



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**PŘÍPRAVA GRAFENOVÉHO BIOSENSORU S ODEZVOU
VE STŘEDNÍ INFRAČERVENÉ OBLASTI**

FABRICATION OF GRAPHENE MID-INFRARED BIOSENSOR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Pavel Gallina

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jakub Sadílek

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Pavel Gallina**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Sadílek**
Akademický rok: 2015/16

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

Příprava grafenového biosensoru s odezvou ve střední infračervené oblasti

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Infračervená spektroskopie je analytická metoda poskytující přesné kvalitativní stanovení v oblasti organických molekul a biomolekul skrze jejich charakteristické vibrační stavy, jejichž spektrální oblast je známa také jako "oblast otisků prstů". Bohužel však infračervené záření interaguje pouze slabě s molekulami v malých koncentracích a nanometrovém měřítku. Jako vhodná cesta k dosažení zesílení signálu z vysoce lokalizovaných struktur se jeví využití principů plasmonické rezonance. Cílem bakalářské práce bude ověřit možnosti přípravy struktur z grafenu a vlivu strukturování substrátu (tvarové deformace grafenové vrstvy) k dosažení vhodných vlastností pro odezvu ve střední infračervené oblasti.

Cíle bakalářské práce:

1. Rešerše v oblasti využití grafenu v biosensorice v kapalinách.
2. Příprava vhodného strukturovaného povrchu pro studium optické odezvy strukturované grafenové vrstvy s tvarovou deformací.
3. Naměření optické odezvy připravených struktur v infračervené oblasti.

Seznam literatury:

RODRIGO, D., O. LIMA, D. JANNER, D. ETEZADI, F. J. GARCIA DE ABAJO, V. PRUNERI a H. ALTUG. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene [online]. 2015-11-25 [cit. 2015-11-25]. ISBN 10.1126/science.aab2051

GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene [online]. 2015-11-25 [cit. 2015-11-25]. DOI: 10.1038/nmat1849. ISBN 10.1038/nmat1849. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1849>

GRIGORENKO, A. N., M. POLINI a K. S. NOVOSELOV. Graphene plasmonics [online]. 2015-11-25 [cit. 2015-11-25]. DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.262. ISBN 10.1038/nphoton.2012.262. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2012.262>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Hlavním předmětem této bakalářské práce byla příprava a měření odezvy grafenových plazmonických biosenzorů vytvořených na rovných a zakřivených površích. Pro přípravu senzorů byl použit grafen vyrobený metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Struktury byly tvořeny pomocí elektronové (EBL) a optické litografie, reaktivního iontového leptání (RIE) a magnetronového naprašování. Výsledné senzory byly poté pozorovány v elektronovém (SEM) a optickém mikroskopu, topografie byla zjišťována mikroskopem atomárních sil (AFM) a měření bylo provedeno infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR).

Summary

The main subject of this bachelor's thesis was fabrication and measurement of response of graphene plasmonic biosensor prepared on flat and curved surfaces. Graphene produced by chemical vapour deposition (CVD) method was used for preparation of these sensors. The structures were fabricated using electron beam (EBL) and optical lithography, reactive ion etching (RIE) and magnetron sputtering. The resultant sensors were then observed in electron (SEM) and optical microscope, the topography was surveyed in atomic force microscope (AFM) and the measurement was carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Klíčová slova

grafen, biosenzor, CVD, EBL, RIE, magnetronové naprašování, SEM, AFM, FTIR

Keywords

graphene, biosensor, CVD, EBL, RIE, magnetron sputtering, SEM, AFM, FTIR

GALLINA, P. *Příprava grafenového biosenzoru s odezvou ve střední infračervené oblasti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 51 s. Vedoucí Ing. Jakub Sadílek.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jakuba Sadílka, a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Pavel Gallina

Děkuji Ing. Jakubu Sadílkovi za odborné vedení při vypracovávání této bakalářské práce, za mnohé prospěšné rady a připomínky a za jeho trpělivost. Dále děkuji Ing. Filipu Ligmajerovi za pomoc při měření infračervené spektroskopie a Ing. Pavlu Procházkovi za přípravu grafenu. Chtěl bych také poděkovat mým rodičům, rodině a přátelům, kteří mě během vypracovávání mé bakalářské práce a po celou dobu studia velmi podporovali a stále podporují.

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Pavel Gallina

Obsah

1 Úvod	2
2 Současný stav poznání	4
2.1 Biosenzory	4
2.1.1 Elektrochemické biosenzory	4
2.1.2 Optické biosenzory	5
2.2 Grafen	7
2.3 Biosenzory na základě grafenu	9
3 Techniky přípravy struktur	13
3.1 Litografické techniky	13
3.1.1 Fotolitografie	14
3.1.2 Elektronová litografie	16
3.1.3 Fokusaný iontový svazek	17
3.2 Bottom-up techniky	18
3.2.1 Napařování	18
3.2.2 Naprašování	19
3.3 Top-down techniky	19
3.3.1 Iontové odprašování	19
3.3.2 Reaktivní iontové leptání	19
3.4 Výroba a přenos grafenu	20
4 Charakterizace připravených struktur	22
4.1 Elektronová mikroskopie	22
4.2 Mikroskopie atomárních sil	24
4.3 Ramanova spektroskopie	25
4.4 Infračervená spektroskopie	26
5 Experimentální část	28
5.1 Příprava kontaktů	28
5.2 Příprava grafenových struktur	31
5.3 Příprava zakřivených povrchů	33
5.3.1 Metoda 1 - predeponování polymerových pruhů	34
5.3.2 Metoda 2 - depozice SiO ₂ přes masku	38
5.3.3 Metoda 3 - leptání SiO ₂ přes masku	39
5.4 Měření vytvořených vzorků	40
6 Závěr	42
Literatura	44
Seznam použitých zkratk	50

1. Úvod

V mnoha oblastech vědy, průmyslu i obyčejného života je zapotřebí zjišťovat přítomnost určitých látek v prostředí. K tomuto účelu jsou vyvíjeny senzory, které reagují na obsah látek v analytu a převádí jej na měřitelný výstupní signál. V případě biosenzorů jsou tyto látky biologicky významné povahy (tj. proteiny, nukleové kyseliny apod.), a jejich stanovení je třeba provádět jak kvantitativně (zjištění obsahu látky v analytu) či i pouze kvalitativně (detekce pouhé přítomnosti látky, bez ohledu na její obsah). Komplikace v případě biologicky významných systémů přináší malá koncentrace zkoumaných látek a tudíž i relativně vysoká mez detekce konvenčních systémů. Pro senzory s potenciálním užitím ve studiu biologických systémů je tedy kladen důraz na vysokou sensitivitu a selektivitu senzoru. Biosenzory mohou k detekci využívat celou skupinu významných vlastností analyzovaných látek, avšak s ohledem na konstrukci a možnost integrace současných technologií mají největší význam elektrochemické biosenzory a to pro jejich kompatibilitu s procesy běžně nasazovanými v polovodičovém průmyslu a optické vlastnosti, které navíc mohou být výrazně zesíleny přítomností plazmonové rezonance aktivní části senzoru.

Typická konstrukce aktivní části biosenzoru je založena na systému kovových elektrod či částic, a to především pro jejich dobře prostudované vlastnosti a známou výrobní technologii, avšak je s nimi spojená obtížná funkcionalizace senzoru (umožnění vazby biologicky významné látky v okolí aktivní části) pro obvykle chemicky inertní povahu použitých kovů. Těchto obtíží je možné se zbavit na základě výměny materiálů za moderní systémy organické povahy, nebo povrchy dobře biokompatibilní. Jedním z těchto materiálů je i v současnosti intenzivně studovaný grafen.

Grafen, jakožto dvourozměrná forma uhlíku je materiál s velmi výjimečnými vlastnostmi. Při přípravě biosenzorů lze využít vzniku plazmonové rezonance ve strukturách vytvořených z grafenu. Tyto struktury mají rozdílné a mnohdy lepší vlastnosti než starší kovové plazmonické struktury, tzv. antény, ať už se jedná o citlivost nebo o možnost laditelnosti vytvořených senzorů. Rovinná geometrie grafenu vedla prozatím k vývoji pouze rovinných struktur, experimentálně však zatím nebylo zkoumáno, zdali a jak velký vliv bude mít zakřivení roviny grafenu na elektrické a plazmonické vlastnosti a ve výsledku na citlivost vytvořeného senzoru. Tato práce byla zaměřena především na tvorbu nezakřivených a zakřivených grafenových struktur a následné ověření koncepce výsledného senzoru.

K výrobě biosenzoru byl použit grafen připravený metodou depozice z plynné fáze na katalytickém povrchu měděné folie. Grafen byl poté strukturován reaktivním iontovým leptáním přes polymerovou masku vytvořenou pomocí elektronové litografie. Pro přípravu povrchu s tvarovou deformací byly použity tři různé postupy, topografie povrchů pak byly změřeny na mikroskopu atomárních sil a porovnány. Zároveň bylo potřeba na vzorky předem připravit zlaté kontakty, aby bylo možné měnit elektrické pole působící na grafen během měření, a tímto způsobem ladit plazmonové frekvence v grafenových strukturách, aby se mohly proměřit různé frekvence jedním biosenzorem, což je jedna z hlavních předností grafenu.

Měření se provádělo pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. V infračervené oblasti totiž molekuly pohlcují záření na vlnových délkách příslušejících konkrétním molekulám a právě této skutečnosti se využívá v biosenzoru. Biosenzor díky

plazmonické rezonanci na těchto vlnových délkách zesílí absorpční vlastnosti molekul a následně tak může být naměřeno absorpční spektrum molekul na vzorcích.

2. Současný stav poznání

V současné době intenzivně studovaná problematika oblasti biosenzorů využívá různých fyzikálních a fyzikálně chemických principů, často využívajících pro zajištění své funkčnosti nanotechnologií nebo moderních materiálů [1]. Jedním z materiálů, jemuž se v posledních letech věnuje velká pozornost, je i monolitická vrstva uhlíku - grafen a to především díky jeho výjimečným vlastnostem umožňujícím mimo jiné významné nasazení i využití v plazmonických biosenzorech [2, 3]. Princip základních funkcí biosenzoru bude popsán v této kapitole.

2.1. Biosenzory

Biosenzor je analytické zařízení, které detekuje změny ve svém okolí, tj. v biologické vrstvě v blízkosti povrchu senzoru (taktéž označované jako biorekogniční nebo aktivní zóna), a tyto změny převádí na signálovou odezvu [4]. Tyto změny jsou zapříčiněny interakcí mezi detekovanými molekulami a povrchem senzoru, avšak samotná změna chemickou, nebo fyzikální reakcí je často obtížně měřitelná. Za účelem převodu slabého signálu na dobře měřitelnou veličinu jsou biosenzory vybaveny zpravidla jedním z převodníků na optický, magnetický, elektrochemický, radioaktivní, piezoelektrický nebo hmotnostně specifický signál [5]. Samotná interakce detekovaných molekul s povrchem senzoru může být realizována zpravidla dvojím způsobem. První způsob využívá tzv. značících aktivních látek navázaných na povrch senzoru, které se specificky vážou na konkrétní molekuly, aktivují se, a poskytují převodníkem zpracovatelný signál [6]. Tyto senzory se používají například při rozpoznávání konkrétních sekvencí DNA a RNA [6, 7]. Druhý typ senzorů je pak založen na principu, který nevyžaduje značících látek, a signál je tak vytvořen samotnou zkoumanou molekulou (tzv. label free senzory) a její interakcí s aktivní zónou senzoru, čímž lze dosáhnout obecnějšího senzoru schopného rozpoznat i různé látky, avšak často za ztrátu specifčnosti.

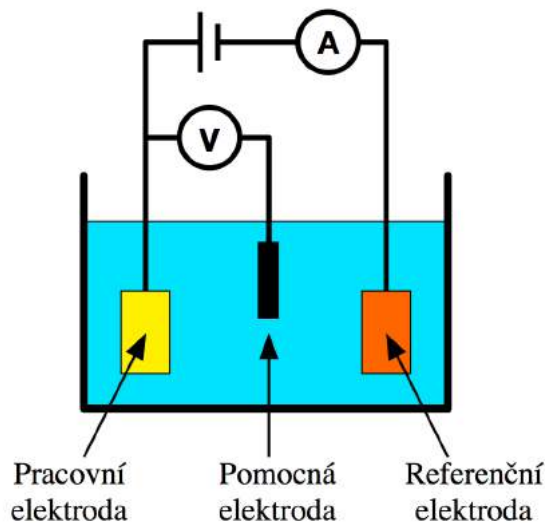
Přestože biosenzory mohou být postaveny na relativně velkém počtu rozličných přístupů převodu analytického signálu, v následující části budou zmíněny senzory především elektrochemické a optické (fluorescenční a plazmonické) neboť jsou obecně nejrozšířenějšími skupinami [8, 9].

2.1.1. Elektrochemické biosenzory

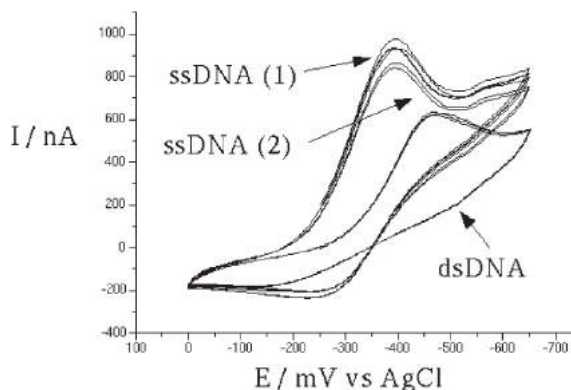
Elektrochemie, jak již název napovídá, je analytická metoda využívající elektrických vlastností chemických látek. Je založena na přenosu elektronů na rozmezí fází (elektrody a elektrolytu) a uvnitř fáze. Při přenosu elektronu se mění vlastnosti molekul, neboť se mění jejich oxidační číslo (takové reakce jsou obecně nazývány jako reakce oxidačně-redukční). Při měření jsou pozorovány měřitelné změny elektrických veličin jako je napětí, el. proud, el. vodivost, hustota elektrického náboje apod., které jsou závislé na koncentraci zkoumané látky v elektrolytu a na koncentraci jejích stavů (poměr stavu redukováného a oxidovaného). Mezi nejpoužívanější elektrochemické metody patří voltametrie a polarografie, amperometrie, konduktometrie, impedanční spektroskopie a další.

Voltametrická měření probíhají v pracovním roztoku, do něhož jsou ponořeny tři elektrody (pracovní, referenční a pomocná). Pozorovaná látka je buď přítomná přímo v roz-

toku anebo je nejdříve nanesena na pracovní elektrodu. Pracovní elektroda, na níž probíhá samotná reakce, bývá obvykle kovová a to ve formě reaktivních kovů (rtuťová, uhlíková, stříbrná) i kovů chemicky téměř inertních (zlatá, platinová atd.). Pomocná elektroda bývá většinou z inertního kovu (nejčastěji platiny). Během měření (schéma zařízení na obrázku 2.1a) se mění proud mezi pomocnou a pracovní elektrodou tak, aby bylo dosaženo požadovaného napěťového průběhu mezi referenční a pracovní elektrodou. Získána je tak závislost proudu na napětí. Podle nastaveného průběhu napětí rozlišujeme cyklickou voltametrii (obrázek 2.1b), pulzní voltametrii, diferenčně pulzní voltametrii aj. [10, 11].



(a) Schéma zařízení pro měření voltametrie. z [12].



(b) Ukázka voltamogramu z měření jedno- a dvouřetězcové DNA. Převzato a upraveno z [12].

Obrázek 2.1: Voltametrie - schéma zařízení a ukázka měření.

2.1.2. Optické biosenzory

Optické biosenzory jsou obecně asi hned po senzorech elektrochemických nejrozšířenější skupinou biosenzorů a to pro svoji vysokou sensitivitu na biologické i biochemické podněty spojenou s nízkou elektromagnetickou interferencí s okolním zářením a v současné době možností analýzy biologických a biochemických jevů v reálném čase. V optických senzorech je nejvíce zastoupeno jevu fluorescence aplikované ve formě fluorescenční spektroskopie, následované metodami využívající principy interferometrie, absorpce záření v analyzované vrstvě (UV/VIS spektrometrie), principu Ramanovy spektrometrie a povrchové, respektive lokalizované plazmonové rezonance (SPR, resp. LSPR) [5, 9].

Fluorescenční biosenzory

Fluorescence je definována jako jev, při kterém dojde v důsledku absorpce kvanta záření molekulou k jejímu vybuzení do excitovaného stavu. V důsledku ztráty části energie nežádivými procesy dojde k záření s nižší energií. Mnoho významných biomolekul je schopno fluorescence na základě buzení energetickým zářením obvykle v UV oblasti spektra a úspěšně tak poskytují fluorescenční signál. Obvykle se však pro analýzy v biosenzorech nevyužívá této vnitřní fluorescence, neboť by mohla často vést k nepravdivým signálům

2.1. BIOSENZORY

a chybné detekci, ale namísto toho jsou specificky studovány fluorescenční vlnové délky molekul cíleně umístěné na povrch biosenzoru. Navíc jsou barviva navržena obvykle tak, aby jejich doba fluorescence byla výrazně vyšší než je tomu u případného pozadí a signál pozadí tak byl relativně snadno potlačen. V případě fluorescenčních biosenzorů jsou obvykle označovány jako fluorescenční barvy, či fluorescenční značky. V důsledku obvykle kovalentní vazby studovaného analytu na povrch senzoru pak může dojít ke ztrátě nebo vzniku fluorescenčního signálu v aktivní zóně senzoru vyvázáním molekuly barviva, nebo změnou v jeho konformaci. Fluorescenční biosenzory jsou vzhledem ke své poměrně jednoduché konstrukci a dobré kompatibilitě se současnými biologickými metodami komerčně vyvíjené a snadno dostupné [13].

Plasmonické biosenzory

Plazmonika studuje vlastnosti elektromagnetického pole ve vodivých strukturách s rozměry srovnatelnými nebo menšími než jaká je vlnová délka elektromagnetické vlny. Princip plazmoniky je založen na interakci elektromagnetického záření a vodivostních elektronů na rozhraní vodivých materiálů (kovy, grafen) a na nanostrukturách z nich vytvořených. Optické vlastnosti látek (interakce s elektromagnetickými vlnami) jsou závislé na dielektrické funkci $\varepsilon(\omega)$ či na její odmocnině nazývané index lomu n . K přibližnému určení dielektrické funkce v kovech můžeme použít Drudeho model, kdy elektronový plyn považujeme za volné elektrony ve statickém poli jader atomů. Po dopadu elektromagnetické vlny začnou elektrony vlivem vnějšího pole oscilovat, nicméně jsou tlumeny vzájemnými srážkami elektronů; proto zavedeme relaxační dobu elektronů τ a kolizní frekvenci $\gamma = 1/\tau$. Z řešení pohybové rovnice elektronu a dosazením do vztahů pro polarizaci a elektrickou indukci můžeme získat aproximativní vztah pro dielektrickou funkci

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.1)$$

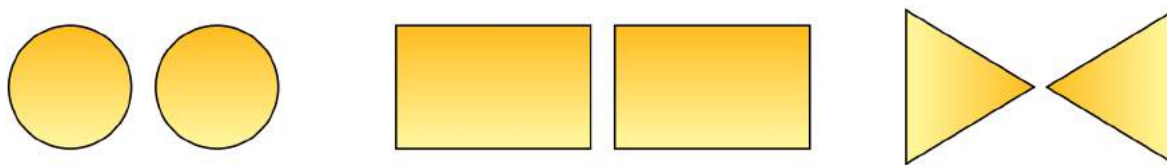
kde ω_p je tzv. plazmová frekvence definovaná jako

$$\omega_p = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}, \quad (2.2)$$

kde n je koncentrace elektronů, e elementární náboj, ε_0 je permitivita vakua a m je hmotnost elektronu. Z rovnice 2.1 vidíme, že dielektrická funkce v kovu má jak reálnou, tak i imaginární část, z čehož plyne, že kromě odrazu a lomu elektromagnetické vlny dochází i k její absorpci [14].

Plazmonika se zabývá hlavně povrchovými plazmonovými polaritony a lokalizovanými povrchovými plazmony. Povrchové plazmové polaritony (Surface Plasmon Polariton, SPP), kvazičástice reprezentující kolektivní oscilace elektronů vybuzené dopadem elektromagnetické vlny, jsou v podstatě elektromagnetické vlny šířící se na rozhraní kovu a dielektrika. Na obou stranách od rozhraní (jak v kovu tak v dielektriku) mají evanescentní charakter, tzn. že se vzrůstající vzdáleností exponenciálně klesá intenzita pole. Nicméně oblast blízka rozhraní, resp. dielektrická funkce (či index lomu) v této oblasti, má na plazmony a jejich frekvenci vliv. Toho se dá využít při tvorbě senzoru, kdy molekuly v těsné blízkosti povrchu kovu ovlivní frekvenci SPP. Ke vzniku SPP je avšak zapotřebí speciálních technik, kdy dopadající elektromagnetická vlna musí projít hranolem či mřížkou [15, 16, 17, 18].

Lokalizované povrchové plazmony (Localized surface plasmon, LSP) nejsou na rozdíl od SPP buzeny v kontinuální kovové vrstvě, ale v nanočásticích a nanostrukturách, tzv. anténách, s rozměry menšími než vlnová délka dopadajícího záření. Takto vytvořené plazmony zůstávají lokalizovány na konkrétním místě a mohou vzniknout při pouhém dopadu elektromagnetické vlny. Na okrajích nanostruktur s LSP vzniká elektromagnetické pole interagující s molekulami v okolí. V případě, že nanostruktury umístíme blízko sebe a necháme mezi nimi velmi malou mezeru (tzv. gap), elektromagnetické pole v mezeře se v důsledku rezonance významně zesílí. Z tohoto důvodu se z plazmonických antén tvoří dvojice (obrázek 2.2) či sítě. Frekvence LSP je ovlivněna materiálem, rozměrem a vzájemným uspořádáním antén (obecně dielektrickou funkcí mimo jiné závislou na koncentraci nosičů náboje) [19, 20, 21].



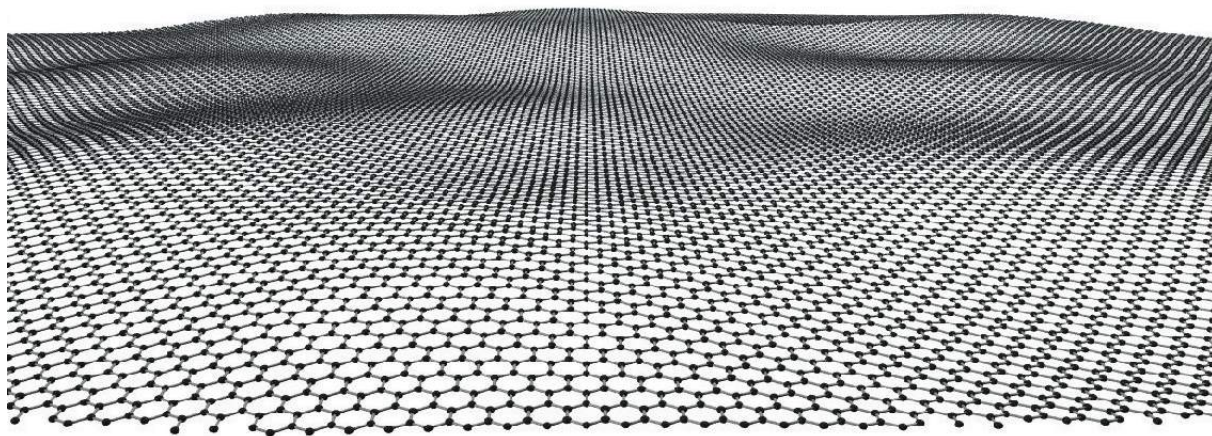
Obrázek 2.2: Příklad geometrií plazmonických antén.

Biosenzory využívající plazmonové rezonance jsou ve většině případů založeny na zesílení interakce mezi dopadajícím elektromagnetickým zářením a molekulami, neboť molekuly v nízkých koncentracích a v malých tloušťkách vrstev s rozměry v řádu nanometrů velmi špatně pohlcují záření na vlnových délkách charakteristických pro dané molekuly. Například vibrační spektra molekul leží v infračervené oblasti, tzn. v oblasti vlnových délek řádu mikrometrů. Pomocí LSP vzniklé v plazmonických anténách je tak možné zesílit elektromagnetické pole v okolí a tím mohou zesílit absorpci záření molekulami a celkově tak zvýšit analytický výtěžek signálu a sensitivitu vzniklého senzoru [20].

2.2. Grafen

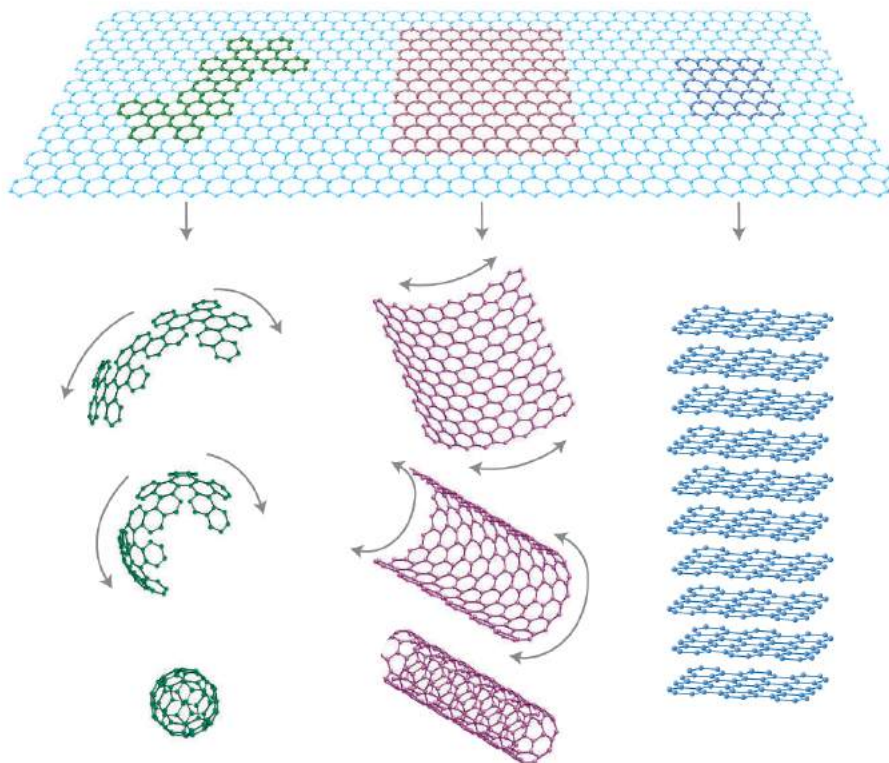
Grafen je dvourozměrná modifikace uhlíku s tloušťkou pouze jednoho atomu, v jehož struktuře jsou atomy uhlíku uspořádány do hexagonální mřížky. Atomy jsou vzájemně spojeny kovalentní vazbou mezi hybridizovanými orbitaly sp^2 , což dává grafenu jeho výjimečnou pevnost. Jeho možná existence byla předpovězena již v polovině minulého století a od té doby se používal jako model při studiu ostatních forem uhlíku a při kvantové mechanických výpočtech 2D krystalů. Avšak ještě před jeho předpovězením se fyzikové domnívali, že podobné tenké dvourozměrné krystaly nemohou existovat, neboť bylo při výpočtech zjištěno, že se zmenšující se tloušťkou 3D krystalu, dochází ke snižování jeho bodu tání. Jinak řečeno tepelné oscilace atomů mřížky by byly větší než meziatomové vzdálenosti, což by vedlo k rozpadu mřížky [22]. Nicméně v roce 2004 se na univerzitě v Manchesteru podařilo skupině okolo Andrého Geima a Konstantina Novoselova připravit grafen exfoliací grafitu (postupným odlupováním vrstev grafitu, který je de facto složen z grafenových vrstev poskládaných na sebe udržovaných mezivrstevnou van der Waalsovskou interakcí). Jeho existence a stabilita byly později vysvětleny tím, že volný grafen není dokonale rovný, ale naopak zvlněný, což mu dodává stabilitu (obrázek 2.3)[23].

2.2. GRAFEN



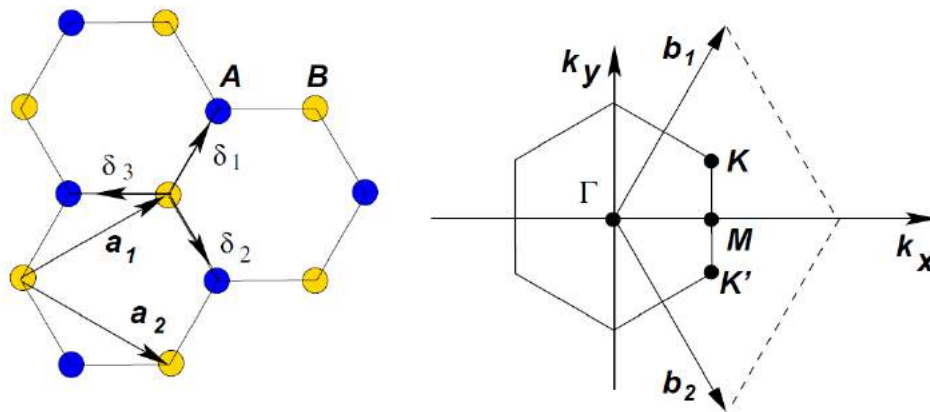
Obrázek 2.3: Ilustrace volné grafenové vrstvy [23].

Grafen můžeme považovat za základ ostatních forem uhlíku: fullerenu, uhlíkových trubic a grafitu (obrázek 2.4). V případě grafenu je třeba z pohledu definice dbát na počet jeho vrstev. Pouze jednovrstvý a z části dvouvrstvý grafen mají jednoduchá elektronová spektra, pásovou strukturu podobnou polovodiči s nulovým pásem zakázaných energií, jeden typ elektronů s jedním typem děr apod. Grafen s třemi a více vrstvami již vykazuje jiné vlastnosti, jako například překryv valenčních a vodivostních elektronových pásů, více typů nosičů náboje (například elektrony s různou efektivní hmotností) aj. Struktury složené z více než deseti vrstev už považujeme za grafitické [24].



Obrázek 2.4: Grafen jako základní forma pro stavbu ostatních forem uhlíku. Převzato z [25].

Elementární buňka hexagonální struktury grafenu obsahuje dva atomy uhlíku. Mohli bychom si též představit, že šestiúhelníková mřížka je složena ze dvou trojúhelníkových mřížek (obrázek 2.5). Pokud je však zobrazen valenční a vodivostní pás jako závislost energie v reciprokém prostoru (obrázek 2.6), je patrné, že se dotýkají na okrajích Brillouinovy zóny v bodech K a K'. V okolí těchto bodů je získána lineární závislost energie na hybnosti, tzv. Diracův kužel, valenční a vodivostní pás se dotýkají v tzv. Diracově bodě. V nedopovaném grafenu při nulovém přiloženém napětí se Fermiho energie nachází právě v Diracově bodě a grafen má velký odpor v důsledku malé (nulové) koncentrace nosičů náboje (obrázek 2.7). Po přiložení kladného napětí nebo při dopování typu N se Fermiho hladina zvýší, ve vodivostním pásu se zvýší koncentrace elektronů a sníží se odpor grafenu. Po přiložení záporného napětí nebo při dopování typu P se Fermiho hladina zvýší a ve valenční vrstvě se začne objevovat děrová vodivost. Díky lineární závislosti energie na hybnosti se chování elektronů podobá nehmotným Diracovým fermionům, v důsledku čehož má grafen velmi vysokou teoretickou mobilitu nosičů náboje (i při vyšších teplotách) až v řádu $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, což by v budoucnu mohlo být využito v elektronice. Přítomnost Diracových bodů v bodech K a K' Brillouinovy zóny (způsobená dvěma trojúhelníkovými podmřížkami) pak má za následek větší degeneraci (celkově čtyřnásobnou) nosičů náboje kvůli zavedení tzv. chiralitu (pseudospinu), která se projevuje například při kvantovém Hallově jevu, nicméně v případě plasmonických struktur tato skutečnost není důležitá [25].

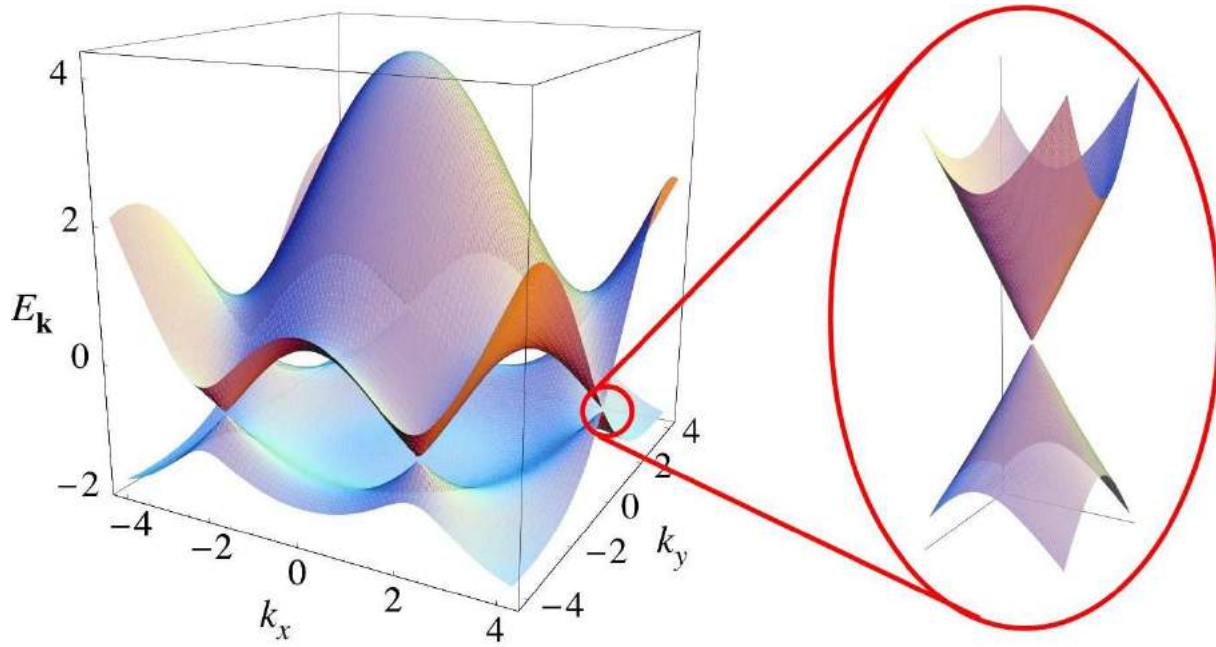


Obrázek 2.5: Mřížka grafenu v přímém a v reciprokém prostoru. Za povšimnutí stojí složení hexagonální mřížky ze dvou podmřížek. Převzato z [24].

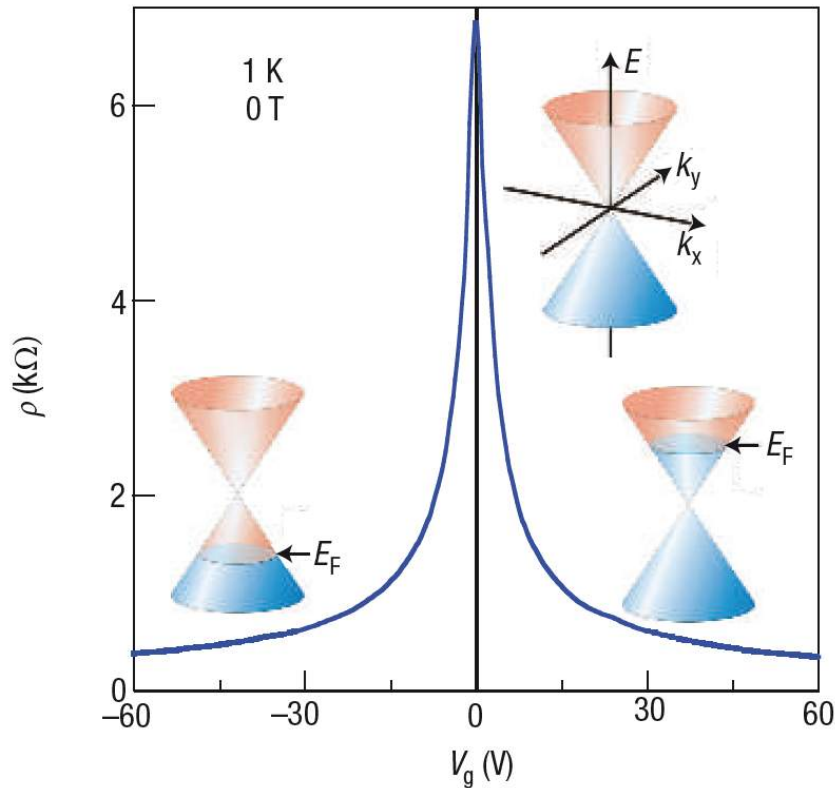
2.3. Biosenzory na základě grafenu

Biosenzorů na bázi grafenu bylo v posledních několika letech v odborné literatuře představeno hned několik. Významná skupina používá grafenu v biosensorech jako účinného adsorbčního prostředí výrazně ovlivňujícího index lomu a to především v případě SPR [26, 27]. Při používání kovových plazmonických antén pro LSPR jsme omezeni skutečností, že konkrétní anténa může vykazovat LSP pouze na určité frekvenci dané jejími

2.3. BIOSENZORY NA ZÁKLADĚ GRAFENU



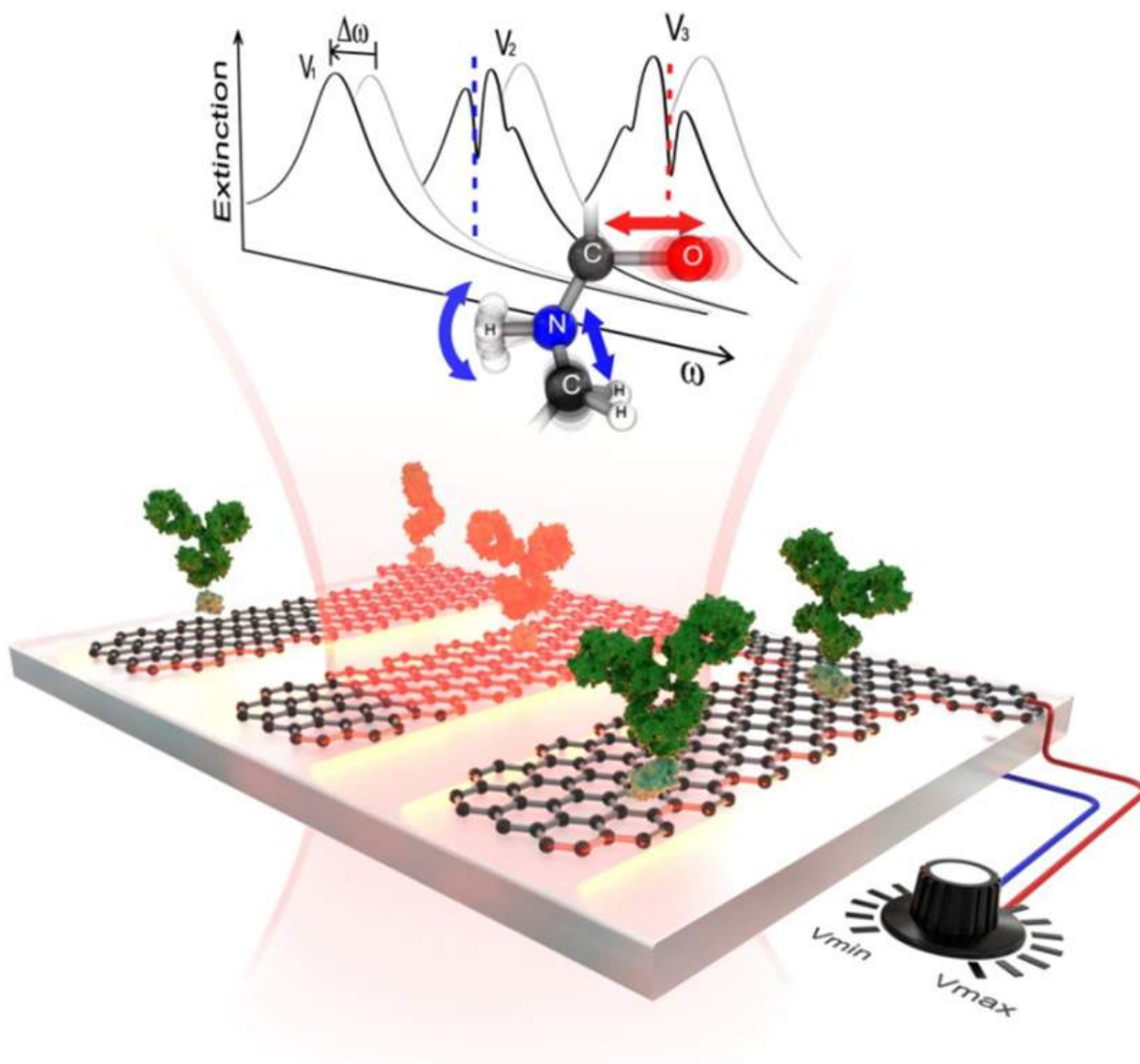
Obrázek 2.6: Znázornění pásové struktury grafenu v první Brillouinově zóně a detail Diracova kužele. Převzato z [24].



Obrázek 2.7: Závislost odporu grafenu na přiloženém napětí. Znázorněna je také poloha Fermiho energie v Diracově kuželu. Převzato z [25].

rozměry. Pokud je tedy sensor navrhován k provádění měření v širším spektru vlnových délek, potřebovali bychom množství plazmonických antén s LSP na různých frekvencích. Tento nedostatek však lze dobře odstranit použitím antén vytvořených z grafenu. Pokud

je struktura vytvořená z grafenu (v podobě pásků (obrázek 2.8) nebo disků) vystavena účinku elektrického pole, dojde k posunutí Fermiho hladiny a cílené změně hustoty nosičů náboje v grafenu. V důsledku toho dojde k posunu v plazmonové rezonanční frekvenci těchto struktur. Tohoto faktu se dá využít při tvorbě jednoho senzoru, kterým můžeme pomocí měnícího se přiloženého napětí proměřit širší interval vlnových délek [2].



Obrázek 2.8: Ilustrace grafenového senzoru. Převzato z [2].

Výraznou výhodou grafenových senzorů oproti kovovým je skutečnost, že při umístění zkoumané molekuly do blízkosti senzoru dochází k významnému posunu absorpčního píku senzoru. Tento posuv ve střední infračervené oblasti (okolo 160 cm^{-1}) je až šestkrát větší než u kovových senzorů, a tudíž mnohem zřetelnější a rel. snadno detekovatelný. Získáme tedy určitou odezvu již při samotné adsorpci molekuly na povrch senzoru [2].

Odezvy senzorů jsou založené na interakci molekul na povrchu senzoru se zesíleným elektromagnetickým polem vytvořeným v okolí senzoru díky LSP. Nicméně vrstva molekul na povrchu senzoru může mít tloušťku pouze v řádu nanometrů, a proto je důležité, aby i zesílené pole bylo lokalizováno v těsné blízkosti senzoru. U kovových senzorů takovéto lokalizace bohužel nedosahujeme, avšak u grafenových senzorů ano. Po výpočtech bylo zjištěno, že 90 % energie pole bylo u grafenového senzoru obsaženo v 15 nm od povrchu,

2.3. BIOSENZORY NA ZÁKLADĚ GRAFENU

avšak u kovového senzoru byla stejná energie rozmístěna na vzdálenosti přibližně 500 nm. Při uvážení všech těchto výhod se grafenové biosenzory mohou ukázat jako mnohem citlivější a selektivnější než senzory z kovových plazmonických antén [2].

3. Techniky přípravy struktur

Při přípravě nanometrových a mikrometrových struktur je možno využít celé řady různých postupů, z nichž ale zcela nejpoužívanější jsou techniky založené na litografii. Pomocí litografie můžeme vytvořit buď polymerové masky, přes které můžeme následně nanášet nové vrstvy materiálu nebo leptat materiál v prostorech nazakrytých maskou, ve speciálních případech pak můžeme vytvářet přímo žádané struktury. Základní charakteristiky těchto postupů a metod jsou shrnuty v této kapitole. První část je věnována litografii (fotolitografii, elektronové litografii a litografii iontovým svazkem), poté bottom-up technikám, kdy vytváříme struktury napařováním či napařováním materiálu na substrát, následované na top-down technikami, kdy z jednodílné vrstvy materiálu vytváříme struktury pomocí leptání či odprašování. Na konci kapitoly bude zmíněn postup přípravy a přenosu grafenu. Tyto metody budou následně použity při výrobě finálních vzorků.

3.1. Litografické techniky

Litografie je technika přípravy struktur, kdy modifikací povrchu materiálu na konkrétním místě lze vytvořit komplexní struktury. Až na výjimky (například FIB, 3.1.3) ovšem nemožňuje tyto struktury tvořit přímo z cílového materiálu (např. kovů) a proto se litografie zpravidla používá pouze k výrobě dočasných masek, které jsou ve většině případů tvořeny polymery (resistových laků).

Rozlišujeme několik litografických technik, které se liší metodou, kterou přenesou obraz na substrát. Nejpoužívanější metodou, která se hojně používá v polovodičovém průmyslu, je fotolitografie, kdy světlo (nejčastěji UV záření o vlnové délce 405, 365 nebo 253 nm) interaguje s polymerem a mění jeho vlastnosti (především rozpustnost) polymeru na osvětlených místech. Fotolitografii můžeme provádět buď přes předem vytvořenou masku anebo pomalejším ovšem univerzálnějším přímým zápisem. Masku, přes kterou osvěcujeme polymer, můžeme buď přímo přitisknout na polymer (tzv. kontaktní mód), umístit ji v těsné blízkosti (proximitní mód) anebo mezi masku a substrát umístit optickou soustavu (projekční mód) [28]. Pokud místo světla použijeme fokusovaný svazek elektronů, mluvíme o elektronové litografii. Elektronovou litografií na rozdíl od fotolitografie zapisujeme obrazec do polymeru přímo (ne přes masku), takže zapisovací proces trvá delší dobu, avšak můžeme dosáhnout většího rozlišení. Litografie fokusovaným iontovým svazkem pracuje na podobném principu jako elektronová litografie, avšak místo elektronů dopadají na substrát ionty, které mají větší energii. Těmito metodami se budeme zabývat v jednotlivých podkapitolách. Kromě těchto nejběžnějších technik se občas používá i takzvaná nanoimprint litografie, kdy se trojrozměrná maska přitiskne na polymer, poté se všechen polymer osvítlí či zahřeje a tak si zachová reliéf masky; dále se používají takzvané soft litografické metody, kdy se buď pomocí trojrozměrné masky přenese přímo materiál nebo rozpouštědlo polymeru na substrát anebo se maska použije jako forma na odlívání. V neposlední řadě můžeme zmínit například i použití mikroskopu atomárních sil, kdy jeho hrotem můžeme pozměnit povrch substrátu (poškrabáním, lokální oxidací či přemísťováním materiálu).

Důležitými parametry u litografie je minimální rozměr struktur, kterých můžeme dosáhnout, a rychlost (hodinová produktivita), s kterou můžeme struktury tvořit. Rozměr struktur je ovlivněn vlnovou délkou dopadajícího záření (u částic jejich de Broglieho vlnovou délkou) a použitím optické soustavy (u projekčního módu fotolitografie); menších

3.1. LITOGRAFICKÉ TECHNIKY

rozměrů můžeme dosáhnout opakovaným ozařováním (stejného nebo i odlišného obrazce) nebo v případě periodických struktur využitím difrakce záření na mřížce a následné interference. Minimální dosažitelné rozměry a rychlost jednotlivých metod jsou shrnuty v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Porovnání minimálních dosažitelných rozměrů a rychlostí litografických metod. Převzato a upraveno z [29].

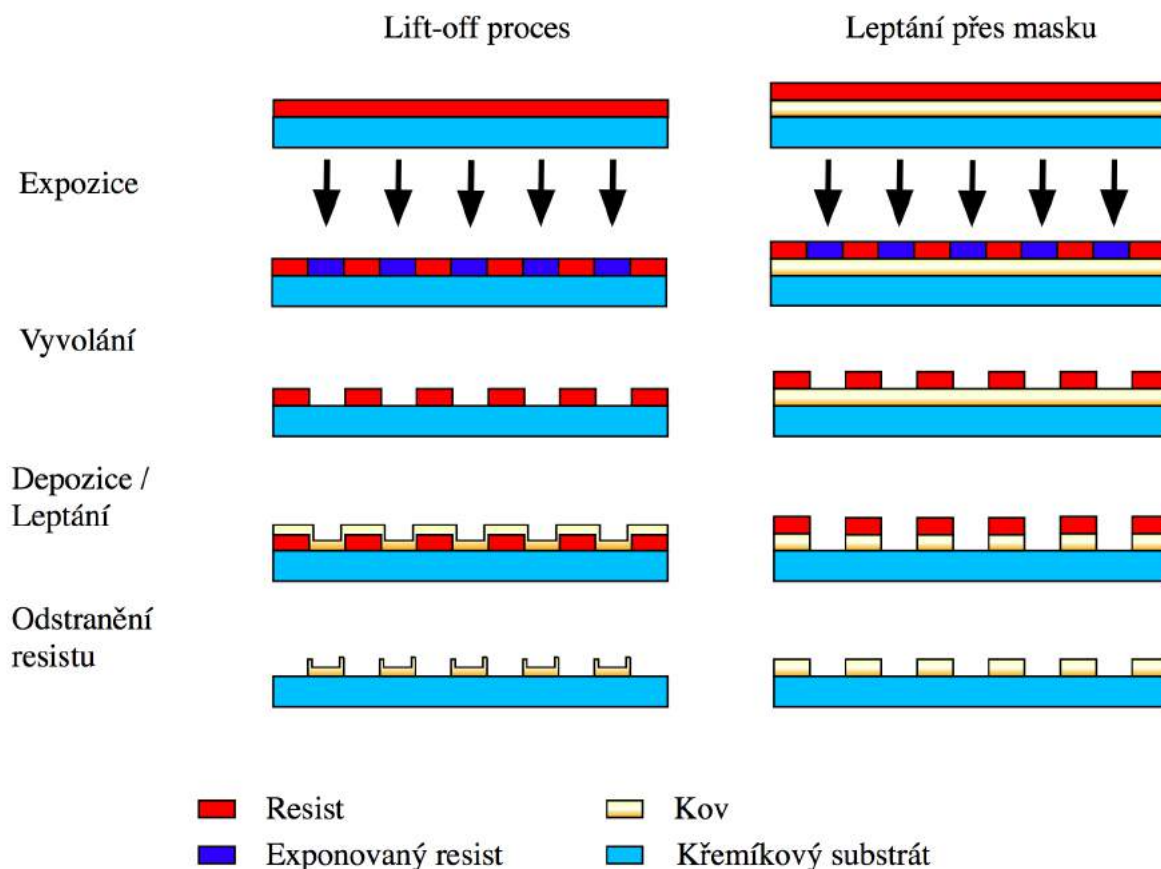
Litografická technika	Minimální dosažitelné rozměry	Rychlost techniky
Fotolitografie (kontaktní a proximitní mód)	2-3 μm	velmi vysoká
Fotolitografie (projekční mód)	desítky nanometrů	velmi vysoká
Elektronová litografie	méně než 5 nm	velmi nízká
Litografie fokusovaným iontovým svazkem	20 nm (nejmenší rozměr 5 nm)	velmi nízká
Soft litografie	desítky nanometrů	vysoká
Nanoimprint litografie	okolo 10 nm	vysoká

Poté, co litografickým procesem získáme na substrátu polymerovou masku, můžeme vytvořit žádané struktury buď leptáním (kapitola 3.3) anebo tzv. lift-off procesem (kapitola 3.2). Vrstvu materiálu pod polymerovou maskou můžeme leptat mokřím chemickým procesem nebo suchým procesem, kdy materiál odprašujeme iontovým svazkem, případně iontovým svazkem částic schopných chemické reakce se substrátem. Lift-off proces spočívá v nanesení vrstvy přes masku, kterou pak následně odstraníme; nevýhodou je zachování materiálu deponovaného na stěny masky a případná zpětná depozice odplavených částic. Schématické znázornění metod je na obrázku 3.1 [29, 30].

3.1.1. Fotolitografie

Fotolitografie (optická litografie) je proces, kdy je fotocitlivý polymer, nazývaný též fotoresist, osvícen elektromagnetickým zářením (ve většině případů UV zářením), pozměněn na osvícených místech a poté vyvolán. Hlavní složky fotoresistu tvoří vlastní polymer, rozpouštědlo (aby mohl být resist nanesen na substrát při spincoatování, tj. rotačním lakování), fotocitlivá složka (pokud není citlivý samotný polymer), která vyvolá chemickou reakci na osvícených místech, a další přídavné látky, které mění vlastnosti resistu. Jako zdroje záření se používají rtuťové lampy nebo lasery [31].

Rozlišujeme pozitivní resisty, které se při vyvolání odplaví z osvícených míst, a negativní resisty pracující na opačném principu. Pozitivní resisty se většinou skládají z novolaku (fenolformaldehydové pryskyřice) a diazonaftochinonu (DNQ). DNQ vytváří můstky mezi fenolformaldehydovými řetězci a tak způsobí, že resist je hydrofobní a nerozpustný v alkalické vývojce (ve většině případů se jedná o vodný roztok alkalických hydroxidů nebo hydroxidu tetramethylamonného, TMAH). DNQ se po osvětlení zářením o vlnové délce 300-450 nm přemění na indenkarboxylovou kyselinu, která přispívá k rozpadu řetězce fenolformaldehydové pryskyřice a navíc tyto řetězce činí hydrofilní a snadno rozpustné ve vývojce. V průmyslu se používají pozitivní fotoresisty citlivé na kratší vlnové délky, neboť se pomocí nich dá dosáhnout většího rozlišení [32].



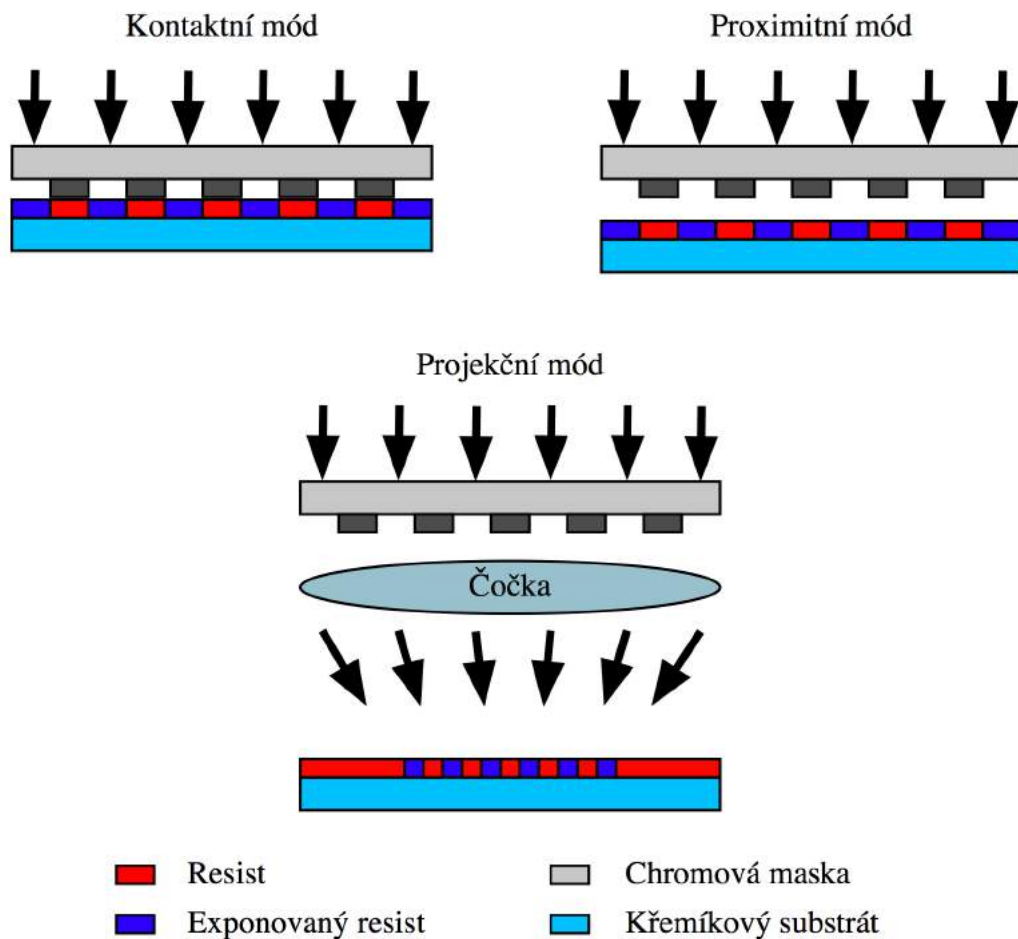
Obrázek 3.1: Schématické porovnání postupu u leptání a metody lift-off.

Negativní resisty fungují na mnoha odlišných principech, kdy se při osvětlení aktivují látky, které následně vyvolají polymerizaci, zesíťování či jiné provázání řetězců. Většina negativních resistů je tzv. chemicky amplifikovaná a tudíž se musí po expozici zahřát na reakční teplotu aby mohlo dojít k úplnému proreagování v osvětlené. Mnohdy se mezi substrát a negativní resist nanese navíc další vrstva, která na konci postupu umožní odplavení ztvrdnutého resistu. Existují taktéž resisty, které se po zahřátí a osvětlení celého povrchu změny z pozitivních na negativní [32].

Rozlišujeme několik metod optické litografie (obrázek 3.2). Nejstarší metodou je takzvaná kontaktní litografie, kdy se maska (většinou chromová maska na skleněné desce vytvořená elektronovou litografií, 3.1.2) přitlačí na substrát a poté se osvítí; na substrát tedy přeneseme přímý obraz masky. Úskalí této metody spočívá v tom, že se mezi masku a substrát mohou dostat částice, které pak mohou vytvořit defekty v dočasné masce. Maska musí být na substrát přitlačena silou, aby dokonale přiléhala na substrát (jinak by byl obraz mírně rozostřen); toto přispívá k opotřebení masky (kontaminace masky nebo její poškození) a maska se po několika použitích musí vyměnit. Tyto problémy můžeme odstranit použitím takzvané proximity litografie, kdy masku nepřikládáme přímo na substrát, ale pouze do jeho těsné blízkosti (10-25 μm), prodloužíme tak životnost masky, nicméně snížíme rozlišení (dojde k rozostření v důsledku difrakce na masce). Další metodou je projekční litografie, kdy se mezi masku a substrát umístí optická soustava. Maska může obsahovat pouze jedno zápisové pole, během expozice se substrát pod optickou soustavou může posunovat. Rozlišení projekční litografie závisí kromě vlnové délky světla také na

3.1. LITOGRAFICKÉ TECHNIKY

numerické apertury optické soustavy, která je daná vztahem $NA = n \sin \theta$, kde n je index lomu prostředí a θ je polovina vrcholového úhlu kužele paprsků. Zvýšením indexu lomu můžeme dosáhnout větší numerické apertury a tedy většího rozlišení; tohoto se využívá při tzv. imerzní litografii, kdy substrát není umístěn ve vzduchu, ale v kapalině s vysokým indexem lomu. Metody využívající masku se hojně používají v průmyslu, neboť se může celá maska osvitit naráz, a tudíž jsou tyto metody velmi rychlé. Pro účely vědeckovýzkumné má pak velké výhody optická bezmasková litografie, kdy je obraz přímo zapisován modulovaným fokusovaným laserovým svazkem, který je vychylován optickou soustavou řízenou programem, v němž je nahrána předloha [33].



Obrázek 3.2: Tři metody fotolitografie přes masku.

3.1.2. Elektronová litografie

Elektronová litografie (electron beam lithography, EBL) je založena na interakci fokusovaného elektronového svazku s resistem citlivým na elektrony. Jelikož je de Broglieho vlnová délka urychlených elektronů (energie v řádu desítek keV) menší než vlnová délka záření použitého ve fotolitografii, jsme schopni dosáhnout lepšího rozlišení až v řádu jednotek nm. Zařízení používaná k elektronové litografii jsou založena na stejném principu jako rastrovací elektronové mikroskopy (popsány v kapitole 4.1), urychlovací napětí je však vyšší - desítky až stovky kV. Získáme tak elektrony s vyšší energií, která je dosta-

tečná k modifikaci vrstvy resistu. Abychom zamezili nabíjení vzorku během expozice (což by snížilo rozlišení), musí být vzorek vodivý anebo alespoň pokrytý vrstvou elektricky vodivého polymeru [34].

Velmi důležitým parametrem elektronových resistů, který závisí i na použitém typu vývojky, je kontrast. Ten je dán převrácenou hodnotou logaritmu podílu mezních expozičních dávek, při kterých je všechny osvětlený resist vývojkou odplaven anebo naopak neodplaven žádný. Obecně platí, že s resistem, který má vyšší kontrast, lze dosáhnout většího rozlišení, neboť po vyvolání bude mít ostřejší hrany [35].

Stejně jako u optické litografie rozlišujeme pozitivní a negativní resisty. Nejčastěji používaný pozitivní resist je polymethylmethakrylát (PMMA), jehož dlouhé řetězce se po osvětlení elektrony rozštěpí na kratší segmenty, které jsou poté rozpustné ve vývojce. Při štěpení vznikají radikály, jejichž rekombinací vznikají tyto malé segmenty, nicméně při velmi vysoké dávce dojde tvorbě velkého množství radikálů, řetězce se zesíťují a jsou méně rozpustné (dojde k přechodu mezi pozitivním a negativním charakterem). Dále se používají například pozitivní resisty, které v porovnání s PMMA mají větší kontrast a tudíž i vyšší rozlišení. V některých případech se dají použít i fotoresisty. Negativní resisty jsou většinou negativní chemicky amplifikované fotoresisty, které reagují i s elektronovým svazkem. Dále se používá také hydrogen silsesquioxane (HSQ), jehož molekula se po expozici rozštěpí a znovu zesíťuje a vytvoří materiál podobný oxidu křemičitému; takováto vrstva je pak díky své odolnosti vhodná pro vytváření struktur iontovým odprašováním či reaktivním iontovým leptáním [34].

Při dopadu elektronů na vzorek dochází k jejich rozptylu či odrazu. Část energie dopadajících elektronů je tedy rozptýlena do okolí, což může vést k jiným výsledkům, než se původně očekávalo; toto můžeme pozorovat na místech s různou hustotou exponovaných ploch - dojde k rozšíření či zúžení exponovaných struktur. Tento jev nazýváme proximitní efekt. K rozptylu elektronů dochází již při jejich průchodu resistem, tak také při odrazu v substrátu pod resistem. Rozložení energie v resistu je pak dáno součtem těchto dvou příspěvků, tedy součtem dvou různě širokých gaussovských rozložení. Po provedení simulací či testů můžeme tento efekt omezit úpravou dávky elektronů v jednotlivých místech exponované struktury [36, 37].

K dalším metodám elektronové litografie patří například depozice indukovaná fokusovaným elektronovým svazkem (focused electron beam induced deposition, FEBID), kdy elektrony interagují s molekulami plynu nad povrchem a štěpí je (většinou se jedná o organokovové prekurzory), tyto molekuly následně adsorbují na povrch vzorku. Podobným postupem lze dosáhnout i leptání substrátu. Vzhledem k nutnosti vakua v komoře jsou molekuly prekurzorů dodávány do blízkosti substrátu pomocí systému vstřikování plynů (gas injection system, GIS) [38, 39].

3.1.3. Fokusovaný iontový svazek

Mechanismus zařízení pro litografii fokusovaným iontovým svazkem (focused ion beam, FIB) je v principu velmi podobný jako u elektronové litografie. Hlavním rozdílem je mnohonásobně větší hmotnost a hybnost iontů v porovnání s elektrony, a tudíž i jiný charakter interakce se vzorkem. Kromě odrazu iontů, vyzáření sekundárních a augerovských elektronů či rentgenovských paprsků (tyto procesy jsou u FIB slabší) dochází hlavně k odprašování atomů a iontů ze vzorku, zabudovávání dopadajících iontů do materiálu či k různým změnám ve struktuře materiálu. FIB je tedy na rozdíl od EBL mnohem destruk-

3.2. BOTTOM-UP TECHNIKY

tivnější. Abychom mohli vzorek před a po litografii pozorovat, je FIB většinou součástí elektronového mikroskopu [38, 40].

Nejpoužívanějším zdrojem iontů je zdroj s kapalným kovem (liquid metal ion source, LMIS), nejčastěji s galliem. Atomy gallia jsou emitovány a ionizovány z wolframového hrotu pokrytého vrstvou kapalného gallia za použití extrakční elektrody. Proud iontů se pak upravuje, fokusuje a vychyluje optickou soustavou podobně jako u elektronového mikroskopu. Gallium je pro toto využití velmi vhodné, neboť má nízkou teplotu tání (29,8 °C), jeho atomy (ionty) mají hmotnost, při níž se materiál ze substrátu odprašuje přiměřenou rychlostí, a málo se vypařuje, což prodlužuje dobu, po kterou se dá zdroj používat. Dále se používají také plasmové zdroje [38, 41].

FIB se používá k lokálnímu odprašování vzorků, analýze (i hloubkové) vzorku či k depozici vrstev. Při odprašování musí na vzorek dopadat dostatečné množství iontů, neboť při malé dávce se materiál neodpraší, ale naopak dopadající ionty se zabudovávají do povrchu. Toto zabudovávání probíhá i při vyšších dávkách, a tudíž se musí počítat s kontaminací substrátu. Odprašované ionty ze substrátu mají určitou energii, a proto se dá FIB použít k analýze složení vzorku. Odprašováním se navíc odkryjí i hlubší vrstvy substrátu, můžeme tedy analyzovat nejen povrch, ale i objem vzorku; nicméně tato analýza je ve zkoumaném místě destruktivní. Podobně jako u elektronů lze i ionty použít k depozici indukované fokusovaným iontovým svazkem (focused ion beam induced deposition, FIBID) či k leptání. Vzhledem k větší hmotnosti iontů (a tudíž větší pravděpodobnosti proběhnutí reakce) je tato metoda často používána [38].

3.2. Bottom-up techniky

Při vytváření struktur pomocí litografie musí následovat další krok, kdy přes polymerní masku buď vytvoříme (tzv. bottom-up techniky) či vyleptáme (tzv. top-down techniky 3.3) tenkou vrstvu cílového materiálu. Metody přípravy tenkých vrstev můžeme volně rozdělit na fyzikální depozici z plynné fáze (physical vapor deposition, PVD) a chemickou depozici z plynné fáze (chemical vapor deposition, CVD), některé metody jsou na jejich rozmezí. Při CVD vstupuje do komory plynný prekursor, který chemicky reaguje s povrchem vzorku a vytváří tak vrstvu na povrchu. Chemická reakce může být vyvolána či zesílena působením vnějších zdrojů jako např. plasmatu v případě PECVD (plasma enhanced CVD) nebo laserového svazku v případě PLCVD (Pulsed laser CVD). Při PVD je nutné mít v komoře pevný či kapalný zdroj, ze kterého jsou uvolňovány částice, které poté bez chemické reakce přilnou na povrch. PVD můžeme dále rozdělit na napařování a napařování [42, 43, 44].

3.2.1. Napařování

Principem napařování je vypařování či sublimace částic z kapalného či pevného zdroje díky jeho zahřívání a následná depozice těchto částic na substrát. Zdroj můžeme zahřívát buď pomocí topných těles umístěných v jeho blízkosti anebo dopadem elektronů, které zvýší teplotu zdroje pouze na malé ploše, a tak předejdeme nadměrnému zahřívání okolí zdroje. Nad zdrojem se nachází clona (shutter), jejímž otevřením (při správném toku částic) či zavřením zahájíme či ukončíme depozici. Zdroj bývá často umístěn v tzv. efuzní cele, kdy uvolněné částice musí projít otvorem a tak dosáhneme užšího homogennějšího

svazku. Při napařování slitin je třeba dbát na skutečnost, že se jednotlivé složky vypařují různou rychlostí a tak v průběhu používání zdroje se může měnit složení vytvořené vrstvy. Mezi další parametry patří orientace vzorku vůči zdroji, která může ovlivnit tloušťku napařované vrstvy a směr, ve kterém vrstva roste [43, 45].

3.2.2. Naprašování

Při naprašování jsou částice uvolňovány ze zdroje (terče) pomocí dopadu urychlených iontů, většinou inetrního plynu argonu. Kromě terče tedy musí být v komoře přítomen také iontový zdroj. Jinou variantou zdroje částic je tzv. magnetron, kdy je nad terčem udržováno plazma pomocí magnetického pole. Z argonového plazmatu jsou pak vytahovány a urychlovány ionty elektrickým polem. Pro depozici oxidů, nitridů či jiných sloučenin můžeme využít reaktivní naprašování (které je na rozmezí PVD a CVD), kdy do komory pouštíme plyn, který reaguje s uvolněným materiálem. Stejně jako u napařování je i u naprašování vhodné umístit vzorek kolmo ke směru toku částic a se vzorkem rotovat, aby se dosáhlo co největší homogenity tloušťky vrstvy [42, 43, 44, 46, 47].

3.3. Top-down techniky

Top-down techniky jsou založené na leptání či odprašování materiálu z vrstvy pod maskou. Prvním krokem tedy musí být nanesení vrstvy na substrát napařováním či naprašováním, poté výroba masky pomocí litografie a až pak přijde řada na top-down techniky. Odprašování využívá fyzikálního odstraňování materiálu a je anizotropní, leptání je chemickou reakcí a probíhá izotropně. Leptání můžeme rozdělit na mokré, kdy je vzorek ponořen do reaktivního roztoku, a na suché, kdy je vzorek leptán pomocí plynů.

3.3.1. Iontové odprašování

Iontové odprašování je principem podobné mechanismu, který se odehrává na terči při naprašování. Technika využívá zdroje energetických iontů, které je možno pomocí iontové optiky zaostřit tak aby na povrch substrátu dopadali kolmo a rovnoběžně. Pomocí napětí přiloženého mezi mřížky obvykle Kaufmanova iontového zdroje, je nastavena finální energie částic. Iontové odprašování se chová téměř striktně anizotropně avšak ke své fyzikální podstatě může poškodit vzorek deponovanou energií a sekundárními elektrony či vzorek kontaminovat redepozicemi. Pro speciální operace jsou používány i technologie reaktivního iontového odprašování (RIE), kde je zdrojový plyn schopen v plazmatu poskytovat částice chemicky reagující s vrstvami substrátu a celkově tak výrazně zvýšit rychlost a selektivitu odprašování [48].

3.3.2. Reaktivní iontové leptání

Reaktivní iontové leptání (RIE) kombinuje fyzikální principy odprašování a chemické principy leptání. Zařízení se skládá ze dvou elektrod (na jedné z nich je umístěn vzorek), mezi které se přivádí plyn a pomocí silného radiofrekvenčního elektrického pole (obvykle 13,56 MHz) se plyn ionizuje a vytvoří se z něj plazma. Vzhledem ke kapacitnímu vázání pracovní elektrody (elektroda je nosičem substrátů) a řádově rozdílné hmotnosti iontů

3.4. VÝROBA A PŘENOS GRAFENU

a elektronů dojde k vytvoření pseudostatického potenciálu stejnosměrného elektrického pole obvykle nazývaného jako předpětí (nebo v zahr. literatuře jako “self-bias”). Zatímco na RF pole nejsou schopny ionty účinně reagovat, na vzniklé pole stejnosměrné ano a jsou tak urychleny směrově výrazně k substrátu. Potenciálový rozdíl mezi elektrodami je závislý především na tlaku, složení pracovní atmosféry a dodaného výkonu generátoru.

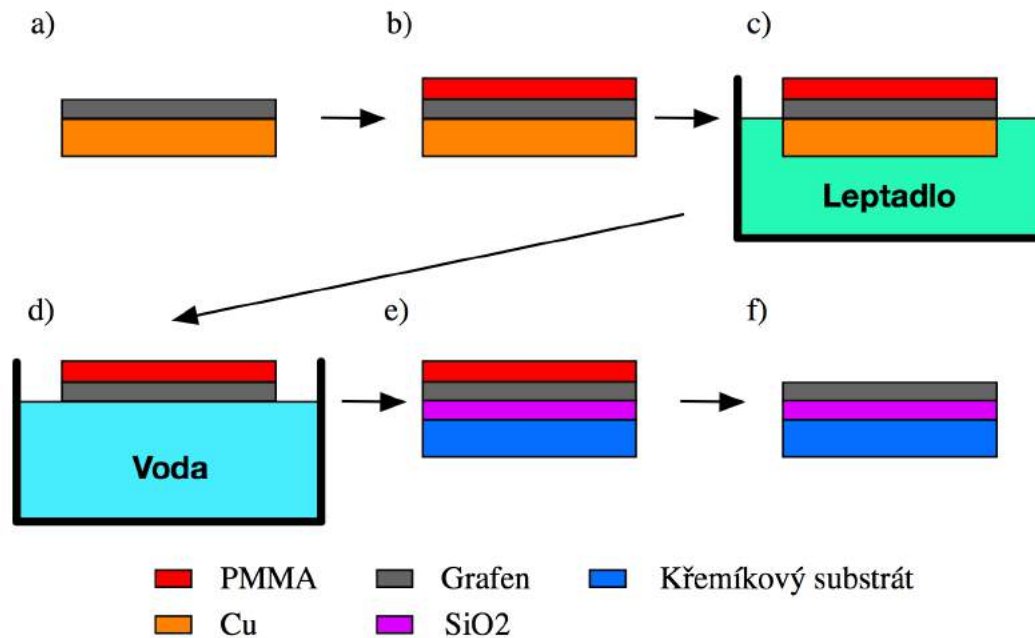
Tyto ionty jsou velice reaktivní a tedy kromě odprašování materiálu také chemicky reagují se vzorkem. Můžeme tak dosáhnout anizotropního chemického leptání, neboť ionty jsou urychlovány v jednom směru. Nejdůležitějším parametrem je napětí mezi elektrodami, které urychluje ionty. Toto napětí je ovlivněno výkonem zařízení a tlakem v komoře. Při velmi nízkém tlaku se RIE začne chovat spíše jako odprašování, při velmi vysokém tlaku začne leptání být izotropní. Stejně jako u všech chemických procesů je i leptání v RIE selektivní, tj. leptá různé materiály různou rychlostí [49].

3.4. Výroba a přenos grafenu

K výrobě grafenu se používá mnoho technik. Nejstarší z nich, pomocí které byl grafen poprvé připraven, je metoda exfoliace, kdy se z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu odlupují tenčí vrstvy pomocí lepicí pásky nebo polydimethylsiloxanového (PDMS) gelu, po opakovaném odlupování lze dosáhnout až jednovrstevného grafenu. Tato metoda je stále často používaná a zatím poskytuje nejkvalitnější plochy grafenu.

Snad nejpoužívanější metodou přípravy grafenu je však metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD). Grafen se vytváří ve vysokoteplotním reaktoru, do kterého je přiváděn uhlíkový prekurzor (methan, acetylen ...) a vodík, komora reaktoru se poté zahřeje a methan se rozloží na vodík a uhlík, ze kterého následně vznikne grafen. Aby se snížila teplota v peci a tak se zamezilo tvorbě amorfního uhlíku na stěnách pece, který poté může znehodnotit grafen na substrátu, používají se jako substrát folie kovů (nejpoužívanější je měď, dříve se používal nikl), které slouží jako katalyzátory reakce (snižují aktivační energii reakce, tedy v důsledku i potřebnou teplotu) [50].

Přenos grafenu z měděné folie na vzorek je prováděn následujícím způsobem: měděná folie s grafenem je umístěna na hladinu leptacího roztoku, který odleptá měď a na hladině poté plave pouze grafen. Grafen se pak jednoduše podebere substrátem. Aby se zabránilo defektům (potrhání, nečistotám), tak je před leptáním na grafen nanese vrstva podpůrného polymeru (polymethylmethakrylátu (PMMA), polystyrenu (PS), polykarbonátu (PC), nebo polydimethylsiloxanu (PDMS)). Po odleptání mědi se grafen s vrstvou polymeru může několikrát přenést na hladinu čisté vody, aby se před finálním přenosem na substrát odstranily nečistoty. Tento postup je schematicky zobrazen na obrázku 3.3. V některých případech je technologicky potřebné grafen přenést na přesné místo na substrátu či na více poloh na velké křemíkové desce (waferu). Pro tento účel byla navržena modifikovaná technika mokrého přenosu, při které je na povrch podpůrné vrstvy PMMA umístěna PDMS fólie s výrazně vyšší tloušťkou (obvykle 500 μm nebo 1 mm), která polymerní podpůrnou vrstvu s grafenem drží na svém povrchu a to od procesu leptání až po finální přenos. Pro dobrou transparentnost PDMS fólie v oblasti viditelného spektra je proti křemíkové podložce s kompatibilní tloušťkou oxidu grafen dobře kontrastní a jeho přesné umístění na povrch je pak čistě otázka použité instrumentace. K uvolnění PDMS fólie z povrchu PMMA a grafenu je pak využito snížené adheze PDMS k PMMA v při zvýšení teploty substrátu nad 90 °C [50, 51].



Obrázek 3.3: Schéma přenosu grafenu: Na grafen připravený na měděné folii metodou CVD (a) je nanese vrstva PMMA (b). Měděná folie je poté odstraněna v leptacím roztoku (c). Grafen s PMMA je po očištění ve vodě (d) podebrán vzorkem (e) a nakonec je z něho odstraněna vrstva resistu (f).

Grafen lze připravovat také epitaxním růstem na karbidu křemíku, katalytickým rozkladem látky obsahující uhlík (polymeru, uhlovodíku aj.) nanesené na povrchu katalyzátoru, redukcí oxidu grafenu (oxidu grafitu) či reakcí oxidu uhličitého s hořčíkem [52].

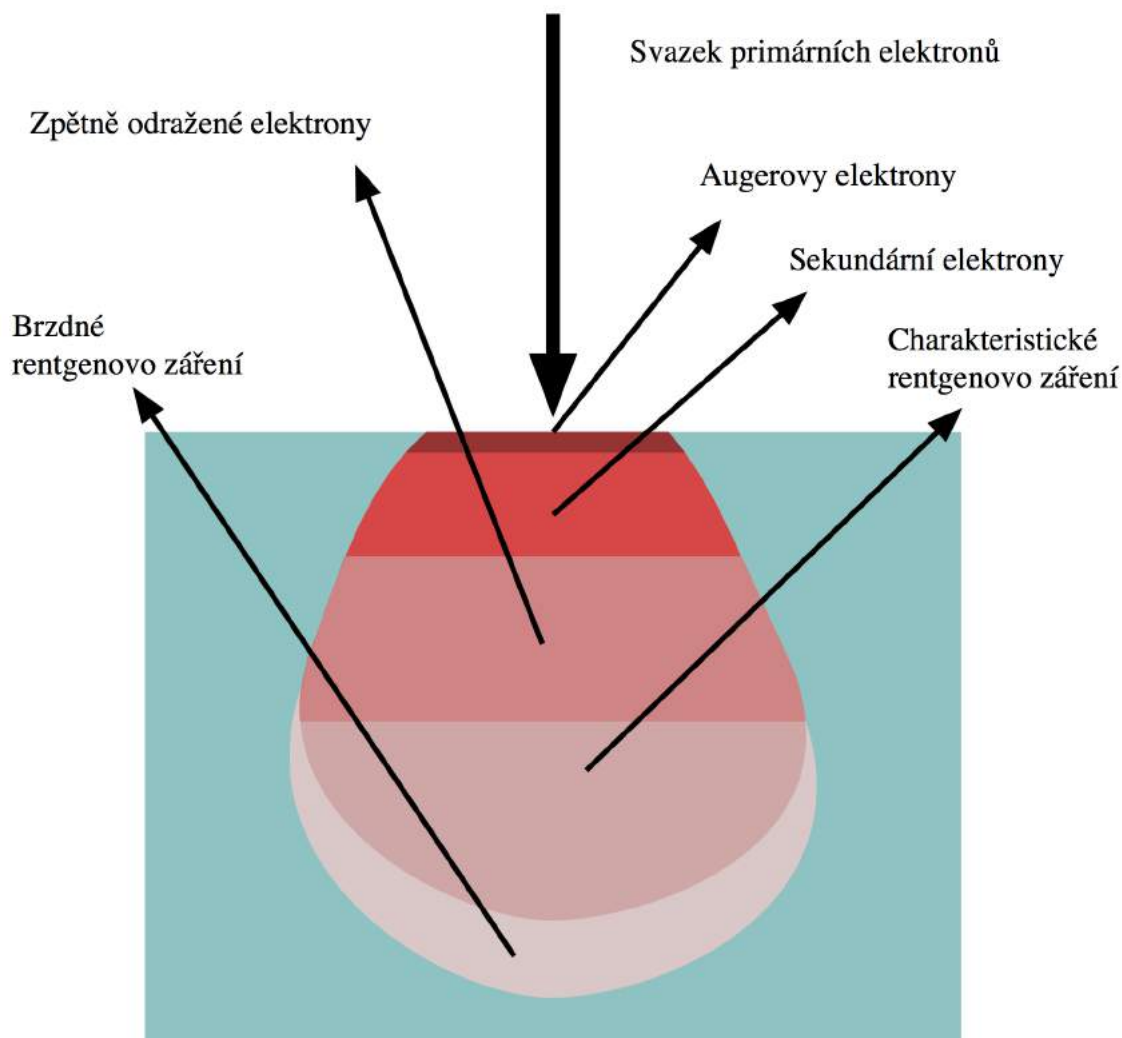
4. Charakterizace připravených struktur

Struktury připravené metodami shrnutými v předcházející kapitole můžeme pozorovat a měřit několika způsoby. K pouhému pozorování lze využít elektronovou mikroskopii, ke sledování topografie povrchu se používá mikroskopie atomárních sil. Čistotu, počet vrstev a přítomnost defektů v grafenu můžeme zjistit využitím Ramanovy spektroskopie. Pro měření citlivosti výsledného biosenzoru na přítomnost molekul se používá infračervená spektroskopie. Tyto metody budou přiblíženy v následujících odstavcích.

4.1. Elektronová mikroskopie

Při popisu mikroskopů je jedním ze základních parametrů rozlišovací schopnost. Mezní rozlišovací schopnost je přímo úměrná vlnové délce použitého záření. Tato skutečnost vede k tomu, že pro pozorování mikrometrových a nanometrových detailů již nelze použít optický mikroskop. Z toho důvodu se používají elektronové mikroskopy, neboť de Broglieho vlnová délka elektronů je mnohem menší než vlnová délka světla. Nejstarším typem elektronového mikroskopu je transmisní elektronový mikroskop (TEM), kdy se detekují elektrony prošlé vzorkem. Tento vzorek musí být velmi tenký a dopadající elektrony musí mít velkou energii, aby vzorkem prošly; v TEM se většinou používá urychlovací napětí v řádu stovek kV. Rozlišení TEM se pohybuje v řádu desetin nanometru. Druhým a používanějším typem je rastrovací (skenovací, řádkovací) elektronový mikroskop (scanning electron microscope, SEM), ve kterém se fokusovaným elektronovým svazkem rastruje vzorek po řádcích a následně se detekují zpětně odražené nebo sekundární elektrony. Ve většině případů se používá urychlovací napětí 0,1-30 kV. Rozlišení SEM je okolo 1 nm. Nevýhody elektronového mikroskopu plynou z jeho principu: vzorek musí být elektricky vodivý, jinak by se totiž nabil a obraz by se rozostřil, a musí být umístěn ve vakuu, aby mohl být svazek elektronů fokusován a nerozptyloval se na částicích v prostoru. Výhodou oproti mikroskopu atomárních sil (u kterého se tyto překážky nevyskytují a který bude zmíněn později) je schopnost pozorovat velké plochy, které mohou mít i velmi členitou topografii, a větší rychlost pořizování snímků [53, 54, 55].

Hlavní část elektronového mikroskopu tvoří tubus, ve kterém se nachází zdroj elektronů, urychlovací elektrody, kondenzorové čočky, apertury na omezení svazku, systém na centrování svazku v tubusu pro maximální proud, stigmátory na korekci astigmatismu, objektivová čočka, systém cívek či elektrod na vychylování svazku pro rastrování a tzv. blanker na odchýlení svazku v době, kdy nechceme osvětlovat vzorek. Po interakci svazku se vzorkem detekujeme signál detektory (které budou popsány později). Zdroje elektronů mohou být buď termoemisní, kdy jsou elektrony emitovány ze žhaveného wolframového vlákna (díky teplotě mohou překonat výstupní práci), anebo autoemisní (field emission), kdy jsou elektrony vytahovány z velmi ostrého wolframového hrotu (poloměr špičky menší než 1 μm) silným elektrickým polem. Nevýhodou termoemisních zdrojů je krátká doba života a nestálost emitovaného proudu kvůli vypařování materiálu vlákna a také větší rozptyl energií (který vede ke chromatické vadě), a proto se v dnešní době používají hlavně autoemisní zdroje [53, 54, 55].



Obrázek 4.1: Interakce elektronů s povrchem vzorku.

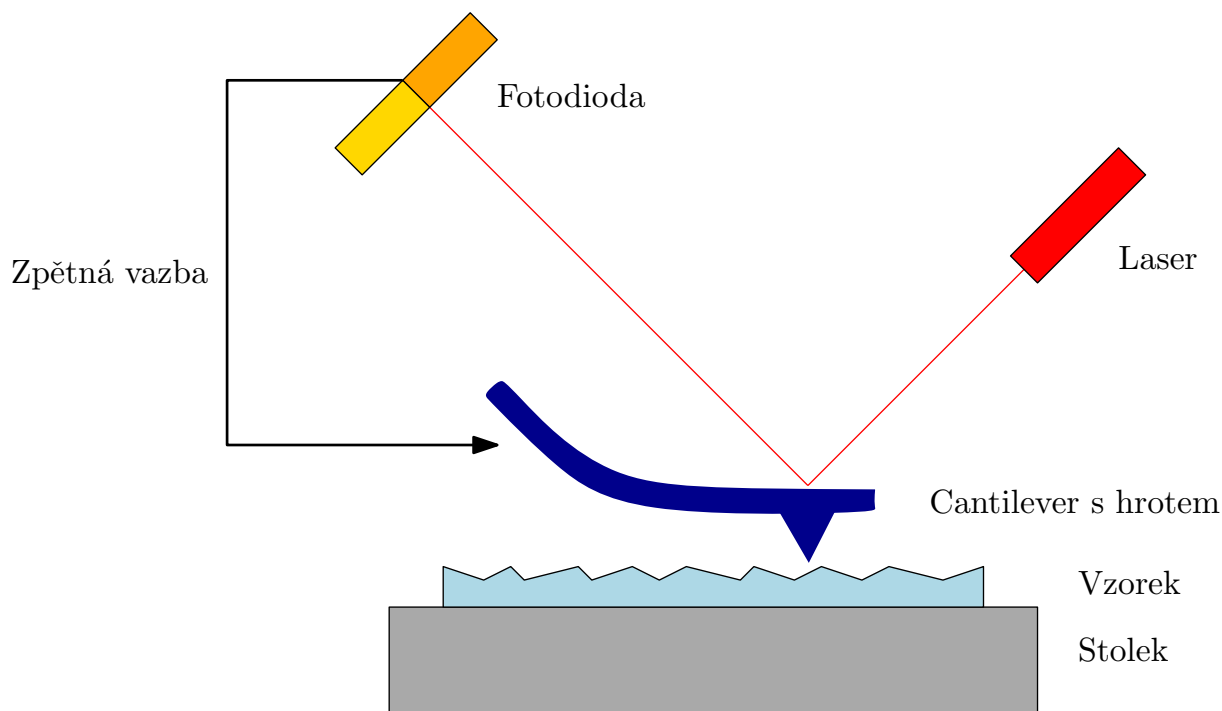
Při dopadu elektronu na vzorek může dojít k několika různým interakcím elektronu a vzorku, načež ze vzorku mohou vystupovat elektrony či záření s různou povahou; na těchto principech jsou založené detektory umístěné v elektronovém mikroskopu. Dopadající elektrony se mohou pružně odrazet od atomů v materiálu, pokud vzorkem elektrony projdou, můžeme je pozorovat detektorem prošlých elektronů (hlavní detektor u TEM), pokud se jejich směr otočí oproti původnímu směru, použijeme detektor zpětně odražených elektronů (backscattered electrons, BSE, používané v SEM); počet těchto elektronů je až 50 % počtu dopadajících elektronů a tyto elektrony mívají energii vyšší jak 50 eV. Pravděpodobnost odrazu elektronů se zvyšuje se zvyšujícím se atomovým číslem materiálu, můžeme tedy zkoumat i složení materiálu. Dopadající elektrony mohou také vzorku předat svoji energii, pak se z povrchu vzorku mohou uvolnit sekundární elektrony s energií 3-5 eV, ty detekujeme SE detektorem. Elektrony zpomalující se srážkami s atomy materiálu vyzařují spojitě rentgenovské záření. Pokud ovšem dopadající elektrony vyrazí elektron z vnitřní vrstvy atomů, dojde v těchto atomech k přechodu elektronu z vyšší hladiny do uvolněné nižší za vyzáření charakteristického rentgenova záření. Takto můžeme zkoumat atomární složení vzorku. V některých případech se ale může stát, že dojde k nezářivému přechodu a energie se z atomu vyzáří ve formě kinetické energie tzv. Augerova elektronu; tyto elek-

4.2. MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

trony jsou emitovány pouze z malé hloubky a mají specifickou energii danou složením materiálu. Schéma interakcí elektronů se vzorkem je na obrázku 4.1. Při použití malého urychlovacího napětí interagují elektrony pouze s povrchem vzorku, můžeme tedy pozorovat detailnější topografii povrchu, při vyšším napětí můžeme naopak získat lépe definovaný svazek (rychlejší elektrony jsou méně rozptýleny na zbytkovém plynu) a můžeme tak dosáhnout lepšího rozlišení [53, 54, 55].

4.2. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy, AFM) je velmi rozšířeným typem mikroskopie s rastrující sondou (scanning probe microscopy, SPM). Je založena na snímání síly mezi sondou, což je velmi ostrý hrot na pružném držáku (ramínku, cantileveru), a povrchem vzorku. V případě AFM jsou přitažlivé síly elektrostatické či van der Waalsovy a odpuzivé síly jsou způsobeny překryvem elektronových oblaků, de facto kontaktem. Sílu určujeme z ohnutí cantileveru nesoucího hrot, jehož tuhost musí být dostatečně malá (0,1-100 N/m), pomocí detekce laseru odraženého od cantileveru. Ve většině případů se udržuje prohnutí cantileveru na stejné hodnotě změnou vertikální polohy jeho držáku piezoelektrickými prvky řízenými zpětnou vazbou. Laser je detekován na kvadrantní fotodiode, která je rozdělena na čtyři kvadranty, v každém kvadrantu se udržuje stejná hodnota intenzity dopadajícího laseru; takto se zajistí, že odražený laser dopadá do středu diody. Schéma AFM je na obrázku 4.2 [56].



Obrázek 4.2: Schéma mikroskopu atomárních sil.

Rozlišujeme několik módů skenování. Při kontaktním módu se hrot stále dotýká povrchu vzorku a přes zpětnovazební smyčku se udržuje konstantní ohyb cantileveru. Tato metoda se ovšem nedá použít, pokud je vzorek moc měkký a hrozilo by jeho poškrábání. Tomuto se lze vyhnout použitím bezkontaktního módu, kdy se cantilever rozkmitá nad povrchem vzorku na jeho rezonanční frekvenci. Při přiblížení hrotu k povrchu na něj

začne působit přitažlivá síla a tím se změní (zmenší) frekvence kmitů. Oddalováním a přiblížováním se dosáhne původní frekvence a takto můžeme odečítat topografii. Posledním módem je tzv. poklepový či semikontaktní režim (tapping mode), kdy hrot kmitá s větší amplitudou blíže povrchu a v určitých momentech se ho dotkne [56].

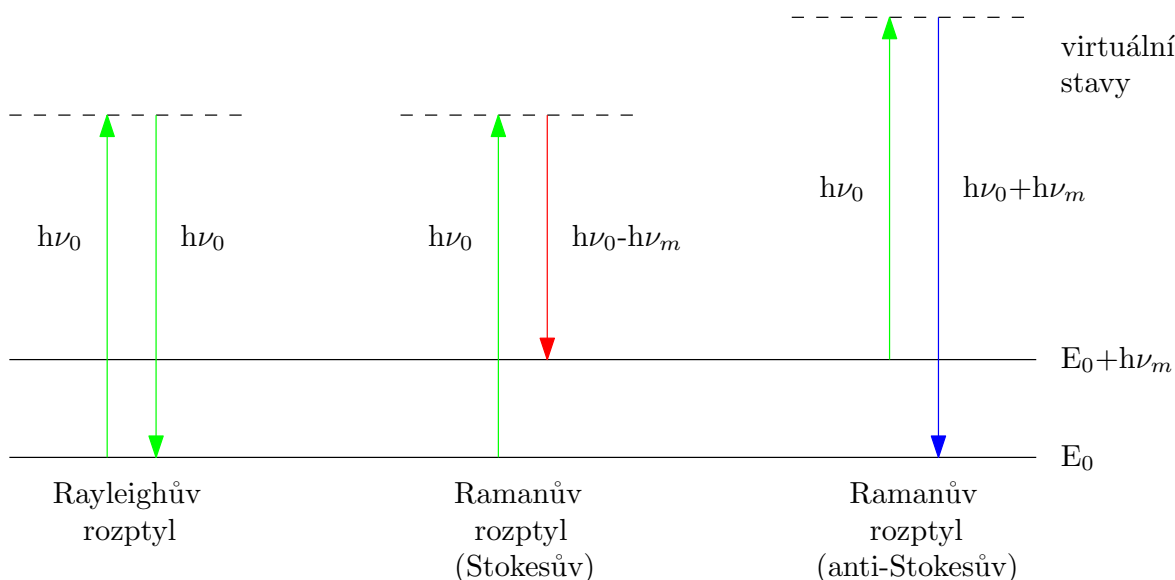
Mezi výhody AFM patří tvorba trojrozměrného obrazu, možnost použití nevodivého vzorku nebo měření na vzduchu či v roztoku. Nevýhodami jsou dlouhá doba pořizování snímku (v řádu minut), malé rozměry snímku a omezení vertikálního rozsahu měření.

4.3. Ramanova spektroskopie

Podstatou Ramanovy spektroskopie je Ramanův rozptyl záření dopadajícího na materiál. Při dopadu fotonu na vzorek se foton většinou odrazí pružně, tj. zachová si stejnou energii (frekvenci), tomuto jevu se říká Rayleighův rozptyl a v odraženém spektru vždy vidíme Rayleighovu čáru. Pokud ale foton interaguje s vibračními a rotačními stavy atomů a molekul či s vibracemi mřížky (fonony) krystalického materiálu, může jeho energie vzrůst nebo poklesnout, jedná se o nepružný Ramanův rozptyl. Materiál je dopadem fotonu vybuzen na virtuální energiovou hladinu a po chvíli opět jeho energie poklesne za vyzáření fotonu. Pokud ovšem výsledná energiová hladina materiálu je výš než původní, což může být způsobeno vybuzením atomů do vyššího vibračního či rotačního stavu, rozdíl energií vyzářeného (rozptýleného) a dopadajícího fotonu je záporný a ve spektru pozorujeme Stokesovy čáry. V opačném případě (méně častém) pozorujeme anti-Stokesovy čáry. Ramanův rozptyl můžeme zapsat rovnicí

$$E_f = \hbar\omega_f = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega = E_i \pm \hbar\Omega, \quad (4.1)$$

kde ω_f je úhlová frekvence odraženého fotonu, ω_i je frekvence dopadajícího fotonu, $\hbar\Omega$ je změna jeho energie, záporné znaménko odpovídá pohlcení energie za současného vybuzení energií hladin v materiálu a kladné znaménko opačnému případu. Energiová bilance Ramanova rozptylu je znázorněna na obrázku 4.3 [57, 58].

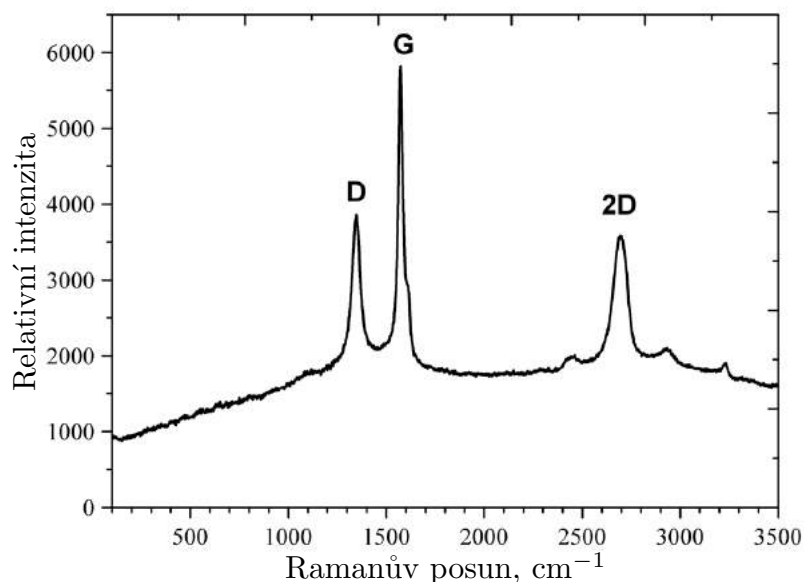


Obrázek 4.3: Energiové přechody u Ramanova rozptylu.

Každý materiál má specifické Stokesovy a anti-Stokesovy čáry vyskytující se na konkrétní frekvenci, s danou výškou a šířkou píku. V Ramanově spektru grafenu (obrázek 4.4)

4.4. INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

jsou viditelné píky D, G a 2D. Pík D značí přítomnost defektů, pík G je pro grafen o různém počtu vrstev téměř konstantní, pík 2D mění svoji výšku, šířku a polohu v závislosti na počtu vrstev grafenu. Pomocí Ramanovy spektroskopie tedy můžeme určit neporušenost a čistotu grafenu (pík D) a počet jeho vrstev (porovnání G a 2D píků) [59].



Obrázek 4.4: Ramanovo spektrum grafenu. Převzato a upraveno z [60].

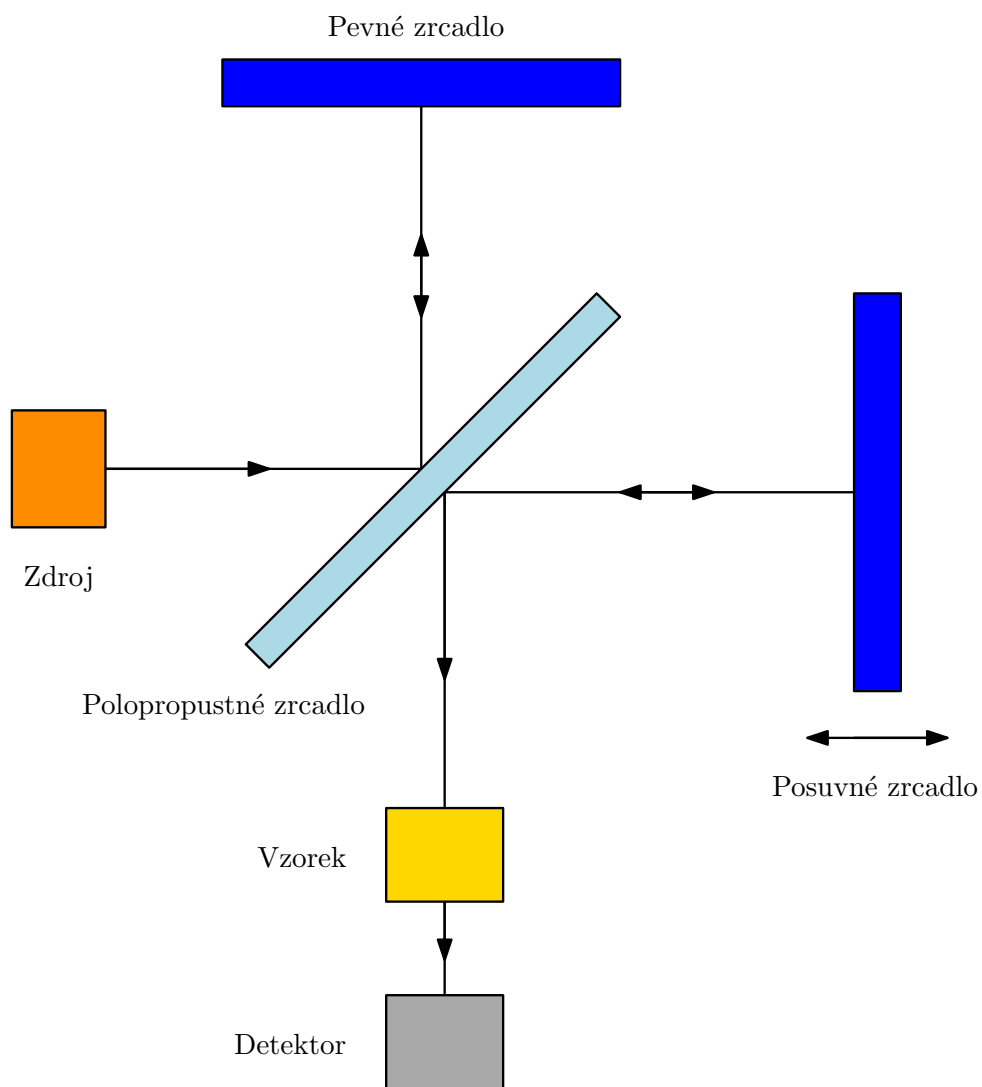
4.4. Infračervená spektroskopie

V infračervené (IR) oblasti spektra se nachází oblast takzvaných molekulárních otisků prstů. Molekuly totiž mohou v IR oblasti pohltit záření o konkrétních vlnových délkách, které jsou specifické pro každou látku, neboť pohlcená energie záření vybudí vibrační stavy molekul. Zařízení pro infračervenou spektroskopii (schéma na obrázku 4.5) se většinou skládá ze zdroje záření, Michelsonova interferometru, držáku vzorku a detektoru. Michelsonův interferometr je složen z polopropustného zrcadla rozdělujícího optický svazek do dvou větví, v každé větvi se paprsek odrazí zpět od zrcadla, z nichž v jedné větvi je zrcadlo posuvné, a poté se svazky opět spojí. Změnou polohy posuvného zrcadla se změní dráhový a v důsledku fázový rozdíl paprsků a takto díky interferenci získáme záření s určitou vlnovou délkou, kterou můžeme spojitě měnit [58].

Měření přes jednotlivé vlnové délky by bylo zdoluhavé, a proto se v současnosti používá infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), při níž je měření provedeno zároveň pro všechny vlnové délky a poté se data analyzují Fourierovou a zpětnou Fourierovou transformací [61, 62].

Měření absorpce se většinou provádí v transmisním režimu, kdy vzorek musí být tenký (aby nedocházelo k absorpci v podložním substrátu), nicméně byly vyvinuty i další metody jako například infračervená spektroskopie absorpce v reflexi (infrared reflection absorption spectroscopy, IRRAS). Při FTIR spektroskopii velmi tenkých vrstev dochází k malé absorpci, a proto musí být signál zesílen například použitím biosenzoru, což je předmětem této práce [61, 62].

4. CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH STRUKTUR



Obrázek 4.5: Schéma infračerveného spektroskopu s Fourierovou transformací.

5. Experimentální část

Náplní praktické činnosti bylo zhotovení grafenového plazmonického senzoru a jeho následné proměření metodou FTIR. Grafen na vzorcích byl strukturován do podoby 100nm pruhů s 2 μ m periodou. Přínosem práce mělo být pozorování vlivu zakřivení povrchu pod grafenem, a proto byly vytvořeny referenční vzorky, kde byl grafen nanesen na rovný substrát, a vzorky s modulovaným povrchem pod grafenem, který se měl přiblížit půlkruhovým kopcům. Aby se využilo možnosti laditelnosti senzoru, bylo potřeba grafenové struktury propojit s kontakty, aby na ně mohlo být přivedeno napětí. K přípravě a měření vzorků byly použity přístroje ze Středoevropského technologického institutu CEITEC (pokud nebude uvedeno jinak), resisty a další procesní chemikálie byly ve většině případů dodány společností Allresist (označení chemikálií začíná zkratkou AR).

5.1. Příprava kontaktů

Jako substrát byl použit jednostranně leštěný 2" křemíkový wafer (deska) od společnosti Sil'tronix tloušťky $275 \pm 25 \mu\text{m}$ dotovaný fosforem (typ N) s vodivostí 0,5-1,5 Ωcm , krystalovou orientací $(100) \pm 0,5^\circ$ a s vrstvou nativního SiO_2 , který byl po výrobě očištěn standardní CMOS kompatibilní RCA metodou, která v několika krocích nejdříve odstraní hrubé nečistoty, pak organické zbytky a částice a nakonec kovové (iontové) nečistoty.

Při přípravě kontaktů se použil postup, kdy se odprašovala vrstva zlata přes polymernou masku. Tato metoda je výhodnější než metoda lift-off, kdy se deponuje zlato přes masku, neboť se zabrání vzniku ostrých hran způsobených depozicí na okraje polymeru, které by mohly poškodit grafen ležící přes kontakty.

Tabulka 5.1: Příprava substrátu a nanesení zlaté vrstvy.

oxidace waferu	žádaná tloušťka $280 \pm 5 \text{ nm}$, skutečná tloušťka $292 \pm 2 \text{ nm}$
čištění rozpouštědly	trichlorethylen - 5 min v ultrazvuku aceton - 5 min v ultrazvuku isopropylalkohol (IPA) - 5 min v ultrazvuku oplach deionizovanou (DI) vodou
čištění kyslíkovým plazmatem	výkon 50 W, tlak 40 mTorr, průtok O_2 20 sccm, výsledné předpětí 240-260 V, doba 1 min
ALD TiO_2	prekurzor: tetramethyltitanium, 200 °C, 300W kyslíkové plazma, výsledná tloušťka 25 nm TiO_2
čištění kyslíkovým plazmatem	výkon 50 W, tlak 40 mTorr, průtok O_2 20 sccm, výsledné předpětí 240-260 V, doba 1 min
magnetronová depozice	30 sccm Ar, základní tlak $< 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, procesní tlak $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, 3 nm Ta při depoziční rychlosti 0,043 nm/s, 100 W 100 nm Au při depoziční rychlosti 0,256 nm/s, 200 W
čištění kyslíkovým plazmatem	výkon 50 W, tlak 40 mTorr, průtok O_2 20 sccm, výsledné předpětí 240-260 V, doba 1 min

V prvním kroku (tabulka 5.1) se provedla oxidace waferu v reakční peci na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity, kdy se na jeho povrchu vytvořila přibližně 280nm vrstva SiO_2 . Tato vrstva slouží jako izolant mezi vodivým křemíkovým waferem a strukturami na povrchu; tloušťka 280 nm je vhodná pro procesy, kdy se nanáší grafen, neboť pak je vrstva grafenu viditelná v optickém mikroskopu. Po oxidaci byla na wafer metodou depozice atomárních vrstev (atomic layer deposition, ALD, přístroj Atomic layer deposition system Ultratech/CambridgeNanoTech Fiji 200) nanесena tenká vrstva TiO_2 , která vyplnila díry v oxidu způsobené nečistotami, a tak se zamezilo případným zkratům mezi strukturami a substrátem. Následně se v zařízení High vacuum magnetron sputtering BESTEC na wafer nanесl tantal, potřebný k lepší adhezi zlata, a nakonec samotná 100nm vrstva zlata, ze které se dalšími kroky vytvořily kontakty. Během procesu byl wafer postupně čištěn.

Další krok (tabulka 5.2) sloužil k nanесení fotocitlivého polymeru (fotoresistu), který po následné expozici vytvořil masku pro odprašování. Nejdříve byl na wafer rotačním lakováním (spincoating) nanесen adhezní promotor, který zlepšil přilnavost povrchu, a poté 1,4 μm vrstva negativního polymeru na bázi novolaku (fenolformaldehydové pryskyřice) vhodného pro iontové odprašování díky jeho odolnosti.

Tabulka 5.2: Nanесení fotoresistu.

zahřátí	180 °C, >15 min
zchlazení	25 °C, 1 min
spincoating adhezního promotoru	AR 300-80, 4000 ot/min, 60 s, tloušťka 15 nm
zahřátí	180 °C, 2 min
spincoating resistu	AR-N 4340, 250 ot/min, 3 s, zrychlení 500 ot/min/s, 4000 ot/min, 60 s, tloušťka 1,4 μm
zahřátí	90 °C, 1 min

Následovala expozice polymeru (tabulka 5.3) v optickém litografu UV Direct Write Laser system Heidelberg Instruments DWL 66-fs. Resist byl osvětlen laserovým svazkem o vlnové délce 405 nm, poté se zahřál, aby v něm proběhlo provázání řetězců na exponovaných místech, a po rehydrataci na vzduchu (vhodné pro lepší vyvolání) byl vyvolán v alkalické vývojce (vodný roztok hydroxidu tetramethylamonného, TMAH).

Tabulka 5.3: Expozice resistu v optickém litografu.

expozice	vlnová délka laseru 405 nm, filtr 50 %, dávka 60 %, defokus -40, délka expozice cca 4 hodiny
zahřátí	95 °C, 2 min
rehydratace a chlazení	2 min
vyvolání	AR 300-475 (TMAH), 50 s, oplach DI vodou, 2 min, ofouknutí dusíkem

Wafer s připravenou polymerovou maskou byl poté leptán iontovým odprašováním (tabulka 5.4). Wafer byl přilepen na nosný 4" wafer a mezi ně byl aplikován olej Fomblin na bázi perfluoropolyetheru od společnosti Solvay, který odváděl teplo. Poté byly vloženy do přístroje Ion beam etching Scia Systems Coat 200, ve kterém odprašování proběhlo.

5.1. PŘÍPRAVA KONTAKTŮ

Proud iontů byl neutralizován elektrony, aby nedocházelo k nabíjení waferu. Během celého procesu bylo pozorováno složení odprášených částic hmotnostním spektrometrem SIMS Haiden Analytical; při detekci prudkého nárůstu signálu SiO₂ a druhého nárůstu tantalu, které značily proleptání kovové vrstvy, došlo k zastavení procesu. Wafer byl během procedury chlazen ze zadní strany difuzí helia na 20 °C. Pro odstranění resistu byl wafer uložen na více než 12 hodin do N-ethylen-2-pyrrolidonu (NEP, AR 300-72) zahřátého na 80 °C a poté vyčištěn kyslíkovým plazmatem v přístroji Reactive ion etching of Si-based materials and deposition of thin films C-based material systém Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro NGP 80.

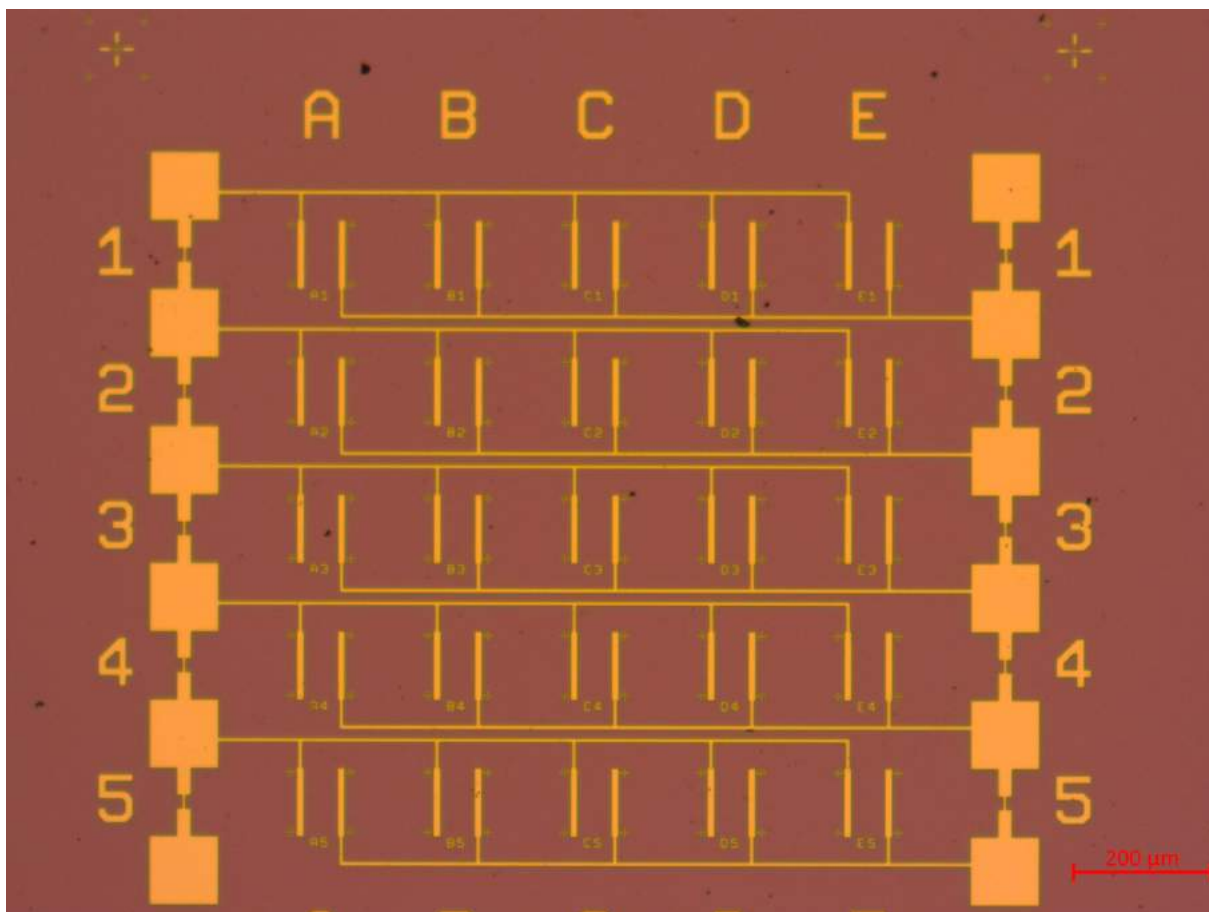
Tabulka 5.4: Iontové odprašování zlata přes masku.

iontové odprašování	beam voltage 600 V, accelerator voltage 100 V neutralizace elektrony emitovanými z pyrolytického nitridu bóru, 50 W, 800 mA chlazení ze zadní strany heliem na 20 °C
odstranění resistu	NEP, 80 °C, 24 hodin, 30 min v ultrazvuku, oplach IPA, DI voda
čištění kyslíkovým plazmatem	výkon 50 W, tlak 40 mTorr, průtok O ₂ 20 sccm, výsledné předpětí 240-260 V, doba 1 min

Po vytvoření kontaktů bylo potřeba wafer rozdělit na jednotlivé vzorky (tabulka 5.5), kterých na něm bylo 32. Aby se zabránilo jeho poškození, byl na něho nanesen ve spin-coateru (přístroj Resist coating and development system SÜSS MicroTec RCD8) resist AR-BR 5460 na bázi kopolymeru methylnmethakrylátu a methakrylové kyseliny s tloušťkou 1,4μm. Tento resist (který se většinou používá jako podložní pod další resisty) byl velmi vhodný, neboť odolá vysoké teplotě během řezání v laserové řezačce a protože se po rozlámání waferu snadno odstraní pomocí vývojky AR 300-47 (TMAH) bez zanechání reziduí; resist byl ze vzorků odstraněn až těsně před dalšími kroky, a proto se vzorky nemusely čistit. Laserová řezačka Laser dicer Oxford Lasers A-Series byla ovšem po dobu několika týdnů mimo provoz, a proto musely být vzorky rozlámány ručně pomocí diamantového hrotu, což ovšem přineslo komplikace, neboť se některé vzorky neulomily na správných místech a tak na nich chyběly značky potřebné pro seřízení litografie v dalších krocích, a dále byla se vzorky takto nalámanými horší manipulace, neboť se lom kvůli krystalografické struktuře neprovedl kolmo vzorkem. Fotografie kontaktového pole se značkami (kříži) použitými k sesazení dalších kroků (obrázek 5.1) byla pořízena na optickém mikroskopu Optical microscope Axio Scope Vario.

Tabulka 5.5: Rozdělení waferu na jednotlivé vzorky.

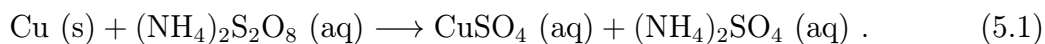
nanesení ochranného resistu	AR-BR 5460, 2000 ot/min, 60 s zahřátí na 150 °C na 5 min, tloušťka 1,4μm
rozdělení waferu	nařezání diamantovým hrotem, rozlámání
odstranění resistu	AR 300-47 (TMAH), oplach DI vodou, zahřátí na 180 °C na >15 min



Obrázek 5.1: Připravené pole zlatých kontaktů.

5.2. Příprava grafenových struktur

Na výrobu grafenových struktur na vzorcích byl použit grafen připravený metodou CVD na měděné folii v reaktoru v laboratoři na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství, později byla zkoušena jeho výroba i v laboratořích CF Nano. Na folii byla poté nanášena vrstva PMMA (polymethylmethakrylát) kvůli ochraně při dalších krocích a kvůli přenosu. Následně byla zadní strana folie vyčištěna v kyslíkovém plazmatu v přístroji na reaktivní iontové leptání, neboť grafen se při CVD vytvořil na obou stranách folie. Měděná folie byla odstraněna v 10% vodném roztoku persulfátu amonného zahřátého na 40 °C, se kterým měď reaguje podle rovnice



Persulfát amonný byl zvolen jako rozpouštědlo, neboť kontaminuje grafen jen velmi málo a neobsahuje žádné nežadoucí kovové ionty. Poté byl grafen s PMMA třikrát přenesen na 10 minut na hladinu čisté DI vody, aby se dočistil. Grafen s podpurným polymerem byly podebrány vzorky na které se grafen usadil a vzorky s grafenem byly umístěny na 40°C plotýnku, aby se vypařila voda případná voda pod grafenem. Následně byly vzorky uloženy na minimálně tři hodiny do acetonu, aby byla odstraněna vrstva PMMA. Tento postup je shrnut v tabulce 5.6.

Grafenové struktury, které měly mít formu 100nm pruhů s periodou 2 μm (byly ale testovány i jiné šířky pruhů), byly vytvořeny leptáním přes polymerovou masku, která

5.2. PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH STRUKTUR

Tabulka 5.6: Příprava a přenos grafenu.

příprava grafenu	na měděné folii CVD metodou
nanesení polymeru	několik vrstev PMMA s rozdílnou tloušťkou
čištění zadní strany folie v přístroji na RIE	výkon 50 W, tlak 40 mTorr, průtok O ₂ 20 sccm, výsledné předpětí 240-260 V, doba 30 min
leptání mědi	10% roztok persulfátu amonného, 40 °C, přibližně 45 min
čištění vodou	3x 10 min
přenos grafenu	podebrání vzorkem, vypaření vody pod grafenem umístěním vzorku na 40°C plotýnku na 5 min
odstranění resistu	>3 hodiny v acetonu, oplach IPA, DI voda, zahřátí na 180 °C na >15 min

byla připravena elektronovou litografií (tabulka 5.7). Na vzorky byla ihned po předchozím kroku ve spincoateru nejdříve nanese 30nm vrstva PMMA sloužící jako podložní resist umožňující lepší budoucí odstranění horního resistu; označení PMMA 50K A2 udává střední délku řetězce (1 mol molekul váží 50 kg) a koncentraci v rozpouštědle (2% roztok v anisolu). Jako horní vrstva byl použit negativní resist na bázi novolaku AR-N 7520.11 (11% roztok v 1-methoxy-2-propanolacetátu, PGMEA) tloušťky 240 nm. Resist HSQ (hydrogen silsesquioxane), který se často používá pro leptací procesy díky jeho vysokému kontrastu a stabilitě, nebyl použit kvůli jeho složitému následnému odstraňování (zpětná redepozice, nemožnost odstranit leptáním kvůli jeho struktuře podobné SiO₂). Vzorky s resistem byly následně exponovány v elektronovém litografu Scanning Electron Microscope/E-beam writer TESCAN MIRA3. Jako vývojka bylo použito AR 300-47 (TMAH). Tloušťky resistů byly zjišťovány spektroskopickým reflektometrem Spectroscopic reflectometer Ocean Optics NanoCalc 2000.

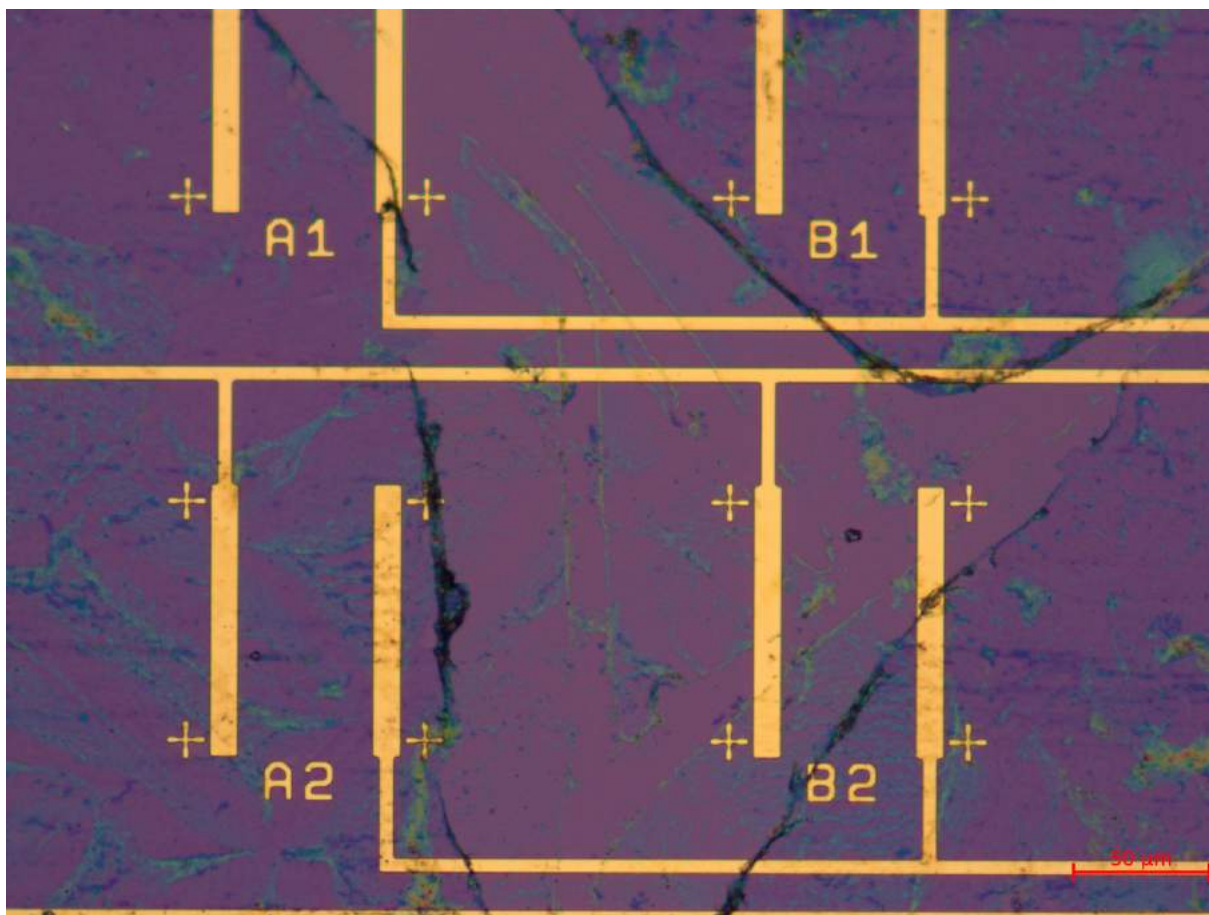
Tabulka 5.7: Výroba polymerové masky pro leptání.

spincoating spodního resistu	PMMA 50K A2, 6000 ot/min, 45 s, zahřátí na 150 °C na 90 s, tloušťka okolo 30 nm
spincoating horního resistu	AR-N 7520.11, 3000 ot/min, 45 s, zahřátí na 85 °C na 60 s, tloušťka okolo 240 nm
expozice v elektronovém litografu	dávka 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 100nm pruhy s periodou 2 μm
vyvolání	AR 300-47 (TMAH), 50 s, oplach DI vodou, 60 s, ofouknutí dusíkem

K leptání grafenu bylo použito reaktivní iontové leptání (reactive ion etching, RIE, tabulka 5.8). Grafen i tenká vrstva PMMA, která zbyla po vyvolávání, byly leptány kyslíkovou plasmou v přístroji Reactive ion etching of Si-based materials and deposition of thin films C-based material systém Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro NGP 80, parametry byly určeny po předchozí optimalizaci procesu. Zbytkový resist byl následně odstraněn v acetonu. Pozorování grafenu a struktur z něho vytvořených bylo provedeno v optickém (Axio Scope Vario) a elektronovém mikroskopu (TESCAN MIRA3), fotografie jsou na obrázcích 5.2 a 5.3. Grafen byl bohužel výrazně znečištěný a vyskytovaly se v něm trhliny.

Tabulka 5.8: Reaktivní iontové leptání grafenu.

leptání metodou RIE	výkon 50 W, tlak 40 mTorr, průtok O_2 20 sccm, výsledné předpětí 240-260 V, doba 40 s
odstranění resistu	>3 hodiny v acetonu



Obrázek 5.2: Fotografie nestrukturovaného grafenu z optického mikroskopu. Lze pozorovat trhliny a nečistoty.

5.3. Příprava zakřivených povrchů

Pod grafenové proužky bylo potřeba vytvořit zakřivený povrch, aby mohla být porovnána citlivost senzoru s rovinnými a prohnutými strukturami. Příprava zakřiveného povrchu, který by se měl v řezu co nejvíce blížit půlkružnicím, byla vyzkoušena třemi různými metodami. První metoda spočívala v nanesení kontinuální vrstvy SiO_2 přes pruhy z polymeru, při druhé metodě se přes polymerovou masku nanasla vrstva SiO_2 jen na konkrétní místa a poté se provedlo odstranění masky (metoda lift-off) a třetí metoda byla založena na leptání podložního SiO_2 přes masku. Na připravených kopcích pak byly vytvořené pruhy z grafenu tak, jak bylo popsáno v předchozí podkapitole. Ke zjištění přesné topografie struktur byl využit mikroskop atomárních sil (přístroj Scanning Probe Microscope Bruker Dimension Icon).

5.3. PŘÍPRAVA ZAKŘIVENÝCH POVRCHŮ



Obrázek 5.3: Fotografie grafenových proužků z SEM. Jsou pozorovatelné nečistoty a občasné přerušení proužků.

5.3.1. Metoda 1 - předeponování polymerových pruhů

K přípravě polymerových pruhů, které se následně předeponovaly vrstvou SiO_2 , byl použit elektronový litograf (MIRA3). Tyto polymerové pruhy byly vytvořeny ve třech provedeních: první (tabulka 5.9) bylo z negativního resistu AR-N 7520, druhé bylo stejné, ale poté bylo navíc zahřáto na 120 °C, tedy nad teplotu skelného přechodu a resist se tak zakulatil. Třetí typ vzorků (tabulka 5.10) byl proveden z resistu CSAR 6200 (označo-

vaného taktéž AR-P 6200, hlavní složka poly(α -methylstyren-co- α -chloroakrylát methylester), rozpuštěný v 1-methoxy-2-propanol acetátu, PGMEA), kde bylo potřeba osvitit inverzní obraz, neboť se jedná o pozitivní resist.

Tabulka 5.9: Příprava polymerových pruhů na předeponování - AR-N 7520.

spincoating spodního resistu	PMMA 50K A2, 6000 ot/min, 45 s, zahřátí na 150 °C na 90 s, tloušťka okolo 30 nm
spincoating horního resistu	AR-N 7520.07, 4000 ot/min, 45 s, zahřátí na 85 °C na 60 s, tloušťka okolo 130 nm
expozice v elektronovém litografu	dávka 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 100nm pruhy s periodou 2 μm
vyvolání	AR 300-47 (TMAH), 50 s, oplach DI vodou, 60 s, ofouknutí dusíkem
zakulacení resistu zahřátím (pouze polovina vzorků)	zahřátí na 120 °C na 60 s

Tabulka 5.10: Příprava polymerových pruhů na předeponování - CSAR 6200.

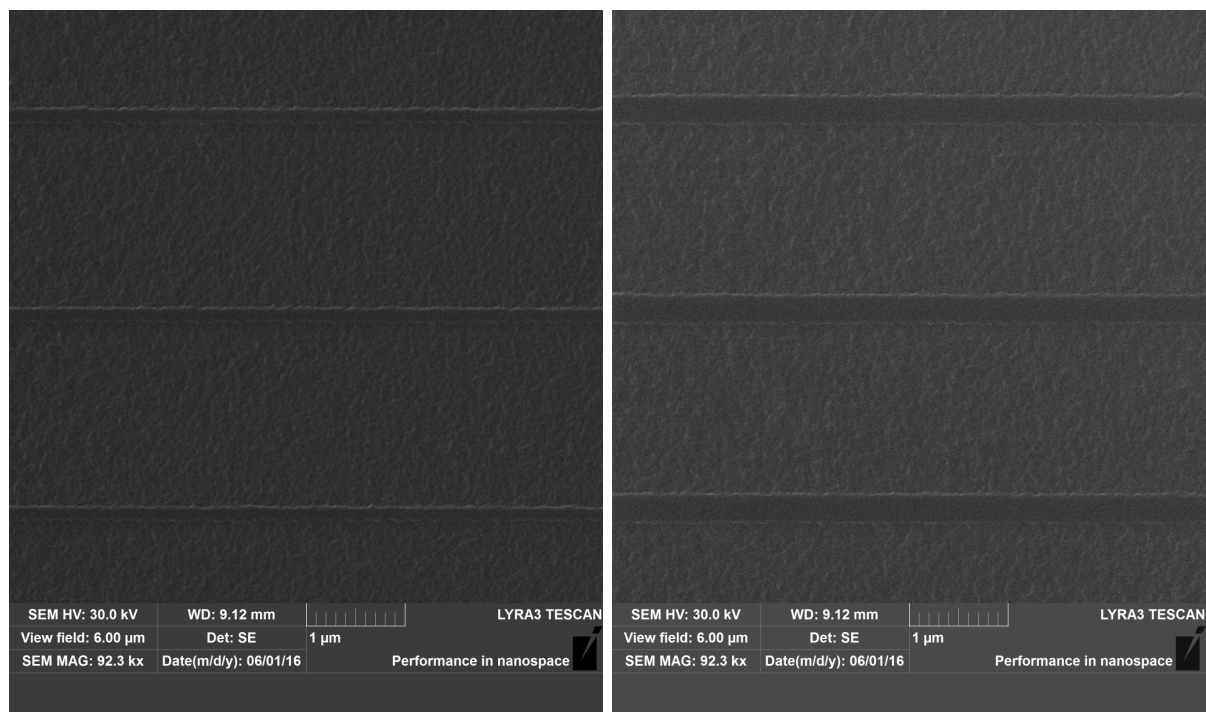
spincoating resistu	CSAR 6200.04, 2500 ot/min, 45 s, zahřátí na 150 °C na 60 s, tloušťka okolo 90 nm
expozice v elektronovém litografu	dávka 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 1900nm pruhy s periodou 2 μm
vyvolání	AR 600-546 (amylacetát), 60 s, přerušovač (stopper) IPA, 30 s, oplach DI vodou, 30 s, ofouknutí dusíkem

Po vytvoření pruhů z resistů bylo na všechny vzorky nadeponována 25nm vrstva SiO_2 (tabulka 5.11) metodou magnetronového naprašování. Na vzorcích, kde byl použit AR-N 7520, ležela vrstva SiO_2 přímo na zlatých kontaktech a na vzorcích s CSAR 6200 byla vrstva resistu pod SiO_2 příliš tenká, než aby mohlo dojít k odstranění oxidu tzv. metodou lift-off, a proto musel proveden další krok, který by odstranil SiO_2 z kontaktů. Toto bylo nutné, aby později mohl být grafen v přímém styku s kontakty, a tak aby na něj mohlo být přivedeno napětí. Na vzorky byl nanesen resist AR-N 7520 a poté byla pole s kopci exponována v elektronovém litografu. Po vyvolání byl odstraněn okolní oxid reaktivním iontovým leptáním. Fotografie z SEM jsou na obrázku 5.4, AFM snímky jsou na obrázku 5.5.

5.3. PŘÍPRAVA ZAKŘIVENÝCH POVRCHŮ

Tabulka 5.11: Depozice SiO_2 na polymerové pruhy a jeho následné leptání v místech bez kopců.

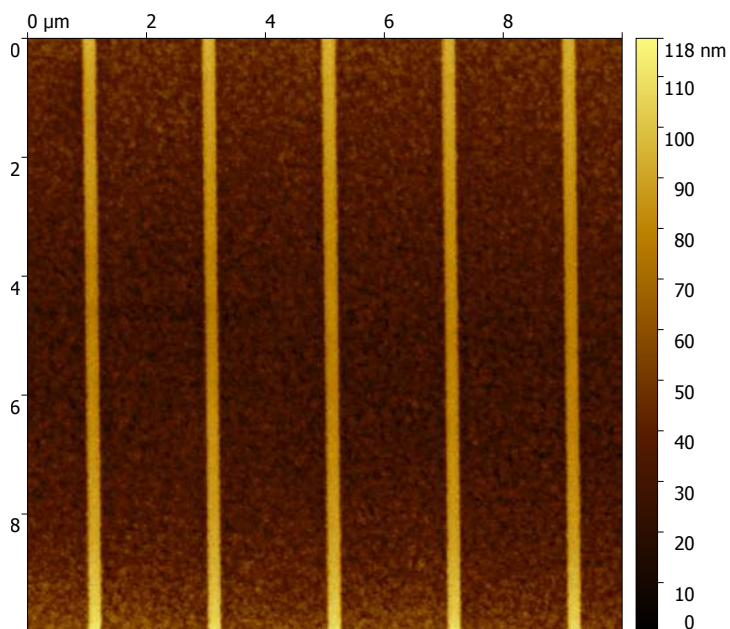
magnetronová depozice SiO_2	držák vzorku umístěn šikmo ke zdroji rotující rychlostí 30 ot/min, 2230 s, výkon 100 W (3 W odražené), předpětí 560 V, tlak $8,8 \cdot 10^{-4}$ mBar, tloušťka 25 nm
spincoating spodního resistu	PMMA 50K A2, 6000 ot/min, 45 s, zahřátí na 150 °C na 90 s, tloušťka okolo 30 nm
spincoating horního resistu	AR-N 7520.07, 4000 ot/min, 45 s, zahřátí na 85 °C na 60 s, tloušťka okolo 130 nm
expozice v elektronovém litografu	dávka 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
vyvolání	AR 300-47 (TMAH), 50 s, oplach DI vodou, 60 s, ofouknutí dusíkem
leptání metodou RIE	výkon 200 W, tlak 30 mTorr, průtok Ar 38 sccm, CHF_3 12 sccm výsledné předpětí 554 V, doba 40 s
odstranění zbývajících resistu	DMG (dimethylsukcinát), 80 °C



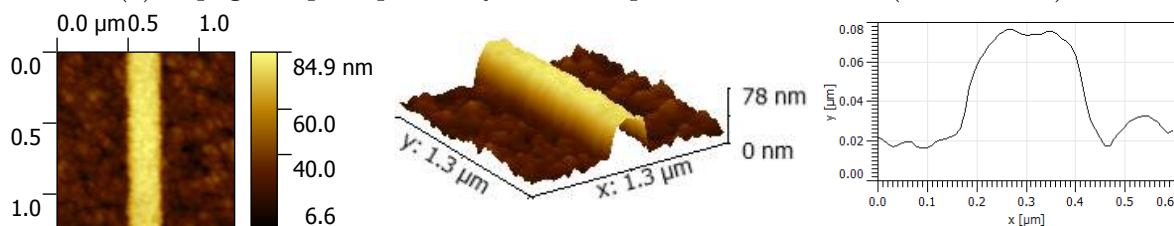
(a) 100nm pruhy.

(b) 200nm pruhy.

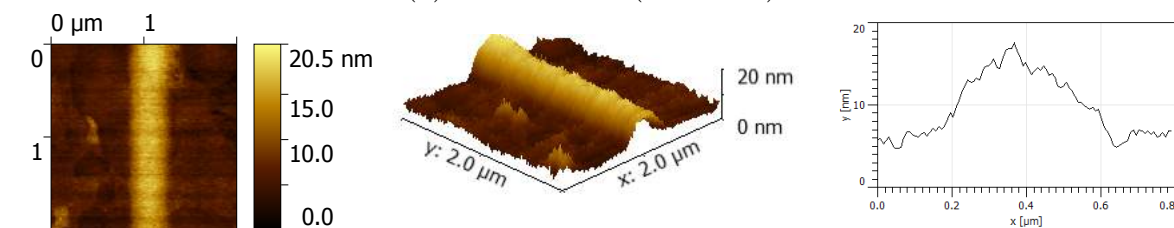
Obrázek 5.4: Snímek předeponovaných 200nm pruhů z AR-N 7520 (nezahřátého).



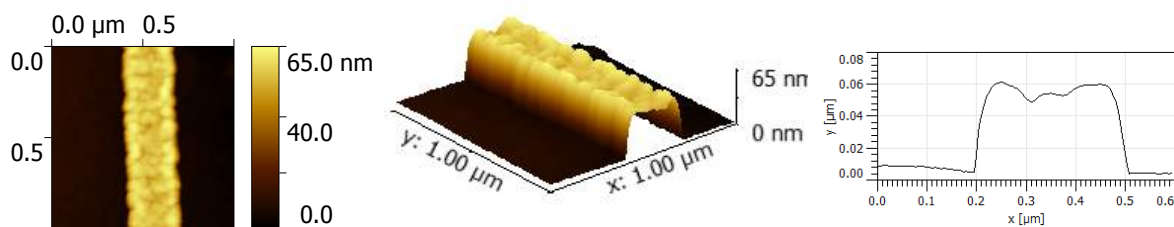
(a) Topografie předeponovaných 100nm pruhů z AR-N 7520 (nezahřátého).



(b) 100nm AR-N (nezahřáté).



(c) 200nm AR-N (zahřáté).



(d) 200nm CSAR.

Obrázek 5.5: Topografie zakřiveného povrchu připraveného předeponováním polymerových pruhů. Na snímcích (c) lze vidět, že resist, který byl před depozicí zakulacen zahřátím, se při depozici rozpadl.

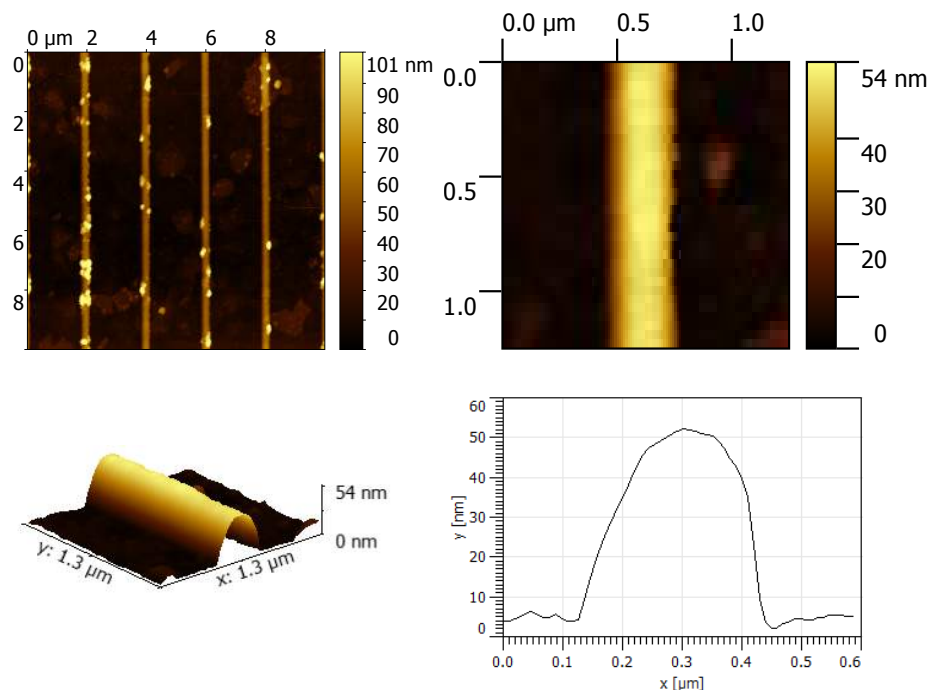
5.3. PŘÍPRAVA ZAKŘIVENÝCH POVRCHŮ

5.3.2. Metoda 2 - depozice SiO₂ přes masku

Dalším možným postupem pro výrobu zakřiveného povrchu bylo využití metody lift-off (postup v tabulce 5.12). Nejdříve byla na vzorek nanесena vrstva resistu CSAR (přibližně 300 nm), ve kterém byly následně elektronovou litografií vytvořeny 100nm mezery. Poté byla na vzorek magnetronovým naprašováním nadeponována 50nm vrstva SiO₂. Nakonec se resist s nechtěným oxidem odstranil v NEP, nicméně kvůli tenké vrstvě resistu toto odstraňování trvalo velmi dlouho (přibližně týden). AFM snímky vzorku vytvořeného touto metodou jsou na obrázku 5.6.

Tabulka 5.12: Příprava masky pro depozici a následná depozice SiO₂.

spincoating resistu	CSAR 6200.13, 3500 ot/min, 45 s, zahřátí na 150 °C na 60 s, tloušťka okolo 300 nm
expozice v elektronovém litografu	dávka 70 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 100nm pruhy s periodou 2 μm
vyvolání	AR 600-546 (amylacetát), 60 s, přerušovač (stopper) IPA, 30 s, oplach DI vodou, 30 s, ofouknutí dusíkem
magnetronová depozice SiO ₂	držák vzorku umístěn kolmo ke zdroji, 2205 s, výkon 100 W (3 W odražené), předpětí 560 V, tlak $8,8 \cdot 10^{-4}$ mBar, tloušťka 50 nm
lift-off	NEP, 80 °C, 7 dní



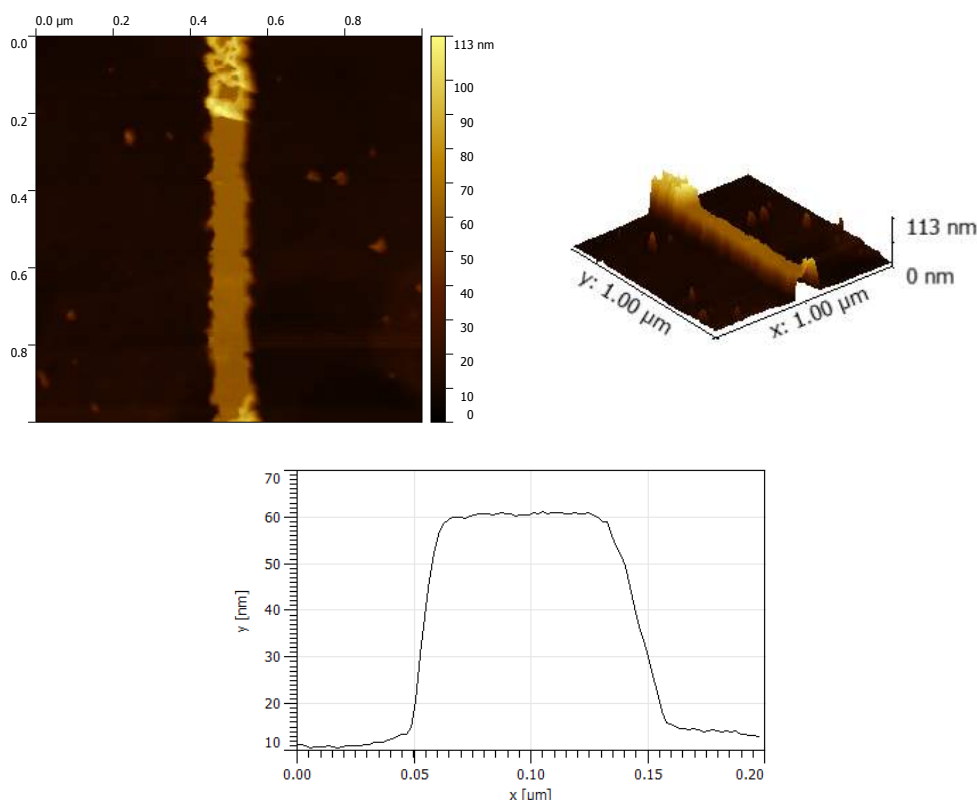
Obrázek 5.6: AFM snímky vzorku vytvořeného metodou lift-off. Exponované pruhy byly široké 200 nm.

5.3.3. Metoda 3 - leptání SiO_2 přes masku

Poslední zkoušenou metodou pro přípravu zakřivených povrchů bylo leptání podložního SiO_2 přes polymerovou masku (tabulka 5.13). Maska byla vytvořena elektronovou litografií z CSAR 6200 (exponovány byly opět 1900nm oblasti, neboť bylo potřeba inverzního obrazu). Poté bylo provedeno reaktivní iontové leptání 50 nm substrátu a následně byl odstraněn zbývající resist v DMG (dimethylsukcinát). Pozorování topografie vzorku je na obrázku 5.7.

Tabulka 5.13: Příprava masky pro leptání a následné leptání SiO_2 .

spincoating resistu	CSAR 6200.04, 2500 ot/min, 45 s, zahřátí na 150 °C na 60 s, tloušťka okolo 90 nm
expozice v elektronovém litografu	dávka 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 1900nm pruhy s periodou 2 μm
vyvolání	AR 600-546 (amylacetát), 60 s, přerušovač (stopper) IPA, 30 s, oplach DI vodou, 30 s, ofouknutí dusíkem
leptání metodou RIE	výkon 200 W, tlak 30 mTorr, průtok Ar 38 sccm, CHF_3 12 sccm výsledné předpětí 554 V, doba 67 s
odstranění zbývajících resistu	DMG (dimethylsukcinát), 80 °C, v ultrazvuku

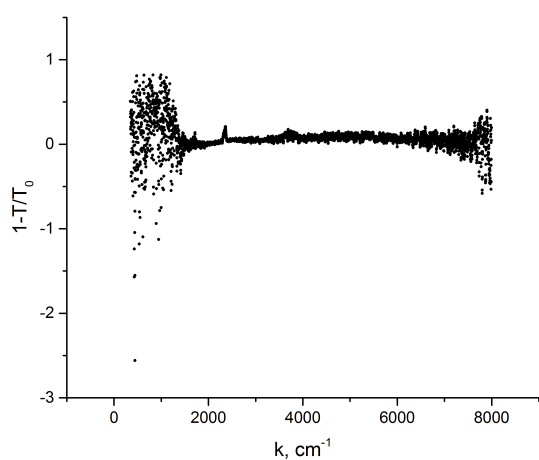


Obrázek 5.7: Topografie povrchu připraveného leptáním substrátu přes polymerovou masku. Lze si povšimnout, že se substrát leptal anizotropně a zakulatil se pouze nepatrně.

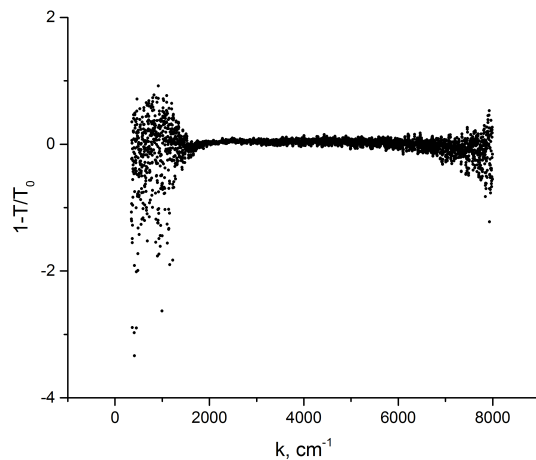
5.4. Měření vytvořených vzorků

Připravené vzorky byly určeny ke změření infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací v transmisním módu. K tomu byl použit přístroj Vacuum FTIR Vertex80v + microscope Hyperion 3000 KIT - polarizors, VIS detector Bruker Vertex80v + Hyperion 3000. Při měření bylo na vzorek vysíláno polarizované elektromagnetické záření, kdy se v prvním případě polarizace záření shodovala s orientací grafenových proužků a v druhém případě byla na jejich orientaci kolmá. Právě při polarizaci kolmé k proužkům mohly vznikat plazmonické rezonance v grafenu; signály z měření obou polarizací se nakonec porovnály. Takto byl změřen jeden referenční vzorek (obrázek 5.8), tj. vzorek se strukturovaným grafenem, ovšem bez zakřiveného povrchu, a při tomto měření bylo zjištěno několik skutečností. V absorpčním spektru se objevily tři píky na frekvencích 1718 cm^{-1} , 2354 cm^{-1} a 3755 cm^{-1} . Tyto píky byly poměrně slabé a nacházely se mimo oblast tzv. molekulárních otisků prstů, kde lze podle polohy píku určit molekuly na povrchu senzoru. Navíc v této oblasti, která měla být cílem výzkumu, byla velmi vysoká hladina šumu, který znemožnil odečtení požadovaných dat. Tento šum byl nejspíše způsobený znečištěným grafenem (pod kterým se pravděpodobně nacházelo velké množství nečistot), a proto další vzorky, na kterých byl použit stejný grafen, měřeny nebyly.

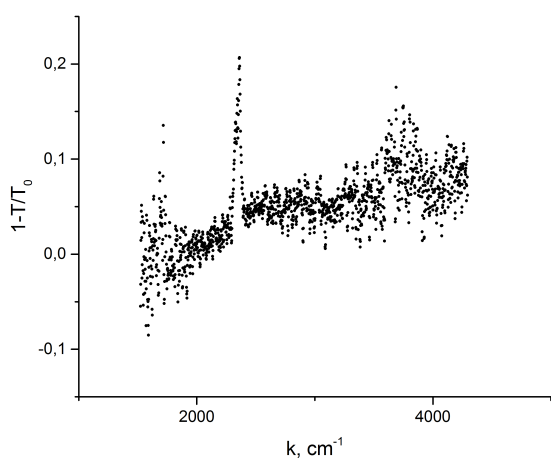
Aby se v budoucnu předešlo vzniku šumu a zesílení signálu, bylo by nutné připravit velmi čistý grafen bez defektů (nečistot a trhlin) a následně z něho připravit struktury s velmi vysokým rozlišením; stejně tak by bylo potřeba optimalizovat výrobu zakřivených povrchů, neboť tato činnost je časově velmi náročná. K zesílení signálu v transmisním měření by bylo také vhodné připravit struktury na mnohem tenčích substrátech (limitně až na membránách) a používat substrát s velmi nízkým obsahem dopantů. Následně by se také mohl prodloužit integrační čas měřicího přístroje, což by ve výsledku vedlo k době pořízení jednoho spektra půl hodiny či déle.



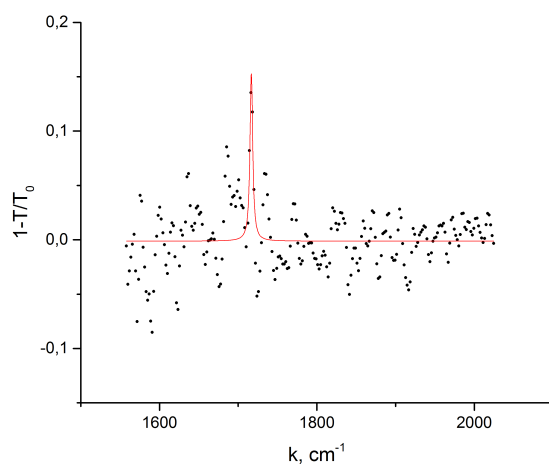
(a) Měření v polarizaci kolmé ke grafenovým pruhům. Lze vidět tři malé píky.



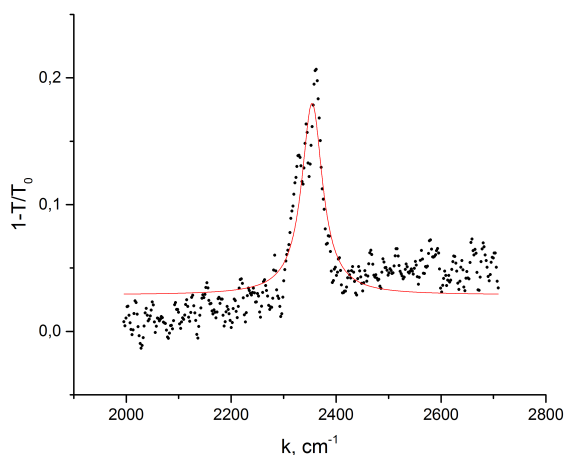
(b) Měření v polarizaci rovnoběžné s grafenovými pruhy. Žádné píky vidět nelze.



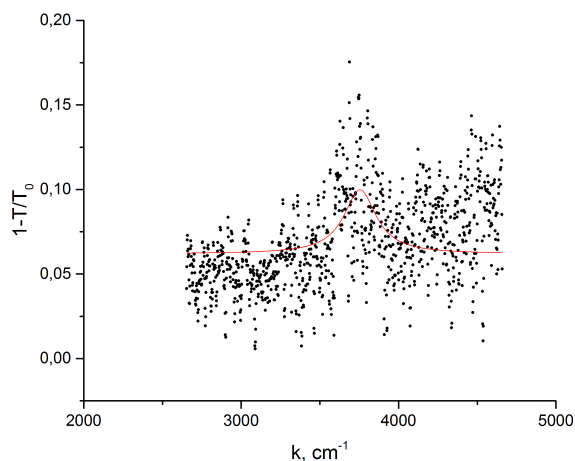
(c) Detail trojice píků.



(d) První pík proložený Lorentzovou funkcí.



(e) Druhý pík proložený Lorentzovou funkcí.



(f) Třetí pík proložený Lorentzovou funkcí.

Obrázek 5.8: Grafy naměřené závislosti absorpce na vlnočtu.

6. Závěr

Tato závěrečná práce byla zaměřena na výrobu a následné proměření vlastností grafenového senzoru s odezvou ve střední infračervené oblasti. Přínosem práce mělo být porovnání odezvy senzoru připraveného na rovném a modulovaném povrchu při měření pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

V prvním kroku byly na vzorcích vytvořeny zlaté kontakty, které umožnily měnit elektrické pole působící na grafénové struktury a tedy změnit hustotu nosičů náboje, což v důsledku ovlivnilo frekvenci plazmonové rezonance senzoru. Nejdříve byla provedena oxidace waferu do hloubky 280 nm, aby vznikla izolační vrstva z SiO_2 mezi strukturami a podložním křemíkem; tato tloušťka oxidu byla záměrně zvolena proto, aby byl grafen nanesený v dalších krocích na vzorku viditelný. Poté byla na substrát nanесena tenká vrstva TiO_2 metodou depozice atomárních vrstev k zacelení defektů ve vrstvě. Následně se provedlo magnetronové naprašování tenké vrstvy tantalu, která zvýšila přilnavost zlata, a samotného zlata tloušťky 100 nm. Na waferu poté byla optickou litografií vytvořena polymerová maska z fenolformaldehydové pryskyřice, přes kterou se nakonec iontově odprašovala vrstva zlata. Kontakty byly připraveny tímto postupem, aby se zamezilo vzniku ostrých hran, které by mohly poškodit grafen.

Grafen byl vytvořen na měděné folii metodou chemické depozice z plynné fáze. Měděná folie byla poté odstraněna leptáním v persulfátu amonném, jehož výhodou byla malá kontaminace grafenu ionty. Grafen s vrstvou polymethylmethakrylátu byl na vzorky přenesen mokřým přenosem, tj. grafen byl přímo podebrán vzorkem z hladiny vody. Grafen pak byl strukturován reaktivním iontovým leptáním za použití kyslíkové plazmy přes fenolformaldehydovou masku vytvořenou pomocí elektronového litografu.

Zakřivený povrch pod strukturovaným grafenem ve formě zakulacených kopců byl připraven třemi rozdílnými postupy. První metoda spočívala ve vytvoření 100nm pruhů z fenolformaldehydové pryskyřice nebo poly(α -methylstyren-co- α -chloroakrylát methylesteru) v elektronovém litografu, přes které byla následně nanесena jednolitá 25nm vrstva SiO_2 magnetronovým naprašováním. Druhý postup byl založen na metodě lift-off, kdy se přes 300 nm tlustou vrstvu poly(α -methylstyren-co- α -chloroakrylát methylesteru) strukturovaného elektronovou litografií nadeponovaly 100 nm široké a 50 nm vysoké pruhy SiO_2 a poté byl resist odstraněn. Ve třetí metodě byl použit stejný resist s tloušťkou 90 nm, který posloužil jako maska pro reaktivní iontové leptání 50 nm podložního SiO_2 . Topografie povrchů vytvořených různými postupy byla následně pozorována na mikroskopu atomárních sil a bylo zjištěno, že první dvě metody poskytovaly kvalitativně lepší výsledek. Postup metodou lift-off se ukázal jako méně technologicky náročný, a tudíž pro tuto kombinaci parametrů (především použitého resistu) poskytoval konzistentnější a celkově přijatelnější výsledky.

Nakonec bylo provedeno měření vzorku s grafenovými pruhy v infračerveném spektroskopu s Fourierovou transformací. Při měření byly ve spektru zjištěny tři nevýrazné píky, které se ale vyskytovaly mimo oblast frekvencí, které by mohly být využity k detekci látek. V zájmové oblasti bylo totiž detekováno velmi silné rušení, a proto v ní nebyl nalezen smysluplný signál. Příčinou byl nejspíše znečištěný grafen, nicméně tento grafen byl jako jediný dostupný (v potřebných parametrech). Z důvodu tohoto rušení a tudíž nemožnosti naměřit lepší výsledky, další vzorky měřeny nebyly. Zamezení šumu a zesílení signálu by se mohlo v budoucnu dosáhnout především použitím kvalitnějšího grafenu, a dále použi-

tím přesnějších či méně rizikových technik výroby, vytvářením struktur na tenčím a méně dopovaném substrátu nebo membráně, případně prodloužením doby integrace měření.

Literatura

- [1] GOODE, J. A., J. V. H. RUSHWORTH a P. A. MILLNER. Biosensor Regeneration: A Review of Common Techniques and Outcomes. *Langmuir* [online]. 2015, **31**(23), 6267-6276 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/la503533g. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la503533g>
- [2] RODRIGO, Daniel, Odeta LIMAJ, Davide JANNER, Dordaneh ETEZADI, F. Javier García DE ABAJO, Valerio PRUNERI a Hatice ALTUG. Mid-Infrared Plasmonic Biosensing with Graphene [online]. 2015 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1126/science.aab2051.
- [3] ZHU, Alexander Y., Fei YI, Jason C REED, Hai ZHU a Ertugrul CUBUKCU. Opto-electromechanical Multimodal Biosensor with Graphene Active Region. *Nano Letters* [online]. 2014, **14**(10), 5641-5649 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/nl502279c. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl502279c>
- [4] MOHANTY, S.P. a E. KOUGIANOS. Biosensors: a tutorial review. *IEEE Potentials* [online]. 2006, **25**(2), 35-40 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1109/MP.2006.1649009. ISSN 0278-6648. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1649009>
- [5] MORTAZAVI, Daryoush, Abbas Z. KOUZANI, Akif KAYNAK a Wei DUAN. Nano-plasmonic biosensors: A review. In: *The 2011 IEEE/ICME International Conference on Complex Medical Engineering* [online]. IEEE, 2011, s. 31-36 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1109/ICCME.2011.5876700. ISBN 978-1-4244-9323-4. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5876700>
- [6] ZHANG, Huan, Yunsheng WANG, Daiwei ZHAO, et al. Universal Fluorescence Biosensor Platform Based on Graphene Quantum Dots and Pyrene-Functionalized Molecular Beacons for Detection of MicroRNAs. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(30), 16152-16156 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/acsami.5b04773. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b04773>
- [7] HU, Rong, Tao LIU, Xiao-Bing ZHANG, Shuang-Yan HUAN, Cuichen WU, Ting FU a Weihong TAN. Multicolor Fluorescent Biosensor for Multiplexed Detection of DNA. *Analytical Chemistry* [online]. 2014, **86**(10), 5009-5016 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/ac500618v. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac500618v>
- [8] SOMASUNDARAN, P. *Encyclopedia of surface and colloid science*. 2nd ed. New York: Taylor & Francis, c2006. ISBN 0849395739.
- [9] LIGLER, Frances S. a Chris Rowe TAITT. *Optical Biosensors: Today and Tomorrow*. 2. UK: Elsevier, 2011. ISBN 9780080564944.
- [10] BY PHILIP H. RIEGER. *Electrochemistry*. Second edition. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. ISBN 9401106916.

- [11] S. MINTEER, P. KULESZA, P. TRULOVE., editors: S. Minter, P. Kulesza, P. Trulove. *Physical electroanalytical and bioanalytical electrochemistry*. Pennington: Electrochemical Society, 2010. ISBN 9781566778015.
- [12] LIE, L. H., S. N. PATOLE, A. R. PIKE, et al. Immobilisation and synthesis of DNA on Si(111), nanocrystalline porous silicon and silicon nanoparticles. *Faraday Discussions* [online]. 2004, **125**, 235- [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1039/b302845c. ISSN 1359-6640. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b302845c>
- [13] MAY C. MORRIS. *Fluorescence-based biosensors from concepts to applications*. Burlington: Elsevier Science, 2013. ISBN 9780123869517.
- [14] MARADUDIN, Alexei A., J. Roy SAMBLES a William L. BARNES. *Modern Plasmonics*. 1. UK: Elsevier, 2014. ISBN 9780444595232.
- [15] HUERTAS, César S., David FARÍÑA a Laura M. LECHUGA. Direct and Label-Free Quantification of Micro-RNA-181a at Attomolar Level in Complex Media Using a Nanophotonic Biosensor. *ACS Sensors* [online]. 2016, , - [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/acssensors.6b00162. ISSN 2379-3694. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssensors.6b00162>
- [16] GUERREIRO, Joana Rafaela Lara, Vladimir E. BOCHENKOV, Kasper RUNAGER, et al. Molecular Imprinting of Complex Matrices at Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors for Screening of Global Interactions of Polyphenols and Proteins. *ACS Sensors* [online]. 2016, **1**(3), 258-264 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/acssensors.5b00054. ISSN 2379-3694. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssensors.5b00054>
- [17] MA, Zheng-Yuan, Yi-Fan RUAN, Fei XU, Wei-Wei ZHAO, Jing-Juan XU a Hong-Yuan CHEN. Protein Binding Bends the Gold Nanoparticle Capped DNA Sequence: Toward Novel Energy-Transfer-Based Photoelectrochemical Protein Detection. *Analytical Chemistry* [online]. 2016, **88**(7), 3864-3871 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00012. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.6b00012>
- [18] RAMAIER NARAYANASWAMY, Otto S. Wolfbeis. *Optical Sensors Industrial Environmental and Diagnostic Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783662091111.
- [19] ADISORN TUANTRANONT. *Applications of nanomaterials in sensors and diagnostics*. Berlin: Springer, 2013. ISBN 9783642360251.
- [20] HALL, W. Paige, Salome N. NGATIA a Richard P. VAN DUYNE. LSPR Biosensor Signal Enhancement Using Nanoparticle–Antibody Conjugates. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2011, **115**(5), 1410-1414 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/jp106912p. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp106912p>
- [21] BAHRAMIPANAH, Mohsen, Shourya DUTTA-GUPTA, Banafsheh ABASAHL a Olivier J. F. MARTIN. Cavity-Coupled Plasmonic Device with Enhanced Sensitivity and Figure-of-Merit. *ACS Nano* [online]. 2015, **9**(7), 7621-7633

LITERATURA

- [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/acs.nano.5b02977. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nano.5b02977>
- [22] N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions. *Physical Review* 176, 250-254 (1968).
- [23] MEYER, J. C., A. K. GEIM, M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH a S. ROTH. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* [online]. 2007-3-1, **446**(7131), 60-63 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1038/nature05545. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nature05545>
- [24] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, **81**(1), 109-162 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [25] A. K. GEIM a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials* [online]. Nature Publishing Group, 2007, **6**(3), 183 [cit. 2016-05-24]. DOI: 10.1038/nmat1849. ISSN 1476-1122.
- [26] SINGH, Meenakshi, Michael HOLZINGER, Maryam TABRIZIAN, Sinéad WINTERS, Nina C. BERNER, Serge COSNIER a Georg S. DUESBERG. Noncovalently Functionalized Monolayer Graphene for Sensitivity Enhancement of Surface Plasmon Resonance Immunosensors. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, **137**(8), 2800-2803 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/ja511512m. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja511512m>
- [27] KASRY, Amal, Ali A. AFZALI, Satoshi OIDA, Shu-Jen HAN, Bernhard MENGES a George S. TULEVSKI. Detection of Biomolecules via Benign Surface Modification of Graphene. *Chemistry of Materials* [online]. 2011, **23**(22), 4879-4881 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1021/cm201577k. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm201577k>
- [28] STUERZEBECKER, Lorenz, Frank FUCHS, Uwe D. ZEITNER a Andreas TUENNERMANN. High-resolution proximity lithography for nano-optical components. *Microelectronic Engineering* [online]. Elsevier B.V., 2015, **132**, 120-134 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1016/j.mee.2014.10.010. ISSN 0167-9317.
- [29] PIMPIN, Alongkorn a Werayut SRITURAVANICH. Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. *Engineering Journal* [online]. 2012, **16**(1), 37-56 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.4186/ej.2012.16.1.37. ISSN 01258281. Dostupné z: <http://www.engj.org/index.php/ej/article/view/179/106>
- [30] WILLIAMS, K.R., K. GUPTA a M. WASILIK. Etch rates for micromachining processing-part II. *Journal of Microelectromechanical Systems* [online]. 2003, **12**(6), 761-778 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1109/JMEMS.2003.820936. ISSN 1057-7157. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1257354>
- [31] C.A. Mack, *Fundamental principles of optical lithography : the science of microfabrication*, Wiley, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, USA, 2007.

- [32] U. Okoroanyanwu, *Chemistry and lithography*, Wiley ; SPIE Press, Hoboken, N.J. Bellingham, Wash., USA, 2010.
- [33] MELIORISZ, B., S. PARTEL, T. SCHNATTINGER, T. FÜHNER, A. ERDMANN a P. HUDEK. Investigation of high-resolution contact printing. *Microelectronic Engineering* [online]. 2008, **85**(5-6), 744-748 [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1016/j.mee.2007.12.012. ISSN 01679317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931707007733>
- [34] M. Stepanova, S. Dew, *Nanofabrication : techniques and principles*, Springer, Wien ; New York, 2012.
- [35] N. Pala, M. Karabiyik, Electron Beam Lithography (EBL), in: B. Bhushan (Ed.) *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands 2012, pp. 718-740.
- [36] G.P. Wiederrecht, *Handbook of nanofabrication*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2010.
- [37] MANHELLER, Marcel, Stefan TRELLENKAMP, Rainer WASER a Silvia KARTHÄUSER. Reliable fabrication of 3 nm gaps between nanoelectrodes by electron-beam lithography. *Nanotechnology* [online]. 2012, **23**(12), 125302- [cit. 2016-05-27]. DOI: 10.1088/0957-4484/23/12/125302. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=12/a=125302?key=crossref.3bc0e4dfcad7dc7df428ce4f098b4f45>
- [38] I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell, *Nanofabrication using focused ion and electron beams : principles and applications*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2012.
- [39] HUTH, Michael, Fabrizio PORRATI, Christian SCHWALB, Marcel WINHOLD, Roland SACHSER, Maja DUKIC, Jonathan ADAMS a Georg FANTNER. Focused electron beam induced deposition: A perspective. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2012, **3**, 597-619 [cit. 2016-06-06]. DOI: 10.3762/bjnano.3.70. ISSN 2190-4286. Dostupné z: <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/3/1/70>
- [40] YAO, Nan. *Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. DOI: 10.1017/CBO9780511600302. ISBN 9780511600302
- [41] REYNTJENS, Steve a Robert PUERS. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering* [online]. 2001, **11**(4), 287-300 [cit. 2016-06-06]. DOI: 10.1088/0960-1317/11/4/301. ISSN 0960-1317. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0960-1317/11/i=4/a=301?key=crossref.eb603166dc8f0b0b38252c5fc2f55f3c>
- [42] Wasa, Kiyotaka, Adachi, Hideaki and Kitabatake, Makoto. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Norwich : William Andrew Publishing, c2004. p. 518 s. ISBN 08-155-1483-2.

LITERATURA

- [43] Ohring, Milton. *Materials Science of Thin Films*. 2nd ed. Burlington : Elsevier, 2001. ISBN 978-008-0491-783.
- [44] Seshan, Krishna. *Handbook of thin film deposition: techniques, processes, and technologies*. 3rd ed. Waltham : William Andrew, 2012. pp. xviii, 392 p. ISBN 14-377-7873-9.
- [45] Guo, Zhen and Tan, Li. *Fundamentals and applications of nanomaterials*. Boston : Artech House, c2009. pp. xvii, 249 p. ISBN 15-969-3262-7.
- [46] Wolf, CRC. Ed. by Bernhard. *Handbook of ion sources*. Boca Raton [u.a.] : CRC Press, 1995. ISBN 978-084-9325-021.
- [47] Brown, edited by Ian G. *The physics and technology of ion sources*. 2nd rev. and extended ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2004. ISBN 978-352-7604-548.
- [48] TAPOBRATA SOM, Dinakar Kanjilal. *Nanofabrication by ion-beam sputtering: fundamentals and applications*. Online-Ausg. Singapore: Pan Stanford Pub, 2013. ISBN 9789814303750.
- [49] EKINCI, H. Plasma and Reactive Ion Etching. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2016-06-06]. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03720-6. ISBN 9780128035818. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818037206>
- [50] CHEN, Xiangping, Lili ZHANG a Shanshan CHEN. Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals* [online]. 2015, **210**, 95-108 [cit. 2016-06-06]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.07.005. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677915300138>
- [51] WAGNER, S., C. WEISENSTEIN, A.D. SMITH, M. ÖSTLING, S. KATARIA a M.C. LEMME. Graphene transfer methods for the fabrication of membrane-based NEMS devices. *Microelectronic Engineering* [online]. 2016, **159**, 108-113 [cit. 2016-06-06]. DOI: 10.1016/j.mee.2016.02.065. ISSN 01679317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931716301083>
- [52] What Kind Of Graphene For Which Application? Graphenea [online]. San Sebastián: Graphenea Inc., 2013 [cit. 2016-06-06]. Dostupné z: <http://www.graphenea.com/blogs/graphene-news/7251786-what-kind-of-graphene-for-which-application>
- [53] L. Reimer, *Transmission electron microscopy : physics of image formation and microanalysis*, 4th ed., Springer, Berlin ; New York, 1997.
- [54] W. Zhou, R. Apkarian, Z. Wang, D. Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), in: W. Zhou, Z. Wang (Eds.) *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer New York 2007, pp. 1-40.
- [55] L. Reimer, *Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis*, 2nd completely rev. and updated ed., Springer, Berlin ; New York, 1998.

- [56] VOIGTLAENDER, Bert. *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. 1. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. ISBN 978-3-662-45240-0.
- [57] *Introductory Raman Spectroscopy*. Oxford: Elsevier Science, 2012. ISBN 9780323137904.
- [58] LARKIN, Peter. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Burlington: Elsevier Science, 2011. ISBN 9780123870186.
- [59] FERRARI, A. C., J. C. MEYER, V. SCARDACI, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* [online]. 2006, **97**(18), - [cit. 2016-06-06]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- [60] DOVBESHKO, Galyna, Olena GNATYUK, Olena FESENKO, Anna RYNDER a Oleg POSUDIEVSKY. Enhancement of infrared absorption of biomolecules absorbed on single-wall carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Journal of Nanophotonics* [online]. 2012, **6**(1), 061711- [cit. 2016-06-04]. DOI: 10.1117/1.JNP.6.061711. ISSN 1934-2608. Dostupné z: <http://nanophotonics.spiedigitallibrary.org/article.aspx?doi=10.1117/1.JNP.6.061711>
- [61] PETER R. GRIFFITHS, JAMES A. DE HASETH., Peter R. Griffiths, James A. de Haseth. *Fourier transform infrared spectrometry*. 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007. ISBN 9780470106297.
- [62] BRIAN C. SMITH. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. ISBN 9781420069303.

Seznam použitých zkratek

AFM	atomic force microscopy, mikroskopie atomárních sil
ALD	atomic layer deposition, depozice atomárních vrstev
BSE	backscattered electron, zpětně odražený elektron
CMOS	complementary metal–oxide–semiconductor, doplňující se kov-oxid-polovodič
CVD	chemical vapor deposition, chemická depozice z plynné fáze
DI	deionizovaná voda
DMG	dimethylsukcinát
EBL	electron beam lithography, litografie elektronovým svazkem
FEBID	focused electron beam induced deposition, depozice indukovaná fokusovaným elektronovým svazkem
FIB	focused ion beam, fokusovaný iontový svazek (litografie fokusovaným iontovým svazkem)
FIBID	focused ion beam induced deposition, depozice indukovaná fokusovaným iontovým svazkem
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GIS	gas injection system, systém vstřikování plynů
HSQ	hydrogen silsesquioxane
IPA	isopropylalkohol
IRRAS	infrared reflection absorption spectroscopy, infračervená spektroskopie absorpce v reflexi
LMIS	liquid metal ion source, iontový zdroj s kapalným kovem
LSP	localized surface plasmon, lokalizovaný povrchový plazmon
LSPR	localized surface plasmon resonance, lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance
NEP	N-ethylen-2-pyrrolidon
PC	polykarbonát
PDMS	polydimethylsiloxan

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PECVD	plasma enhanced chemical vapor deposition, plazmatem podporovaná chemická depozice z plynné fáze
PGMEA	1-methoxy-2-propanolacetát
PMMA	polymethylmethakrylát
PS	polystyren
PVD	physical vapor deposition, fyzikální depozice z plynné fáze
RF	radiofrequency electric field, radiofrekvenční elektrické pole
RIE	reactive ion etching, reaktivní iontové leptání
SEM	scanning electron microscopy, rastrovací elektronová mikroskopie
SPM	scanning probe microscopy, mikroskopie s rastrovací sondou
SPP	surface plasmon polariton, povrchový plazmonový polariton
SPR	surface plasmon resonance, povrchová plazmonová rezonance
TEM	transmission electron microscopy, transmisní elektronová mikroskopie
TMAH	hydroxid tetramethylamonný