



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ZOBRAZENÍ MAGNETICKÉHO POLE PLAZMONICKÝCH ANTÉN ZALOŽENÉ NA BABINETOVĚ PRINCIPU

IMAGING THE MAGNETIC FIELD OF PLASMONIC ANTENNAS BASED ON BABINET'S PRINCIPLE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

TEREZA ŠPIČÁKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. VLASTIMIL KŘÁPEK, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka:	Tereza Špičáková
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Mgr. Vlastimil Křápek, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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:

Zobrazení magnetického pole plazmonických antén založené na Babinetově principu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Plazmonické antény jsou kovové struktury lokálně modifikující elektromagnetické pole. Elektrickou složku tohoto pole je možné zobrazit pomocí pokročilých technik (mikroskopie energiových ztrát elektronů, optická mikroskopie blízkého pole). Přímé zobrazení magnetické složky pole je velmi obtížné.

Babinetův princip předpovídá, že prostorové rozložení magnetické složky pole tvořeného plazmonickou anténou odpovídá prostorovému rozložení elektrické složky v komplementární anténě vytvořené záměnou kovových a dielektrických částí původní antény.

Cílem práce je prozkoumat možnost využití Babinetova principu pro zobrazování magnetického pole plazmonických antén. Práce může být zaměřena teoreticky, experimentálně, nebo obojím způsobem.

Cíle bakalářské práce:

Provést rešerši prací v oblasti užití Babinetova principu v plazmonice.

Prozkoumat možnost využití Babinetova principu pro zobrazování magnetického pole plazmonických antén.

Seznam doporučené literatury:

MAIER, Stefan A. Plasmonics: fundamentals and applications. New York: Springer, c2007. ISBN 978-0-387-37825-1.

HENTSCHEL, Mario, Thomas WEISS, Shahin BAGHERI a Harald GIESSEN. Babinet to the Half: Coupling of Solid and Inverse Plasmonic Structures. Nano Letters [online]. 2013, 13(9), 4428-4433 [cit. 2019-11-04]. DOI: 10.1021/nl402269h. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl402269h>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato práce se zabývá plazmonickými anténami a elektromagnetickým polem povrchových plazmonových polaritonů. V první kapitole nahlédneme do teorie elektromagnetického pole a elektromagnetické vlny spojené s rozhraním kovu a dielektrika a objasníme Babinetův princip. V další části práce popíšeme postup výroby plazmonických antén pomocí Kaufmanova iontového zdroje a fokusovaného iontového svazku. Navážeme teoretickým popisem spektroskopie energiových ztrát elektronů a jejího použití pro charakterizaci optické odezvy struktur. V poslední části uvedeme principy zpracování dat z měření a závěry, které lze z těchto dat vyvodit. Dále rozebereme meze platnosti Babinetova principu a s jeho pomocí zobrazíme magnetické pole antén. Na závěr popíšeme možnosti počítačové simulace tohoto problému.

Summary

This thesis concerns plasmonic antennas and the electromagnetic field of surface plasmon polaritons. In the first chapter we look at the theory of the electromagnetic field and the electromagnetic wave associated with the interface between metals and dielectric materials and we explain Babinet's principle. In the next part of the thesis we describe the process of fabrication of plasmonic antennas using Kaufman ion source and focused ion beam. We continue with the theoretical description of the electron energy loss spectroscopy and the application of this method for characterizing the optical response of these structures. In the last part we introduce the principles of processing the measured data and the conclusions drawn from this data. Next we will analyze the limits of the validity of Babinet's principle and using this principle, we will image the magnetic field of the antennas. Finally, we discuss the possibilities of describing this problem with computer simulation.

Klíčová slova

Babinetův princip, plazmonická anténa, lokalizovaný povrchový plazmonový polariton, spektroskopie energiových ztrát elektronů, metoda hraničních prvků

Keywords

Babinet's principle, plasmonic antenna, localised surface plasmon polaritons, electron energy loss spectroscopy, boundary element method

ŠPIČÁKOVÁ, T. *Zobrazení magnetického pole plazmonických antén založené na Babinetově principu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 45 s. Vedoucí Mgr. Vlastimil Křápek, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci s názvem „Zobrazení magnetického pole plazmonických antén založené na Babinetově principu“ vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Vlastimila Křápka, Ph.D. a s odbornou konzultací experimentální části Ing. Michala Horáka, Ph.D. a že všechny podklady, ze kterých jsem čerpala, uvádím v přiloženém seznamu použité literatury.

Tereza Špičáková

Nejprve bych chtěla velmi poděkovat svému vedoucímu Mgr. Vlastimilu Křápkovi, Ph.D. za skvělé vedení práce. Děkuji za veškerý čas a energii, které mi věnoval, za všechny rady a připomínky, jimiž práci obohatil a za podklady, které mi pro tvorbu práce poskytl. Především však děkuji za jeho nekonečnou trpělivost, nezlomnou víru v dobrý výsledek a neskutečnou ochotou. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Michalovi Horákovi, Ph.D. za všechn čas, který se mnou strávil v laboratořích, za naměření dat a návody pro jejich zpracování, které pro mne vytvořil, a za pomoc při zpracování těchto dat. Chtěla bych také velmi poděkovat své spolužačce, kamarádce a tetě Kristýně Davidkové, bez jejíž podpory při psaní práce i v laboratoři, konzultací a pracovního elánu, který na mne přenesla, by tato práce nikdy nevznikla. Také děkuji Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D. za zaškolení na Kaufmanově iontovém zdroji a Janu Krpenskému za čas, který se mnou u tohoto přístroje strávil, a za trpělivost, kterou se mnou měl. Také děkuji kamarádkám Vendule Herzanové a Barboře Buráňové, které se postaraly o jazykovou korekturu textu. A v neposlední řadě pak velmi děkuji své rodině a svému příteli za veškerou podporu během psaní této práce i během celého dosavadního studia.

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Tereza Špičáková

Obsah

Úvod	2
1 Elektromagnetická teorie	3
1.1 Elektromagnetické pole v kovech	3
1.1.1 Hraniční podmínky	4
1.1.2 Drudeho model	5
1.2 Povrchový plazmonový polariton	7
1.2.1 Lokalizovaný povrchový plazmon	9
1.3 Babinetův princip	9
2 Experimentální metody	12
2.1 Výroba plazmonických antén	12
2.1.1 Depozice zlata	14
2.1.2 Tvorba struktur	15
2.2 Spektroskopie energiových ztrát elektronů	17
2.2.1 Tvar elektromagnetického pole	18
2.2.2 Princip měření	19
3 Výsledky a diskuse	21
3.1 Zpracování ztrátových spekter	21
3.1.1 Měření tloušťky zlata	22
3.1.2 Extrakce plazmonových peaků	23
3.1.3 Proložení plazmonových peaků	25
3.1.4 Ověření Babinetova principu	26
3.1.5 Zobrazení magnetického pole plazmonických antén	32
3.2 Numerická simulace	34
3.2.1 Metoda hraničních prvků	34
3.2.2 Simulace v prostředí MATLAB	35
3.2.3 Ztrátová spektra získaná simulací	37
3.3 Srovnání výsledků získaných měření a simulací	39
Závěr	40
Literatura	42
Seznam použitých zkratk	45

Úvod

Podle klasických zákonů optiky nelze elektromagnetickou vlnu lokalizovat na oblasti menší, než je její vlnová délka, tzn. pod difrakčním limitem. To má za následek omezení uplatnění optiky v dnešních elektronických zařízeních. A právě zde nachází uplatnění obor zvaný plazmonika [18, 21].

Lokalizace elektromagnetického pole na oblasti menší než jeho vlnová délka lze docílit pomocí kovových struktur zvaných plazmonické antény [8]. Základní princip jejich funkce představuje vyvolání povrchové evanescentní vlny, která je svázána s kolektivními oscilacemi volných elektronů na rozhraní kovu a dielektrika. Šíří-li se tato vlna po prostorově omezeném rozhraní, dochází ke vzniku stojaté vlny a rezonančních módů [18]. Tímto způsobem můžeme lokálně koncentrovat a zesilovat elektrické pole. Praktický význam tohoto jevu je patrný především u pozorování optických procesů (např. luminiscence) s nízkou mírou odezvy [9, 19]. Kromě amplitudy lze modifikovat i fázi světla. Toho využívají tzv. metapovrchy složené ze soustavy plazmonických antén, které modifikují tvar vlnoplochy [20].

Kvantum povrchové elektromagnetické vlny lokalizované pomocí plazmonické antény se nazývá lokalizovaný povrchový plazmonový polariton [18, 9]. Pro hlubší pochopení a podrobnější popis této kvazičástice a jevů s ní spojených je podstatné měření jejího elektrického a magnetického pole. Jednou z metod umožňujících měření elektrického pole antén je spektroskopie energiových ztrát elektronů (electron energy loss spectroscopy, zkráceně EELS) [19]. Tato metoda využívá interakce urychlených elektronů se vzorkem, jímž procházejí, a měří pravděpodobnost, se kterou elektron předá vzorku energii pro vybuzení určité excitace [7]. Měření magnetického pole je však složitější a doposud nebyly vyvinuty metody, které by jej v optické oblasti jednoduše charakterizovaly. To je dáno především obecně slabšími účinky magnetického pole na materiál. Na kvalitativní úrovni lze však měření provést právě pomocí měření pole elektrického. Podle tzv. Babinetova principu mají vzájemně komplementární kovové struktury stejné rezonanční energie. Elektrické pole jedné struktury přitom kvalitativně odpovídá magnetickému poli struktury komplementární a naopak [8, 9]. Magnetické pole plazmonické antény bychom tak mohli charakterizovat na základě měření elektrického pole komplementární struktury.

K tomuto principu se však vážou jistá omezení. Předpokládá dokonale tenkou a dokonale odrazivou kovovou vrstvu [2, 8]. Reálné materiály však tyto podmínky nesplňují a dochází tak k odchýlení od očekávaných výsledků. Tato práce se bude v dalším zabývat limity uvedeného Babinetova principu. Porovnáním optické odezvy dvojic komplementárních plazmonických antén bude zkoumáno, jak dobře tento princip platí pro různé velikosti a tloušťky antény.

Kapitola 1

Elektromagnetická teorie

1.1. Elektromagnetické pole v kovech

Abychom pochopili, jakým způsobem se chová elektromagnetické pole plazmonických antén, je třeba nejprve nahlédnout na obecné zákonitosti platné pro elektromagnetické pole v kovech. Tuto problematiku podrobně popíšeme s použitím literatury [1, 18, 22]. Elektromagnetické pole lze popsat pomocí makroskopických veličin \mathbf{E} (intenzita elektrického pole), \mathbf{D} (elektrická indukce), \mathbf{B} (magnetická indukce) a \mathbf{H} (intenzita magnetického pole). Tyto veličiny jsou navzájem propojeny čtveřicí rovnic

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{ext}} \quad (1.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.1d)$$

které se souhrnně nazývají *makroskopické Maxwellovy rovnice*. Veličina ρ_{ext} zde představuje hustotu volného náboje, \mathbf{J}_{ext} pak hustotu volného náboje.

Veličiny \mathbf{E} a \mathbf{D} (resp. \mathbf{B} a \mathbf{H}) jsou navíc úzce svázány tzv. *konstitutivními relacemi*, které vyjadřují vnitřní odezvu materiálu na vnější elektromagnetický impulz. V lineárních izotropních homogenních prostředích lze tyto relace vyjádřit ve tvaru

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (1.2a)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (1.2b)$$

kde ε_0 (μ_0) je permitivita (permeabilita) vakua a ε (μ) relativní permitivita (permeabilita) materiálu.

Makroskopickou veličinu \mathbf{D} lze při popisu odezvy materiálu vyjádřit pomocí veličiny \mathbf{P} zvané polarizace jako $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$. Ta vyjadřuje elektrický dipólový moment, který v materiálu indukuje vnější elektrické pole. V lineárním prostředí platí

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (1.3)$$

kde χ je dielektrická susceptibilita, pro niž platí $\varepsilon = 1 + \chi$. Pokud se vnější elektrické pole v čase mění, indukuje se navíc v materiálu proud popsáný proudovou hustotou $\mathbf{J}_{\text{int}} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$, která je s polem v lineárním prostředí svázána pomocí vodivosti σ vztahem

$$\mathbf{J}_{\text{int}} = \sigma \mathbf{E}. \quad (1.4)$$

Veličiny ε a σ ze vztahů (1.2) a (1.4) jsou tzv. impulzové odezvové funkce. V lineárním homogenním izotropním prostředí neprojevují ani časovou, ani prostorovou disperzi Kmitá-li vnější elektrické pole jako $\exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$, jsou i tyto (obecně komplexní) impulzové veličiny funkcí \mathbf{K} (vlnový vektor) a ω (úhlová frekvence). Lze je přitom svázat vztahem

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{K}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (1.5)$$

Je-li navíc vlnová délka mnohem větší než charakteristické délky systému, můžeme dále zanedbat závislost těchto veličin na \mathbf{K} .

Relativní permitivitu vyjádřenou pomocí (1.5) budeme dále nazývat *dielektrickou funkcí*. Reálná část této funkce a současně imaginární část σ jsou spojeny s polarizací materiálu. Naopak imaginární část ε a reálná část σ popisují množství absorpce uvnitř materiálu.

Uvažujme dále izotropní homogenní prostředí, ve kterém mají konstitutivní relace čistě lineární charakter. V případě, že se v tomto prostředí nevyskytují žádné volné náboje ani proudy, mají Maxwellovy rovnice tvar

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1.6a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.6b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.6c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (1.6d)$$

Kombinací rovnic (1.6c) a (1.6d) a jejich úpravou získáváme vlnovou rovnici elektromagnetické vlny v látkovém prostředí, a to jako

$$\left(\nabla^2 - \varepsilon \mu \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \begin{Bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{Bmatrix} = \mathbf{0} \quad (1.7)$$

1.1.1. Hraniční podmínky

Doposud jsme se zabývali elektromagnetickým polem v jediném prostředí. Je však třeba uvést, co se stane, ocitneme-li se na rozhraní dvou takových prostředí. Pro tento účel použijeme literaturu [3, 4, 22]

Předpokládejme nyní dvě prostředí (1 a 2), v nichž se materiálové charakteristiky mění spojitě a na jejich rozhraní se mění skokově. Označme indexem 1 veličiny spojené s prostředím 1 a indexem 2 veličiny náležící prostředí 2. Obepneme-li těsně rozhraní Gaussovou plochou tvaru kvádru, můžeme užitím Gaussova zákona (1.1a) odvodit

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2) = \sigma_{\text{ext}}, \quad (1.8)$$

kde \mathbf{n} je normála uprostřed Gaussovy plochy směřující z prostředí 1 do prostředí 2 (viz obrázek 1.1) σ_{ext} je plošná hustota volných nábojů na rozhraní. Obdobným způsobem získáme z Gaussova zákona magnetického pole (1.1b)

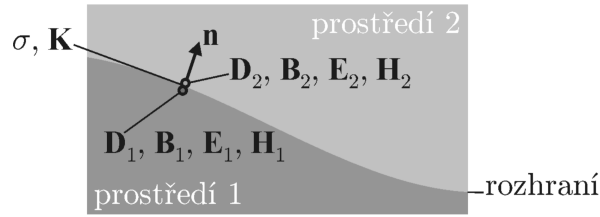
$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) = 0. \quad (1.9)$$

Nyní těsně kolem rozhraní obepíšeme Ampérovu křivku tvaru obdélníku. Ze zbývajících Maxwellových rovnic (1.1c) a (1.1d) pak lze odvodit

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) = \mathbf{0} \quad (1.10a)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) = \mathbf{K}_{\text{ext}}, \quad (1.10b)$$

kde \mathbf{K}_{ext} je plošná hustota volných proudů na rozhraní.



Obrázek 1.1: Označení veličin na rozhraní [4]

1.1.2. Drudeho model

Pro popis elektromagnetického pole v kovech bývá používán tzv. Drudeho model, který nyní s použitím literatury [1, 5, 22, 24] popíšeme. Jedná se o Boltzmannovu kinetickou teorii plynů aplikovanou na plyn volných elektronů pohybujících se v pevné iontové mřížce. Potenciál mřížky a interakce mezi elektrony jsou přitom zahrnuty do efektivní hmotnosti elektronů.

Srážky mezi elektrony lze popsat konstantou tlumení γ vyjadřující střední frekvenci srážek. Při pokojové teplotě se tato frekvence pohybuje v řádu 100 THz. Působí-li na takovýto elektronový oblak vnější časově proměnné harmonické elektrické pole $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$, lze pohybovou rovnici elektronů zapsat ve tvaru

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} + m_e \gamma \dot{\mathbf{r}} = -e \mathbf{E}, \quad (1.11)$$

kde m_e je hmotnost elektronu a e elementární náboj. Řešením rovnice (1.11) získáme vztah pro výchylku elektronů

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (1.12)$$

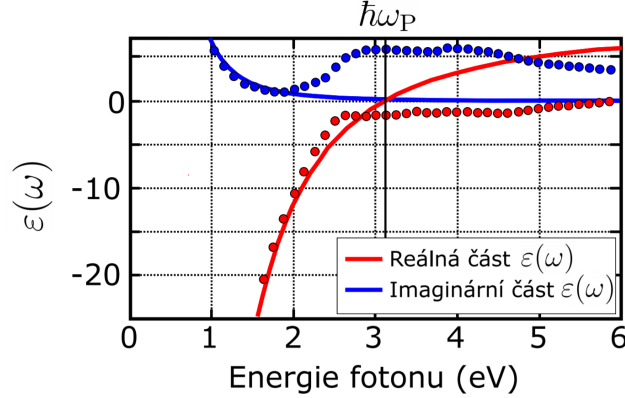
Vyjádříme-li pomocí této výchylky makroskopickou polarizaci kovu $\mathbf{P} = -ner$, kde n je objemová hustota elektronů, a dosadíme-li do vztahu pro elektrickou indukci \mathbf{D} , dostaneme

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \left\{ 1 - \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \right) \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right\} \mathbf{E}. \quad (1.13)$$

Odmocninu z výrazu v kulaté závorce označíme ω_P a nazveme ji *plazmová frekvence*. V lineárním prostředí, kde platí $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$, tak získáváme vztah pro dielektrickou funkci kovu podle Drudeho modelu

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \left\{ 1 - \frac{\omega_P^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\} + i \left\{ \frac{\omega_P^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \right\}, \quad (1.14)$$

kde $\tau = 1/\gamma$ představuje relaxační dobu elektronů. První člen na pravé straně rovnice vyjadřuje reálnou část dielektrické funkce a souvisí s polarizací materiálu. Druhý člen vyjadřující imaginární část této funkce naopak popisuje míru absorpce materiálu.



Obrázek 1.2: Komplexní dielektrická funkce $\varepsilon(\omega)$ zlata dána Drudeho modelem (plná čára) a měřením (body) [1, 18]

Obrázek 1.2 zobrazuje srovnání experimentálně změřené dielektrické funkce zlata (tečky) s hodnotami danými Drudeho modelem (plná čára). Vidíme tedy, že pro nízké energie fotonů $\hbar\omega < 2\text{eV}$ model velmi dobře odpovídá realitě. Při vyšších frekvencích je již energie fotonu dostatečná pro vyvolání mezipásových přechodů, což způsobuje vysoký nárůst absorpce.

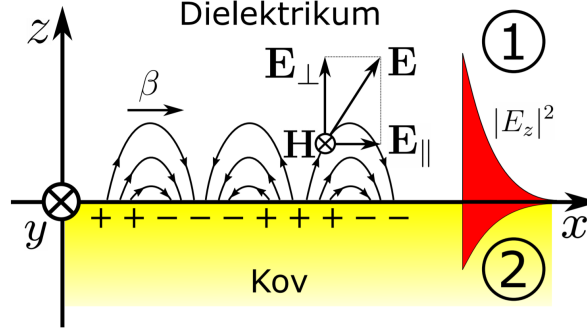
Podívejme se dále na význam výše definované plazmové frekvence. Budeme uvažovat longitudinálně kmitající elektronový oblak v kladném prostředí kovové destičky. Při kolektivním vychýlení elektronů o vzdálenost r se indukují na obou stranách desky náboj o plošné hustotě $\sigma = \pm ner$. Vzniká tak homogenní elektrické pole $\mathbf{E} = \frac{ner}{\varepsilon_0}$ směřující od jedné strany desky k druhé, které působí na vychýlené elektrony vratnou silou $m\ddot{r} = -ne\mathbf{E}$. Získáváme tak diferenciální rovnici

$$m\ddot{r} = -\frac{ne^2 r}{\varepsilon_0}, \quad (1.15)$$

jejímž řešením jsou harmonické kmity o vlastní frekvenci

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (1.16)$$

Plazmová frekvence je tedy přirozená frekvence kmitů elektronového plynu. Poznamenejme, že při uvažovaném ději byly kmity všech elektronů ve fázi. Kvantum takovýchto oscilací nazýváme objemovým plazmonem. Díky jejich přirozeně longitudinálnímu charakteru je nelze vybudit transverzálními elektromagnetickými vlnami, mohou být však vyvolány například pomocí částic.



Obrázek 1.3: Povrchový plazmonový polariton šířící se ve směru osy x po rozhraní [18]

1.2. Povrchový plazmonový polariton

Tato kapitola čerpá z literatury [1, 18]. Povrchový plazmonový polariton (dále jen povrchový plazmon) je kvantum povrchové elektromagnetické vlny. Pro jednoduchost nyní uvažujme rovinné rozhraní mezi dielektrikem o dielektrické funkci ε_1 , pro jejíž reálnou část platí $\text{Re}\{\varepsilon_1(\omega)\} > 0$, a kovem o dielektrické funkci ε_2 , kde $\text{Re}\{\varepsilon_2(\omega)\} < 0$. Geometrii problému charakterizujeme pomocí kartézského souřadného systému, kde ztotožníme rovinu xy s rovinou rozhraní a kde osa z bude směřovat do dielektrika. Uvažujme harmonickou elektromagnetickou vlnu šířící se ve směru osy x bez prostorové variace v ose y (viz obrázek 1.3). Takovou vlnu můžeme popsat jako

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathbf{E}(z) \\ \mathbf{H}(z) \end{Bmatrix} \exp[i(\beta x - \omega t)], \quad (1.17)$$

kde $\beta = k_x$ je velikost x -ové složky vlnového vektoru, tj. délka tzv. propagačního vektoru. Reálná část této obecně komplexní veličiny udává vlnovou délku povrchové vlny $\lambda_{\text{SPP}} = 2\pi/\text{Re}\{\beta\}$, komplexní část pak souvisí s propagační délkou vlny, která označuje míru útlumu a je definovaná jako

$$L_{\text{SPP}} = \frac{1}{2\text{Im}\{\beta\}}. \quad (1.18)$$

Dosadíme-li rovnici (1.17) do vlnové rovnice, získáme vztah

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + (k_0^2 \varepsilon_i(\omega) - \beta^2) \right] \begin{Bmatrix} \mathbf{E}(z) \\ \mathbf{H}(z) \end{Bmatrix} = \mathbf{0}, \quad (1.19)$$

kde $k_0^2 = \varepsilon\mu\omega^2$. Tato časově nezávislá rovnice se nazývá *Helmholtzova*. Dosazením této vlny do Maxwellových rovnic a uvážením materiálových vztahů mezi jednotlivými veličinami získáme soustavu rovnic

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x \quad (1.20a)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y \quad (1.20b)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z \frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_x \quad (1.20c)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_z \quad (1.20d)$$

$$i\beta H_y = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_z. \quad (1.20e)$$

Ukazuje se, že tento systém vede na dvě lineárně nezávislá řešení. Jsou jimi i) transverzální magnetická vlna (TM neboli p -polarizace), kde $\mathbf{H} = (0, H_y, 0)$ a $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$, a ii) transverzální elektrická vlna (TE neboli s -polarizace), pro kterou $\mathbf{E} = (0, E_y, 0)$ a $\mathbf{H} = (H_x, 0, H_z)$. Požadavek na spojitost tečných složek intenzit a normálových složek indukcí plynoucí z hraničních podmínek však není pro TE polarizaci splněn. Povrchová vlna tedy může existovat pouze v TM polarizaci, tedy jako

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (1.21a)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{k_1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (1.21b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (1.21c)$$

pro $z > 0$ (dielektrické prostředí) a

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (1.22a)$$

$$E_x(z) = -iA_2 \frac{k_2}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (1.22b)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (1.22c)$$

pro $z < 0$ (kov). Veličina k_i ($i \in 1, 2$) zde představuje z -ovou složku vlnového vektoru v příslušném prostředí. Její reciproká hodnota $\tilde{z} = 1/|k_i|$ určuje míru útlumu evanescentní vlny ve směru kolmém na rozhraní. Je svázána s dielektrickou funkcí daného prostředí a propagačním vektorem pomocí vztahu

$$k_i^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_i(\omega). \quad (1.23)$$

Z požadavku spojitosti na rozhraní pro tuto vlnu dále plynou podmínky

$$A_1 = A_2 \quad (1.24)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}. \quad (1.25)$$

Budeme dále uvažovat reálnou a kladnou dielektrickou funkci $\varepsilon_1(\omega) > 0$ dielektrika. Vzhledem k tomu, že $\text{Re}\{k_1\}, \text{Re}\{k_2\} > 0$, vyplývá v takovém případě z podmínky (1.25), že $\text{Re}\{\varepsilon_2\} < 0$, což je pro kovy při $\omega < \omega_P$ splněno.

Dosazením vztahů pro dielektrické funkce a vektory k_1 , resp. k_2 (1.23) do podmínky (1.25) získáme disperzní relaci povrchových plazmonových polaritonů

$$\omega = c\beta \sqrt{\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 \varepsilon_1}}. \quad (1.26)$$

Pro splnění reálnosti úhlové frekvence kmitů ω pak nacházíme ještě silnější podmínku pro dielektrickou funkci kovu, tedy $\varepsilon_2 < -\varepsilon_1$.

Uvedme ještě, že uvedená disperzní relace (1.26) je platná jak pro reálné, tak komplexní hodnoty ε_2 .

1.2.1. Lokalizovaný povrchový plazmon

V předchozí kapitole jsme popsali povrchovou elektromagnetickou vlnu šířící se po nekonečném rovinném rozhraní. V této kapitole s použitím literatury [18, 21] uvedeme, co se stane, jsou-li struktury výrazně prostorově omezeny. Dorazí-li povrchová vlna na rozhraní, odrazí se od něj. Vzruch (kmity volných elektronů) se tak nešíří dále prostředím, ale osciluje na oblasti struktury, je tedy lokalizován. V takovém případě hovoříme o lokalizovaných povrchových plazmonových polaritonech.

Vlna odražená na rozhraní interferuje s vlnou přicházející, podobně jako vlna na pevném konci. Stejně jako u kmitů na struně dochází při určitých vlnových délkách ke konstruktivní interferenci, a tedy k rezonanci. Podle Fabryho-Pérotova modelu, který danou situaci aproximuje, lze tyto vlnové délky vyjádřit jako

$$\lambda_{\text{FP}} = \frac{2n_{\text{ef}}L}{j} \quad (1.27)$$

pro $j = 1, 2, 3, \dots$ L zde představuje délku kovové struktury ve směru elektrické intenzity budícího pole a n_{ef} je efektivní index lomu daný vztahem $n_{\text{ef}} = \text{Re}\{N_{\text{ef}}\} = \text{Re}\left\{\sqrt{\frac{\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon_1+\epsilon_2}}\right\}$.

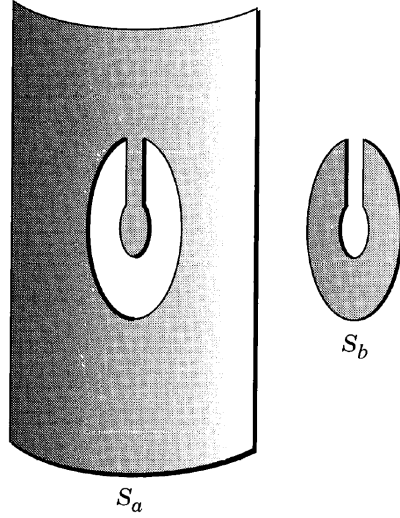
1.3. Babinetův princip

Tato část byla zpracována s použitím literatury [2]. Babinetův princip dává do souvislosti elektromagnetické pole difraktované na stínítku o daném tvaru s polem difraktovaným na stínítku komplementárním. Skalární formulace tohoto zákona je založena na Kirchhoffově aproximaci, která předpokládá nulové pole i jeho derivaci v oblasti neprůhledné části stínítka. Mějme prostor rozdělený nekonečnou plochou S na oblasti I a II. Oblast I obsahuje zdroj vytvářející skalární pole $\psi(\mathbf{r})$. Do roviny plochy S umístíme neprůhledné stínítko s otvory popsané plochou S_a , resp. stínítko komplementární o ploše S_b , u něž jsou prohozeny neprůhledné oblasti za otvory a naopak ($S_b = S - S_a$, viz obrázek 1.4). Projde-li pole $\psi(\mathbf{r})$ tímto stínítkem, dá v oblasti II za vznik poli $\psi_a(\mathbf{r})$, resp. $\psi_b(\mathbf{r})$, které je dáno Kirchhoffovým integrálem

$$\psi_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int_{S_i} \frac{e^{ikR}}{R} \mathbf{n} \cdot \left[\nabla' \psi(\mathbf{r}') + ik \left(1 + \frac{i}{kR} \right) \frac{\mathbf{R}}{R} \psi(\mathbf{r}') \right] da', \quad (1.28)$$

kde \mathbf{n} je normála plochy S_i směřující do oblasti II, k je vlnový vektor dopadajícího pole, \mathbf{r}' je souřadnice na ploše S_i a $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Pole $\psi_a(\mathbf{r})$ a $\psi_b(\mathbf{r})$ jsou pak spolu svázány relací

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_a(\mathbf{r}) + \psi_b(\mathbf{r}). \quad (1.29)$$



Obrázek 1.4: Vzájemně komplementární stínítka [2]

Tato formulace je velice přínosná, co se týče kvalitativní představy. Mimo původní směr dopadajícího svazku totiž musí platit $\psi_a(\mathbf{r}) = -\psi_b(\mathbf{r})$. Intenzity ($I = |\psi|^2$) těchto svazků jsou tedy mimo původní směr svazku stejné pro komplementární stínítka. Pro podrobnější popis naší situace však tato formulace nestačí, protože popisuje pouze skalární pole a je založena na Kirchhoffově aproximaci. Přesnější formulaci Babinetova principu odpovídá následující problém.

Mějme dokonale tenké a dokonale absorbující stínítka obsahující otvory. Toto stínítka popsané plochou S_a ozáříme polem popsaným vektory elektrické intenzity $\mathbf{E}^{(0)}$ a magnetické indukce $\mathbf{B}^{(0)}$. Jak lze odvodit z vektorové difrakční teorie, celkové elektrické pole v oblasti II je dáno vztahem

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \nabla \times \int_{S_b} (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \frac{e^{ikR}}{R} da', \quad (1.30)$$

kde plocha S_b je doplňkem plochy S_a a představuje tedy plochu otvorů. Toto elektrické pole můžeme vyjádřit jako součet pole daného zdrojem $\mathbf{E}^{(0)}$ a pole difrakce \mathbf{E}' , stejně tak pole magnetické. Dále uvažujme komplementární situaci. Plocha stínítka bude nyní popsána plochou S_b a bude ozářena polem o opačné polarizaci, pro nějž platí

$$\mathbf{E}_c^{(0)} = c \cdot \mathbf{B}^{(0)} \quad (1.31a)$$

$$\mathbf{B}_c^{(0)} = -\mathbf{E}^{(0)}/c. \quad (1.31b)$$

Pro difraktovanou složku magnetického pole můžeme psát

$$\mathbf{B}'_c(\mathbf{x}) = \frac{1}{2\pi} \nabla \times \int_{S_b} (\mathbf{n} \times \mathbf{B}'_c) \frac{e^{ikR}}{R} da'. \quad (1.32)$$

Všimněme si, že obě rovnice (1.30) a (1.32) obsahují integrál přes plochu S_b a z matematického hlediska mají stejnou formu. Vzhledem k linearitě Maxwellových rovnic a vztahu mezi poli vyzařujícími v oblasti I pro obě komplementární situace zjišťujeme, že pro oblast II platí mezi poli následující vztah:

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = c \cdot \mathbf{B}'_c(\mathbf{x}). \quad (1.33)$$

Obdobným způsobem získáme vztah pro zbývající složky

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = -\mathbf{E}'_{\mathbf{c}}(\mathbf{x})/c. \quad (1.34)$$

Rovnice (1.33) a (1.34) dávají do souvislosti pole jedné struktury s difraktovanou částí pole struktury komplementární. V limitním případě, kdy je $E' \gg E^{(0)}$, lze difraktované světlo s celkovým světlem zaměnit. Pak platí

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = c \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{c}}(\mathbf{x}) \quad (1.35a)$$

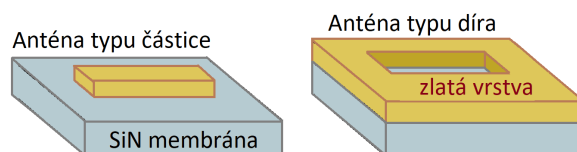
$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = -\mathbf{E}_{\mathbf{c}}(\mathbf{x})/c. \quad (1.35b)$$

Kapitola 2

Experimentální metody

2.1. Výroba plazmonických antén

Plazmonická anténa je kovová struktura podporující vznik lokalizovaných povrchových plazmonových polaritonů. Podmínkou jejich vzniku je rozhraní dvou materiálů o dielektrických funkcích s opačnými znaménky, tedy rozhraní mezi kovem a dielektrikem. V této práci budeme rozlišovat dva druhy vzájemně komplementárních struktur, tzv. antény typu částice a antény typu díra. Částicí budeme rozumět kovovou strukturu nanesenou na dielektrický podklad, jejíž rozměry dosahují řádově stovek nanometrů. Díra pak bude představovat prázdnou oblast požadovaného tvaru obklopenou vrstvou zlata.

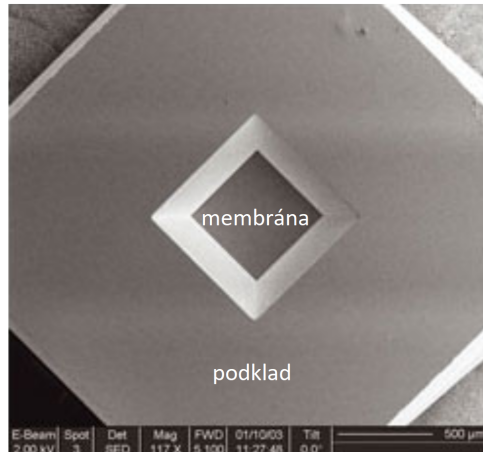


Obrázek 2.1: Komplementární struktury plazmonických antén

Pro ověření platnosti Babinetova principu bude třeba vyrobit sérii komplementárních struktur různých rozměrů. Jako kovový materiál zvolíme zlato. Nevýhoda této volby spočívá v omezení možných rozměrů antény. Při malých rozměrech vznikají plazmonové módy na poměrně vysokých energiích. Okolo 2 eV se však začínají projevovat mezipásové přechody (viz obrázek 1.2). Přibližně od 2,5 eV, kde se reálná část dielektrické funkce zlata pohybuje blízko nuly, jsou již přechody natolik silné, že plazmonové módy splývají s pozadím a není je možné extrahovat. V tomto ohledu by bylo jistě lepší volbou stříbro, u nějž dochází k přechodům až na přibližně 3,7 eV [13]. Nevýhodou stříbra je však vysoká míra oxidace.

Dielektrický substrát je třeba volit tak, aby byl použitelný nejen pro výrobu antény, ale především pro následné měření, které bude probíhat na transmisním elektronovém mikroskopu (viz kapitola 2.2.2). Je tedy důležité, aby byl materiál tenký (řádově 10^1 nm) a zároveň mechanicky stabilní. Z tohoto důvodu volíme membránu nitridu křemíku, a to konkrétně membránu o tloušťce 30 nm a rozměrech $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ vyrobenou firmou Agar Scientific¹. Pro lepší manipulaci je tato membrána umístěna na $200 \mu\text{m}$ podkladu, který membránu obepíná.

¹Silicon nitride membranes - 200um substrate thickness [online]. *Agar Scientific* [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://www.agarscientific.com/silicon-nitride-membranes-200-181-m-substrate-thickness>



Obrázek 2.2: SiN membrána, převzato ze stránek firmy Agar Scientific, upraveno

Tvar antén volíme obdélníkový, a to především kvůli dobře definovaným plazmonovým módům (viz kapitola 2.2.1), a také proto, že se jedná o poměrně jednoduchý tvar pro výrobu. Šířku obdélníku volíme $d = 50$ nm a délku z množiny hodnot $l \in \{150; 180; 210; 240; 270; 300; 360; 420; 500\}$ nm. Spodní hranice délky je dána mezipásovými přechody. Při příliš velkých rozměrech naopak plazmonové módy vznikají na příliš nízkých energiích. Jak bude osvětleno v kapitole 3.1, kolem nulové hodnoty energie vzniká v naměřených datech vysoký peak daný nulovými ztrátami elektronů. Tento peak je poměrně široký a do značné míry překrývá peaky odpovídající plazmonovým módům. Při energiích menších než 0,5 eV je pak separace těchto módů velice obtížná a zatížena vysokou chybovostí. Šířka antény (50 nm) je pak volena tak, aby případné příčné módy vznikaly na výrazně vyšších energiích než módy podélné a neovlivnily tak měření.

Každou ze sérií antén vytvoříme pro různé tloušťky zlata, a to o velikostech 10 nm, 20 nm a 30 nm. Při nižších rozměrech se již začínají projevovat kvantové vlastnosti zlata, pro větší tloušťky pak začíná být výroba komplikovanější. Protože bude při ověřování hrát významnou roli srovnání vlastností antén typu částice a díra totožných rozměrů, je výhodné, aby se tyto struktury vyskytovaly na jediném vzorku. Z tohoto důvodu volíme pro výrobu následující postup.

Nejprve na dielektrický podklad nanese vrstvu zlata požadované tloušťky. Toho dosáhneme tzv. naprašovací metodou, při níž je materiál urychlenými ionty odprášen z matrice a jeho atomy pak dopadají na vzorek. Jakožto zdroj iontů přitom použijeme Kaufmanův iontový zdroj popsaný níže.

Do zlaté vrstvy následně vytvoříme požadované struktury, a to pomocí fokusovaného iontového svazku. Díry získáme jednoduše odprášením materiálu na oblasti tvaru obdélníku požadovaných rozměrů. Pro tvorbu antén typu částice je nutné na takové oblasti zlato zachovat a odstranit jej z celého jejího okolí. Protože by byl však takový postup zdoluhavý a zvýšilo se riziko poškození vzorku, odprášíme zlato na oblasti o přibližně 140 krát větší ploše, než je plocha antény.

Celý postup přitom opakujeme pro každou tloušťku zlata. Kvůli ne příliš vysokému rozlišení fokusovaného iontového svazku i polykrystalickým vlastnostem zlata je chybovost výroby poměrně vysoká. Z tohoto důvodu je nutné navíc na každé membráně s danou tloušťkou naneseného zlata vytvořit struktur více.

2.1.1. Depozice zlata

Jak již bylo zmíněno, vrstva zlata pokrývající dielektrický substrát byla vytvořena naprašovací metodou. Pro tento účel jsme použili přístroj nazývaný Kaufman umístěný v místnosti 518 budovy A2 Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení Technického v Brně, jež spadá do vlastnictví Ústavu fyzikálního inženýrství. Hlavní částí přístroje je tzv. pracovní komora, jež obsahuje Kaufmanův iontový zdroj a terč s materiálem.

Kaufmanův iontový zdroj patří mezi plazmové iontové zdroje. Pro popis jeho funkce čerpáme ze zdroje [25], konkrétní hodnoty veličin jsou uvedeny ve shodě se samotným experimentem. Do ionizační komory je vpuštěn argonový plyn. Vlivem zvýšení napětí na katodě jsou z ní extrahovány elektrony, přičemž výbojový proud činí 1,5 A. Elektrony jsou následně urychlovány anodou a jejich trajektorie jsou stáčeny pomocí magnetického pole. Při srážkách elektronů s atomy argonu dochází k rozpadu atomů na elektrony a iontové zbytky, a tedy ke vzniku a následnému zhuštění plazmatu. Iontovou komoru pak od pracovní komory odděluje dvojice mřížek, z nichž první na potenciálu 200 V má funkci sběrné elektrody elektronů a zároveň brzdí ionty a druhá na 600 V ionty opět urychluje a usměrňuje směrem do pracovní komory, v níž je udržován tlak přibližně $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Získáme tak široký iontový svazek o proudu 50 mA a energii částic 600 eV.

Urychlené ionty následně dopadají na hranolový terčik pokrytý požadovaným materiálem, z něž odprašují molekuly materiálu. Tyto molekuly pak putují komorou dále až ke vzorku, na nějž dosedají a tvoří tak na něm tenkou vrstvu, jejíž tloušťku můžeme korigovat dobou trvání celého procesu. Použitý přístroj obsahuje měřidlo zvané thicknessmeter, pomocí něž získáme přesné údaje o naprašovací rychlosti a o tloušťce materiálu naneseného na vzorek. Během výroby vzorků, se kterými jsme dále pracovali, však měřidlo nebylo k dispozici. Museli jsme se tedy spokojit s empirickými znalostmi a zkušenostmi a naprašovací rychlost odhadnout, a to na hodnotu $1,2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pro dosažení homogenní vrstvy je nutné vzorek vhodně zajistit. Pro tento účel je možné na pohyblivou ocelovou tyč, pomocí níž vzorkem manipulujeme uvnitř přístroje, přimontovat jeden ze dvou držáků. První z nich má na kloubech zavešenou destičku, na niž vzorek nalepíme. V komoře pak destičku naklopíme pomocí ramene, o něž se opře. Je-li její orientace rovnoběžná s orientací hranolu, mají molekuly odprášené z různých částí hranolu stejně dlouhou dráhu ke vzorku, usedají tedy na povrch homogenně. Druhým způsobem, který jsme nakonec také použili, je zajistit rovnoměrné otáčení držáku se vzorkem. Toho dosáhneme připevněním motorku na magnet, pomocí něž s ocelovou tyčí manipulujeme. Rotace magnetu se tak přenesou na tyč, a tedy i na vzorek, a možné nehomogenní podmínky v pracovní komoře jsou eliminovány.

Protože povrch použitého držáku je již znečištěný a nerovný, je třeba membránu přilepit nejprve na rovnou očištěnou křemíkovou destičku. K upevnění membrány k destičce, stejně jako destičky k držáku, přitom použijeme kaptonovou lepicí pásku (viz obrázek 2.3).



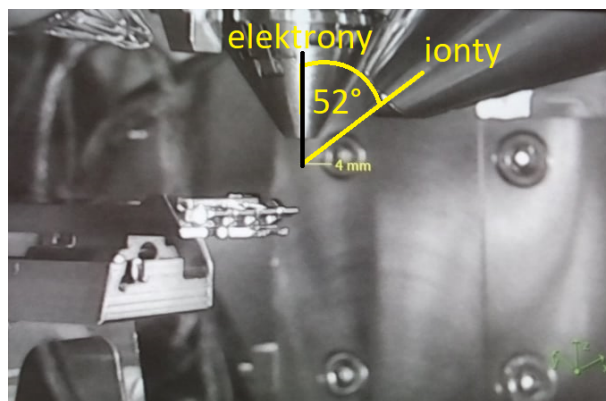
Obrázek 2.3: Fotografie SiN membrán pokrytých homogenní vrstvou zlata a nalepených na křemíkovou destičku

2.1.2. Tvorba struktur

V této sekci se budeme zabývat výrobou samotných kovových struktur tvořících plazmonické antény. Pro tento účel použijeme elektronový mikroskop s duálním svazkem FIB-SEM Helios od výrobce Thermo-Fischer Scientific, který kombinuje soustředěný iontový svazek (focused ion beam, FIB) s rastrovacím elektronovým mikroskopem (scanning electron microscope, SEM). Tento přístroj je umístěný v místnosti A1.10 budovy A výzkumného centra CEITEC Nano.

Elektronový svazek slouží stejně jako u klasických rastrovacích elektronových mikroskopů pro zobrazování povrchu vzorku. K pozorování lze použít i iontový svazek tvořený ionty galia, který při interakci s povrchem rovněž dává vzniknout sekundárním elektronům, které detekujeme. Tyto částice jsou však výrazně těžší než elektrony a jejich dopadem na vzorek dojde k vyražení atomů z povrchu. Tohoto jevu pak využíváme při samotné výrobě struktur, kdy iontovým svazkem ozáříme pouze definovanou oblast, ze které chceme materiál odebrat.

Nachází-li se na vzorku organické nečistoty, mohou být po dopadu elektronového svazku přitaveny k povrchu, což by vzorek silně degradovalo. Abychom tomu předešli, očistíme vzorek v pracovní komoře pomocí plazmatu. Molekuly uhlovodíků na povrchu vzorku snadno zreagují s ionizovaným kyslíkem a jejich výpary jsou následně z pracovní komory odčerpány [26].



Obrázek 2.4: Fotografie pracovní komory Heliosu

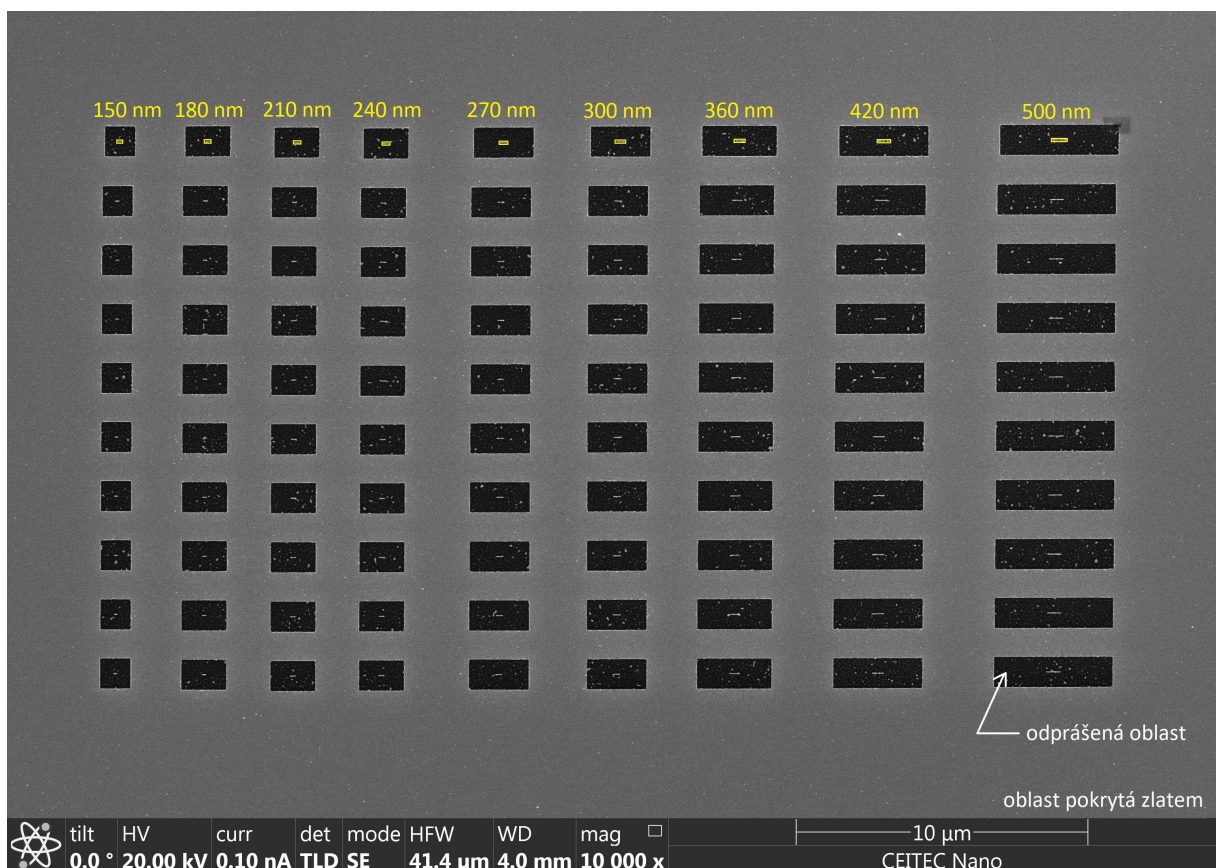
Zatímco elektronová tryska míří svisle dolů, iontová je od ní odkloněna o úhel 52° . Je-li vzorek umístěn mimo oblast průsečíku jejich os, dojde při naklápění vzorku k posunu vůči elektronovému svazku, jímž vzorek pozorujeme. Proto je nutné umístit vzorek právě do tohoto průsečíku, který se nachází 4 mm pod ústím elektronové trysky. Při nastavování správné polohy tedy vzorek umístíme do této výšky a budeme jej dále naklápět. Pozorujeme-li při tomto procesu pohyb obrazu, posuneme stolcem proti směru pohybu, dokud obraz nebude statický.

Helios obsahuje v databázi nastavení pro odprašování křemíku, tedy dobu, po kterou musí svazek ozařovat dané místo, aby odprášil požadované množství materiálu. Zlato má však jiné vlastnosti, a proto je nutné před samotnou tvorbou struktur otestovat vhodné nastavení tak, aby se materiál zcela odprášil a zároveň nebyla poškozena membrána. V tomto ohledu s sebou přináší jisté obtíže polykrystalická struktura zlata na vzorcích. Různé orientace zrn si žádají různé dávky iontů, a proto se i při optimálním nastavení stává, že některá zrna na vzorku zůstanou. Nejen že zbylá zrna ovlivňují elektromagnetické vlastnosti v okolí antén, ale mohou také narušit tvar antény.

Iontový svazek navíc nelze dokonale zfokusovat. Vzniká tak poměrně široká stopa, která odpráší materiál i za hranicí definované zóny. Antény typu díra tak bývají větší, zatímco antény-částice menší. Proto je nutné experimentálně zjistit, jak velkou oblast je třeba definovat, abychom získali strukturu požadovaných rozměrů. Dalším nežádoucím efektem, se kterým se při výrobě setkáváme, je, že odprášené atomy interagují se vzorkem a opět se na něm usazují. Tento jev je pozorovatelný především u antén typu díra o větší tloušťce materiálu, kdy vznikají úzké a hluboké jámy, ze kterých odprášené atomy špatně unikají.

Z těchto důvodů je důležité vyrobit pro každý rozměr antény sérii přibližně 10 struktur, aby bylo možné mezi nimi najít vhodného reprezentanta pro další měření.

Při vlastní výrobě jsme pro zobrazování použili elektronový svazek o proudu 100 pA urychlený napětím 20 kV. Iontový svazek, jímž jsme tvořili struktury, byl urychlen napětím 30 kV, nominální hodnota iontového proudu přitom činila 1,1 pA. Protože je však vlivem dlouhodobého používání přístroje apertura omezující velikost svazku poškozená, měl reálný proud hodnotu 1,3 pA. Dávka iontů pro vymletí 1 nm Si vrstvy za předpokladu nominálního proudu odpovídá $2,1 \cdot 10^8$ iontů/ μm^2 . Pro reálný proud se tak jedná o hodnotu $2,5 \cdot 10^8$ iontů/ μm^2 . V tabulce 2.1 jsou dále uvedeny parametry nastavení pro hloubku odprašení a rozměry oblasti určené k odprašení. Zkratka NH zde značí nominální hodnotu.



Obrázek 2.5: SEM snímek vyrobené série antén typu částice

Tloušťka Au vrstvy [nm]	Příslušná tloušťka Si vrstvy [nm]	Dávka iontů [$10^8 \frac{\text{iontů}}{\mu\text{m}^2}$]	Anténa typu částice		Anténa typu díra	
			Délka	Šířka	Délka	Šířka
30 nm	6,5 nm	16	NH+10 nm	NH+5 nm	NH-25 nm	NH-20 nm
20 nm	5,5 nm	14	NH-5 nm	NH+5 nm	NH-10 nm	NH-15 nm
10 nm	4,5 nm	11	NH+20 nm	NH+20 nm	NH-10 nm	NH-10 nm

Tabulka 2.1: Parametry pro tvorbu struktur fokusovaným iontovým svazkem

2.2. Spektroskopie energiových ztrát elektronů

Experimentálně budeme optickou odezvu plazmonických antén měřit pomocí spektroskopie energiových ztrát elektronů (electron energy loss spectroscopy, EELS). Urychlený a fokusovaný elektronový svazek prolétává vzorkem a interaguje s ním [7, 19]. S jistou hustotou pravděpodobnosti Γ_{EELS} může elektron anténě předat energii $\hbar\omega$ potřebnou pro vybuzení povrchového plazmonu. Průměrný pokles energie elektronu je tak dán vztahem [7]

$$\Delta E = \int_0^{\infty} \Gamma_{\text{EELS}}(\omega) \hbar\omega d\omega. \quad (2.1)$$

O poklesu energie můžeme uvažovat také klasicky, kdy pole indukované v anténě \mathbf{E}_{ind} koná práci na zpomalení elektronu o elementárním náboji e letícího rychlostí \mathbf{v}_{el} [7]

$$\Delta E = e \int \mathbf{v}_{\text{el}} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[r_{\text{el}}(t), t] dt. \quad (2.2)$$

Porovnáním těchto vztahů pro pokles energie můžeme vyjádřit pravděpodobnost této ztráty užitím Fourierovy transformace jako [7]

$$\Gamma_{\text{EELS}}(\omega) = \frac{e}{\pi \hbar \omega} \int \text{Re}\{\mathbf{v}_{\text{el}} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[r_{\text{el}}(t), t] e^{-i\omega t}\} dt. \quad (2.3)$$

Pravděpodobnost poklesu energie můžeme experimentálně určit jakožto počet elektronů se sníženou energií ku celkovému počtu. Namísto energie elektronů však budeme měřit přímo jejich rychlost, která je s energií svázaná vztahem [6]

$$E_k = \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right) m_0 c^2. \quad (2.4)$$

Toho můžeme dosáhnout magnetickým spektrometrem, kde magnetická síla daná vztahem [6]

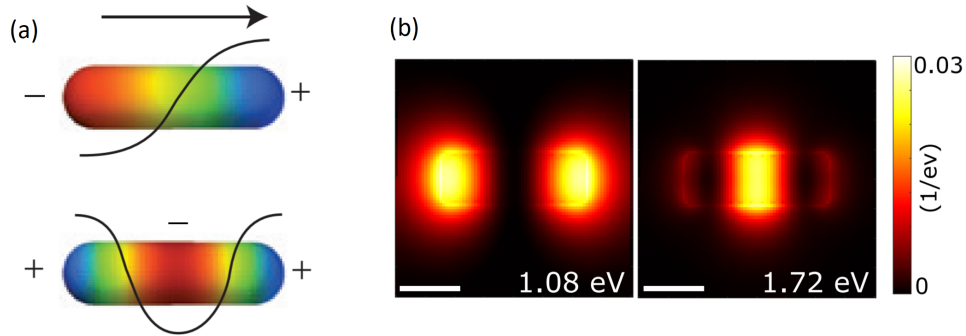
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \right) = q \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.5)$$

na elektrony působí jako síla dostředivá. Rovnoběžný elektronový svazek letící tímto polem se tak rozštěpí do různých směrů, což můžeme detekovat například pomocí CCD kamery [19]

Vzhledem k úzké souvislosti (2.3) funkce pravděpodobnosti energiové ztráty Γ_{EELS} a z -ové složky indukovaného elektrického pole v anténě (neboť elektron se pohybuje pouze ve směru osy z) můžeme touto pravděpodobností charakterizovat rozložení elektrického pole lokalizovaného povrchového plazmonu indukovaného v anténě. Dále můžeme sledovat spektrální závislost této funkce a získat tak rezonanční energii, při které je pravděpodobnost ztráty největší.

2.2.1. Tvar elektromagnetického pole

Elektrické pole povrchové evanescentní elektromagnetické vlny, která tvoří povrchový plazmonový polariton, je zobrazeno na obrázku 1.3. Je-li tato kvazičástice lokalizována, dochází ke vzniku stojaté vlny. U částicových plazmonických antén tvaru obdélník (tyčinka) si lze tento jev představit jako stojatou elektromagnetickou vlnu s uzly proudové hustoty na koncích antény [11]. Tato stojatá vlna představující lokalizovaný povrchový plazmon je tvořena kolektivním pohybem elektronů. Uzly náboje pak odpovídají kmitnám elektrického proudu a naopak [9]. V základním módu tedy předpokládáme uzly proudu na krajích antény a kmitnu proudu uprostřed, jak je zobrazeno na obrázku 2.6 vlevo. Vysoká koncentrace elektronů má za následek vznik silného elektrického pole. Magnetické pole pak cirkuluje okolo proudu ve shodě s Ampérovým zákonem, přičemž nejsilnější pole se nachází v okolí kmiten proudu. Pro základní mód tedy pozorujeme maximum ve středu délky částicové antény a pro první vyšší mód přibližně v 1. a 3. čtvrtině délky (viz obrázek 2.6) [9].



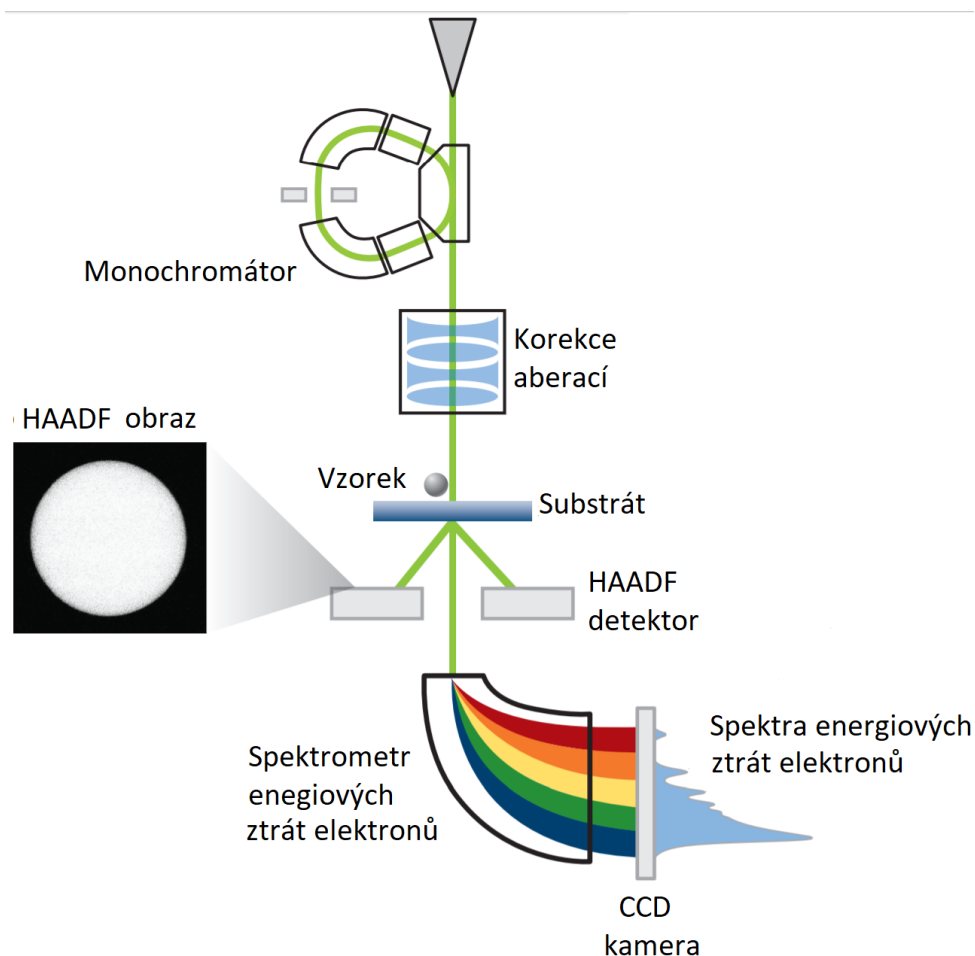
Obrázek 2.6: (a) Rozložení povrchového náboje a proudu prvních dvou plazmonových módů na anténě tyčinkového tvaru [11], upraveno. (b) Mapa ztrátové pravděpodobnosti antény typu částice pro první dva plazmonové módy [14].

Představa tvaru elektromagnetického pole antény typu díra již není tak intuitivní. Na základě Babinetova principu by však mělo být komplementární s polem částice [8]. Po krajích antény tedy předpokládáme výskyt kmiten magnetického pole, zatímco uprostřed nalezneme kmitnu elektrického pole 1. plazmonového módu.

2.2.2. Princip měření

Pomocí výše osvětlené metody spektroskopie energiových ztrát elektronů (EELS) můžeme kvalitativně určit amplitudu elektrického pole antény, respektive její složky kolmé k rozhraní. Princip měření touto metodou s využitím skenovacího transmisního elektronového mikroskopu zobrazuje obrázek 2.7. Vysokoenergový fokusovaný elektronový svazek dopadá kolmo na vzorek. Při průchodu vzorkem s ním elektrony interagují a ztrácí přitom část své energie. Dojde-li k vybuzení povrchového plazmonu, mohou být elektrony zpomaleny jeho elektrickým polem [7, 10].

Některé elektrony jsou při průchodu vzorkem pružně rozptýleny a zachyceny prstencovým detektorem. Pomocí těchto elektronů můžeme vzorek zobrazit metodou HAADF (z anglického high-angle annular dark-field imaging), tedy pomocí prstencového detektoru elektronů difraktovaných pod velkými úhly [10]. Zbylé elektrony putují dále přístrojem až k magnetickému spektrometru, který pomocí magnetického pole zakříví trajektorie částic v závislosti na jejich rychlosti. Elektrony pak dopadají na CCD kameru, která snímá intenzitu dopadu elektronů v dané oblasti [19]. Počet elektronů o daném poklesu energie je pak přepočítán na pravděpodobnost ztráty a získáme tak spektrální závislost této pravděpodobnosti pro měřenou oblast vzorku. Z této závislosti dále určíme rezonanční energii, při které dochází k vybuzení povrchového plazmonu. Můžeme ji pak porovnat pro různé velikosti antén. Budeme-li navíc tímto elektronovým svazkem rastrovat povrch, získáme spektrální závislost pravděpodobnosti energiové ztráty v různých oblastech antény a můžeme tímto způsobem mapovat vybuzené elektrické pole v anténě. [10].



Obrázek 2.7: Schéma měření EEL spekter [10], upraveno

V našem případě pro měření použijeme skenovací transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením od firmy Thermo Fisher Scientific jménem Titan. Přístroj spadá do vlastnictví výzkumného centra CEITEC Nano a je umístěn v místnosti A1.13 v budově A tohoto centra.

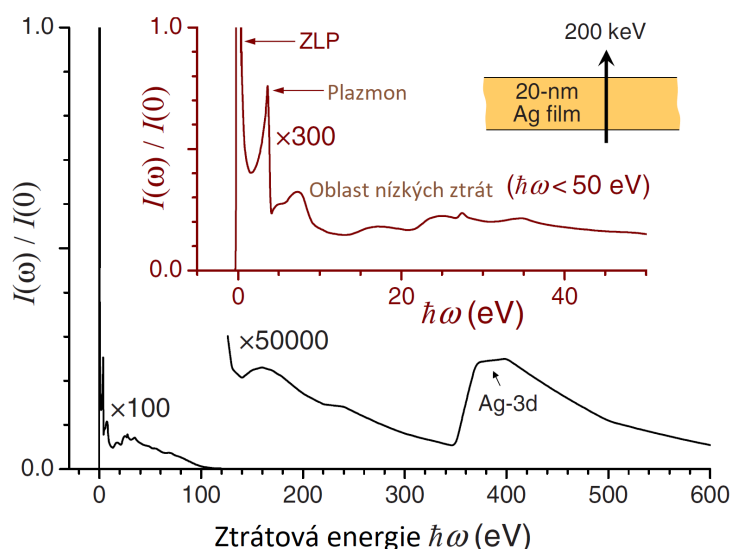
Pro vysokou náročnost a preciznost práce s tímto přístrojem provedl měření na vyrobených vzorcích Ing. Michal Horák, Ph.D. Při měření byly elektrony urychleny na hodnotu 120 keV a proud svazku činil 40 pA. Velikost konvergenčního úhlu svazku, jímž byl vzorek osvětlen, dosahovala 8,14 mrad, sběrný úhel vymezený aperturou spektrometru a kamerovou délkou (73 mm) pak činil 8,3 mrad. Pro délku antény 150 nm a tloušťku 30 nm byla spektra naměřena pro pět různých vzorků, aby bylo možné zhodnotit kvalitu a replikovatelnost výroby.

Kapitola 3

Výsledky a diskuse

3.1. Zpracování ztrátových spekter

Typický snímek excitačního spektra pořízený při měření stříbra zobrazuje obrázek 3.1. Nejvýraznějším prvkem spektra je peak odpovídající nulové ztrátě energie elektronů, tzv. zero-loss peak (ZLP). Tento peak částečně překrývá peaky odpovídající nízkoenergiovým plazmonovým módům, jejichž výška je zhruba o dva řády menší než výška ZLP. Z toho důvodu je nutné pro další zpracování dat ZLP odstranit [7]. Do spektra EELS dále přispívají energiové přechody valenčních elektronů vyskytujících se v objemu materiálu, které pokrývají poměrně širokou spektrální oblast [7]. Protože může také dojít k překryvu s plazmonovými módy, je třeba se jich za účelem dalšího zpracování dat zbavit.



Obrázek 3.1: Typické spektrum získané metodou EELS [7]

Po extrakci plazmonových peaků je důležité je patřičně charakterizovat. Z kvazistatické limity Drudeho modelu vyplývá, že tvar peaků odpovídá lorentzovskému charakteru. Experimentálně tento fakt v roce 2015 potvrdili A. Losquin a M. Kociak, když zkoumali souvislost mezi měřením EELS, resp. katodoluminiscencí a elektromagnetickou hustotou stavů [12].

Nejprve tedy od naměřených dat odečteme pozadí včetně ZLP a následně získané plazmonové peaky proložíme Lorentzovou křivkou. Stěžejním výsledkem pak bude srovnání výsledků pro antény typu částice a díra.

3.1.1. Měření tloušťky zlata

Ještě před samotným zpracováním plazmonových peaků však věnujme pozornost následující sekci. Vzhledem k absenci měřidla tloušťky naprášené vrstvy v Kaufmanovi se mohou reálné tloušťky zlatých vrstev výrazně lišit od tlouštěk předpokládaných. Proto je důležité je zpětně přeměřit. Toho lze dosáhnout pomocí spekter získaných při měření metodou EELS.

Spektra odpovídají hustotě pravděpodobnosti ztráty energie elektronu při jeho průchodu vzorkem. Tyto ztráty představují nepružný rozptyl elektronů na vzorku. Pravděpodobnost tohoto rozptylu je dána vztahem

$$P_0 = \exp\left[-\frac{t}{\lambda}\right] = \frac{I_{\text{ZLP}}}{I_{\text{tot}}}, \quad (3.1)$$

kde t je tloušťka materiálu, λ střední volná dráha elektronů v daném materiálu, I_{ZLP} je intenzita elektronů, které nebyly při průchodu vzorkem rozptýleny, a I_{tot} celková intenzita dopadajícího elektronového svazku [19]. Tloušťku materiálu můžeme z tohoto vztahu vyjádřit jako

$$t = \lambda \ln \frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{ZLP}}}. \quad (3.2)$$

V naměřených spektrech představuje integrální hodnota ZLP množství elektronů, které nebyly při průchodu vzorkem rozptýleny. Tuto hodnotu lze tedy ztotožnit s intenzitou elektronového svazku. Protože nás zajímá pouze tloušťka zlaté vrstvy, můžeme považovat intenzitu ZLP po průchodu samotnou membránou za celkovou intenzitu I_{tot} . Veličině I_{ZLP} pak odpovídá intenzita svazku po průchodu membránou i zlatem.

K práci se spektry použijeme program DigitalMicrograph společnosti Gatan, Inc. Tento program umožňuje extrahovat spektra ztrátové pravděpodobnosti pro libovolnou oblast. Dále nabízí mnohé možnosti práce s daty – přes odčítání spekter a fitování pozadí Gaussovou křivkou až po Fourierovu analýzu. Pro měření tloušťky výše popsáním způsobem pak bude klíčové využití spektrálních map.

Vyomezíme-li si v programu daný energiový interval, můžeme vytvořit mapu, v níž barevné odstíny odpovídají integrální hodnotě hustoty pravděpodobnosti ztráty energie spočítané v tomto intervalu v daném bodě. Protože zlato nelze narozdíl od membrány považovat za homogenní, volíme následující postup. Na mapě intenzit A označíme oblast B holé membrány a určíme v ní průměrnou hodnotu intenzity. Pak vytvoříme mapu C o rozměrech totožných s mapou A, která má v každém bodě tuto hodnotu. Následně podělíme mapu C mapou A, výsledek zlogaritmujeme a vynásobíme střední volnou dráhou elektronů ve zlatě. Získáme tak mapu relativní tloušťky. Průměrná hodnota na oblasti obsahující zlatou vrstvu pak odpovídá tloušťce této vrstvy.

Střední volná dráha neelastického rozptylu pro zlato ozářené elektrony o energii 120 keV při sběrném úhlu 10 mrad byla Ing. Michalem Horákem, Ph.D. stanovena na 80 nm. Tato konstanta byla určena na základě Iakubovskiiho modelu[15]. Měření bylo provedeno na

Očekávaná tloušťka		10 nm	20 nm	30 nm
		Naměřená tloušťka [nm]		
anténa typu částice	délka 150 nm	24 ± 3	32 ± 3	33 ± 2
	délka 360 nm	22 ± 4	23 ± 5	37 ± 6
	průměr	23 ± 4	28 ± 4	35 ± 4
anténa typu díra	délka 150 nm	14 ± 2	27 ± 3	41 ± 4
	délka 360 nm	14 ± 2	26 ± 4	40 ± 4
	průměr	14 ± 2	27 ± 4	41 ± 4

Tabulka 3.1: Naměřené tloušťky plazmonických antén

anténách délek 150 nm a 360 nm všech tlouštěk, a to jak pro antény typu částice, tak pro antény typu díra.

V případě antén typu díra si naměřené hodnoty pro antény stejných tlouštěk velmi dobře odpovídají. Zároveň pozorujeme, že všechny tloušťky naměřené pro antény typu díra jsou přibližně 1,35 krát větší, než očekávané hodnoty. Vzhledem k tomu, že při výrobě antén nebylo k dispozici měřidlo tloušťky, bylo nutné vypočítat dobu naprašování z empiricky určené naprašovací rychlosti (viz kapitola 2.1.1). Tato rychlost se však mohla lišit od rychlosti reálné, což by vedlo k systematické chybě výroby. Kromě tohoto vysvětlení se ještě nabízí nepřesně stanovená hodnota střední volné dráhy elektronů.

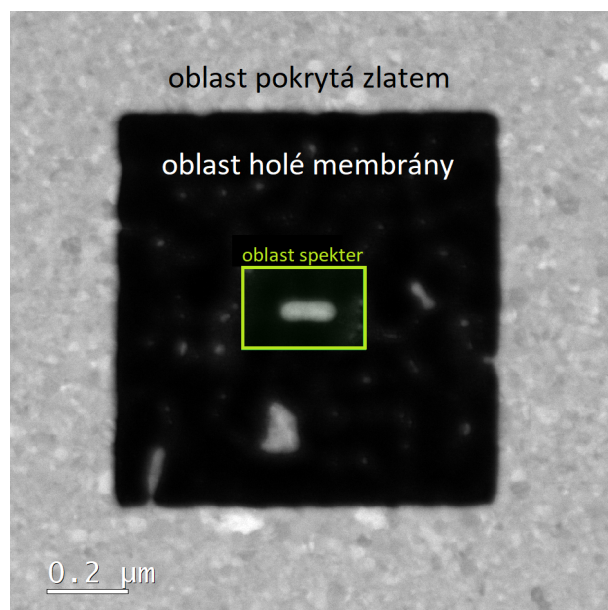
U antén typu částice jsou si výsledky vzorků stejných tlouštěk velmi blízké pro vzorky o 10 nm a 30 nm. V případě antén tloušťky 10 nm jsou však hodnoty výrazně vyšší, než v případě odpovídajících antén typu díra. Při odprašování materiálu totiž mohlo dojít k jeho zpětné redepozici nebo také k částečnému odemletí membrány na oblasti bez zlata. To by ovlivnilo výškový rozdíl mezi holou membránou a zlatou vrstvou a relativní tloušťka by byla větší. U antén tloušťky 20 nm nejsou výsledky pro jednotlivé vzorky porovnatelné a silně se rozcházejí. To může být způsobeno chybou výroby.

Obecně tedy mají antény typu díra tloušťky rovnoměrně rozložené a lépe odpovídající nominální hodnotě. Důvodem je pravděpodobně zvýšená redepozice nebo částečné odstranění membrány u antén typu částice z důvodu větší odstraňované plochy.

3.1.2. Extrakce plazmonových peaků

Pro první zpracování naměřených dat opět použijeme program DigitalMicrograph společnosti Gatan, Inc. Obrázek 3.2 zobrazuje HAADF snímek vzorku s anténou. Světlá místa odpovídají oblastem pokryté zlatem, zatímco tmavá místa holé membráně. Zároveň je zde vyznačena oblast, na které došlo k samotnému měření. Spektra jsou uložena v souboru typu .dm4. Zobrazují se ve formě snímku sledované oblasti, přičemž každý pixel obsahuje informaci o spektru v daném bodě.

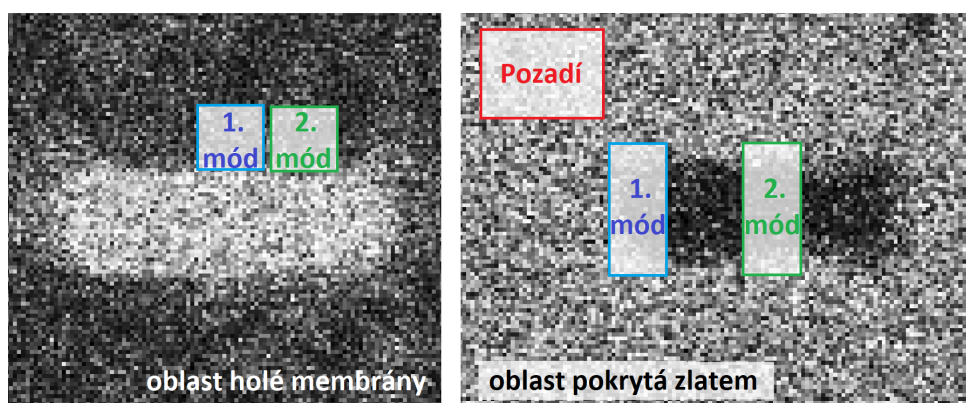
Jednou z možností je extrahovat spektra z celé oblasti antény. V takovém případě se však začnou více projevovat vlivy pozadí a ztratíme prostorové rozlišení. Výhodnější tedy je extrahovat na oblastech, kde předpokládáme maximum ztrátové pravděpodobnosti pro daný mód. Z tohoto důvodu extrahujeme spektra pro anténu typu částice vždy na kraji a ve středu antény, v případě antény typu díra pak ve středu a ve čtvrtině antény, a to vždy na oblasti pokryté zlatem, jak je zobrazeno na 3.3.



Obrázek 3.2: Oblast měření EEL spekter pro anténu délky 150 nm a tloušťky 10 nm

Jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, nejvýraznější část spektra tvoří vždy peak nulových ztrát (ZLP). Proto je nutné extrahovat spektrum nejen ze zlata obsahujícího plazmonové módy, ale také ze samotné membrány. Protože velikost oblasti extrakce se může v jednotlivých případech lišit, je důležité před samotným odečtem spektra normalizovat. Zcela korektní by bylo normovat pro nekonečný rozsah ztrátových energií. Protože je však rozsah měření omezený a nepatrně jiný pro každé měření, je potřeba vybrat jasně definovaný interval, který použijeme pro každé měření. V našem případě jsme použili interval na energiích $\langle -3; 3 \rangle$ eV. Základním požadavkem na výběr intervalu je, aby obsahoval celý ZLP, což námi zvolený interval splňuje.

Normalizovaná spektra již od sebe můžeme odečíst. Protože však tato odečtová metoda není zcela přesná, pozorujeme zpravidla okolo nulové energie různé výkyvy. Na příliš vysokých energiích pak spolu plazmonové peaky interagují a splývají s mezipásovými přechody. Pro další zpracování tak vybereme spektra pouze na intervalu $\langle 0,4; 2,8 \rangle$ eV. Spektra pak uložíme ve formě ascii do .txt souboru.



Obrázek 3.3: Oblasti pro extrakci EEL spekter

3.1.3. Proložení plazmonových peaků

Extrahované plazmonové peaky je dále nutné řádně charakterizovat. Pro tento účel peaky proložíme vhodnou křivkou a popíšeme je parametry této křivky. Jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, předpokládáme lorentzovský charakter peaků. Vzhledem k vysokému množství náhodných vlivů vzniklých jak při výrobě, tak při samotném měření, se však nabízí také Gaussova křivka. Proložíme tedy data oběma závislostmi a na základě toho, jak dobrou shodu získáme, se rozhodneme, kterou z nich vybereme.

Pro tento účel byl autorem této práce vytvořen skript v prostředí MATLAB, pomocí nějž peaky oběma zmíněnými závislostmi proložíme. Hlavním prvkem skriptu je funkce `lsqcurvefit`, která prokládá křivku požadovanou funkcí na základě metody nejmenších čtverců. Lorentzova křivka je zde popsána funkcí

$$L(E) = \frac{P_{\max}}{(E - E_0)^2 + \gamma^2} \quad (3.3)$$

a Gaussova křivka funkcí

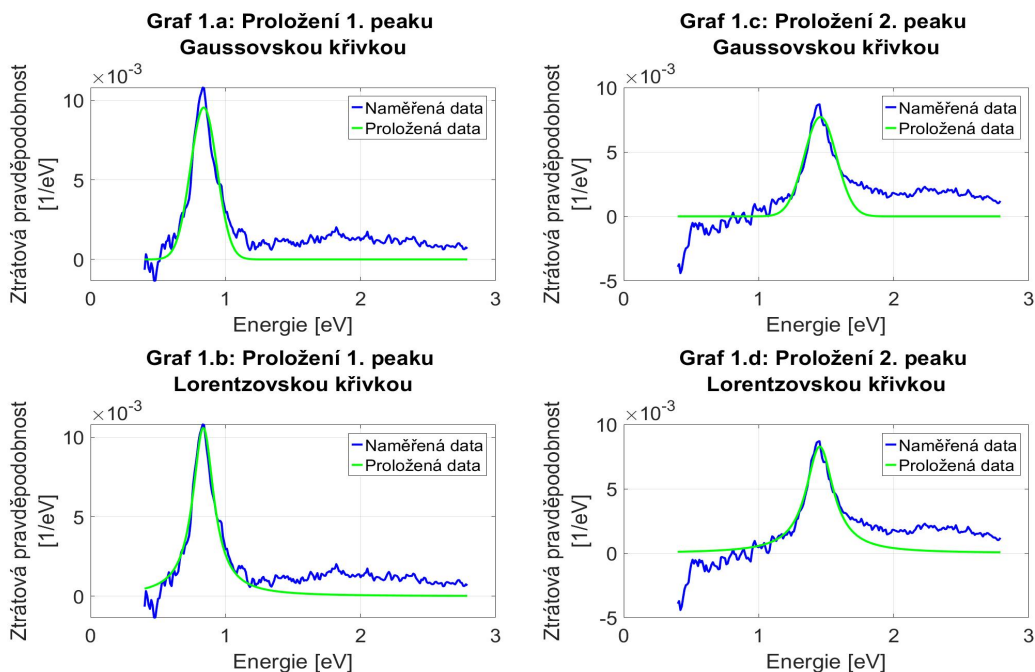
$$G(E) = P_{\max} \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (3.4)$$

Veličina P_{\max} zde představuje výšku peaku, E_0 jeho centrální energii a veličiny γ a σ souvisí s jeho pološířkou d , a to podle vztahu $d = 2\gamma$, resp. $d = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$. Tyto hodnoty pak vystupují jako parametry fitovací funkce. Protože jsou naměřená data zatížena šumem a navíc spektra často obsahovala větší počet peaků, je nutné umožnit uživatelský vstup, pomocí nějž definujeme vstupní hodnoty těchto parametrů. Kromě toho je také potřeba vymežit oblast na energiové ose, na které k proložení dojde. Použitá metoda je na tyto údaje velice citlivá, proto se může lehce stát, že tentýž peak proložíme pokaždé zcela odlišnou křivkou. Neodpovídá-li výsledek našim představám, je nutné proces opakovat s upravenými vstupními parametry.

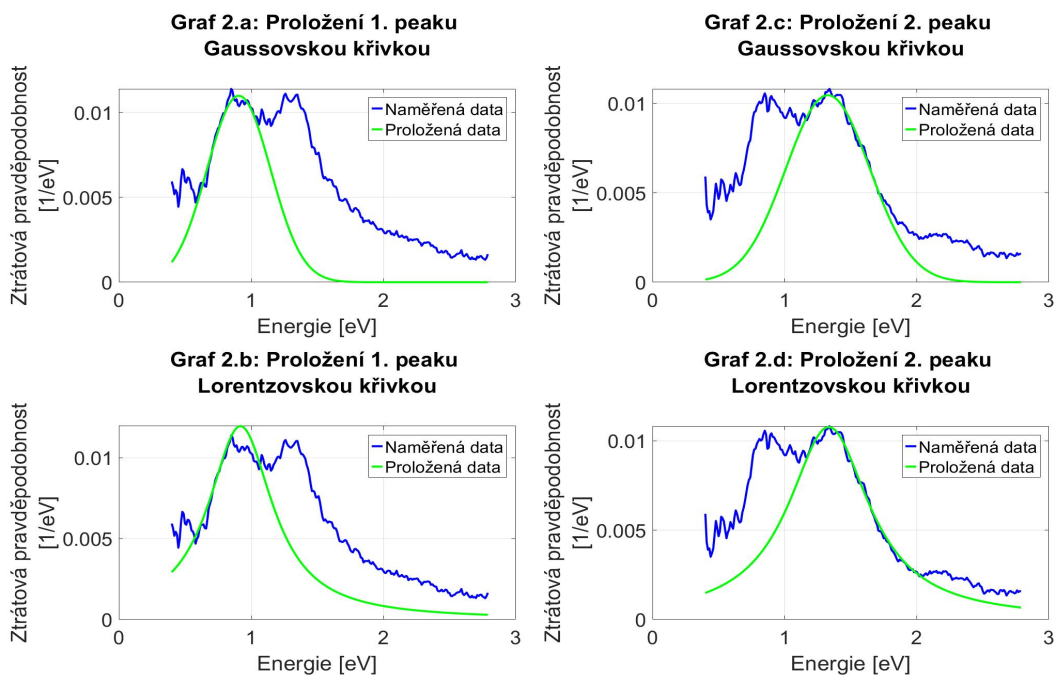
U antén typu částice byly plazmonové peaky zpravidla velmi dobře rozlišitelné. Spektra navíc ve většině případů obsahovala pouze jeden výrazný peak, a to peak prvního plazmonového módu u spektra extrahovaného z kraje antény a peak druhého módu u spektra braného ze středu antény. Fyzická vzdálenost kmiten elektrického pole na anténě je totiž poměrně velká a při extrakci spekter nedošlo k prostorovému překryvu módů (viz obrázek 3.3). Naopak u antén typu díra, kde jsou tyto kmitny umístěné blízko sebe (v polovině a ve čtvrtině antény), pozorujeme u většiny spekter peaky obou módů. Tyto peaky jsou navíc výrazně širší než v případě částic a na anténách malých rozměrů dochází k jejich spektrálnímu překrytí, místy až splnutí. Rozeznání jednotlivých peaků je v takových případech poměrně obtížné a výsledky jsou zatíženy větší chybou.

3.1.4. Ověření Babinetova principu

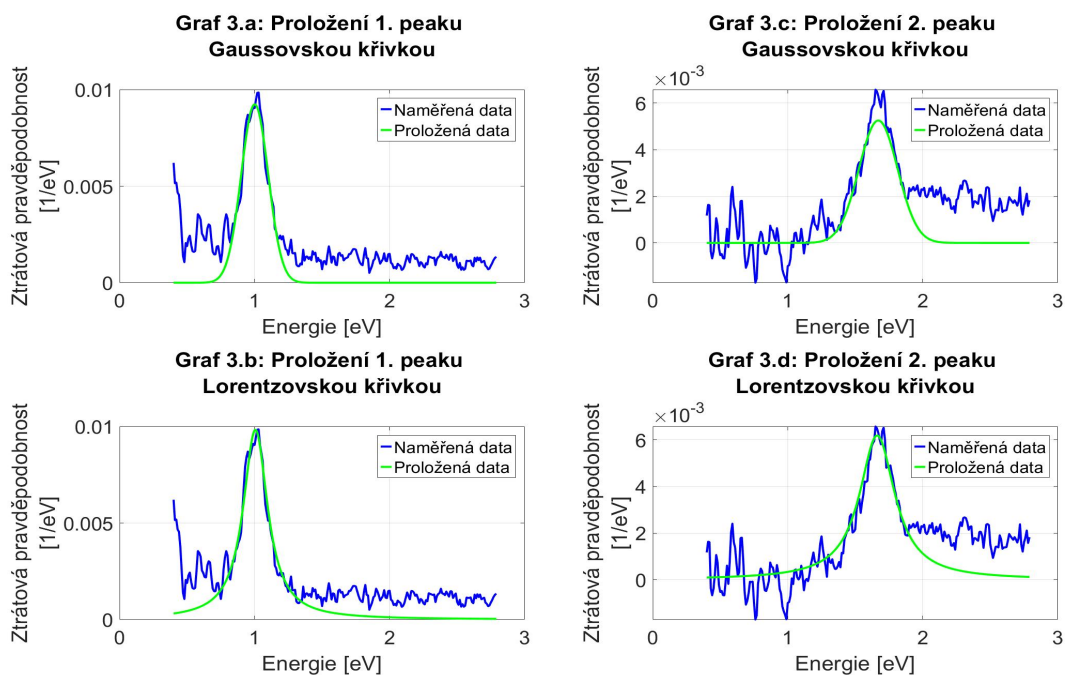
Graf 1: Spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti energieové ztráty antény-částice o rozměrech 210 nm x 50 nm a tloušťce 10 nm



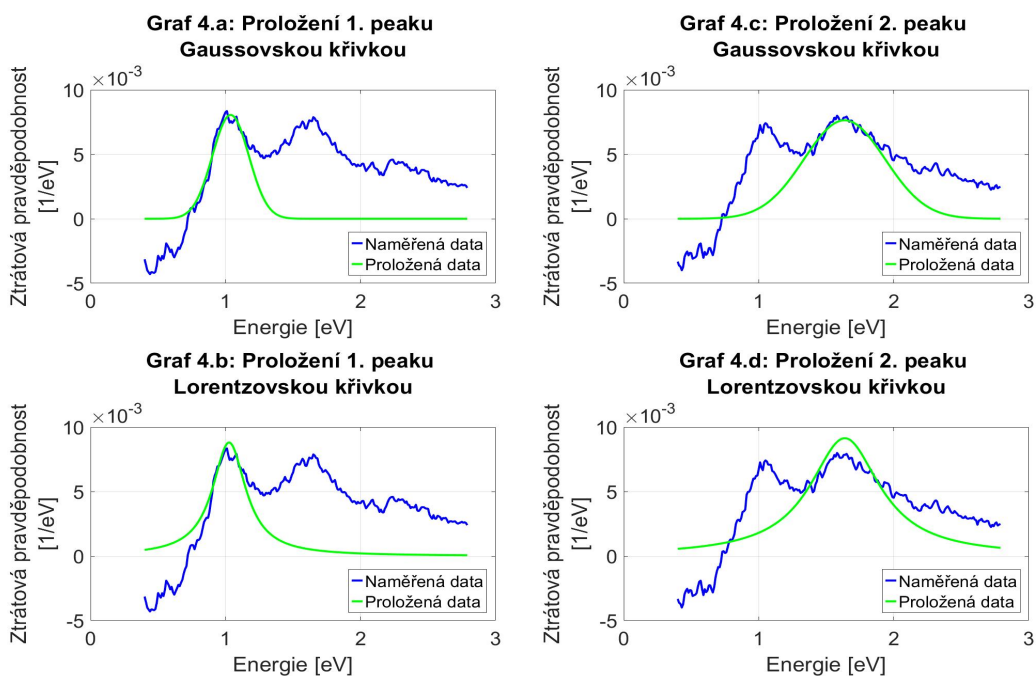
Graf 2: Spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti energieové ztráty antény-díry o rozměrech 210 nm x 50 nm a tloušťce 10 nm



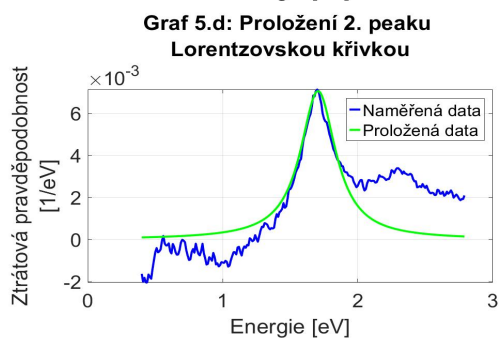
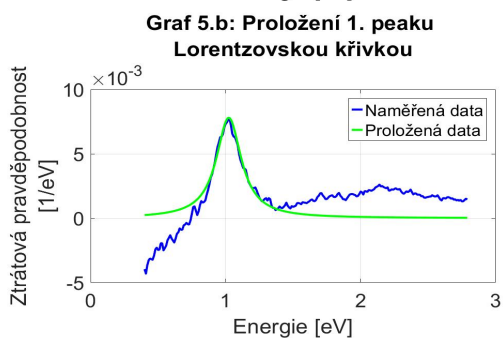
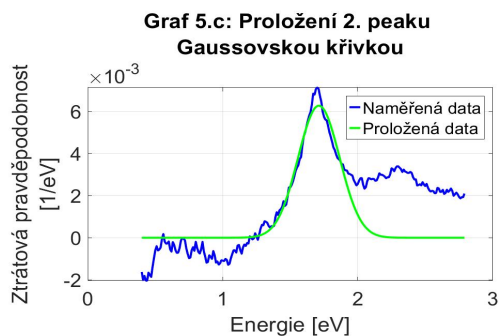
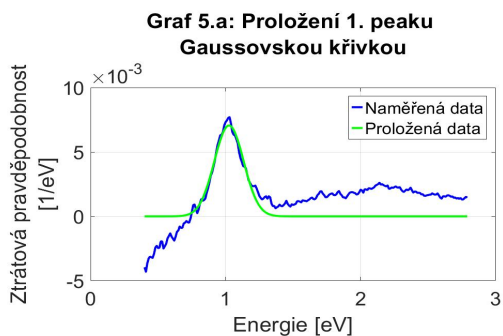
Graf 3: Spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti energiové ztráty antény-částice o rozměrech 210 nm x 50 nm a tloušťce 20 nm



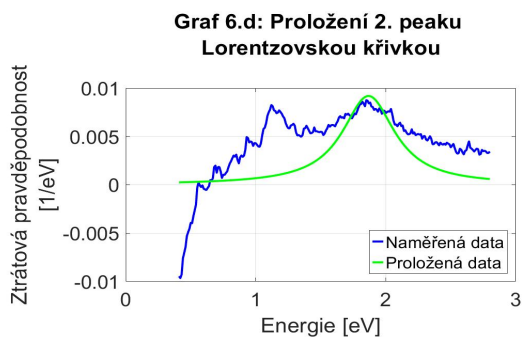
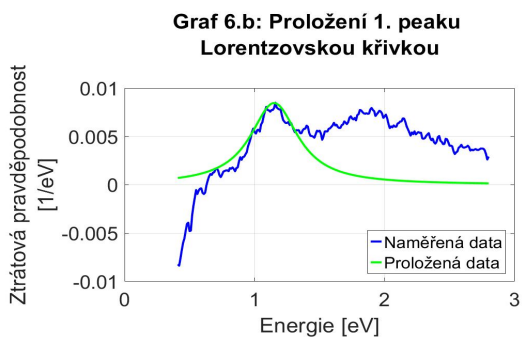
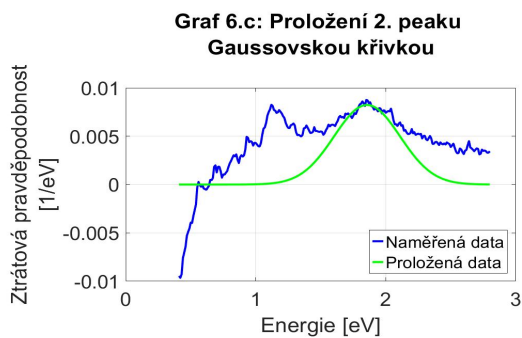
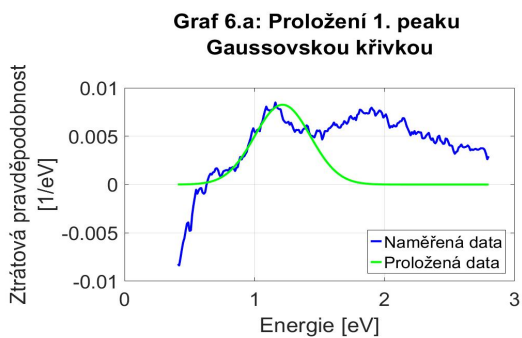
Graf 4: Spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti energiové ztráty antény-díry o rozměrech 210 nm x 50 nm a tloušťce 20 nm



Graf 5: Spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti energiové ztráty antény-částice o rozměrech 210 nm x 50 nm a tloušťce 30 nm



Graf 6: Spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti energiové ztráty antény-díry o rozměrech 210 nm x 50 nm a tloušťce 30 nm



Graf	Oblast fitu		Vstupní hodnoty			Výstupní hodnoty				
	E_{\min} [eV]	E_{\max} [eV]	$P_{\max}^{(0)}$ [1]	$E_0^{(0)}$ [eV]	$\sigma^{(0)} = \gamma^{(0)}$ [eV]	$P_{\max}^{(0)}$ [1]	$E_0^{(0)}$ [eV]	σ [eV]	γ [eV]	
1	a	0,64	1,08	0,0108	0,83	0,10	0,00954	0,838	0,0981	0,0947
	b						0,00949	0,835		
	c	1,24	1,68	0,0087	1,45	0,12	0,0077	1,46	0,119	0,123
	d						0,0126	1,45		
2	a	0,66	1,06	0,011	0,93	0,25	0,0110	0,907	0,240	0,230
	b						0,0105	0,920		
	c	1,17	1,75	0,011	1,34	0,35	0,0105	1,33	0,319	0,374
	d						0,0105	1,33		
3	a	0,82	1,18	0,0090	1,02	0,10	0,00923	1,00	0,100	0,110
	b						0,0112	1,01		
	c	1,49	1,89	0,0066	1,65	0,13	0,0053	1,67	0,143	0,159
	d						0,016	1,66		
4	a	0,81	1,18	0,0084	1,01	0,13	0,00805	1,04	0,135	0,150
	b						0,0198	1,02		
	c	1,47	1,91	0,0079	1,64	0,25	0,00764	1,64	0,300	0,316
	d						0,00914	1,64		
5	a	8,4	1,27	0,0077	1,03	0,10	0,00701	1,03	0,108	0,112
	b						0,00987	1,02		
	c	1,47	1,98	0,0071	1,7	0,14	0,00628	1,71	0,154	0,160
	d						0,0180	1,71		
6	a	0,93	1,13	0,0085	1,16	0,25	0,00825	1,22	0,215	0,224
	b						0,0424	1,15		
	c	1,74	1,97	0,0088	1,85	0,30	0,00823	1,86	0,253	0,246
	d						0,0056	1,87		

Tabulka 3.2: Vstupní a výstupní parametry proložených závislostí

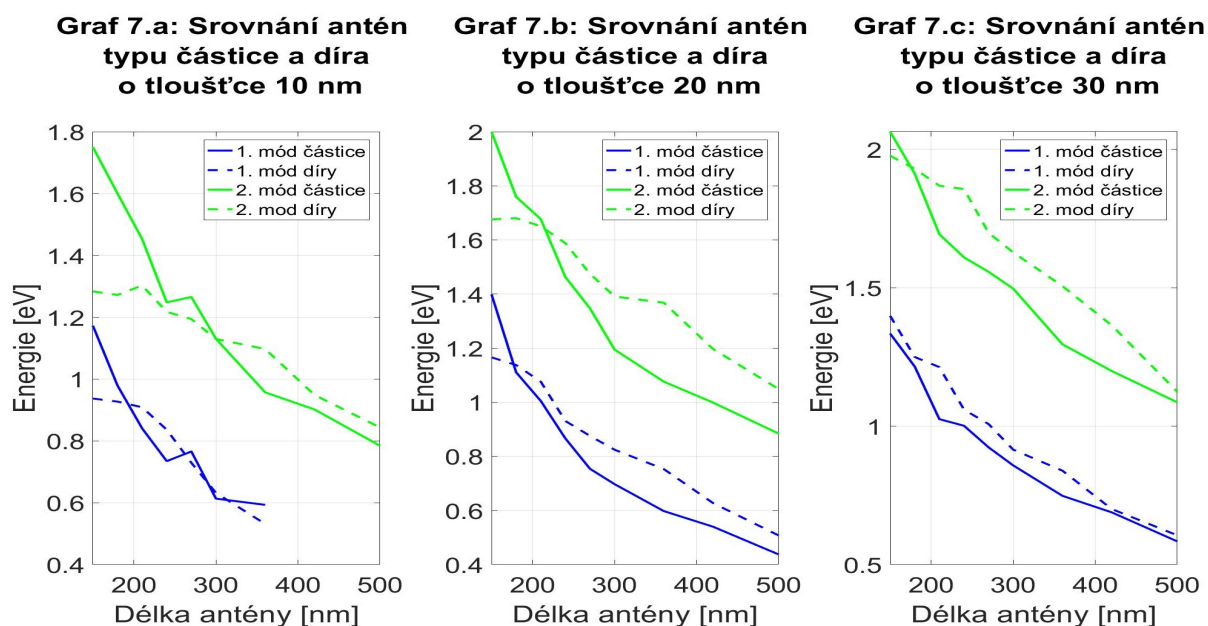
Série grafů 1 až 6 zobrazují první dva plazmonové módy proložené jak Gaussovou, tak Lorentzovou křivkou. Vybrané antény mají společnou délku 210 nm a dále se liší jak tloušťkou, tak typem. V některých případech peaky popisuje lépe Gaussova křivka, v jiných Lorentzova. U většiny antén z celé série vzorků však převládá spíše lorentzovský charakter peaků, proto budeme dále pracovat pouze s touto závislostí a jejími charakteristikami. Uvedme, že ačkoliv některé proložené křivky příliš neodpovídají naměřeným datům, ať už se jedná o velikost peaku nebo jeho šíři, centrální energie obou závislostí si odpovídají velice dobře. Vzhledem k tomu, že v dalším budeme pracovat pouze s touto veličinou a ne jinými parametry peaků, můžeme se s těmito výsledky spokojit.

Obecně jsou lépe proložené spektrální závislosti odpovídající anténám typu částice. U antén typu díra totiž pozorujeme výrazný překryv peaků odpovídajících prvním dvěma módům. To přináší při fitování velké komplikace. Předně je tím silně omezena šíře intervalu energií, na kterém lze data prokládat. To má za následek větší význam jednotlivých fluktuací v naměřených datech, které tak zvyšují chybu fitu. Navíc je tím zhoršena schopnost uživatele odhadnout pološířku peaků, a tedy i vhodnou vstupní hodnotu parametru γ , na které je prokládací funkce silně závislá.

Plazmonový mód	Tloušťka antény	Odchylka [eV]		
		$\sum_i \delta_i/n$	$\sum_i \delta_i /n$	$\sqrt{\sum_i \delta_i^2}/n$
1.	10 nm	-0.0282	0.0821	0.0401
	20 nm	0.0546	0.1064	0.0403
	30 nm	0.0679	0.0679	0.0280
2.	10 nm	-0.0890	0.1438	0.0684
	20 nm	0.0749	0.170	0.0642
	30 nm	0.115	0.135	0.0509

Tabulka 3.3: Odchytky závislostí antén typu částice a díra

Graf 7: Závislost energie prvních dvou módů lokalizovaného povrchového plazmonového polaritonu na délce plazmonické antény



Babinetův princip platí pro dokonale vodivou a nekonečně tenkou kovovou vrstvu. Předpokládali bychom tedy větší shodu mezi hodnotami naměřenými pro antény typu částice a díra na tenkých vzorcích o větší délce. Závislost na tloušťce antény se však nepotvrdila. Označíme-li n počet antén dané tloušťky, které byly na daném módu proloženy, a δ_i rozdíl mezi energií i -té antény typu částice a energií odpovídající antény typu díra, lze rozdíly mezi jednotlivými křivkami charakterizovat následujícími veličinami:

Průměrná absolutní odchylka je nejnižší u antén tloušťky 30 nm, stejně tak rozptyl. Tyto výsledky tak můžeme považovat za nejlepší. Jak můžeme vidět na grafu 7, plazmonové módy antén typu díra vznikají pro tloušťky 20 nm a 30 nm systematicky nad energií plazmonového módu u antény typu částice. Při výrobě struktur pomocí fokusovaného iontového svazku mohlo dojít k systematické chybě dané nepřesnou optimalizací nastavení svazku, díky které mohly být vyrobené díry kratší než částice. U antén tloušťky 10 nm pozorujeme větší absolutní odchylku, než v případě antén tloušťky 30 nm, hodnota $\sum_i \delta_i$ je zde však nejnižší. Nedochozí zde tedy k systematickému odklonu obou závislostí.

Všimněme si, že u druhého módu nejkratší antény tloušťky 10 nm je odchylka výrazně vyšší, než u zbytku závislosti, nejspíš se tedy jedná o chybu fitu. Pokud bychom ji vynechali z výpočtu odchylek, dostali bychom hodnoty $\sum_i \delta_i/n = -0.0372$ eV, $\sum_i |\delta_i|/n = 0.0920$ eV a $\sqrt{\sum_i \delta_i^2}/n = 0.0447$ eV. Od druhé nejkratší délky jsou tedy výsledky 2. módu nejhodnější pro antény typu částice a díra tloušťky 10 nm.

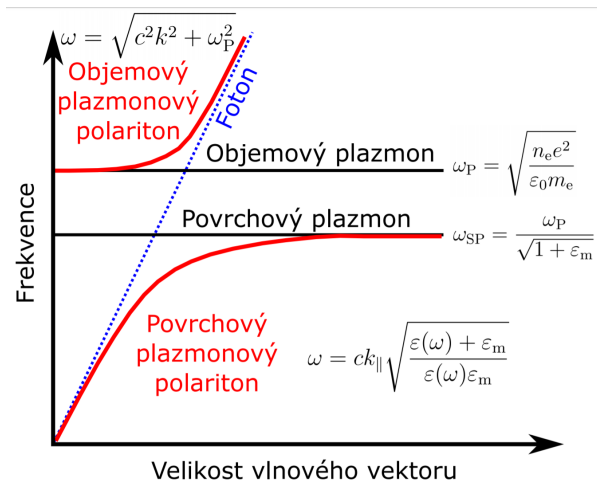
Největší odchylky u nejkratší antény však pozorujeme zároveň u téměř všech ostatních závislostí. U těchto struktur je poměr délky ku tloušťce poměrně vysoký, stejně jako relativní tloušťka. Zároveň vznikají plazmonové módy na vyšších energiích. S rostoucí energií pak klesá vodivost, která je pro platnost Babinetova principu stěžejní (viz obrázek 1.2).

Na druhou stranu i u krátkých antén platí větší shoda mezi strukturami typu částice a díra u antén větších tlouštěk. Tato veličina tedy nemá na platnost Babinetova principu takový vliv, jaký bychom očekávali. Tento princip však zároveň uvažuje i dokonale neprůhlednou vrstvu. Není-li materiál dokonale neprůhledný, lze míru průhlednosti snížit pomocí zvětšení tloušťky materiálu. V takovém případě pak rostoucí tloušťka může do jisté míry k platnosti Babinetova principu přispět.

Obecně pozorujeme větší odchylky u druhého plazmonového módu. Jak je zjevné z disperzní závislosti povrchového plazmonového polaritonu (viz obrázek 3.4), je u vyšších vlnových čísel hustota stavů poměrně vysoká a jednotlivé plazmonové módy se začínají překrývat.

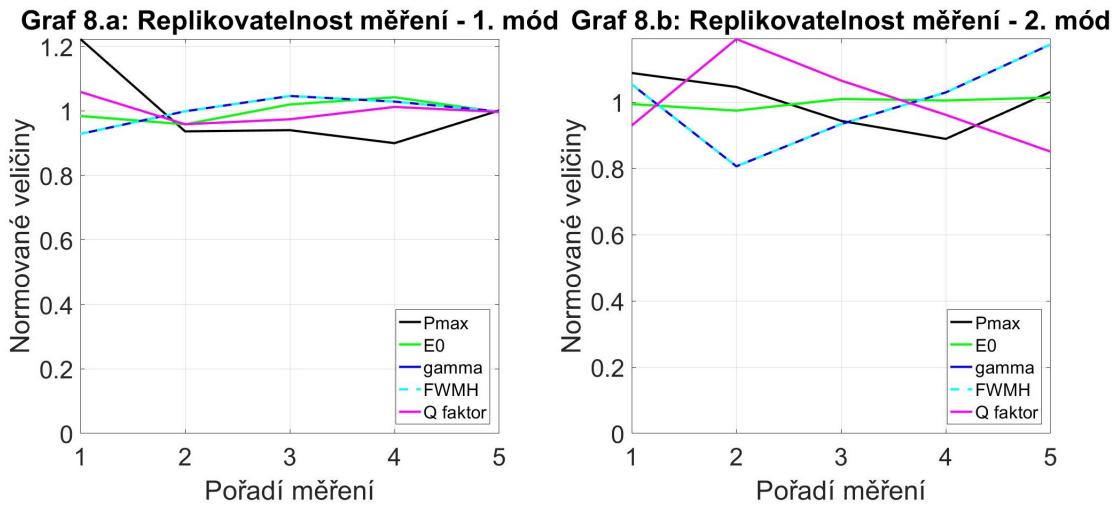
Všimněme si, že skoky v naměřených závislostech se většinou nachází na obou módech u stejného rozměru antény (například skok u antény o délce 270 nm a tloušťce 10nm). To je nejspíš způsobeno nepřesnou výrobou antén. Je-li například anténa oproti své nominální délce kratší, dojde k posunu energií plazmonových módů k vyšším hodnotám.

Poznamenejme ještě, že hodnoty pro základní mód antén o tloušťce 10 nm a délkách 420 nm a 500 nm nejsou v závislostech uvedeny. Je tomu tak proto, že se energie těchto módů nachází velmi blízko mezní hodnotě 0,4 eV nebo dokonce pod ní. Plazmonové peaky pod touto hodnotou jsou totiž velmi silně ovlivněné odečtem peaku nulových energetických ztrát a nelze je již považovat za směrodatné.



Obrázek 3.4: Disperzní závislost plazmonových polaritonů [18, 5]

Graf 8: Srovnání naměřených hodnot pěti různých plazmonických antén o týchž rozměrech



Na závěr se podíváme na graf 8. Jak již bylo zmíněno v závěru kapitoly 2.2.2, pro anténu typu částice bylo vybráno celkem 5 reprezentantů antény týchž rozměrů, a to o délce 150 nm a tloušťce 30 nm. Tyto vzorky byly přeměřeny a data zpracována stejným způsobem. Graf 8 nám dává náhled na srovnání charakteristik peaků jednotlivých vzorků. Všechny závislosti byly pro lepší přehlednost poděleny průměrnou hodnotou odpovídajících veličin.

Vidíme, že charakteristiky prvního plazmonového módu se navzájem příliš neliší. Odhad odmocniny rozptylu jednotlivých veličin činí $\sigma = 0,05$, odhad absolutní odchylky $\delta = 0,04$. U závislostí odpovídajících druhému plazmonového módu pozorujeme již větší odchylky, a to $\sigma = 0,09$ a $\delta = 0,08$, tedy v podstatě dvojnásobné oproti prvnímu módu. Stejně jako u srovnání energií antén typu částice a díra, i zde je nejspíš větší chyba druhého plazmonového módu způsobena vyšší prostorovou i spektrální koncentrací módů na vyšších energiích. Naměřený výsledek tedy může být ovlivněn vyššími módy. Největší vliv na nepřesnost výroby má pravděpodobně polykrystalický charakter zlata, který způsobuje nerovnoměrné odprašování zlata při použití fokusovaného iontového svazku. Získáme tak antény o rozdílných tvarech a rozměrech. V případě částic navíc při odprašování vznikají větší nerovnosti povrchu antény, což má výrazný vliv na vlastnosti plazmonových módů.

3.1.5. Zobrazení magnetického pole plazmonických antén

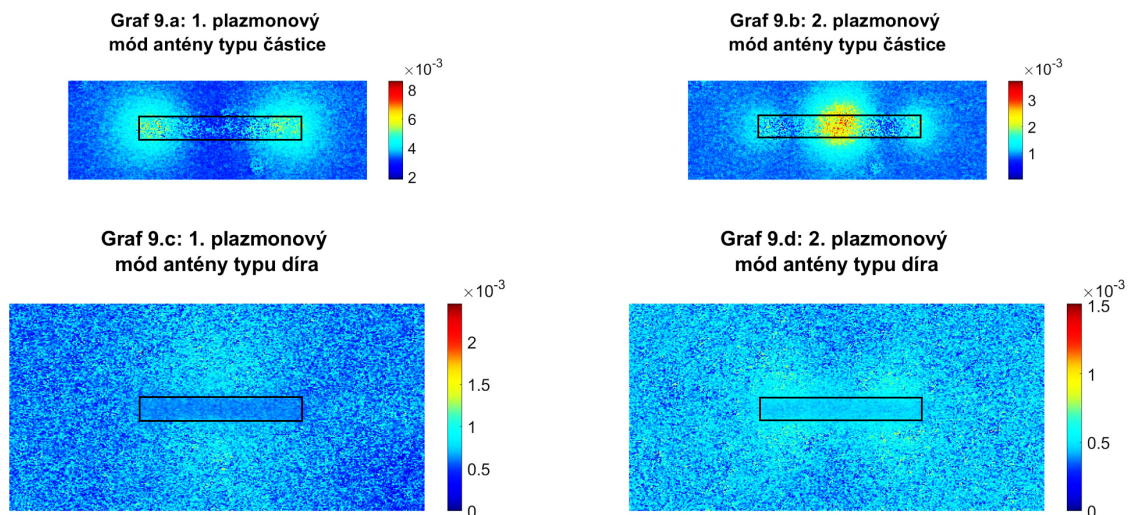
Jak bylo uvedeno v přechozí kapitole, Babinetův princip platí pro naše antény poměrně dobře. V takovém případě lze tedy na kvalitativní úrovni zaměnit magnetické pole plazmonické antény s elektrickým polem antény komplementární. V této kapitole tímto způsobem magnetické pole antén zobrazíme.

Pro tento účel opět použijeme program DigitalMicrograph. Vytvoříme zde mapu obsahující v každém pixelu integrální hodnotu hustoty pravděpodobnosti ztráty energie elektronu spočítanou pro daný energiový interval. Tímto intervalem tentokrát bude úzká oblast okolo energie plazmonového peaku odpovídajícímu zobrazovanému módu, a to o šířce 0,1 eV. Takto získaná mapa však obsahuje na oblasti bez zlata vysoký signál, který přehlušuje plazmonové módy. Z toho důvodu je nutné ještě vytvořit mapu na energiovém

intervalu $\langle -1; 1 \rangle$ eV odpovídající intenzitnímu rozložení nulových ztrát elektronů. Touto mapou pak mapu na energii plazmonu podělíme.

Na sérii obrázků níže můžeme vidět zobrazené první dva plazmonové módy, a to jak na anténě typu částice, tak na anténě typu díra. Tato dvojice komplementárních antén byla vybrána ze série vzorků o tloušťce 30 nm, protože jsme u ní pozorovali nejlepší shodu mezi částicemi a děrami. Délka antén byla zvolena 360 nm, protože jsou maxima elektrického pole daného módu velmi dobře prostorově rozlišitelná a zároveň lze plazmonové peaky překryté ZLP ještě relativně dobře spektrálně rozeznat.

Graf 9: Zobrazení plazmonových módů antény o rozměrech 360 nm x 50 nm a tloušťce 30 nm



Jak bylo diskutováno v sekci 2.2.1, v případě antény typu částice očekáváme u prvního módu maxima plošné hustoty elektrického náboje, a tedy i normálové složky elektrického pole, na krajích antény. Uprostřed antény pak předpokládáme výskyt maxima plošného proudu a s ním spojeného magnetického pole. Normálová složka tohoto pole přitom nabývá maxima po okrajích antény (ve vertikálním směru). Tato očekávání byla měřením zcela naplněna. Maximální elektrickou odezvu antény typu částice opravdu pozorujeme na jejích kratších okrajích, zatímco u antény typu díra uprostřed po delších okrajích.

V případě druhého plazmonového módu očekáváme maxima normálové složky elektrického pole nejen na krajích, ale i uprostřed antény, což se potvrdilo měřením. Magnetické pole pak předpokládáme nejsilnější mezi těmito maximy, a to v jedné čtvrtině a ve třech čtvrtinách délky antény. To je opět ve shodě s experimentem, kde jsme naměřili takto rozložené elektrické pole antény typu díra.

Zároveň můžeme na problém pohlížet tak, že máme anténu typu díra, jejíž elektrické pole naměříme přímo metodou EELS, zatímco pro zobrazení magnetického pole potřebujeme komplementární strukturu.

3.2. Numerická simulace

3.2.1. Metoda hraničních prvků

V souladu s použitou literaturou [7, 23, 17] je následující sekce psána v Gaussových jednotkách. V mnoha idealizovaných případech je možné pohlížet na spektroskopii energiových ztrát elektronů jako na problém, který lze řešit analytickými metodami. Jedná se především o rovinné, válcové či sférické povrchy. Ve většině reálných případů je však analytické řešení neznámé a musíme se tedy spokojit s numerickými metodami. Základem těchto metod bývá buď Poissonova rovnice (pokud si vystačíme s kvazistatickou aproximací) nebo Maxwellovy rovnice (při zahrnutí retardace).

V našem případě se budeme zabývat situací zahrnující retardaci. Vyjádříme si elektrické a magnetické pole pomocí vektorového potenciálu \mathbf{A} a skalárního potenciálu ϕ jako

$$\mathbf{E} = ik\mathbf{A} - \nabla\phi \quad (3.5a)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (3.5b)$$

kde k je vlnový vektor světla ve vakuu. V dalším budeme uvažovat propojení skalárního a vektorového potenciálu pomocí Lorentzovy kalibrační podmínky

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = ik\varepsilon\phi. \quad (3.6)$$

Lze odvodit [7], že pro potenciály uvnitř homogenního materiálu ohraničeného plochou S_j platí

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_{ext}(\mathbf{r}) + \int_{S_j} G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|)\sigma_j(\mathbf{s}) \, ds \quad (3.7a)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) + \int_{S_j} G_j(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|)\mathbf{K}_j(\mathbf{s}) \, ds, \quad (3.7b)$$

kde j je index označující příslušné homogenní prostředí popsané dielektrickou funkcí ε_j a ohraničené plochou S_j , σ_j a \mathbf{K}_j jsou povrchové náboje a proudy spojené s touto plochou, $\phi_{ext,j}$, resp. $\mathbf{A}_{ext,j}$ je potenciál externího zdroje v daném prostředí a G_j je Greenova funkce Helmholtzovy rovnice

$$G_j(r) = \frac{\exp(ikr\sqrt{\varepsilon_j})}{r}. \quad (3.8)$$

Ze spojitosti tangenciální složky intenzity elektrického pole a normálové složky magnetické indukce vyplývá, že i potenciály ϕ a \mathbf{A} jsou spojitě. V takovém případě lze rovnici (3.7a) přepsat do tvaru

$$\int [G_1(\mathbf{s} - \mathbf{s}')\sigma_1(\mathbf{s}') - G_2(\mathbf{s} - \mathbf{s}')\sigma_2(\mathbf{s}')] \, ds' = \phi_{ext,2}(\mathbf{s}) - \phi_{ext,1}(\mathbf{s}), \quad (3.9)$$

kde $\phi_{ext,j}$ představuje externí potenciál v prostředí j umístěný nekonečně blízko rozhraní. Obdobný vztah bychom z rovnice (3.7b) získali i pro vektorový potenciál. Vezmeme-li v úvahu také spojitost tangenciální složky intenzity magnetického pole a normálové složky

elektrické indukce, získáme další dvojici rovnic dávající do souvislosti povrchové náboje a proudy s externími potenciály, viz [17].

Metoda hraničních prvků řeší tuto soustavu integrálních rovnic pomocí diskretizace povrchu částic, a tedy i samotných integrálů. To vede na soustavu lineárních rovnic, které mohou být řešeny algebraickými metodami. Je-li N počet povrchových elementů, nabývá matice této soustavy rozměru $N \times N$. Pokud bychom namísto potenciálu řešili touto metodou rozložení celého elektromagnetického pole, nabývala by matice rozměru $3N \times 3N$ a výpočet by byl zdlouhavější.

Aplikací metody hraničních prvků na elektromagnetické problémy se poprvé zabýval prof. Javier García de Abajo z Ústavu fotonických věd na Katalánské polytechnické univerzitě. Metoda je vhodná pro systémy s jasně definovaným rozhraním. Vzhledem k diskretizaci pouze plošných rozhraní roste (za podmínky stejné velikosti elementu) řád matice N s charakteristickou velikostí systému r jako $N \propto r^2$, zatímco u objemových metod $N \propto r^3$. Na druhé straně jsou matice v BEM husté, zatímco matice v objemových technikách bývají řídké.

3.2.2. Simulace v prostředí MATLAB

Pro řešení problému kovových nanočástic metodou hraničních prvků popsanou v přechodí sekci byl dvojicí U. Hohenester a A. Trügler v roce 2012 na University of Graz vytvořen balíček funkcí MNPBEM (z anglického metal nanoparticles boundary element method) pro prostředí MATLAB. Tento balíček včetně uživatelského návodu je volně přístupný na webových stránkách univerzity [23].

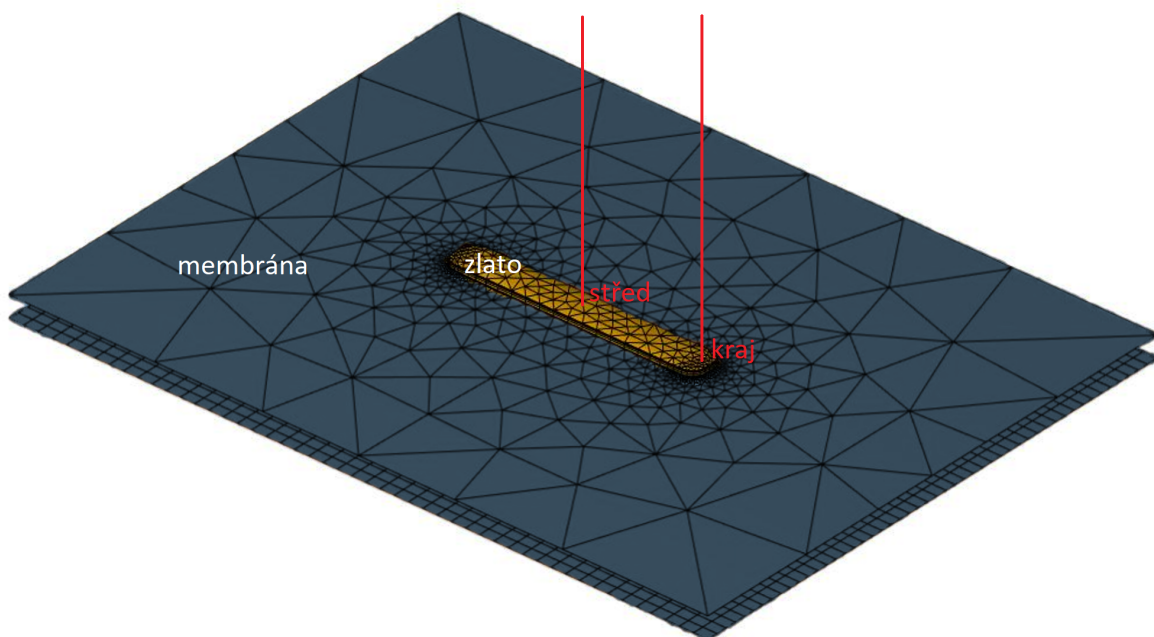
Kromě funkcí řešících Poissonovu a Maxwellovy rovnice či databáze dielektrických funkcí obsahuje i několik demonstrativních skriptů. Ty řeší různé fyzikální problémy, a to jak pomocí kvazistatické aproximace, tak pomocí retardovaných potenciálů. Tyto skripty se zabývají problematikou elektrického dipólu kmitajícího nad kovovou částicí, elektromagnetickou vlnou dopadající na tuto částici a také spektroskopii energiových ztrát elektronů.

V této práci jsme zmíněný balíček funkcí použili pro simulaci našeho problému. Pro tento účel jsme vybrali jeden z demonstrativních skriptů, který problému nejlépe odpovídá, a upravili jej dle vlastní potřeby. Je v něm popsána stříbrná nanočástice tvaru trojúhelníkového hranolu umístěná na tenké dielektrické membráně. Program pak počítá pravděpodobnost ztráty energie elektronu při průchodu touto soustavou. Struktura skriptu a úpravy, které jsme v něm provedli, jsou podrobně popsány níže. Protože antény typu díra si žádají popis jakožto neohrazeného systému, je jejich simulace výrazně náročnější. Proto jsme v této práci simulovali pouze antény typu částice.

Ve skriptu nejprve definujeme samotnou plazmonickou anténu, a to jako hranol s obdélníkovou základnou o daných rozměrech a tloušťce vyplněný materiálem o zvolené dielektrické funkci. Kvůli lepší shodě s reálnými strukturami a zamezení divergenci polí v okolí ostrých hran jsou rohy a hrany hranolu zaobleny. V našem případě je podstavou obdélník o šířce $d = 50$ nm, délce z množiny hodnot $l \in \{150; 180; 210; 240; 270; 300; 360; 420\}$ nm a tloušťce $t \in \{10; 20; 30\}$ nm. Pro anténu délky 500 nm se nepodařilo s dostupnými výpočetními prostředky simulaci úspěšně dokončit. Materiál je tvořen zlatem, jehož dielektrickou funkci popíšeme souborem hodnot naměřených v roce 2012 vědeckou skupinou R. L. Olmona na Univerzitě ve Washingtonu [16].

Povrch antény dále nahradíme soustavou bodů tvořících trojúhelníkovou síť. Důležitým parametrem této diskretizace je velikost jednotlivých trojúhelníkových ploch. Je-li příliš velká, vytvořená síť je hrubá a výsledek výpočtů nebude přesný. Naopak pro malé plochy získáme velký počet povrchových elementů, na nichž probíhá výpočet, a jeho rychlost tak výrazně poklesne. V našem výpočtu volíme jako základní počet trojúhelníkových ploch hodnotu 1000. Pro každou velikost antény pak otestujeme velikost ploch tak, aby jejich počet co nejvíce odpovídal vyžadované hodnotě. Abychom ověřili konvergenci výpočtu při tomto nastavení, vybrali jsme jednu anténu, na které jsme provedli opakovaný výpočet, při kterém jsme měnili velikost ploch. Srovnání výsledků z těchto výpočtů je podrobně diskutováno v sekci 3.2.3.

Membránu, na které je částice umístěna, definujeme jako dvojici rovnoběžných ploch. Pokud by byla tvořena uzavřeným objektem, vznikaly by v ní optické módy, které by nežádoucím způsobem ovlivňovaly měřená EEL spektra. Vzdálenost ploch volíme stejnou, jako je tloušťka membrány v experimentu, tedy 30 nm. Materiál mezi plochami popíšeme pomocí dielektrické konstanty[27] rovné $\varepsilon = 4,1853$. Velikost ploch jsme však museli omezit kvůli výpočetním možnostem použitého počítače, a to na rozměr $750 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$. Každou plochu opět diskretizujeme. Počet povrchových prvků však může být nižší, protože pole plazmonů jsou lokalizovaná na oblasti antény a pole v oblasti holé membrány jsou slabá.



Obrázek 3.5: Soustava antény a membrány vytvořená pomocí balíčku MNPBEM s vyznačenou oblastí dopadu elektronů

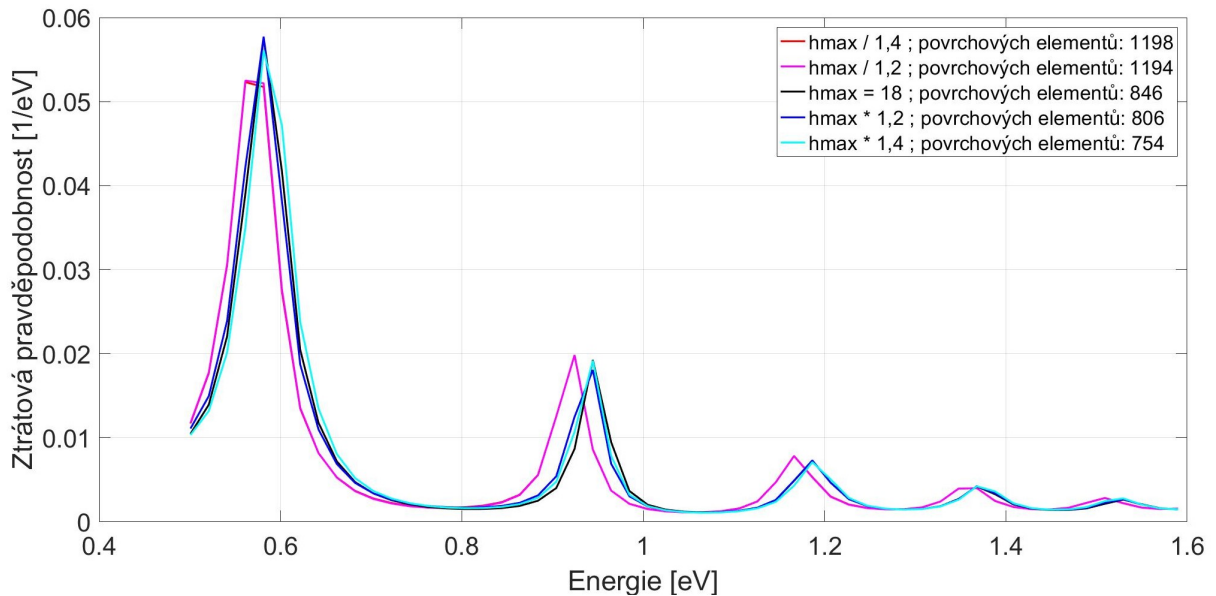
Takto definovanou sestavu složenou z kovové částice a dielektrické membrány nyní ozáříme elektronovým svazkem, tedy definujeme veličiny ϕ_{ext} (rovnice 3.9) a \mathbf{A}_{ext} . Parametry svazku, které můžeme nastavit, jsou jeho šířka, energie a oblast, na kterou dopadá. Šířku volíme 0,2 nm a energii 120 keV (stejně jako v experimentu). Tímto svazkem pak míříme na kraj antény a do jejího středu (viz obrázek 3.5), kde očekáváme silnou elektrickou odezvu odpovídající prvním dvěma plazmonovým módům.

Pro samotné výpočty je důležité stanovit, na kterých energiích chceme pravděpodobnost ztráty spočítat. Ve shodě s experimentem volíme interval $\langle 0, 4; 2,8 \rangle$ eV, a to s krokem 0,02 eV.

Program následně počítá povrchové náboje a proudy, z nichž spočítá pravděpodobnosti energetických ztrát elektronů, a to jak pro ztráty spojené s excitací lokalizovaných povrchových plazmonů, tak pro ztráty spojené s objemovými excitacemi při průchodu elektronu materiálem, zejména mezipásovými a vnitropásovými přechody.

3.2.3. Ztrátová spektra získaná simulací

Graf 10: Ověření konvergence použitím různých velikostí povrchových elementů h_{\max}

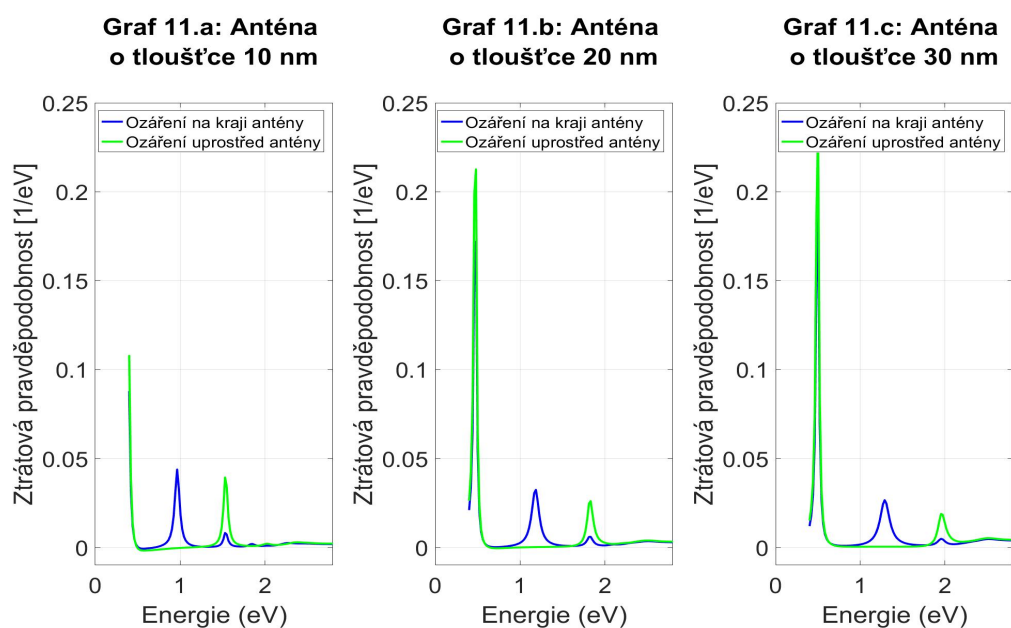


Nejprve věnujme pozornost konvergenci simulace. Protože byl při výpočtech volen přibližně stejný počet povrchových elementů pro všechny rozměry antén, vzniká u nejdelších struktur nejhrubší síť. Očekáváme tedy, že konvergence výpočtu bude nejhorší právě u dlouhých antén. Z tohoto důvodu volíme pro její ověření částici délky 420 nm a tloušťky 10 nm.

Pro tuto anténu byla spektra vypočítána při několika různých nastaveních. Získané závislosti jsou v grafu 10 zobrazeny v omezeném energetickém intervalu, a to $\langle 0,5; 1,6 \rangle$, aby lépe vynikly plazmonové módy a abychom lépe rozeznali spektra odpovídající různým nastavením. Klíčovým parametrem pro přesnost výpočtu je množství povrchových elementů a s ním související jejich velikost. Základní hodnota h_{\max} tohoto parametru představující vzdálenost středů sousedních ploch byla stejně jako u ostatních částic stanovena tak, aby byl počet povrchových elementů co nejbližší číslu 1000. Pro další simulace jsme tuto hodnotu vynásobili faktorem z množiny $\{\frac{1}{1,4}; \frac{1}{1,2}; 1,2; 1,4\}$.

Simulace odpovídající velikosti povrchového elementu h_{\max} a vyšší si prakticky dokonale odpovídají. K jisté odchylce dochází při snížení tohoto parametru. Peaky se tak posunou směrem k nižším hodnotám energií. Posun prvního peaku činí 0,01 eV, u druhého peaku pak 0,02 eV. Rozdíl mezi získanými závislostmi tedy není příliš výrazný. Spektra pro plochu $\frac{h_{\max}}{1,2}$ a $\frac{h_{\max}}{1,4}$ se dokonce zcela překrývají. Přesnost simulací tedy můžeme považovat za dostatečnou.

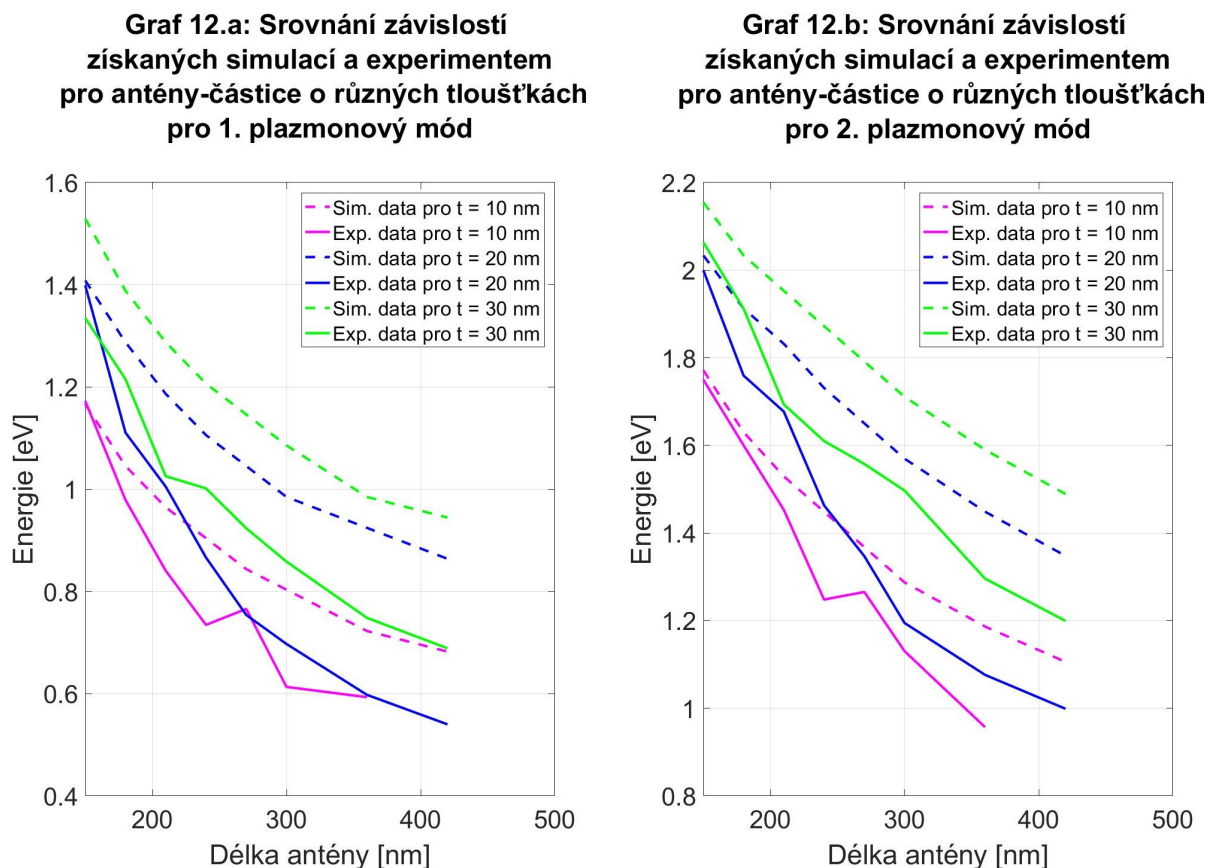
Graf 11: Simulovaná spektrální závislost hustoty pravděpodobnosti energie ztráty pro anténu-částici o rozměrech 210 nm x 50 nm



Graf 11 zobrazuje sérii simulací pro antény o délce 210 nm a o různých tloušťkách. Peak na nejnižší energii neodpovídá plazmonovým peakům a nemá žádný fyzikální význam. Jedná se o artefakt metody, pravděpodobně způsobený okrajovými podmínkami. Nebudeme jej tedy dále uvažovat. Další dva nejvýraznější peaky již odpovídají prvním dvěma plazmonovým módům. U modré křivky znázorňující odezvu na ozáření na kraji antény pozorujeme kromě výrazného peaku prvního plazmonového módu i zbývající módy. U zelené křivky odpovídající ozáření uprostřed pozorujeme peaky pro každý sudý plazmonový mód. To je ve shodě s naší představou lokalizovaného povrchového plazmonového polaritonu jako stojaté vlny na struně, jak bylo diskutováno v sekci 2.2.1.

3.3. Srovnání výsledků získaných měření a simulací

Graf 12: Srovnání závislosti lokalizovaného povrchového plazmonového polaritonu na délce plazmonické antény



Podívejme se nyní na srovnání výsledků z měření a ze simulací. Graf 12 zobrazuje závislosti energie plazmonových peaků na délce antény. Naměřené i simulované závislosti jsou zde vyneseny pro různé tloušťky zlata.

Všechny závislosti mají klesající trend. Zároveň jak pro experiment, tak pro simulace platí, že s rostoucí tloušťkou roste i energie plazmonových módů. Největší shodu mezi naměřenými a simulovanými závislostmi pozorujeme pro nejkratší délku, u antény tloušťky 10 nm dochází dokonce k překryvu obou závislostí. Dále se však jednotlivé dvojice křivek rozcházejí. U simulovaných závislostí přitom pozorujeme výrazně nižší sklon křivek.

Vzhledem k tomu, že naměřené tloušťky vyrobených plazmonických antén jsou zhruba 1,35 krát větší než nominální tloušťky použité v simulaci, očekávali bychom, že naměřené závislosti budou oproti simulacím na vyšších energiích, což ovšem nenastává.

Odchytky závislostí mohou být dány nepřesností výroby, kdy reálná délka antén by mohla být větší než nominální. Zároveň mohlo dojít k chybě při odečtu ZLP z naměřených spekter. Dielektrická funkce zlata použitá v simulacích navíc nemusí přesně odpovídat reálným hodnotám.

Závěr

Cílem této práce bylo seznámit se s Babinetovým principem a ověřit jeho platnost pro reálné kovové struktury zvané plazmonické antény. Z toho důvodu jsme se zabývali výrobou těchto struktur o různých rozměrech a měřili jejich optickou odezvu.

K výrobě plazmonických antén jsme použili Kaufmanův iontový zdroj, pomocí něž jsme vyrobili na trojici křemíkových membrán homogenní zlaté vrstvy o tloušťkách 10 nm, 20 nm a 30 nm. Do těchto vrstev jsme následně vytvářeli struktury pomocí fokusovaného iontového svazku. Získali jsme tak dvojice komplementárních struktur, kde antény typu částice byly tvořeny zlatým hranolem uprostřed odprášené oblasti, jehož základna měla tvar obdélníku šířky 50 nm a délky $\langle 150; 500 \rangle$ nm. Antény typu díra pak představovaly rozlehlou zlatou vrstvou s otvorem týchž rozměrů.

Pro měření elektrického pole jsme zvolili spektroskopii energiových ztrát elektronů. Získali jsme tak mapy spektrálních závislostí množství elektronů, které při průchodu vzorkem ztratily danou energii. Z těchto spekter jsme odečtem peaku nulových ztrát elektronů extrahovali peaky odpovídající plazmonovým módům. Ty jsme dále proložili Lorentzovou křivkou použitím metody nejmenších čtverců a určili jsme tak hodnoty jejich centrální energie.

U získaných hodnot jsme pozorovali poměrně velkou shodu mezi energiemi plazmonových módů vzájemně komplementárních struktur u všech rozměrů. Babinetův princip tedy platí dobře v celém rozsahu měření. Vzhledem k tomu, že nejlepší shoda odpovídala anténám tloušťky 30 nm, nemůžeme mluvit o zhoršení výsledků pro větší tloušťky antén, jak bychom očekávali z podmínek Babinetova principu. Hypotetickým vysvětlením může být částečná propustnost materiálu, která je kompenzována zvětšením jeho tloušťky. Protože předpoklady Babinetova principu jsou nekonečně tenká a současně dokonale nepropustná vrstva, mohly by se tak protichůdné efekty tloušťky částečně vyrušit. Tuto hypotézu je možné v dalších pracích podrobněji prozkoumat.

Zároveň jsme pozorovali větší odchylky při krátkých rozměrech antény. To může být způsobené závislostí vodivosti materiálu na energii. Pro krátké antény totiž vznikají plazmonové módy na vyšších energiích, kde vodivost zlata klesá. Protože vodivost materiálu souvisí s jeho odrazivostí, roste tak propustnost vrstvy a předpoklady Babinetova principu jsou narušeny.

Dalším cílem této práce bylo zobrazit magnetické pole plazmonických antén. Vzhledem k platnosti Babinetova principu pro všechny měřené rozměry jsme mohli zobrazit magnetické pole na kvalitativní úrovni pomocí elektrického pole komplementární struktury. Rozložení normálové složky elektrického pole povrchového plazmonového polaritonu lokalizovaného na anténě jsme kvalitativně popsali pomocí barevných map. Jednotlivé odstíny zde představují množství elektronů, které v daném bodě ztratily energii odpovídající vybranému plazmonovému módu. Protože pro měření magnetického pole v optické

oblasti zatím neexistuje přímá metoda, mohli bychom tímto způsobem kvalitativně zobrazit magnetické pole i složitějších struktur.

V této práci jsme kromě experimentálního měření také numericky simulovali tento problém. Výpočty používají Maxwellovy rovnice pro určení povrchových nábojů a proudů ze znalosti externích potenciálů. Pro řešení této úlohy jsme použili metodu hraničních prvků, která diskretizuje povrch kovové částice, na níž je výpočet prováděn. Převádí tak analytický problém na soustavu lineárních rovnic, které dále řeší. Výsledky dobře reprodukuje kvalitativní chování experimentálně získaných dat.

Literatura

- [1] MAIER, Stefan Alexander. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, NY: Springer, 2007. ISBN 0-387-33150-6.
- [2] JACKSON, John David. *Classical Electrodynamics*. Třetí vydání. Hoboken, NJ: John Wiley, 1999. ISBN 0-471-30932-X.
- [3] GRIFFITHS, David Jeffrey. *Introduction to Electrodynamics*. Čtvrté vydání. Cambridge University Press, 2017. ISBN 978-1-108-42041-9.
- [4] DUB, Petr, Radek KALOUSEK a Jiří PETRÁČEK. *Vybrané problémy z teorie elektromagnetického pole a ze speciální teorie relativity* [online]. Brno: Ústav fyzikálního inženýrství, 2020 [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: http://physics.fme.vutbr.cz/files/981/Vybrane_problemy_z_elektrodynamiky_a_specialni_teorie_relativity.pdf
- [5] KITTEL, Charles. *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: Academia, 1985
- [6] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER. *Fyzika: Sazek 2*. Druhé přepracované vydání. Brno: VUTIUM, 2013. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [7] GARCÍA DE ABAJO, Francisco Javier. Optical excitations in electron microscopy. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2010, **82** [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.209>
- [8] HORÁK, Michal at al. Limits of Babinet's principle for solid and hollow plasmonic antennas. *Scientific Reports* [online]. 2019, 9(4004) [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40500-1>
- [9] KŘÁPEK, Vlastimil et al. Independent engineering of individual plasmon modes in plasmonic dimers with conductive and capacitive coupling. *Nanophotonics* [online]. 2019, **9**(3) [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0326>
- [10] CHERQUI, Charles, et al. Characterizing Localized Surface Plasmons Using Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry* [online]. 2016, **67**(1) [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121612>
- [11] DAVIS, Timhoty J., et al. Plasmonic circuits for manipulating optical information. *Nanophotonics* [online]. 2016, **6**(3) [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0131>

- [12] LOSQUIN, Arthur a Mathieu KOČIAK. Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States. *ACS Photonics* [online]. 2015, **2**(11) [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00416>
- [13] BABURIN, Aleksandr S., et al. Silver-based plasmonics: golden material platform and application challenges [Invited]. *Optical Materials Express* [online]. 2019, **9**(2) [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/OME.9.000611>
- [14] HORÁK, Michal a Tomáš ŠIKOLA. Influence of experimental conditions on localized surface plasmon resonances measurement by electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* [online]. 2020, **216** [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2020.113044>
- [15] IAKOUBOVSKII, Konstantin, et al. Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy. *Microscopy Research and Technique* [online]. 2008, **71**(8) [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jemt.20597>
- [16] OLMON, Robert L., et al. Optical dielectric function of gold. *American Physical Society* [online]. 2012, **86**(23) [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235147>
- [17] HOHENESTER, Ulrich. MNPBEM – A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications* [online]. 2012, **183**(2) [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.09.009>
- [18] DVOŘÁK, Petr. *Nanofotonika*. Brno, 2018. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [19] HORÁK, Michal. *Electron microscopy and spectroscopy in plasmonics*. Brno, 2019. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [20] LIGMAJER, Filip. *Advanced plasmonic materials for metasurfaces and photochemistry*. Brno, 2018. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [21] KVAPIL, Michal. *Plazmonické rezonanční antény*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [22] NEUMAN, Tomáš. *Studium vlastností povrchových plazmonových polaritonů pomocí rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství.
- [23] MNPBEM: A Matlab Toolbox. *Institut für Physik* [online]. *Universität Graz*, 2011 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://physik.uni-graz.at/~uxh/mnpbem/mnpbem.html>

- [24] DUB, Petr. *Přednášky z předmětu Fyzika pevných látek: Lekce V - Fyzika kovů* [online]. Ústav fyzikálního inženýrství, 2020 [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: http://physics.fme.vutbr.cz/files/vyuka/FPL/prednasky/Lekce%20V.1_Fyzika%20kovu%20I.pdf
- [25] Kaufman Source. *Kaufman Robinson* [online]. 2020 [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://ionsources.com/about-kaufman-robinson/kaufman-source/>
- [26] What is Plasma Cleaning? *Plasma Etch* [online]. 2020 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.plasmaetch.com/plasma-cleaning.php>
- [27] Optical constants of Si₃N₄ (Silicon nitride). *Refractive index database* [online]. [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://refractiveindex.info/?shelf=main-book=Si3N4page=Luke>

Seznam použitých zkratek a symbolů

TM	transverzálně magnetický
TE	transverzálně elektrický
NH	nominální hodnota
EELS	spektroskopie energiových ztrát elektronů
EEL	energievá ztráta elektronu
ZLP	peak nulových ztrát
BEM	metoda hraničních prvků