



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**OPTICKÁ ODEZVA INFRAČERVENÝCH PLAZMONICKÝCH  
ANTÉN ZA PŘÍTOMNOSTI TENKÉ VRSTVY OXIDU  
KŘEMIČITÉHO**

OPTICAL RESPONSE OF INFRARED PLASMONIC ANTENNAS IN PRESENCE OF SILICON DIOXIDE THIN  
FILM

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Vladimír Biolek**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Michal Kvapil, Ph.D.**

**BRNO 2017**



## Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Bc. Vladimír Biolek</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Michal Kvapil, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2016/17

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 diplomové práce:

### **Optická odezva infračervených plazmonických antén za přítomnosti tenké vrstvy oxidu křemičitého**

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

Optická odezva plazmonických antén s rezonanční vlnovou délkou dipólového modu lokalizovaných povrchových plazmonových polaritonů ve střední infračervené části elektromagnetického spektra se znatelně mění v přítomnosti vrstvy oxidu křemičitého pod anténou. Práce by tak měla studovat a objasnit mechanismus, jakým vrstva oxidu křemičitého mění optickou odezvu infračervených plazmonických antén.

#### **Cíle diplomové práce:**

- Rešeršní studie problematiky silné vazby mezi plazmonovými a fononovými mody.
- Simulace optické odezvy infračervených plazmonických antén za přítomnosti tenké vrstvy oxidu křemičitého.
- Depozice, popř. růst, vrstvy oxidu křemičitého přesně definované tloušťky na vhodném substrátu.
- Výroba infračervených plazmonických antén na připravené vrstvě oxidu křemičitého.
- Měření optické odezvy vyrobených antén a srovnání s výsledky simulací.
- Diskuze získaných výsledků s důrazem na vliv tenké vrstvy oxidu křemičitého.

#### **Seznam literatury:**

Wan W., Yang X., Gao J.: Strong coupling between mid-infrared localized plasmons and phonons. Opt. Express 24, 2016, 12367.

Frimmer M., Novotny L.: The classical Bloch equations. Am. J. Phys. 82, 2014, 947.

Törmä P., Barnes W. L.: Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review. Rep. Prog. Phys. 78, 2015, 013901.

Maier S. A.: Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer 2007.

Lindquist N. C. et al.: Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics. Rep. Prog. Phys. 75, 2012, 036501.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá optickou odezvou rezonančních infračervených antén na tenké vrstvě oxidu křemičitého. Nejdříve je rozebrán teoretický popis elektromagnetického pole na rozhraní kovu a dielektrika. Dále jsou popsány experimentální a výpočetní metody použité v této práci a režim silné vazby mezi dvěma systémy. Nakonec je pomocí Fourierovské infračervené spektroskopie a FDTD simulací studována a diskutována optická odezva infračervených antén na tenké vrstvě oxidu křemičitého, která ukazuje silnou vazbu mezi lokalizovanými plazmony a fonony v oxidu křemičitém.

## **Summary**

The diploma thesis deals with the optical response of resonant infrared antennas on silicon dioxide thin film. At first, theory of electromagnetism at metal/dielectric interfaces is described. In the next part, experimental and numerical methods used in the thesis are described and strong coupling between two systems is explained. In the final part of the thesis, the optical response of resonant infrared antennas on a silicon dioxide thin film is studied by Fourier transform Infrared Spectroscopy and FDTD simulations which both show the strong coupling between localized plasmons and phonons in silicon dioxide.

## **Klíčová slova**

FDTD, FTIR, lokalizované povrchové plazmony, plazmonické rezonanční antény, silná vazba

## **Keywords**

FDTD, FTIR, localized surface plasmons, plasmonic resonant antennas, strong coupling

BIOLEK, V. *Optická odezva infračervených plazmonických antén za přítomnosti tenké vrstvy oxidu křemičitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 57 s. Vedoucí Ing. Michal Kvapil, Ph.D.



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

Bc. Vladimír Biolek





Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu Ing. Michalu Kvapilovi, Ph.D. za vedení při mé diplomové práci, korekturu textu a pomoc s návrhy FDTD simulací. Dále Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi, Ph.D. za pomoc s výrobou vzorků, Bc. Igoru Turčanovi a Ing. Petru Dvořákovi za naprášení kovové vrstvy. Hlavně bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni za podporu a vytvoření příjemného zázemí.

Bc. Vladimír Biolek



# Obsah

Úvod	1
<b>1 Plazmonika</b>	<b>3</b>
1.1 Teorie elektromagnetického pole	3
1.1.1 Maxwellovy rovnice a šíření elektromagnetické vlny	3
1.1.2 Dielektrická funkce volného elektronového plynu	7
1.1.3 Lorentzův model	8
1.2 Povrchové plazmonové polaritony na rozhraní kovu a dielektrika	9
1.2.1 Vlnová rovnice	9
1.2.2 Povrchové plazmonové polaritony	12
1.2.3 Lokalizované povrchové plazmony	14
1.3 Infračervené rezonanční antény	18
<b>2 Použité metody</b>	<b>21</b>
2.1 Elektronová litografie	21
2.1.1 Nanesení rezistu na povrch substrátu	21
2.1.2 Expozice rezistu elektronovým svazkem	22
2.1.3 Vyvolání rezistu	23
2.1.4 Proces <i>lift-off</i>	23
2.2 Depozice atomových vrstev	23
2.2.1 Model růstu vrstvy TiO <sub>2</sub>	24
2.2.2 Růst vrstvy SiO <sub>2</sub>	25
2.3 Fourierovská infračervená spektroskopie	25
2.4 FDTD výpočetní metoda	28
<b>3 Silná vazba</b>	<b>31</b>
3.1 Model vázaných harmonických oscilátorů	31
3.2 Silná vazba mezi plazmonovými a fononovými mody	33
<b>4 Vliv tenké vrstvy SiO<sub>2</sub> na optickou odezvu zlatých infračervených rezonančních antén</b>	<b>35</b>
4.1 Infračervená spektroskopie antén na tenké vrstvě SiO <sub>2</sub>	35
4.1.1 Volba vhodného substrátu	35
4.1.2 Výroba a měření vzorků	36
4.1.3 Vliv vrstvy SiO <sub>2</sub> na optické vlastnosti IR rezonanční antény	37
4.2 Numerická simulace optické odezvy antén na tenké vrstvě SiO <sub>2</sub>	43
4.2.1 Návrh simulací	44
4.2.2 Vyhodnocení simulací	46
4.3 Diskuze výsledků	50
<b>5 Závěr</b>	<b>51</b>
Závěr	51
Dodatek	57



# Úvod

Plazmonika tvoří hlavní část nanofotoniky, která zkoumá, jak může být elektromagnetické pole upoutáno do rozměrů menších než je vlnová délka použitého záření. Je založena na interakci mezi elektromagnetickým zářením a vodivostními elektrony na kovovém rozhraní nebo v malých kovových nanostrukturách. Za určitých podmínek jsme pomoci vnějšího elektromagnetického záření schopni vybudit na rozhraní kovu a dielektrika oscilace plynu vodivostních elektronů, kterým se říká plazmony. Pokud se tyto elektromagnetické oscilace šíří na rozhraní kovu a dielektrika, hovoříme o tzv. povrchových plazmonových polaritonech. Tyto povrchové plazmonové polaritony ovšem nejsme schopni vybudit přímým osvětlením. Pokud se tyto oscilace nešíří, hovoříme o tzv. lokalizovaných povrchových plazmonech, což jsou excitace, které jsme schopni vybudit přímým osvětlením kovové nanočástice. Kovovým částicím, které jsou navrženy tak, aby na jejich rozhraní bylo možné vybudit infračervených záření lokalizované plazmony, se říká infračervené antény.

Infračervená anténa je kovová nanostruktura s charakteristickým rozměrem v řádu vlnové délky použitého záření. Tyto antény přeměňují volně se šířící infračervené záření na lokalizovanou energii a obráceně. Přicházející záření se přemění na lokalizované povrchové plazmonové polaritony na rozhraní antény a substrátu, které způsobí výrazné zesílení a lokalizování elektromagnetického pole v blízkém okolí antény. V této práci byly studovány antény ve tvaru nanodrátu, které vykazují silnou rezonanci, když vektor intenzity elektrického pole  $\vec{E}$  přicházejícího záření o rezonanční vlnové délce  $\lambda_{\text{rez}}$  je rovnoběžný s hlavní osou antény. Vlastnosti infračervených antén jsou závislé na této lokalizované plazmonové rezonanci, která je ovlivněna tvarem, velikostí, okolím, materiálem antény a vazbou antény (například s tenkou vrstvou) [1].

Infračervené antény (nebo ve viditelné a infračervené oblasti souhrnně nazývané optické antény) již mají mnoho aplikací. Díky schopnosti vytvářet silně zesílené lokalizované elektromagnetické pole a velkému absorpčnímu průřezu [2] se používají například k zobrazování v nanoměřítcích [3, 4], ve spektroskopii [5, 6] a mnoha dalších oblastech.

Cílem této práce je studovat vliv tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$  na optické vlastnosti rezonančních infračervených antén pomocí infračervené spektroskopie a pomocí numerické simulace využívající metodu konečných diferencí v časové doméně (FDTD, z anglického *Finite Difference Time Domain Simulations*). V první kapitole se zabýváme plazmonikou, tedy teorií elektromagnetického pole na rozhraní kovu a dielektrika. Ve druhé kapitole se zabýváme použitými metodami v této práci, diskutujeme jak experimentální metody, tak i výpočetní metodu FDTD. Ve třetí kapitole diskutujeme podmínky silné vazby mezi systémy. Ve čtvrté kapitole se zabýváme experimentem a simulacemi optické odezvy zlatých rezonančních infračervených antén na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  a diskusí dosažených výsledků.



# 1. Plazmonika

V této kapitole budou shrnuty nejdůležitější skutečnosti a jevy elektromagnetického pole kovů. Dále se tato kapitola bude zabývat elektromagnetickými excitacemi na rozhraní kovu a dielektrika, které vznikají oscilacemi plynu vodivostních elektronů v kovu vyvolanými dopadem elektromagnetického záření. Na závěr této kapitoly budou představeny rezonanční infračervené antény, což jsou kovové nanostruktury v rozměrech vlnové délky použitého záření, které účinně přeměňují volně se šířící elektromagnetické záření na lokalizovanou energii a obráceně.

## 1.1. Teorie elektromagnetického pole

V této kapitole budou matematicky popsány nejdůležitější jevy elektromagnetického pole, kterými je možné popsat chování povrchových plazmonových polaritonů SPP (z anglického *Surface Plasmon Polaritons*).

### 1.1.1. Maxwellovy rovnice a šíření elektromagnetické vlny

Makroskopické elektromagnetické jevy jsou popsány pomocí makroskopických Maxwellových rovnic, které jsou zde uvedeny v diferenciálním tvaru [7, 8]

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t), \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.4)$$

kde  $\vec{E}$  označuje intenzitu elektrického pole,  $\vec{D}$  elektrickou indukci,  $\vec{H}$  magnetickou intenzitu,  $\vec{B}$  indukci magnetického pole,  $\vec{J}$  hustotu volného proudu a  $\rho$  hustotu volného náboje. Tyto rovnice obsahují celkem 16 neznámých, ovšem tento počet je možné vhodnými prostředím značně zmenšit<sup>1</sup>. Je nutné podotknout, že makroskopické Maxwellovy rovnice popisují pole, do kterých není zahrnuta mikroskopická podstata materiálu. Nábojová a proudová hustota jsou spojitými funkcemi času a prostoru. Pokud bychom chtěli popsat elektromagnetické pole v rozměrech atomů, je nutné použít mikroskopické Maxwellovy rovnice, které popisují hmotu jako soubor nabitých a nenabitých částic.

Z Maxwellových rovnic můžeme snadno vyjádřit zákon zachování náboje. Vyjdeme z rovnice (1.4), na kterou použijeme operaci divergence

$$\nabla \cdot \left( \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right) = \nabla \cdot \left( \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right). \quad (1.5)$$

---

<sup>1</sup>Pro lineární, izotropní, homogenní prostředí bez volných nábojů a proudů můžeme elektromagnetické pole popsat pomocí 2 skalárních polí, místo původních 16 neznámých.

Protože je elektrické i magnetické pole popsáno spojitou funkcí a má spojitou i první časovou i prostorovou derivaci, nezáleží na pořadí derivování, a můžeme tedy zaměnit pořadí časové a prostorové derivace

$$\nabla \cdot (\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t)) = \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial (\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t))}{\partial t}. \quad (1.6)$$

Jelikož platí, že  $\nabla \cdot \nabla \times \vec{H}$  je 0 a s přihlédnutím k rovnici (1.1) můžeme rovnici (1.6) přepsat na rovnici popisující zákon zachování náboje

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (1.7)$$

Čtyři makroskopické Maxwellovy rovnice můžeme propojit pomocí polarizace  $\vec{P}$  a magnetizace  $\vec{M}$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t), \quad (1.8)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}(\vec{r}, t) - \vec{M}(\vec{r}, t), \quad (1.9)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua<sup>2</sup> a  $\mu_0$  je permeabilita vakua<sup>3</sup>. V následujícím textu budeme uvažovat pouze nemagnetické materiály, tedy magnetizaci můžeme zanedbat a budeme se zabývat pouze polarizací. Polarizace popisuje hustotu elektrických dipólových momentů v jednotce objemu uvnitř materiálu. Je spojena s vnitřní hustotou volného náboje vztahem

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho. \quad (1.10)$$

Porovnáním vztahů (1.10) se vztahem (1.7) obdržíme propojení hustoty proudu s polarizací

$$\vec{J} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}. \quad (1.11)$$

Dále se budeme zabývat pouze lineárními, izotropními, a nemagnetickými materiály. Tedy můžeme definovat následující vztahy

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

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}, \quad (1.13)$$

kde  $\varepsilon$  je dielektrická funkce neboli relativní permitivita a  $\mu$  je relativní permeabilita. Pro nemagnetické materiály je relativní permeabilita  $\mu = 1$ . Lineární vztah mezi intenzitou elektrického pole  $\vec{E}$  a elektrickou indukcí  $\vec{D}$  můžeme definovat také pomocí dielektrické susceptibility  $\chi$ , která popisuje lineární vztah mezi polarizací  $\vec{P}$  a intenzitou elektrického pole  $\vec{E}$ , tedy schopnost materiálu se polarizovat

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}. \quad (1.14)$$

---

<sup>2</sup> $\varepsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$

<sup>3</sup> $\mu_0 \approx 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ Hm}^{-1}$



Kombinací vztahů (1.8), (1.12) a (1.14) získáme vztah mezi dielektrickou funkcí  $\varepsilon$  a dielektrickou susceptibilitou  $\chi$  jako

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (1.15)$$

Vztah mezi hustotou proudu  $\vec{J}$  a intenzitou elektrického pole  $\vec{E}$  je definován pomocí vodivosti  $\sigma$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}. \quad (1.16)$$

Rovnice (1.12), (1.13) a (1.16) se souhrnně nazývají konstitutivní vztahy. Jsou to lineární rovnice, které popisují chování látky pod vlivem pole. Na rozhraní dvou materiálů musí platit následující okrajové podmínky

$$\left(\vec{D}_2 - \vec{D}_1\right) \cdot \vec{n} = \sigma, \quad (1.17)$$

$$\left(\vec{B}_2 - \vec{B}_1\right) \cdot \vec{n} = 0, \quad (1.18)$$

$$\vec{n} \times \left(\vec{E}_2 - \vec{E}_1\right) = 0, \quad (1.19)$$

$$\vec{n} \times \left(\vec{H}_2 - \vec{H}_1\right) = \vec{K}, \quad (1.20)$$

kde  $\sigma$  je plošná hustota volných nábojů na rozhraní a  $\vec{K}$  je povrchová hustota volného proudu na rozhraní.

Pokud jsou parametry prostředí funkcí frekvence, tak se prostředí nazývá časově disperzní prostředí. Elektromagnetické pole v lineárním prostředí může být napsáno jako superpozice monochromatických polí ve tvaru

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{k}, \omega) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (1.21)$$

kde  $\vec{k}$  je vlnový vektor a  $\omega$  je úhlová frekvence. Tedy ve frekvenční doméně může být elektrická indukce  $\vec{D}$  a hustota proudu  $\vec{J}$  vyjádřena jako

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega), \quad (1.22)$$

$$\vec{J}(\vec{k}, \omega) = \sigma(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega). \quad (1.23)$$

Porovnáním rovnice (1.10) s rovnicí (1.23), získáme následující vztah

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \sigma \vec{E}. \quad (1.24)$$

Ve frekvenční doméně můžeme výraz  $\frac{\partial}{\partial t}$  nahradit výrazem  $-i\omega$ . Tedy předchozí vztah můžeme přepsat na

$$-i\omega \vec{P} = \sigma \vec{E}. \quad (1.25)$$

Dosazením ze vztahu (1.8) za polarizaci  $\vec{P}$ , upravíme rovnici na

$$-i\omega (\vec{D} - \varepsilon_0 \vec{E}) = \sigma \vec{E}. \quad (1.26)$$

Po jednoduché úpravě vyjádříme elektrickou indukci  $\vec{D}$  jako

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \left( 1 + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \vec{E}. \quad (1.27)$$

Porovnáním se vztahem (1.12) můžeme vyjádřit dielektrickou funkci jako

$$\varepsilon(\vec{k}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\vec{k}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (1.28)$$

Když interaguje světlo s kovem, můžeme obecný tvar dielektrické funkce  $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$  zjednodušit do limity prostorově lokální odezvy jako  $\varepsilon(\vec{k} = \vec{0}, \omega)$ . Toto zjednodušení je platné pouze tehdy, když vlnová délka záření  $\lambda$  je výrazně větší než všechny charakteristické rozměry, jako například rozměr elementární buňky nebo volná dráha elektronů. Toto je obecně splněno pro UV záření a vyšší vlnové délky. Obecně jsou dielektrická funkce  $\varepsilon$  a vodivost  $\sigma$  komplexními funkcemi frekvence  $\omega$ , tedy

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1.29)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega). \quad (1.30)$$

V optických frekvencích může být dielektrická funkce  $\varepsilon$  spočítána pomocí komplexního indexu lomu materiálu  $\tilde{n}(\omega) = n_1(\omega) + i\kappa(\omega)$ <sup>4</sup> jako  $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$ , což explicitně vede na výrazy

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - \kappa^2, \quad (1.31)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_1\kappa, \quad (1.32)$$

$$n_1^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1.33)$$

$$\kappa^2 = -\frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (1.34)$$

$\kappa$  se nazývá koeficient útlumu a určuje optickou absorpci elektromagnetických vln, které se šíří prostředím. Koeficient útlumu  $\kappa$  souvisí s absorpčním koeficientem  $\alpha$  v Beerově zákoně<sup>5</sup> vztahem

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c}. \quad (1.35)$$

Proto imaginární část  $\varepsilon_2$  dielektrické funkce popisuje absorpci v materiálu. Když  $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$ , tak reálná část  $n$  indexu lomu je dána  $\sqrt{\varepsilon_1}$ .

<sup>4</sup>Komplexní index lomu jsme označili jako  $\tilde{n}(\omega)$  protože dále v textu budeme používat  $n$  jako označení pro počet částic.

<sup>5</sup>Beerův zákon popisuje exponenciální útlum intenzity paprsku šířícího se materiálem jako  $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$

### 1.1.2. Dielektrická funkce volného elektronového plynu

Optické vlastnosti kovů se dají v širokém pásu frekvencí popisovat pomocí *plazmového modelu* neboli Drudeho modelu, kde plyn volných elektronů o hustotě částic  $n$  se pohybuje proti nepohyblivým kladně nabitým jádrům. Tento *plazmový model* nebere v úvahu potenciál krystalové mřížky ani interakce elektronu s elektronem. Pro jednoduchost nyní neuvážujeme tlumení kvůli kolizím. Pohybová rovnice elektronu v plazmovém poli při vnějším elektrickém poli  $\vec{E}$  bez tlumení je dána

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = -e \vec{E}. \quad (1.36)$$

Pro řešení této pohybové rovnice budeme předpokládat harmonickou časovou závislost  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$  vnějšího elektrického pole. Tedy řešení pohybové rovnice (1.36) budeme hledat ve tvaru  $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$ , kde komplexní amplituda  $\vec{x}_0$  zahrnuje všechny fázové posuvy. Příným výpočtem ukážeme, že řešení pohybové rovnice (1.36) je

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m\omega^2} \vec{E}(t). \quad (1.37)$$

Tyto pohybující se elektrony se projeví v makroskopické polarizaci, která je dána vztahem  $\vec{P} = -ne\vec{x}$ , jako

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m\omega^2} \vec{E}. \quad (1.38)$$

Z polarizace můžeme ze vztahu (1.8) určit indukci elektrického pole

$$\vec{D} = \left( \varepsilon_0 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}(t). \quad (1.39)$$

Nyní zavedeme *plazmovou frekvenci*  $\omega_p$ , která je dána vztahem  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ . Potom indukci elektrického pole je dána vztahem

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \vec{E}(t). \quad (1.40)$$

Z toho můžeme vyjádřit dielektrickou funkci volného elektronového plynu bez tlumení jako

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.41)$$

Nyní započítáme do našeho modelu i tlumení. Tlumení pohybu elektronů vyjádříme charakteristickou kolizní frekvencí  $\gamma$ , která souvisí s relaxačním časem  $\tau$  volného elektronového plynu vztahem  $\gamma = \frac{1}{\tau}$ . Relaxační čas  $\tau$  volného elektronového plynu je typicky v řádech  $10^{-14}$  s při pokojové teplotě, což odpovídá  $\gamma \approx 100$  THz. Pohybovou rovnici tedy budeme moci napsat ve tvaru [7]

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -e \vec{E}. \quad (1.42)$$

Řešení této rovnice (1.42), polarizaci, elektrickou intenzitu a následně i komplexní dielektrickou funkci volného elektronového plynu s tlumením můžeme napsat ve tvaru

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t), \quad (1.43)$$

$$\vec{P}(t) = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t), \quad (1.44)$$

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \vec{E}(t), \quad (1.45)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.46)$$

Reálná a imaginární část komplexní dielektrické funkce  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  jsou dány

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.47)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)} = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (1.48)$$

### 1.1.3. Lorentzův model

Pro popis optických vlastností dielektrik není možné použít Drudeho model, ale musí být nahrazen Lorentzovým modelem. Lorentzův model navíc započítává vazbu mezi elektronem a jádrem. Tímto modelem můžeme popsat látku jako soubor nezávislých harmonických oscilátorů s vlastní frekvencí  $\omega_0$ . Pohybová rovnice elektronu ve vnějším elektrickém poli tedy může být napsána jako

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -e\vec{E}. \quad (1.49)$$

Řešení této rovnice (1.49), polarizaci, elektrickou intenzitu a následně i komplexní dielektrickou funkci volného elektronového plynu s tlumením můžeme napsat ve tvaru [7]

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_0^2)} \vec{E}(t), \quad (1.50)$$

$$\vec{P}(t) = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_0^2)} \vec{E}(t), \quad (1.51)$$

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_0^2} \right) \vec{E}(t), \quad (1.52)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_0^2}. \quad (1.53)$$

Reálná a imaginární část komplexní dielektrické funkce  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  jsou dány

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2) \tau^2}{\tau^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2}, \quad (1.54)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2) \tau}{\tau^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2}. \quad (1.55)$$

## 1.2. Povrchové plazmonové polaritony na rozhraní kovu a dielektrika

Povrchové plazmonové polaritony (SPP, z anglického *Surface plasmon polaritons*) jsou elektromagnetické excitace šířící se na hranici mezi kovem (vodičem) a dielektrikem. Tyto excitace mají evanescentní charakter<sup>6</sup> v kolmém směru. Tyto elektromagnetické povrchové vlny vznikají oscilacemi plynu vodivostních elektronů v kovu vyvolanými dopadem elektromagnetického záření. V této kapitole budou popsány základní vlastnosti SPP na jednom rozhraní kovu a dielektrika pomocí vlnové rovnice.

### 1.2.1. Vlnová rovnice

K matematickému popisu SPP využijeme vlnovou rovnici. Pro odvození vlnové rovnice nebudeme brát v úvahu volné náboje a proudy, tedy  $\rho = 0$  a  $\vec{J} = \vec{0}$ . Použitím operátoru rotace na vztah (1.3) můžeme psát

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times \left( -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right). \quad (1.56)$$

Záměnou prostorové a časové derivace a použitím vztahů (1.4) a (1.13) můžeme předchozí vztah přepsat na

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}. \quad (1.57)$$

Následně využijeme identitu  $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ , dále  $\nabla \cdot (\varepsilon \vec{E}) = \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon + \varepsilon \nabla \cdot \vec{E}$  a kvůli absenci volných nábojů a proudů je  $\nabla \cdot \vec{D} = 0$ . Potom vztah (1.57) přepíšeme na rovnici

$$\nabla \left( -\frac{1}{\varepsilon} \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon \right) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (1.58)$$

Pro homogenní izotropní materiál platí, že dielektrická funkce je v prostoru konstantní  $\varepsilon = \varepsilon(\vec{r})$ . Což znamená, že  $\nabla \cdot \varepsilon = 0$ . Proto můžeme rovnici (1.58) přepsat na

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.59)$$

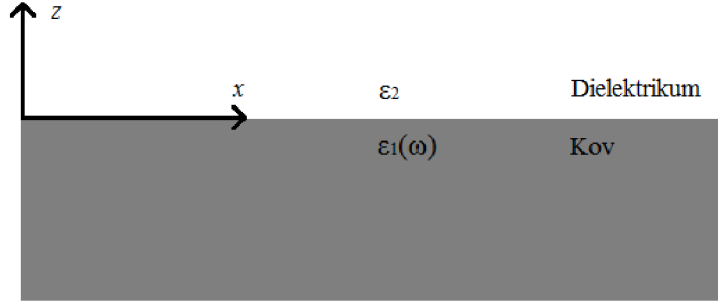
kde  $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0}$ . Obdobně bychom dostali vlnovou rovnici pro magnetické pole ve tvaru

$$\nabla^2 \vec{H} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (1.60)$$

Budeme předpokládat časově harmonickou závislost elektromagnetického pole na čase, tedy  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ . Dosazením do rovnice (1.59) získáme bezčasovou rovnici, která se nazývá *Helmholtzova rovnice*

---

<sup>6</sup>Evanescentní charakter vlny znamená, že s rostoucí vzdáleností od rozhraní vodiče a dielektrika se vlna exponenciálně utlumuje.



Obrázek 1.1: Rozhraní mezi kovem a dielektrikem. Optické vlastnosti prostředí jsou popsány dielektrickými funkcemi  $\varepsilon_1(\omega)$  a  $\varepsilon_2$ .  $\varepsilon_1(\omega)$  popisuje dielektrickou funkci kovu a  $\varepsilon_2$  popisuje dielektrickou funkci dielektrika, nejedná se o reálnou a imaginární část komplexní dielektrické funkce, uvedené ve vztahu (1.29). Obrázek převzat z [9].

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 \varepsilon \vec{E} = 0, \quad (1.61)$$

kde  $k_0 = \frac{\omega}{c}$  je vlnový vektor šířící se vlny ve vakuu. Dále je potřeba definovat geometrii šíření povrchové vlny. Pro jednoduchost budeme předpokládat jednodimenzionální problém, tedy  $\varepsilon$  bude záviset pouze na jedné prostorové souřadnici. Podle geometrie na obrázku 1.1 předpokládejme vlnu šířící se ve směru osy  $x$  kartézského souřadného systému, která je konstantní podél osy  $y$ , tedy  $\varepsilon = \varepsilon(z)$ . Povrchová vlna, která se šíří po povrchu ( $z = 0$ ) může být popsána pomocí vztahu  $\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)e^{i\beta x}$ . Komplexní parametr  $\beta = k_x$  se nazývá *propagační konstanta* postupné vlny a odpovídá složce vlnového vektoru ve směru šíření vlny. Vložení tohoto vztahu do rovnice (1.61) získáme vlnovou rovnici ve tvaru

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \vec{E} = 0. \quad (1.62)$$

Tato rovnice samozřejmě existuje i pro magnetické pole  $\vec{H}$

$$\frac{\partial^2 \vec{H}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \vec{H} = 0. \quad (1.63)$$

Rovnice (1.62) a (1.63) jsou výchozím bodem pro analýzu vedení elektromagnetických módů ve vlnovodech [7]. Abychom mohli použít vlnovou rovnici k výpočtu prostorového profilu pole a disperze šířící se vlny, je nutné explicitně vyjádřit jednotlivé složky polí  $\vec{E}$  a  $\vec{H}$ . K tomu použijeme Maxwellovy rovnice (1.3) a (1.4). Pro harmonickou závislost platí  $\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$  a můžeme jednotlivé komponenty elektrického a magnetického pole vyjádřit v následujících tvarech

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x, \quad (1.64)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y, \quad (1.65)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = i\omega\mu_0 H_z, \quad (1.66)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_x, \quad (1.67)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_y, \quad (1.68)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z. \quad (1.69)$$

Pro vlny šířící se podél osy  $x$  je  $\frac{\partial}{\partial x} = i\beta$  a v ose  $y$  platí  $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ , což vede na následující systém rovnic

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x, \quad (1.70)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y, \quad (1.71)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z, \quad (1.72)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_x, \quad (1.73)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_y, \quad (1.74)$$

$$i\beta H_y = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z. \quad (1.75)$$

Tento systém rovnic má dvě nezávislá řešení pro různé polarizace šířící se elektromagnetické vlny. První řešení jsou *transverzálně magneticky* polarizované vlny (tzv. *TM módy* nebo *p módy*). Pro *TM módy* jsou, podle geometrie užití v obrázku 1.1, nenulové pouze komponenty  $E_x$ ,  $E_z$  a  $H_y$ . Druhým řešením jsou *transverzálně elektricky* polarizované vlny (tzv. *TE módy* nebo *s módy*). Pro *TE módy* jsou, podle geometrie užití v obrázku 1.1, nenulové pouze komponenty  $H_x$ ,  $H_z$  a  $E_y$ . Pro *TM módy* se rovnice (1.70)-(1.75) zjednoduší na

$$E_x = -i\frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad (1.76)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} H_y. \quad (1.77)$$

A vlnová rovnice pro *TM módy* může být napsána ve tvaru

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2\varepsilon - \beta^2) H_y = 0. \quad (1.78)$$

Analogicky můžeme rovnice (1.70)-(1.75) pro *TE módy* zjednodušit na

$$H_x = i\frac{1}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (1.79)$$

$$H_z = \frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y. \quad (1.80)$$

A vlnová rovnice pro *TE módy* je ve tvaru

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) E_y = 0. \quad (1.81)$$

### 1.2.2. Povrchové plazmonové polaritony

Na obrázku 1.1 je ukázána nejjednodušší geometrie, která umožňuje šíření SPP. Jedná se o rozhraní dielektrika, což budeme považovat za neabsorbující prostředí ( $z > 0$ ), jehož dielektrická funkce  $\varepsilon_2$  je reálná a kladná, a kovu ( $z < 0$ ), který je popsán dielektrickou funkcí  $\varepsilon_1$ . Požadavek na dielektrickou funkci kovu  $\varepsilon_1$  je ten, že reálná složka musí být záporná  $\text{Re}\{\varepsilon_1\} < 0$ . Jak již bylo ukázáno, tato podmínka je splněna pro frekvence pod objemovou plazmonovou frekvencí  $\omega_p$ . Nyní se podívejme na řešení šířící se vlny po rozhraní kovu a dielektrika, která má evanescentní útlum ve směru osy  $z$ . Nejprve budeme řešit *TM* polarizaci. Pro  $z > 0$  se rovnice (1.76), (1.77) a (1.78) mohou napsat ve tvaru

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (1.82)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (1.83)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (1.84)$$

a pro  $z < 0$  se mohou přepsat do tvaru

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (1.85)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (1.86)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (1.87)$$

kde  $k_1$  a  $k_2$  jsou složky vlnových vektorů kolmých k rozhraní kovu a dielektrika.  $k_1$  a  $k_2$  mají souvislost s hloubkou průniku vlny do materiálu.  $\delta_1 = \frac{1}{k_1}$  je průnik vlny do kovu a  $\delta_2 = \frac{1}{k_2}$  je hloubka průniku do dielektrika [9]. Z podmínek na rozhraní vychází, že  $A_1 = A_2$  a tedy

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (1.88)$$

Protože  $k_1 > 0$  a zároveň  $k_2 > 0$ , musí, podle rovnice (1.88), mít  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$  opačná znaménka. Jinými slovy, povrchová vlna může existovat pouze mezi materiály s opačnými znaménky reálné části jejich dielektrických funkcí, tedy například mezi kovem a dielektrikem nebo mezi polárním krystalem a dielektrikem. Aby  $H_y$  splňovalo vlnovou rovnici (1.78), musí platit



$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad (1.89)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2. \quad (1.90)$$

Kombinací (1.88) s (1.89) a (1.90) získáme hlavní výsledek této kapitoly, což je disperzní relace SPP šířícího se na rozhraní mezi dvěma prostředími

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (1.91)$$

Tento výraz (1.91) je platný jak pro reálné tak i pro komplexní dielektrické funkce, tj. pro vodič bez útlumu i s útlumem.

Pro TE polarizaci přejdou rovnice (1.79), (1.80) a (1.81) pro  $z > 0$  na

$$E_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (1.92)$$

$$H_x(z) = -i A_2 \frac{1}{\omega \mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (1.93)$$

$$H_z(z) = A_2 \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (1.94)$$

a pro  $z < 0$  se mohou přepsat do tvaru

$$E_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (1.95)$$

$$H_x(z) = i A_1 \frac{1}{\omega \mu_0} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (1.96)$$

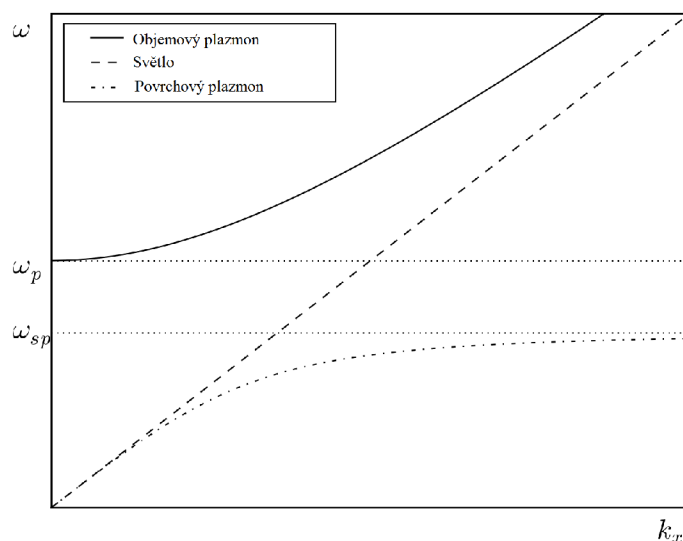
$$H_z(z) = A_1 \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{k_1 z}. \quad (1.97)$$

Z podmínek na rozhraní dospějeme k podmínce

$$A_1 (k_1 + k_2) = 0. \quad (1.98)$$

Protože ale reálné složky  $k_1$  a  $k_2$  jsou kladné, tato podmínka je splněna pouze pro  $A_1 = 0$ , tedy  $A_2 = A_1 = 0$ . Což znamená, že v TE polarizaci neexistuje žádný povrchový mód.

Na obrázku 1.2 je ukázána disperzní relace objemového plazmonu, povrchového plazmonového polaritonu a světla. Tato disperzní relace je vykreslení rovnice (1.91) pro kov se zanedbaným tlumením popsaným Drudeho dielektrickou funkcí (1.41). Z obrázku je patrné, že malým vlnovým vektorům, odpovídajícím nízkým frekvencím, je propagační konstanta SPP blízká  $k_0$  světla. Naopak pro režim velkých vlnových vektorů se frekvence SPP asymptoticky blíží k charakteristické *povrchové plazmonové frekvenci*  $\omega_{\text{sp}}$ . Hodnotu *povrchové plazmonové frekvence*  $\omega_{\text{sp}}$  je možné vypočítat z rovnice (1.91), když za dielektrickou funkci kovu dosadíme Drudeho dielektrickou funkcí (1.41) a položíme jmenovatel roven nule (v limitě se  $k$  blíží nekonečnu)



Obrázek 1.2: Disperzní relace objemového plazmonu, povrchového plazmonového polari-tonu a světla. Převzato z [10].

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \varepsilon_2}{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \varepsilon_2}}, \quad (1.99)$$

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \varepsilon_2 = 0, \quad (1.100)$$

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}. \quad (1.101)$$

### 1.2.3. Lokalizované povrchové plazmony

V této části představíme druhou fundamentální excitaci plazmonů, což jsou lokalizované povrchové plazmony (LSP, z anglického *Localized Surface Plasmons*). V předchozí sekci jsme rozebírali SPP, což jsou šířící se disperzní elektromagnetické vlny, které vznikají oscilacemi plynu vodivostních elektronů v kovu vyvolaných dopadem elektromagnetického záření. Naproti tomu LSP jsou nešířící se excitace, které vznikají oscilacemi plynu vodivostních elektronů v kovové mikro i nanostruktuře vyvolaných dopadem elektromagnetického záření. Dále ukážeme, že tyto módy vznikají přirozeně z rozptylového problému malé vodivé nanočástice (rozměry nanočástice jsou menší než vlnová délka použitého záření) v oscilujícím elektromagnetickém poli. Rezonance této vlny na nanočástici se nazývá *lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance* nebo zkráceně *lokalizovaná plazmonová rezonance*. Pro zlaté a stříbrné nanočástice spadá rezonanční vlnová délka do viditelné oblasti elektromagnetického spektra. Příмым důsledkem této vlastnosti jsou jasné barvy, které jsou způsobeny nanočásticemi v propuštěném a odraženém světle, protože rezonance zvyšuje absorpci a rozptyl. Tohoto efektu bylo užíváno v aplikacích mnoho stovek let, například k barvení skel do oken nebo ke zdobení pohárů [11]. Na obrázku 1.3 je ukázán Lykurgův



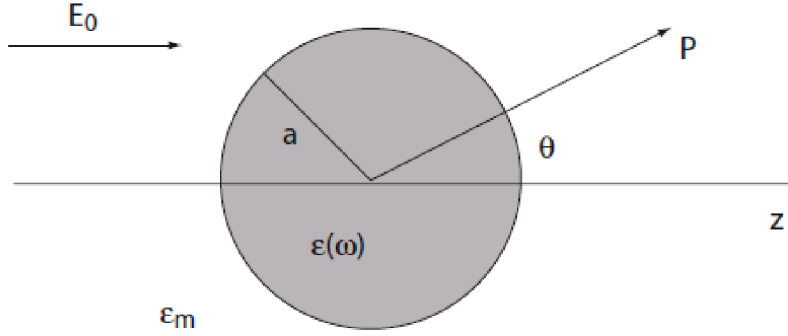
Obrázek 1.3: Lykurgův pohár. Tento pohár vykazuje zajímavé optické vlastnosti, protože se v odraženém světle jeví jako zelený, zatímco v prošlém světle se jeví jako červený. Tento jev je způsoben přítomností zlatých a stříbrných částí ve skle, které při osvětlení viditelným světlem rezonují, čímž dochází k absorpci a rozptylu záření. Tento pohár je starý 1600 let a je umístěn v Britském muzeu. Obrázek převzat z [11].

pohár, což je pohár pocházející ze starověkého Říma, který vykazuje zajímavé optické vlastnosti. V odraženém světle se jeví zeleně zbarvený, zatímco v prošlém světle se jeví jako červeně zbarvený. Tento jev je způsoben přítomností zlatých a stříbrných nanočástic ve skle, které při osvětlení viditelným světlem rezonují, čímž dochází k absorpci a rozptylu záření na specifických vlnových délkách.

Nyní se budeme zabývat interakcí nanočástice s elektromagnetickým polem. Budeme předpokládat nanočástici, která má charakteristický rozměr  $a$ . K popisu této interakce využijeme *kvazi-statickou aproximaci*, neboť budeme předpokládat  $a \ll \lambda$ , tedy rozměr nanočástice je mnohem menší než vlnová délka světla v okolním prostředí. V tomto případě můžeme považovat harmonicky oscilující elektromagnetické pole za konstantní přes celý objem nanočástice. To znamená, že celý problém zjednodušíme na nanočástici v elektrostatickém poli. Následně může být harmonická časová závislost do řešení dodána.

Pro jednoduchost budeme předpokládat homogenní a izotropní nanočástici ve tvaru koule o poloměru  $a$ , která bude umístěna ve statickém elektrickém poli  $\vec{E} = E_0 \vec{z}$  (viz obrázek 1.4). Okolní prostředí je izotropní neabsorbující, které je popsáno dielektrickou funkcí  $\varepsilon_m$ . Elektrické siločáry jsou v dostatečné vzdálenosti od nanočástice rovnoběžné s osou  $z$ . Dielektrická odpověď nanočástice bude dále popsána pomocí dielektrické funkce  $\varepsilon(\omega)$ , kterou budeme považovat pouze za komplexní konstantu  $\varepsilon$ . V elektrostatické aproximaci nás zajímá řešení *Laplaceovy rovnice* pro potenciál  $\nabla^2 \Phi = 0$ , protože z potenciálu můžeme následně spočítat intenzitu elektrického pole  $\vec{E} = -\nabla \Phi$ . Díky symetrii problému můžeme řešení napsat ve tvaru

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (1.102)$$



Obrázek 1.4: Schéma homogenní izotropní koule, která je popsána dielektrickou funkcí  $\varepsilon(\omega)$ , umístěné v izotropním, neabsorbujícím prostředí, popsaném dielektrickou funkcí  $\varepsilon_m$ . V dostatečné vzdálenosti od koule jsou siločáry elektrického pole rovnoběžné s osou  $z$ .  $\theta$  je úhel mezi polohovým vektorem  $\vec{r}$  bodu P a osou  $z$ . Obrázek převzat z [7].

kde  $P_l(\cos \theta)$  jsou Legendreovy polynomy řádu  $l$  a  $\theta$  je úhel mezi polohovým vektorem  $\vec{r}$  bodu P a osou  $z$  (viz obr. 1.4). Obecný vztah (1.102) můžeme rozdělit na potenciál uvnitř koule  $\Phi_{\text{in}}$  a potenciál vně koule  $\Phi_{\text{out}}$ , které můžeme napsat ve tvaru

$$\Phi_{\text{in}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad (1.103)$$

$$\Phi_{\text{out}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta). \quad (1.104)$$

Na obecná řešení potenciálu uvnitř a vně koule nyní aplikujeme hraniční podmínky a určíme neznámé koeficienty  $A_l$ ,  $B_l$  a  $C_l$ . Hraniční podmínky jsou dvě, jedna ve velké vzdálenosti od nanočástice  $r \rightarrow \infty$  a druhá na povrchu nanočástice  $r = a$ . Pro  $r \rightarrow \infty$  musí platit, že  $\Phi_{\text{out}} \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$ . Z této podmínky určíme  $B_l$ ,  $B_1 = -E_0$  a  $B_l = 0$  pro  $l \neq 1$ . Z druhé hraniční podmínky na povrchu nanočástice  $r = a$  určíme koeficienty  $A_l$  a  $C_l$ . Na hranici nanočástice musí platit rovnost tečných složek intenzity elektrického pole

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{\text{in}}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{\text{out}}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}, \quad (1.105)$$

a z podmínky rovnosti kolmých složek elektrického pole na hranici nanočástice získáme vztah

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Phi_{\text{in}}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{\text{out}}}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (1.106)$$

Aplikováním těchto hraničních podmínek (1.105) a (1.106) na rovnice (1.103) a (1.104) určíme koeficienty  $A_l$  a  $C_l$  jako  $A_l = C_l = 0$  pro  $l \neq 1$  a  $A_1 = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0$  a  $C_1 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3$ . Nyní můžeme potenciál elektrického pole vně a uvnitř nanočástice přepsat na výrazy

$$\Phi_{\text{in}} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (1.107)$$

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (1.108)$$

Pokud definujeme dipólový moment  $\vec{p}$  jako

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0, \quad (1.109)$$

můžeme rovnici (1.108) přepsat na výraz

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}. \quad (1.110)$$

Rovnice (1.110) ukazuje, že přiložením elektrického pole indukujeme dipólový moment uvnitř nanočástice, který je úměrný přiloženému elektrickému poli  $|\vec{E}_0|$ . Nyní zavedeme polarizovatelnost  $\alpha$ , která je definovaná vztahem  $\vec{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\vec{E}_0$ . Z rovnice (1.109) můžeme polarizovatelnost  $\alpha$  vyjádřit jako

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (1.111)$$

Vztah (1.111) vyjadřuje v elektrostatické aproximaci polarizovatelnost koule o průměru menším než vlnová délka elektromagnetického záření, což je stěžejní rovnice této sekce. Ze vztahu (1.111) je dále vidět, že polarizovatelnost nabývá maxima právě tehdy když  $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$  nabývá minima. Podmínku maxima polarizovatelnosti je možné pro malé, nebo pomalu se měnící  $\text{Im}[\varepsilon]$  okolo rezonanční frekvence přepsat

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m. \quad (1.112)$$

Vztah (1.112) se nazývá Fröhlichova podmínka, která popisuje rezonanční podmínku pro dipólový povrchový plazmon nanočástice. Pro kovovou kouli popsanou Drudeho modelem s dielektrickou funkcí (1.41) v prostředí o dielektrické funkci  $\varepsilon_m$ , tak Fröhlichova podmínka odpovídá frekvenci

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{1 + 2\varepsilon_m}. \quad (1.113)$$

Dále můžeme pomocí vztahu  $\vec{E} = -\nabla\Phi$  získat ze vztahů (1.107) a (1.108) intenzitu elektrického pole  $\vec{E}$

$$\vec{E}_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0, \quad (1.114)$$

$$\vec{E}_{\text{out}} = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (1.115)$$

Pro jednotkový vektor  $\vec{n}$  platí  $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$ . Jak se dá očekávat, tak maximální  $\alpha$  také znamená rezonanční zesílení dipólového pole uvnitř i vně částice. Je to právě toto rezonanční zesílení, na němž je postaveno mnoho významných aplikací v optických zařízeních nebo spektroskopii [12].

Nyní popíšeme elektromagnetické pole vyzařované malou (v porovnání s vlnovou délkou použitého záření,  $a \ll \lambda$ ) nanočásticí při plazmonové rezonanci. Dopadající elektrická vlna popsaná výrazem  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$  indukuje v nanočástici dipólový moment  $\vec{p}(t) = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ . Záření tohoto dipólu vede k rozptylu rovinné vlny na kouli a elektromagnetické pole ve všech vzdálenostech od dipólu může být popsáno následujícími vztahy

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left( 1 - \frac{1}{ikr} \right), \quad (1.116)$$

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left\{ k^2 (\vec{n} \times \vec{p}) \times \vec{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}] \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\}, \quad (1.117)$$

kde  $k = 2\pi/\lambda$ . Nyní rozlišíme dva režimy: blízké a daleké pole. Pro blízké pole, tedy pro  $kr \ll 1$  můžeme vztahy (1.116) a (1.117) přepsat

$$\vec{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{1}{r^2}, \quad (1.118)$$

$$\vec{E} = \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (1.119)$$

Naopak pro velké vzdálenosti od nanočástice (v dalekém poli), tedy  $kr \gg 1$  platí

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (1.120)$$

$$\vec{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0\epsilon_m}} \vec{H} \times \vec{n}. \quad (1.121)$$

Z hlediska optiky je mnohem zajímavější další důsledek rezonančního zesílení polarizovatelnosti  $\alpha$ , kterým je zesílení schopnosti částice rozptylovat nebo pohlcovat světlo. Tuto schopnost vyjadřují rozptylový průřez  $C_{sca}$ , absorpční průřez  $C_{abs}$  a extinkční průřez  $C_{ext}$  nanočástice.

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (1.122)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right], \quad (1.123)$$

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \frac{\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2}. \quad (1.124)$$

### 1.3. Infračervené rezonanční antény

Antény jsou zařízení, která přeměňují elektrický proud na elektromagnetické záření a obráceně. Běžně se dnes využívají v radiofrekvenčních zařízeních, jako jsou například rozhlas, vysílačky, radar, satelitní komunikace a jiné. Analogií k těmto anténám jsou v infračervené a viditelné oblasti takzvané optické antény, což jsou kovové mikro- a nanostruktury s charakteristickým rozměrem v řádech vlnové délky elektromagnetického záření, které jsou navrženy tak, aby účinně přeměňovaly volně se šířící elektromagnetické záření na lokalizovanou energii a obráceně [13]. V mikroskopii mohou tyto optické antény efektivně nahradit tradiční čočky nebo objektivy, protože jsou schopny soustředit externí záření do rozměrů menších než je difrakční limit.

Přestože jsou optické antény analogické rádiovým a mikrovlnným anténám, jsou zde značné rozdíly ve fyzikálních vlastnostech. Většina těchto rozdílů je způsobená skutečností, že kovy nejsou dokonalými vodiči při optických frekvencích (jejich permitivita není dostatečně velká<sup>7</sup>), ale chovají se jako volný elektronový plyn, který lze vysvětlit plazmovým popisem. Dále mají optické antény nejrůznější tvary (hroty, nanočástice, aj.), což velmi ovlivňuje jejich lokalizovanou plazmonovou rezonanci, stejně tak jako materiál, ze kterého jsou vyrobeny [1].

Princip fungování optické antény je založen na přeměně přicházejícího záření na lokalizovaný povrchový polariton v této anténě, který vytváří silné a vysoce lokalizované elektromagnetické pole v okolí antény [15].

V této práci jsou používány infračervené antény tvaru nanodrátu, které vykazují výraznou rezonanci, když vektor intenzity elektrického pole  $\vec{E}$  dopadajícího světla na rezonanční frekvenci je rovnoběžný s hlavní osou antény. Optické vlastnosti infračervené antény závisí na lokalizované povrchové plazmonové rezonanci, která je ovlivněna tvarem, délkou, okolím a materiálem antény a také vazbou antény s jinými materiály nebo částicemi [1]. V anténové teorii je rezonanční vlnová délka pro ideální půlvlnovou dipólovou anténu vyrobenou z tenkého drátu délky  $L$  dána vztahem:  $\lambda_{\text{rez}} = 2L$ . Avšak lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance infračervené antény umístěné na dielektrickém substrátu je tímto substrátem ovlivněna a rezonanční vlnová délka se změní přibližně na

$$\lambda_{\text{rez}} = 2Ln_{\text{eff}}, \quad (1.125)$$

kde  $n_{\text{eff}}$  je efektivní index lomu, který závisí na nanočástici a jejím substrátu. Má-li nanočástice dielektrickou funkci  $\varepsilon_{\text{cast}}$  a okolí dielektrickou funkci  $\varepsilon_{\text{sub}}$ , pak efektivní dielektrická funkce je dána  $\frac{1}{\varepsilon_{\text{eff}}} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{sub}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\text{cast}}}$ . A efektivní index lomu je potom dán  $n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}}}$ . Pro  $|\text{Re}\{\varepsilon_{\text{cast}}\}| \gg \text{Re}\{\varepsilon_{\text{sub}}\}$  můžeme rovnici (1.125) přepsat na

$$\lambda_{\text{rez}} = 2Ln_{\text{sub}}, \quad (1.126)$$

kde  $n_{\text{sub}}$  je index lomu substrátu. Díky schopnosti vytvářet silně zesílené lokalizované elektromagnetické pole [16] a velkému absorpčnímu průřezu [2] se infračervené (nebo obecně optické) antény mohou použít jako senzory [17, 18], dále se například používají k zobrazování v nanoměřítcích [3, 4], ve spektroskopii [5, 6, 19, 20] a mnoha dalších oblastech.

---

<sup>7</sup>V IR oblasti spektra mají kovy absolutní hodnotu reálné části permitivity v řádu tisíců, ve viditelném spektru v řádu jednotek nebo desítek [14].





## 2. Použité metody

V této kapitole budou představeny experimentální a numerické metody použité v této práci. Pro výrobu vzorku byla použita metoda elektronové litografie a depozice atomových vrstev. Pro měření vzorků pak byla použita Fourierovská infračervená spektroskopie. K numerickým simulacím jsme použili FDTD výpočetní metodu.

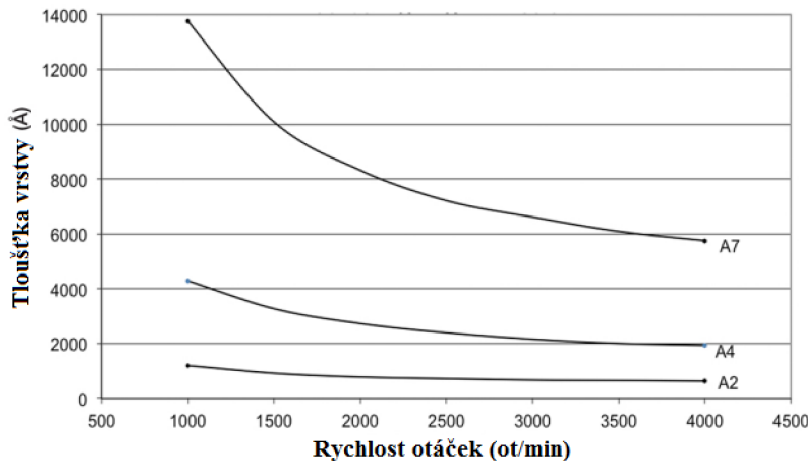
### 2.1. Elektronová litografie

Miniaturizace je jedním z hlavních témat moderní výrobní technologie, například v polovodičovém průmyslu. Kvůli difrakčnímu limitu se ovšem konvenční optické litografie stávají značně nedostatečnými. Jednou z možností, jak vyrobit součástky v rozměrech mikrometrů nebo nanometrů je elektronová litografie (EBL, z anglického *Electron Beam Lithography*). Díky krátké vlnové délce použitého záření jsme schopni pomocí EBL vyrobit objekty menší než 10 nm [21]. Pojem litografie označuje proces přenosu vzoru z jednoho prostředí na jiné. Celý proces EBL se dá rozdělit do několika kroků [22]. Nejprve je nutné na povrch vzorku nanést vrstvu rezistu. Druhým krokem je expozice rezistu elektronovým svazkem a vyvolání. Posledním krokem je tzv. *lift-off*.

#### 2.1.1. Nanesení rezistu na povrch substrátu

Rezisty pro EBL jsou nejčastěji polymerní sloučeniny rozpuštěné v kapalných rozpouštědlech [23]. Tento polymer mění svou strukturu, když je ozářen elektronovým svazkem. Podle této změny struktury můžeme obecně rezisty rozdělit do dvou skupin, pozitivní a negativní rezisty. Po ozáření elektronovým svazkem se vazby v pozitivních rezistech rozštěpí, a proto jsou následně ozářená místa rozpustnější ve vhodných roztocích, než místa neozářená. Naproti tomu po ozáření negativních rezistů dojde v místě ozáření k zesíťování jednotlivých molekul, což má za následek horší rozpustnost ve vhodných roztocích, než u neozářených míst. Nejčastěji, a zároveň nejdéle, používaným rezistem je polymethylmethakrylát (PMMA). PMMA ve formě prášku je rozpuštěno v anizolu nebo chlorbenzenu, o koncentracích nejčastěji (1-10)%. Nejčastěji se používá PMMA o relativních molekulových hmotnostech 495 000 a 950 000 [24]. Expoziční dávka elektronového svazku pro PMMA se pohybuje v rozmezí od  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  do  $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . K vyvolání PMMA se používá roztok methylisobutyl ketonu a isopropylalkoholu v poměru 1:3. Po čase 90 s v tomto roztoku se rezist z ozářených míst odplaví.

K rovnoměrnému nanesení rezistu na povrch substrátu se nejčastěji používá odstředování (*spin coating*). Tato metoda spočívá v nanesení roztoku rezistu na povrch substrátu a po následném roztočení substrátu ztenčíme rezist na požadovanou tloušťku. Před samotným nanášením roztoku rezistu na vzorek je vhodné vzorek nejdříve vypéct na vysokou teplotu ( $180^\circ\text{C}$ ), abychom se zbavili přítomnosti vody, která může snižovat adhezi rezistu na substrát. Množství nanášeného roztoku závisí na velikosti substrátu (řádově se jedná o desítky  $\mu\text{l}$  na čtvereční centimetr). Tento roztok nanášíme buď na statický substrát, nebo na substrát roztočený při nízkých otáčkách, přibližně 500 otáček za minutu (ot/min) [25]. Po nanesení roztoku se vzorek dále roztočí na úhlovou rychlost (1500-6000) ot/min po dobu 10 s až několik minut, abychom dosáhli požadované tloušťky. Kombinací úhlové rychlosti a doby otáčení určíme tloušťku vrstvy příslušného rezistu. Na obrázku 2.1 je



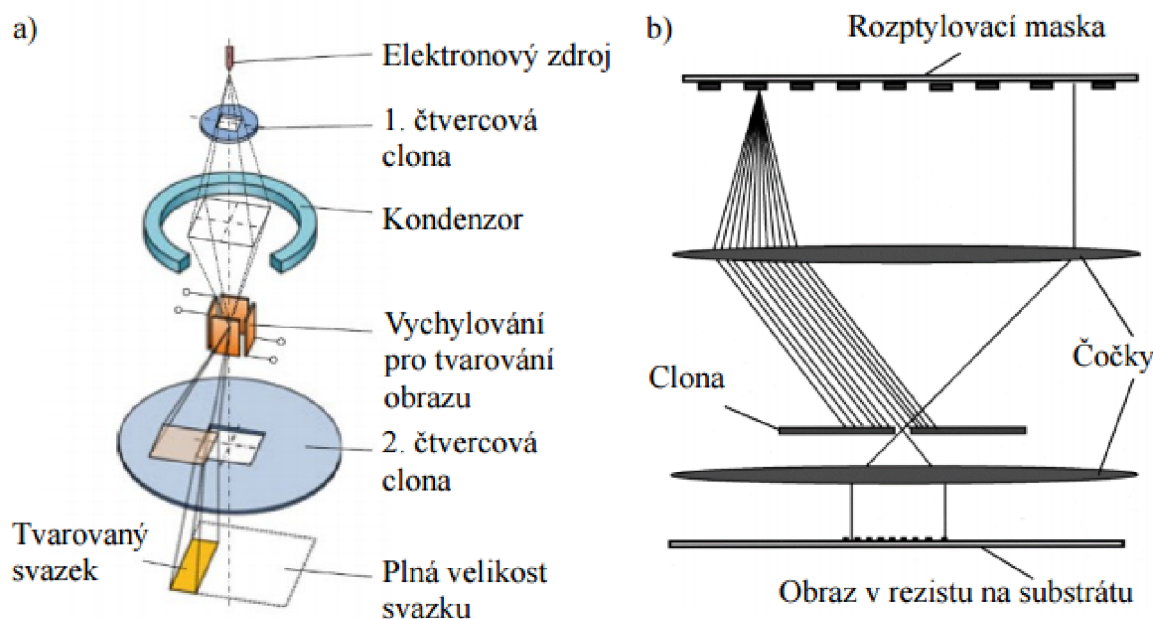
Obrázek 2.1: Graf závislosti tloušťky nanesené vrstvy na počtu otáček pro 2% (A2), 4% (A4) a 7% (A7) roztok PMMA v anizolu o relativní molekulové hmotnosti 950 000. Převzato a upraveno z [26].

ukázána závislost tloušťky nanesené vrstvy na počtu otáček pro 2% až 7% roztok PMMA v anizolu o relativní molekulové hmotnosti 950 000.

### 2.1.2. Expozice rezistu elektronovým svazkem

Jak již bylo zmíněno, rezisty můžeme podle reakce na osvětlení elektronovým svazkem rozdělit do dvou skupin - na pozitivní a negativní. Pro správný výsledek litografie, je nutné použít správnou dávku elektronů (udávanou v  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Pokud nepoužijeme dostatečnou dávku elektronů na pozitivní rezist, tak dochází k nedostatečnému rozrušení struktury a při vyvolání nedojde k úplnému rozpuštění rezistu. Naopak v případě použití příliš vysoké dávky elektronů dochází k deformaci a rozšíření struktur. Na druhou stranu v případě negativního rezistu dochází, při nepoužití dostatečné dávky elektronů, k narušení struktury. V případě použití příliš vysoké dávky elektronů dochází ke zvětšení struktur až vzájemnému spojování struktur [27]. Tato dávka elektronů se určuje experimentálně.

Můžeme rozlišit dva hlavní druhy expozice: *přímá expozice svazkem*, viz obrázek 2.2a, (v anglické literatuře *direct writing*) a *projekční zápis*, viz obrázek 2.2b, (v anglické literatuře *projection printing*) [23]. *Projekční zápis* využívá fyzické masky, která musí být z pevného substrátu, například křemen [23]. Tato maska je osvětlena širokým svazkem a vzor masky je tak přenesen na vzorek. Hlavním problémem použití masky je ohřev masky a tím pádem její rozměrová deformace. Tomuto problému se dá zamezit použitím rozptylové masky (SCALPEL) namísto absorpční [28]. Mnohem častěji užívaným druhem expozice je *přímá expozice svazkem*, která je odvozena od rastrovacích elektronových mikroskopů. Při této expozici se pomocí čoček usměřuje svazek elektronů přesně do konkrétního bodu, kde má být provedena expozice. K přerušení svazku elektronů se používá tzv. *beam blanker*. Pomocí EBL v režimu *přímé expozice svazkem* jsme schopni vyrobit struktury jakýchkoliv tvarů a rozměrech menších než 10 nm. Navíc v tomto režimu nemusíme vyrábět žádné masky a nemusíme mít drahou optiku, jako v *projekčním zápisu*. Nevýhodou je ovšem pomalá rychlost ve srovnání s *projekčním zápisem*, což v polovodičovém průmyslu vede k preferenci *projekčního zápisu* a *přímá expozice svazkem* se používá pouze k výrobě masek.



Obrázek 2.2: Schéma procesu expozice pomocí litografického systému s a) tvarově modifikovaným elektronovým svazkem, b) typu SCALPEL s rozptylovací maskou. Převzato z [27].

### 2.1.3. Vyvolání rezistu

Dalším krokem po expozici rezistu elektronovým svazkem je vyvolání. To spočívá v ponoření vzorku do vhodného rozpouštědla (vývojky). U pozitivních rezistů je exponovaná část rozpuštěna a odplavena. V případě negativních rezistů je exponovaná část zachována, zatímco neexponovaná část se odplaví. Důležitými parametry vyvolání jsou použitá vývojka, teplota, čas, popřípadě použití ultrazvuku [27]. Výsledkem expozice je obrazec ve vrstvě rezistu.

### 2.1.4. Proces *lift-off*

Pokud našim cílem nebylo vyrobit obrazec ve vrstvě rezistu, ale například depozice kovových struktur na povrch vzorku, tak následuje poslední krok, který se označuje jako *lift-off*. Ten se skládá z nanesení vrstvy požadovaného kovu na vzorek a následným odstraněním rezistu ve vhodném rozpouštědle, popřípadě i použití ultrazvuku. Výsledkem jsou poté kovové struktury na povrchu substrátu, které tvoří požadovaný obrazec.

Jedna z možností depozice kovové vrstvy na povrch vzorku je pomocí iontového naprašování. Během tohoto procesu dopadají ionty argonu  $\text{Ar}^+$  o energii 600 eV [29] na terč z materiálu, který chceme naprašovat. Ionty argonu  $\text{Ar}^+$  vyrazí atomy z terče, které dopadají na substrát a vytváří tenkou vrstvu. Díky možnosti otáčení vzorku jsme schopni vytvořit homogenní vrstvu.

## 2.2. Depozice atomových vrstev

Depozice atomových vrstev (ALD, z anglického *Atomic Layer Deposition*) je metoda depozice velmi tenkých vrstev. ALD byla vynalezena v 70. letech minulého století jako

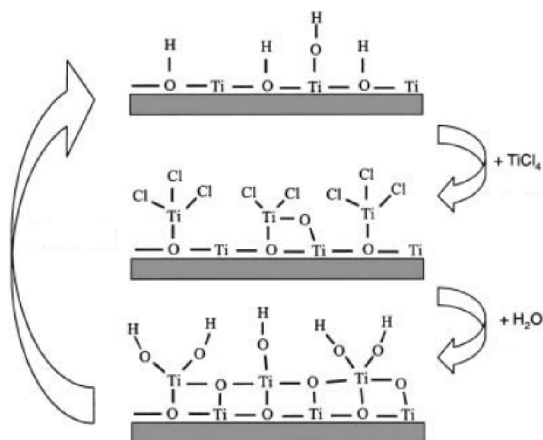
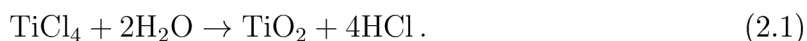
epitaxe atomových vrstev (ALE, z anglického *Atomic Layer Epitaxy*). ALD je speciální modifikací metody chemické depozice z plynné fáze (CVD, z anglického *Chemical Vapor Deposition*). Hlavním rysem ALD je ten, že růst vrstvy probíhá cyklickým způsobem, kdy do reakční komory vpouštíme a vyčerpáváme různé plyny (prekurzory), které reagují se substrátem a následně s nově vzniklými vrstvami [30]. U této metody můžeme velice přesně kontrolovat nanosenou tloušťku nanosené vrstvy v závislosti na počtu cyklů. Každý tento cyklus můžeme rozdělit do několika částí [31]:

1. Vpuštění prvního prekurzoru do reakční komory.
2. Vyčerpání reakční komory.
3. Vpuštění druhého prekurzoru do reakční komory.
4. Vyčerpání reakční komory.

Tento cyklus můžeme opakovat kolikrát je potřeba, než nanese požadovanou tloušťku vrstvy. V závislosti na postupu a použitých prekurzorech bude jeden cyklus trvat od 0,5 s až po několik sekund [31]. Během tohoto cyklu bude nanesena vrstva o tloušťce mezi 0,1 – 3 Å. Tloušťka vrstvy závisí pouze na počtu reakčních cyklů, což znamená velice jednoduchou kontrolu tloušťky vrstvy.

### 2.2.1. Model růstu vrstvy TiO<sub>2</sub>

Výše popsaný cyklus vysvětlíme pomocí nanášení vrstvy TiO<sub>2</sub>. Prekurzory pro tento případ jsou TiCl<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O. Do komory střídavě vpouštíme a vyčerpáváme prekurzory, které reagují s nově vzniklými vrstvami na vzorku za vzniku vrstvy TiO<sub>2</sub>. Schématické znázornění nanášení vrstvy TiO<sub>2</sub> je ukázáno na obrázku 2.3. Tuto depozici můžeme popsat rovnicí



Obrázek 2.3: Schématické znázornění cyklu depozice tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> metody ALD z prekurzorů TiCl<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O. Převzato z [31].

### 2.2.2. Růst vrstvy SiO<sub>2</sub>

Pro vytvoření vrstev složených pouze z jednoho prvku je možné aplikovat ALD s využitím plazmy. Plazma v tomto případě slouží jako zdroj radikálů, které jsou vysoce reaktivní. V této práci byla použita metoda ALD s využitím plazmatu k depozici tenké vrstvy SiO<sub>2</sub> při teplotě 250 °C. Použitý prekurzor byl [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>SiH - tris(dimethylamino)silan (TDMASi) - a kyslíkové radikály byly získávány z plazmatu [32]. Prvním pulzem se vpustil do komory prekurzor. Tento pulz trval 0,4 s, což odpovídá přibližně 4,1 mg prekurzoru. Po době 5 s bylo druhým pulzem vpuštěno kyslíkové plazma o výkonu 300 W po dobu 20 s. Za jeden cyklus narostla vrstva SiO<sub>2</sub> o tloušťku  $t = 0,63 \text{ \AA}$ .

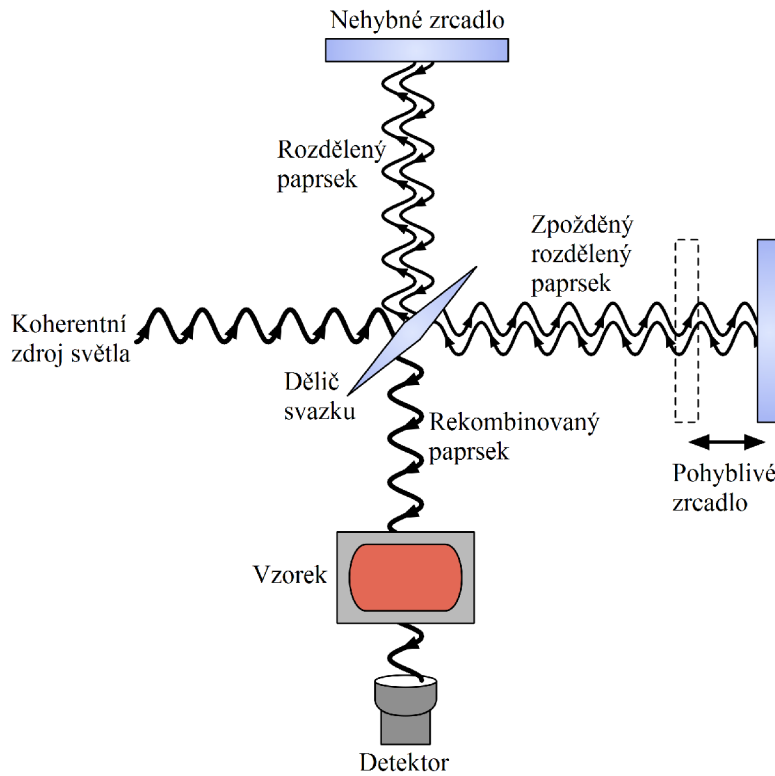
## 2.3. Fourierovská infračervená spektroskopie

Fourierovská spektroskopie (zkráceně FT spektroskopie) je měřicí technika, která využívá v analýze signálu Fourierovu transformaci [33]. Použitím různých děličů svazků a detektorů může být Fourierovská spektroskopie použita v širokém pásmu frekvencí od ultrafialového (UV) záření, přes viditelné světlo, až do infračervené (IR) oblasti (Fourierovská spektroskopie může pracovat v blízké, střední i daleké IR oblasti). Žádná disperzní spektroskopická metoda nedokáže pracovat v tak širokém pásmu frekvencí. Spektroskopie v infračervené oblasti využívající Fourierovu transformaci se označuje FTIR (z anglického *Fourier Transform InfraRed*).

V klasické disperzní spektroskopii je vzorek vystaven elektromagnetickému záření, jehož intenzita propustnosti je monitorována. Energie záření se mění v požadovaném rozsahu a odezva je vykreslena jako funkce frekvence dopadajícího záření. Na určitých rezonančních frekvencích, které jsou pro vzorek charakteristické, je záření absorbováno, což se projeví sérií píků ve spektru, pomocí nichž je možno vzorek identifikovat. Naproti tomu v FTIR spektroskopii je vzorek vystaven jednomu pulzu záření, které se skládá z různých frekvencí v dané oblasti. Výsledný signál tedy obsahuje rychle zanikající shluk všech možných frekvencí. Kvůli rezonancím vzorku budou rezonanční frekvence v detekovaném signálu dominovat, zatímco ostatní frekvence budou potlačeny. Pro vypočítání frekvenční odezvy se provede Fourierova transformace. Tímto způsobem je Fourierovská spektroskopie schopna produkovat stejný druh spektra jako disperzní spektroskopie, ale v mnohem kratším čase. Díky této skutečnosti se FTIR spektroskopie stala velmi ceněnou metodou, protože poskytla rychlost, přesnost a citlivost, které nebylo možné dosáhnout disperzní spektroskopii. Hlavní nevýhodou FTIR spektroskopie je nutnost použití počítače k vyhodnocení spektra, protože měřením se získá interferogram<sup>1</sup> a až jeho následnou transformací se získá spektrum vzorku. V dnešní době je FTIR spektroskopie hlavní technikou pro měření IR absorpčního a emisního spektra většiny materiálů. Tato skutečnost je způsobena tím, že prakticky všechny sloučeniny vykazují charakteristickou absorpci nebo emisi v IR spektrální oblasti, a tudíž mohou být zkoumány kvalitativně i kvantitativně.

Nejčastěji používaný interferometr v FTIR spektroskopii je Michelsonův, jehož schéma je na obrázku 2.4. Tento interferometr pomocí děliče svazku rozdělí světelný paprsek do dvou větví. Paprsky v obou větvích se odrazí zpět a následně spolu interferují. Tento signál generovaný v interferometru se nazývá, již zmíněný, interferogram. Obdržený interferogram je záznam signálu (intenzity)  $I$  jako funkce dráhového rozdílu dvou paprsků

<sup>1</sup>Interferogram je kombinace dvou optických vln s dráhovým rozdílem, u kterých dochází k interferenci



Obrázek 2.4: Schématické znázornění Michelsonova interferometru. Svazek ze zdroje dopadá na dělič svazku, který jej rozdělí do dvou větví. Oba paprsky se následně odrážejí od zrcadla a dopadají opět na dělič svazku, kde spolu interferují. Tento signál se nazývá interferogram. Následně tento rekombinovaný svazek dopadá na vzorek a prošlé světlo končí v detektoru. Obrázek převzat a upraven z [34].

z interferometru. Spektrum se získá provedením inverzní Fourierovy transformace interferogramu. Tedy intenzita, která je funkcí dráhového rozdílu  $x$  bude jako celek transformována a výsledkem bude spektrum  $S$ , které je závislé pouze na frekvenci  $\omega$ . Můžeme tedy psát

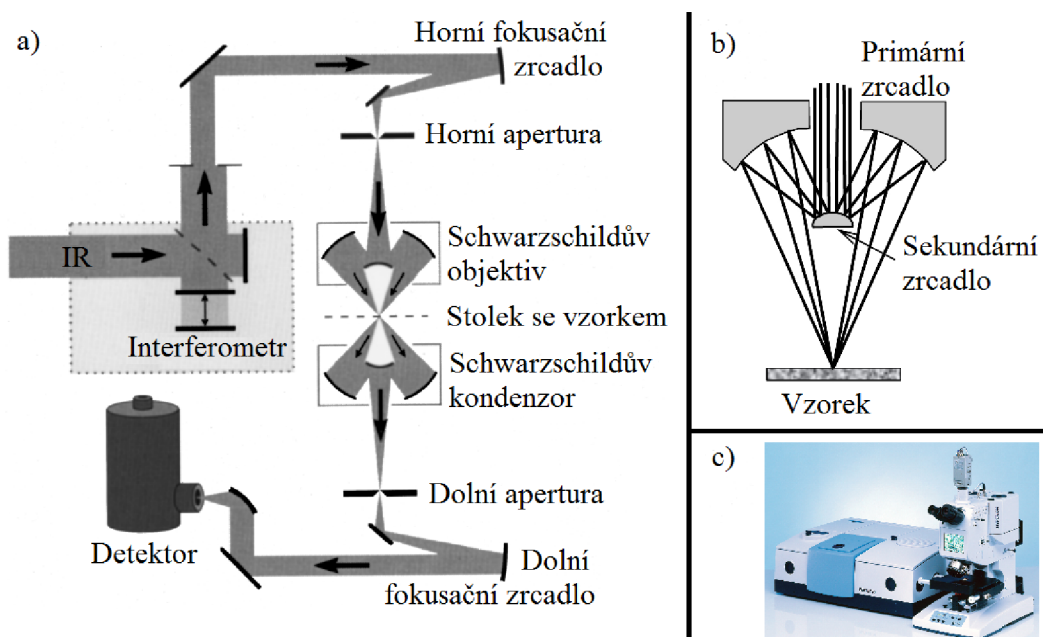
$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)e^{+i2\pi\omega x} dx = F^{-1}[I(x)], \quad (2.2)$$

kde  $I(x)$  se nalezne jako

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega)e^{-i2\pi\omega x} d\omega = F[S(\omega)]. \quad (2.3)$$

Integrál v rovnici (2.2) představuje inverzní Fourierovu transformaci a integrál v rovnici (2.3) představuje Fourierovu transformaci. Tedy integrál, který je dán rovnicí 2.2 mění interferogram  $I(x)$ , který je funkcí dráhového rozdílu  $x$  na spektrum  $S(\omega)$ , které je funkcí frekvence  $\omega$ .

Zdroje infračerveného záření vyzařují elektromagnetické záření všech vlnových délek infračervené oblasti, ale obvykle jsou vybrány pouze pro požadovaný spektrální rozsah.



Obrázek 2.5: FTIR spektrometr. a) Schématické znázornění dráhy paprsku v IR mikroskopu, který byl použit v této práci. Optická dráha paprsku v propustném režimu (který je znázorněn na obrázku) začíná v FTIR interferometru a pokračuje skrz horní aperturu do prvního Schwarzschildova objektivu, který jej zaostřuje na vzorek. Poté paprsek prochází druhým Schwarzschildovým objektivem (označovaným jako kondenzor), dolní aperturou a nakonec končí v detektoru. Pro měření odrazivosti se světlo odražené vzorkem vrací zpět skrz první Schwarzschildův objektiv a horní aperturu a zrcátkem je odkloněno do detektoru. Obrázek převzat a upraven z [35]. b) Detail Schwarzschildova objektivu. Obrázek převzat a upraven z [36]. c) Infračervený mikroskop Bruker Hyperion s Schwarzschildovým objektivem a Fourierovský spektrometrem Bruker Vertex, který byl použit pro měření spekter v této práci. Obrázek převzat a upraven z [37].

Pro dalekou infračervenou oblast ( $15\text{--}1000$ )  $\mu\text{m}$  se používají rtuťové výbojky a pro blízkou ( $0,76\text{--}3$ )  $\mu\text{m}$  a střední ( $3\text{--}15$ )  $\mu\text{m}$  infračervenou oblast se používá takzvaný globar<sup>2</sup>. Světelné paprsky z infračerveného zdroje jsou pomocí kolimačního zrcátka přeměněny na rovnoběžný svazek, který je následně poslán na dělič svazku (například  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pro blízkou a dalekou infračervenou oblast, Ge nebo Si pro blízkou infračervenou oblast a KBr pro střední infračervenou oblast) v Michelsonově interferometru, který rozdělí paprsek na dvě větve. Jedna část záření se odráží od nepohyblivého zrcátka, druhá část od pohyblivého zrcátka. Následně tyto dva paprsky spolu interferují na dělič svazku. Optická dráha rekombinovaného paprsku je znázorněna na obrázku 2.5a. Paprsek je pomocí prvního Schwarzschildova objektivu (detail Schwarzschildova objektivu je na obrázku 2.5b) zaostřen na vzorek a prošlé světlo pokračuje do druhého Schwarzschildova objektivu (označovaný jako kondenzor) a následně do detektoru. Infračervený mikroskop Bruker Hyperion s Schwarzschildovým objektivem a FT spektrometrem Bruker Vertex, který byl použit pro měření spekter v této práci, je ukázán na obrázku 2.5c.

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

Použité detektory musí rychle reagovat, aby byly schopny zaznamenat změny intenzity, které jsou úměrné rychlosti pohybujícího se zrcátka. Z tohoto důvodu se používají pyroelektrické detektory nebo fotonové detektory chlazené kapalinou. Pyroelektrické detektory mají kratší čas odezvy, a proto se používají ve většině FTIR spektroskopech. Jsou vyrobeny z monokrystalického waferu (substrátového disku) z pyroelektrického materiálu, jako například triglycin sulfát<sup>3</sup>. Tepelný efekt dopadajícího IR záření způsobuje změny kapacity materiálu. Fotoelektrické detektory, jako jsou rtuť kadmium teluridové detektory (MCT, z anglického mercury-cadmium-telluride) detektory, obsahují vrstvu z polovodičového materiálu nanesenou na povrch skla, který je zapečetěn v evakuované obálce. Absorpce IR záření nevodivými valenčními elektrony jim pomáhá se dostat do vyššího vodivostního pásu. Tím se zvyšuje vodivost polovodiče, která je úměrná měřenému signálu. Tyto detektory mají lepší charakteristickou odezvu než pyroelektrické detektory.

## 2.4. FDTD výpočetní metoda

Simulační metoda konečných diferencí v časové doméně označovaná zkratkou FDTD (z anglického *Finite Difference Time Domain Simulations*) je jedna z nejrozšířenějších simulačních metod pro řešení Maxwellových rovnic ve strukturách se složitou geometrií. Výchozím bodem pro FDTD simulace jsou Maxwellovy rovnice [38], které jsou zde uvedeny pro jednodimenzionální problém (směr šíření elektromagnetické vlny je rovnoběžný s osou) v čase ( $t$ ) a prostoru ( $z$ ), bez zdrojů elektrického nebo magnetického pole ( $\vec{E}$  nebo  $\vec{B}$ , respektive v případě materiálů  $\vec{D}$  nebo  $\vec{H}$ ). Pokud zvolíme polarizaci intenzity elektrického pole v ose  $x$ , směr šíření v ose  $z$ , pak musí být magnetická indukce polarizována v ose  $y$ . Maxwellovy rovnice tedy budou ve tvaru

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_x}{\partial z}, \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (2.7)$$

Dále je potřeba takzvaně diskretizovat<sup>4</sup> rovnice šíření. Pomocí metody centrálních diferencí se diskretizuje čas a prostor. Časový krok je číslován indexem  $n$  a prostorový krok indexem  $k$ . Tyto indexy souvisejí s celkovým časem (respektive prostorem) vztahy  $t = n\Delta t$  (respektive  $z = k\Delta z$ ), kde  $\Delta t$  (respektive  $\Delta z$ ) jsou časový (respektive prostorový) krok. Parciální derivace podle času nebo prostoru libovolného vektoru  $\vec{X}$  můžeme vyjádřit ve tvaru

$$\frac{\partial X}{\partial t} \Rightarrow \frac{\Delta X}{\Delta t} \equiv \frac{X(n + \frac{1}{2}) - X(n - 1/2)}{\Delta t}, \quad (2.8)$$

<sup>3</sup>Triglycin sulfát -  $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ .

<sup>4</sup>Diskretizovat znamená nahradit spojité prostředí systémem diskrétních bodů.



$$\frac{\partial X}{\partial z} \Rightarrow \frac{\Delta X}{\Delta z} \equiv \frac{X(k + \frac{1}{2}) - X(k - 1/2)}{\Delta z}. \quad (2.9)$$

V FDTD simulacích je nutné počítat pouze dvě rotační rovnice (2.4) a (2.5), protože rovnice (2.6) a (2.7) můžou být implicitně splněny prokládáním elektrických a magnetických komponent v prostotu [38]. Následkem prostorového prokládání je nutné pole prokládat i v čase. Tedy časová odezva jednoho pole je úměrná prostorové změně druhého v čase předchozího kroku. Tedy vložení rovnic (2.8) a (2.9) do rovnic (2.4) a (2.5) vede k následujícím rovnicím

$$\frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) - E_x^{n-\frac{1}{2}}(k)}{\Delta t} = -\frac{H_y^n(k + \frac{1}{2}) - H_y^n(k - \frac{1}{2})}{\varepsilon_0 \Delta z}, \quad (2.10)$$

$$\frac{H_y^{n+1}(k + \frac{1}{2}) - H_y^n(k + \frac{1}{2})}{\Delta t} = -\frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k + 1) - E_x^{n+\frac{1}{2}}(k)}{\mu_0 \Delta z}. \quad (2.11)$$

V daném místě prostoru můžeme určit hodnotu pole z předchozích hodnot polí. Výpočtem posledního pole v posledním čase v rovnicích (2.10) a (2.11) získáme

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) = E_x^{n-\frac{1}{2}}(k) - \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \Delta z} \left[ H_y^n \left( k + \frac{1}{2} \right) - H_y^n \left( k - \frac{1}{2} \right) \right], \quad (2.12)$$

$$H_y^{n+1} \left( k + \frac{1}{2} \right) = H_y^n \left( k + \frac{1}{2} \right) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta z} \left[ E_x^{n+\frac{1}{2}}(k + 1) - E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) \right]. \quad (2.13)$$

Tímto způsobem postupuje proces řešení Maxwellových rovnic stejně, jako si můžeme představit šíření elektromagnetických vln (tedy elektrické pole indukuje magnetické pole, které následně indukuje elektrické pole, atd.). Důležitým parametrem nastavení simulace jsou časový a prostorový krok. Ty závisejí na vlnové délce a frekvenci záření. Aby výsledky simulací měly vypovídající hodnotu, je nutné zvolit prostorový krok minimálně desetkrát menší, než je vlnová délka použitého záření (pro menší struktury, než je vlnová délka použitého záření, musí být krok ještě jemnější). Časový krok se řídí takzvanou Courantovou podmínkou. Prostorový a časový krok se dá vyjádřit jako

$$\Delta z \leq \frac{\lambda_{\min}}{10}, \quad (2.14)$$

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z}{2c_0}, \quad (2.15)$$

kde  $c_0$  je rychlost světla ve vakuu. Výpočetní algoritmus tohoto postupu je takový, že po uložení počátečního stavu ve formě elektrického a magnetického pole se vypočítá následující krok podle tohoto předpisu:

- $t = t_0 + n \frac{\Delta t}{2}$ ,
- $\tilde{E}_x[k] = \tilde{E}_x[k] + \frac{1}{2} \{H_y[k-1] - H_y[k]\}$ ,
- $t = t_0 + n \frac{\Delta t}{2}$ ,

- $H_y[k] = H_y[k] + \frac{1}{2} \left\{ \tilde{E}_x[k] - \tilde{E}_x[k + 1] \right\},$

kde  $\tilde{E}$  je normované pole, definované jako  $\tilde{E} = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} E$ . Tento algoritmus je prováděn pro požadovaný počet časových kroků.

### 3. Silná vazba

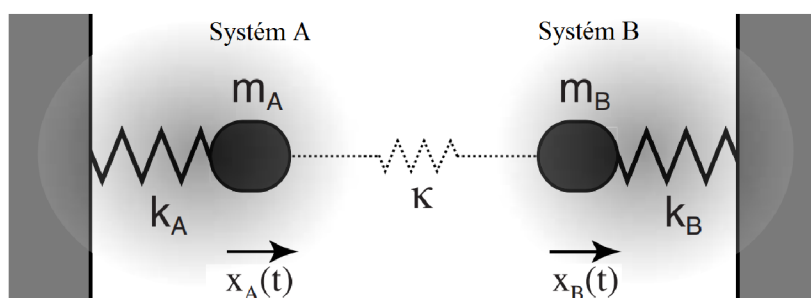
Silná interakce mezi kvantovými systémy je základem mnoha fyzikálních jevů od fotosyntézy až po kvantové informace. Bylo ukázáno, že mnoho charakteristických vlastností silně vázaných systémů může být popsáno pomocí modelu obyčejných vázaných harmonických oscilátorů [39]. Tento model se používá k výpočtu *frekvenčního rozštěpení* a analýze adiabatických a diabatických přenosů mezi vázanými stavy [40].

Interakce mezi kvantovými systémy je běžně studována v limitech slabé a silné vazby (v anglické literatuře označovaných jako *Weak coupling* a *Strong coupling*). Příkladem slabé vazby jsou Purcellův efekt<sup>1</sup> nebo přenos Försterovy energie<sup>2</sup> mezi donorem a akceptorem v atomu nebo molekule. Pro přenos Försterovy energie je nutné předpokládat, že doba přenosu z donoru na akceptor je menší, než relaxační doba donoru. Tento předpoklad zajišťuje, že jakmile je energie přenesena do akceptoru, je už pouze malá šance ke zpětnému přenosu energie do donoru. Režim slabé vazby může být vysvětlen například pomocí poruchové teorie.

Jakmile je energie interakce dostatečně velká na zpětný přenos energie z akceptoru do donoru, tak se systém nachází v režimu silné vazby. V tomto režimu již není dále možné rozlišovat mezi donorem a akceptorem. Místo toho se excitace stává delokalizovanou a musíme tento pár zkoumat jako jeden systém. Charakteristickou vlastností režimu silné vazby je rozdělení energetických hladin, což je vlastnost, která může být dobře pochopena z klasického pohledu.

#### 3.1. Model vázaných harmonických oscilátorů

Mějme dva harmonické oscilátory, jež jsou ukázány na obrázku 3.1, mezi kterými není žádná vazba ( $\kappa = 0$ ). Potom mají tyto dva harmonické oscilátory vlastní frekvence  $\omega_A^0 = \sqrt{k_A/m_A}$  a  $\omega_B^0 = \sqrt{k_B/m_B}$ . V případě, že vazba mezi nimi nebude nulová (tedy  $\kappa \neq 0$ ), můžeme napsat pohybové rovnice ve tvaru



Obrázek 3.1: Režim silné vazby znázorněný pomocí vázaných harmonických oscilátorů o hmotnostech  $m_A$  a  $m_B$  a tuhosti pružiny  $k_A$  a  $k_B$ , které by bez přítomnosti vazby ( $\kappa = 0$ ) měly vlastní frekvence  $\omega_A^0 = \sqrt{m_A/k_A}$  a  $\omega_B^0 = \sqrt{m_B/k_B}$ . V přítomnosti vazby ( $\kappa \neq 0$ ) dochází ke změně vlastních frekvencí a charakteristickému *rozštěpení frekvencí*. Obrázek převzat z [40].

<sup>1</sup>Purcellovým efektem se nazývá navýšení spontánní emise molekuly způsobené jejím okolím.

<sup>2</sup>Přenosem Försterovy energie se nazývá nežádivý přenos energie z jedné molekuly na jinou (z donoru na akceptor).

$$m_A \ddot{x}_A + k_A x_A + \kappa (x_A - x_B) = 0, \quad (3.1)$$

$$m_B \ddot{x}_B + k_B x_B - \kappa (x_A - x_B) = 0. \quad (3.2)$$

Řešení těchto rovnic budeme hledat ve tvaru  $x_i(t) = x_i^0 \exp[-i\omega_{\pm}t]$ , kde  $\omega_{\pm}$  jsou nové vlastní frekvence. Když toto předpokládané řešení vložíme do rovnic (3.1) a (3.2), tak obdržíme dvě vázané lineární rovnice pro  $x_A^0$  a  $x_B^0$ :

$$(-m_A \omega_{\pm}^2 + k_A + \kappa) x_A^0 + (-\kappa) x_B^0 = 0, \quad (3.3)$$

$$(-\kappa) x_A^0 + (-m_B \omega_{\pm}^2 + k_B + \kappa) x_B^0 = 0. \quad (3.4)$$

Tyto rovnice mohou být s výhodou zapsány pomocí matice jako  $\hat{M} [x_A^0, x_B^0]^T = 0$ , kde  $\hat{M}$  je dána

$$\hat{M} = \begin{bmatrix} -m_A \omega_{\pm}^2 + k_A + \kappa & -\kappa \\ -\kappa & -m_B \omega_{\pm}^2 + k_B + \kappa \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Netriviální řešení pro tento homogenní systém rovnic existuje pouze pro  $\det[\hat{M}] = 0$ . Příným výpočtem determinantu dojdeme k rovnici pro vlastní frekvence  $\omega_{\pm}$

$$\omega_{\pm}^4 + \left( -\frac{k_B}{m_B} - \frac{\kappa}{m_B} - \frac{k_A}{m_A} - \frac{\kappa}{m_A} \right) \omega_{\pm}^2 + \frac{k_A k_B + k_A \kappa + k_B \kappa}{m_A m_B} = 0. \quad (3.6)$$

Pokud definujeme  $\omega_A = \sqrt{\frac{k_A + \kappa}{m_A}}$  a  $\omega_B = \sqrt{\frac{k_B + \kappa}{m_B}}$ , můžeme rovnici 3.6 přepsat na následující výraz

$$\omega_{\pm}^4 + (-\omega_A^2 - \omega_B^2) \omega_{\pm}^2 + \frac{k_A k_B + k_A \kappa + k_B \kappa}{m_A m_B} = 0. \quad (3.7)$$

Což je kvadratická rovnice pro  $\omega_{\pm}^2$ , jejíž řešení je

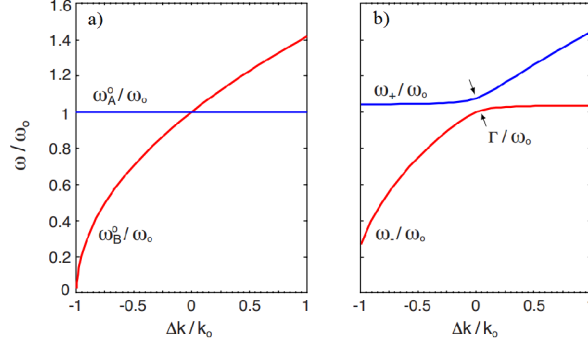
$$\omega_{\pm 1,2}^2 = \frac{1}{2} \left[ \omega_A^2 + \omega_B^2 \pm \sqrt{(\omega_A^2 + \omega_B^2)^2 - 4 \frac{k_A k_B + k_A \kappa + k_B \kappa}{m_A m_B}} \right]. \quad (3.8)$$

Po zavedení  $\Gamma = \frac{\sqrt{\kappa/m_A} \sqrt{\kappa/m_B}}{\sqrt{\omega_A \omega_B}}$  přepíšeme výsledek (3.8) na tvar

$$\omega_{\pm 1,2}^2 = \frac{1}{2} \left[ \omega_A^2 + \omega_B^2 \pm \sqrt{(\omega_A^2 - \omega_B^2)^2 + 4\Gamma^2 \omega_A \omega_B} \right]. \quad (3.9)$$

Abychom nastínili řešení dané rovnicí (3.9), položme  $k_A = k_0$ ,  $k_B = k_0 + \Delta k$  a  $m_A = m_B = m_0$ . Na obrázku 3.2a jsou ukázány frekvence dvou nevázaných harmonických oscilátorů ( $\kappa = 0$ ) jako funkce  $\Delta k$ . Jak se  $\Delta k$  mění od  $-k_0$  do  $k_0$ , tak se mění vlastní frekvence oscilátoru B od nuly do  $\sqrt{2}\omega_0$ , zatímco vlastní frekvence oscilátoru A zůstává konstantní. Tyto křivky se protínají v bodě  $\Delta k = 0$ . V případě vázaných harmonických oscilátorů se již křivky neprotínají. Místo toho, jak je ukázáno na obrázku 3.2b, je zde pro charakteristické *nepřekřížení s frekvenčním rozštěpením*

$$\Gamma = [\omega_+ - \omega_-], \quad (3.10)$$



Obrázek 3.2: a) Vlastní frekvence dvou nepropojených harmonických oscilátorů ( $\kappa = 0$ ) se stejnou hmotností  $m$  a tuhostí pružiny  $k_0$  a  $k_0 + \Delta k$ . b) *Frekvenční nepřekřížení*, což je charakteristický obrazec pro režim silné vazby, je způsobeno nenulovou vazbou (v tomto případě  $\kappa = 0,08k_0$ ). Toto *frekvenční rozštěpení*  $[\omega_+ - \omega_-]$  se mění lineárně se silou vazby  $\kappa$ . Obrázek převzat z [40].

což je charakteristický obrazec pro režim silné vazby. Protože  $\Gamma$  je úměrná  $\kappa$ , tak *frekvenční rozštěpení* roste se silou vazby. Je nutné poznamenat, že jsme v našem modelu vázaných oscilátorů neuvažovali tlumení. Tlumení můžeme snadno zavést přidáním tlumících členů  $\gamma_A \dot{x}_A$  a  $\gamma_B \dot{x}_B$  do rovnic (3.1) a (3.2). Zavedení tlumení způsobuje komplexní vlastní frekvence, jejíž imaginární část reprezentuje šířku čáry. Pro velmi silné tlumení není možné rozeznat rozdělení frekvencí  $\Gamma = [\omega_+ - \omega_-]$ . Proto je pro pozorování silné vazby nezbytné, aby *frekvenční rozštěpení* bylo větší než součet šířek čar, tedy

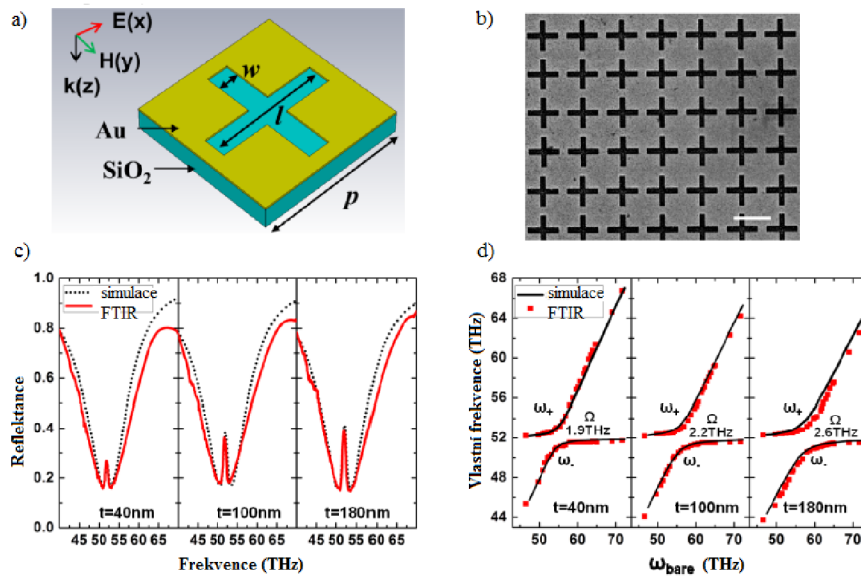
$$\frac{\Gamma}{\frac{\gamma_A}{m_A} + \frac{\gamma_B}{m_B}} > 1. \quad (3.11)$$

Jinými slovy, rozptyl v každém systému musí být menší než síla vazby.

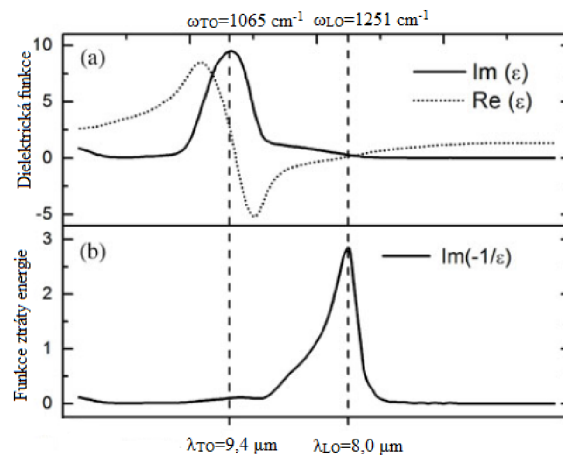
## 3.2. Silná vazba mezi plazmonovými a fononovými módy

Jak již bylo zmíněno v sekci 1.3, rezonance infračervených plazmonických antén je ovlivněna tvarem, velikostí, materiálem, okolím antény a vazbou antény (například s tenkou vrstvou) [1]. Silná vazba mezi plazmonovými a fononovými módy má výrazný vliv na optickou odezvu rezonanční infračervené plazmonové antény. Silná vazba byla například pozorována mezi rezonancí infračervených lokalizovaných plazmonů v plazmonickém metamateriálu (viz obrázek 3.3) a rezonancí fononů v PMMA [41]. Plazmonová rezonanční vlnová délka (frekvence) byla naladěna na fononovou rezonanci PMMA, a díky silné vazbě mezi těmito dvěma módy bylo v měření i simulacích spektra odrazivosti pozorováno rozštěpení rezonančního píku na dva nové plazmon-fononové módy (viz obrázek 3.3c), které vykazují pro silnou vazbu charakteristické *nepřekřížení* (viz obrázek 3.3d).

Silná vazba mezi metamateriály a fonony byla studována i v transmisním uspořádání v optických frekvencích [42]. Jako metamateriál byly použity rezonátory tvaru neuzavřených čtverců (SRR, z anglického *split ring resonators*), které byly vyrobeny na křemíkový substrát s tenkou vrstvou oxidu křemičitého, jehož komplexní dielektrická funkce a funkce ztráty energie jsou ukázány na obrázku 3.4. SRR byly naladěny do infračervené oblasti, na fononovou rezonanci oxidu křemičitého. V měření i simulacích propustnosti bylo po-



Obrázek 3.3: a) Schématické znázornění rezonanční struktury a polarizace použitého záření. b) Obrázek vzorku pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem (měřítko  $2\ \mu\text{m}$ ). c) Spektra reflektance rezonanční struktury a PMMA tloušťky 40 nm, 100 nm a 180 nm obdržných pomocí simulace a FTIR měření. d) Resonanční frekvence  $\omega_{\pm}$  jako funkce rezonanční frekvence holého metamateriálu (bez vrstvy PMMA) obdržené pomocí simulace a FTIR měření. Obrázek převzat a upraven z [41].



Obrázek 3.4: a) Komplexní dielektrická funkce  $\text{SiO}_2$ , b) funkce ztráty energie  $\text{SiO}_2$ . Obrázek převzat a upraven z [43].

zorováno rozštěpení rezonančního píku, otevření tzv. *propustného okna* a *napřekřížení* rezonancí, což indikuje silnou vazbu mezi metamateriály a fonony.

Silná vazba mezi fonony v  $\text{SiO}_2$  a lokalizovanými plazmony byla zkoumána i pomocí antén ve tvaru nanodrátu [43, 44]. Dále byla v terahertzové oblasti elektromagnetického záření ukázána silná vazba mezi lokalizovanými plazmony a fonony v InAs [45].

## 4. Vliv tenké vrstvy SiO<sub>2</sub> na optickou odezvu zlatých infračervených rezonančních antén

Tato kapitola bude nejprve pojednávat o experimentální části diplomové práce. Bude rozebrán postup výroby vzorku, jeho měření a diskuze dosažených výsledků. Ve druhé části kapitoly bude diskutována numerická simulace a její výsledky.

### 4.1. Infračervená spektroskopie antén na tenké vrstvě SiO<sub>2</sub>

V této kapitole se zaměříme na experimentální část diplomové práce. Nejprve se budeme zabývat volbou vhodného substrátu pro výboru vzorků, dále budeme popisovat postup výroby vzorku a jeho měření. Závěrem budeme diskutovat optické vlastnosti IR rezonančních antén za přítomnosti tenké vrstvy SiO<sub>2</sub>.

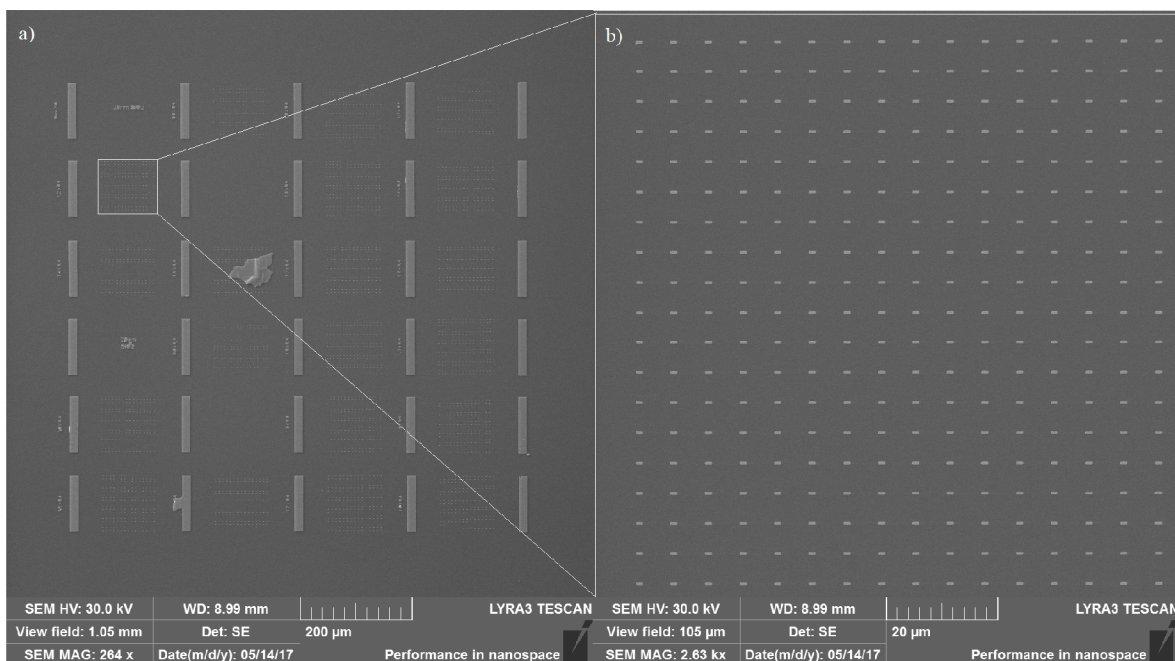
#### 4.1.1. Volba vhodného substrátu

Před prováděním experimentů bylo nutné vybrat vhodný substrát. Protože je optická odezva kovových antén silně závislá na substrátu, volili jsme pro testovací vzorky různé křemíkové substráty s krystalografií (100), dotované borem (typ P) o rezistivitách (2-12) Ω·cm, (75-95) Ω·cm a 200 Ω·cm s nativní vrstvou oxidu křemičitého, kterou jsme nijak neodstraňovali. Na těchto substrátech jsme vyrobili stejná pole antén a v závislosti na optických vlastnostech jednotlivých vzorků jsme vybrali vhodný substrát pro další experimenty. Vzorky jsme před litografií očistili v acetonu, následně v isopropylalkoholu (IPA) a nakonec v demineralizované vodě.

Před nanesením PMMA jsme vzorky vypekli při teplotě 180°C po dobu 15 minut, abychom ze vzorků desorbovali vodu. Poté jsme nanесли vrstvu 2% roztoku PMMA v anizolu s relativní molekulovou hmotností 950 000. Pro vytvoření vrstvy byl vzorek roztočen na 4000 ot/min po dobu 60 s. Aby vrstva byla vytvrzena, byl vzorek následně vypečen na 180°C po dobu 90 s.

Pro elektronovou litografii byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan Lyra3. Litografie byla prováděna při energii elektronů 30 keV. Svazek byl optimalizován na velikost stopy 10 nm při proudu 660 pA a rezist byl exponován elektronovým svazkem s dávkou 250 μC/cm<sup>2</sup>. Na vzorek byla vykreslena pole antén o rozměrech 50 × 50 μm<sup>2</sup>, z nichž každé pole obsahovalo antény obdélníkového půdorysu o šířce  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a délce  $L$ . Délka antén  $L$  v jednotlivých polích byla volena od  $L = 0,9 \mu\text{m}$  do  $L = 1,8 \mu\text{m}$ . Rozestupy mezi anténami v jednom poli byly 5 μm ve směru podélné i příčné osy symetrie antény.

Poté byl vzorek vyvolán v roztoku MIBK:IPA 1:3 po dobu 90 s a v IPA. Následně byla na vzorek naprášena kovová dvojrstva metodou iontového naprašování v aparatuře typu Kaufman. Nejprve byl vzorek pokryt 3 nm tlustou vrstvou titanu, ke zlepšení adheze deponovaného kovu k substrátu, následně proběhla depozice 60 nm tlusté vrstvy zlata. Poté byl vzorek ponořen na 24 hod do acetonu a metodou lift-off byl rozpuštěn přebývající rezist a tak bylo i odstraněno přebytečné zlato.



Obrázek 4.1: Obrázek vzorku pořízený elektronovým mikroskopem. Pole antén mají velikost  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  a nacházejí se mezi obdélníkovými značkami sloužících k lepší orientaci na vzorku. Jednotlivé antény mají délku  $L$ , šířku  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšku  $h = 60 \text{ nm}$ . Délka antén se mění od  $L = 0,9 \mu\text{m}$  do  $L = 1,8 \mu\text{m}$ . Antény jsou na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 20 \text{ nm}$ . a) všechna pole antén, b) detail jednoho pole antén délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$ .

Optické vlastnosti byly měřeny FTIR spektrometrem Bruker Vertex 80v s mikroskopem Hyperion 3000, děličem svazku KBR a integrálním MCT detektorem. Při měření jsme používali rozlišení  $2 \text{ cm}^{-1}$  a 256 skenů na jedno spektrum v rozsahu  $(600-4000) \text{ cm}^{-1}$ . Měření referenčních spekter odrazivosti  $R_{\text{REF}}$  a propustnosti  $T_{\text{REF}}$  (pozadí) probíhalo alespoň ve vzdálenosti  $30 \mu\text{m}$  od okraje nejbližšího pole antén.

#### 4.1.2. Výroba a měření vzorků

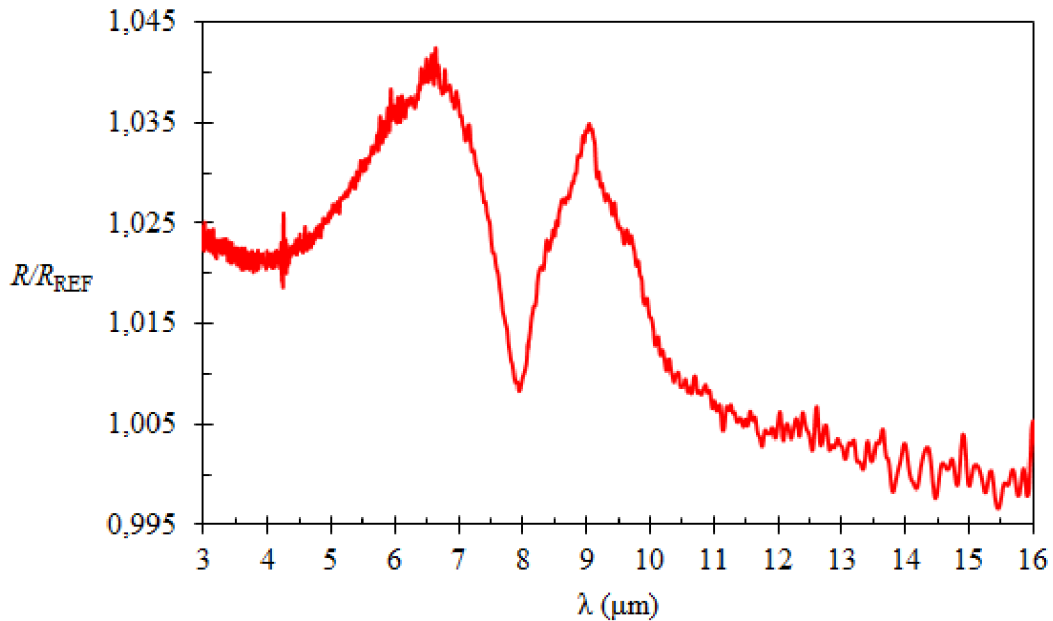
Měření ukázala, že optická odezva antén je pro tyto tři konkrétní substráty velmi podobná, ale značně se liší mechanické vlastnosti těchto substrátů. Substrát o rezistivitě  $200 \Omega \cdot \text{cm}$  byl mnohem tenčí než zbyte dva substráty, čímž byla zhoršena jeho manipulace a hlavně při výrobě docházelo k rozdrolení vzorků při sundávání z lepivých pásek.

Kvůli těmto důvodům jsme zvolili jako substrát křemík s krystalografií (100), dotovaný borem (typ P) o rezistivitě  $(75-95) \Omega \cdot \text{cm}$ . Tyto substráty jsme očistili v acetonu, následně v isopropylalkoholu a nakonec v demineralizované vodě. Protože jsme potřebovali nanést na náš vzorek kontrolovanou tloušťku oxidu křemičitého, bylo nutné nejprve z našich substrátů odstranit nativní vrstvu oxidu křemičitého. K tomuto účelu jsme použili 2% roztok kyseliny fluorovodíkové (HF), ve kterém jsme vzorek leptali po dobu 2 minut [46].

Hned poté<sup>1</sup> jsme pomocí metody ALD pokryli Si substrát vrstvou oxidu křemičitého o tloušťkách 5 nm, 10 nm, 15 nm a 20 nm. Z technických důvodů není možné metodou ALD

<sup>1</sup>Kdybychom po odstranění nativního oxidu křemičitého nenanesli krycí vrstvu do několika desítek minut, opět by nativní vrstva oxidu křemičitého narostla [47].





Obrázek 4.2: Spektrum relativní odrazivosti pole zlatých antén délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.

vyrobit vrstvu o tloušťce menší než  $5 \text{ nm}$ , protože tato vrstva není dostatečně silná, aby vzorek konzervovala, a vzorek by tedy pokračoval v oxidaci.

Dále jsme pomocí elektronové litografie na těchto vzorcích vyrobili rezonanční struktury. Před nanášením vrstvy PMMA jsme vzorky nevypekali, protože ohřev by mohl vést k další nekontrolované oxidaci vzorku. Metodou rotačního nanášení jsme nanесли 2% roztok PMMA v anizolu s relativní molekulovou hmotností 950 000. Pro vytvoření vrstvy byl vzorek roztočen na 4000 ot/min po dobu 60 s. Dále byl výrobní postup shodný s postupem popsaným v odstavci 4.1.1.

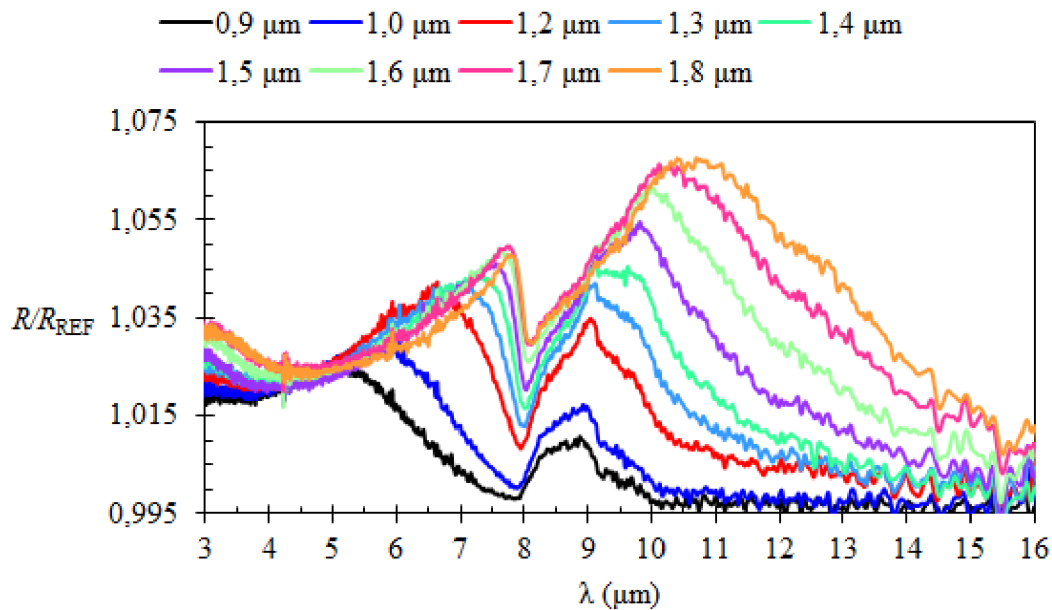
Protože u zkušebních vzorků, na které byla vyrobena pole o rozměrech  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , byl při měření optických vlastností nízký poměr signál/šum, rozhodli jsme se vyrobit na tyto vzorky pole o rozměrech  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Všechna pole antén, zobrazená pomocí elektronového mikroskopu, jsou ukázána na obrázku 4.1a. Z obrázku je viditelné, že všechna pole antén byla vyráběna dvakrát, abychom při neúspěšném provedení *lift off* neměli velkou ztrátovost.

Na obrázku 4.1b je ukázán detail jednoho pole antén délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$ . Bohužel faktorem lidské chyby se nepodařilo vyrobit antény délky  $L = 1,1 \mu\text{m}$ , takže budou tato data ve všech spektrech chybět<sup>2</sup>.

#### 4.1.3. Vliv vrstvy $\text{SiO}_2$ na optické vlastnosti IR rezonanční antény

Abychom mohli dobře vysvětlit vliv  $\text{SiO}_2$  vrstvy na optické vlastnosti IR rezonančních antén, prováděli jsme měření jak odrazivosti, tak propustnosti našich vzorků. Na obrázku 4.2 je ukázána spektrum relativní odrazivosti pole antén délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$

<sup>2</sup>Místo antén délky  $L = 1,1 \mu\text{m}$  byla vyrobena dvě pole antén se stejnou délkou  $L = 1,2 \mu\text{m}$ .



Obrázek 4.3: Spektrum relativní odrazivosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.

tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$ . Z tohoto spektra je patrné, že rezonanční pík, který vykazují zlaté antény, je rozštěpen na dva nové píky.

### Vliv délky antény $L$ na optickou odezvu

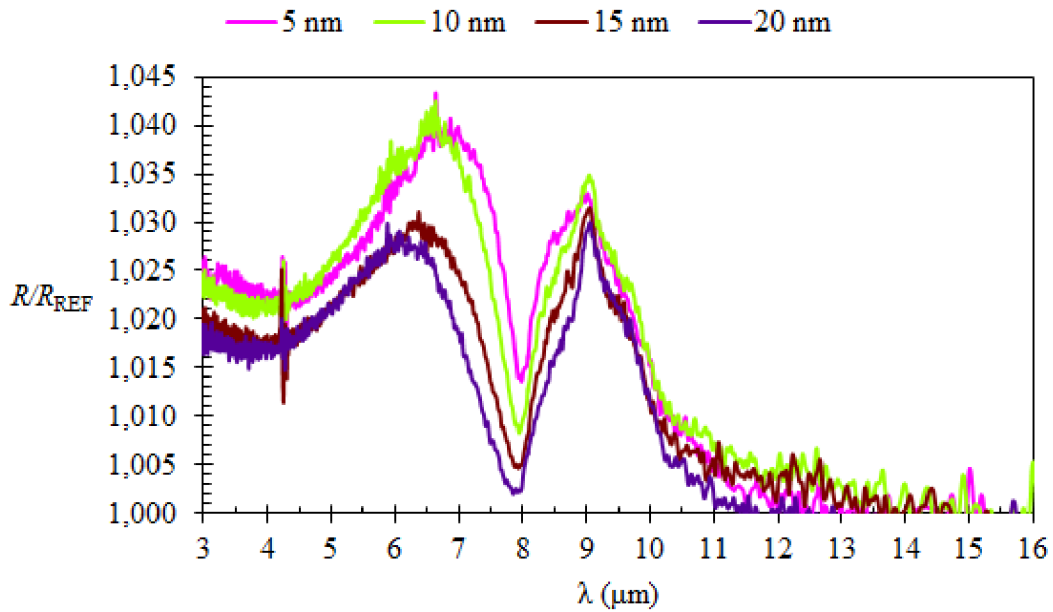
V tomto experimentu jsme měřili optickou odezvu polí antén různých délek na křemíkovém substrátu s vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$ . Výsledná spektra relativní odrazivosti těchto polí jsou ukázána na obrázku 4.3. Z těchto spekter je viditelný trend, že s rostoucí délkou antény se zvyšuje signál a obě maxima (rezonanční píky) se posouvají k vyšším vlnovým délkám. Spektra relativní odrazivosti polí antén pro tloušťky vrstvy  $\text{SiO}_2$  5, 10 a 15 nm jsou ukázána v dodatku.

### Vliv tloušťky $t$ vrstvy $\text{SiO}_2$ na optickou odezvu

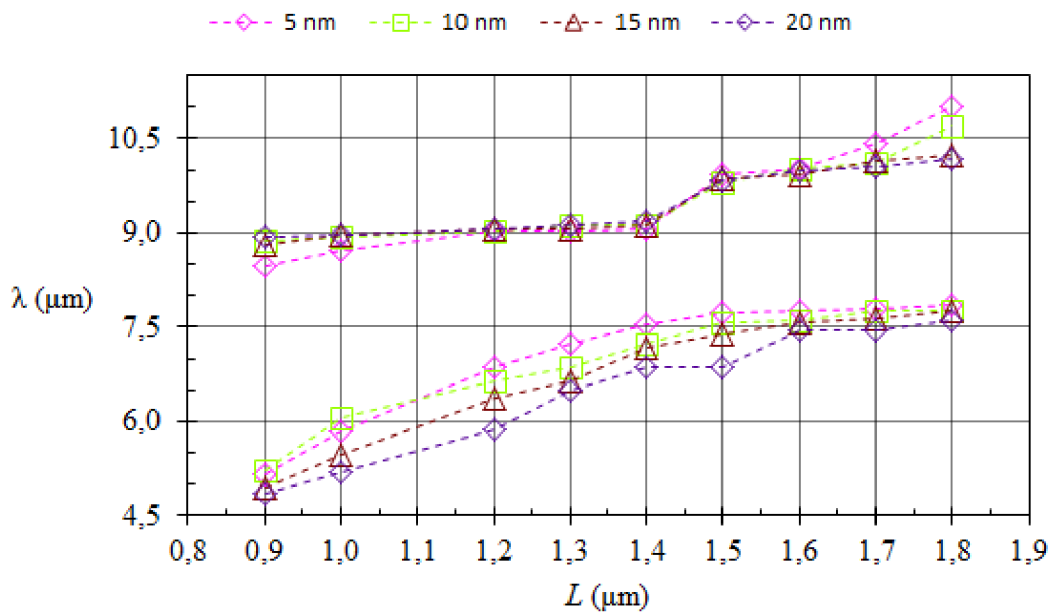
V tomto experimentu jsme měřili optickou odezvu polí antén délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$  na křemíkovém substrátu s vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky 5, 10, 15 a 20 nm. Výsledná spektra relativní odrazivosti těchto polí jsou ukázána na obrázku 4.4. Z těchto spekter je vidět, že s rostoucí tloušťkou vrstvy  $\text{SiO}_2$  se snižuje signál od pole antén, propad (lokální minimum) při vlnové délce  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  se prohlubuje a rezonanční maxima se od sebe vzdalují. Tento experiment jsme následně provedli pro všechny délky antén a pozice rezonančních maxim jsme vynesli do grafu jako funkci délky antény, který je ukázán na obrázku 4.5. Z tohoto grafu je jasně vidět tzv. *nepřekřížení*, které je charakteristickým rysem silné vazby.

### Měření propustnosti

V dalším experimentu jsme měřili relativní propustnost zlatých antén na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$ . Měřili jsme všechny délky antén na všech tloušťkách  $\text{SiO}_2$ . Tímto měřením jsme

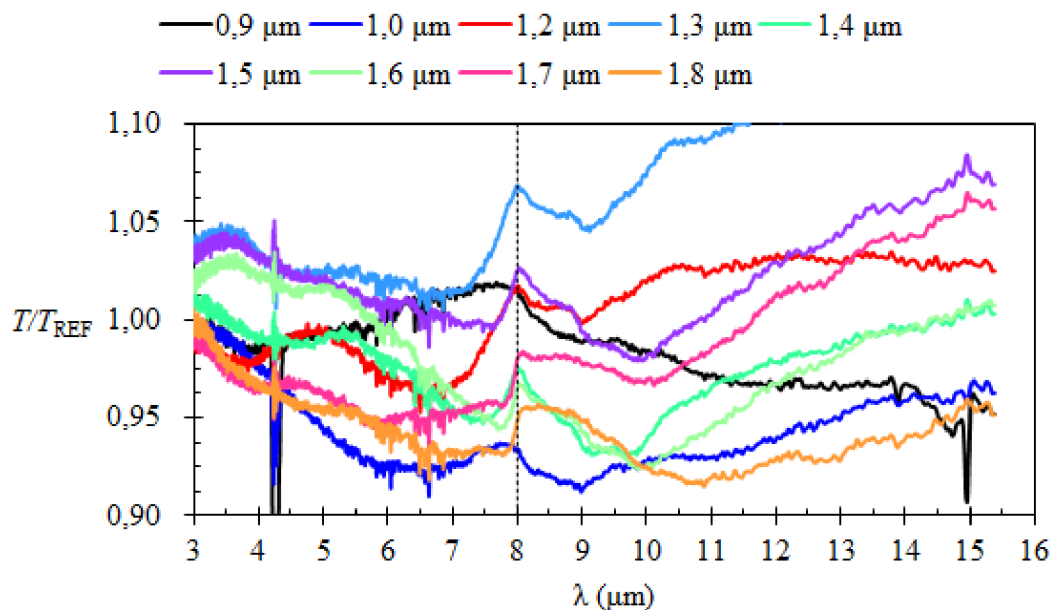


Obrázek 4.4: Relativní odrazivost polí antén délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$  na křemíkovém substrátu s vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky 5, 10, 15 a 20 nm.



Obrázek 4.5: Pozice maximální odrazivosti polí antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky 5 nm, 10 nm, 15 nm a 20 nm jako funkce délky antény.

chtěli prokázat silnou vazbu mezi plazmony na rozhraní zlaté antény a substrátu a fonony ve vrstvě  $\text{SiO}_2$ . Chtěli jsme ukázat rozštěpení rezonančního píku a otevření *propustného okna* okolo vlnové délky  $\lambda = 8 \mu\text{m}$ . Na obrázku 4.6 jsou ukázána výsledná spektra relativní propustnosti antén na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$ . Na těchto spektrech je na první pohled viditelné, že některá spektra mají vyšší hodnotu propustnosti než 1, zatímco



Obrázek 4.6: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu. Přerušovanou čarou je zvýrazněna vlnová délka  $\lambda = 8 \mu\text{m}$ , pro kterou nastává pro všechny antény otevření *propustného okna*, což znamená nárůst propustnosti.

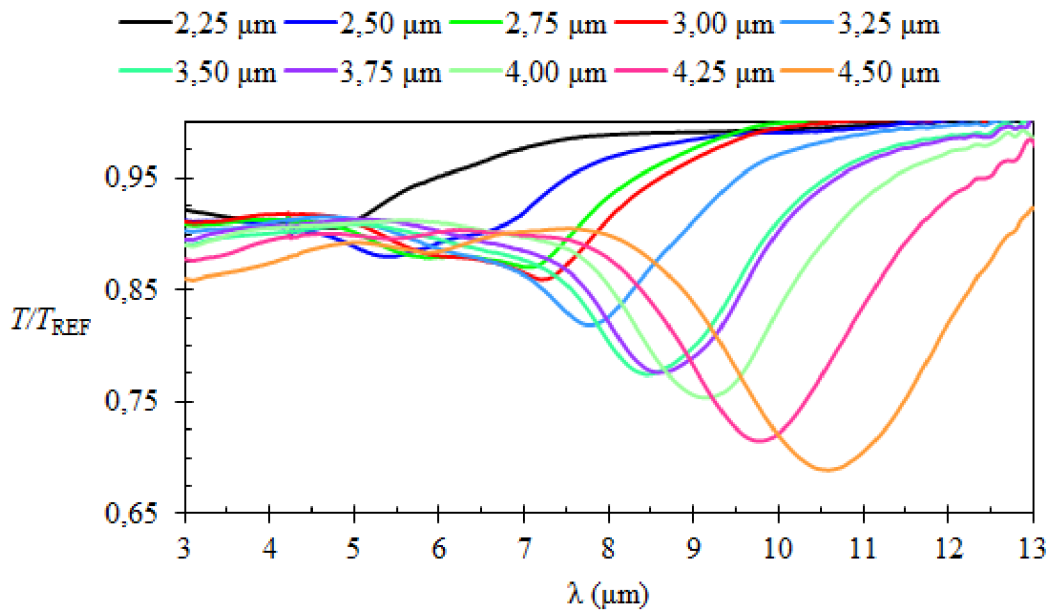
jiná jsou výrazně nižší. Tuto skutečnost vysvětlujeme tím, že místo na vzorku, kde jsme brali pozadí může mít jinou zrnitost než místo na vzorku s anténami. Na spodní straně vzorku může být také nějaká nečistota, kterou v mikroskopu nevidíme (protože křemíkový substrát není ve viditelné oblasti průhledný). Ovšem toto posunutí relativní propustnosti k vyšší nebo nižší hodnotě propustnosti oproti pozadí nemá vliv na tvar spektra. Důležité je otevření tzv. *propustného okna* na vlnové délce  $\lambda = 8 \mu\text{m}$ , které je charakteristickou vlastností silné vazby. Spektra relativní propustnosti antén vyrobených na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťek 5 nm, 15 nm a 20 nm jsou ukázána v dodatku.

Protože spektra antén na křemíkovém substrátu mají nízký poměr signál/šum, a některá maxima jsou tím pádem neurčitelná, rozhodli jsme se experiment měření relativní propustnosti zopakovat s anténami na substrátu z  $\text{CaF}_2$ , který má nižší index lomu než křemík, tedy antény budou větších rozměrů a poměr signál/šum se zvýší.

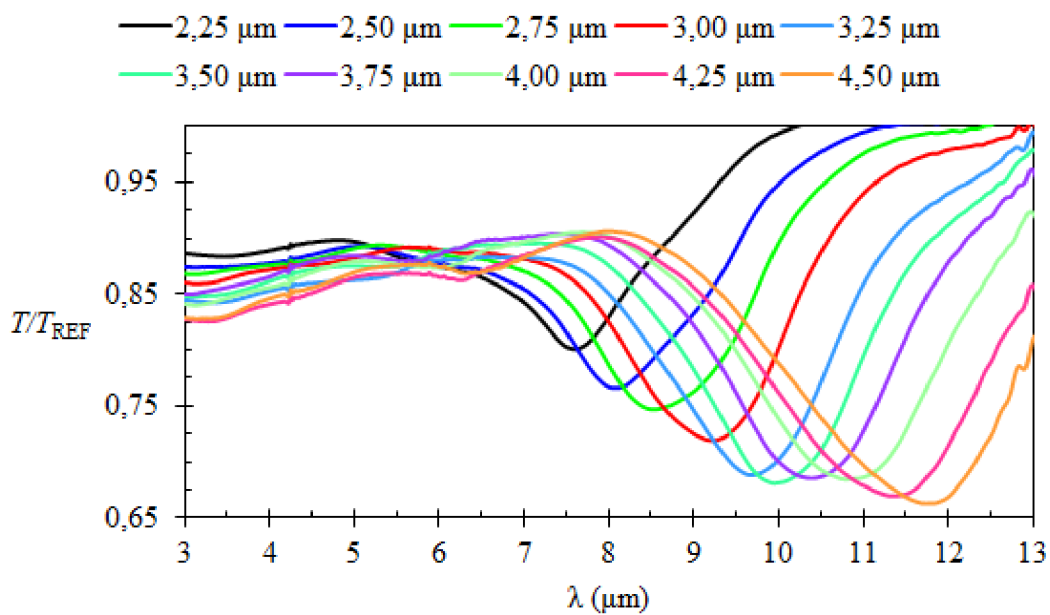
Vzorky jsme očistili v acetonu, následně v isopropylalkoholu (IPA) a nakonec v demineralizované vodě. Poté jsme pomocí metody ALD nanесли vrstvy  $\text{SiO}_2$  tloušťek 5 nm, 10 nm, 15 nm a 20 nm. Stejným postupem jako v odstavci 4.1.1 jsme nanесли vrstvu PMMA. Na tuto vrstvu PMMA jsme poté pomocí metody rotačního odstředování nanесли ještě vodičovou vrstvu. Dále byl postup výroby shodný s postupem v odstavci 4.1.1.

Antény byly vyrobeny v polích o velikosti  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Antény měly délku  $L$ , šířku  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výšku  $h = 60 \text{ nm}$ , kde délka se měnila od  $L = 2,25 \mu\text{m}$  do  $L = 4,50 \mu\text{m}$ .

Výsledná spektra relativní propustnosti antén na  $\text{CaF}_2$  substrátu bez přítomnosti tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$  jsou ukázána na obrázku 4.7. Z těchto spekter je viditelný trend, že s rostoucí délkou antény roste signál antény a rezonance se posouvá k vyšším vlnovým délkám.

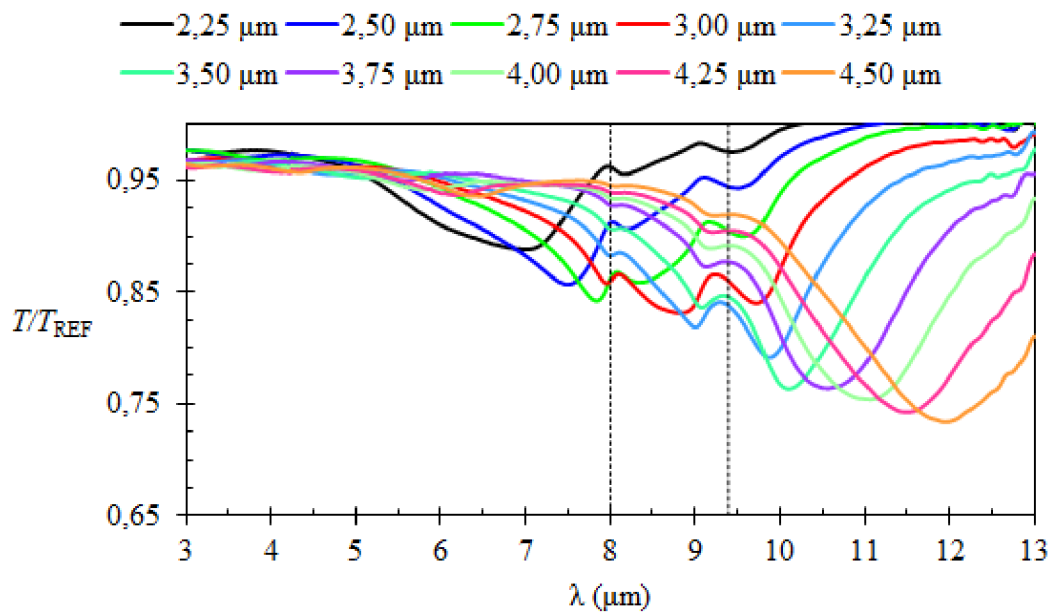


Obrázek 4.7: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 2,25 \mu\text{m}$  až  $L = 4,50 \mu\text{m}$  vyrobených na substrátu z  $\text{CaF}_2$ .

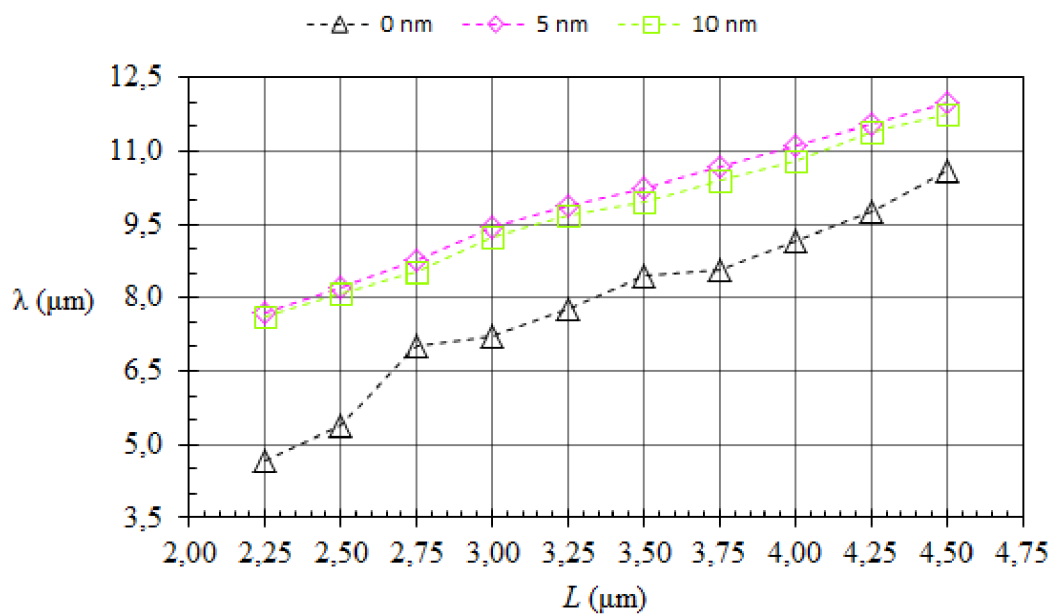


Obrázek 4.8: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 2,25 \mu\text{m}$  až  $L = 4,50 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$  na substrátu z  $\text{CaF}_2$ .

Výsledná spektra relativní propustnosti antén na  $\text{CaF}_2$  substrátu s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$  jsou ukázána na obrázku 4.8. Na těchto spektrech je opět stejný trend jako u antén bez tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$ , tedy s rostoucí délkou antény roste signál a rezonance se posouvá k vyšším vlnovým délkám. Protože  $\text{SiO}_2$  má větší index lomu než  $\text{CaF}_2$ , jsou rezonance posunuty oproti rezonancím na obrázku 4.7. Stejný trend nastává



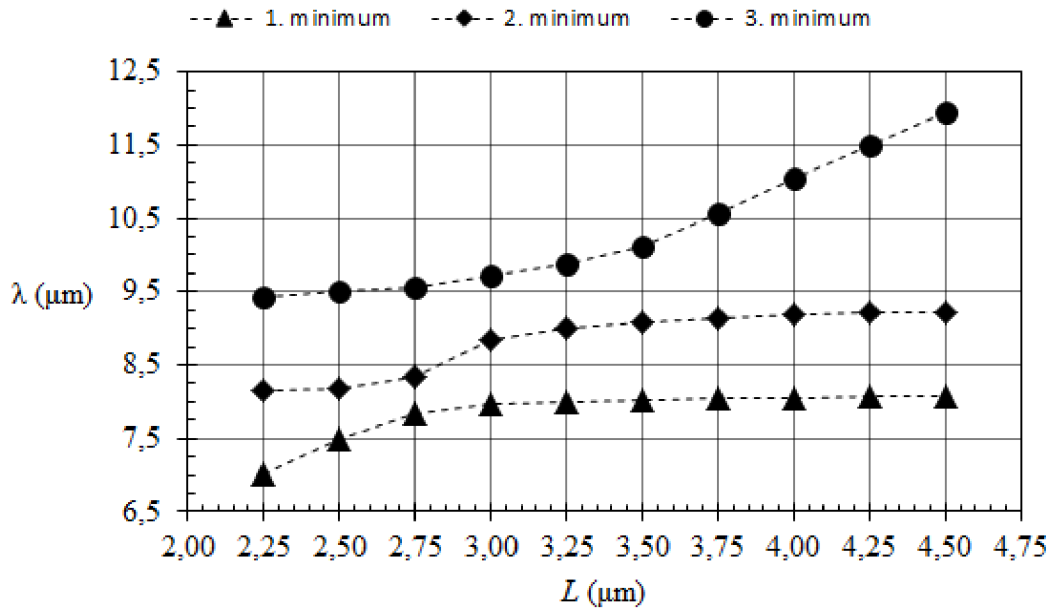
Obrázek 4.9: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 2,25 \mu\text{m}$  až  $L = 4,50 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 20 \text{ nm}$  na substrátu z  $\text{CaF}_2$ .



Obrázek 4.10: Pozice minim relativní propustnosti polí antén délek  $L = 2,25 \mu\text{m}$  až  $L = 4,50 \mu\text{m}$  na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $0 \text{ nm}$ ,  $5 \text{ nm}$  a  $10 \text{ nm}$  na substrátu z  $\text{CaF}_2$  jako funkce délky antény.

i pro antény na  $\text{CaF}_2$  substrátu s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 5 \text{ nm}$ , jejichž spektra jsou ukázána v dodatku.

Výsledná spektra relativní propustnosti antén na  $\text{CaF}_2$  substrátu s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 20 \text{ nm}$  jsou ukázána na obrázku 4.9. Tato spektra vykazují značné



Obrázek 4.11: Pozice minim relativní propustnosti polí antén délek  $L = 2,25 \mu\text{m}$  až  $L = 4,50 \mu\text{m}$  na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky 20 nm na substrátu z  $\text{CaF}_2$  jako funkce délky antény.

odlišnosti oproti předchozím případům (anténám na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky 0 nm, 5 nm a 10 nm). Na vlnové délce  $\lambda_{\text{LO}} = 8,0 \mu\text{m}$  a  $\lambda_{\text{TO}} = 9,4 \mu\text{m}$  dochází k otevření *propustného okna*, což je charakteristika silné vazby.

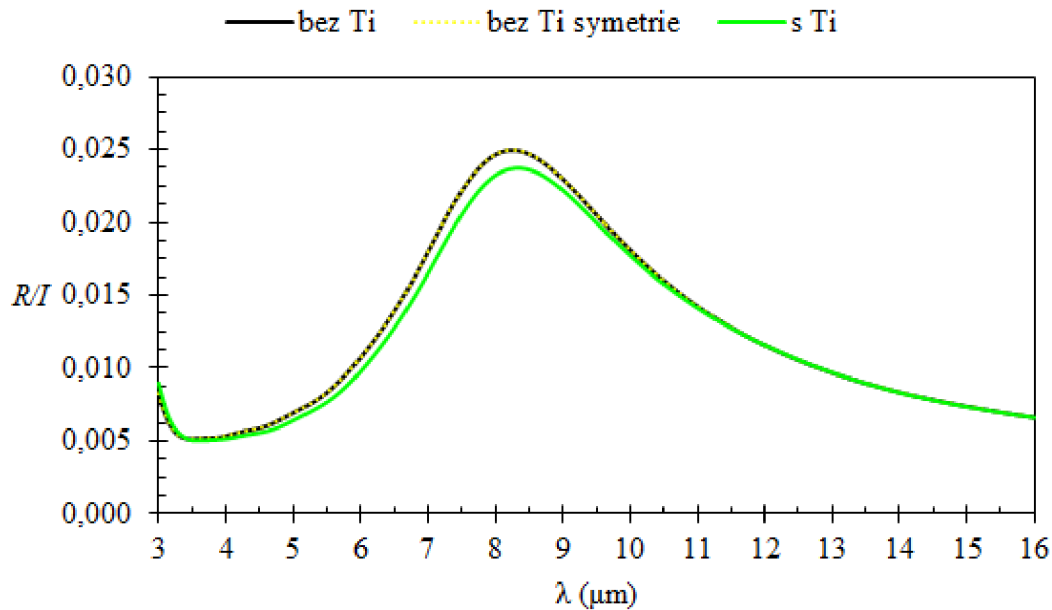
Na obrázku 4.10 jsou vykresleny rezonanční vlnové délky polí antén na  $\text{CaF}_2$  substrátech s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky 0 nm, 5 nm a 10 nm jako funkce délky antény. Z grafu je vidět, že se jedná o lineární závislost a antény s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  mají rezonanci posunuty k větším vlnovým délkám, oproti anténám bez  $\text{SiO}_2$ .

Na obrázku 4.11 jsou vykreslena minima relativní propustnosti polí antén na  $\text{CaF}_2$  substrátu s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky 20 nm. Z tohoto grafu je viditelné tzv. *nepřekřížení*, což je charakteristická vlastnost pro silnou vazbu. Minima 1 a 3 odpovídají vlastním frekvencím režimu silné vazby mezi plazmony a fonony. Minimum 2 je způsoben transverzálním optickým (TO) fononem na vlnové délce  $\lambda_{\text{TO}} = 9,4 \mu\text{m}$ , který ve spektru způsobí nárůst propustnosti, tedy vytvoří lokální minimum.

Pro antény na  $\text{CaF}_2$  substrátech s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tlouštěk 5 nm s 10 nm jsme ukázali posun rezonanční vlnové délky ke větším vlnovým délkám oproti anténám bez vrstvy  $\text{SiO}_2$  a pro antény na  $\text{CaF}_2$  substrátu s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky 20 nm jsme ukázali silnou vazbu mezi lokalizovanými plazmony a fonony.

## 4.2. Numerická simulace optické odezvy antén na tenké vrstvě $\text{SiO}_2$

V této kapitole se zaměříme na simulace pomocí FDTD výpočetní metody. Bude rozebrán postup návrhu simulací a diskuze dosažených výsledků.



Obrázek 4.12: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$ , tloušťky  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšky  $h = 60 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu jako funkce vlnové délky. Černou čarou je vykreslena relativní intenzita odraženého světla od antény bez přítomnosti adhezní vrstvy titanu, žlutou přerušovanou čarou je vykreslena relativní intenzita odraženého světla od antény bez přítomnosti adhezní vrstvy titanu za použití symetrie a zelenou čarou je vykreslena relativní intenzita odraženého světla od antény s přítomností adhezní vrstvy titanu.

#### 4.2.1. Návrh simulací

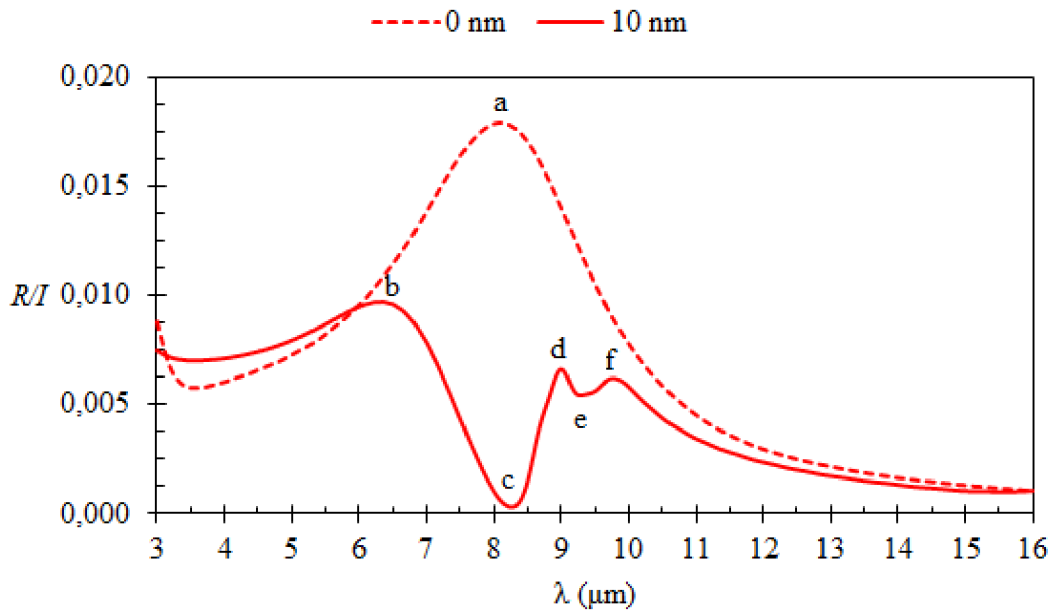
V návrhu simulací jsme vycházeli z experimentu. Protože nás zajímá vazba mezi lokalizovanými plazmony na rozhraní zlaté antény a substrátu s fonony v oxidu křemičitém, tak měříme intenzitu jak odraženého tak i prošlého záření. V simulaci jsme se z časových důvodů omezili výhradně na simulaci optické odezvy antén v reflexním uspořádání, protože simulace v transmisním uspořádání je časově a kapacitou výpočtu mnohem náročnější.

Geometrii problému jsme navrhli souhlasně s experimentem, tedy zlatou anténu délky  $L = 0,9 - 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšky  $h = 60 \text{ nm}$  seshora osvítime lineárně polarizovanou rovinnou vlnou tak, že směr polarizace intenzity elektrického pole je rovnoběžný s hlavní osou antény, a měříme odražené záření.

Jako zdroj použitého záření, který byl umístěn  $200 \text{ nm}$  nad anténu, jsme použili tzv. TFSF zdroj (z anglického *Total-Field Scattered-Field source*). Tento zdroj pracuje tak, že vymežíme prostorovou oblast, kde se šíří rovinná vlna a mimo tuto oblast se již vlna nešíří. Tedy pokud nějaké záření opustí tuto vymezenou oblast, jedná se o záření rozptýlené nebo odražené od vzorku.

Pod touto anténou je  $3 \text{ nm}$  tlustá vrstva titanu, pod ní tenká vrstva oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  (tato vrstva byla volena od  $0 \text{ nm}$  do  $30 \text{ nm}$ ) a vše je umístěno na křemíkovém substrátu. Dielektrické funkce zlata, křemíku, oxidu křemičitého a titanu byly brány z interní databáze programu Lumerical [48].





Obrázek 4.13: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$  bez vrstvy  $\text{SiO}_2$  (přerušovaná čára) a s 10 nm tlustou vrstvou  $\text{SiO}_2$  (plná čára) jako funkce vlnové délky. Rezonanční pík antény bez  $\text{SiO}_2$  je označen písmenem a. Tento pík se v přítomnosti vrstvy  $\text{SiO}_2$  rozštěpí. Nová maxima jsou označena písmeny b, d, f. Lokální minima jsou označena písmeny c, e.

Oblast simulace byla zvolena v ose  $x$   $5 \mu\text{m}$ , v ose  $y$   $1,5 \mu\text{m}$  a v ose  $z$   $0,45 \mu\text{m}$  ( $0,15 \mu\text{m}$  pod rozhraní substrát-anténa a  $0,30 \mu\text{m}$  nad toto rozhraní). Vzorek byl osvětlován polarizovaným bílým zářením v rozsahu vlnových délek ( $3\text{-}16$ )  $\mu\text{m}$ .

Důležitou součástí simulace jsou tzv. monitory. V každém bodě sítě probíhají výpočty, ovšem data o elektromagnetickém poli jsou uložena pouze v místech, kde jsou monitory umístěny. V této práci jsme využívali dvou monitorů, jeden byl umístěn nad anténu (pomocí tohoto monitoru jsme vyhodnocovali odražené záření) a druhý jsme umístili kolem antény (pomocí tohoto monitoru jsme vyhodnocovali rozložení elektrického pole kolem antény).

Protože simulujeme interaci antény se zářením pouze v omezené oblasti, musíme nastavit okrajové podmínky. Volba těchto okrajových podmínek může změnit celou podstatu simulace a různými okrajovými podmínkami můžeme získat různá data. Protože se touto simulací snažíme studovat optickou odezvu jedné antény, volíme okrajové podmínky PML (z anglického *Perfectly Matched Layers*) [9].

Tyto okrajové podmínky jsou absorpční. To znamená, že elektromagnetické záření na okraji simulační oblasti je utlumeno a neodráží se zpět do oblasti simulace [9]. Posledním nastaveným prvkem je lokální zahuštění simulační sítě, kdy v okolí vrstvy  $\text{SiO}_2$  byla zvolena pevná velikost simulační buňky ( $1,5 \times 1,5 \times 1,0$ )  $\text{nm}^3$ .

Z důvodu časové a paměťové náročnosti výpočtu jsme hledali řešení, jakým způsobem lze simulaci zjednodušit, a tím pádem urychlit. Zprv jsme testovali vliv titanové vrstvy na optickou odezvu antény na křemíku (bez vrstvy  $\text{SiO}_2$ ). Titanová vrstva je v experimentu nezbytná, neboť by zlato špatně drželo na  $\text{SiO}_2$ . Ovšem v IR oblasti je koeficient

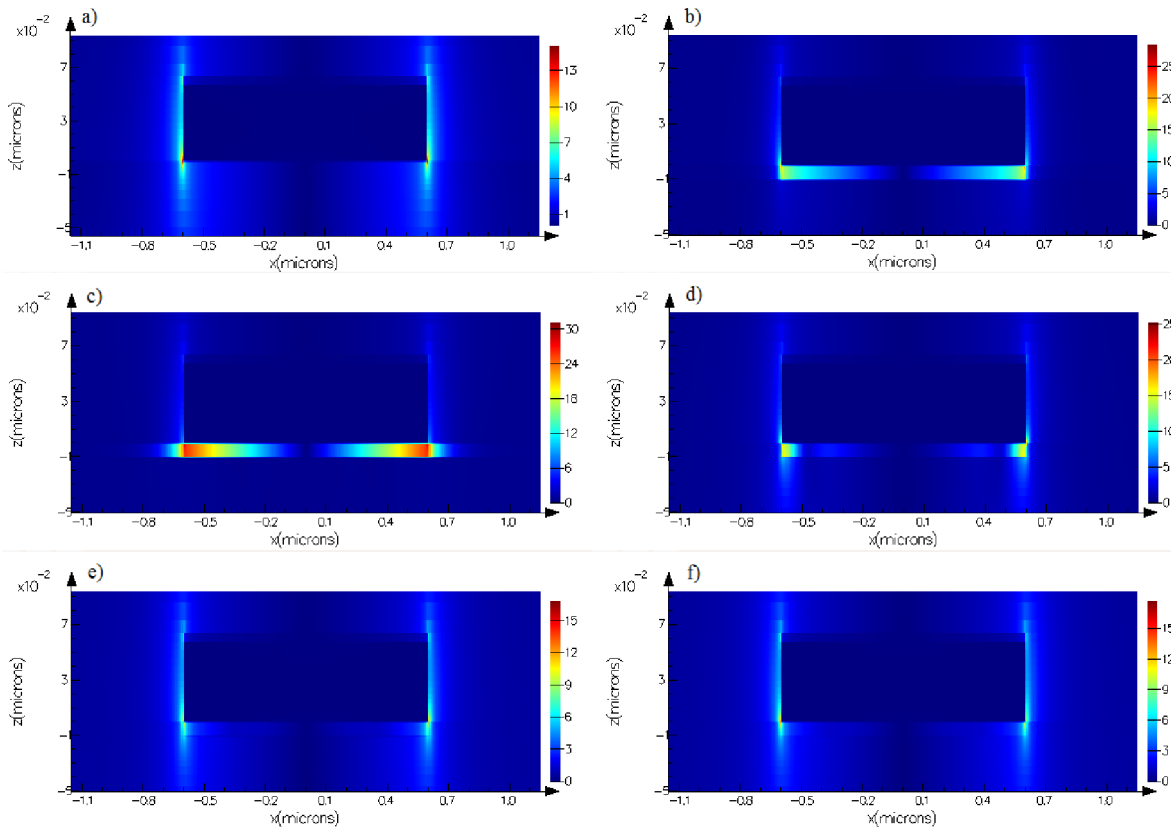
absorpce titanu malý [14] a tedy tenká vrstva by neměla výrazným způsobem ovlivnit optické vlastnosti rezonanční antény.

Proto jsme provedli simulaci antény délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$ , tloušťky  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšky  $h = 60 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu s titanovou vrstvou a bez ní. Zadrugé jsme využili symetrie problému, jak v podélné (hlavní), tak i příčné (vedlejší) ose antény, a aplikovali jsme symetrické okrajové podmínky na stejnou anténu bez vrstvy titanu (opět bez vrstvy  $\text{SiO}_2$ ).

Výsledky simulací odraženého světla od této antény jsou na obrázku 4.12. Z nich je vidět, že použití symetrických podmínek vůbec nemění optickou odezvu (křivky jsou totožné) a že titanová vrstva trochu snižuje intenzitu odraženého světla, ovšem na pozici maxima nemá vliv.

## 4.2.2. Vyhodnocení simulací

Pro další simulace jsme tedy používali symetrické okrajové podmínky a neuvažovali jsme vrstvu titanu. Dále jsme zvětšili oblast simulace v ose  $y$  z původních  $1,5 \mu\text{m}$  na  $3 \mu\text{m}$ , protože rezonanční píky na obrázku 4.12 jsou široké, což bylo způsobeno nedostatečnou velikostí simulované oblasti. Výsledek simulace odraženého světla od antény délky  $L =$



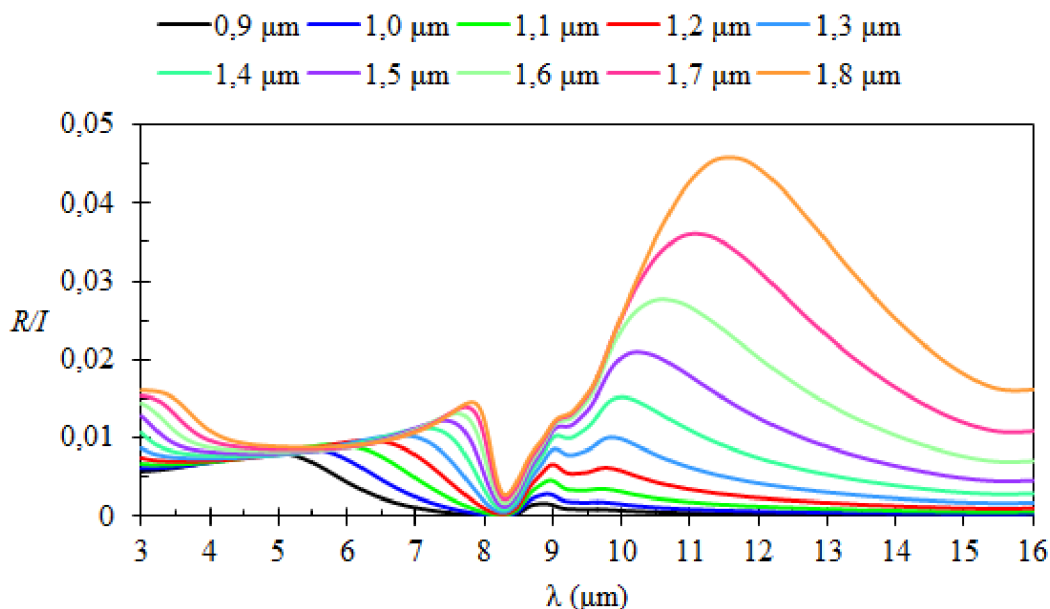
Obrázek 4.14: Rozložení elektrického pole (pole je normováno k jednotkovému dopadajícímu poli) v okolí antény délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$ , tloušťky  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšky  $h = 60 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu, a) bez vrstvy  $\text{SiO}_2$  při rezonanční vlnové délce  $\lambda = 8,0 \mu\text{m}$ , b) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 6,2 \mu\text{m}$ , c) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 8,2 \mu\text{m}$ , d) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 8,9 \mu\text{m}$ , e) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 9,2 \mu\text{m}$ , f) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 9,6 \mu\text{m}$ .

1,2  $\mu\text{m}$  bez vrstvy  $\text{SiO}_2$  a s 10 nm vrstvou  $\text{SiO}_2$  je ukázán na obrázku 4.13. Z tohoto obrázku je vidět, jak rezonanční pík antény je silně ovlivněn přítomností vrstvy  $\text{SiO}_2$ . Tento rezonanční pík (v obrázku označen a) se vlivem vrstvy  $\text{SiO}_2$  rozštěpil. Nová maxima jsou v obrázku označena písmeny b, d, f. Lokální minima jsou označena písmeny c, e. Pokud porovnáme obrázek 4.12 s obrázkem 4.13, tak je patrné, že hodnota na ose  $y$  je pro obrázek 4.13 nižší. To je způsobeno tím, že hodnota na ose  $y$  se vypočítá jako podíl intenzity odraženého světla ku intenzitě světla zdroje. Pro větší simulační oblast používáme větší zdroj, což způsobuje tuto změnu.

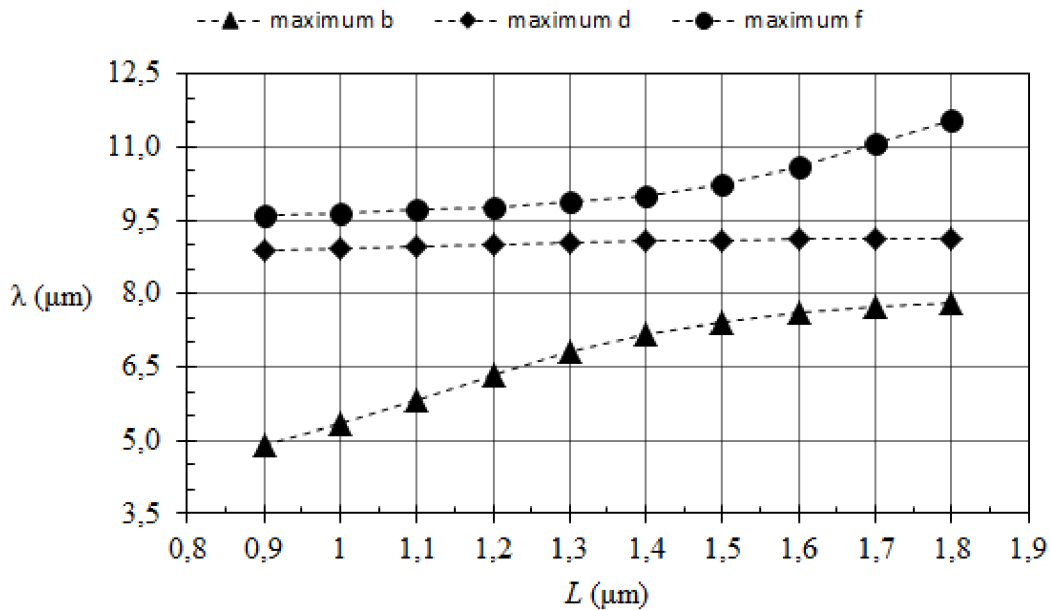
Dále jsme z této simulace vykreslili rozložení elektrického pole v okolí antény (viz obrázek 4.14) při vlnových délkách  $\lambda_a = 8,0 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_b = 6,2 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_c = 8,2 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_d = 8,9 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_e = 9,2 \mu\text{m}$  a  $\lambda_f = 9,6 \mu\text{m}$ , kde vlnové délky  $\lambda_a - \lambda_f$  jsou vlnové délky odpovídající maximům nebo minimům z obrázku 4.13. Bez  $\text{SiO}_2$  je při rezonanční vlnové délce  $\lambda_a$  maximální elektrické pole na krajích antény, což je v souladu s literaturou [13]. Pro anténu na  $\text{SiO}_2$  je zřetelně vidět, jak se pro různé vlnové délky mění rozložení elektrického pole v okolí systému anténa+ $\text{SiO}_2$ . Pro vlnové délky  $\lambda_b = 6,2 \mu\text{m}$  a  $\lambda_c = 8,2 \mu\text{m}$  je elektrické pole maximální ve vrstvě  $\text{SiO}_2$ . Naopak pro vlnovou délku  $\lambda_f = 9,6 \mu\text{m}$  se rozložení elektrického pole podobá anténě bez  $\text{SiO}_2$ , tedy elektrické pole je maximální na krajích antény. V dodatku je na obrázku 5.13 ukázáno rozložení elektrického pole pro anténu délky  $L = 1,6 \mu\text{m}$ .

### Vliv délky antény

V této sérii simulací jsme nechali konstantní všechny parametry (šířka  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$ , tloušťka  $\text{SiO}_2$   $t = 10 \text{ nm}$ ) kromě délky antény  $L$ , kterou jsme měnili od  $L = 0,9 \mu\text{m}$  do  $L = 1,8 \mu\text{m}$ . Relativní intenzita odraženého světla od těchto antén je



Obrázek 4.15: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$ .



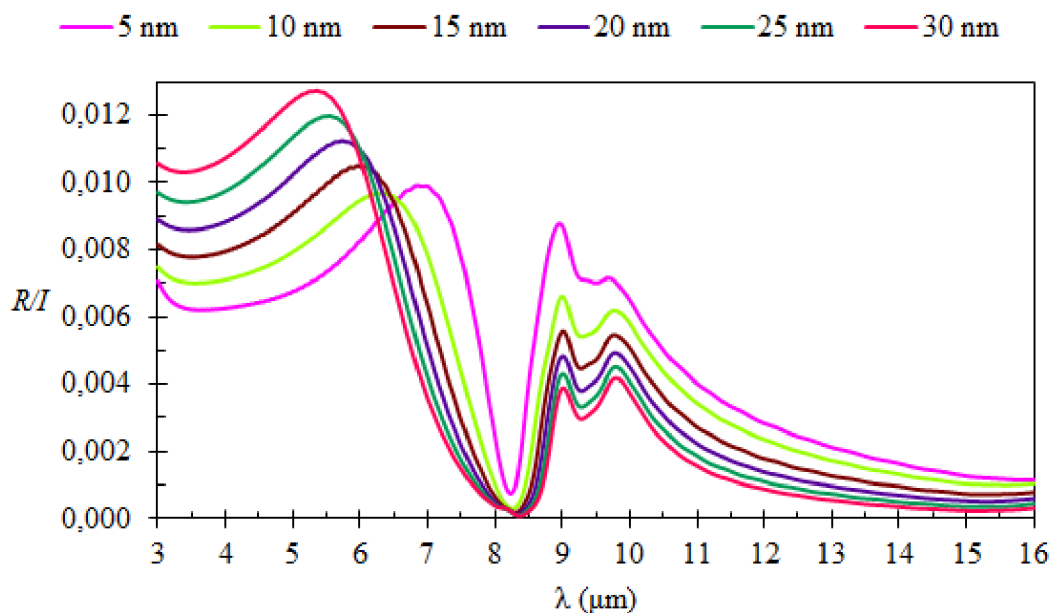
Obrázek 4.16: Pozice maximální relativní intenzity odraženého světla od antén délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 10 \text{ nm}$  z obrázku 4.15. Označení píků, podle obrázku 4.13, je následující: trojúhelník-b, čtverec-d, kruh-f.

ukázána na obrázku 4.15. Z obrázku je možné vidět, že s rostoucí délkou antény je silnější signál a píky b a f (označení píků podle obrázku 4.13) se posouvají k větším vlnovým délkám. Na obrázku 4.16 je vynesena pozice maxim b (trojúhelník), d (čtverec), f (kruh). Z grafu je vidět, že maxima d (označená čtverci) jsou konstantní pro všechny délky antény. Z toho usuzujeme, že nikterak nesouvisí s přítomností antény, pouze s přítomností  $\text{SiO}_2$ . Ovšem maxima b (označená trojúhelníky) a f (označená kruhy) jsou silně ovlivněny délkou antény. Tato maxima vykazují tzv. *nepřekřížení*, které je charakteristickou vlastností silné vazby, v tomto případě silné vazby mezi plazmony v rezonanční IR anténě a fonony v  $\text{SiO}_2$ . Relativní intenzita odraženého světla od antén pro další tloušťky  $\text{SiO}_2$  (5, 15, 20, 25 a 30 nm) jsou ukázány v dodatku.

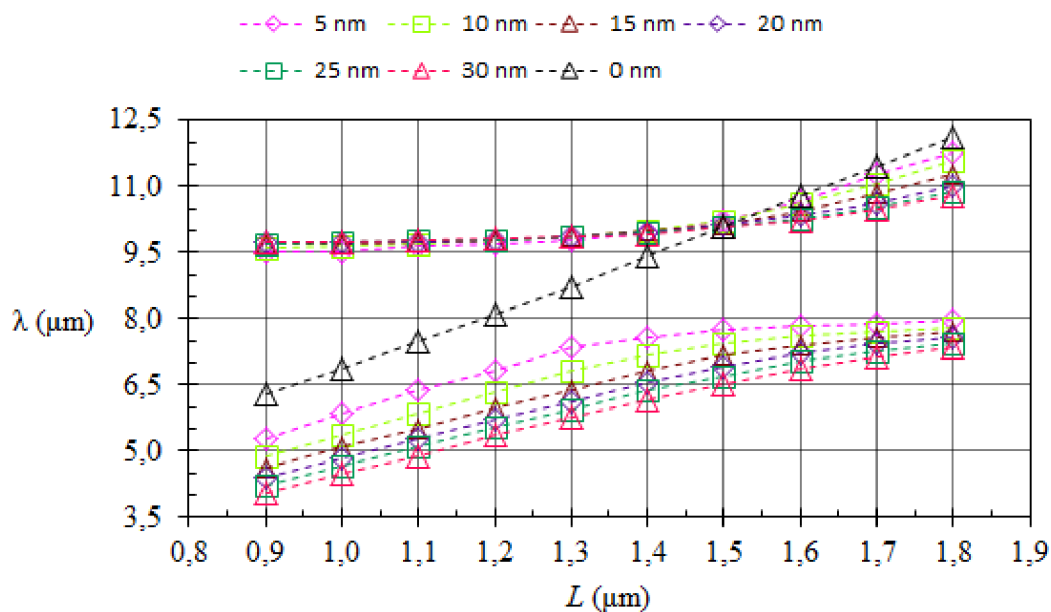
### Vliv tloušťky vrstvy $\text{SiO}_2$

V této sérii simulací jsme nechali konstantní všechny parametry (šířka  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$ , délka antény  $L = 1,2 \mu\text{m}$ ) kromě tloušťky  $\text{SiO}_2$ , kterou jsme měnili<sup>3</sup> od  $t = 5 \text{ nm}$  do  $t = 30 \text{ nm}$ . Relativní intenzita odraženého světla od těchto antén je ukázána na obrázku 4.17. Z obrázku je vidět, že s rostoucí tloušťkou  $\text{SiO}_2$  se rozštěpení originálního rezonančního píku (bez vrstvy  $\text{SiO}_2$ ) zvětšuje (vzdálenost mezi rozštěpenými píky roste s rostoucí tloušťkou  $\text{SiO}_2$ ). Na obrázku 4.18 je ukázána pozice píků pro antény délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 5 \text{ nm}$  až  $t = 30 \text{ nm}$ .

<sup>3</sup>Prováděli jsme i simulace pro vrstvy  $\text{SiO}_2$  tloušťky 1, 2, 3 a 4 nm, ale protože není možné nechat kontrolované narůst tyto tloušťky  $\text{SiO}_2$ , a výsledky těchto simulací neukazují žádný nový trend, tak je zde nebudeme diskutovat.



Obrázek 4.17: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 1,2 \mu\text{m}$ , tloušťky  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšky  $h = 60 \text{ nm}$  s vrstvou SiO<sub>2</sub> tloušťky od  $t = 5 \text{ nm}$  do  $t = 30 \text{ nm}$ .



Obrázek 4.18: Pozic píků odraženého světla od antén, délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , tloušťky  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšky  $h = 60 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu pro různé tloušťky vrstvy SiO<sub>2</sub> od 0 nm po 30 nm získané pomocí numerických simulací jako funkce délky antény.

### 4.3. Diskuze výsledků

V experimentální části jsme ukázali, že tenká vrstva  $\text{SiO}_2$  silně ovlivní optickou odezvu plazmonických rezonančních antén. Při měření odrazivosti se rezonanční pík v přítomnosti tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$  rozštěpí na 2 nové píky. Pozice těchto píků je závislá na délce antény (s rostoucí délkou antény se oba píky posouvají k větším vlnovým délkám) a na tloušťce vrstvy  $\text{SiO}_2$  (s rostoucí tloušťkou vrstvy se rezonanční píky od sebe vzdalují). Pozice maximální odrazivosti jako funkce délky antény ukazuje tzv. *nepřekřížení*. Při měření propustnosti plazmonických rezonančních antén za přítomnosti tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$  se na vlnové délce  $\lambda = 8 \mu\text{m}$ , která odpovídá vlnové délce longitudinálních optických fononů (LO)  $\text{SiO}_2$ , otevírá tzv. *propustné okno*. Rozštěpení rezonančního píku, tzv. *nepřekřížení* a otevření tzv. *propustného okna* jsou charakteristiky silné vazby, v našem případě se jedná o silnou vazbu mezi lokalizovanými plazmony a LO fonony v  $\text{SiO}_2$ .

Pomocí numerických simulací jsme se snažili výsledky tohoto experimentu potvrdit. Simulovali jsme optickou odezvu antén v reflexním uspořádání a výsledky těchto simulací potvrdily naše experimentální výsledky. Ukázali jsme, že rezonanční pík antény se v přítomnosti vrstvy  $\text{SiO}_2$  štěpí. Toto rozštěpení závisí na délce antény a tloušťce vrstvy  $\text{SiO}_2$ , stejně jako v experimentu. Pozice maximální odrazivosti jako funkce délky antény ukazuje, ve shodě s experimentem, tzv. *nepřekřížení*, což potvrzuje naši teorii o silné vazbě mezi lokalizovanými plazmony a LO fonony v  $\text{SiO}_2$ . Ve spektrech relativní odrazivosti FDTD simulací je kromě dvou maxim spojených s rezonancí lokalizovaných plazmonů patrné i další maximum (okolo vlnové délky  $\lambda = 9 \mu\text{m}$ ). Pozice tohoto maxima je nezávislá na délce antény, neboť toto lokální maximum je způsobeno poklesem odrazivosti na vlnové délce  $\lambda = 9,4 \mu\text{m}$ , která odpovídá transversálním optickým (TO) fononům v  $\text{SiO}_2$ . Náznak tohoto píku je patrný i v některých experimentálních spektrech.

Nakonec ještě bylo provedeno měření propustnosti plazmonických rezonančních antén a  $\text{CaF}_2$  substrátu s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  a bez ní. Optická odezva antén bez tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$  se chovala podle anténové teorie, kdy s rostoucí délkou antény lineárně roste rezonanční vlnová délka. Pro antény na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 5 \text{ nm}$  a  $t = 10 \text{ nm}$  se pozoroval podobný trend, ale protože má  $\text{SiO}_2$  větší index lomu než  $\text{CaF}_2$ , tak byly všechna maxima posunuta k větším vlnovým délkám. Pro antény na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 20 \text{ nm}$  byl ovšem trend jiný, na vlnových délkách odpovídajících LO a TO fononovým frekvencím došlo k nárůstu propustnosti (otevření tzv. *propustného okna*) a následné vykreslení rezonančních vlnových délek jako funkce délky antény ukazuje tzv. *nepřekřížení*, což jsou charakteristiky silné vazby.

## 5. Závěr

Tato diplomová práce se zabývala optickou odezvou zlatých rezonančních antén pro střední infračervenou oblast na tenké vrstvě oxidu křemičitého. Tuto optickou odezvu jsme studovali pomocí FTIR spektroskopie a FDTD simulací.

Jako substrát pro vzorky jsme vybrali křemík s krystalografií (100), dotovaný borem (typ P) o rezistivitě  $(75-95) \Omega \cdot \text{cm}$ , ze kterého jsme pomocí kyseliny fluorovodíkové odstranili nativní vrstvu  $\text{SiO}_2$ . Dále jsme pomocí metody ALD nanесли na vzorky kontrolovanou vrstvu  $\text{SiO}_2$  tloušťky 5 nm, 10 nm, 15 nm a 20 nm. Pomocí elektronové litografie jsme na tyto vzorky vyrobili pole antén velikosti  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , z nichž každé obsahovalo antény o výšce  $h = 60 \text{ nm}$ , šířce  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a délce  $L$ . Délka antén  $L$  v jednotlivých polích byla volena od  $L = 0,9 \mu\text{m}$  do  $L = 1,8 \mu\text{m}$ . Rozestupy mezi anténami v jednom poli byly  $5 \mu\text{m}$  ve směru podélné i příčné osy symetrie antény. Na těchto anténách jsme prováděli FTIR spektroskopická měření jejich odezvy v reflexním i transmisním uspořádání.

Ukázali jsme, že původní rezonanční pík infračervené antény bez vrstvy  $\text{SiO}_2$  se v přítomnosti této vrstvy rozštěpí na dva nové rezonanční píky. Pozice těchto píků je závislá na tloušťce vrstvy  $\text{SiO}_2$  (s rostoucí tloušťkou vrstvy se rezonanční píky od sebe vzdalují) a na délce antény  $L$  (s rostoucí délkou antény se oba píky posouvají k větším vlnovým délkám). Pozice maximální relativní odrazivosti jako funkce délky antény ukazuje tzv. *nepřekřížení*. Při měření relativní propustnosti vzorků se na vlnové délce  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  otevírá tzv. *propustné okno*. Rozštěpení rezonančního píku, tzv. *nepřekřížení* a otevření tzv. *propustného okna* jsou charakteristiky silné vazby, v našem případě se tedy jedná o silnou vazbu mezi lokalizovanými plazmony a LO fonony v  $\text{SiO}_2$ .

Dále jsme experiment opakovali pro antény na  $\text{CaF}_2$  substrátu s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky 5 nm, 10 nm, a 20 nm a bez ní. Měření relativní propustnosti ukázala jinou skutečnost než při anténách na křemíkovém substrátu. Pro vzorky s tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky 5 nm a 10 nm se rezonanční vlnová délka antén, v porovnání s anténami na substrátu bez vrstvy  $\text{SiO}_2$ , posouvá k větším vlnovým délkám ( $\text{SiO}_2$  má větší index lomu než  $\text{CaF}_2$ ). Ovšem pro vzorek s vrstvou  $\text{SiO}_2$  tloušťky 20 nm dochází na vlnových délkách  $\lambda_{\text{LO}} = 8,0 \mu\text{m}$  a  $\lambda_{\text{TO}} = 9,4 \mu\text{m}$  k otevření tzv. *propustného okna* a pozice minim jako funkce délky antény ukazuje tzv. *nepřekřížení*, což jsou charakteristiky silné vazby.

Nakonec jsme pomocí FDTD simulací optické odezvy antén na křemíkovém substrátu v reflexním uspořádání ukázali shodu simulace s experimentem a potvrdili jsme teorii o silné vazbě mezi lokalizovanými plazmony a fonony v  $\text{SiO}_2$ .





# Literatura

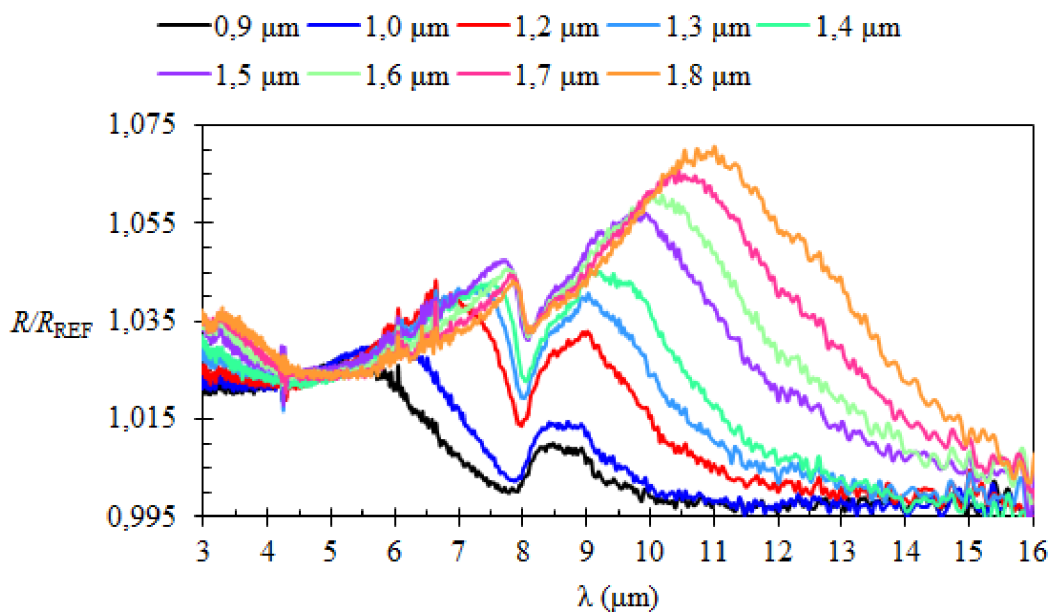
- [1] NOVOTNY, L.: *Effective wavelength scaling for optical antennas*. Physical Review Letters 98.26 (2007): 266802.
- [2] NOVOTNY, L., et al.: *Antennas for light*. Nature photonics 5.2 (2011): 83-90.
- [3] BIAGIONI, P., et al.: *Cross resonant optical antenna*. Physical review letters 102.25 (2009): 256801.
- [4] GROBER, R. D., et al.: *Optical antenna: Towards a unity efficiency near-field optical probe*. Applied Physics Letters 70.11 (1997): 1354-1356.
- [5] AIZPURUA, J., et al.: *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy*. Physical Review B 71.23 (2005): 235420.
- [6] ALONSO-GONZÁLES, P., et al.: *Experimental verification of the spectral shift between near-and far-field peak intensities of plasmonic infrared nanoantennas*. Physical review letters 110.20 (2013): 203902.
- [7] MAIER, S. A.: *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer, New York, (2007). 223 s. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [8] NOVOTNY, L., and HECHT, B.: *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, (2012).
- [9] KVAPIL, M.: *Lokalizované povrchové plazmony: principy a aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojíního inženýrství, (2010), 59 s. Vedoucí prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
- [10] WHITE J.: *Surface Plasmon Polaritons* [online]. [cit. 2017-05-21]. URL <http://large.stanford.edu/courses/2007/ap272/white1/>
- [11] FREESTONE, I., et al.: *The Lycurgus cup—a roman nanotechnology*. Gold Bulletin, (2007), vol. 40, no. 4, p. 270-277.
- [12] HAYNES, L., et al.: *Surface-enhanced Raman spectroscopy*. (2005), 339-A.
- [13] BHARADWAJ, P., et al.: *Optical antennas*. Advances in Optics and Photonics 1.3 (2009): 438-483.
- [14] PALIK, E. D.: *Handbook of optical constants of solids*. vol. 1, Academic Press, London, (1985): 805 s. ISBN 0-12-544420-6.
- [15] NEUBRECH, F., et al.: *Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection*. Physical review letters 101.15 (2008): 157403.
- [16] CROZIER, K. B., et al.: *Optical antennas: Resonators for local field enhancement*. Journal of Applied Physics, (2003): vol. 94, no. 7, p. 4632-4642.
- [17] KUZNETSOV, A. S.: *Effect of Proximity in Arrays of Plasmonic Nanoantennas on Hot Spots Density: Degenerate Semiconductors vs. Conventional Metals*. Plasmonics 11.6 (2016): 1487-1493.

- [18] MAß, T. W. W., et al.: *Incident angle-tuning of infrared antenna array resonances for molecular sensing*. ACS Photonics 2.10 (2015): 1498-1504.
- [19] BAGHERI, S., et al.: *Fabrication of square-centimeter plasmonic nanoantenna arrays by femtosecond direct laser writing lithography: effects of collective excitations on SEIRA enhancement*. ACS Photonics 2.6 (2015): 779-786.
- [20] D'ANDREA, C., et al.: *Optical nanoantennas for multiband surface-enhanced infrared and Raman spectroscopy*. ACS nano 7.4 (2013): 3522-3531.
- [21] VIEU, C., et al.: *Electron beam lithography: resolution limits and applications*. Applied Surface Science 164.1 (2000): 111-117.
- [22] LINDQUIST, N. C., et al.: *Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics*. Reports on Progress in Physics 75.3 (2012): 036501.
- [23] TSENG, A., et al.: *Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development*. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing 26.2 (2003): 141-149.
- [24] BABOCKÝ, J.: *Optické vlastnosti asymetrických plasmonických struktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, (2014), 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čechal, Ph.D.
- [25] *Spin Coating Theory* [online]. Brewer Science Inc., [cit. 2017-05-19]. URL <http://www.brewerscience.com/spin-coating-theory>
- [26] *NANO PMMA and copolymer* [online]. Microchem, [cit. 2017-05-19]. URL [http://microchem.com/pdf/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf)
- [27] ŠAMOŘIL, T.: *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, (2015): 126 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
- [28] MLADENOV, G. M., et al.: *5. Electron lithography of submicron-and nano-structures*. Research Signpost-Transworld Research Network, ISBN: 978-81.
- [29] DVOŘÁK, P.: *Studium vlastností povrchových plazmonových polaritonů na magnetických materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, (2011): 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Kalousek, Ph.D.
- [30] KUBA, J.: *Pasivace povrchu germania metodou ALD*. Brno, (2014): 26s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Miroslav KOLÍBAL
- [31] LESKELÄ, M., et al.: *Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges*. Angewandte Chemie International Edition 42.45 (2003): 5548-5554.
- [32] *SiO<sub>2</sub> Fiji 3DMAS O<sub>2</sub>*. Cambridge NanoTech, Simply ALD, Fiji Film Recipe.

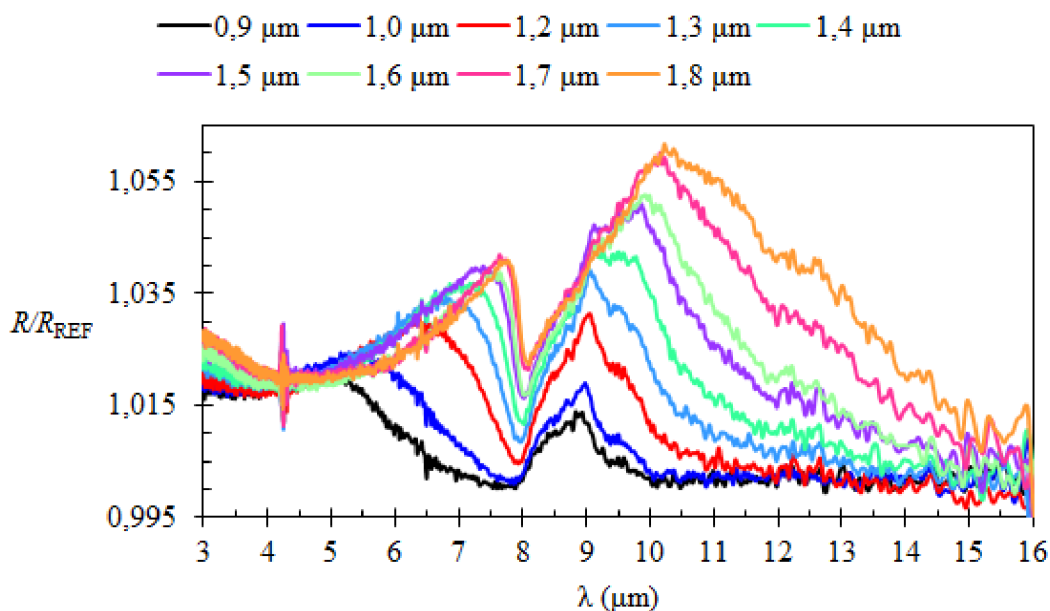
- [33] YAGGI, N., VIJ, D. J. Fourier transform infrared spectroscopy. In *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. New York: Springer, (2006), 741 p., ISBN 987-0-387-32497-5. Chapter 9, p. 410-450.
- [34] URL <http://en.wikipedia.org/wiki/Geology-applications-of-Fourier-transform-infrared-spectroscopy>. [cit. 2017-04-24].
- [35] MILLER, L. M., and DUMAS P.: *Chemical imaging of biological tissue with synchrotron infrared light*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1758.7 (2006): 846-857.
- [36] LIBERMAN, V., et al.: *Angle-and polarization-dependent collective excitation of plasmonic nanoarrays for surface enhanced infrared spectroscopy*. *Optics express* 19.12 (2011): 11202-11212.
- [37] URL [http://www.aparatura.ro/spectrometru\\_ftir\\_vertex\\_70\\_vertex\\_70v\\_p\\_13324.html?language=en](http://www.aparatura.ro/spectrometru_ftir_vertex_70_vertex_70v_p_13324.html?language=en). [cit. 2016-06-15].
- [38] WARD, D. W., and NELSON, K. A.: *Finite-difference time-domain (FDTD) simulations of electromagnetic wave propagation using a spreadsheet*. *Computer Applications in Engineering Education* 13.3 (2005): 213-221.
- [39] FRIMMER, M. and NOVOTNY, L.: *The classical Bloch equations*. *American Journal of Physics* 82.10 (2014): 947-954.
- [40] NOVOTNY, L.: *Strong coupling, energy splitting, and level crossings: A classical perspective*. *American Journal of Physics* 78.11 (2010): 1199-1202.
- [41] WAN, W., et al.: *Strong coupling between mid-infrared localized plasmons and phonons*. *Optics express* 24.11 (2016): 12367-12374.
- [42] SHELTON, D. J., et al.: *Strong coupling between nanoscale metamaterials and phonons*. *Nano letters* 11.5 (2011): 2104-2108.
- [43] NEUBRECH, F., et al.: *Plasmonic enhancement of vibrational excitations in the infrared*. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* 19.3 (2013): 4600809-4600809.
- [44] HUCK, Ch., et al.: *Strong coupling between phonon-polaritons and plasmonic nanorods*. *Optics express* 24.22 (2016): 25528-25539.
- [45] HASSELBECK, M. P., et al.: *Emission of terahertz radiation from coupled plasmon-phonon modes in InAs*. *Physical Review B* 65.23 (2002): 233203.
- [46] BACHMAN, M.: *Cleaning Procedures for Silicon Wafers*. (2002).
- [47] MORITA, M., et al.: *Growth of native oxide on a silicon surface*. *Journal of Applied Physics* 68.3 (1990): 1272-1281.
- [48] *FDTD Solutions Online Help. Material database file* [online]. [cit. 2017-05-22]. URL [http://www.lumerical.com/fdtd\\_online\\_help/user\\_guide\\_material\\_list.php](http://www.lumerical.com/fdtd_online_help/user_guide_material_list.php)



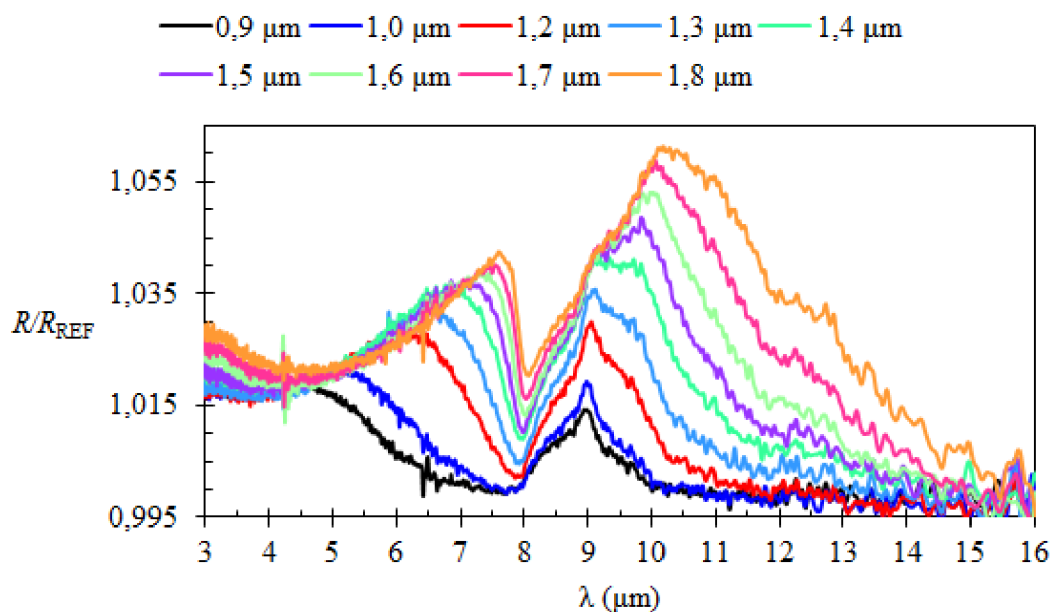
# Dodatek



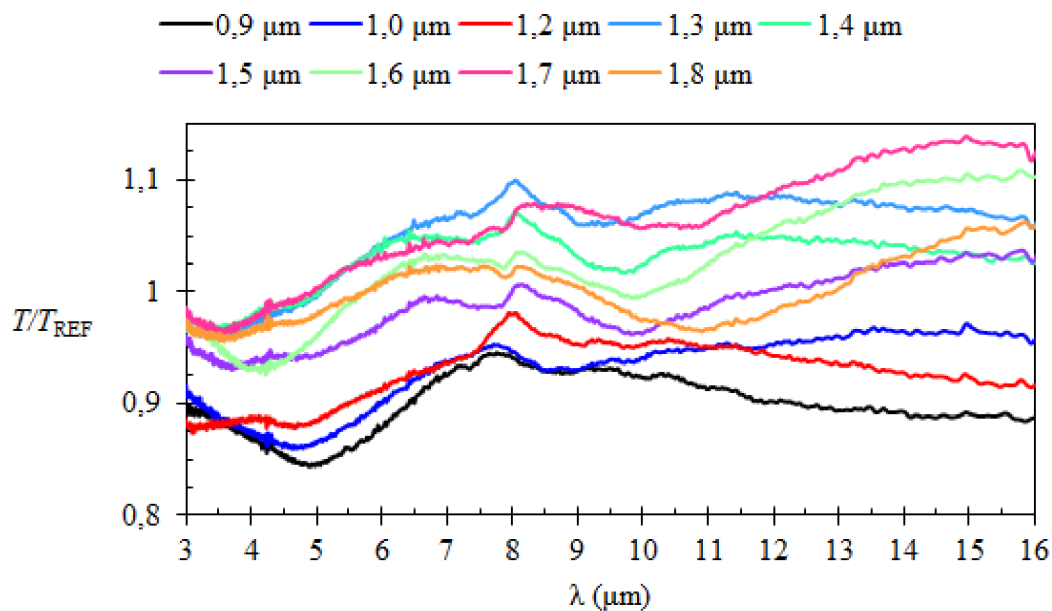
Obrázek 5.1: Spektrum relativní odrazivosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 5 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.



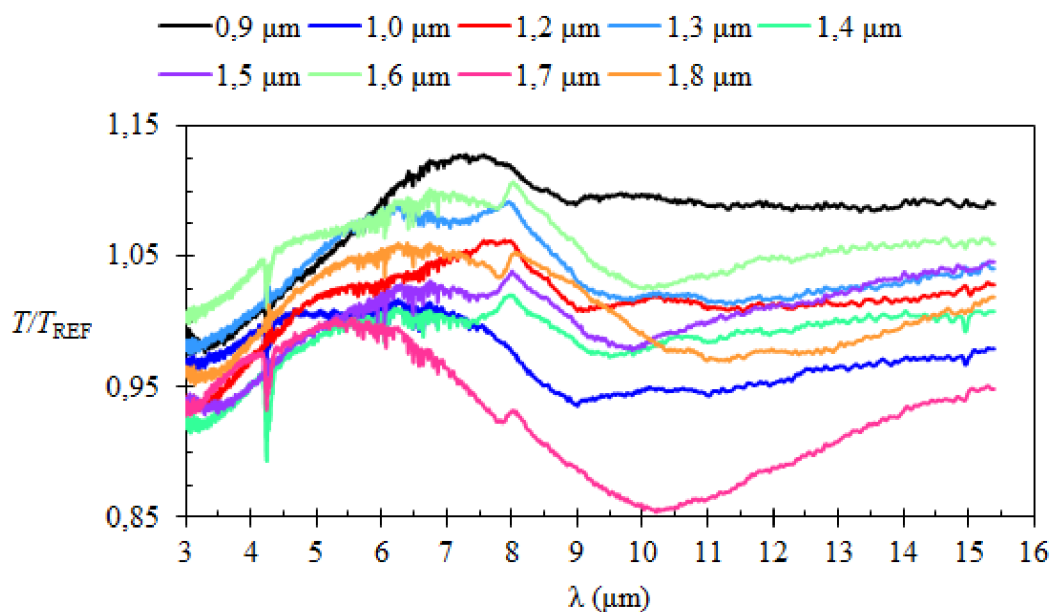
Obrázek 5.2: Spektrum relativní odrazivosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 15 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.



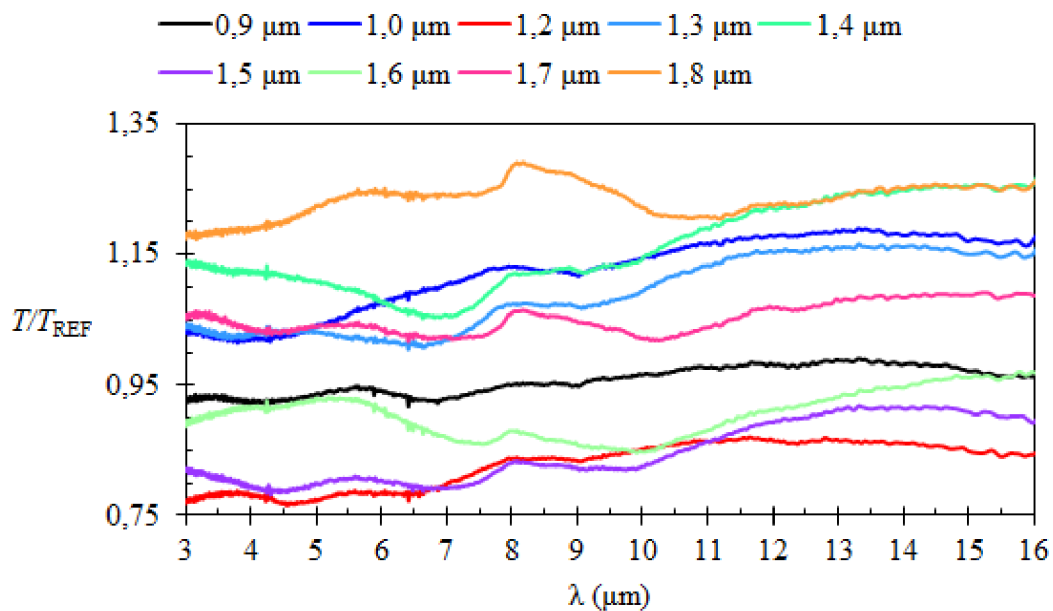
Obrázek 5.3: Spektrum relativní odrazivosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 20 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.



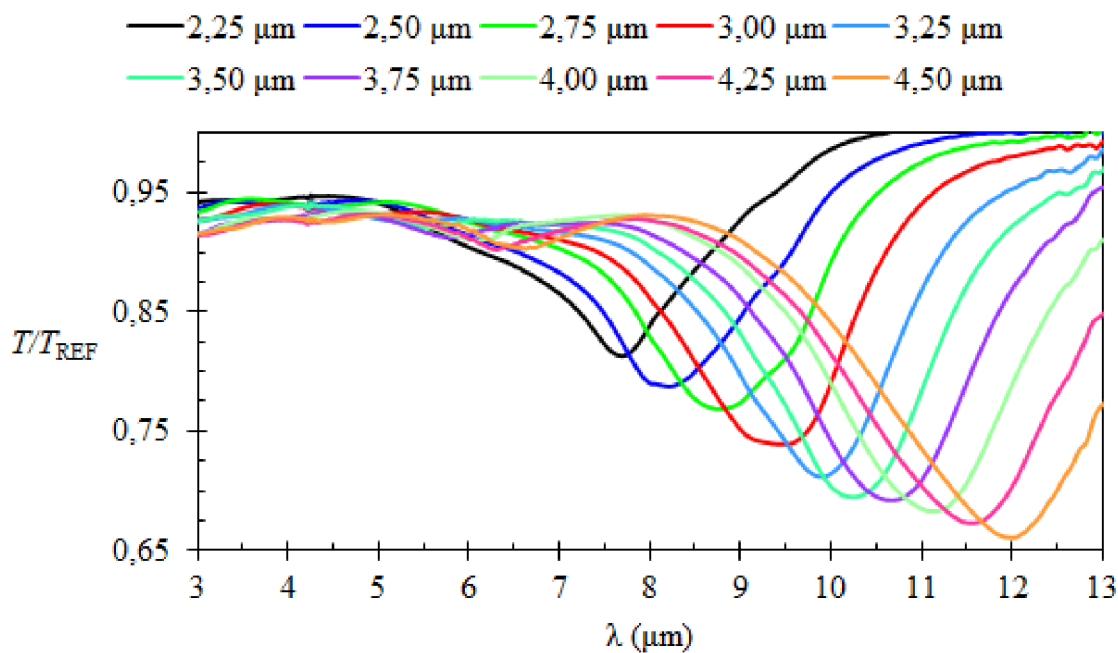
Obrázek 5.4: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 5 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.



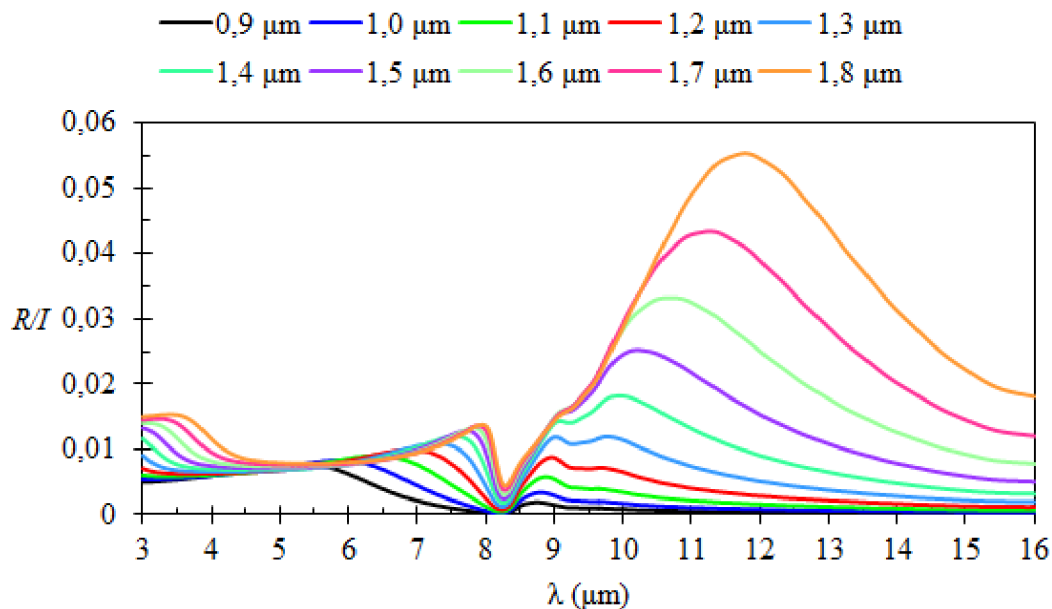
Obrázek 5.5: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 15 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.



Obrázek 5.6: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 20 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu.

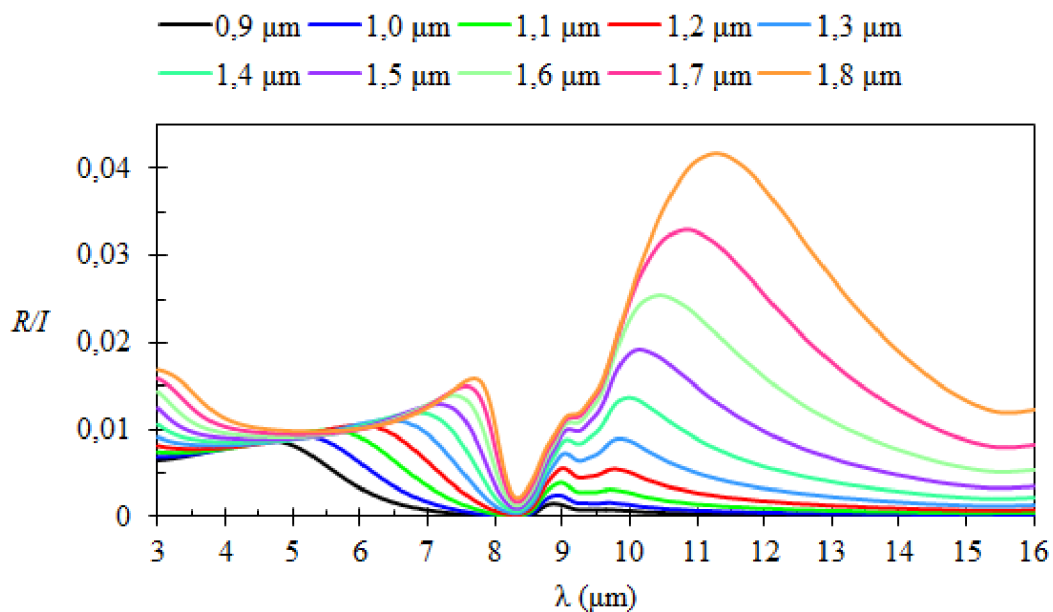


Obrázek 5.7: Spektrum relativní propustnosti pole zlatých antén délek  $L = 2,25 \mu\text{m}$  až  $L = 4,50 \mu\text{m}$  vyrobených na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 5 \text{ nm}$  na substrátu z  $\text{CaF}_2$ .

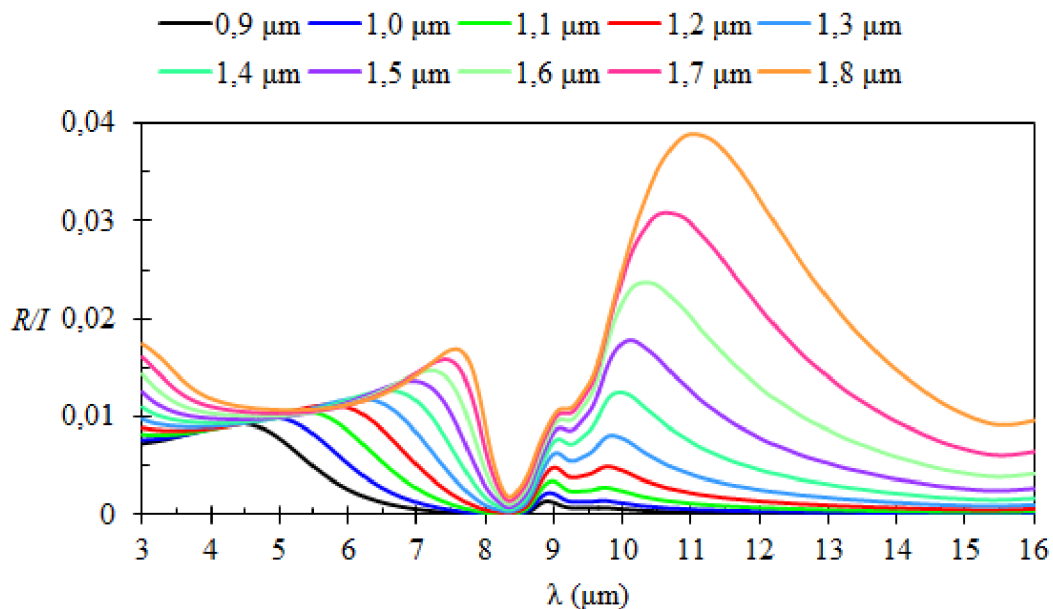


Obrázek 5.8: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 5 \text{ nm}$ .

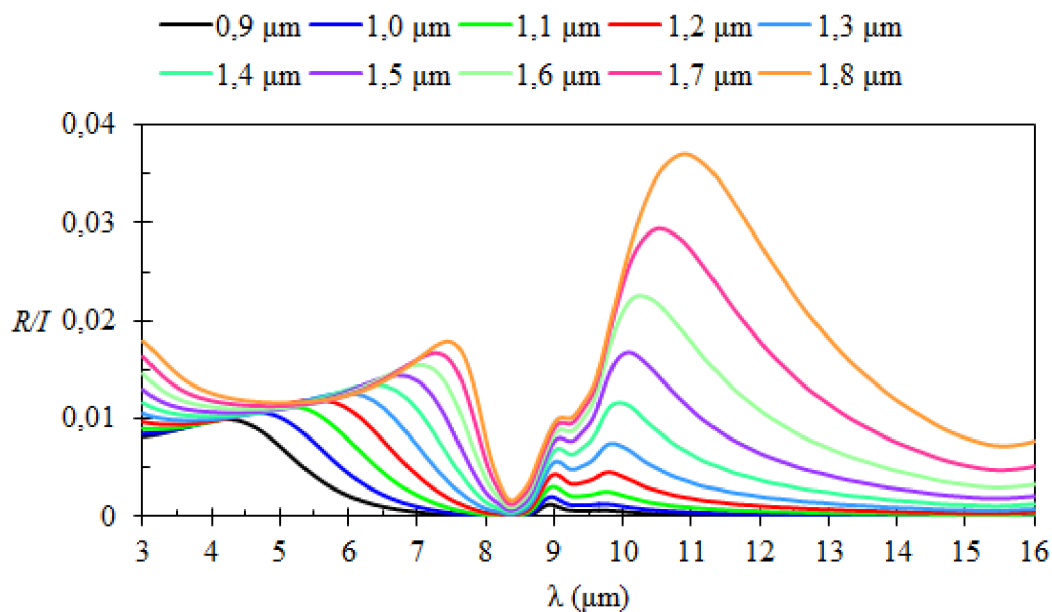




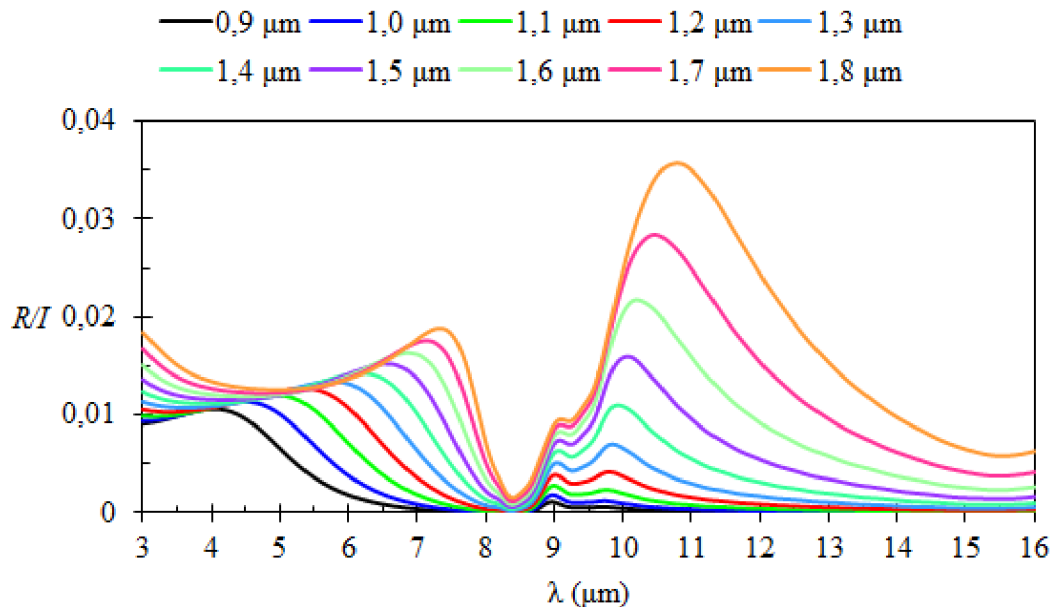
Obrázek 5.9: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 15 \text{ nm}$ .



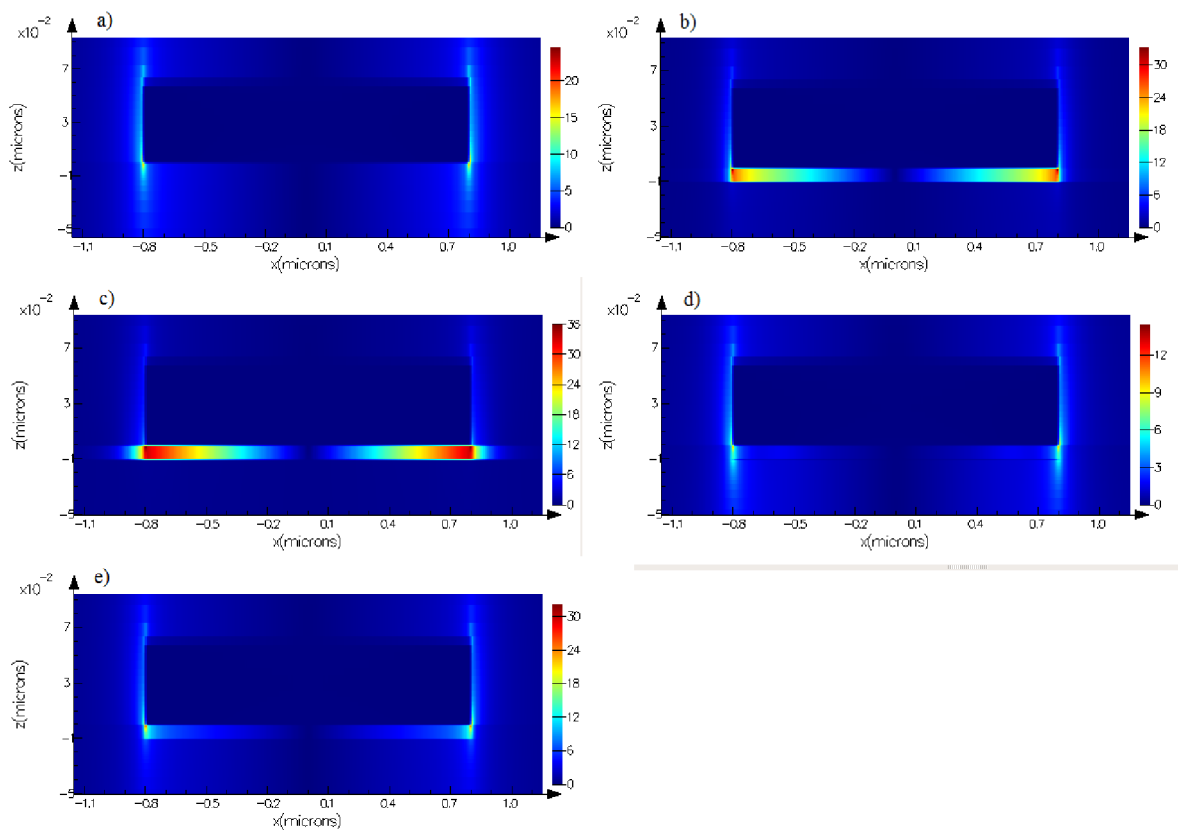
Obrázek 5.10: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 20 \text{ nm}$ .



Obrázek 5.11: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 25 \text{ nm}$ .



Obrázek 5.12: Relativní intenzita odraženého světla (normovaná k jednotkové intenzitě dopadajícího světla) od antény délky  $L = 0,9 \mu\text{m}$  až  $L = 1,8 \mu\text{m}$ , šířky  $w = 0,4 \mu\text{m}$ , výška  $h = 60 \text{ nm}$  na vrstvě  $\text{SiO}_2$  tloušťky  $t = 30 \text{ nm}$ .



Obrázek 5.13: Výsledky simulace elektrického pole v okolí antény délky  $L = 1,4 \mu\text{m}$ , tloušťky  $w = 0,4 \mu\text{m}$  a výšky  $h = 60 \text{ nm}$  na křemíkovém substrátu, a) bez vrstvy  $\text{SiO}_2$  při rezonanční vlnové délce  $\lambda = 10,7 \mu\text{m}$ , b) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 7,5 \mu\text{m}$ , c) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 8,2 \mu\text{m}$ , d) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 9,2 \mu\text{m}$ , e) s vrstvou  $10 \text{ nm SiO}_2$  při vlnové délce  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ .