



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

MĚŘENÍ REZONANČNÍCH VLASTNOSTÍ PLAZMONICKÝCH NANOSTRUKTUR V TRANSMISNÍM A REFLEXNÍM REŽIMU SPEKTROSKOPIE DALEKÝCH POLÍ

MEASUREMENT OF RESONANT PROPERTIES OF PLASMONIC NANOSTRUCTURES IN
TRANSMISSION AND REFLECTION MODE OF FAR-FIELD SPECTROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Mgr. ROBERT KLEMENT

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. TOMÁŠ ŠIKOLA, CSc.

Abstrakt

Optická spektroskopie v dalekém poli umožňuje měření lokalizovaných plazmonických rezonancí na kovových nanostrukturách různých tvarů a velikostí při jejich osvětlení spojitém světlem. Při použití mikroskopie v temném poli je možné naměřit rozptyl na lokalizovaném plazmonu excitovaném na jediné izolované nanostrukturu. Za účelem těchto měření byla sestavena aparatura založená na komerčním systému duálního mikroskopu Nanonics. Experimenty provedené v rámci této práce ukazují vysokou citlivost aparatury v jejím současném stavu, umožňující naměření plazmonické rezonance jediné nanočástice. Navržená vylepšení aparatury by měla v blízké budoucnosti vést ještě k větší citlivosti a přesnosti měření.

Summary

Far-field optical spectroscopy allows for measurement of plasmonic resonances on metallic nanostructures of various shapes and sizes when illuminated by continuous light. Employing dark-field microscopy makes it possible to measure scattering on a localised plasmon excited on a single, isolated nanostructure. For the purpose of these measurements an apparatus based on commercial dual microscope system Nanonics has been put together. Experiments carried out during work on this thesis have shown a great sensitivity of the apparatus in its present form, allowing to measure a plasmonic resonance of a single nanoparticle. Proposed improvements of the apparatus should lead to even greater sensitivity and precision of measurements in the near future.

Klíčová slova

Nanofotonika, plazmonika, lokalizované plazmony, mikroskopie v temném poli, spektroskopie v dalekém poli

Keywords

Nanophotonics, plasmonics, localised plasmons, dark-field microscopy, far-field spectroscopy

KLEMENT, R. *Měření rezonančních vlastností plazmonických nanostruktur v transmisním a reflexním režimu spektroskopie dalekých polí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 44 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Mgr. Robert Klement

Děkuji svému vedoucímu prof. RNDr. Tomáši Šikolovi, CSc. za možnost podílet se na výzkumu v oboru nanofotoniky na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT. Při práci jsem úzce spolupracoval s plazmonickým týmem studentů na Ústavu fyzikálního inženýrství, jmenovitě patří největší dík Ing. Petru Dvořákovi za mnohé konzultace a zaučení v experimentálních postupech, dále Ing. Filipu Ligmajerovi, Bc. Jiřímu Babockému a Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi za výrobu vzorků a s tím spojené konzultace, v neposlední řadě pak Ing. Martinu Hrtoňovi a Ing. Lukáši Břínkovi za teoretické konzultace experimentálních výsledků.

Mgr. Robert Klement

Obsah

1	Úvod	2
2	Stručná historie a teoretický základ	4
2.1	Historie	4
2.2	Plazmonické excitace	5
2.2.1	Elektromagnetické vlastnosti kovů	5
2.2.2	Povrchové plazmonové polaritony (SPP)	7
2.2.3	Lokalizované plazmony (LSP)	10
2.2.4	Metody měření LSP na nanostrukturách	12
3	Použité metody výroby nanostruktur	14
3.1	Elektronová litografie	14
3.1.1	Příprava substrátu	14
3.1.2	Depozice rezistu	15
3.1.3	Ozařování elektronovým svazkem	15
3.1.4	Vyvolání rezistu	17
3.1.5	Depozice kovové vrstvy	18
3.1.6	Lift-off proces	19
3.1.7	Zařízení použitá pro výrobu litografických vzorků	19
3.2	Selektivní depozice z koloidního roztoku	20
4	Měření lokalizovaných plazmonů	21
4.1	Aparatura	21
4.2	Měřené vzorky	22
4.2.1	Vzorky vyrobené pomocí elektronové litografie	23
4.2.2	Vzorek vyrobený pomocí selektivní depozice z koloidního roztoku	27
4.3	Spektrální odezvy kovových nanostruktur	27
4.3.1	Závislost spektrální odezvy na šířkovém rozměru hranolových antén	29
4.3.2	Hradby na okrajích antén	34
4.3.3	Závislost spektrální odezvy na orientaci hranolových antén	34
4.3.4	Závislost spektrální odezvy na šířkovém rozměru antén a různých rozestupech mezi jednotlivými anténami	36
4.3.5	Závislost spektrální odezvy na rozestupech diskových antén	37
4.3.6	Spektrální odezvy jednotlivých hranolových a diskových antén a limitní možnosti aparatury v její současné podobě	37
4.3.7	Spektrální odezvy nanokuliček	40
5	Závěr	41
6	Seznam použitých zkratk	44

1. Úvod

Nanofotonika je část inženýrské optiky, jež se zabývá studiem chování světla na nanometrových škálách. Jedním z jejích cílů je překonání difrakčního limitu při studiu povrchů a mikro/nano struktur. Rozlišovací schopnost, které můžeme dosáhnout u běžné mikroskopie v režimu dalekých polí, je Rayleighovým kritériem omezena zhruba na polovinu vlnové délky použitého světla, tedy řádově na stovky nanometrů. Mezi nanofotonické technologie, které byly úspěšně vyvinuty za účelem tento limit překonat, patří např. optická rastrovací mikroskopie v blízkém poli (NSOM/SNOM, Near-field scanning optical microscopy), rastrovací tunelová mikroskopie (STM, Scanning tunneling microscopy) a plazmonová optika. Princip SNOM lze zjednodušeně popsat takto: Detektor je umístěn do velmi malé vzdálenosti (o mnoho menší než je vlnová délka použitého světla) od studovaného vzorku, důsledkem čehož již rozlišení obrazu není omezeno Rayleighovým kritériem, ale velikostí apertury detektoru. Rozlišení, kterého lze pomocí této techniky dosáhnout, je 2 – 5 nm ve vertikálním směru a 20 nm v laterálním směru [1]. Technika STM, jež byla vyvinuta v laboratořích IBM v roce 1981 a která svým autorům vysloužila Nobelovu cenu za fyziku v roce 1986, využívá pro studium vzorků kvantového tunelového jevu. Když je vodivý hrot umístěn velmi blízko vzorku a mezi vzorek a hrot je aplikováno elektrické napětí, elektrony mohou tunelovým jevem projít skrz vakuum mezi hrotem a vzorkem. Výsledný tunelový proud je pak úměrný lokální hustotě stavů částic ve vzorku. Typické rozlišení techniky STM je 0.1 nm v laterálním směru a 0.01 nm ve vertikálním směru [2].

Disciplínou, kterou se zabýváme v této diplomové práci, je plazmonika, jež studuje tzv. plazmonické excitace vznikající interakcí elektromagnetického pole s vodivými elektrony v kovech. Plazmony jsou kvazičástice vznikající kvantováním kolektivních oscilací vodivostních elektronů, podobně jako fonony a fotony vznikají kvantováním mechanických, respektive elektromagnetických oscilací. V případě spjatých oscilací elektronů s fotony elektromagnetického záření hovoříme o plazmonových polaritonech (zkráceně pouze plazmonech). Rozlišujeme tzv. objemové plazmony, což jsou podélné oscilace elektronů okolo kladných iontů uvnitř kovu pro limitní případ vlnového vektoru $\mathbf{k} = 0$, povrchové plazmonové polaritony (**SPP**, surface plasmon polaritons) a lokalizované povrchové plazmony (**LSP**, localised surface plasmons). Zatímco SPP jsou elektromagnetické vlny spjaté s elektronovým plynem vodiče šířící se podél rozhraní vodič - dielektrikum, LSP jsou nešířící se elektromagnetické vlny spjaté s oscilacemi vodivostních elektronů v kovových nanostrukturách omezených rozměrů (např. kuliček, hranolů atd.). Plazmonické excitace na kovových nanostrukturách mohou vést k zesílení elektromagnetického záření na menších rozměrech, než je jeho vlnová délka. Ačkoli se jedná o fyziku velmi malých rozměrů, plazmonika vychází z klasické elektromagnetické teorie dle Maxwellových rovnic.

V této práci se zabýváme měřením lokalizovaných plazmonů excitovaných na nanostrukturách různých tvarů a rozměrů. Použitým materiálem je v našem případě zlato (Au) na křemíkovém (Si) substrátu. Zlaté nanočástice a nanostruktury mají díky svým optickým vlastnostem v plazmonice výsadní postavení. Samostatně Au nanočástice jsou potenciálně využitelné zejména jako biosenzory pro svou biokompatibilitu a citlivost příslušných plazmonických rezonancí na okolní prostředí [3]. Díky faktu, že plazmonické rezonance zlatých nanočástic se nacházejí ve viditelné oblasti spektra, se tato citlivost projevuje různým zabarvením částic v různých prostředích při osvětlení spojitým světlem. Nanočas-

tice umístěné na pevném substrátu pak mohou být využity např. ke zvýšení účinnosti fotovoltaických článků [4].

Hlavním cílem práce je sestavení aparatury vhodné k měření lokalizovaných plazmonů, ověření její funkčnosti a zejména zjištění její citlivosti a navržení možných řešení vedoucích k jejímu zvýšení.

V následující kapitole je uvedena stručná historie plazmoniky jako vědního oboru a její teoretický základ. Jsou také nastíněny různé metody používané pro měření rezonančních vlastností plazmonických nanostruktur. V následující části je popsána aparatura pro měření plazmonických rezonancí v režimu spektroskopie dalekých polí a vzorky s kovovými nanostrukturami, jejichž rezonanční vlastnosti měříme. Následně jsou prezentována naměřená spektra, která jsou porovnána s numericky nasimulovanými teoretickými spektry. V závěru jsou diskutována omezení použité aparatury a navrhnutá možná vylepšení, jež povedou ke zvýšení její citlivosti.

2. Stručná historie a teoretický základ

V úvodních teoretických kapitolách bylo čerpáno zejména ze stěžejních textů o plazmonice, konkrétně z učebnic Heinz Raether - Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings z roku 1986 [5], modernější učebnice Stefan A. Maier - Plasmonics: Fundamentals and applications [6] a okrajově také z knihy Novotný, Hecht - Principles of nano-optics [7].



Obrázek 2.1: Lykúrgův pohár vyroben ze skla s příměsí koloidního zlata. Je zabarven do zelena, když je viděn v odraženém světle, tedy např. v denním světle, a do červena, když je zdroj světla umístěn uvnitř poháru, a pohár je tedy viděn v proslém světle. Převzato z [8].

2.1. Historie

Jedna ze dvou základních excitací plazmoniky - **SPP** - byla poprvé teoreticky popsána na přelomu 19. a 20. století. Stalo se tak v kontextu šíření rádiových vln podél povrchu vodiče v pracích Sommerfelda a Zennecka [9, 10]. Již v roce 1902 pak byl popsán anomální pokles intenzity ve vizuálních spektrech při odrazu světla od kovových mřížek [11]. Až v roce 1941 však byl tento pokles asociován s předchozími teoretickými pracemi Sommerfelda a Zennecka o povrchových plazmonech [12]. Ztrátové jevy spojené s interakcemi na površích kovů byly zaznamenány také difrakcí elektronových svazků na tenkých kovových fóliích [13]. V roce 1968 se podařilo excitovat SPP pomocí tzv. prism couplingu ([14]) a byl zaveden jednotný popis SPP. Matematický popis **LSP**, tzv. Mieho teorie, existuje také již od počátku dvacátého století [15].

2. STRUČNÁ HISTORIE A TEORETICKÝ ZÁKLAD

Jedno z nejznámějších historických využití plazmoniky pochází z Říma okolo roku 400 našeho letopočtu, kdy bylo využito kovových nanočástic pro dekorativní účely. Nejznámějším příkladem je tzv. Lykúrgův pohár (obr. 2.1). Sklo, z něhož je tento pohár vyroben, obsahuje příměs zlata a stříbra v podobě krystalů jejich slitiny o velikostech zhruba 70 nanometrů. Při osvětlení poháru pak dochází k jeho zabarvení, což je způsobeno rozptylem části viditelného spektra prostřednictvím LSP excitovaných na nanočásticích. V historii se využití příměsí nanočástic a mikročástic pro dekorativní účely objevuje ještě několikrát.

2.2. Plazmonické excitace

Ačkoli můžeme plazmonické excitace popisovat kvantově mechanicky, s dostatečnou přesností vystačíme s klasickou elektromagnetickou teorií, a to i v případě studia LSP na částicích s charakteristickými rozměry v řádech jednotek nanometrů. Důvodem jsou velmi malé rozdíly mezi diskretními elektronovými energieovými hladinami v porovnání s termální energií při pokojových teplotách, způsobené vysokou hustotou volných nosičů náboje v kovech.

2.2.1. Elektromagnetické vlastnosti kovů

Základními stavebními kameny klasické elektromagnetické teorie jsou Maxwellovy rovnice, zde uvedené v jejich makroskopické variantě:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{ext}} \quad (2.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.1b)$$

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

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.1d)$$

kde \mathbf{E} je intenzita elektrického pole, \mathbf{D} je elektrická indukce, jež vyjadřuje elektrické pole bez započtení elektrických nábojů vázaných v prostředí, \mathbf{B} je magnetická indukce a \mathbf{H} je intenzita magnetického pole, jež zahrnuje pouze vnější zdroje magnetického pole. ρ_{ext} a \mathbf{J}_{ext} vyjadřují náboj a hustotu proudů vnějšího prostředí ($\rho = \rho_{\text{ext}} + \rho_{\text{int}}$, $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{ext}} + \mathbf{J}_{\text{int}}$). Vztah mezi elektrickými veličinami \mathbf{D} a \mathbf{E} a magnetickými veličinami \mathbf{H} a \mathbf{B} vyjadřují následující vztahy:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.2a)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \quad (2.2b)$$

2.2. PLAZMONICKÉ EXCITACE

kde ε_0 je permitivita vakua, μ_0 je permeabilita vakua, \mathbf{P} je vektor polarizace a \mathbf{M} je vektor magnetizace. Pro případ homogenních, isotropních a nemagnetických prostředí platí následující vztahy mezi makroskopickými poli:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.3a)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (2.3b)$$

kde ε je relativní permitivita, také nazývaná dielektrická konstanta a $\mu = 1$ je relativní permeabilita nemagnetického prostředí. Důležitým vztahem pro další výklad je také vztah mezi vnitřní proudovou hustotou \mathbf{J}_{int} a intenzitou elektrického pole:

$$\mathbf{J}_{\text{int}} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.4)$$

kde veličinu σ označujeme jako elektrickou vodivost. Po zobecnění rovnic 2.3a a 2.4 na nehomogenní média (veličiny jsou nyní závislé na poloze \mathbf{r} a čase \mathbf{t} a součiny v rovnicích jsou nahrazeny konvolucemi), jejich transformaci do Fourierova prostoru (veličiny jsou nyní závislé na nových proměnných, konkrétně vlnovém vektoru \mathbf{k} a úhlové frekvenci ω a díky Parsevalovu teorému se konvoluce změny zpět na součin) a dalšími úpravami docházíme ke vztahu mezi relativní permitivitou, kterou nyní budeme nazývat dielektrickou funkcí, a elektrickou vodivostí:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (2.5)$$

Elektromagnetické jevy v kovech mohou být popsány jak dielektrickou funkcí, tak elektrickou vodivostí. Dielektrickou funkci $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ zjednodušíme v limitu prostorově lokální odezvy na $\varepsilon(\omega)$. Dielektrická funkce a elektrická vodivost jsou obecně komplexní funkce úhlové frekvence ($\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$, $\sigma(\omega) = \sigma_r(\omega) + i\sigma_i(\omega)$). K popisu optických jevů v kovech se také často využívá komplexní index lomu $N = n + i\kappa$, kde κ označujeme jako extinkční koeficient. Komplexní index lomu je definován jako $N = \sqrt{\varepsilon}$, z čehož plynou vztahy:

$$\varepsilon_r = n^2 - \kappa^2 \quad (2.6a)$$

$$\varepsilon_i = 2n\kappa \quad (2.6b)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_r}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} \quad (2.6c)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_i}{2n}. \quad (2.6d)$$

Imaginární část komplexního indexu lomu κ a dielektrické funkce ε_i tedy určují míru absorpce elektromagnetického záření v daném prostředí.

Komplexní dielektrická funkce plně popisuje disperzní vlastnosti daného materiálu. V případě kovů dielektrickou funkci a optické vlastnosti popisuje tzv. Drudeho-Sommerfeldův model [16]. V tomto modelu se plyn volných elektronů o koncentraci n pohybuje přes nehybné pozadí, tvořené pozitivními ionty. Srážky volných elektronů jsou popsány zjednodušeně, a to tak, že trvají infinitezimálně krátkou dobu a vedou ke skokové změně rychlosti a směru pohybu elektronu, přičemž tato změna nezávisí na předchozích srážkách

2. STRUČNÁ HISTORIE A TEORETICKÝ ZÁKLAD

a střední doba mezi srážkami nezávisí na poloze ani na rychlosti elektronů. Pokud uvažujeme volný elektron v elektrickém poli harmonicky se měnícím v čase ($\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$), můžeme řešit pohybovou rovnici

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -e \mathbf{E}(t), \quad (2.7)$$

kde m_e je hmotnost elektronu, γ je frekvence srážek a e je elementární náboj. Řešením pro $\mathbf{x}(t)$ je pak

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (2.8)$$

Vychýlené elektrony přispívají k vektoru polarizace $\mathbf{P} = -ner$. Dosazením do rovnice 2.2a pak dostáváme vztah pro dielektrickou funkci podle Drudeho – Sommerfeldova modelu

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.9)$$

kde $\omega_p = (\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e})^{1/2}$ je tzv. plazmová frekvence volného plynu elektronů v daném kovu, určená koncentrací elektronů n . Po rozdělení na reálnou a imaginární část dielektrická funkce vypadá následovně:

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

Kov si zachovává svůj kovový charakter, je-li reálná část $\varepsilon(\omega)$ záporná, tj. pro frekvence nižší než plazmová frekvence ω_p . Pro frekvence blíží se plazmové frekvenci nastává zanedbatelné tlumení, kdy $\gamma \rightarrow 0$, a získáváme zjednodušený vztah

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.11)$$

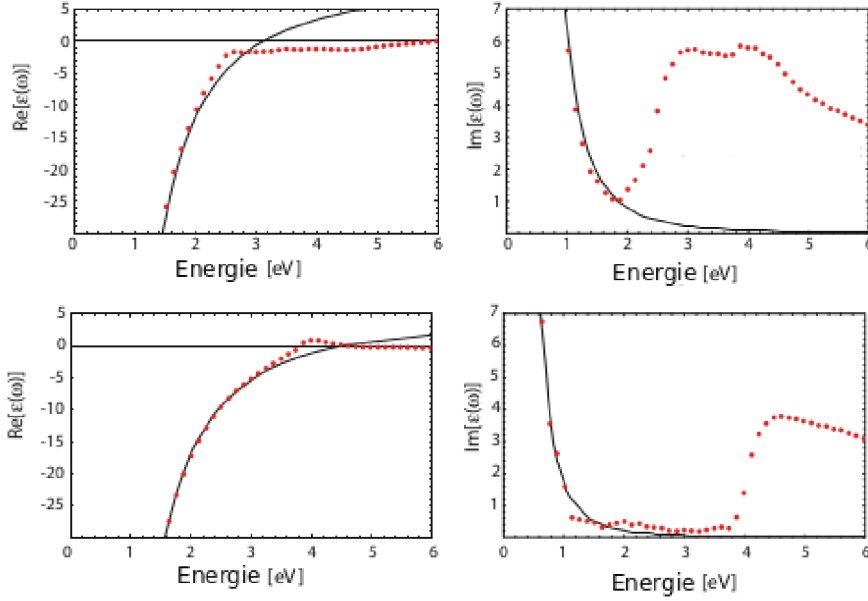
U vzácných kovů jako je např. zlato či stříbro, je platnost tohoto vztahu omezena na nižší frekvence, jelikož postupně začíná docházet k mezipásmovým přechodům elektronů do vodivostního pásu, což vede k nárůstu imaginární části ε_i (obr. 2.2). Pro frekvence vyšší, než je ω_p , kovy přecházejí do transparentního režimu, pro velmi malé frekvence, kdy $\omega \ll \gamma$, a tedy $\varepsilon_i \gg \varepsilon_r$, jsou pak kovy silně absorbující.

Obecně se tedy optické vlastnosti kovů dají shrnout následovně: Od nejnižších frekvencí elektromagnetického záření až po infračervené jsou kovy zcela odrazivé a neprůhledné, zatímco u optických frekvencí začíná část záření pronikat dovnitř kovu. U vysokofrekvenčního okraje viditelného světla pak kovy přecházejí do dielektrického režimu, což vede k transparentnosti kovu či vysoké absorpci uvnitř kovu.

2.2.2. Povrchové plazmonové polaritony (SPP)

SPP jsou elektromagnetické excitace šířící se podél rozhraní dielektrikum-kov, evanescentně omezené v kolmém směru, vznikající spjatými oscilacemi elektromagnetického pole s vodivostními elektrony.

2.2. PLAZMONICKÉ EXCITACE



Obrázek 2.2: *Horní část:* Reálná a imaginární část dielektrické funkce $\varepsilon(\omega)$ volného plynu elektronů (plná čára) nejlépe odpovídající skutečným naměřeným hodnotám pro zlato (červené body [17]). Nárůst imaginární části dielektrické funkce je způsoben přechody vázaných elektronů do vodivostního pásu při vyšších frekvencích. *Spodní část:* To samé pro stříbro. Převzato z [6] a upraveno.

Obecná vlnová rovnice elektromagnetického pole se dá odvodit zkombinováním rovnic 2.1c a 2.1d a použitím identit vektorové algebry. Při předpokladu zanedbatelné proměnnosti dielektrické funkce ε na vzdálenostech v řádu vlnové délky světla docházíme k rovnici:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.12)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Uvažujeme-li dále harmonickou závislost intenzity elektrického pole na čase ($\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$), dostáváme tzv. Helmholtzovu rovnici:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0, \quad (2.13)$$

kde $k_0 = \frac{\omega}{c} = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$. Uvažujeme-li jednodimenzionální problém, kdy se vlna šíří podél osy x , jež se nachází na rozhraní dielektrikum-kov (obr. 2.3), a zavedeme-li komplexní konstantu šíření β , jež se rovná x -ové složce vlnového vektoru \mathbf{k} , získáváme následující formu vlnové rovnice:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \mathbf{E} = 0, \quad (2.14)$$

kdy podobnou rovnici můžeme napsat i pro intenzitu magnetického pole \mathbf{H} . Zvolená geometrie umožňuje dvě nezávislá řešení této rovnice, konkrétně v tzv. transverzálně magnetické (TM) polarizaci, kdy $E_x \neq 0$, $E_y = 0$, $E_z \neq 0$ a $H_x = 0$, $H_y \neq 0$, $H_z = 0$, a v transverzálně elektrické polarizaci, kdy $E_x = 0$, $E_y \neq 0$, $E_z = 0$ a $H_x \neq 0$, $H_y = 0$, $H_z \neq 0$. Z analýzy těchto dvou řešení se ukazuje, že TE mód nesplňuje podmínku kontinuity E_y a H_x na rozhraní mezi dielektrikem a kovem a má tedy jen triviální řešení,

2. STRUČNÁ HISTORIE A TEORETICKÝ ZÁKLAD

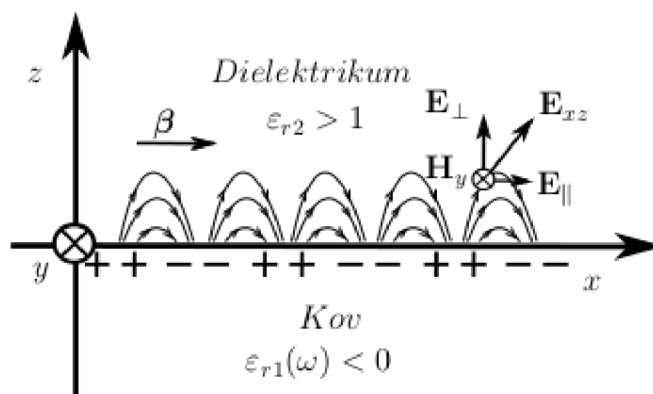
z čehož vyplývá, že SPP existují jen v případě TM polarizace a to pouze za podmínky, kdy reálná část dielektrické funkce kovu $\varepsilon_1 < 0$, což nastává pouze pro frekvence nižší, než plazmová frekvence ω_p , jež je charakteristická pro daný kov. Vlnová rovnice v TM polarizaci vypadá následovně:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) H_y = 0. \quad (2.15)$$

Samotné komponenty \mathbf{E} a \mathbf{H} jsou v tomto případě popsány rovnicemi

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (2.16a)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} H_y. \quad (2.16b)$$



Obrázek 2.3: Schéma povrchového plazmonového polaritonu v transverzálně magnetické polarizaci na rozhraní dielektrika a kovu. Převzato z [18].

Pokud stále uvažujeme zvolenou jednoduchou geometrii a hledáme vlny omezené na rozhraní dvou prostředí, tedy s evanescentním poklesem ve směru osy z , řešením vlnové rovnice za potřebných okrajových podmínek obdržíme výsledek, že vlna omezená na rozhraní se bude šířit jen když reálné části dielektrických funkcí dvou prostředí budou mít opačné znaménko, což odpovídá rozhraní dielektrikum-kov. Velikost konstanty šíření β je popsána disperzní relací

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.17)$$

kde $\varepsilon_1 = \varepsilon_{r1} + i\varepsilon_{i1}$ je dielektrická funkce kovu a $\varepsilon_2 = \varepsilon_{r2} + i\varepsilon_{i2}$ je dielektrická funkce dielektrika.

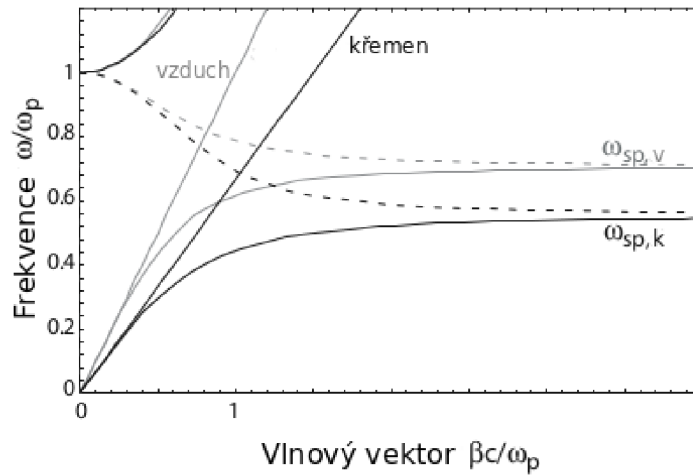
Na obr. 2.4 je vykreslena disperzní relace 2.17 na rozhraní ideálního vodiče ($\varepsilon_i = 0$) a vzduchu, respektive křemene. Pro vysoké frekvence $\omega > \omega_p$ (levá horní část obrázku) řešení nepředstavuje povrchové vlny a kov je pro toto záření transparentní. Ukazuje se, že pro tyto frekvence dochází ke kolektivním podélným kmitům volného plynu elektronů uvnitř kovu a tyto oscilační módy nazýváme objemové plazmony. Část křivek napravo od světelných čar představují samotné SPP vázané na rozhraní mezi dielektrikem a kovem.

2.2. PLAZMONICKÉ EXCITACE

Mezi těmito dvěma režimy se vyskytuje oblast frekvencí, pro které existuje pouze imaginární složka vlnového vektoru β a nedochází tedy k žádnému šíření vzruchů. Pro malé hodnoty β , kterým odpovídá nízká frekvence záření, je disperzní křivka blízká světelné křivce a SPP jsou označovány jako Sommerfeldovy - Zenneckovy vlny [10, 19]. V limitě krátkých vln, tedy pro vysoké hodnoty β , se disperzní relace přibližuje charakteristické frekvenci povrchových plazmonů:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}. \quad (2.18)$$

Tento limit představuje elektrostatický charakter řešení, kdy se grupová rychlost limitně blíží nule, a označujeme jej jako povrchový plazmon. Z grafu je dále patrné, že propagační vektor SPP se pro danou frekvenci neshoduje s vlnovým vektorem budícího světla. Z tohoto důvodu jsou pro excitaci SPP nutné speciální budičí mechanismy, neboť je není možné excitovat pouhým osvětlením.



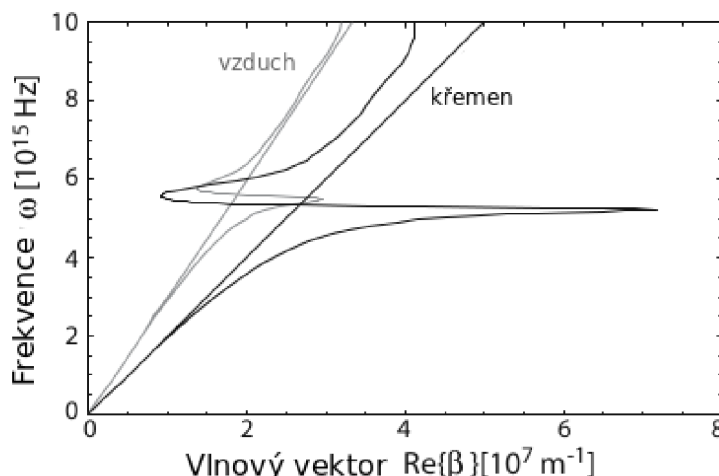
Obrázek 2.4: Lineární závislosti představují disperzní relace světla ve vzduchu a v křemeni $k_0 = \omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$. Křivky představují disperzní relace SPP na rozhraní mezi ideálním vodičem dle Drudeho modelu a vzduchem (šedá barva), respektive křemenem (černá barva). Plné křivky představují závislosti reálné části vlnového vektoru na frekvenci, zatímco přerušované závislosti imaginární části. Převzato z [6] a upraveno.

Uvažujeme-li neideální vodič, kdy dochází k tlumení kvůli srážkám a přechodům elektronů, větev disperzní relace odpovídající povrchovým plazmonům má nyní maximální hodnotu vlnového vektoru β odpovídající frekvenci povrchových plazmonů ω_{sp} . Také jsou nyní dovolené tzv. kvazivázané módy, odpovídající frekvencím mezi ω_{sp} a ω_p (obr. 2.5).

2.2.3. Lokalizované plazmony (LSP)

Narozdíl od SPP, lokalizované plazmony jsou *nešířící se* excitace vodivostních elektronů kovových nanostruktur spjaté s elektromagnetickým polem. Rezonance může nastat díky zakřivenému povrchu nanostruktur, jenž působí zpětnou silou na excitované elektrony. Plazmonická rezonance pak vede k lokálnímu zesílení elektromagnetického pole uvnitř nanočástice i v jejím blízkém okolí. Narozdíl od povrchových plazmonů lze, opět díky jejich zakřivenému povrchu, lokalizované plazmony excitovat pouze dopadajícím světlem. Na rezonanční vlastnosti má kromě použitého kovu značný vliv tvar a velikost nanostruktur.

2. STRUČNÁ HISTORIE A TEORETICKÝ ZÁKLAD



Obrázek 2.5: Stejně jako u obr. 2.4, ale pro kov s nenulovým tlumením ($\gamma \neq 0$ - neideální vodič). Konkrétně se jedná o stříbro a disperzní relace jsou vykresleny podle hodnot dielektrické funkce stříbra z [17]. Převzato z [6] a upraveno.

Velký význam u lokalizovaných plazmonů mají nanočástice vyrobené ze zlata a stříbra, jelikož jejich rezonance spadají do viditelné oblasti světla. Rezonančně zesílený rozptyl a absorpce světla na nanočásticích pak může vést k barevným efektům, které byly v historii používány pro dekorativní účely (viz sekce 2.1).

Uvažujeme-li nanoobjekt s charakteristickým rozměrem $d \ll \lambda$, kde λ je vlnová délka použitého záření, interakci nanoobjektu s elektromagnetickým polem můžeme popsat tzv. kvazistatickou aproximací, při které předpokládáme, že fáze elektromagnetického záření je konstantní uvnitř částice.

Předpokládejme nejprve, že nanočástice sférického tvaru o průměru a , charakterizovaná dielektrickou funkcí ε je umístěna do elektrostatického pole o velikosti E_0 v prostředí s dielektrickou funkcí ε_p . Řešíme-li Laplaceovu rovnici pro potenciál $\nabla^2 \Phi = 0$, dostáváme po aplikování okrajových podmínek následující výrazy pro potenciál vně nanočástice:

$$\Phi_{vn} = -E_0 r \cos \phi + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_p r^3}, \quad (2.19)$$

kde \mathbf{p} je dipólový moment

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_p\alpha E_0. \quad (2.20)$$

Veličinu α nazýváme komplexní polarizovatelností, která v případě koule o rozměru menším než vlnová délka světla a v elektrostatické aproximaci nabývá tvaru

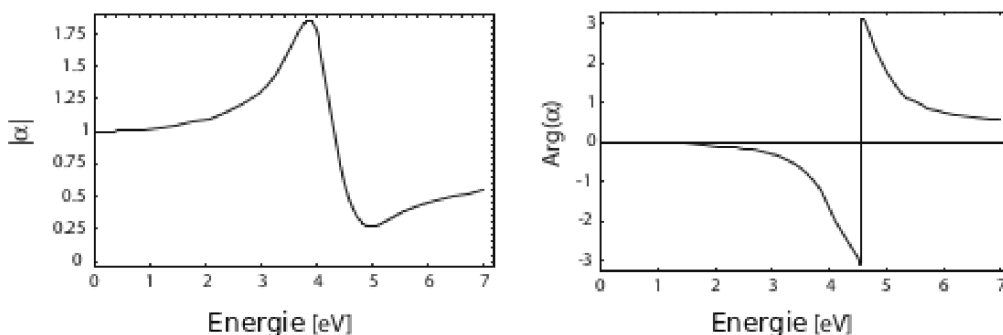
$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon + 2\varepsilon_p}. \quad (2.21)$$

Je zřejmé, že intenzita elektrického pole v okolí koule bude zesílena v závislosti na polarizovatelnosti α . Pro případ minimální hodnoty jmenovatele $\varepsilon + 2\varepsilon_p$ nastává rezonanční maximum polarizovatelnosti a pro případ malé nebo pomalu se měnící hodnoty ε_i dostáváme tzv. Frohlichovu podmínku

$$\varepsilon_r = -2\varepsilon_p \quad (2.22)$$

2.2. PLAZMONICKÉ EXCITACE

pro rezonanční mód nazvaný dipólový povrchový plazmon, jenž je základním oscilačním módem. Dosadíme-li do výrazu 2.21 dielektrickou funkci $\varepsilon(\omega)$ ve tvaru dle Drudeho modelu (rovnice 2.9), vyjde nám pro polarizovatelnost závislost zobrazená na obr. 2.6. Je zřejmé, že frekvence, při které nastává rezonance polarizovatelnosti, je silně závislá na ε_p , tedy na vlastnostech okolního prostředí, z čehož plyne možnost využití nanočástic a lokalizovaných plazmonů pro senzorické aplikace.



Obrázek 2.6: Amplituda a fáze polarizovatelnosti sférické nanočástice pro případ dielektrické funkce dle Drudeho modelu, nejlépe odpovídající skutečným hodnotám pro stříbro [17]. Frekvence dopadajícího záření je vyjádřena v jednotkách energie. Převzato z [6] a upraveno.

Předpokládejme nyní harmonicky oscilující rovinnou vlnu $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ dopadající na nanočástici. Indukovaný dipólový moment $\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_p\alpha\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ má za následek rozptyl dopadajícího záření a nanočástici lze považovat za zářící dipól. Odpovídající výrazy pro účinný průřez rozptylu C_{sca} a absorpce C_{abs} lze odvodit pomocí Poyntingova vektoru oscilujícího elektrického dipólu

$$C_{\text{sca}} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon + 2\varepsilon_p} \right|^2, \quad (2.23a)$$

$$C_{\text{abs}} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon + 2\varepsilon_p} \right]. \quad (2.23b)$$

Ukazuje se, že tento speciální případ sférické nanočástice dostatečně dobře popisuje obecné vlastnosti LSP na částicích o rozměrech pod 100 nm při ozařování viditelným či infračerveným světlem. Pro větší částice se projevuje změna fáze záření uvnitř částice a je nutný elektrodynamický popis interakce částice se zářením. Tento popis poskytuje tzv. Mieho teorie ([15]), kterou se ale v této práci zabývat nebudeme. Zmíňme pouze, že při rozměrech nanočástice srovnatelných nebo vyšších, než je vlnová délka světla, mohou být kromě základního módu excitovány i vyšší harmonické módy plazmonických oscilací.

2.2.4. Metody měření LSP na nanostrukturách

Jak bylo vysvětleno v části 2.2.3, lokalizované plazmony je možné excitovat pouze dopadajícím světlem. Při ozařování spojitým světlem je možné zkoumat plazmonické rezonance pomocí spektroskopie v dalekém poli. Nanostruktury v závislosti na svém účinném průřezu pro rozptyl C_{sca} a pro absorpci C_{abs} rozptylují a absorbují část dopadajícího světla, odpovídajícího plazmonickým rezonancím vzniklým na nanostrukturách.

2. STRUČNÁ HISTORIE A TEORETICKÝ ZÁKLAD

Extinkční mikroskopie v dalekém poli je nejjednodušší metodou pozorování lokalizovaných plazmonů. Prakticky se většinou provádí tak, že ozařujeme vzorek spojitým světlem a detekujeme prošlé světlo. Část původního světla byla nanostrukturami na vzorku absorbována či rozptýlena a po rozložení světla prošlého vzorkem pomocí spektrometru pozorujeme ve výsledném spektru absorpční píky. Ukazuje se ovšem, že pomocí této metody je možné detekovat signál pouze ze souboru nanostruktur a pro naměření signálu z jediné nanostruktury není tato metoda dostatečně citlivá.

Při použití mikroskopie v temném poli, jež bude podrobně popsána v části 4.1, na detektor dopadá pouze světlo rozptýlené na nanostrukturách umístěných na vzorku. Po rozložení tohoto světla ve spektrometru můžeme ve výsledných spektrech identifikovat emisní píky náležející plazmonickým rezonancím. Tato metoda je citlivější než metoda extinkční mikroskopie a umožňuje naměření plazmonické rezonance od jediné nanočástice.

Přesnou, nicméně technologicky náročnější metodu představuje mikroskopie v blízkém poli, jež byla zmíněna v úvodní části. Při této metodě se používá hrot v podobě optického vlákna o rozměrech v řádu 100 nm, který je umístěn do extrémní blízkosti měřené nanostruktury. Hrotové vlákno může být použito pro osvětlení nanostruktur a rozptýlené světlo v tomto případě detekujeme v dalekém poli, nebo je vzorek evanescentně ozařován ze strany substrátu a vláknem sbíráme plazmonický signál.

3. Použité metody výroby nanostruktur

Způsoby výroby nanočástic a nanostruktur můžeme rozdělit na tzv. top-down (shora dolů) a bottom-up (zespoda nahoru) metody. Při top-down metodách selektivně odstraňujeme vrstvu, původně pokrývající celý povrch substrátu, což vede k zachování pouze chtěných tvarů a struktur. Příkladem top-down přístupů je chemické leptání a různé litografické metody, např. optická litografie, elektronová litografie či ozařování fokusovaným iontovým svazkem. Při optické litografii je třeba použít masku, díky které jsou ozářena pouze potřebná místa, ozáření posléze vede k chemickým změnám vrstvy na povrchu vzorku, jež vedou k její menší či větší rozpustnosti v konkrétním rozpouštědle. Při elektronové litografii, která je podrobně popsána níže v části 3.1, dochází k rastrování elektronového svazku přímo po povrchu vzorku, v tomto případě tedy není třeba použití masky. Podobný princip platí pro ozařování fokusovaným iontovým svazkem, použití iontů oproti elektronům ovšem může vést k silnému narušení povrchové struktury vzorku. Příkladem bottom-up metod je depozice jednotlivých koloidních nanočástic na povrch vzorku. Metoda selektivní depozice nanočástic, kdy je možné přesně kontrolovat místa, kam jsou částice deponovány, je hybridní metodou a je popsána v části 3.2.

3.1. Elektronová litografie

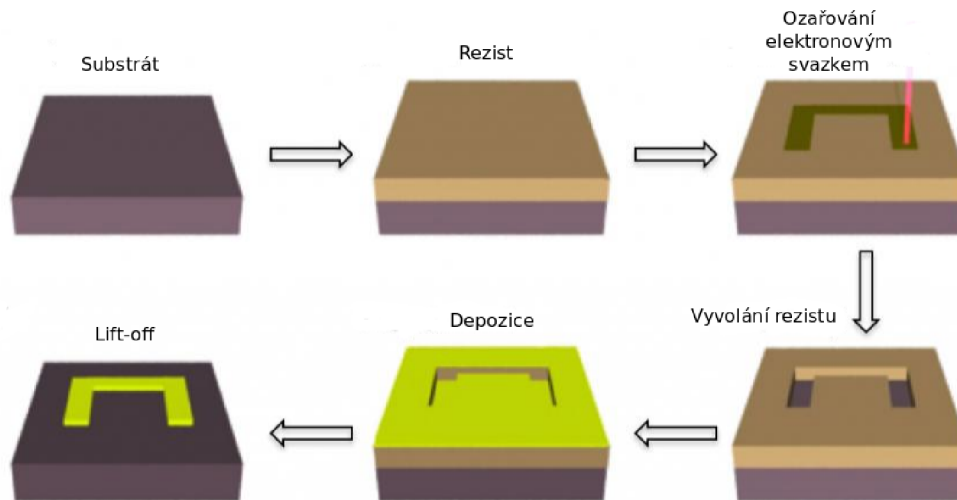
V této kapitole je čerpáno hlavně ze zdrojů [20] a [21].

Elektronová litografie (EBL - electron beam lithography) je metoda, při které je povrch substrátu, jenž je pokryt tenkou vrstvou tzv. rezistu, selektivně ozařován svazkem elektronů. Po dopadu elektronového svazku na rezist se změní jeho rozpustnost v určitém rozpouštědle, tzv. vývojce. Tvary, které byly na substrátu nakresleny pomocí elektronového svazku, jsou pak ve vývojce rozpouštěny více (pozitivní rezist) nebo méně účinně (negativní rezist), než neozářené části, což nám umožňuje na substrátu vytvořit libovolné tvary. Do těchto tvarů je posléze možné nadeponovat vybraný kov, respektive odleptat materiál vrstvy pod rezistem. Kroky nutné pro úspěšnou tvorbu vzorků pomocí pozitivního rezistu tedy jsou: Příprava substrátu, nanesení rezistu, ozáření elektronovým svazkem, vyvolání rezistu, depozice kovové vrstvy a tzv. lift-off, tj. odstranění zbyvajícího rezistu nesoucího přebytečný kov. Schematicky je tento postup znázorněn na obr. 3.1. Příprava struktur pomocí negativního rezistu nebyla prováděna, a proto se jí v této práci nebudeme zabývat.

3.1.1. Příprava substrátu

Jako substrát je nejčastěji používán křemík, případně sklo, chceme-li mít vzorek průhledný a použitelný pro měření v transmisním režimu. Pro naše účely byly nakonec použity jen struktury na křemíkovém substrátu a měření tedy bylo možné jen v reflexním režimu. Nutným krokem před nanesením vrstvy rezistu je očištění substrátu, k čemuž se většinou používá aceton a následně izopropylalkohol (IPA). Alternativou je roztok kyseliny sírové a peroxidu vodíku. Při kontaktu substrátu se vzduchem se na křemíku vytvoří tenká vrstva oxidu křemičitého (SiO_2), která je ovšem pro naše měření zanedbatelná.

3. POUŽITÉ METODY VÝROBY NANOSTRUKTUR



Obrázek 3.1: Schematický nákres metody EBL se všemi potřebnými kroky: Pokrytí substrátu rezistem, ozáření elektronovým svazkem, vyvolání rezistu, depozice kovové vrstvy a proces lift-off.

3.1.2. Depozice rezistu

Nejčastěji používaným rezistem pro elektronovou litografii je 2 – 6 % roztok látky zvané polymethylmetakrylát (PMMA) v rozpouštědle, kterým nejčastěji bývá chlorbenzen nebo anizol. Rezist je na substrát nanesen metodou tzv. spin-coatingu, tedy volně přeloženo rotačním nanášením. Postup je takový, že substrát je nejprve vypékán cca 30 minut na teplotě 180°C za účelem odstranění adsorbované vzdušné vlhkosti. Substrát je poté upevněn podtlakem k tzv. spin-coateru a po nanešení rezistu pipetou a případném odstranění prachových částic je substrát roztočen na rychlost zpravidla v intervalu 2000 – 7000 otáček za minutu, následkem čehož je rezist rovnoměrně rozprostřen po jeho povrchu. Následuje opětovné vypečení vzorku, při kterém dojde k odpaření rozpouštědla a ztvrdnutí rezistu. Tloušťku vrstvy rezistu můžeme ovlivnit koncentrací roztoku rezistu - větší koncentrace odpovídá tlustší vrstvě - a rychlostí roztočení vzorku ve spin-coateru - vyšší rotační rychlost vede k tenčí vrstvě [22].

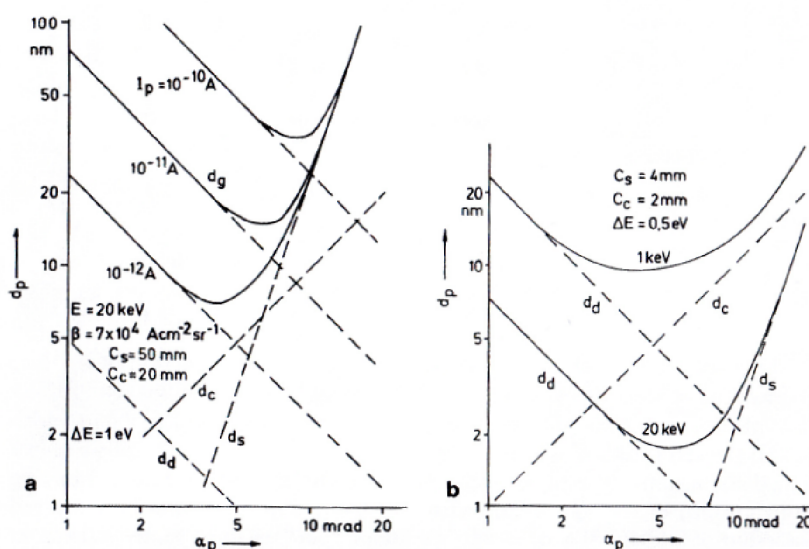
3.1.3. Ozařování elektronovým svazkem

Elektronovou litografii lze provádět na elektronových mikroskopech nebo na specializovaných litografických zařízeních. Zdrojem elektronů může být, stejně jako u elektronových mikroskopů, žhavená, nebo autoemisní katoda. Výhodou autoemisní katody je nižší vliv chromatické a sférické vady a tedy možnost vytvoření menší stopy na vzorku. Svazek elektronů je tedy fokusován optikou mikroskopu na vzorek, přičemž vychylování svazku za účelem vykreslení potřebných tvarů je řízeno softwarově. Pro litografická zařízení je oproti běžným elektronovým mikroskopům žádoucí možnost rychle odklánět svazek elektronů ze vzorku tak, aby se jeho stopa při odklonu nepohybovala po vzorku.

Jak již bylo zmíněno, při elektronové litografii se projevují elektronově optické vady podobně jako při elektronové mikroskopii. Je možné je omezit výběrem vhodné katody

3.1. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

a také korekčními elektronově-optickými prvky. Sférická vada vzniká kvůli jiné ohniskové vzdálenosti pro elektrony, které se pohybují po optické ose a pro elektrony, které se od ní pohybují dále. Projevy této vady lze omezit fokusací svazku kondenzorovými čočkami či odcloněním vnějších částí svazku. Chromatická vada vzniká v důsledku nemonochromatickosti elektronového svazku, vycházejícího z katody. Z elektronů s různými energiemi je možné pomocí monochromátorů vybrat jen elektrony o chtěné energii, i když toto v důsledku vede ke snížení proudu elektronového svazku. Další vadou je astigmatismus, který vzniká v důsledku toho, že unipotenciální čočkou nelze stejně fokusovat elektrony jdoucí v meridionální a sagitální rovině. Tato vada se koriguje tzv. stigmátory, což může být například čtveřice na sebe kolmých elektrod, fokusujících zvláště elektrony ve dvou zmíněných rovinách. Na obr. 3.2 je vidět vliv jednotlivých vad na velikost elektronové stopy pro žhavenou, respektive Schottkyho katodu.



Obrázek 3.2: Průměr elektronové stopy d_p v závislosti na aperturním úhlu α_p s příspěvky jednotlivých vad. I_p označuje proud elektronového svazku, E energii elektronového svazku, β jas katody a ΔE rozptyl energií elektronového svazku. C_s a C_c jsou parametry sférické a chromatické vady. d_s , d_c , d_d a d_0 jsou pak příspěvky k průměru stopy od jednotlivých faktorů, tedy postupně od sférické vady, chromatické vady, difrakce elektronového svazku a průměru katody. Vlevo: Příklad žhavené katody pro 4 různé proudy. Největší příspěvek má chromatická a sférická vada. Vpravo: Příklad Schottkyho katody. Projevuje se difrakce elektronového svazku. Převzato z [23].

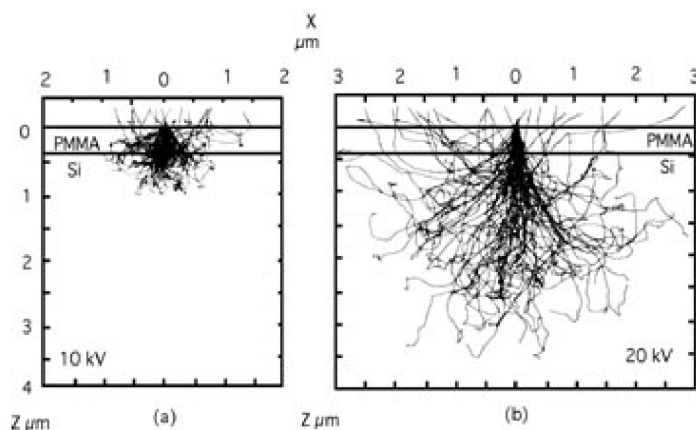
Po dopadu elektronů dochází k porušení vazeb mezi molekulami rezistu, vedoucí k jeho zvýšené rozpustnosti ve vývojce. Základními parametry rezistu je tzv. kritická dávka, obvykle vyjadřovaná v jednotkách μCcm^{-2} , a kontrast c . V případě kritické dávky se jedná o množství náboje, dopadajícího na jednotkovou plochu vzorku, při kterém dojde k úplnému porušení nebo zesíťování vazeb v rezistu. Kontrast c pak definujeme jako:

$$c = \log \frac{D_1}{D_2}, \quad (3.1)$$

kde D_1 je nejvyšší dávka, při které nedojde k modifikaci rezistu a D_2 je nejnižší dávka, při které dojde k jeho porušení nebo zesíťování.

3. POUŽITÉ METODY VÝROBY NANOSTRUKTUR

Při dopadu elektronů na substrát pokrytý rezistem dochází k četným interakcím s částicemi rezistu a substrátu. Kromě porušování či zesíťování vazeb molekul rezistu dopadajícími elektrony dochází také k rozptylu elektronů. Část elektronů je rozptýlena do malých úhlů (tzv. dopředný rozptyl), což vede ke zvětšení původního průměru elektronového svazku dopadajícího na povrch rezistu v jeho nižších vrstvách. Dopředný rozptyl nejlépe omezíme tak, že použijeme nejvyšší možné urychlovací napětí a co nejtenčí vrstvu rezistu. Část elektronů může být rozptýlena do úhlů větších a tento rozptyl je nazýván zpětným rozptylem. Zpětný rozptyl závisí jen na použitém rezistu. Zpětně rozptýlené elektrony vedou k exponování rezistu i na jiných než přímo ozařovaných místech, což je způsobeno emisí sekundárních elektronů, zapříčiněné zpětně rozptýlenými elektrony. Tento jev je v literatuře označován jako 'proximity effect'. Vliv dopředného a zpětného rozptylu na rozložení deponované energie lze zhruba popsat dvěma Gaussovskými rozloženími s různými šířkami. Rozptyl elektronů v rezistu a substrátu se obvykle numericky modeluje pomocí metody Monte Carlo, která využívá náhodných čísel pro výpočet pravděpodobnosti rozptylu jednotlivých elektronů a tím určuje trajektorie jednotlivých elektronů. Příklad výsledku takovéto simulace je na obr. 3.3 pro dvě různá urychlovací napětí.



Obrázek 3.3: Výsledek Monte Carlo simulace pro dopředný a zpětný rozptyl elektronů při dopadu na křemíkový substrát pokrytý rezistem PMMA [20].

PMMA byl jedním z prvních rezistů použitých pro elektronovou litografii a stále umožňuje jedno z nejvyšších dosažitelných rozlišení. Citlivost tohoto rezistu závisí na použitém urychlovacím napětí, kdy kritická dávka při urychlovacím napětí 30 kV se pohybuje mezi 100 - 500 μCcm^{-2} [22]. Rozlišení PMMA dosahuje hodnot menších než 10 nm [24]. Při ozáření cca desetinásobkem kritické dávky dojde k zesíťování rezistu a z PMMA se stane negativní rezist s rozlišením kolem 50 nm.

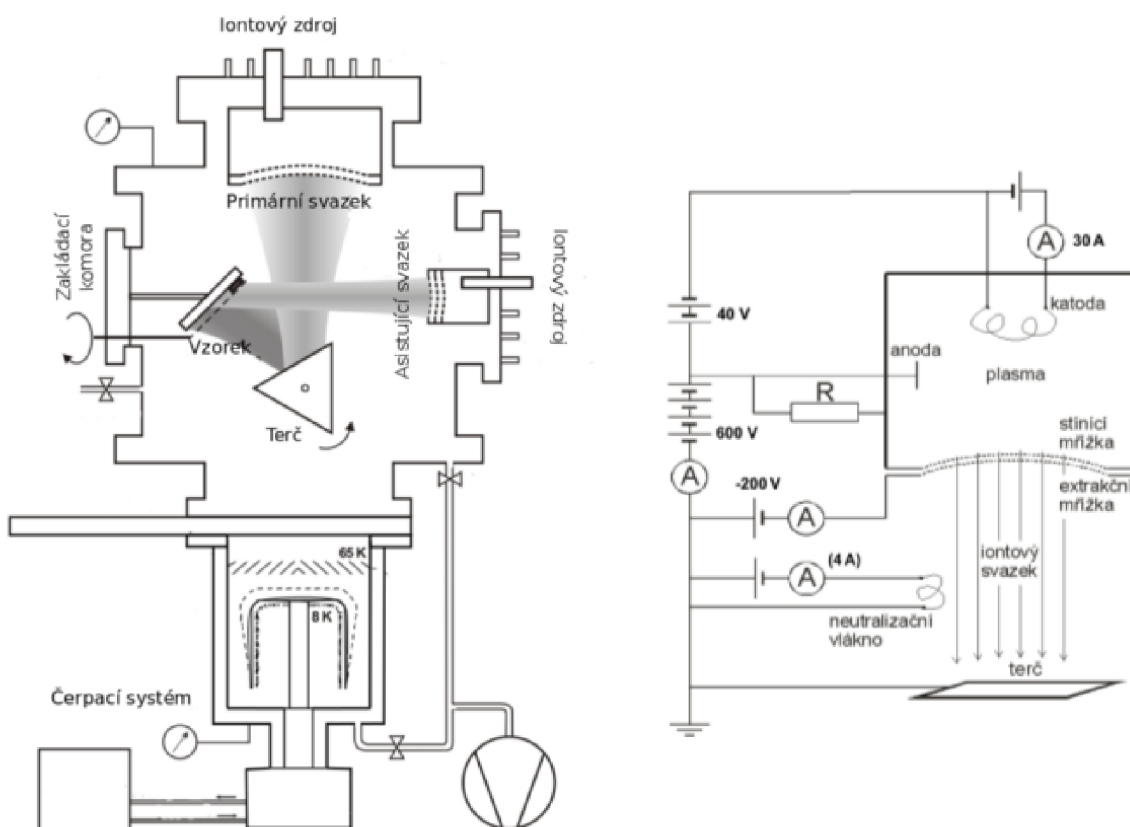
3.1.4. Vyrovnání rezistu

Po ozáření elektronovým svazkem je vzorek ponořen do vhodného rozpouštědla, ve kterém je rozpuštěna exponovaná vrstva pozitivního rezistu. V případě PMMA zpravidla používáme směs methylisobutylketonu (MIBK) a isopropylalkoholu (IPA) v poměru 1:3. Protože MIBK pomalu rozpouští i neexponovaná místa rezistu, po devadesáti sekundách v rozpouštědle je nutné vzorek očistit pomocí IPA a demineralizované vody od zbytků MIBK.

3.1. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

3.1.5. Depozice kovové vrstvy

Následujícím krokem je depozice kovové vrstvy na vzorek. Přesnou a kontrolovatelnou depozici umožňuje metoda naprašování s asistujícím iontovým svazkem (IBAD - Ion beam assisted deposition), v našem případě prakticky prováděná ve vysokovakuové komoře Kaufman (obr. 3.4), umístěné v čistých prostorách Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického (dále jen ÚFI). Tlaku 10^{-6} Pa je dosahováno pomocí kryogenní pumpy. V komoře se vyskytuje kovový terč a dva širokosvazkové zdroje iontů typu Kaufman (obr. 3.4). Terčem je možno otáčet a jelikož strany terče mají různé složení, je možné postupně nanášet vrstvy odlišných materiálů. Primární iontový argonový svazek o energii 600 eV slouží k bombardování terče, což vede k odprášení atomů z jeho povrchu a následně k jejich depozici na vzorek. Asistující svazek je využíván k bombardování vzorku během naprašování, což může vést k modifikaci fyzikálních a chemických vlastností deponované vrstvy. V našem případě je tento svazek složen také z iontů argonu a jeho působením dochází zejména ke zmenšování zrn naprášeného kovu, a tím k menšímu rozptýlu tloušťky deponované vrstvy a k přípravě nanostruktur o menších limitních rozměrech.



Obrázek 3.4: Vlevo: Schéma aparatury Kaufman. Primární svazek dopadá na otáčivý terč, z něhož odprášené atomy dopadají na vzorek. Asistující svazek dopadá přímo na vzorek a slouží k jemné modifikaci doponované vrstvy. Vpravo: Schéma iontového zdroje typu Kaufman. Staženo z oficiálních stránek ÚFI <http://physics.fme.vutbr.cz>.

3. POUŽITÉ METODY VÝROBY NANOSTRUKTUR

3.1.6. Lift-off proces

Jako lift-off označujeme proces, při kterém jsou ze vzorku odstraněny zbytky rezistu. Část kovových částic, jež byla nadeponována na zbytkovou vrstvu rezistu, je uvolněna a naopak kovové částice nadeponované přímo na povrch substrátu jsou pevně uchyceny. Proces probíhá tak, že nejdříve je vzorek na 12-16 hodin ponořen do acetonu nebo podobného rozpouštědla. Přebytečný kov je následně odstraněn proudem acetonu. Následuje smytí acetonu z povrchu vzorku pomocí isopropylalkoholu a demineralizované vody a usušení vzorku pomocí dusíku.

3.1.7. Zařízení použitá pro výrobu litografických vzorků



Obrázek 3.5: Pracovní stanice s rastrovacím elektronovým mikroskopem TESCAN Lyra3 XMH FIB-SEM. Vpravo nahoře je vidět zaváděcí komora a vpravo dole pak držák vzorku.

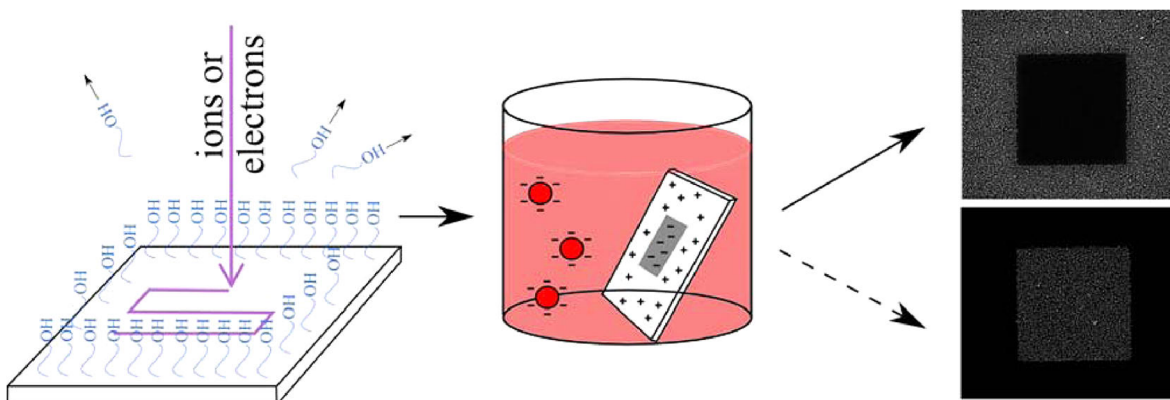
Jedním ze zařízení, použitých pro výrobu litografických vzorků, byl rastrovací elektronový mikroskop (SEM, scanning electron microscope) TESCAN Lyra3 XMH FIB-SEM (obr. 3.5), umístěný v čistých prostorách ÚFI. Toto zařízení umožňuje kromě ozařování elektronovým svazkem také možnost použití iontového svazku k modifikaci povrchové struktury vzorku (FIB, focused ionic beam). Zdrojem elektronového svazku je autoemisní Schottkyho katoda (Schottky FEG, field emission gun), zajišťující vysoké rozlišení na povrchu vzorku. Lyra3 umožňuje použití urychlovacího napětí v rozmezí 200 V až 30 kV a proudu svazku v rozmezí 2 pA až 200 nA. Při použití módu vysokého vakua (HV, high vacuum) lze dosáhnout tlaku 0.009 Pa. Rozlišení, jehož lze dosáhnout pro nejvyšší urychlovací napětí při detekci sekundárních elektronů, je až 1.2 nm.

Druhým zařízením byl elektronový litograf Mira3, jehož součástí i vlastnosti jsou prakticky stejné jako u přístroje Lyra3. Rozdílem v konstrukci je, že tento mikroskop disponuje interferometricky řízeným stolcem s piezo posuvem (Raith), což umožňuje velmi přesné zaměření vzorku.

3.2. Selektivní depozice z koloidního roztoku

Koloidním roztokem nazýváme tekutou směs, jež je vizuálně homogenní, ale heterogenní v mikroskopických měřítcích. Pevné částice v koloidním roztoku dosahují velikostí 1 nm – 1 μ m. První vědecký popis koloidního zlata byl publikován Michaelem Faradayem v roce 1857 [25]. Nejjednodušší způsob syntézy koloidního zlata je založen na redukci kyseliny chloroaurické (HAuCl_4) citrátem sodným, při které dochází ke shlukování atomů zlata [26]. Současné metody umožňují výrobu koloidních roztoků s velmi malým rozptylem velikostí jednotlivých částic.

Metoda selektivní depozice z koloidního roztoku umožňuje umístění jednotlivých koloidních nanočástic na substrát s nanometrovou přesností bez použití masky [27, 28]. Metoda je založená na dvou krocích: Prvním krokem je selektivní ozařování elektronovým či iontovým svazkem malých intenzit, jež vede k modifikaci povrchové chemie (terminující vazeb) křemíkového substrátu, druhým pak ponoření takto modifikovaného substrátu do koloidního roztoku, které vede k depozici nanočástic na určená místa (obr. 3.6). Pomocí změn pH koloidního roztoku a intenzity elektronového či iontového svazku je možná depozice pozitivní (částice deponovány na ozářená místa) i negativní (částice deponovány na neozářená místa).



Obrázek 3.6: Schematický náčrt metody selektivní depozice nanočástic z koloidního roztoku. Po ozáření elektronovým či iontovým svazkem je vzorek ponořen do koloidního roztoku, následkem čehož může být dosaženo jak pozitivní, tak negativní depozice na ozářená místa. Převzato z [27].

4. Měření lokalizovaných plazmonů

4.1. Aparatura

Za účelem měření lokalizovaných plazmonů byla sestavena aparatura, na kterou byly kladeny následující požadavky: Možnost měření optického signálu spekter z co nejmenší oblasti vzorku (struktur) s dostatečnou intenzitou detekovaného signálu, aby v nejlepším případě bylo možno měřit optická spektra od jediného kovového nanoobjektu, a také možnost měření v reflexní nebo transmisní konfiguraci.

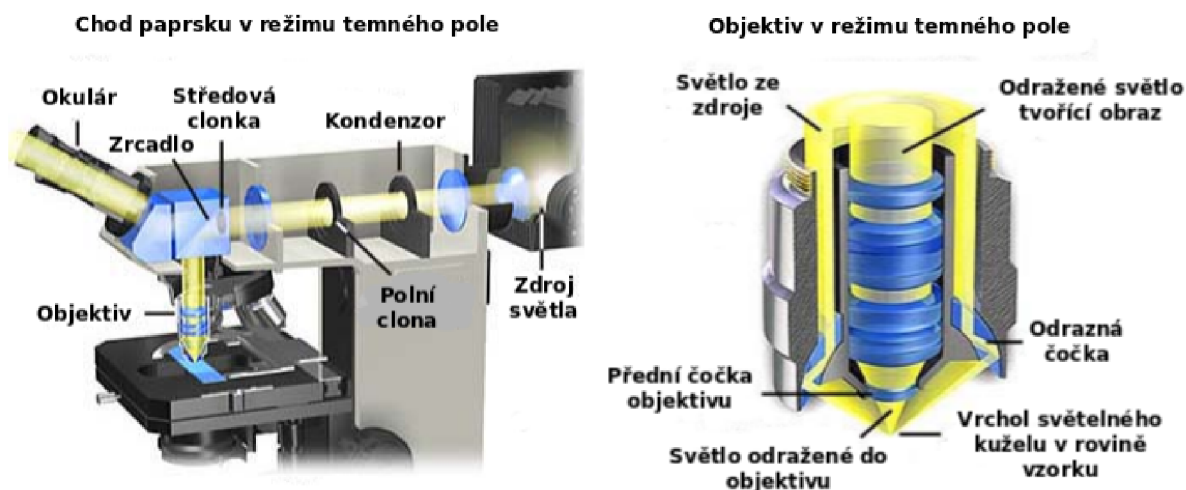


Obrázek 4.1: Duální mikroskop Nanonics Multiview 4000. Převzato z www.nanonics.co.il.

Základním stavebním kamenem sestavené aparatury je komerčně dostupné zařízení Nanonics Dual Microscope Multiview 4000, které sestává ze systému dvou optických mikroskopů Olympus BX51, přičemž jeden z těchto mikroskopů je reflexní a druhý invertovaný (viz obr. 4.1). Aparatura díky tomu umožňuje mikroskopii v reflexním i transmisním režimu a oba mikroskopy zajišťují měření ve světlém i v temném poli. Zdrojem světla je halogenová žárovka. Ta se liší od obyčejné wolframové žárovky přidanou sloučeninou halogenu (tedy chloru, fluoru, bromu nebo jódu) do atmosféry baňky. Při zahřátí wolframového filamentu nastává tzv. halogenový cyklus, což je chemická reakce, díky které se vypařený wolfram dostane zpět na vlákno. Tento fakt značně zvyšuje životnost žárovky a umožňuje zahřátí vlákna na vyšší teplotu, což vede k vyšší světelné účinnosti (přeměna vstupní energie na viditelné světlo) a vyššímu světelnému toku. Pro naše účely jsme použili objektiv Olympus M Plan Semi-Apochromat MPLFLN-BD 100x/0.90, vhodný zejména pro mikroskopii v temném poli. Zařízení Nanonics také obsahuje piezostolek s možnými nanoposuvy ve všech třech osách (maximální rozsah 100 μm) a dovoluje tedy externí fokusování a rastrování po vzorku s vysokou přesností. Tuto základní jednotku pak bylo nutné upravit pro zamýšlená spektroskopická měření. Byla použita optická vlákna, zavádějící odražené či prošlé světlo do spektroskopu. Jednalo se o mnohavidová optická vlákna s kruhovou vstupní aperturou o průměrech 100 a 800 μm . Přístrojem použitým pro měření optických spekter byl spektrograf Andor Shamrock 303i s CCD kamerou Andor iDUS. Spektrograf má vstupní štěrbinu ovládanou krokovými motory v rozsahu (10 – 2000) μm a tři difrakční mřížky (300, 600 a 1200 vrypů/mm) s různým rozsahem a rozlišením vlnových délek. Kamera iDUS může být chlazená až na teplotu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, pracuje v rozsahu vlnových délek

4.2. MĚŘENÉ VZORKY

(300 – 1000) nm a rozlišení čipu je 1024 pixelů na řádek. S ohledem na optické členy v měřicí aparatuře je celkový rozsah použitelných vlnových délek v rozmezí (400 – 700) nm. Experimentálním výstupem měřicí aparatury je tedy optické spektrum - závislost intenzity na vlnové délce rozptýleného světla z vybrané oblasti vzorku.



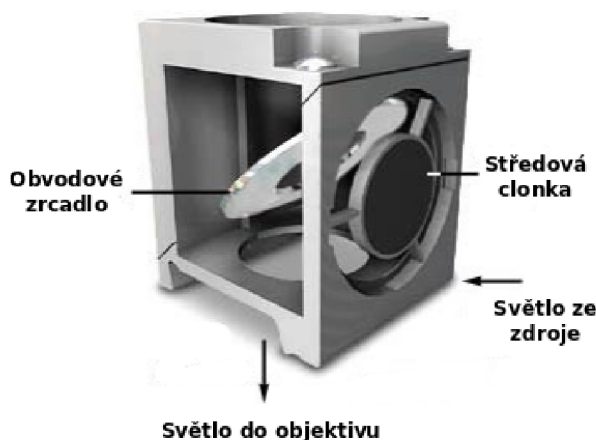
Obrázek 4.2: Vlevo: Nákres chodu paprsku v režimu temného pole. Vpravo: Objektiv v režimu temného pole. Převzato z www.olympusmicro.com a upraveno.

Chod paprsku v reflexním režimu a v temném poli, znázorněný na obr. 4.2, lze popsat takto: Svazek spojitého světla, vycházející z halogenové lampy, prochází přes kondenzor a vede do speciálního zrcadlového bloku (obr. 4.3), sestávajícího z clonky se začerněným středovým kruhem, umožňujícím průchod pouze okrajovým částem svazku, a z obvodového zrcadla, odrážejícího toto světlo do objektivu. Odražené světlo dopadá pod úhlem $\sim 64^\circ$ na měřený vzorek. V případě přítomnosti vzorku je část dopadajícího světla odražena do středu objektivu, odkud vede zpět do zrcadlového bloku, ve kterém tentokrát volně projde středem obvodového zrcadla. Následuje dělič svazku, z něhož prošlé světlo pokračuje nahoru, kde je připevněn jeden konec tenkého optického vlákna, vedoucího do spektroskopu. Vstupní apertura vlákna funguje jako aperturní clona v konfokální mikroskopii, pomocí které vybíráme signál právě jen z malé stopy na povrchu vzorku. Při použití výše zmíněného objektivu a vláken o průměrech 100, respektive 800 μm , je velikost stopy na vzorku přibližně 2 μm , respektive 8 μm . Konfokálně detekovaný signál je poté optickým vláknem zaveden do spektrometru. Zbývající část světla je odražena do okuláru, což nám umožňuje okem a pomocnou kamerou sledovat větší část vzorku, než která je snímána vláknem, a tedy jednoduše zaměřit část vzorku, kterou chceme snímat.

4.2. Měření vzorky

Plazmonické nanostruktury byly ve všech případech vyrobeny ze zlata a jako substrát byl použit křemík. Z důvodu zaměření na ověřování funkčnosti a kalibrace aparatury pro reflexní režim a kvůli potížím s výrobou nanostruktur na nevodivém transparentním sub-

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ



Obrázek 4.3: Zrcadlový blok. Převzato z *www.olympusmicro.com* a upraveno.

strátu v průběhu práce bohužel nedošlo k měření plazmonických rezonancí v transmisním režimu.

Původním záměrem při výrobě litografických vzorků bylo získání struktur s progresivně menším rozměrem a posléze se zvětšující se vzdáleností mezi jednotlivými strukturami tak, aby bylo možno pokusit se naměřit odezvu jediné a co nejmenší nanostruktury a tím určit citlivost aparatury. V průběhu měření došlo ke zjištění, že spektrální odezvy jsou různé pro dvě na sebe kolmé orientace hranolových antén, což nás přimělo také k podrobnému prozkoumání závislosti spektrálních odezev na orientaci antén.

V následující části jsou nejdříve podrobně specifikovány parametry výroby vzorků a posléze popsány samotné plazmonické nanostruktury.

4.2.1. Vzorky vyrobené pomocí elektronové litografie

Prvním souborem měřených vzorků byly hranolové Au anténky na křemíkovém substrátu vyrobené pomocí elektronové litografie. Vzorky obsahovaly pole antének, jejichž vytvoření předcházela aplikace různých dávek elektronového svazku dopadajícího na vzorek - většinou v rozmezí $200 - 400 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Různé dávky elektronového svazku mají za následek různou míru porušení rezistu. Při menší než kritické dávce může na substrátu zůstat malá vrstva rezistu, což má za následek neúplné vyvolání ozářených částí a tedy uvolnění části deponovaného kovu i na exponovaných místech při lift-off procesu. Větší než kritická dávka pak vede k nežádoucímu proximity efektu, jenž vede k expozici sekundárními elektrony i na primárním svazkem neozářených místech. Při experimentování s různými dávkami se snažíme co nejvíce přiblížit kritické dávce, což vede k nejpřesnějším tvarům nanostruktur. Ukázalo se, že při použití dávek v rozsahu $200 - 300 \mu\text{Ccm}^{-2}$ byly nanostruktury vyvolány podle představ, zatímco při použití vyšších dávek už byly nanostruktury rozmazány přes větší plochy, než bylo původně zamýšleno. Měření byla provedena jen pro kvalitně vyvolané struktury.

U všech měřených litografických vzorků byla před depozicí samotného zlata na křemíkový substrát nadeponována tenká adhezní vrstva (3 nm) titanu. Důvodem je, že titan se lépe váže na nativní vrstvu SiO_2 , pokrývající Si substrát, zatímco zlato se lépe uchycuje na vrstvu titanu.

4.2. MĚŘENÉ VZORKY

Pro výrobu vzorků s označením P byl použit rastrovací elektronový mikroskop Lyra3 (viz část 3.1.7). Jako substrát byl zvolen Si(100), na nějž byl nanesen rezist, kterým byl 4% roztok PMMA (molekulová hmotnost 495 000 u vzorků P7 a P36, respektive 950 000 u vzorku P21) v anizolu. Rychlost spin-coatingu byla 3000 otáček za minutu u vzorků P7 a P36, u vzorku P21 pak 5000 otáček za minutu. Těmto rychlostem odpovídá tloušťka nanosené vrstvy rezistu 90 až 100 nm, respektive 60 nm. Poté byl vzorek 3 minuty vypékán při teplotě 180 °C. Urychlovací napětí při elektronové litografii bylo 30 kV pro všechny vzorky a hodnota proudu elektronového svazku byla 340 pA u vzorků P7 a P36, u vzorku P21 pak 170 pA. Dávky byly v rozmezí 200 - 350 μCcm^{-2} . Tloušťka vrstvy nadeponovaného zlata byla 30 nm. Vzorek byl vyvoláván po dobu 90 s v roztoku MIBK a IPA v poměru 1:3 a posléze po dobu 30 s v IPA. Lift-off proces byl proveden ponořením vzorku na 2 - 3 dny do acetonu a na 20 minut do ultrazvukové lázně. Vzorky s označením P byly vyrobeny Ing. Tomášem Šamořilem.

Vzorek s označením B1 byl vyroben pomocí zařízení Mira3 (viz sekce 3.1.7). Substrátem u tohoto vzorku je opět Si(100), rezistem pak 4% roztok PMMA (molekulová hmotnost 495 000) v anizolu. Rychlost spin-coatingu byla 7000 otáček za minutu a vzniklá tloušťka vrstvy cca 140 nm. Vzorek byl posléze 3 minuty vypékán při teplotě 180 °C. Samotná litografie byla provedena pomocí vestavěného systému DrawBeam. Urychlovací napětí bylo 30 kV a proud cca 237 pA. Deponované dávky se pohybovaly v rozmezí 250 - 350 μCcm^{-2} . Velikost stopy na vzorku byla 2.7 nm při celkovém zorném poli 100 μm . Tloušťka nadeponované vrstvy zlata byla 40 nm. Vzorek byl vyvoláván, stejně jako u předchozích vzorků, po dobu 90 s v roztoku MIBK a IPA v poměru 1:3 a posléze po dobu 30 s v IPA. Po depozici zlata byl proveden proces lift-off ponořením vzorku na 16 hodin do acetonu, posléze byl vzorek umístěn po dobu 5 sekund v ultrazvukové lázni. Popsaný vzorek byl vyroben Bc. Jiřím Babockým.

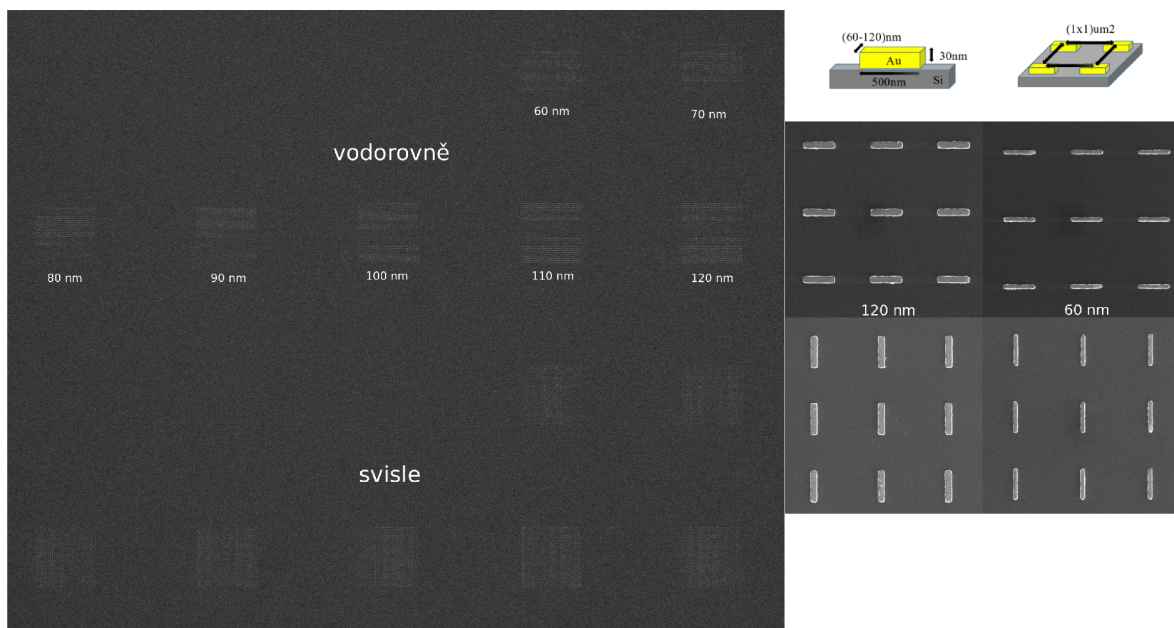
Prvním měřeným litografickým vzorkem, označeným P7, byla pole uspořádaných hranolových antének. Anténky měly výšku 30 nm, šířku v rozmezí 60 až 120 nm a délku 500 nm. Jednotlivé oblasti vzorku vždy sestávaly z posloupnosti polí antén s měnícím se šířkovým rozměrem po intervalech 10 nm, a to pro dvě na sebe kolmé orientace délkového rozměru antén. Celkem tedy jedna oblast vzorku sestávala ze 14 čtvercových polí antén s šířkou strany 20 μm (obr. 4.4). Rozestupy mezi jednotlivými anténkami v poli byly 1 μm . Pro výrobu jednotlivých oblastí byly použity dávky 200, 250, 300 a 350 μCcm^{-2} a danou dávkou byla vždy vyrobena dvojice oblastí vedle sebe.

Druhým vzorkem, označeným P21, byla rovněž pole uspořádaných hranolových antén (obr. 4.5). Schéma rozložení oblastí i jednotlivých polí antén bylo stejné jako v předchozím případě, včetně rozměrů samotných antén.

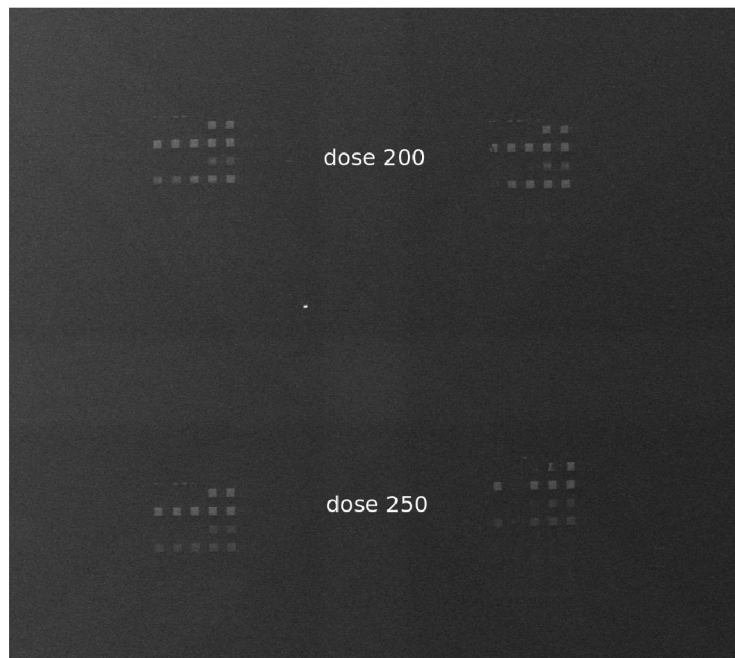
Při výrobě dalšího z litografických vzorků, označeného P36, byl kromě různého šířkového rozměru jednotlivých antén v různých polích kladen požadavek také na různé rozestupy mezi jednotlivými anténami v poli. Kromě polí s původním rozestupem 1 μm byla vyrobena pole s rozestupy 2, 3, 4 a 5 μm . Důvodem bylo kromě proměření závislosti odezev na rozestupech antének také možnost provedení pokusu o naměření odezev jednotlivých antének při použití optického vlákna o průměru 100 μm , a tedy stopy o velikosti 2 μm . SEM snímky tohoto vzorku nebyly v průběhu psaní této práce k dispozici z důvodu možného rozmazání přesných tvarů struktur svazkem elektronů, což by znemožnilo porovnání výsledků při opakovaném měření s jinými parametry.

Posledním litografickým vzorkem byl vzorek označený B1 (obr. 4.6). V každé ze tří oblastí (dávky 250, 300 a 350 μCcm^{-2}) se vyskytuje jednak sekvence polí antén disko-

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ



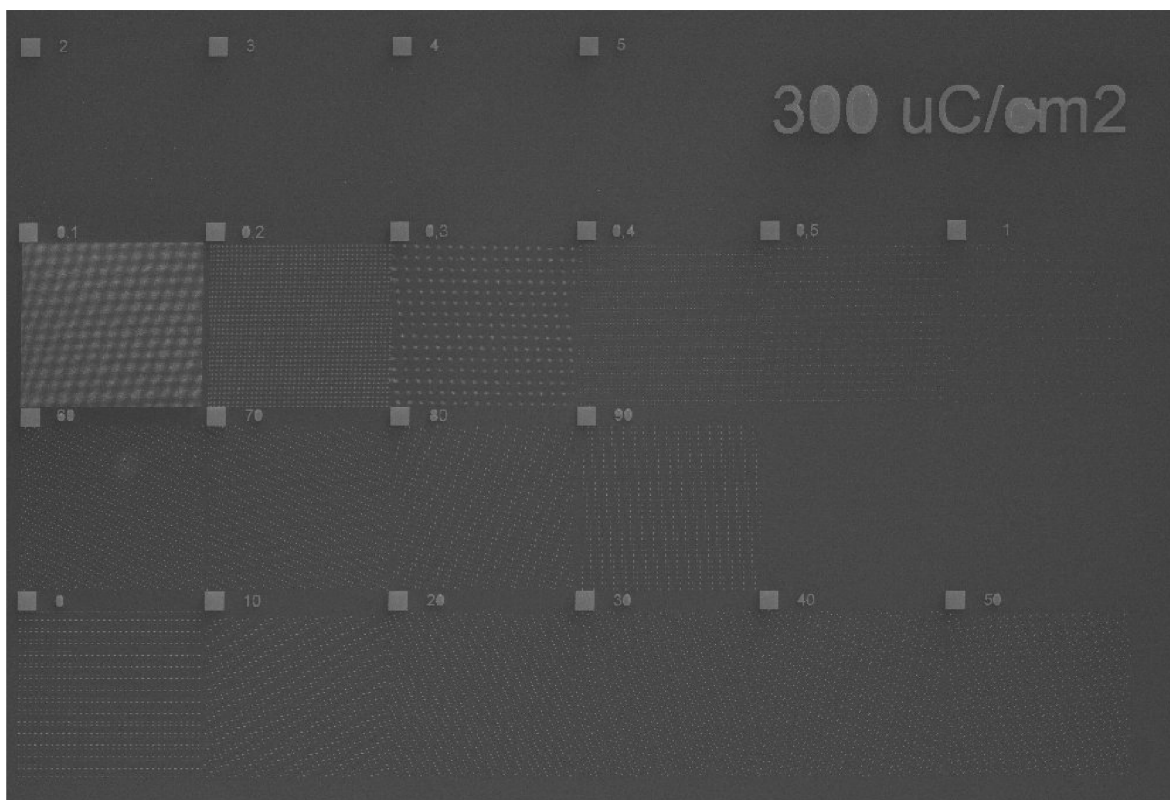
Obrázek 4.4: Snímek části vzorku P7 z rastrovacího elektronového mikroskopu Lyra3. V levé části obrázku je jedna oblast vzorku, v tomto případě vyrobená pomocí elektronového svazku s dávkou $250 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Popisky označují šířkový rozměr antén. V pravé části je detail dvou dvojic polí s na sebe kolnými orientacemi, a to s nejmenším a největším šířkovým rozměrem jednotlivých antén.



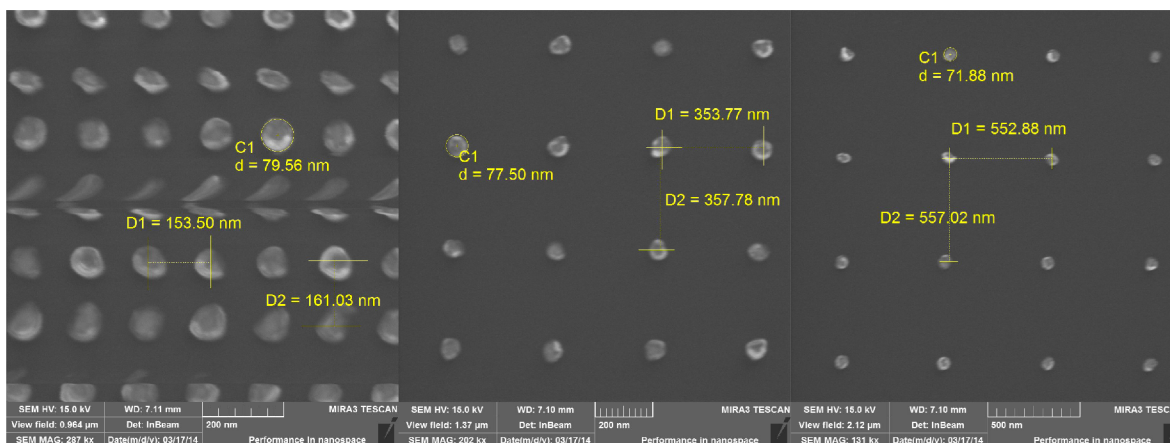
Obrázek 4.5: Snímek části vzorku P21, obsahující dvě dvojice oblastí vyrobené pomocí elektronového svazku s dvěma různými dávkami: 200 a $250 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Rozložení jednotlivých polí antén v oblastech je stejné jako u vzorku P7.

vého tvaru s různými rozestupy, a také sekvence polí antén hranolového tvaru s různými orientacemi délkového rozměru antén. Průměry jednotlivých diskových antén byly zhruba

4.2. MĚŘENÉ VZORKY



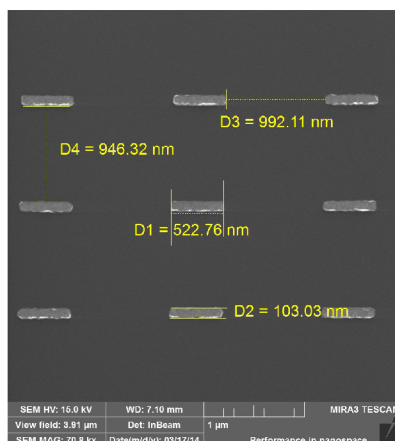
Obrázek 4.6: Snímek jedné oblasti vzorku B1.



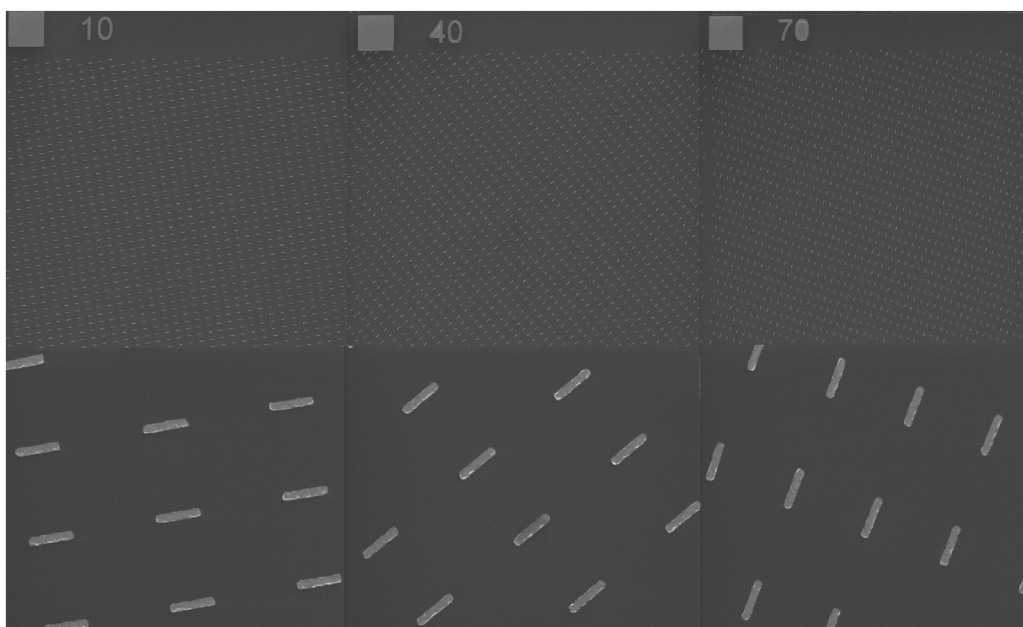
Obrázek 4.7: Detail tří polí diskových antén na vzorku B1.

75 nm a jejich rozestupy v jednotlivých polích byly 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 μm (obr. 4.7). Jednotlivé hranolové antény měly rozměry zhruba 100 nm na šířku a 500 nm na délku a rozestupy v jednotlivých polích byly 1 μm (obr. 4.8). Zatímco předchozí vzorky obsahovaly jen dvě na sebe kolmé orientace, zde se vyskytuje posloupnost orientací s krokem po deseti stupních (obr. 4.9). Důvodem pro toto rozložení bylo předchozí zjištění, že spektrální odezva jednotlivých polí závisí na natočení vzorku v mikroskopu.

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ



Obrázek 4.8: Vzorek B1 - hranolové antény.



Obrázek 4.9: Detail polí hranolových antének na vzorku B1 pro 3 různé orientace. Čísla v levých horních rozích označují úhlové stupně.

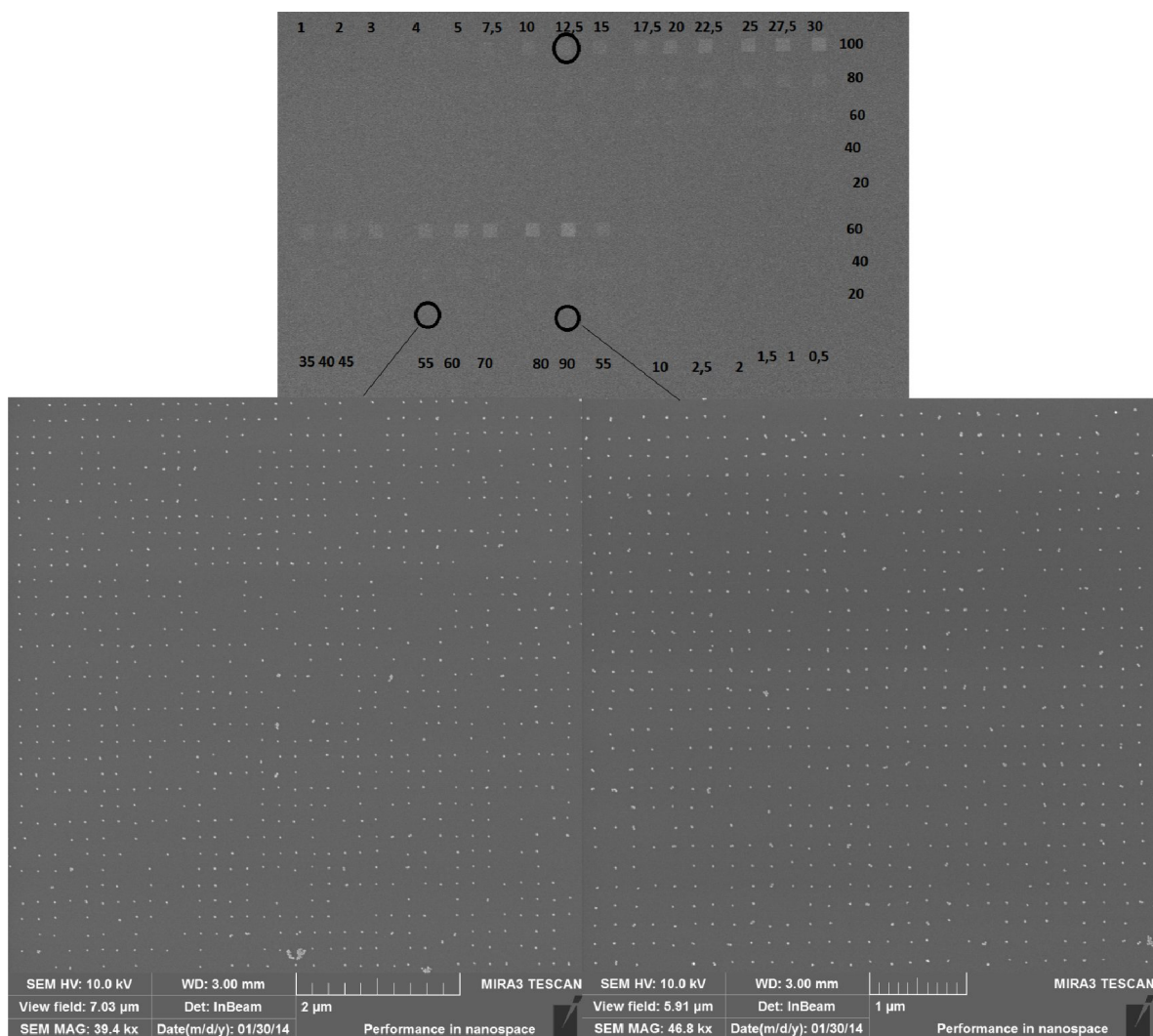
4.2.2. Vzorek vyrobený pomocí selektivní depozice z koloidního roztoku

Antény vyrobené pomocí metody popsané v části 3.2 jsou zobrazeny na obr. 4.10. Vzorek obsahuje pole nanokuliček o průměru 20 nm se vzájemným rozestupem 200 nm. Při výrobě nastaly potíže s koloidním roztokem, který v sobě obsahoval vzduchové bubliny, jež měly nežádoucí efekt na depozici nanočástic. Tento efekt je patrný ve spodní části obr. 4.10.

4.3. Spektrální odezvy kovových nanostruktur

Pro správné naměření spekter odpovídajících odezvám kovových nanostruktur umístěných na substrátu, je třeba nejprve naměřit odezvu pozadí (background), tedy signál, jenž se na CCD kameře generuje, když na ni nedopadá žádný měřený signál. Prakticky se

4.3. SPEKTRÁLNÍ ODEZVY KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR



Obrázek 4.10: Vzorek S47 - selektivní růst. Čísla v horním a spodním řádku jsou expoziční faktory, tj. čísla, kterými se násobí základní dávka elektronů $1000 \mu\text{Ccm}^{-2}$ společná pro celý vzorek. Ve sloupci jsou pak uvedeny průměry osvětlených koleček (v nm), do kterých se mají chytat sférické nanočástice. Měření byla provedena pro dvě pole, zvětšená ve spodní části obrázku. Na těchto snímcích jsou patrná prázdná místa, kam nebyly kvůli vzduchovým bublinám v koloidním roztoku nadeponovány částice.

hodnota pozadí měří se zavřenou vstupní štěrbinou spektrografu při stejné expoziční době, jakou posléze měříme samotný signál. Kamera je při všech měřeních chlazená na -70°C , avšak i při této teplotě není signál pozadí zanedbatelný. Hodnotu pozadí je třeba odečíst od každého naměřeného spektra kovových nanostruktur, aby byl omezen nechtěný šum v naměřených datech. Dále je třeba naměřit referenční spektrum, tedy odezvu samotného substrátu bez kovových nanostruktur umístěných na jeho povrchu. Touto spektrální odezvou se každé naměřené spektrum samotných struktur dělí a výsledkem je tedy relativní intenzita rozptylu na kovových nanostrukturách. Odečítání pozadí a dělení referencí je po jejich naměření prováděno v programu Andor Solis, oficiálním softwaru ke kameře a spektrografu od firmy Andor.

Měřené spektrum je závislé na několika parametrech měření, konkrétně šířce vstupní štěrbinou spektrografu, expozičním čase a počtu cyklů jednotlivých expozičních.

padě byla šířka štěrbin 1000 μm a jednotlivé expozice trvaly 5 sekund při celkovém počtu 10 cyklů pro jedno měření. Celková expoziční doba 50 sekund je tedy docela krátká, odezva nicméně byla dostatečná i při takto krátkých měřeních, což umožnilo provedení poměrně velkého počtu měření. V případech, kdy by byl měřený signál slabý, tedy zejména při pokusech o měření jednotlivých antén, by bylo možné delším expozičním časem odezvu zvýšit, ovšem i při celkové expoziční době 50 s je aparatura velmi citlivá, jak je vidět z následujících měření. Pro možnost porovnání různých měření byla expoziční doba zafixována na 50 s pro všechna měření.

Jak bylo vysvětleno v části 4.1, část vzorku snímaná konfokálně optickým vláknem je značně menší než oblast, kterou vidíme okem či pomocnou kamerou v okuláru. Pro dané optické vlákno je tedy nutné označit si na monitoru přesnou polohu této části v oblasti snímané kamerou. Toto bylo provedeno tak, že bylo vyjmuto detekční vlákno zavedené při měření do spektrografu a bylo do něj posvíceno intenzivním světlem z obyčejné baterky. Díky tomu, že signál detekujeme konfokální metodou, toto vede na povrchu vzorku k vytvoření světelné stopy kruhového tvaru, jež přesně odpovídá snímané části vzorku. Tuto stopu si pak můžeme na monitoru jednoduše označit a pro další měření tedy přesně zaměřit snímanou část vzorku pro dané optické vlákno, tedy kruh o průměru 8 či 2 μm .

4.3.1. Závislost spektrální odezvy na šířkovém rozměru hranolových antén

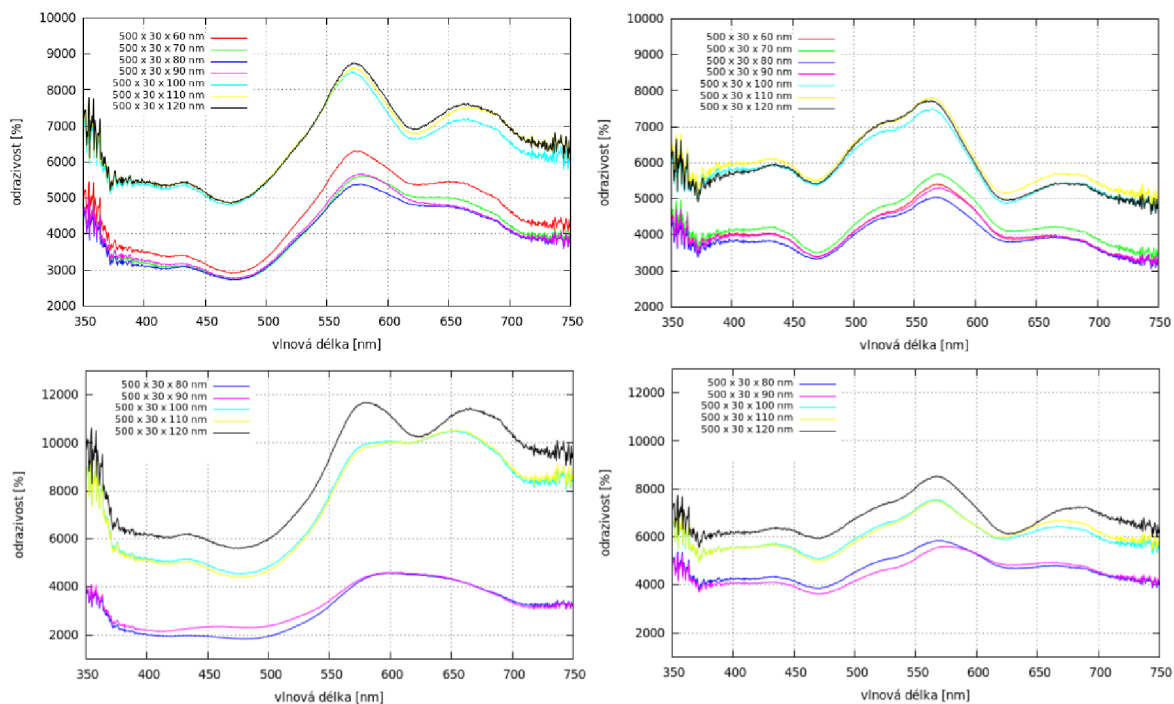
Tato a následující měření byla provedena s optickým vláknem o průměru 800 μm (dokud nebude uvedeno jinak).

Prvním provedeným měřením byly spektrální odezvy hranolových antén s různým šířkovým rozměrem. Toto bylo provedeno u vzorků P7 a P21, které byly podrobně popsány v části 4.2. Výsledky jsou ukázány na obr. 4.11, 4.12, 4.13 a 4.14. Rozestupy antén jsou 1 μm , signál tedy měříme zhruba z 50 antén najednou. Jak se ukázalo z měření, spektrální odezva stejných antén je různá pro dvě na sebe kolmé orientace antén. Jelikož světlo z halogenové lampy dopadá na pole nanoantén ze všech směrů, dalo by se očekávat, že odezva na orientaci vzorku záviset nebude. Rozhodli jsme se proto prozkoumat závislost odezvy na orientaci vzorku podrobněji (viz další sekce).

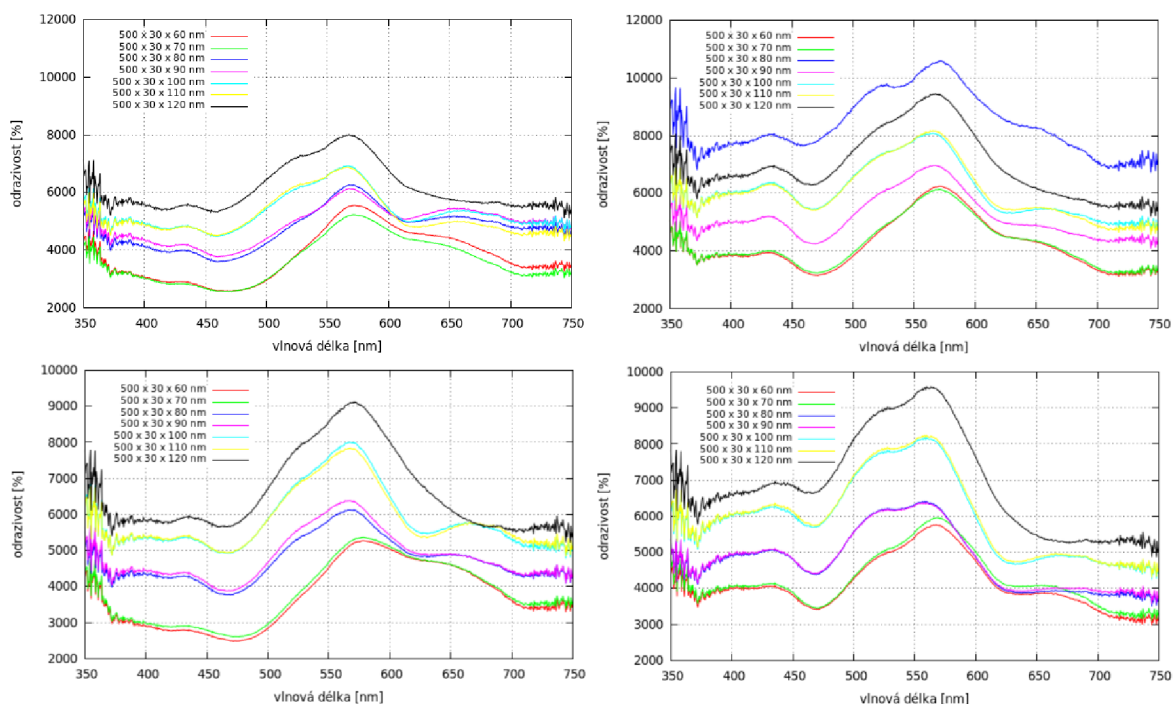
Z výsledků je zřejmý očekávaný výsledek, že s rostoucím šířkovým rozměrem se celé spektrum posouvá k vyšším intenzitám. Plazmonické rezonance v optické oblasti v našem případě vznikají podél výškového (šikmý dopad) a šířkového rozměru antén, s rostoucím rozměrem tedy přibývá plocha, od které se světlo rozptyluje, a intenzita celého spektra tedy roste.

Z obrázků je ovšem také patrné, že zatímco v některých spektrech se nachází dva různé výrazné píky, ve většině z nich se vyskytují hned tři takové píky. Očekávání bylo takové, že se ve spektrech budou vyskytovat jen dva píky, z nichž jeden bude náležet základnímu módu plazmonické rezonance podél výškového rozměru antény a druhý základnímu módu plazmonické rezonance podél šířkového rozměru antény. Dal by se očekávat i pík vznikající plazmonickou rezonancí podél délkového rozměru, ten se ale díky vysoké hodnotě tohoto rozměru určitě nachází v infračervené části spektra, v našich optických spektrech bychom ho tedy zaznamenat neměli. Méně zřejmý pík na 525 nanometrech interpretujeme jako rezonanci podél nejmenšího, tedy výškového rozměru a jako pík vznikající plazmonickou rezonancí podél šířkového rozměru interpretujeme pík na cca 670 nanometrech. Očekávaný výsledek, že pro zvětšující se šířkový rozměr by se měl tento pík posouvat dále směrem

4.3. SPEKTRÁLNÍ ODEZVY KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR



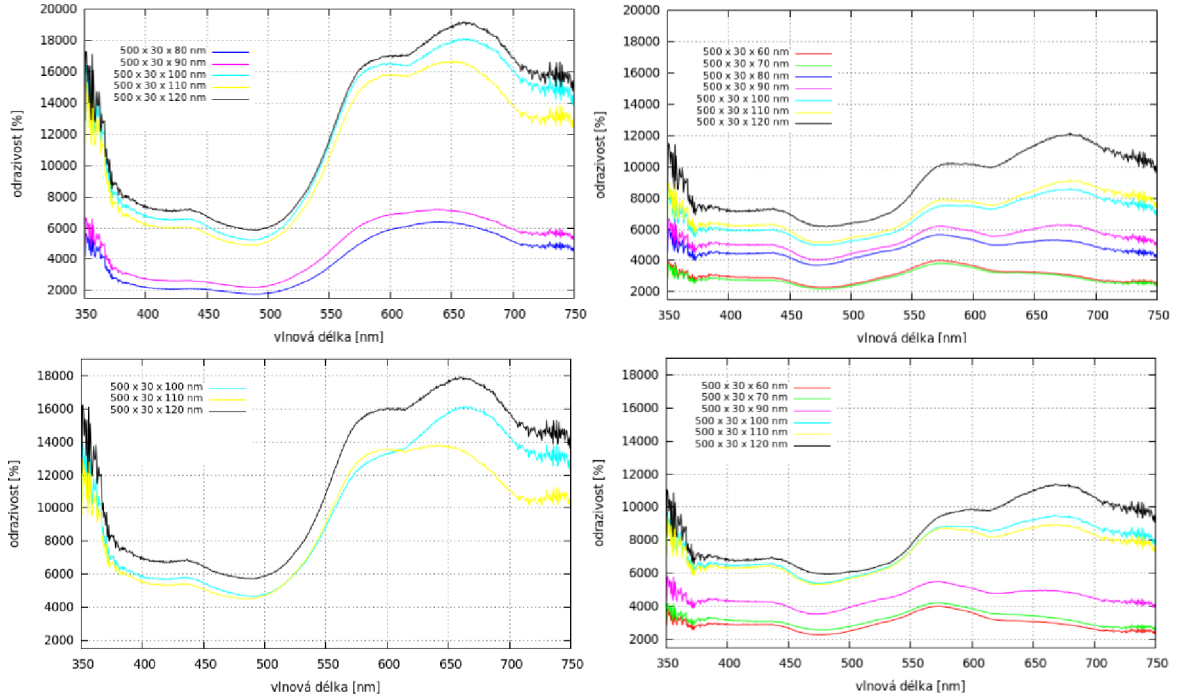
Obrázek 4.11: Spektra 4 polí vzorku P7 s použitou dávkou $200 \mu\text{Ccm}^{-2}$. *Horní řada:* Dvě různá pole se svislou orientací antén. *Spodní řada:* Dvě pole s vodorovnou orientací antén.



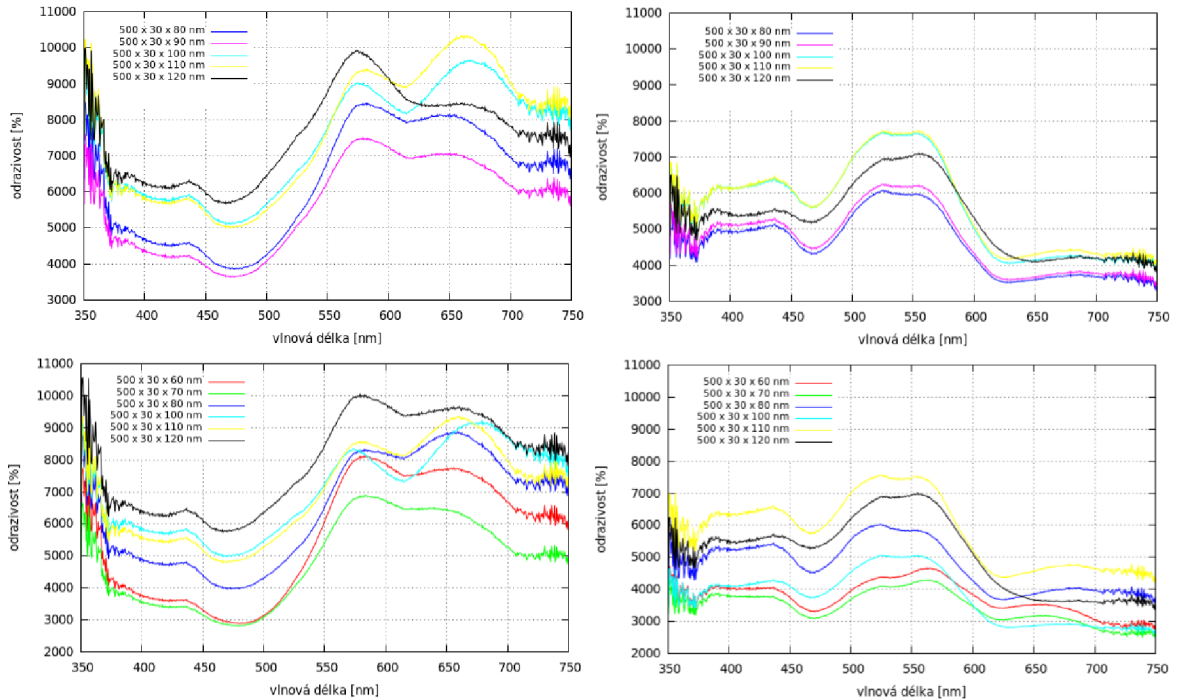
Obrázek 4.12: Spektra 4 polí vzorku P7 s použitou dávkou $250 \mu\text{Ccm}^{-2}$. *Horní řada:* Dvě různá pole se svislou orientací antén. *Spodní řada:* Dvě pole s vodorovnou orientací antén.

k infračervené oblasti, je z některých výsledků patrný. Zbývá tedy interpretovat velmi výrazný pík na 575 nanometrech, který částečně překrývá zmíněný pík na 525 nm. Inter-

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ



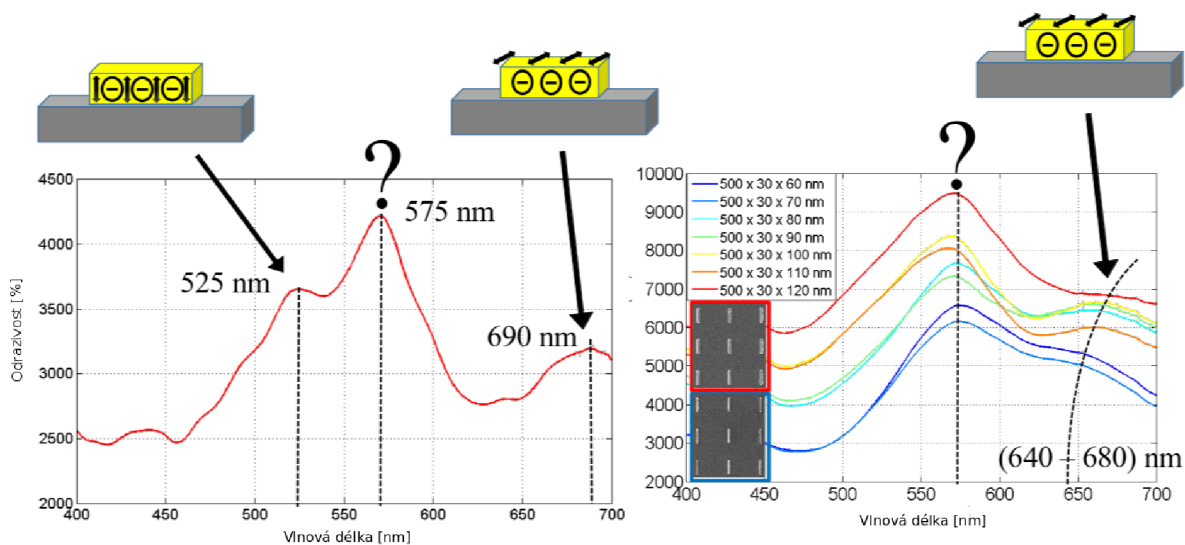
Obrázek 4.13: Spektra 4 polí vzorku P21 s použitou dávkou $200 \mu\text{Ccm}^{-2}$. *Horní řada:* Dvě různá pole se svislou orientací antén. *Spodní řada:* Dvě pole s vodorovnou orientací antén.



Obrázek 4.14: Spektra 4 polí vzorku P21 s použitou dávkou $250 \mu\text{Ccm}^{-2}$. *Horní řada:* Dvě různá pole se svislou orientací antén. *Spodní řada:* Dvě pole s vodorovnou orientací antén.

pretace charakteristického spektra polí hranolových antén s různým šířkovým rozměrem je shrnuta na obr. 4.15.

4.3. SPEKTRÁLNÍ ODEZVY KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR



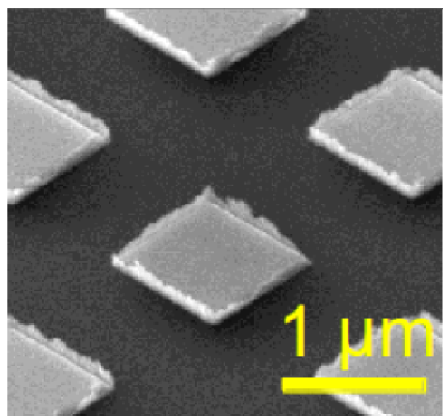
Obrázek 4.15: Shrnutí naší prvotní interpretace spekter. *Vlevo*: Píky vyskytující se v naměřených spektrech. *Vpravo*: Závislost na šířkovém rozměru antén s patrným posuvem k delším vlnovým délkám pro širší antény.

Jednou z prvotních interpretací píku na 575 nm bylo, že by mu mohl odpovídat jeden z vyšších harmonických oscilačních módů podél délkového rozměru antén. Tato domněnka byla ale rychle zavřena, protože rezonance na vyšších harmonických frekvencích jsou výrazně slabší než ty odpovídající základnímu módu. Ukazuje se, že pík na 575 nanometrech je pravděpodobně důsledkem výskytu kovových hradeb na okrajích antén vzniklých vlivem litografické výroby vzorku. Tyto hradby zřejmě dosahují výšek několika desítek nanometrů a šířek několika nanometrů. Za účelem prozkoumání výskytu hradeb byl vyroben vzorek s anténami větších rozměrů ($1 \times 1 \mu\text{m}$) a jak je vidět ze snímku tohoto vzorku z rastrovacího elektronového mikroskopu (obr. 4.16), hradby se zde opravdu vyskytují a jejich rozměry navíc mají poměrně velký rozptyl. Výsledná spektra tedy interpretujeme takto: Světlo sice dopadá na vzorek ze všech směrů, různé rozměry hradeb na okrajích nanostruktur ovšem mají za následek rozptyl dopadajícího světla do různých směrů, čímž vzniká závislost výsledných spekter na orientaci vzorku. Další možnou příčinou, jež může mít podíl na různých odezvách při otáčení vzorkem, je fakt, že střed snímané části vzorku se nevyskytuje přesně na optické ose.

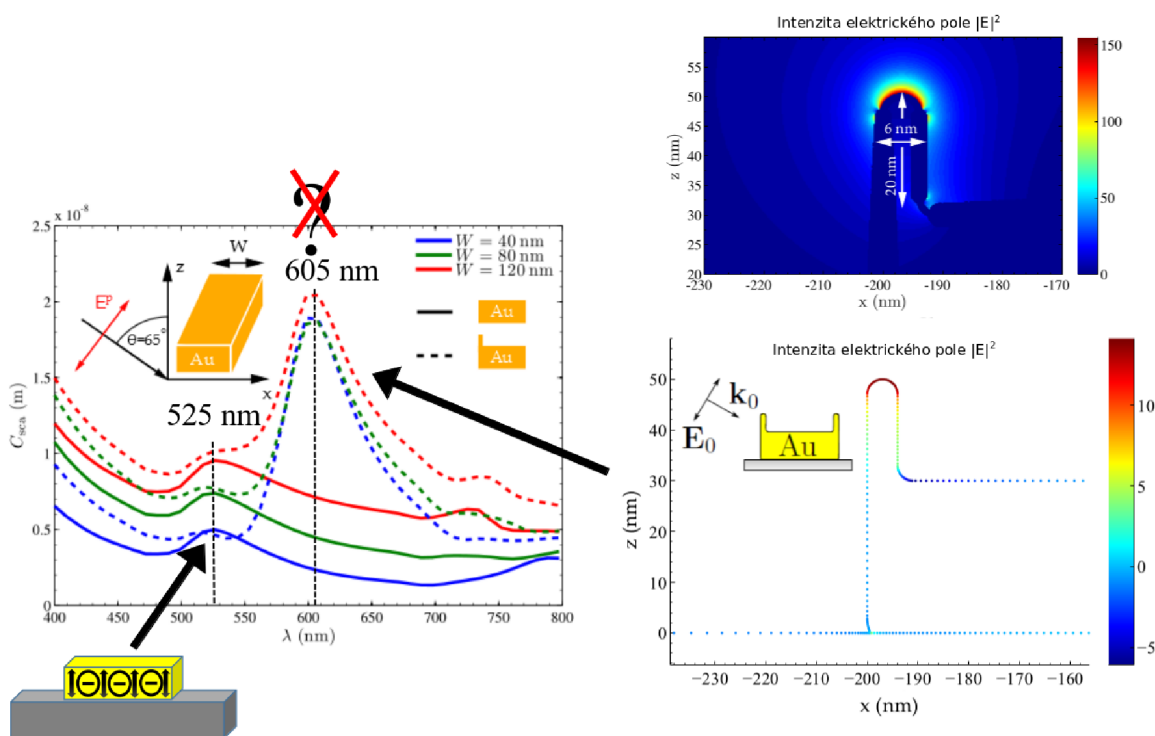
Kromě tří zmíněných plazmonických píků se ve spektrech vyskytuje ještě méně výrazný pík na vlnové délce cca 440 nm. Může se jednat částečně o virtuální pík, jež je zprava definován propadem, jež připisujeme přechodu zlata do dielektrického režimu při vyšších frekvencích budícího světla, kdy rychle vymizí všechny plazmonické rezonance (viz část 2.2.1). Na vyšších frekvencích pak začíná na významu nabývat Rayleighův rozptyl na již víceméně dielektrické zlaté nanostruktuře se závislostí účinného průřezu pro rozptyl $C_{sca} \propto 1/\lambda^4$. Dále se domníváme, že zdání píku je dokonáno poklesem výkonu detektoru pod 450 nm. Na základě těchto úvah i provedených simulací lze tedy tvrdit, že o plazmonický pík se zcela jistě nejedná.

Pro detailní porovnání experimentálních výsledků s teoretickou předpovědí byla provedena numerická 2D simulace pomocí metody BEM (Boundary Element Method). V této simulaci byl délkový rozměr antény nekonečně dlouhý, což ale pro naši interpretaci není důležité. Porovnání simulace odezvy hranolové antény bez hradeb a s hradbami pro různé

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ



Obrázek 4.16: Snímek nanoantén s hradbami. Patrný je různý výškový rozměr hradeb.

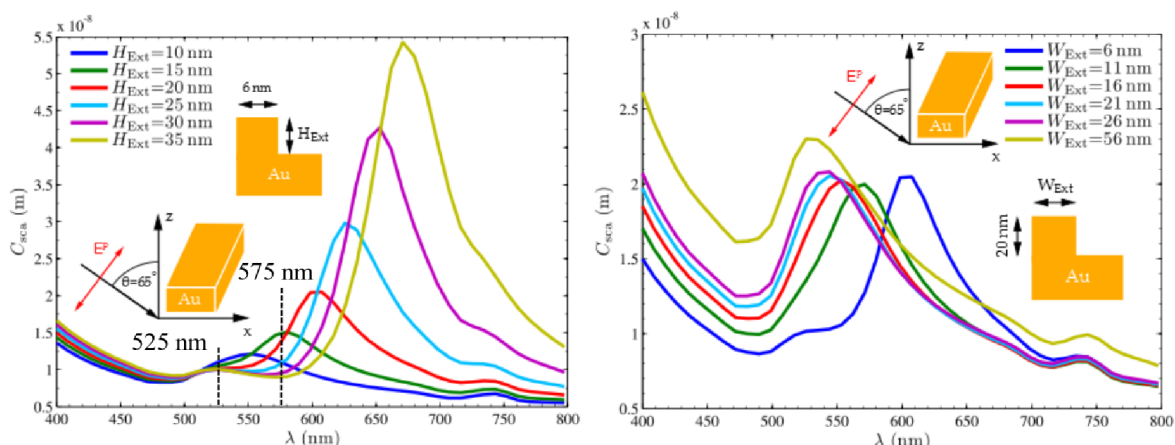


Obrázek 4.17: Simulace byla provedena pomocí metody BEM pro nekonečně dlouhou anténu a pro paprsek dopadající pod úhlem 65° , což odpovídá numerické apertuře $NA = 0.9$. *Vlevo*: Porovnání rozptylových spekter pro anténu bez hradeb a s hradbami. *Vpravo*: Rozložení intenzity elektrického pole na anténě s hradbou.

šířky antén je na obr. 4.17. Teoretická předpověď tedy přesně odpovídá našim výsledkům: V případě antén bez hradeb se ve spektru vyskytují dva píky, zatímco výskyt hradeb na okrajích antén vede ke vzniku nejvýraznějšího píku mezi původními dvěma píky.

Za účelem možného zjištění rozměru hradeb byly provedeny další simulace ze zafixovanými rozměry samotné antény. Nejdříve byla zafixována šířka hradby na 6 nm a simulace byla provedena pro různé výšky hradby. Pro výšku hradby 20 nm pak byly provedeny simulace pro různé šířky hradeb. Z výsledků simulace (obr. 4.18) je vidět, že naši situaci zřejmě odpovídají hradby o šířkách cca 6 nm a výškách 15 nm.

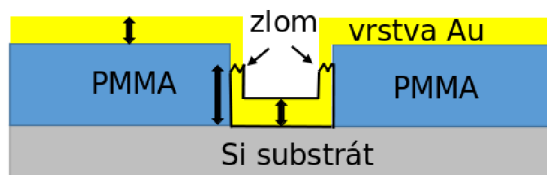
4.3. SPEKTRÁLNÍ ODEZVY KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR



Obrázek 4.18: Druhá BEM simulace. *Vlevo*: Závislost účinného průřezu rozptylu na výšce hradeb. *Vpravo*: Závislost účinného průřezu rozptylu na šířce hradeb.

4.3.2. Hradby na okrajích antén

Naše představa o způsobu vzniku hradeb je následující: Po vyvolání rezistu a depozici zlata jsou vrstvy zbývajícího rezistu a zlata na substrátu rozloženy jako na obr. 4.19. Je zřejmé, že vrstva zlata je tlustší na okrajích vznikající nanostruktury. Při lift-off procesu, kdy je odstraněn zbývající rezist a vrstva kovu, jež rezist pokrývá, nastane zlom v tlustší vrstvě zlata na okrajích nanostruktur, čehož přirozeným důsledkem je vznik hradeb s určitým výškovým a šířkovým rozměrem, jenž se ovšem může lišit pro jednotlivé struktury i části struktur.



Obrázek 4.19: Schematický náčrt vzniku hradeb při procesu lift-off.

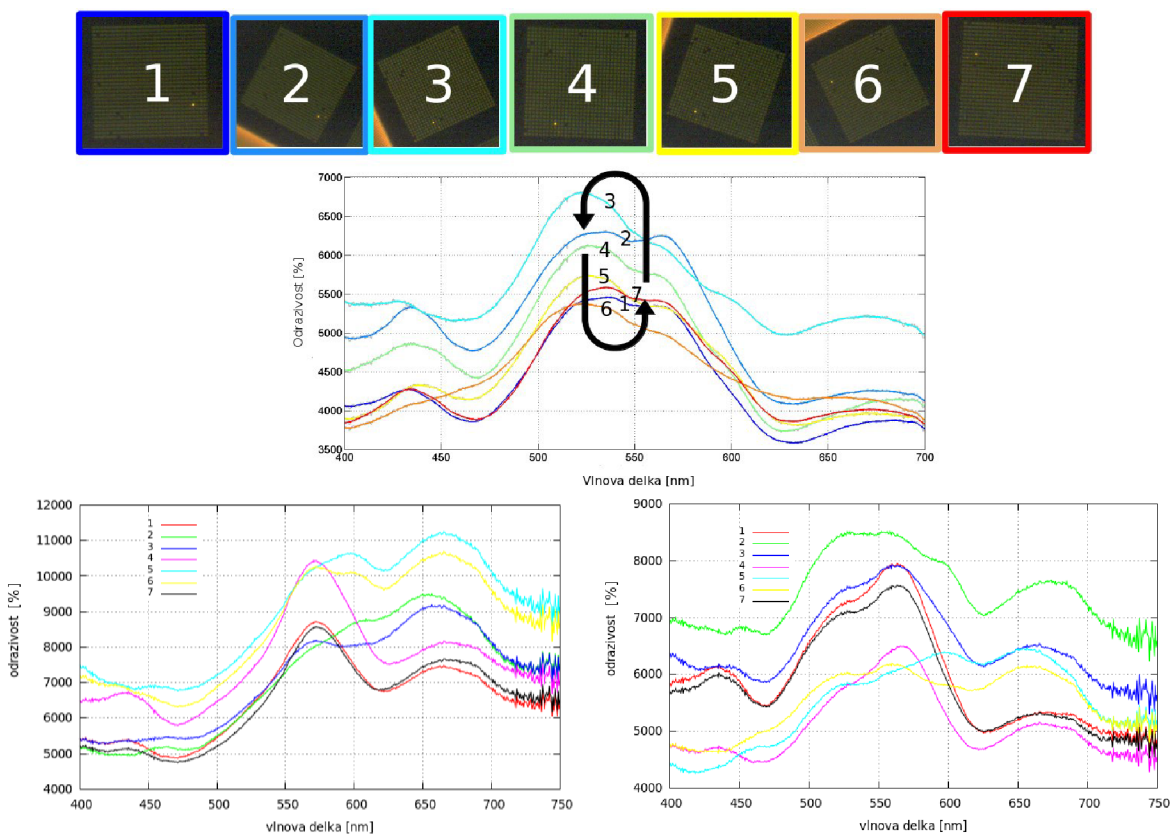
Výskytu hradeb na okrajích nanostruktur lze zamezit komplexnějším postupem při výrobě. Konkrétně je možné postupně snižovat dávku elektronového svazku směrem k okraji antén tak, aby nevznikaly ostré hrany na okrajích vrstvy rezistu a deponovaného kovu, čímž dojde k omezení vzniku hradeb. Další možností je použití litografické metody používající dvou vrstev rezistu. Byl také proveden pokus o odstranění hradeb hrotem AFM (atomic force microscopy), toto ovšem vedlo pouze k narušení původního tvaru kovových nanostruktur v důsledku měkkosti zlata, z něhož byly struktury vyrobeny.

Jak je vidět v pravé části obr. 4.17, výskyt hradeb vede k mnohonásobnému zesílení elektrického pole v okolí vrcholu hradby, podobně jako např. v případě zesílení pole v mezeře mezi dvěma anténami umístěnými velmi blízko od sebe. Přesná kontrola výskytu hradeb a jejich rozměrů může vést k možnosti jejich využití v senzorických aplikacích.

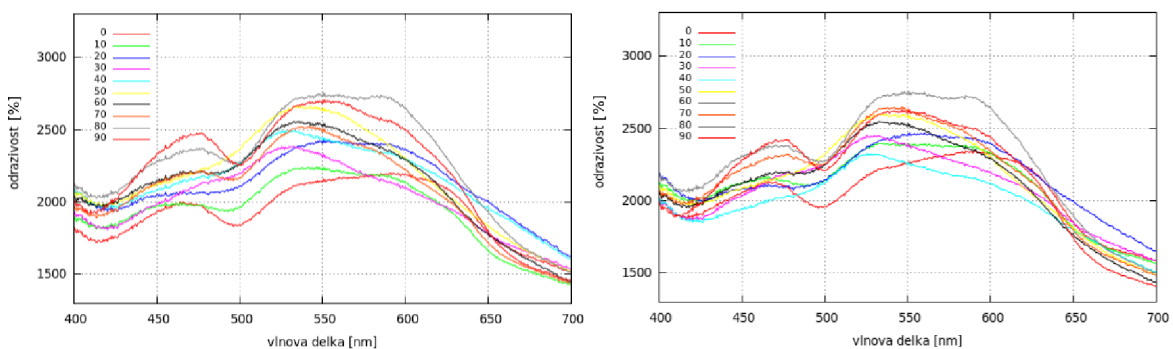
4.3.3. Závislost spektrální odezvy na orientaci hranolových antén

Z důvodu různé spektrální odezvy pro dvě na sebe kolmé orientace polí hranolových nanoantén byl proveden následující pokus: Po proměření původní orientace vzorku byl vzorek

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ



Obrázek 4.20: Závislost spektrální odezvy na orientaci vzorku. Byla provedena 3 měření různých polí a ze všech je zřejmá proměnlivá intenzita píků zejména na 525 a 575 nm. Změny intenzity celého spektra jsou zřejmě způsobeny jistým rozptylem rozměrů antén. *Nahoře:* Zde je nejvíce zřejmé 'přelévání', tedy změna poměru intenzit mezi těmito dvěma píky. *Vlevo dole:* Zde není téměř vůbec patrný pík na 525 nm, měřené antény jsou tedy v tomto případě zřejmě zcela obklopeny hradbami. *Vpravo dole:* Opět patrná proměnlivost poměrů intenzit dvou píků.

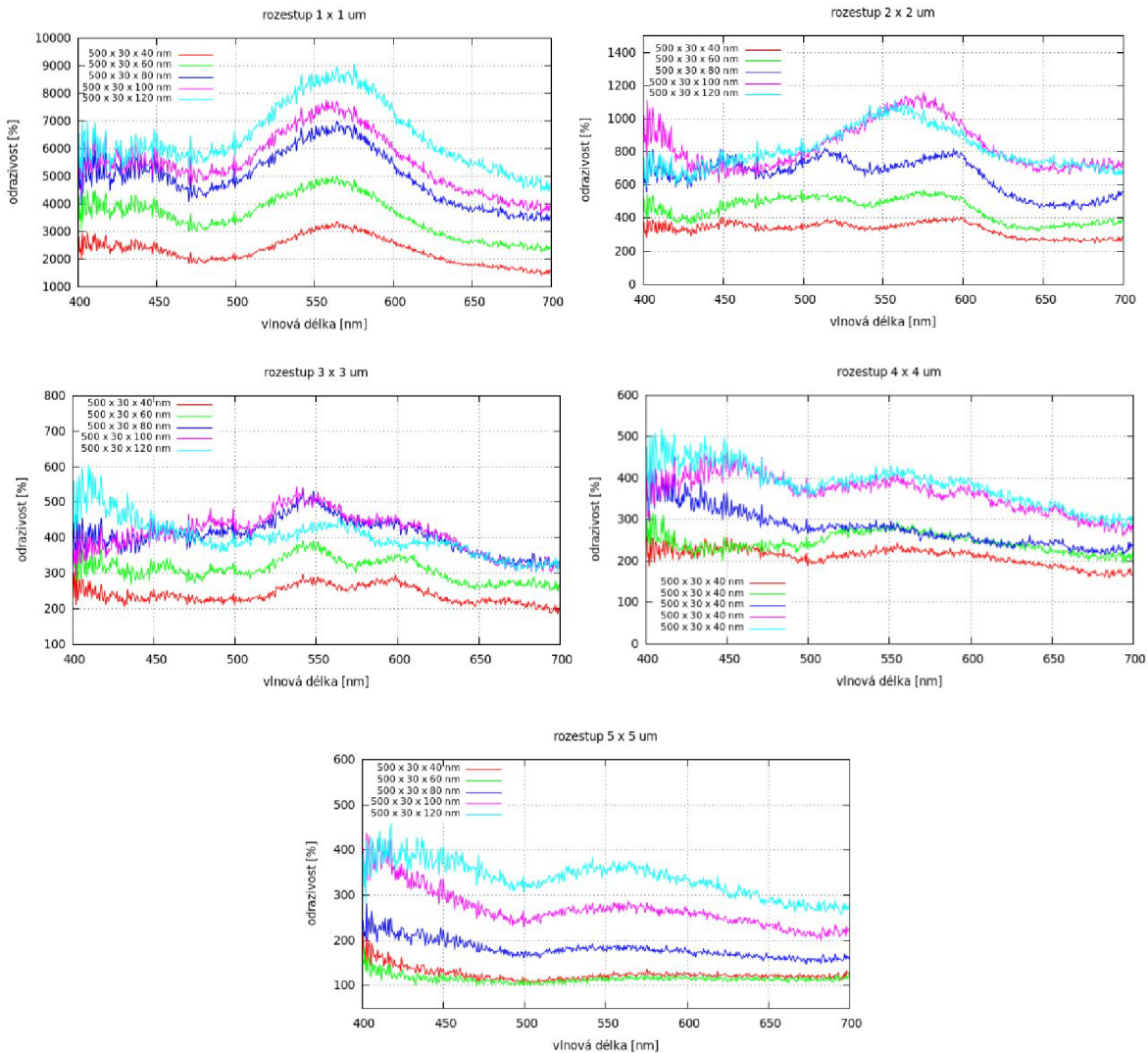


Obrázek 4.21: Vzorek B1 - závislost spektrální odezvy na orientaci antén pro dvě různé části pole antén. Čísla v legendě představují úhlové stupně.

v mikroskopu postupně ručně pootáčen o cca 30° a měření bylo opakováno. Výsledná spektra pro 7 různých orientací jsou na obr. 4.20. Z obrázků je zřejmá závislost intenzity píků na 525 a 575 nanometrech na natočení vzorku. Toto potvrzuje naši interpretaci z předchozího odstavce. Jelikož ruční otáčení vzorku bylo poměrně náročné a nepřesné,

4.3. SPEKTRÁLNÍ ODEZVY KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR

rozhodli jsme se vyrobit vzorek s označením B1 s natočenými anténami s krokem po 10° (viz část 4.2).



Obrázek 4.22: Vzorek P36 - závislost spektrální odezvy na šířkovém rozměru antén pro různé rozestupy.

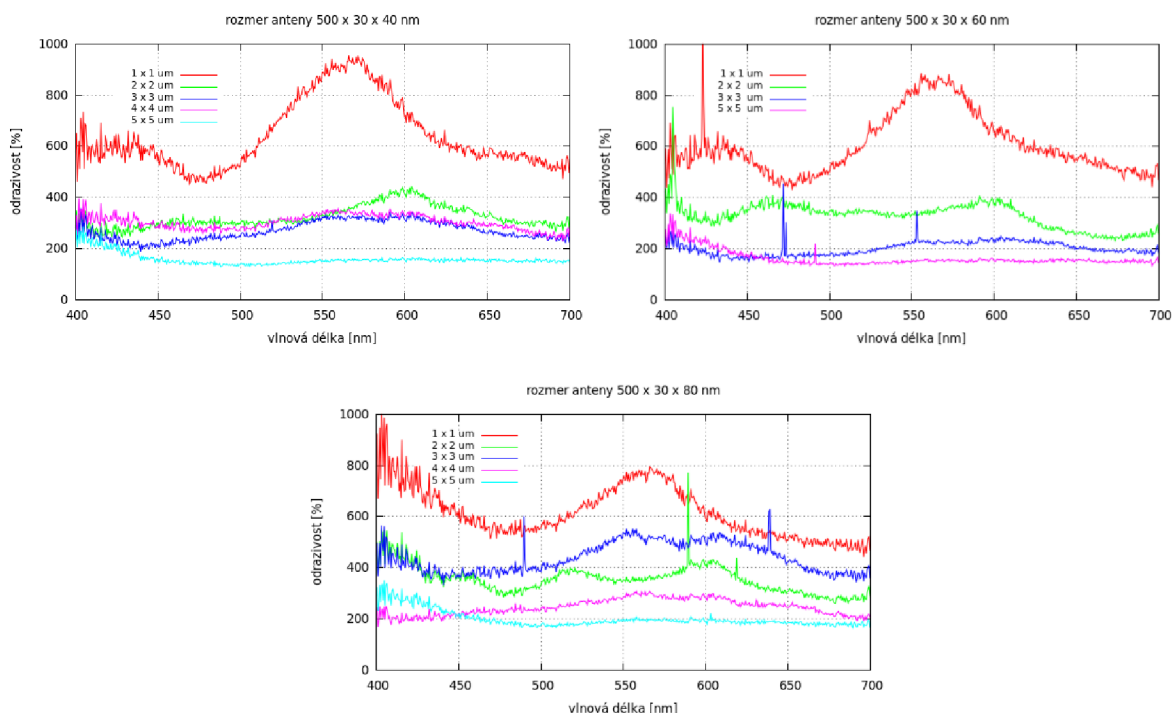
Výsledek měření polí s různě orientovanými anténami na vzorku B1, skýtající kvalitativně stejný výsledek jako u předchozích měření, je na obr. 4.21.

4.3.4. Závislost spektrální odezvy na šířkovém rozměru antén a různých rozestupech mezi jednotlivými anténami

Pro tato a následující měření bylo použito vlákno o průměru $100 \mu\text{m}$ (dokud nebude uvedeno jinak).

U vzorku P36 byla proměřena závislost na šířkovém rozměru antén při různých rozestupech mezi jednotlivými anténami. Výsledky jsou na obr. 4.22. Jak bude vysvětleno v části 4.3.6, při rozestupech $5 \times 5 \mu\text{m}$ si můžeme být jisti, že měříme signál pouze z jediné antény. Z výsledných spekter je zřejmé, že signál od jediné antény o nejmenších rozměrech

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ



Obrázek 4.23: Vzorek P36 - závislost spektrální odezvy na rozestupu pro různě velké antény.

(zejména 500 x 30 x 40 nm) se v tomto případě nepodařilo naměřit (připomeňme ovšem, že měříme s poměrně krátkou expoziční dobou).

Závislost odezvy antén o nejmenších rozměrech na rozestupech antén je vykreslena na obr. 4.23. Měření bylo provedeno pro 3 různé části pole antén, v případě rozestupu 5 x 5 μm ze tří různých jednotlivých antén. Opět vidíme stejný výsledek jako na obr. 4.22, tedy že odezvu jediné antény o nejmenších rozměrech se zatím nepodařilo naměřit. Jak bude ovšem ukázáno níže, i při této konfiguraci je možné odezvu jediné nejmenší antény naměřit.

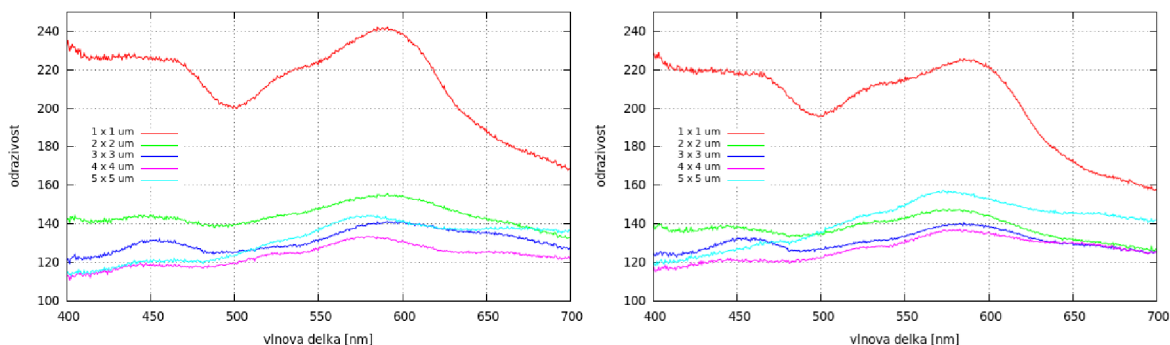
4.3.5. Závislost spektrální odezvy na rozestupech diskových antén

Jedná se o stejný případ jako u předchozího měření, ovšem v případě antén diskového tvaru. Zdá se, že signál od jednotlivých antén je v důsledku rotační symetrie vyšší než v případě antén hranolového tvaru. Výsledná spektra jsou na obr. 4.24.

4.3.6. Spektrální odezvy jednotlivých hranolových a diskových antén a limitní možnosti aparatury v její současné podobě

První pokus o naměření odezvy jediné antény s nejmenšími rozměry na vzorku P36 byl popsán v odstavci 4.3.4. Vzhledem k tomu, že stopa na vzorku dosahuje velikosti cca 2 μm , zaměření jediné antény je teoreticky možné v polích s rozestupy 2 μm a více. Po provedení měření popsaného v 4.3.4 ovšem došlo ke zjištění, že v případě, kdy je povrch vzorku přesně zaostřen, je stopa snímající signál lehce rozostřená, což je způsobeno tím,

4.3. SPEKTRÁLNÍ ODEZVY KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR



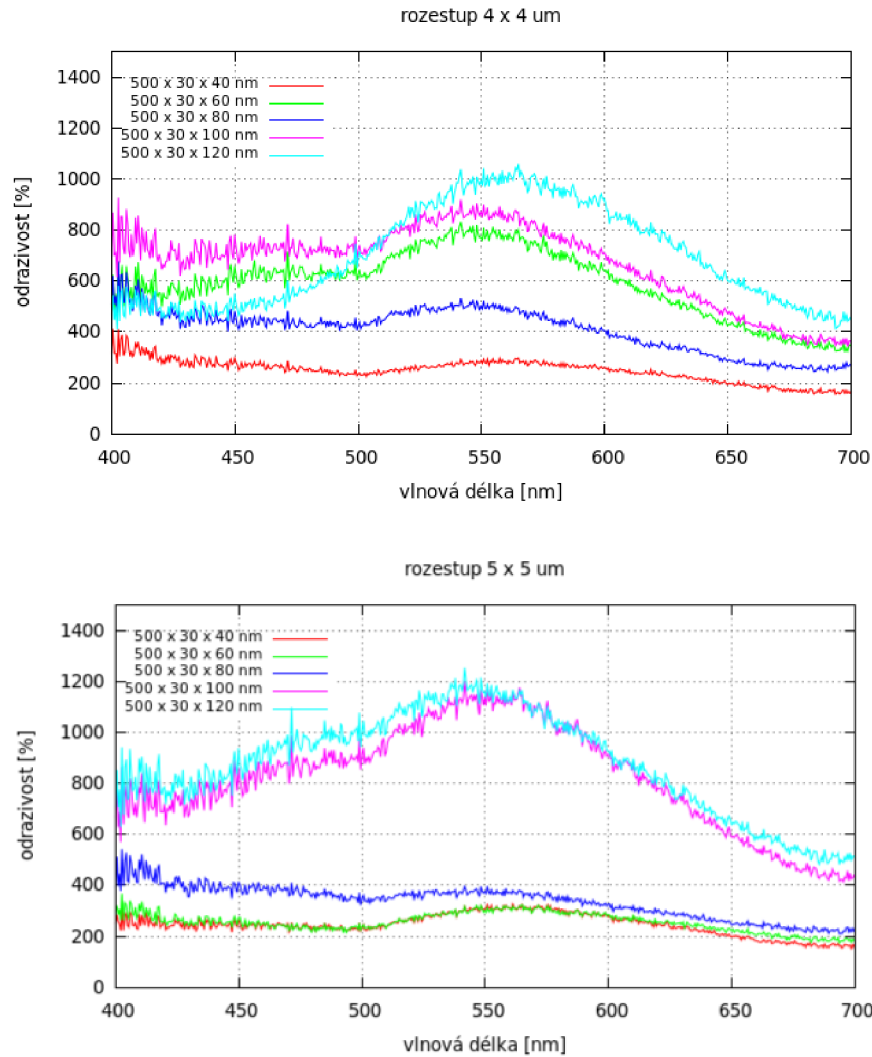
Obrázek 4.24: Vzorek B1 - závislost spektrální odezvy na rozestupech stejně velkých antén pro dvě různé části pole.

že vstupní aperturní clona vlákna se nenachází přesně v obrazové rovině objektivu. Toto vede ke zvětšení stopy na 3-4 μm a stoprocentní jistotu, že snímáme signál pouze z jediné antény, tedy máme jen pro největší rozestup 5 x 5 μm . Při dalších měřeních bylo dbáno na to, aby byla snímaná stopa zaostřena na svou minimální velikost. Povrch vzorku v našem případě nemusí být zaostřen přesně. Jak je vidět z výsledků (obr. 4.25), nyní se již odezva jediné nejmenší antény podařila naměřit, a to i při použití krátké expoziční doby, což ukazuje na vskutku vysokou citlivost aparatury. Přesné seřízení polohy vstupní apertury vlákna v blízké budoucnosti umožní jednodušší měření a přesnější zaměření polohy stopy na vzorku bez nutnosti upravovat její zaostření.

Při pokusu o naměření odezvy jediné antény diskového tvaru o průměru cca 75 nm se ukázalo skutečné omezení použité aparatury, která paradoxně nespočívá v měřicích zařízeních či v příliš malém signálu, dopadajícím na CCD kameru. Toto omezení spočívá v zaměřovacích prvcích, kdy pro takto malé antény nejsme schopni vymezit dostatečně přesně danou část vzorku. Zatímco pouhým okem ještě v okuláru takto malé antény můžeme vidět, pro jejich zaměření je třeba použít pomocnou kameru, jelikož při hýbání vzorkem pomocí piezo stolku je nutné na monitoru sledovat polohu stopy, z níž snímáme signál. V pomocné kameře, jež je na aparatuře momentálně nainstalována, již ovšem není možné takto malé struktury rozlišit. Byla navržena tři možná řešení bez nutnosti výměny této kamery za citlivější. Tato navržená řešení jsou:

1. Jelikož dochází při rozptylu světla od vzorku k rozdělení signálu na dvě poloviny, kdy jedna polovina jde do okuláru a druhá do optického vlákna, jako první možnost řešení se nabízí nejdříve nasměrovat všechno rozptýlené světlo do okuláru, přesně zaměřit snímající stopu na potřebné místo a posléze pustit světlo opět i do optického vlákna. Tento pokus o řešení ovšem selhal, jelikož ani při dvojnásobném množství světla dopadajícího do okuláru stále není možné takto malé struktury v pomocné kameře rozlišit.
2. Nabízí se také možnost pokusit se zaměřit oblast s nanoanténou, zatímco se do okuláru díváme okem. Zřejmým problémem je ovšem v tomto případě nemožnost použití piezo stolku ke změně polohy vzorku při současném pozorování přes okulár, jelikož ovládací zařízení piezo stolku se nenachází v dosahu mikroskopu. I kdyby se podařilo chtěnou část vzorku zaměřit mechanickým posuvem, nastává další problém, a sice že střed stopy snímáné optickým vláknem se nenachází přesně ve středu optické osy a je tedy mimo střed zaměřovacího kříže okuláru. Teoreticky by bylo možné

4. MĚŘENÍ LOKALIZOVANÝCH PLAZMONŮ

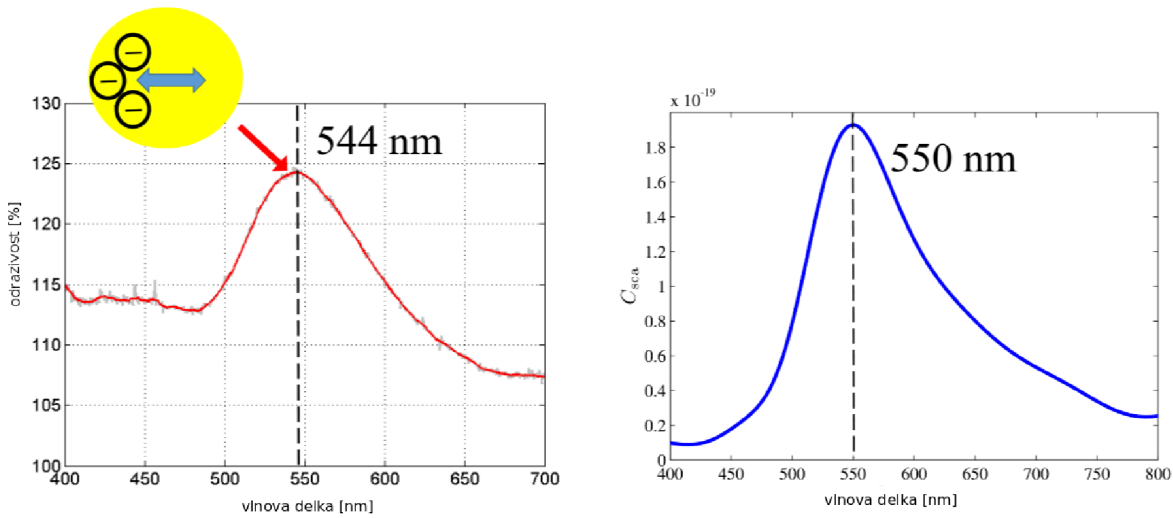


Obrázek 4.25: Vzorek P36 - Úspěšné naměření odezvy jednotlivých hranolových antén včetně té s nejmenšími rozměry 500 x 30 x 40 nm (červené křivky).

zapamatovat si relativní polohu stopy vzhledem k zaměřovacímu kříži a tuto polohu zaměřit na nanostrukturu, toto se ovšem ukázalo jako nedostatečné řešení, jelikož je velice náročné a namáhavé pro pozorovatelovo oko (snímáme v temném poli a zaměřovací kříž je černý), navíc si nemůžeme být stoprocentně jisti, že skutečně došlo k přesnému zaměření správného místa.

3. Pokusili jsme se také naměřit odezvu jediné diskové nanoantény následujícím způsobem: Poté, co alespoň přibližně zaměříme část měřeného vzorku, hýbáme vzorkem pomocí piezo stolku a kontinuálně měříme spektrální odezvu. V případě, že se podaří skutečně zaměřit nanostrukturu, měli bychom naměřit chtěný signál. Limitace tohoto postupu jsou ale zřejmé: Jelikož jedna expozice v našem případě trvá necelou minutu, tento postup by se stal časově náročným, a to ještě výrazněji v případě nutnosti použití delších expozic. Navíc bychom si nikdy v případě naměření nulového signálu nemohli být jisti, zdali snímáme oblast mimo anténu, či zdali jsme na správném místě, ale signál z antény je pod limitem detekce.

4.3. SPEKTRÁLNÍ ODEZVY KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR



Obrázek 4.26: *Vlevo*: Naměřená spektrální odezva pole nanočástic kulového tvaru o průměru 20 nm. *Vpravo*: Výsledek numerické simulace odezvy nanočástic kulového tvaru o průměru 20 nm.

Je tedy zřejmé, že bude nutné vyměnit pomocnou kameru za citlivější, což umožní přesné zaměření měřené části vzorku i pro extrémně malé struktury s průměrem menším než 100 nm.

4.3.7. Spektrální odezvy nanokuliček

Výsledek z měření pole nanokuliček je na obr. 4.26 spolu s porovnáním s numerickou simulací. I přes potíže s výrobou tohoto vzorku a nedokonalou depozici nanokuliček, zmíněnou v sekci 4.2, experimentální výsledek velmi dobře odpovídá teoretické předpovědi.

5. Závěr

V této diplomové práci jsou prezentovány výsledky ze spektroskopických měření lokalizovaných plazmonických rezonancí kovových nanostruktur v režimu spektroskopie v dalekém poli. Bylo proměřeno několik vzorků obsahujících pole nanostruktur různých tvarů. Vzorky byly vyrobeny dvěma metodami, většina pomocí elektronové litografie, jeden ze vzorků pak selektivní depozicí z koloidního roztoku. Hlavním cílem práce bylo zjištění citlivosti použité aparatury, jež byla sestavena na základě komerčního systému Nanonics Dual Microscope. Funkčnost aparatury byla úspěšně ověřena a rezonanční vlastnosti kovových nanostruktur byly porovnány s numerickými simulacemi. Ve většině případů pak teoretické předpovědi souhlasí s naměřenými daty.

Při ověřování citlivosti aparatury se podařilo úspěšně naměřit plazmonickou rezonanci podél výškového rozměru jediné hranolové antény o délce 500 nm, výšce 30 nm a šířce 60 nm, přičemž tohoto výsledku bylo dosaženo při poměrně krátké celkové expoziční době 50 sekund. Při pokusu o naměření odezvy jediné antény diskového tvaru s průměrem cca 75 nm a výšce 40 nm došlo ke zjištění skutečného omezení aparatury v jejím současném stavu. Toto omezení spočívá v malé citlivosti pomocné kamery umístěné v okuláru, jež není schopna rozlišit takto malé struktury a není tedy možné tuto strukturu v mikroskopu přesně zaměřit. I přes pokusy toto omezení překonat bude nejlepším řešením výměna pomocné kamery za citlivější. Je pravděpodobné, že po potřebné změně a při použití delších expozičních dob bude možné naměřit plazmonickou rezonanci jednotlivých nanostruktur s rozměrem pod 50 nm.

Bylo navrženo také několik dalších možných vylepšení aparatury, která by měla za následek přesnější a spolehlivější měření. Konkrétně se jedná o možnost přesného nastavení polohy vstupní apertury optického vlákna tak, aby se nacházela přesně v obrazové rovině objektivu. Toto seřízení by odstranilo komplikace při snímání co nejmenší části vzorku a umožnilo by současné zaostření povrchu měřeného vzorku a stopy, jež ze vzorku snímá signál. Dalším vylepšením, které by mělo vést ke zvýšení citlivosti aparatury, je přidání optických členů mezi optické vlákno a spektrograf tak, aby byl světelný signál z optického vlákna fokusován přímo na štěrbinu spektrografu.

Dalším důležitým výsledkem, plynoucím z této studie, bylo zjištění efektu výskytu kovových hradeb na okrajích nanostruktur vyrobených pomocí elektronové litografie. Tento artefakt, vznikající při výrobě, má za následek výskyt dalšího, často dominantního rezonančního píku v naměřených spektrech rozptýleného světla. Ačkoli je tento artefakt nechtěný, může být přesto potenciálně využitelný v senzorických aplikacích. Problémem je, že hradby se na okrajích vyskytují náhodně a mohou mít různé rozměry. Pokud se nepodaří najít využití či možnost kontroly výskytu a rozměrů těchto hradeb, bude třeba použít komplexnější postup při výrobě struktur elektronovou litografií k zamezení výskytu tohoto artefaktu.

Literatura

- [1] Oshikane, Y., et al.: Observation of nanostructure by scanning near-field optical microscope with small sphere probe. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 2007, p. 181 – 185. ISSN 1878-5514.
- [2] Chen, C.J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993. 472 p. ISBN 978-0195071504.
- [3] Li, H.; Rothberg, L.: Colorimetric detection of DNA sequences based on electrostatic interactions with unmodified gold nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101 (39), 2004, p. 14306 – 14039. ISSN 1091-6490.
- [4] Atwater, H.A. and Polman, A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9, 2010, p. 205 – 213. ISSN 1476-4660.
- [5] Raether, H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, 1998. 527 p. ISBN 0387173633.
- [6] Maier, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007. 223 p. ISBN 978-0-387-37825-1.
- [7] Novotný, L.; Hecht B.: *Principles of Nano-optics*. Cambridge University Press, 2006. 558 p. ISBN 0-521-83224-1.
- [8] Leongardt, U.: Optical Metamaterials: Invisibility cup. *Nature photonics News & Views*, 1, 2007, p. 207. ISSN 1749-4893.
- [9] Sommerfeld, A.: Über die Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen längs eines Drahtes. *Annalen der Physik*, 303(2), 1899, p. 233 – 290.
- [10] Zenneck, J.: Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie. *Annalen der Physik*, 23, 1907, p. 846 – 866.
- [11] Wood, R. W.: On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*, 18, 1902, p. 269 – 275. ISSN 0370-1328.
- [12] Fano, U.: The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves). *Journal of the Optical Society of America*, 31, 1941, p. 213 – 222.
- [13] Ritchie, R. H.: Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106(5), 1957, p. 874 – 881.
- [14] Kretschmann, E. and Raether, H.: Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforschung*, 23A, 1968, p. 2135 – 2136.
- [15] Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speiell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3), 1908, p. 377 – 445.

- [16] Drude P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* 306(3), 1900, p. 566 – 613.
- [17] Johnson, P.B. and Christy, R.W.: Optical constants of the noble metals *Physical Review B*, 6(12), 1972, pp. 4370 – 379. ISSN 1550-235X.
- [18] Dvořák, P.: *Nanofotonika*. [Pojednání k disertační práci.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 44 s.
- [19] Sommerfeld, A.: Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie. *Annalen der Physik*, 333(4), 1909, p. 665 – 736.
- [20] Rai-Choudhury, P.: *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*. Bellingham: SPIE Optical Engineering Press, 1997. IEE materials. ISBN 0-8194-2378-51.
- [21] Tennant, D.M.; Bleier A.R.: *Handbook of nanofabrication*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-375176-8.
- [22] PMMA Data Sheet. In: MICROCHEM CORP. *Micro Chem: Innovative Chemical Solutions For MEMS and Microelectronics*, 2001, Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf
- [23] Reimer, L.: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, 2007. 223 p. ISBN 978-0-387-37825-1.
- [24] Van der Gaag, B. P. and Sherer, A.: Microfabrication below 10nm *Applied Physics Letters*, 56, 1990, p. 481. ISSN 1077-3118.
- [25] Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147, 1857, p. 145 – 181.
- [26] Turkevich, J., et al.: A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11, 1951, p. 55 – 75.
- [27] Kolíbal, et al.: *Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams*. *ACS Nano*, 6 (11), 2012, p. 10098 – 10106. ISSN 1936-0851.
- [28] Ligmajer, F.: *Uspořádaná a neuspořádaná pole koloidních nanočástic a jejich využití pro detekci biomolekul*. [Diplomová práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 62 s. Vedoucí práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

6. Seznam použitých zkratek

NSOM/SNOM – Near-field scanning optical microscopy (Optická rastrovací mikroskopie v blízkém poli)

STM – Scanning tunneling microscopy (Rastrovací tunelová mikroskopie)

IBM – International Business Machines Corporation

SPP – Surface plasmon polariton (Povrchový plazmonový polariton)

LSP – Localised surface plasmon (Lokalizovaný povrchový plazmon)

TM – Transverzálně magnetická

TE – Transverzálně elektrická

EBL – Electron beam lithography (Litografie elektronovým svazkem)

IPA – Isopropylalkohol

PMMA – Polymethylmetakrylát

MIBK – Methylisobutylketon

IBAD – Ion beam assisted deposition (Naprašování s asistujícím iontovým svazkem)

ÚFI – Ústav Fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického

SEM – Scanning electron microscope (Rastrovací elektronový mikroskop)

FIB – Focused ionic beam (Fokusovaný iontový svazek)

FEG – Field emission gun (Autoemisní katoda)

HV – High vacuum (Vysoké vakuum)

CCD – Charge-coupled device (Zařízení s vázanými náboji)

BEM – Boundary element method (Metoda okrajových prvků)

AFM – Atomic force microscopy (Mikroskopie atomárních sil)