od firmy Lumerical Solutions. Je vidět, že výsledek simulací zobrazený v grafu 6.13 odpovídá provedenému experimentálnímu měření. Z toho plyne, že použití hliníku pro výrobu polarizačních prvků je nevhodné.



Obrázek 6.12: Transmisní spektra obdélníkových antén vytvořených z hliníku.



Obrázek 6.13: Simulace FDTD transmisních spekter obdélníkových nanoantén vytvořených z hliníku. Závislost účinného průřezu rozptylu  $C$  na vlnové délce  $\lambda$ .  $G$  značí rozteče nanoantén,  $a$  a  $b$  jejich rozměry,  $N$  počet nanoantén v jednom poli.

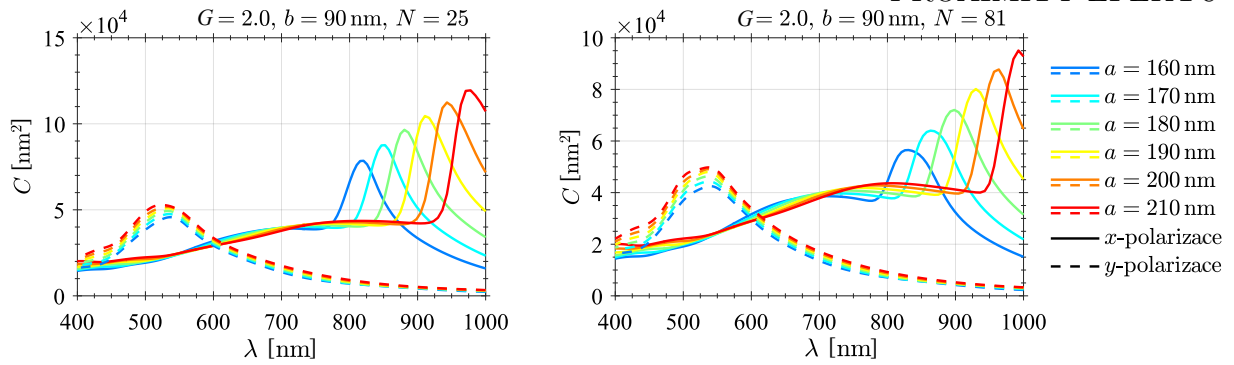
## 6.6 Polarizační optické nanoantény ze stříbra a korekce proximity efektu

Kvůli neúspěchu vytvoření polarizačních nanoantén z hliníku (viz předešlá úloha 6.5), byly Ing. Martinem Hrtoněm nasimulovány obdélníkové nanoantény vytvořené ze stříbra. Z výsledků simulace znázorněných v grafu 6.14 je patrné, že u obdélníkových nanoantén vyrobených ze stříbra by bylo možné získat zřetelně odlišné rezonanční vlnové délky při osvětlení struktur polarizovaným světlem. Další vzorek byl tedy vytvořen opět ze stříbra.

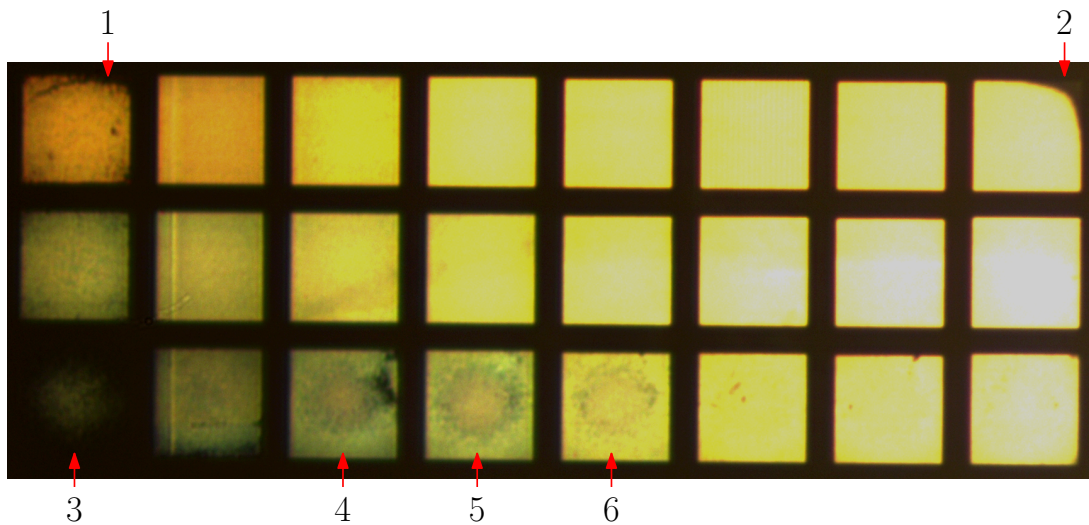
Při bližším prozkoumání vzorku bylo zjištěno, že při výrobě struktur došlo pravděpodobně ke vzniku expoziční vady způsobené proximity efektem (viz kapitola 4.2.1.2).



## 6.6. POLARIZAČNÍ OPTICKÉ NANOANTÉNY ZE STŘÍBRA A KOREKCE PROXIMITY EFEKTU



Obrázek 6.14: Simulace FDTD transmisních spekter obdélníkových antén vytvořených ze stříbra. Závislost účinného průřezu rozptylu  $C$  na vlnové délce  $\lambda$ .  $G$  značí rozteče nanoantén,  $a$  a  $b$  jejich rozměry,  $N$  počet nanoantén v jednom poli.



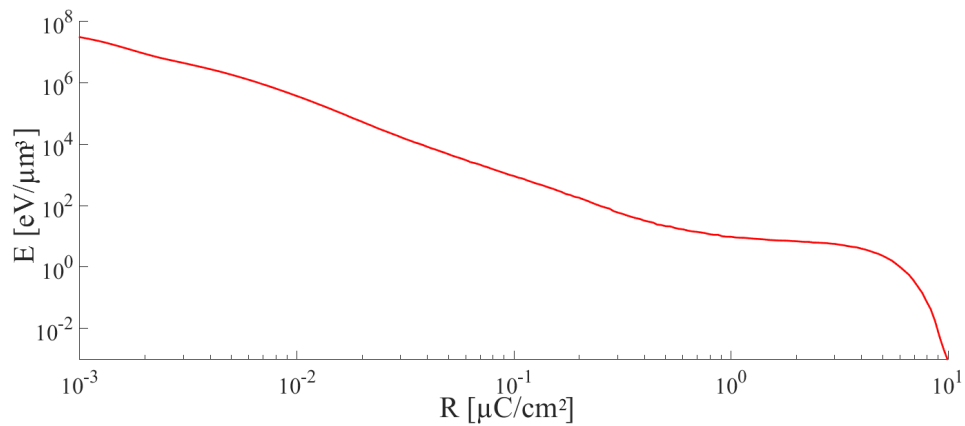
Obrázek 6.15: Snímek vytvořených polarizačních struktur ze stříbra. Body 1 - 6 jsou označeny vady způsobené proximitou efektem.

Na obrázku 6.15 lze vidět, že došlo u označených bodů 1, 2 a 3 k nedostatečné expozici okrajových struktur v poli (vnitřní proximita efekt) a u bodů 4, 5 a 6 k přexponování středových struktur v poli, čímž došlo při depozici k jejich spojení.

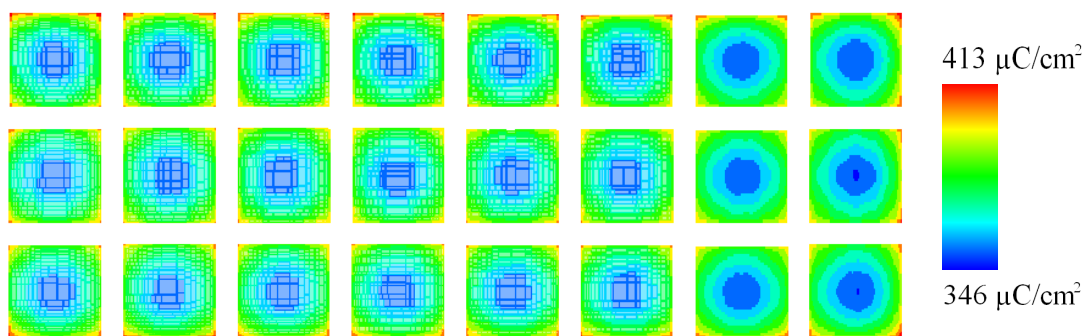
Z těchto důvodů byla provedena korekce proximity efektu modifikací expozičních dávek pomocí programů *GenISys Tracer* a *GenISys Beamer*. V programu *Tracer* byla nasimulována závislost hustoty absorbované energie elektronového svazku  $E$  na vzdálenosti od dopadu primárního svazku elektronů  $R$  pro PMMA na křemičitém skle (viz obrázek 6.16).

Výsledek simulace zobrazený na obrázku 6.16 byl použit pro výpočet optimalizovaných expozičních dávek v programu *Beamer*. Vypočítané dávky pro vytvoření nových struktur jsou znázorněny na obrázku 6.17. Tyto korigované dávky byly následně použity pro vytvoření nových struktur. Výsledek je zobrazen na obrázku 6.18. Následně byla proměřena transmisní spektra struktur (viz obrázek 6.19) a bylo dokázáno, že experimentální měření odpovídá provedeným simulacím i teoretickému předpokladu.

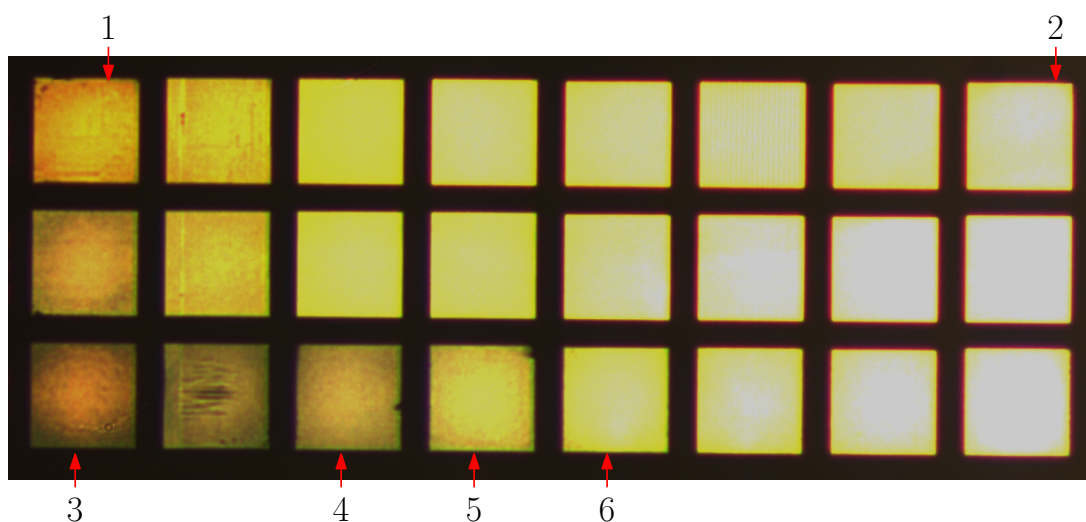
## 6. VÝSLEDKY



Obrázek 6.16: Závislost hustoty absorbované energie na vzdálenosti od dopadu primárního svazku elektronů.

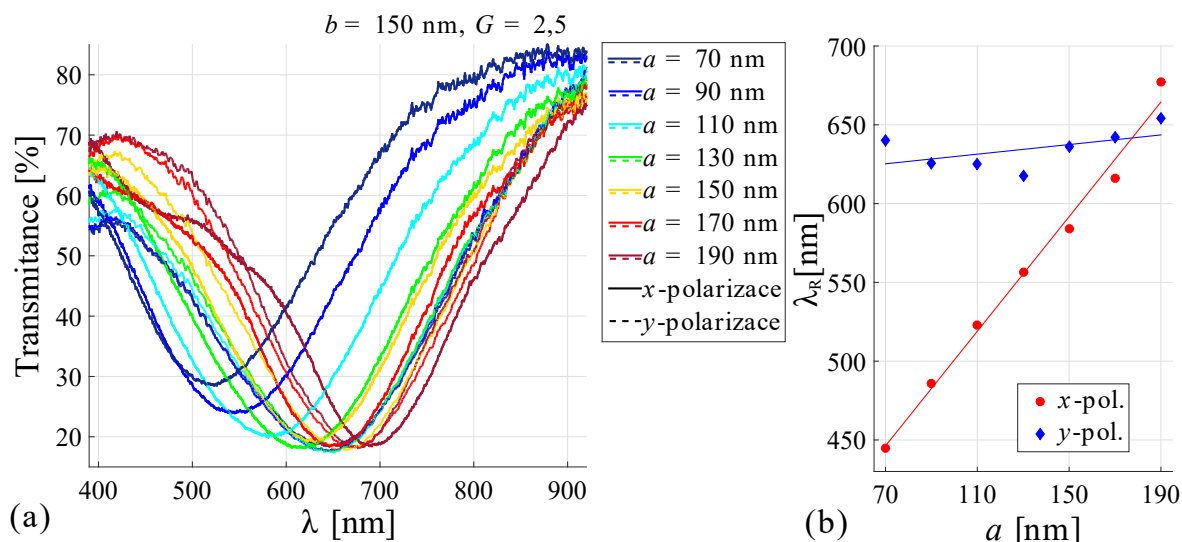


Obrázek 6.17: Upravené dávky navržených struktur pro odstranění proximity efektu.

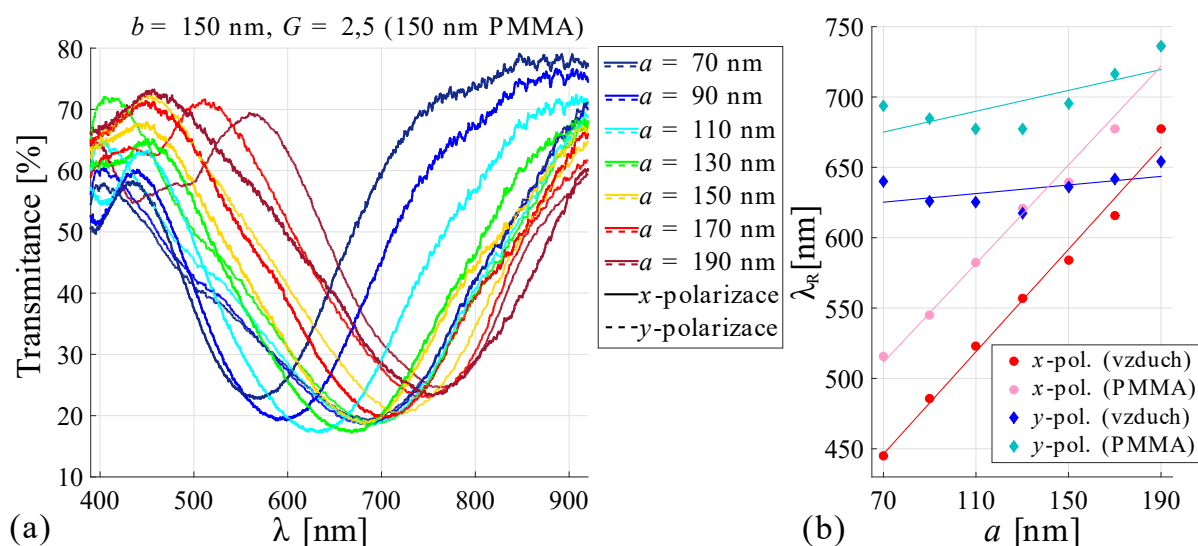


Obrázek 6.18: Snímek vytvořených korelovaných polarizačních struktur ze stříbra. Body 1 - 6 jsou označena místa, kde se nacházely vady způsobené proximity efektem (viz obrázek 6.15).

## 6.7. OCHRANNÝ PRVEK VYTVOŘENÝ Z AG OBDÉLNÍKOVÝCH NANOANTÉN



Obrázek 6.19: a) Naměřená transmisní spektra stříbrných obdélníkových antén. b) Porovnání závislosti rezonančních vlnových délek  $\lambda_R$  na rozměrech nanoantén  $L = a$ , při různých polarizacích.



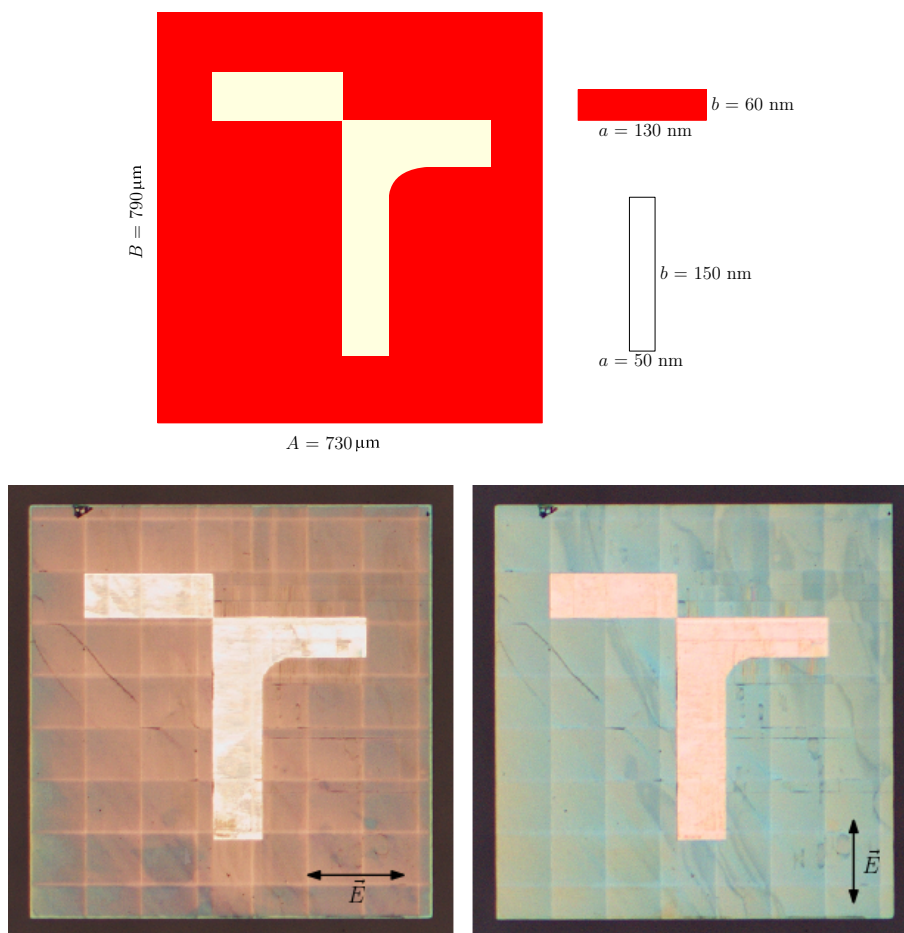
Obrázek 6.20: a) Naměřená transmisní spektra stříbrných obdélníkových antén pokrytých vrstvou PMMA. b) Porovnání závislosti rezonančních vlnových délek  $\lambda_R$  na rozměrech nanoantén  $L = a$ , při různých polarizacích pro samostatný vzorek a vzorek pokrytý vrstvou PMMA.

## 6.7 Ochranný prvek vytvořený z Ag obdélníkových nanoantén

Byl vytvořen vzor ochranného prvku pomocí elektronové litografie na skleněném substrátu stejným postupem jako v předešlých pokusech. Logo VUT bylo vytvořeno vyskládáním Ag obdélníkových struktur s různými rozměry  $a$  a  $b$  a roztečí  $G = 2a$  nebo  $G = 2b$ . Schéma a výsledek experimentu je zobrazen na obrázku 6.21. Je vidět, že se pravděpodobně stala chyba při výrobním procesu, jelikož u písmene „T“ není úplně zřetelný rozdíl barev při

## 6. VÝSLEDKY

různých polarizací. Zároveň je v pozadí (zejména ve spodní části obrázků) vidět prolnutí modré i červené barvy u obou polarizací.



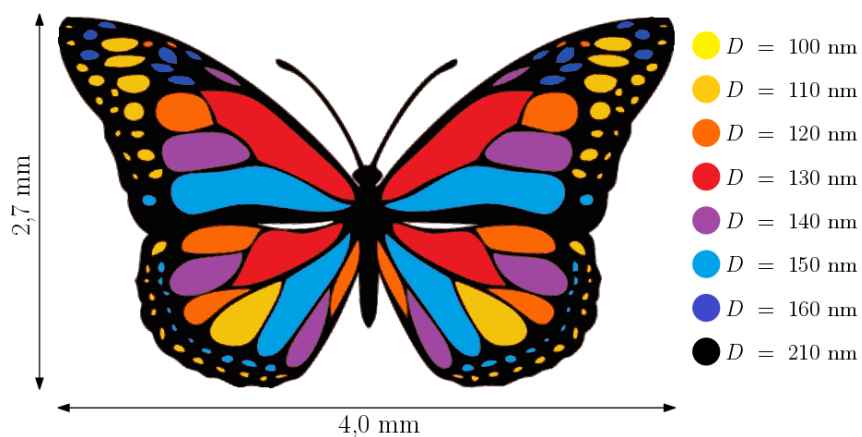
Obrázek 6.21: Návrh a experimentální výsledek ochranného prvku z obdélníkových Ag nanoantén.

### 6.8 Ochranný prvek vytvořený z Al nanodisků

Posledním experimentem byl návrh a výroba ochranného prvku vyskládáním Al disků optických nanoantén s různými průměry  $D$  a roztečemi  $G = 2D$ . Struktury byly vytvořeny pomocí elektronové litografie na skleněném substrátu stejným postupem jako v předešlých pokusech. Schéma je zobrazeno na obrázku 6.22.

Pro kontury motýla bylo navrženo použití nanoantén o průměru  $D = 210$  nm kvůli tomu, že v předchozích měřeních byly pro tyto rozměry naměřeny rezonanční vlnové délky v IR oblasti spektra, tudíž by se ve viditelném spektru měli jevit jako šedé. Avšak bylo dosaženo nepředpokládaného jevu, že se tyto oblasti jeví jako šedé pouze při kolmém dopadu budícího záření (viz obrázek 6.22). Pokud ovšem budící záření dopadá na vzorek pod úhlem, pak se tyto oblasti jeví jako jasně barevné (viz obrázky 6.23). Metodou FDTD byly Ing. Michalem Kvapilem, Ph.D. provedeny simulace, které naznačují, že se nejedná o plazmonické efekty, nýbrž o difrakční. Podrobnější prozkoumání tohoto jevu nebylo z časových důvodů provedeno.

## 6.8. OCHRANNÝ PRVEK VYTVOŘENÝ Z AL NANODISKŮ



Obrázek 6.22: Návrh a experimentální výsledek ochranného prvku z kruhových Al nanodisků pro kolmý dopad.



Obrázek 6.23: Výsledek experimentálního vytvoření ochranného prvku při dopadu budícího záření pod různými úhly.

## 6. VÝSLEDKY

# Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou a možnostmi pro průmyslové využití optických nanoantén. V kapitolách 1 a 2 je uveden teoretický základ nutný k porozumění dané problematiky. V kapitole 3 je provedena rešeršní studie opticky proměnlivých prvků, které jsou v současnosti využívány jako bezpečnostní prvky důležitých dokumentů jako jsou bankovky, šeky, ID karty, platební karty a podobně. Kapitola 4 pojednává o procesu výroby optických nanoantén a možnostech průmyslové výroby (4.2.2).

V druhé části jsou popsány provedené experimenty. V první řadě byl proveden test dávek pro výrobu kruhových nanoantén. Cílem bylo určit takovou expoziční dávku, která zajistí, že po vyvolání vzorku, budou zadávané rozměry struktur odpovídat naměřeným velikostem. Dávka, která nejvíce odpovídala požadavkům, byla určena na  $385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dalším experimentem bylo měření transmisních spekter vyrobených Ag nanoantén. Avšak bylo vyzorováno, že struktury vytvořené ze stříbra po několika týdnech zšednou a dojde k degradaci plazmonických efektů. Pro průmyslové využití těchto struktur je degradace plazmonických efektů naprosto nepřijatelná, proto bylo navrženo pět možných řešení jak tomuto jevu zabránit. Z navržených řešení se nejlépe osvědčilo pokrytí vzorku vrstvou PMMA. Při jeho použití je však nutné počítat s faktem, že při použití ochranné vrstvy PMMA dochází k posunu rezonančních vlnových délek. To zapříčiní, že se výsledné rezonance nacházejí v červené až infračervené oblasti spektra. Z tohoto důvodu by vytvořen identický vzorek kruhových nanoantén z hliníku. U hliníku jsou obecně rezonanční vlnové délky v modré oblasti spektra, ale v případě pokrytí vzorku vrstvou PMMA jsou získány rezonanční vlnové délky uprostřed viditelné oblasti spektra. Tímto byl navržen ideální postup výroby komponent použitelných pro průmyslovou výrobu. Navíc použití hliníku místo stříbra je z finančního hlediska výhodnější.

Dalším krokem byl návrh optických komponent, které by při různých polarizacích budícího světla vykazovaly různé rezonance. Byly navrženy a vytvořeny obdélníkové nanoantény z hliníku. Po výrobě a proměření transmisních spekter bylo zjištěno, že teoretický předpoklad - získání dvou zřetelně rozeznatelných rezonančních vlnových délek při různých polarizacích (viz 2.6), neodpovídá reálnému experimentu. Z tohoto důvodu byly provedeny FDTD simulace polí pro struktury vytvořené z hliníku a ze stříbra. Simulace struktur z Al potvrdily výsledky experimentu, ale simulace struktur z Ag ukazovaly, že tyto struktury by při různých polarizacích budícího světla měly vykazovat různé rezonance. Byl tedy vytvořen další vzorek polarizačních nanoantén z Ag. Proces výroby struktur byl zdokonalen pomocí korekce proximity efektu a následně po proměření transmisních spekter byla potvrzena funkčnost polarizačních komponent.

V posledním kroku byly navrhnuty a úspěšně vyrobeny dva prototypy opticky proměnlivých prvků složených z optických nanoantén. První vzorek *logo VUT* byl vytvořen z polarizačních nanoantén ze stříbra, jehož barevnost závisí na polarizaci budícího světla a druhý vzorek *motýl* byl vytvořen z kruhových nanoantén z Al. Oba vzorky dokazují možnost průmyslového využití optických nanoantén jako bezpečnostních prvků.

## ZÁVĚR



# Literatura

- [1] NOVOTNY, Lukas a Niek VAN HULST. Antennas for light. *Nature photonics*. 2011, roč. 5, č. 2, s. 83. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2010.237.
- [2] SUGUNAN, Abhilash a Joydeep DUTTA. Nanoparticles for nanotechnology. *Psi Jilid*. 2004, roč. 4, s. 50–51.
- [3] KAUSHIK. *Lycurgus Cup: A Piece of Ancient Roman Nanotechnology* [online]. 2016 [cit. 2018-3-8]. Dostupné z: <http://www.amusingplanet.com/2016/12/lycurgus-cup-piece-of-ancient-roman.html>
- [4] TAMINIAU, T.H., F.D. STEFANI, Franciscus B. SEGERINK a N.F. VAN HULST. Optical antennas direct single-molecule emission. *Nature Photonics*. 2008, roč. 2, č. 4, s. 234–237. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2008.32.
- [5] ZHAO, Yang a Andrea ALÙ. Optical nanoantennas and their applications. In: *Radio and Wireless Symposium*. 2013, s. 58–60. Dostupné z: doi:10.1109/RWS.2013.6486640.
- [6] KÜHN, Sergei, Ulf HÅKANSON, Lavinia ROGOBETE a Vahid SANDOGHDAR. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical review letters*. 2006, roč. 97, č. 1, s. 017402. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.97.017402.
- [7] KINKHABWALA, Anika, Zongfu YU, Shanhui FAN, Yuri AVLASEVICH, Klaus MÜLLEN a WE MOERNER. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*. 2009, roč. 3, č. 11, s. 654–657. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2009.187.
- [8] ZENG, Beibei, Yongkang GAO a Filbert J BARTOLI. Ultrathin nanostructured metals for highly transmissive plasmonic subtractive color filters. *Scientific reports*. 2013, roč. 3, s. 2840. Dostupné z: doi:doi:10.1038/srep02840.
- [9] SHRESTHA, Vivek Raj, Sang-Shin LEE, Eun-Soo KIM a Duk-Yong CHOI. Polarization-tuned dynamic color filters incorporating a dielectric-loaded aluminum nanowire array. *Scientific reports*. 2015, roč. 5, s. 12450. Dostupné z: doi:doi:10.1038/srep12450.
- [10] XU, Ting, Yi-Kuei WU, Xiangang LUO a L Jay GUO. Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging. *Nature communications*. 2010, roč. 1, s. 59. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms1058.
- [11] SOUBUSTA, Jan a Antonín ČERNOCH. *Optické vlastnosti pevných látek*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-4111-5.
- [12] JENKINS, Francis A. a Harvey Elliott WHITE. *Fundamentals of optics*. 4th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 2001. ISBN 0-07-256191-2.
- [13] BASHKATOV, Alexey N. a Elina A. GENINA. Water refractive index in dependence on temperature and wavelength: A simple approximation. In: *Saratov Fall Meeting 2002: Optical Technologies in Biophysics and Medicine IV*. 2003, s. 393–396.

## LITERATURA

- [14] SCHIRMER, Matthias; a Brigitte SCHIRMER. *Product information E-BEAM RESISTS* [online]. 2017 [cit. 2018-2-17]. Dostupné z: [http://www.allresist.com/wp-content/uploads/sites/2/2016/12/homepage\\_\\_allresist\\_\\_produktinfos\\_\\_e-beam\\_\\_englisch.pdf](http://www.allresist.com/wp-content/uploads/sites/2/2016/12/homepage__allresist__produktinfos__e-beam__englisch.pdf)
- [15] *Cauchy's equation*. [online]. 2016 [cit. 2018-4-3]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Cauchy%27s\\_equation&oldid=718746553](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Cauchy%27s_equation&oldid=718746553)
- [16] POLYANSKIY, Mikhail. *Refractive index database* [online]. [Cit. 2018-3-2]. Dostupné z: <https://refractiveindex.info/>
- [17] MAIER, Stefan Alexander. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer, c2007. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [18] NOVOTNY, Lukas a Bert HECHT. *Principles of nano-optics*. Cambridge: Cambridge university press, 2006. ISBN 987-0-511-16811-6.
- [19] FOX, Mark. *Optical properties of solids*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19-957336-3.
- [20] ŠUSTR, Libor. *Buzení a detekce plazmonových polaritonů*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [21] SMITH, Cameron LC, Nicolas STENGER, Anders KRISTENSEN, N. Asger MORTENSEN a Sergey I. BOZHEVOLNYI. Gap and channeled plasmons in tapered grooves: A review. *Nanoscale*. 2015, roč. 7, č. 21, s. 9358. Dostupné z: [doi:10.1039/c5nr01282a](https://doi.org/10.1039/c5nr01282a).
- [22] PITARKE, J. M., V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV a P. M. ECHENIQUE. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics*. 2007, roč. 70, č. 1, s. 8–13. Dostupné z: [doi:10.1088/0034-4885/70/1/R01](https://doi.org/10.1088/0034-4885/70/1/R01).
- [23] BARNES, William L., Alain DEREUX a Thomas W. EBBESEN. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*. 2003, roč. 424, č. 6950, s. 826. Dostupné z: [doi:10.1038/nature01937](https://doi.org/10.1038/nature01937).
- [24] BIAGIONI, Paolo, Jer-Shing HUANG a Bert HECHT. Nanoantennas for visible and infrared radiation. *Reports on Progress in Physics*. 2012, roč. 75, č. 2, s. 11–15. Dostupné z: [doi:10.1088/0034-4885/75/2/024402](https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/2/024402).
- [25] AGIO, Mario a Andrea ALÙ. *Optical Antennas*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. ISBN 978-110-7014-145.
- [26] JAMES, Timothy D., Paul MULVANEY a Ann ROBERTS. The plasmonic pixel: Large area, wide gamut color reproduction using aluminum nanostructures. *Nano Letters*. 2016, roč. 16, č. 6, s. 3817–3819. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.nanolett.6b01250](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01250).
- [27] KUMAR, Karthik, Huigao DUAN, Ravi S. HEGDE, Samuel CW KOH, Jennifer N. WEI a Joel KW YANG. Printing colour at the optical diffraction limit. *Nature nanotechnology*. 2012, roč. 7, č. 9, s. 557. Dostupné z: [doi:10.1038/nano.2012.128](https://doi.org/10.1038/nano.2012.128).
- [28] TAN, Shawn J., Lei ZHANG, Di ZHU, Xiao Ming GOH, Ying Min WANG, Karthik KUMAR, Cheng-Wei QIU a Joel KW YANG. Plasmonic color palettes for photo-realistic printing with aluminum nanostructures. *Nano letters*. 2014, roč. 14, č. 7, s. 4023–4029. Dostupné z: [doi:10.1021/nl501460x](https://doi.org/10.1021/nl501460x).

- [29] GOH, Xiao Ming, Yihan ZHENG, Shawn J TAN, Lei ZHANG, Karthik KUMAR, Cheng-Wei QIU a Joel KW YANG. Three-dimensional plasmonic stereoscopic prints in full colour. *Nature communications*. 2014, roč. 5, s. 5361. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms6361.
- [30] DUAN, Xiaoyang, Simon KAMIN a Na LIU. Dynamic plasmonic colour display. *Nature communications*. 2017, roč. 8, s. 14606. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms14606.
- [31] CHENG, Fei, Jie GAO, Ting S LUK a Xiaodong YANG. Structural color printing based on plasmonic metasurfaces of perfect light absorption. *Scientific reports*. 2015, roč. 5, s. 11045. Dostupné z: doi:10.1038/srep11045.
- [32] LI, Zhibo, Alasdair W. CLARK a Jonathan M. COOPER. Dual color plasmonic pixels create a polarization controlled nano color palette. *ACS nano*. 2016, roč. 10, č. 1, s. 492–498. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5b05411.
- [33] FLAURAUD, Valentin, Miguel REYES, Ramon PANIAGUA-DOMINGUEZ, Arseniy I KUZNETSOV a Juergen BRUGGER. Silicon nanostructures for bright field full color prints. *ACS Photonics*. 2017, roč. 4, č. 8, s. 1913–1919. Dostupné z: doi:10.1021/acsp Photonics.6b01021.
- [34] Van RENESSE, Rudolf L. *A review of holograms and other microstructures as security features* [online]. 1999 [cit. 2018-4-15]. Dostupné z: <http://vanrenesse-consulting.berloth.net/dbfile.php?file=content/attachment/10/Review%20of%20Holograms.pdf&db=renesse>
- [35] SECURITY, Innovia. *Security Features: Reference Guide* [online]. 05/2013 [cit. 2018-4-3]. Dostupné z: <https://www.innoviasecurity.com/uploads/pdfs/Security-Features-Reference-Guide-EN---Final.pdf>
- [36] *OVD Foil Microstructures*. [online]. 2017 [cit. 2018-4-28]. Dostupné z: <https://www.texaspowerfulsmart.com/carbon-nanotubes-2/ovd-foil-microstructures.html>
- [37] TOMPKIN, Wayne Robert, Rudolf L. van RENESSE, Andreas SCHILLING a Rene STAUB. Color-shifting features for optically variable devices. In: *Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques V*. 2004, s. 244–256. Dostupné z: doi:10.1117/12.527571.
- [38] *EXELGRAM anti-counterfeiting technology*. [online]. [Cit. 2018-4-28]. Dostupné z: [http://archive.maas.museum/australia\\_\\_innovates/indexaa22.html?behaviour=view\\_article&Section\\_id=1060&article\\_id=10072#](http://archive.maas.museum/australia__innovates/indexaa22.html?behaviour=view_article&Section_id=1060&article_id=10072#)
- [39] REYNOLDS, Sheila. *Quartz vs. Fused Silica: What's the Difference?* [online]. 2015 [cit. 2018-1-23]. Dostupné z: <https://www.swiftglass.com/quartz-vs-fused-silica-whats-the-difference/>
- [40] DE JONG, Bernard H. W. S., Ruud G. C. BEERKENS a Peter A. van NIJNATTEN. Glass. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., c2005, s. 10–11. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a12\\_365.
- [41] GUO, L Jay. Nanoimprint lithography: methods and material requirements. *Advanced materials*. 2007, roč. 19, č. 4, s. 495–513. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200600882.
- [42] MACK, Chris. *Fundamental principles of optical lithography*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, c2007. ISBN 978-0-470-01893-4.

## LITERATURA

- [43] MELNGAILIS, John. Focused ion beam lithography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1993, roč. 80, s. 1271–1280. Dostupné z: doi:10.1016/0168-583X(93)90781-Z.
- [44] GRANT, David J. a Siva SIVOTHTHAMAN. Electron-Beam Lithography: From Past to Present. *University of Waterloo*. 2003.
- [45] MCCORD, Mark A. a Michael J. ROOKS. Electron Beam Lithography. In: *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*. Bellingham: SPIE Optical Engineering Press, c1997, s. 147–155. ISBN 0-85296-906-6.
- [46] WU, Cen Shawn, Yoshiyuki MAKIUCHI a ChiiDong CHEN. High-energy Electron Beam Lithography for Nanoscale Fabrication. In: *Lithography*. Rijeka: InTech, 2010, s. 242–252. ISBN 978-953-307-064-3.
- [47] WIEDERRECHT, Gary P. *Handbook of Nanofabrication*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-375176-8.
- [48] STEVENS, L., R. JONCKHEERE, E. FROYEN, S. DECOUTERE a D. LANNEER. Determination of the proximity parameters in electron beam lithography using doughnut-structures. *Microelectronic Engineering*. 1986, roč. 5, č. 1-4, s. 141. Dostupné z: doi:10.1016/0167-9317(86)90040-7.
- [49] STEPANOVA, Maria a Steven DEW. *Nanofabrication: Techniques and principles*. Springer-Verlag Wien, c2012. ISBN 978-3-7091-0423-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7091-0424-8.
- [50] Van de KRAATS, Araldo a Raghunath MURALI. *Proximity Effect in E-beam Lithography* [online]. [Cit. 2018-4-25]. Dostupné z: <http://www.nanolithography.gatech.edu/proximity.htm>
- [51] *What is spin coating?* [online]. Laurell Technologies Corporation, c2018 [cit. 2018-2-5]. Dostupné z: <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>
- [52] MATĚJKA, František. *Praktická elektronová litografie*. Vyd. 1. Brno: Ústav přístrojové techniky AV ČR, 2013. ISBN 978-80-87441-04-6.
- [53] CHEN, Frederick T, Wei-Su CHEN, Ming-Jinn TSAI a Tzu-Kun KU. Sidewall profile engineering for the reduction of cut exposures in self-aligned pitch division patterning. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*. 2014, roč. 13, č. 1, s. 011008–3. Dostupné z: doi:10.1117/1.JMM.13.1.011008.
- [54] MICROCHEM CORP. *NANO™ PMMA and Copolymer Developer* [online]. c2001 [cit. 2018-2-17]. Dostupné z: [http://microchem.com/pdf/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf)
- [55] GUSMAN, Andrea, Srivigyan CHANDU a Frank YAGHMAIE. *ZEP520A – New resist for Electron Beam Lithography* [online]. [Cit. 2018-2-17]. Dostupné z: <http://research.engineering.ucdavis.edu/cnm2/wp-content/uploads/sites/11/2013/05/ZEP520A-Process.pdf>
- [56] NANOFAB. *HSQ Spin Curves* [online]. University of Alberta, 2011 [cit. 2018-3-3]. Dostupné z: [https://www.nanofab.ualberta.ca/wp-content/uploads/downloads/2011/04/HSQ\\_Spin\\_Curves.pdf](https://www.nanofab.ualberta.ca/wp-content/uploads/downloads/2011/04/HSQ_Spin_Curves.pdf)
- [57] HUMÁR, Anton. *Materiály pro řezné nástroje*. Praha: MM Publishing, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [58] GEORGE, Steven M. Atomic layer deposition: An overview. *Chemical reviews*. 2010, roč. 110, č. 1, s. 112–128. Dostupné z: doi:10.1021/cr900056b.

- [59] KŘÍŽ, Antonín. *Tenké vrstvy* [online]. 2005 [cit. 2018-3-17]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [60] SREE HARSHA, K. S. *Principles of physical vapor deposition of thin films*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2006. ISBN 978-0-08-044699-8.
- [61] *Laboratoř pro depozici vrstev s užitím iontových svazků (IBAD) a leptání iontovými svazky*. [online]. Ústav Fyzikálního inženýrství, [cit. 2018-3-17]. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/ufi.php?Action=0&Id=1425>
- [62] *Electron-beam physical vapor deposition*. [online]. 2017 [cit. 2018-3-7]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electron-beam\\_physical\\_vapor\\_deposition&oldid=810393269](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electron-beam_physical_vapor_deposition&oldid=810393269)
- [63] PAVERA, Michal. *Automatizace a řízení depozice multivrstev metodou IBS/IBAD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011.
- [64] KLEMENT, Robert. *Měření rezonančních vlastností plazmonických nanostruktur v transmisním a reflexním režimu spektroskopie dalekých polí*. Brno, 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [65] *Lithographic wetbench for coating (SUSS-WETBENCH)*. [online]. Brno: CEITEC Nano, c2006 [cit. 2018-4-27]. Dostupné z: <http://nano.ceitec.cz/lithographic-wetbench-for-coating-suss-wetbench/>
- [66] *Scanning Electron Microscope/E-beam writer TESCAN MIRA3*. [online]. Brno: CEITEC Nano, c2006 [cit. 2018-4-27]. Dostupné z: <http://nano.ceitec.cz/scanning-electron-microscope-e-beam-writer-tescan-mira3/>
- [67] *Electron beam evaporator BESTEC*. [online]. Brno: CEITEC Nano, c2006 [cit. 2018-4-27]. Dostupné z: <http://nano.ceitec.cz/electron-beam-evaporator-bestec/>