

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

bakalářské práce Zadání

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Martin Kulič**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Michal Kvapil, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

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

Numerická optimalizace absorpce plazmonických struktur ve střední infračervené oblasti

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pro budoucí využití infračervených plazmonických struktur v senzorce je potřebné optimalizovat struktury tak, aby byla maximalizována absorpce dopadajícího infračerveného záření v plazmonických strukturách nebo jejich blízkém okolí.

Cíle bakalářské práce:

1. Rešeršní studie využití plazmonických struktur v senzorce.
2. Návrh a numerická optimalizace infračervných plazmonických struktur umístěných na vrstvě oxidu křemičitého, nitridu křemičitého a oxynitridu křemíku, případně na dalších absorpčních vrstvách.
3. Numerická demonstrace použití optimalizované struktury jako senzoru.
4. Diskuze dosažených výsledků s důrazem na možné budoucí využití při návrhu senzoru.

Seznam doporučené literatury:

TÖRMÄ, P. a W. L. BARNES. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review. Reports on Progress in Physics. 2015, 78(1). DOI: 10.1088/0034-4885/78/1/013901. ISSN 0034-4885.

MAIER, S. Plasmonics: fundamentals and applications. New York: Springer, c2007. ISBN 03-87-3150-6.

BŘÍNEK, L., M. KVAPIL, T. ŠAMOŘIL, et al. Plasmon Resonances of Mid-IR Antennas on Absorbing Substrate: Optimization of Localized Plasmon-Enhanced Absorption upon Strong Coupling Effect. ACS Photonics. 2018, 5(11), 4378-4385. DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00806. ISSN 2330-4022.

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.

NEUBRECH, F., C. HUCK, K. WEBER, A. PUCCI a H. GIESSEN. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Resonant Nanoantennas. Chemical Reviews. 2017, 117(7), 5110-5145. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00743. ISSN 0009-2665.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**NUMERICKÁ OPTIMALIZACE ABSORPCE
PLAZMONICKÝCH STRUKTUR VE STŘEDNÍ
INFRAČERVENÉ OBLASTI**

NUMERICAL OPTIMIZATION OF ABSORPTION OF MID-INFRARED PLASMONIC STRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN KULIČ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MICHAL KVAPIL, Ph.D.

BRNO 2020

Abstrakt

Plazmonické nanostruktury mají dnes již mnohaletou historii aplikace v senzorických a spektroskopických metodách. V této práci je nejprve představena historie, aplikace a parametry nanostruktur ve spektroskopii. Poté je pomocí numerických simulací v programu Lumerical FDTD Solutions zkoumán vliv plazmonických antén na absorpci energie v tenké vrstvě oxidu křemičitého, nitridu křemičitého a oxynitridu křemíku různých tloušťek a na závěr je provedena numerická demonstrace využití infračervených antén ve spektroskopii.

Summary

Plasmonic nanostructures have a long and rich history in spectroscopy and sensing. First, we look at the history and applications of plasmonic structures and we discuss the parameters that influence the enhancement of various methods. Then the influence of plasmonic nanostructures on energy absorption in a thin layer of silicon oxide, silicon nitride and silicon-rich oxynitride of varying thickness is probed using Lumerical FDTD Solutions software. The last part of this thesis focuses on numerical demonstration of application of plasmonic antennas in spectroscopy.

Klíčová slova

FDTD, SRON, silná vazba, lokalizované povrchové plazmony, plazmonické nanoantény, spektroskopie

Keywords

FDTD, SRON, strong coupling, localised surface plasmons, plasmonic nanoantennas, spectroscopy

KULIČ, M. *Numerická optimalizace absorpce plazmonických struktur ve střední infračervené oblasti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 53 s. Vedoucí Ing. Michal Kvapil, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pouze s použitím uvedené literatury.

Martin Kulič

Děkuji především svému vedoucímu Ing. Michalu Kvapilovi, Ph.D. za veškerou pomoc s návrhem simulací a jejich optimalizací a za cenné rady ohledně teroetického aspektu práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni za podporu, motivaci a vytvoření příjemného pracovního prostředí.

Martin Kulič

Obsah

1	Využití plazmonických struktur v senzorce	3
1.1	Povrchově zesílený Ramanův rozptyl (SERS)	3
1.1.1	Povrchově zesílený rezonanční Ramanův rozptyl (SERRS)	4
1.2	Povrchově zesílená fluorescence (PEF)	4
1.3	Povrchově zesílená infračervená absorpce (SEIRA)	5
1.4	Rezonanční SEIRA	5
1.4.1	Použité nanostruktury	5
1.4.2	Babinetův princip v plazmonice - nanodrážky	8
1.4.3	Vliv materiálu nanostruktur	8
1.5	Interakce mezi nanostrukturami	9
1.5.1	Interakce v blízkém poli - dimery	9
1.5.2	Interakce v dalekém poli - periodické struktury	10
1.6	Vícepásmové infračervené antény	11
1.7	Silná vazba - fononové polaritony	13
2	Návrh a numerická optimalizace IR antén	15
2.1	Návrh a optimalizace simulačního prostředí	15
2.1.1	Návrh simulační oblasti	15
2.1.2	Optimalizace simulační oblasti	16
2.2	Návrh samotných simulací	17
2.3	Vyhodnocované veličiny	17
2.4	Optimalizace nanostruktur	19
2.4.1	SiO ₂	19
2.4.2	Si ₃ N ₄	22
2.4.3	SRON	26
3	Demonstrace využití optimalizované struktury	30
3.1	Metoda změny indexu lomu prostředí	30
3.2	Metoda silné vazby	31
4	Diskuse dosažených výsledků	33
5	Závěr	34

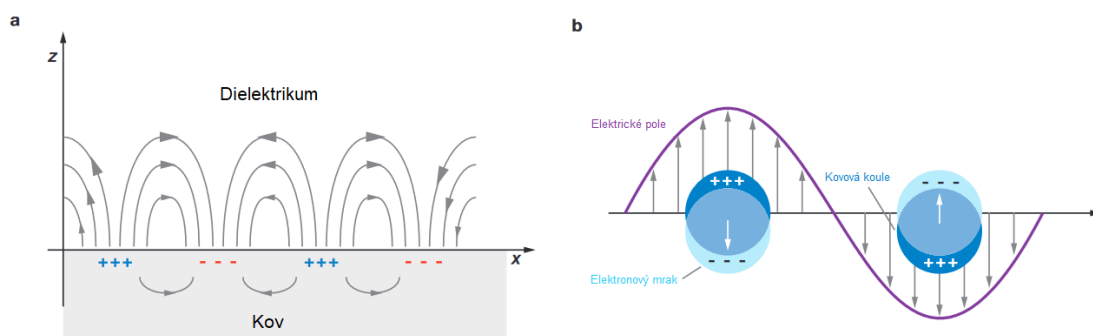
Úvod

Plazmonika je odvětví fyziky mikrosvěta zabývající se interakcí elektromagnetického pole s kovy. Zaměřuje se na studium lokalizovaných povrchových plazmonů (LSP, localised surface plasmons) a šířících se plazmonů, neboli povrchových plazmonových polaritonů (SPP, surface plasmon polaritons), což jsou kolektivní oscilace plynu volných elektronů v kovech.

Plazmony i polaritony vznikají na rozhraní kovu a dielektrika a při použití vhodně definovaných nanostruktur, které souhrnně nazýváme optické antény, nám umožňují upoustat elektromagnetické záření na rozměry výrazně nižší, než je jeho vlnová délka a zároveň výrazně zesílit jeho intenzitu v tomto objemu. Tento jev má mnohé aplikace, jako je například mikroskopie blízkého pole (SNOM, scanning near-field optical microscopy), pozorování Ramanova rozptylu jednotlivých molekul (SERS, surface enhanced Raman scattering), nebo infračervená absorpční spektroskopie (SEIRA, surface enhanced infrared absorption spectroscopy). Právě sensorickým aplikacím plazmonických nanostruktur se věnuje tato práce.

Optické antény jsou nanostruktury s charakteristickým rozměrem blízkým vlnové délce použitého světla. Pomocí vybuzených plazmonových polaritonů převádějí volně se šířící elektromagnetické vlnění na silně lokalizované elektrické pole (a tedy energii) a naopak.

Praktická část práce je zaměřena na návrh, optimalizaci a studium odezvy dvojice infračervených antén ve tvaru nanodrátů, zvaných dimer, nanosených na tenkou vrstvu SiO_2 , Si_3N_4 a oxynitridu křemíku (SRON, silicon-rich oxynitride) a jejich možné aplikace v infračervené spektroskopii.



Obrázek 1: Schematický diagram znázorňující (a) povrchové plazmonové polaritony a (b) lokalizované povrchové plazmony. Převzato z [1] a upraveno.

1. Využití plazmonických struktur v senzorce

Infračervená sensorika představuje mocný nástroj k detekci nejrůznějších molekul, neboť charakteristické vibrace molekul (a tedy i emitované záření) jsou přímo spojené s prvky, vazbami a jejich umístěním ve zkoumaných molekulách. Díky tomuto je možná nedestruktivní detekce a kategorizace zkoumaných látek. Značnou nevýhodou tradiční IR sensoriky je ale nutnost použití velkého množství zkoumaného materiálu kvůli malým absorpčním průřezům molekul v infračervené oblasti ($\sigma_{\text{abs}} \approx 10^{-20} \text{ cm}^2$) [2].

Jedním ze způsobů, jak obejít toto omezení, je využití povrchových plazmonových polaritonů na rozhraní kovu a dielektrika nebo lokalizovaných povrchových plazmonů ve vhodných nanostrukturách. Ty umožňují, díky jejich schopnosti značné lokalizace a zesílení elektromagnetického záření, použití výrazně menšího množství zkoumaných látek. Toto bylo v minulosti aplikováno k zlepšení detekce pomocí povrchově zesíleného Ramanova rozptylu (SERS, surface enhanced Raman scattering), povrchově zesílené fluorescence (PEF, surface plasmon enhanced fluorescence) nebo povrchově zesílené infračervené absorpční spektroskopie (SEIRA, surface enhanced infrared absorption).

Základní mechanismy a parametry ovlivňující zesílení těchto spektroskopických metod jsou pro všechny tři případy stejné. Jelikož se tato práce věnuje dimerům ve tvaru nanodrátů obdélníkového průřezu, jež nachází největší využití v infračervené absorpční spektroskopii, a jejich aplikaci ve střední infračervené oblasti, tyto mechanismy budou popsány právě na příkladu povrchově zesílené absorpce.

1.1. Povrchově zesílený Ramanův rozptyl (SERS)

První senzoricou aplikací, jejíž citlivost byla zesílena využitím plazmonických nanostruktur, byla spektroskopie využívající Ramanova rozptylu. Tento jev byl poprvé pozorován v roce 1974 [3] a o tři roky později popsán. Ve stejném roce byla zkoumána Ramanova spektroskopie pro pyridin adsorbovaný na stříbrném povrchu a bylo dosaženo zesílení Ramanova rozptylu v řádu 10^5 – 10^6 [4]. Navrhované mechanismy popisující toto zesílení byly dvojího typu: chemický a elektromagnetický. Právě elektromagnetický mechanismus byl založen na vazbě mezi dopadajícím zářením a povrchem kovu, což vedlo k podrobnému teoretickému i experimentálnímu výzkumu a popisu povrchových plazmonů. Především byl zkoumán vliv velikosti, tvaru, použitých materiálů a lokálních dielektrických vlastností kovů - všechny tyto parametry zásadně ovlivňují rezonanční vlnovou délku lokalizovaných povrchových plazmonů. Navrhovaný chemický mechanismus zesílení byl založen na předávání náboje mezi zkoumaným materiálem a kovovým substrátem, kde při osvětlení kovu vzniká pár elektron-díra, dochází k přenosu energie na zkoumanou molekulu. Ramanův proces pak nastává na samotné molekule a energie se poté předává zpět do kovu, kde dochází k rozptylu. Výsledný popis tohoto jevu je kombinací obou těchto navrhovaných mechanismů: zkoumaná látka je adsorbována na zdrsňený povrch aby zvolená excitační frekvence vybudila plazmon a došlo k rozptylu. Energie z plazmonu je předána do molekuly, kde nastává Ramanův proces a část energie (kromě energie pohlcené jádrem atomů ve zkoumané molekule) se vrací zpět do plazmonů, aby byla následně rozptýlena z kovu ve formě světla s posunutou vlnovou délkou.

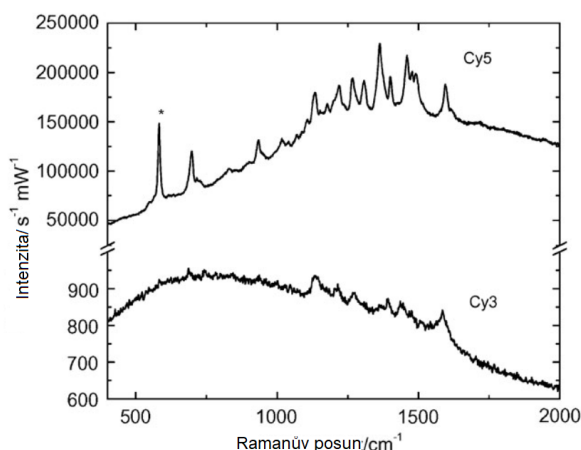
1.2. POVRCHOVĚ ZESÍLENÁ FLUORESCENCE (PEF)

1.1.1. Povrchově zesílený rezonanční Ramanův rozptyl (SERRS)

Tento jev vzniká, pokud má zkoumaná molekula chromofor energeticky blízký světlu použitému k vybuzení plazmonu a vzniku SERS. To má za důsledek vyšší zesílení než u SERS, neboť kromě rezonance plazmonu k zesílení přispívá i molekulární rezonance zkoumané látky. Toto zesílení bylo pro molekuly rodaminu odhadnuto na $(10^{13}–10^{15})$ [5], tedy až o 10 řádů vyšší než u nerezonančního SERS. Jako první tento jev identifikovali Jeanmarie a Van Duyne ve stejném článku, ve kterém se věnovali popisu SERS [4].

Další výhodou této metody je fakt, že při navázání na kovový povrch je částečně potlačena fluorescence [6]. Toto je sice platné i pro SERS, ale vzhledem k nižšímu zesílení stále dochází k interferenci Ramanova a fluorescenčního záření. SERRS tedy umožňuje využití širokého spektra fluorescenčních i nefluorescenčních barviv pro označení zkoumaných látek.

Přímé srovnání těchto dvou metod bylo provedeno v [6]. Na identický zlatý substrát byly nanášeny molekuly barviv Cy3 a Cy5 a následně byly ozářeny He-Ne laserem ($\lambda = 633$ nm). Jelikož má Cy5 absorpční maximum při 647 nm, rezonuje s frekvencí laseru a vykazuje SERRS. Cy3 má maximum absorpce na 549 nm, tudíž zde nedochází k rezonanci s laserem a dochází ke nerezonančnímu Ramanovu rozptylu. Pro Cy5 bylo pozorováno zesílení až $1000\times$ vyšší než pro Cy3. Výsledky a kvantitativní srovnání jsou uvedeny na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: SERRS spektrum Cy5 a SERS spektrum Cy3 měřené na strukturálně identických pozicích na zlatém substrátu. Spektra byla normalizována vůči výkonu použitého laseru a sběrnému času. Převzato z [6] a upraveno.

1.2. Povrchově zesílená fluorescence (PEF)

Podobně jako u ostatních metod lze využít plazmonických nanostruktur k zvýšení citlivosti a zkrácení detekčních časů u senzorických metod založených na fluorescenci. Zde dochází k silné vazbě mezi plazmony a fluorofory na jejich absorpčních a emisních vlnových délkách. K zesílení intenzity měřeného světla zde dochází pomocí třech základních mechanismů: zvýšení míry excitace fluoroforu pomocí plazmonicky zesílené intenzity elektrického pole na absorpční vlnové délce, zvýšení počtu emitovaných fotonů a výrazné usměrnění emise na emisní vlnové délce. [7]

Pomocí PEF byla pozorována zesílení intenzity elektrického pole ~ 90 při $\lambda = 630$ nm pro zdrsňené zlaté povrchy [7], ~ 350 při $\lambda = 780$ nm pro zlaté dimery [8] nebo ~ 100 při $\lambda = 780$ nm pro periodické soustavy stříbrných antén [9].

1.3. Povrchově zesílená infračervená absorpce (SEIRA)

Pouhé tři roky po objevu SERS byla identifikována zesílená infračervená absorpce. První experiment byl založen na zkoumání vlivu tenké vrstvy náhodně rozmístěných zlatých nanočástic s plazmonickou frekvencí ve viditelné části elektromagnetického spektra. Výsledná pozorovaná vibrační spektra molekul byla přibližně dvacetkrát silnější, než tomu bylo bez použití zmíněných nanočástic [10]. Podobně jako u Ramanova rozptylu bylo potvrzeno, že schopnost zesílení u tohoto jevu silně závisí na metodě přípravy kovového povrchu, jmenovitě na teplotě a materiálu substrátu, rychlosti depozice a morfologii povrchu. Typické zesílení, definované jako poměr zesíleného vibračního singálu molekul ku referenčnímu signálu bez kovové vrstvy, dosahovalo v mnoha pracích hodnot 10^1 – 10^3 . Dále byl tento efekt zesílení pozorován nejen u vzácných kovů (jako tomu bylo u SERS a SERRS), ale také například u železa [11,12], paladia [13], cínu [14] nebo ruthenia [15,16].

Stejně jako u zesíleného Ramanova rozptylu byly navrženy dva mechanismy vysvětlující toto zesílení. Elektromagnetický mechanismus popisuje interakci mezi plazmonovými polaritony šířícími se v kovu a vibračními signály molekul ležících v blízkém poli buzeném těmito polaritony. Chemický mechanismus zde ale nebyl tak výrazný jako u SERS a v mnoha situacích byl naopak nežádoucí, neboť narozdíl od elektromagnetického mechanismu zde dochází k zesílení pouze vybraných módů.

1.4. Rezonanční SEIRA

Pro dosažení rezonance v SEIRA je nutné pečlivě navrhnout plazmonické nanostruktury tak, aby vlastní frekvence vybuzených plazmonů co nejvíce korespondovaly s vibračními módy zkoumaných látek. Při použití vhodných nanostruktur bylo pozorováno zesílení až 10^5 [2], tedy o dva řády vyšší než u nerezonanční infračervené absorpce. V průběhu let vzniklo mnoho různých metod výroby nanostruktur s dostatečně přesnými rozměry pro tuto aplikaci. K výrobě optických antén byla využita například litografie elektronovým svazkem (EBL, electron beam lithography), fotolitografie, interferenční litografie, chemické preparační metody a další.

1.4.1. Použité nanostruktury

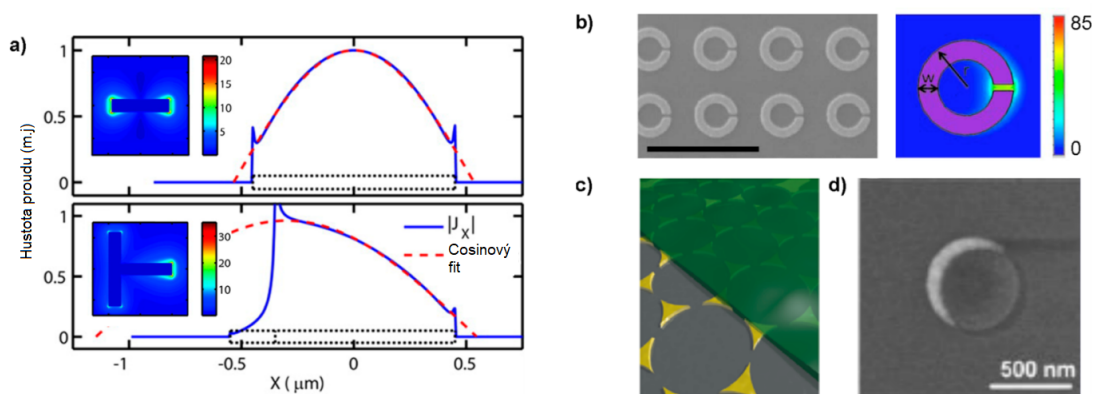
Pro tuto aplikaci byly využity nanostruktury nejrůznějších tvarů a modifikací. Kromě půlvlnné dipólové antény, což je lineární nanodrát kruhového nebo obdélníkového průřezu, která byla využita v prvních experimentech a věnuje se jí také tato práce, byly aplikovány i jiné nanostruktury. V roce 2011 byla pro tuto aplikaci představena modifikovaná čtvrtvlnná monopólová anténa [17]. Tato struktura byla později modifikována do tvaru "nanokříže" umožňujícího dvoupásmovou rezonanci [20]. Další použitou nanostrukturou byly prstencové rezonátory (SRR, split ring resonators), viz obrázek 1.2b. Jedná se o kruhové nanostruktury s nanometrovou drážkou, které umožňují výraznější zesílení blízkého pole než lineární antény v kombinaci s nižšími rozměry [21].

1.4. REZONANČNÍ SEIRA

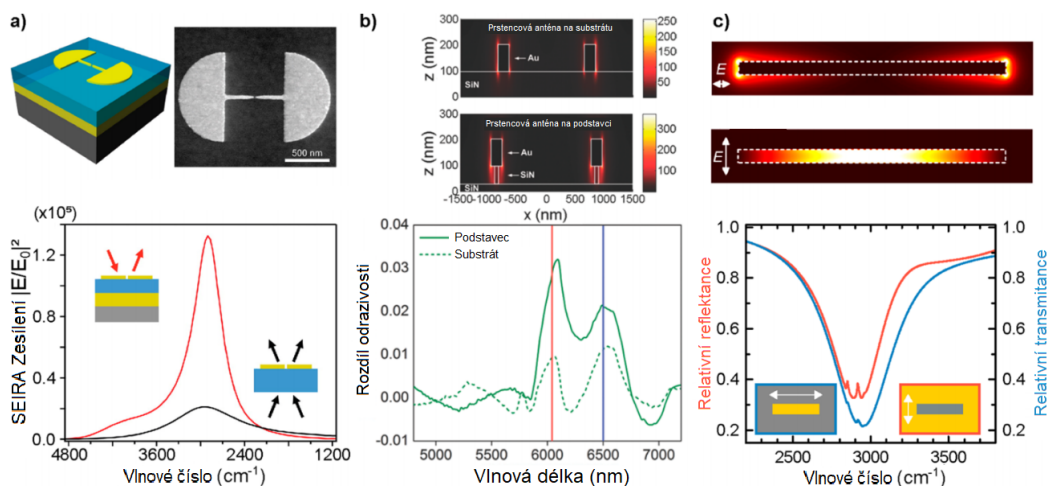
Dalšími použitými strukturami jsou trojúhelníkové antény vytvořené nanosférickou litografií (obr. 1.2c). Zde jsou nanosféry využity jako maska pro napařování kovu, čímž vzniká soustava hexagonálně umístěných antén. Tato technologie kombinuje nízkou cenu výroby a značnou možnost ladění rezonance v rozsahu (3–13) μm . Technika stínové nanosférické litografie byla dále rozvinuta využitím šikmého depozičního úhlu a dodatečného iontového obrábění, čímž byly tvořeny nanosrpkky, ukázané na obrázku 1.2d. Tyto tvary využívají ostrých konců k dalšímu zvýšení intenzity blízkého pole a vedly k zesílení až 50 000 [21].

Dalšími zajímavými strukturami jsou antény umístěné na tzv. ideálních absorberech. Ty lze chápat jako struktury mající nulovou odrazivost i transmisi ($R = T = 0$). V infračervené oblasti se skládají z kovové vrstvy zajišťující nulovou transmisi, na níž je umístěna dielektrická vrstva, na které jsou umístěné samotné optické antény. Pro dosažení nulové odrazivosti je měněna tloušťka vrstvy dielektrika tak, aby došlo k plně destruktivní interferenci vln odražených z této vrstvy s vlnami odraženými z vrstvy kovu. Tato technika byla použita v kombinaci s anténami různých tvarů a v závislosti na použité struktuře a adsorbované molekule bylo dosaženo zesílení až $2,2 \times 10^6$ [22]. Tyto struktury jsou uvedeny na obrázku 1.3a.

Dodatečného zesílení lze dosáhnout také tím, že budou antény umístěny na podstavcích (viz obr. 1.3b). Tento přístup má dvě výrazné výhody oproti anténám umístěným přímo na substrátu. První výhodou je fakt, že tento podstavec může mít menší průřez než použitá anténa, takže je větší plocha nanostruktury odkryta a větší množství elektronů v anténě se může podílet na plazmonových oscilacích, což vede k dalšímu zesílení blízkého pole. Bylo ukázáno, že při použití prstencových antén s tímto přístupem došlo k téměř trojnásobnému zesílení SEIRA signálu oproti jejich umístění přímo na substrát. Dále se také zmenší vliv indexu lomu substrátu, což vede k posunutí rezonanční délky do modré části spektra a tedy lze používat struktury větších rozměrů [24]. Bylo prokázáno, že výška tohoto podstavce také hraje významnou roli a lze využít interference dopadajících a odražených vln podobně, jako bylo zmíněno výše. S využitím těchto modifikací lze dosáhnout dodatečného zesílení až o jeden řád [2].



Obrázek 1.2: Přehled zmíněných nanostruktur využitých pro rezonanční SEIRA. (a) Srovnání simulované hustoty proudu dipólové a jednopásmové monopólové antény. Z vykreslení zesílení blízkého pole je patrné, že na monopólové anténě vzniká jen jedno místo lokálního zesílení pole, tzv. hot-spot, ve srovnání se dvěma takovými místy vzniklými na dipólové anténě. (b) Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM, Scanning electron microscope) a simulované rozložení blízkého pole pro prstencové antény. Měřítko u SEM představuje 1 μm . (c) Trojúhelníkové antény a (d) nanosrpkky vytvořené nanosférickou stínovou litografií. Převzato z [17–19, 21] a upraveno.



Obrázek 1.3: (a) Nanostruktura umístěná na odrazivém povrchu. Vrchní část ukazuje schematickou ilustraci a SEM snímek struktury, ve spodní části je vykresleno zesílení blízkého pole antén umístěných přímo na substrátu (černá křivka) ve srovnání s anténami umístěnými na zlaté vrstvě (červená křivka). (b) Nanoantény na podstavcích: horní část snímku ukazuje rozložení intenzity blízkého pole pro antény na substrátu a antény na podstavcích. Graf ve spodní části snímku ukazuje srovnání absorpčních signálů molekul adsorbovaných na těchto dvou strukturách. (c) Porovnání intenzity blízkého pole pro lineární nanoanténu a nanoštěrbinu stejných rozměrů. Graf znázorňuje SEIRA signál monovrstvy ODT (1-octadecanethiolu) adsorbované na těchto strukturách. Převzato z [23–25] a upraveno.

1.4.2. Babinetův princip v plazmonice - nanodrážky

Babinetův princip říká, že rozložení intenzity světla v difrakčních obrazcích od komplementárních stínítek je shodné [26] a v kontextu plazmoniky předpokládá, že rezonance lokalizovaných povrchových plazmonů mají stejnou energii jak v případě částice, tak také její komplementární aperury [27]. Toto tvrzení bylo detailně zkoumáno a bylo kvalitativně potvrzeno, nicméně kvantitativní studium tohoto jevu ukázalo, že dochází k záměně vzájemně kolmo polarizovaných elektrických a magnetických komponent blízkého pole a podobná záměna byla ukázána také pro reflektanci a transmitanci [25] zkoumaných struktur. Důsledek této záměny polí je patrný z obrázku 1.3c, kde v drážce vytvořené ve vrstvě kovu vzniká jedno místo výrazného zesílení blízkého pole narozdíl od dvou takových míst, která vznikají na koncích klasické optické antény. Bylo ukázáno, že tento jeden bod zesílení má značně příznivý vliv na aplikaci těchto struktur pro infračervenou absorpční spektroskopii, neboť zesiluje signál molekul adsorbovaných na stěnách drážky vedoucí k zesílení až třikrát vyššímu než u klasických antén [25].

Dále také bylo ukázáno, že zesílení pole v nanodrážkách silně souvisí s šířkou drážky. Užší drážka totiž umožňuje koncentraci blízkého pole do menších rozměrů vedoucí k dalšímu nárůstu intenzity [28]. Při použití motýlkových nanodrážek byla změřena intenzita blízkého pole $|E|^2 > 65000$ [29], nicméně využití těchto struktur zatím nebylo studováno v kontextu rezonanční SEIRA.

1.4.3. Vliv materiálu nanostruktur

Většina studií zabývajících se infračervenou absorpcí byla dosud prováděna pomocí zlatých nanostruktur, jelikož zlato má oproti ostatním materiálům několik výhod. První výhodou je, že dielektrická funkce zlata v infračervené oblasti téměř perfektně kopíruje Drudeho model¹ s nízkým útlumem, vedoucí k výrazným plazmonickým rezonancím [30]. Zadruhé, zlato je stabilní za normálních podmínek a je biokompatibilní, což umožňuje aplikace SEIRA v biologii a medicíně.

Dalším materiálem využitým v SEIRA aplikacích je hliník. Jeho výhodou je, že se pokrývá tenkou sebezpasivující vrstvou oxidu o tloušťce (2–4) nm, což umožňuje použití různých funkčních skupin, díky kterým lze měřit míru pokrytí struktury zkoumanou látkou, tedy lze de facto počítat molekuly adsorbované látky. Tento fenomén dostal označení sebekalibrující SEIRA [31, 32].

Třetí zajímavou možností je využití dopovaných polovodičů. Tyto materiály mají tři výrazné výhody, a to jsou zaprvé široké možnosti výroby polovodičových materiálů vedoucí k velmi vysoké čistotě a kvalitě použitých nanostruktur, zadruhé možnost integrace plazmonických antén, senzorů a doprovodné elektroniky na jeden čip, a zatřetí možnost ladění plazmonických frekvencí pomocí míry dopování. Použití polovodičů s sebou přináší také řadu nevýhod. K získání plazmonických rezonancí v infračerveném spektru je zapotřebí silného dopování – použití těchto materiálů bylo zatím ukázáno pouze pro spektrální oblast s vlnovým $k < 1500 \text{ cm}^{-1}$. Toto bylo shrnuto např. pro silně dopovaný oxid zinečnatý v [33]. Dále také tyto materiály vykazují nízké zesílení, mimojiné proto, že se pohybujeme relativně blízko plazmové frekvence, takže tlumení je zde dominováno vnitř-

¹Drudeho model elektrické vodivosti popisuje pohyb elektronů v kovech. Předpokládá, že na chování elektronů lze nahlížet klasicky ve smyslu moře oscilujících elektronů, které se neustále odráží od hmotných, relativně nehybných kladných iontů.

ními ztrátami. Pro nejvyšší možné zesílení je však zapotřebí, aby vnitřní (elektronové) a vnější (radiální) ztráty byly vyvážené [2].

Cínem dopovaný oxid inditý (ITO, indium tin oxide) je pro tuto aplikaci zajímavý především tím, že vykazuje výraznou plazmonickou absorpci, která silně dominuje nad plazmonickým rozptylem. Toto umožňuje výrobu hustých soustav nanostruktur, neboť zde nedochází k vazbám mezi jednotlivými anténami, jako tomu je u kovových nanostruktur [32]. Zároveň zde však, podobně jako u polovodičů, dochází k nižšímu zesílení než u tradičních kovových nanostruktur.

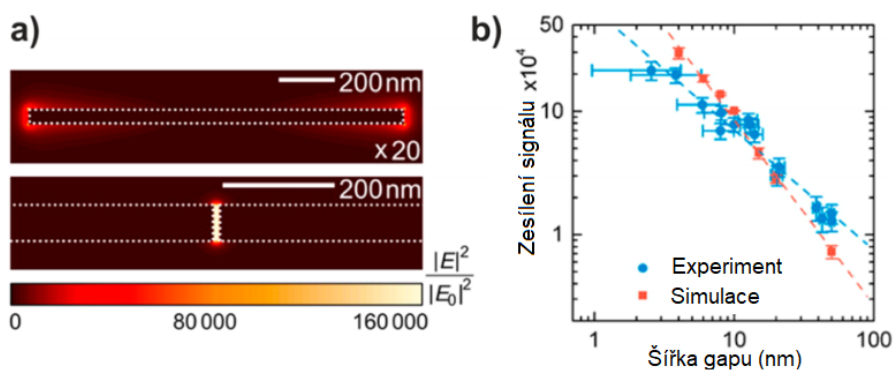
Posledním zajímavým kandidátem pro využití v IR absorpční spektroskopii je grafen pro jeho silnou schopnost lokalizace světla a možnost ladění hotových nanostruktur pomocí změn vlastností grafenu aplikací elektrostatických polí. Tomuto jevu a jeho aplikacím v biosenzorice se věnuje [34].

1.5. Interakce mezi nanostrukturami

Jedním z nejvíce používaných mechanismů dalšího zesílení SEIRA je interakce mezi anténami. Základní rozdělení je na interakci v blízkém poli využívající páry antén (dimery) a interakci v dalekém poli - kolektivní plazmonové excitace periodicky se opakujících nanostruktur.

1.5.1. Interakce v blízkém poli - dimery

Jak bylo ukázáno pomocí numerických simulací, intenzita blízkého pole v nanometrových mezerách mezi dvěma rezonančně excitovanými anténami narůstá až o několik řádů [35]. Tento jev byl pro SEIRA poprvé popsán v [36], kde byl zkoumán vzorek o rozměrech $(200 \times 200 \times 30)$ nm, který byl rotačním nanášením deponován na konce antén a do prostoru 55nm gapu mezi anténami. Následně bylo sledováno zesílení vibračního signálu přibližně šestkrát při umístění do mezery v dimeru oproti umístění na jeden z konců antén. Toto bylo dále zkoumáno právě v [35], kde byly vytvořeny dimery s šířkou mezery až do 3 nm a následně bylo měřeno zesílení SEIRA signálu. Výsledky jsou shrnuty na obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: (a) Rozložení blízkého pole pro jedinou anténu a pro dimer s mezerou šířky 10 nm. Intenzita signálu jediné antény byla zesílena dvacetkrát. (b) Graf zesílení signálu coby funkce šířky mezery mezi anténami. Převzato z [35] a upraveno.

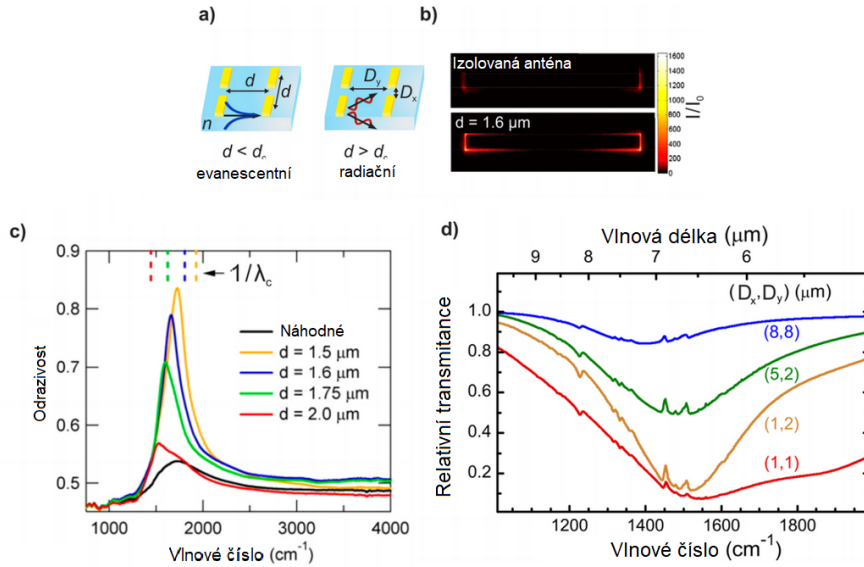
1.5. INTERAKCE MEZI NANOSTRUKTURAMI

1.5.2. Interakce v dalekém poli - periodické struktury

Narozdíl od jediné antény, kde je intenzita blízkého pole dána dopadajícím světlem a plazmonickou rezonancí, u periodických struktur k ní přispívají elektrická pole od všech ostatních antén. Jelikož jsou blízká pole omezená řádově na desítky nanometrů kolem antény, tyto příspěvky jsou především dány rozptýlenými dalekými poli. Síla těchto jednotlivých příspěvků je dána fázovým posunem, a jak bylo ukázáno v [37] a [38], existuje jistá kritická periodičita pro splnění podmínky konstruktivní interference a vznik kolektivních excitací:

$$d_c = \frac{\sqrt{i^2 + j^2}}{n} \cdot \lambda_{\text{inc}},$$

kde n je index lomu substrátu, λ_{inc} je vlnová délka dopadajícího záření a i a j jsou řády kolektivních excitací rovnoběžných a kolmých na hlavní osu antény. Výhoda těchto kolektivních excitací byla poprvé ukázána v [37], kde bylo dosaženo zesílení řádu 10^5 pomocí kombinace kolektivních rezonancí s rezonancemi jednotlivých antén. Vzájemná interakce antén v periodických strukturách je shrnuta na obrázku 1.5.



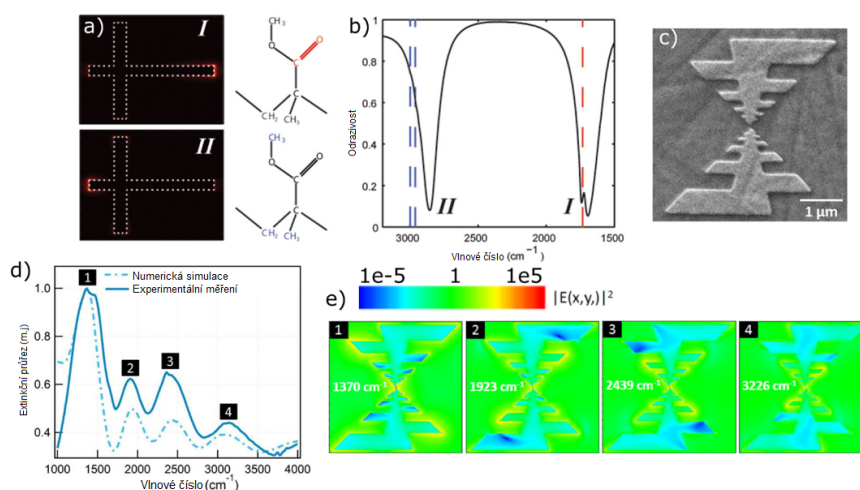
Obrázek 1.5: (a) Znázornění evanescentní a radiační vazby v periodických soustavách nanoantén. (b) Simulované rozložení intenzity blízkého pole pro izolovanou anténu a pro periodickou soustavu. (c) Spektra odrazivosti pro periodická uskupení antén a náhodné rozmístění pro antény délky $1,1 \mu\text{m}$. Pozice $1/\lambda_c$ módu kolektivních oscilací řádu ($i = 1$, $j = 0$) pro každou periodicitu d je znázorněna. (d) Spektra relativní transmitance pro skupiny antén ($l = 2,6 \mu\text{m}$, $w = 140 \text{ nm}$, vzdálenosti antén podél krátké osy (D_y) a dlouhé osy (D_x) antény jsou označeny v grafu) pokryté 5 nm tlustou vrstvou CBP (4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, materiál hojně využívaný v LED diodách). Převzato z [37] a [39] a upraveno.

1.6. Vícepásmové infračervené antény

Většina molekul vykazuje vibrační módy na několika různých frekvencích ve střední infračervené oblasti. Jedním nedostatkem klasických optických antén je fakt, že jejich rezonanční píky nejsou schopny pokrýt všechny tyto vibrační frekvence. K přesné detekci známých a případnému určení neznámých látek je však třeba pokrýt co největší část středního IR spektra. Jedním ze způsobů je výroba několika antén s různými délkami a tedy rozdílnými rezonancemi. Tento přístup je ale časově náročný a vyžaduje velké množství detekovaného materiálu pro pokrytí všech nanostruktur. Alternativní metodou je výroba vícepásmových struktur nebo možnost ladění již vytvořených struktur.

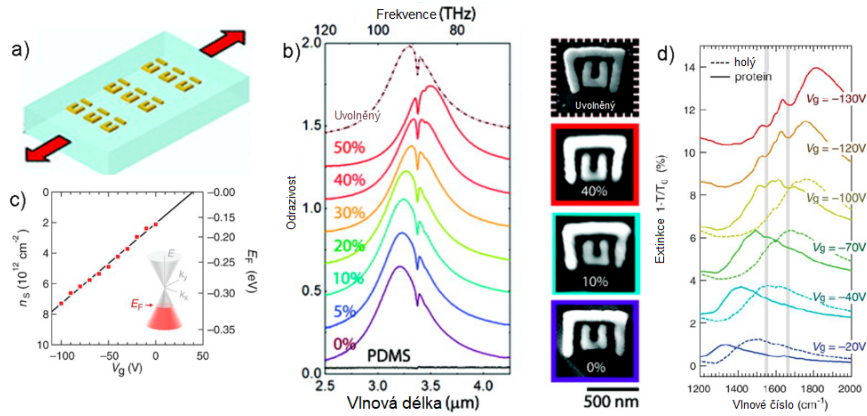
Obrázek 1.6a ukazuje využití dvoupásmové monopólové antény ve tvaru nanokříže pro detekci tenké vrstvy polymethylmethakrylátu (PMMA), konkrétně vibrace vazby C=O při vlně $k = 1733 \text{ cm}^{-1}$ a vazby C–H při $k = 2900 \text{ cm}^{-1}$. Dále byly také vytvořeny širokopásmové lichobežníkové antény (viz obr. 1.6c). Díky širokému pokrytí elektromagnetického spektra tyto struktury umožňují současnou detekci pomocí SEIRA, SERS i PEF [40].

K ladění hotových struktur lze přistupovat několika způsoby. Jedním z nich je výroba antén na pružných substrátech, přičemž je možné deformací substrátu měnit geometrii vytvořených struktur a tím i jejich rezonanční frekvence, jak je ukázáno na obrázku 1.7a. Alternativně lze také dané struktury vytvořit z grafenu, a jak již bylo zmíněno výše, lze přiložením hradlového napětí měnit jeho vlastnosti (viz obr. 1.7c). Třetím způsobem možnosti posunu rezonanční vlnové délky je využití materiálů s fázovou přeměnou. Při použití oxidu vanadičitého, který vykazuje přeměnu z izolantu na kov při teplotě 67°C , byl naměřen posun vlnové délky o $1 \text{ }\mu\text{m}$, tedy o 10 %. [41]



Obrázek 1.6: (a) Rozložení blízkého pole pro dvoupásmovou monopólovou anténu na jejích rezonančních frekvencích využitou pro SEIRA k detekci (b) zesílených vibračních signálů PMMA. (c) SEM snímek lichoběžníkové širokopásmové antény, (d) její extinkční spektrum a (e) rozložení blízkého pole. Převzato z [20] a [40] a upraveno.

1.6. VÍCEPÁSMOVÉ INFRAČERVENÉ ANTÉNY



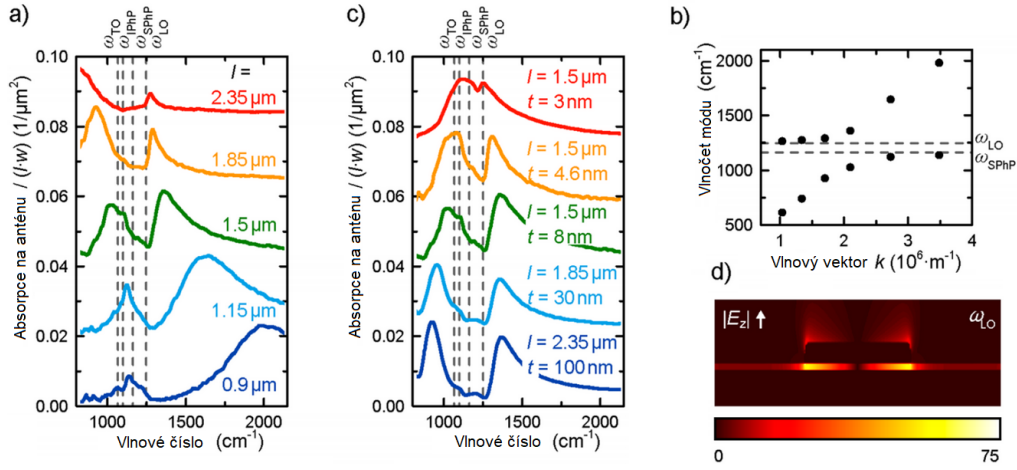
Obrázek 1.7: Znázornění možnosti ladění pomocí pružných substrátů. Rezonanční frekvenci struktur lze měnit působením mechanického napětí. (b) Spektra odrazivosti pro napětí dosahující až 50 % meze pevnosti a související snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu. (c) Vykreslení závislosti koncentrace nosičů náboje v grafenu jako funkce hradlového napětí. Plazmonická rezonanční frekvence v grafenu silně závisí právě na koncentraci nosičů náboje, jak je znázorněno v (d) pro různá hradlová napětí. Píky ve spektrech vznikají díky tenké vrstvě proteinu, jímž je grafen pokrytý. Šedé čáry v grafu představují absorpční vlnočty amidových skupin v proteinu. Převzato z [42] a [34] a upraveno.

1.7. Silná vazba - fononové polaritony

Kromě detekce organických molekul lze rezonanční SEIRA využít také k detekci ultratenkých vrstev fononických materiálů, jak bylo ukázáno v [43]. Bylo zde zkoumáno chování infračervených antén na 3nm vrstvě SiO_2 umístěné na křemíkovém substrátu. Narozdíl od pozorování zesíleného vibračního signálu (tedy signálu na příčné optické frekvenci) detekovaných organických molekul zde byl objeven fononický signál blízko podélné optické frekvence, která je dána pro silné oscilátory se zápornou reálnou částí dielektrické funkce maximem funkce pro energetické ztráty $\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$. Zde se nedá hovořit o zesílení již existujícího singálu, jako tomu bylo v předchozích kaptiolách, neboť bez přítomnosti antén není možné ve vrstvě SiO_2 vybudit fononové polaritony při kolmém osvětlení.

Detailnější studium vazby mezi plazmonickými excitacemi v anténách a fononickými excitacemi v tenkých vrstvách bylo provedeno v [44]. Nejprve byly vytvořeny antény různých délek na tenké vrstvě SiO_2 o tloušťce 8 nm. Kromě píku vzniklého díky anténě byl pozorován další pík blízky frekvenci povrchových fononových polaritonů, jehož výskyt lze vysvětlit hybridizací systému antény a tenké vrstvy, která umožňuje vznik fononových polaritonů. Při sladění excitačních energií plazmonů a fononů vzniká transparentní pruh ve frekvenčním spektru, jak je vidět na obrázku 1.8b. Dále byly také zkoumány vlivy různých tloušťek tenké vrstvy a bylo pozorováno rozšíření tohoto transparentního pruhu s rostoucí tloušťkou tenké vrstvy (viz obr. 1.8c). Toto chování lze připsat povrchovým fononovým polaritonům ze dvou důvodů: s rostoucí tloušťkou vrstvy roste počet oscilátorů a zároveň dochází ke změnám disperzní relace. Pro tloušťky vrstvy větší než 30 nm přestává anténa ovlivňovat rozložení intenzity pole, neboť všechno blízké pole je lokalizované právě v tenké vrstvě, tedy dochází ke kompletní přeměně elektromagnetického pole na fononové excitace, což je patrné na obrázku 1.8d.

1.7. SILNÁ VAZBA - FONONOVÉ POLARITONY



Obrázek 1.8: Silná vazba mezi fononovými polaritony a plazmonickými anténami. (a) Absorpce na anténu počítaná ze spekter relativní propustnosti antén různých délek na 8 nm vrstvě SiO₂, (b) pozice rezonančních módů z (a) vykreslených jako funkce vlnového vektoru, (c) absorpce na anténu pro různé tloušťky vrstvy SiO₂, (d) simulovaná z-ová složka blízkého pole rezonančně excitované antény na 30 nm vrstvě SiO₂. Čárkované čáry v (a) a (c) značí polohy vlnočtů příčného optického fononu (TO, transversal optical), podélného optického fononu (LO, longitudinal optical), povrchového fononového polaritonu (SPhP, surface phonon polariton) a fononového polaritonu na rozhraní (IPhP, interface phonon polariton). Převzato z [44] a upraveno.

2. Návrh a numerická optimalizace IR antén

Pro numerické simulace plazmonických nanostruktur byl použit výpočetní software Lumerical FDTD Solutions, který počítá šíření elektromagnetického pole a jeho interakci s látkou metodou konečných diferencí v časové doméně (FDTD, finite domain time difference). Tato metoda je založena na rozdělení simulační oblasti na konečně malé prostorové a časové úseky a následném numerickém řešení Maxwellových rovnic v těchto úsecích.

2.1. Návrh a optimalizace simulačního prostředí

Prvním krokem před zahájením samotného výpočtu byla vhodná definice a optimalizace samotného prostředí. Nejprve byla navržena základní simulační oblast, na níž pak byla provedena optimalizace výpočtu za cílem dosažení co nejvyšší přesnosti v nejkratším možném čase s využitím co nejvyšší výpočetní kapacity.

2.1.1. Návrh simulační oblasti

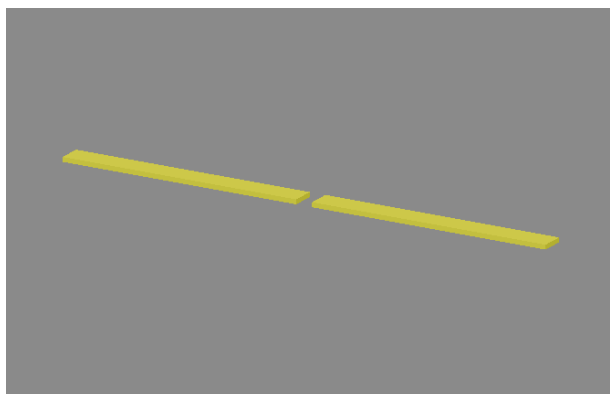
Základní simulační prostředí bylo sestaveno ze křemíkového substrátu, na němž byla nanesena vrstva oxidu křemičitého, nitridu křemičitého a oxynitridu křemíku o tloušťce $t = (50\text{--}250)$ nm. Na této vrstvě byly umístěny dva zlaté nanodráty o rozměrech $L = (1,5\text{--}4,5)$ μm , $w = 150$ nm a $h = 50$ nm, kde L je délka jedné antény, w je její šířka a h je její výška, s mezerou mezi anténami $g = 100$ nm. Tyto nanostruktury byly zvoleny především pro jejich schopnost vyšší absorpce energie ve větší oblasti tenké vrstvy i přesto, že nedochází k tak výraznému zesílení elektrické intenzity v gapu jako například u lichoběžníkových nebo motýlkových antén. Tato nanostruktura byla osvětlena bílým světlem o vlnové délce $\lambda = (3\text{--}15)$ μm s využitím tzv. Total-field scattered-field zdroje¹. Použité světlo bylo polarizováno rovnoběžně s délkou antén. Dále byla vytvořena referenční simulace bez antén. Hodnoty dielektrických funkcí zlata, křemíku, SiO_2 a Si_3N_4 byly získány z interní databáze simulačního programu a dielektrická funkce pro SRON byla převzata z [47].

Simulační oblast byla dále opatřena tzv. monitory pro měření zkoumaných veličin. Celá oblast byla obklopena 3D monitorem průřezů pro měření rozptýleného záření. Pod mezeru mezi anténami byl umístěn monitor pro měření celkového absorbovaného výkonu, stejný monitor byl umístěn na obě antény a mezeru mezi nimi.

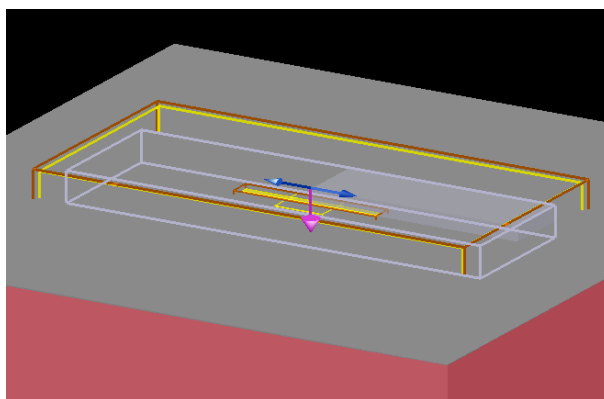
Monitor průřezů byl využit pro vykreslení rozptylových průřezů antén. Z monitoru absorbovaného výkonu v tenké vrstvě bylo počítáno zesílení blízkého pole, zesílení absorpce v tenké vrstvě vlivem antén a absorpční efektivita, viz dále v části 2.3. Pozice těchto monitorů jsou znázorněny na obrázku 2.2.

¹Total-field scattered-field zdroj rozděluje simulační oblast do dvou distinktních oblastí. Total field oblast (uvnitř zdroje) obsahuje součet dopadajícího a odraženého záření a scattered field oblast vně zdroje obsahuje pouze rozptýlené záření.

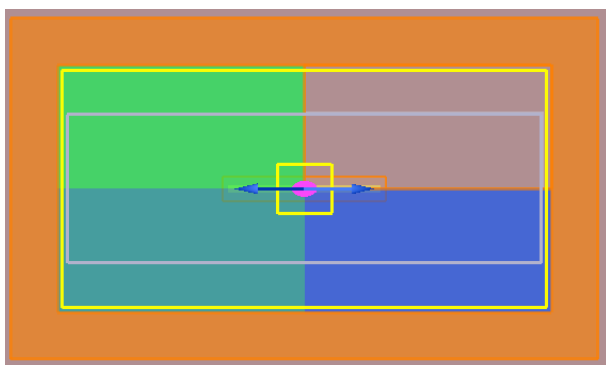
2.1. NÁVRH A OPTIMALIZACE SIMULAČNÍHO PROSTŘEDÍ



Obrázek 2.1: Rozložení simulované nanostruktury. Žlutě jsou vykresleny infračervené antény a tenká vrstva je zobrazena šedě.



Obrázek 2.2: Rozmístění monitorů (žlutá), původní a zjemněné simulační sítě (oranžová) a zdroje světla (šedá) s naznačenou polarizací elektrického pole (modrá šipka) a směrem šíření (fialová šipka).



Obrázek 2.3: Hraniční podmínky - antisymetrická podmínka zeleně, symetrická podmínka modře.

2.1.2. Optimalizace simulační oblasti

Nejprve bylo potřeba nastavit simulační podmínky pro zajištění stability výpočtu. Pomocí referenční simulace byla optimalizována hustota sítě tak, aby bylo dosaženo neměnné polohy rozptylového píku tenké vrstvy s co nejnižší hustotou simulační sítě, tedy s co nejnižší výpočetní zátěží. Stabilní polohy píku bylo dosaženo při použití krychlové sítě o hraně 6 nm, nicméně vzhledem k základním rozměrům struktury byla zvolena simulační síť s rozměrem elementární buňky ($5 \times 5 \times 5$) nm. Rozměry této zjemněné sítě byly zvoleny tak, aby o (100–300) nm obepínaly antény a tenkou vrstvu.

Poté bylo optimalizováno kritérium automatického ukončení simulace, tzv. Auto shutoff při dosažení konkrétní hodnoty energie. Tato optimalizace byla provedena tak, že byly porovnávány průběhy rozptylového spektra antén do bodu, kdy byly při snížení hodnoty energie identické. Bylo zjištěno, že při snížení hodnoty tohoto kritéria nedochází k žádným změnám a proto byla konečná hodnota ponechána na 10^{-5} .

Další redukce výpočetního času bylo dosaženo použitím symetrických a antisymetrických okrajových podmínek (viz obr. 2.3) ^[45].

Vliv simulační teploty T nebyl prokázán a celkového simulačního času t nebylo díky auto shutoff kritériu dosaženo, proto byly tyto hodnoty ponechány na původních hodnotách $T = 300$ K a $t = 1000$ fs.

2.2. Návrh samotných simulací

Cílem této práce bylo zkoumat vliv délky antén a tloušťky tenké vrstvy na odezvu těchto nanostruktur, proto byly určité základní rozměry zachovány ve všech simulacích s cílem omezení případných negativních vlivů vzniklých proměnnými parametry. Aby byly pokryty všechny možné rozměry nanostruktur, simulační oblast byla navržena s rozměry $(10 \times 5 \times 2,2)$ μm a zdroj světla byl navržen s rozměry $(9,6 \times 3 \times 1,2)$ μm . Monitoru průřezů byly dány rozměry $(9,8 \times 4,8 \times 2)$ μm , kde všechny rozměry jsou po řadě v ose x , y a z . Rozměr modifikované simulační sítě podél osy x byl stupňován s rostoucími rozměry antén, neboť bylo potřeba mít zjemněnou síť v celé oblasti antén a stanovení fixního rozměru by extrémně zvýšilo výpočetní a paměťovou náročnost simulací. Rozměr v ose y byl pevně určen na $y = 0,5$ μm a v ose z se velikost opět měnila, tentokrát s tloušťkou tenké vrstvy tak, aby byla celá vrstva vždy pokryta. Monitor absorbovaného výkonu v tenké vrstvě měl pevně definované rozměry v osách x a y , a to $(1,1 \times 1)$ μm a jeho rozměr v ose z byl shodný s tloušťkou tenké vrstvy v dané simulaci. Všechny zmíněné rozměry včetně antén byly centrovány kolem počátku simulačního prostředí, kromě z -ových složek simulační sítě a monitoru absorbovaného výkonu v tenké vrstvě, které byly umístěny tak, aby splňovaly zmíněné podmínky (simulační síť byla umístěna tak, aby pokrývala celou simulovanou strukturu a aby zároveň zbytečně nezasahovala do prázdného prostoru).

Pro zajištění dostatečné přesnosti grafů byl zdroj světla nastaven tak, že interval použité vlnové délky $\lambda = (3-15)$ μm byl rozdělen na 601 dílků, tedy s krokem $\Delta\lambda = 0,02$ μm . Délky antén byly odstupňovány po $\Delta L = 100$ nm (celkem 31 kroků) a tloušťka tenké vrstvy měla krok $\Delta t = 50$ nm (5 kroků) a pro každou tloušťku byla provedena referenční simulace bez antén. Tento soubor 160 simulací byl proveden pro každý ze tří zkoumaných materiálů.

Výsledná data z monitorů u hotových výpočtů byla extrahována a upravena pomocí skriptu psaného v interním skriptovacím prostředí Lumericalu (viz [D10](#)). Soubory těchto dat byly sdruženy ve výpočetním programu Matlab (viz [D11](#)). Vykreslení trojrozměrných grafů, tedy zesílení elektrického pole v mezeře mezi anténami, zesílení absorpce v tenké vrstvě vlivem přítomnosti antén a absorpční efektivity, bylo provedeno opět v Lumericalu pro jeho jednodušší a přehlednější způsob vykreslování velkých maticových souborů dat. Spektra odrazivosti antén a závislost rezonančních vlnových délek na délce antény byly vykresleny v Matlabu.

2.3. Vyhodnocované veličiny

Zesílení elektrického pole v tenké vrstvě pod gapem mezi anténami je jednou z nejdůležitějších veličin pro využití plazmonických nanostruktur v senzorice. Průměrné zesílení η je v našem případě definováno vztahem

$$\eta \equiv \frac{|E_{\text{aver}}|}{|E_{\text{inc}}|}, \quad (2.1)$$

2.3. VYHODNOCOVANÉ VELIČINY

kde $|E_{\text{aver}}|$ je velikost průměrné hodnoty elektrického pole v tenké vrstvě pod gapem a $|E_{\text{inc}}|$ je velikost intenzity dopadajícího záření. V simulacích byla tato hodnota nastavena na $|E_{\text{inc}}| = 1 \text{ Vm}^{-1}$.

Dalším podstatným parametrem pro vyhodnocení těchto nanostruktur je zesílení absorpce v tenké vrstvě vlivem antén. To bylo vypočteno jako podíl absorbovaného výkonu v tenké vrstvě pod anténami P_{abs} ku referenčnímu absorbovanému výkonu ve vrstvě bez antén P_{ref} , tedy

$$\alpha \equiv \frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{ref}}}. \quad (2.2)$$

Absorbovaný výkon na jednotku objemu je definován jako

$$P_{\text{abs}} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega \text{Im}(\epsilon) |E|^2, \quad (2.3)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, ω je úhlová frekvence absorbovaného záření, $|E|^2$ je kvadrát elektrické intenzity záření a ϵ je dielektrická funkce prostředí.

Poslední vyhodnocovanou veličinou je absorpční efektivita tenké vrstvy, definovaná jako poměr absorbovaného výkonu v tenké vrstvě a toku energie dopadající na povrch tenké vrstvy. Tok energie vychází z velikosti Poyntingova vektoru a je definován jako

$$\langle \Phi \rangle = \int_A \langle \vec{S} \rangle \cdot d\vec{A}, \quad (2.4)$$

kde $\vec{S}$ je Poyntingův vektor a A je plocha přes kterou protéká energie. Časově středovaný Poyntingův vektor je definován vztahem

$$\langle \vec{S} \rangle = \text{Re}(\frac{1}{2} \vec{E} \times \vec{H}^*), \quad (2.5)$$

což lze díky ortogonalitě elektrického a magnetického pole a při výpočtu velikosti Poyntingova vektoru ve vzduchu nebo vakuu bez přítomnosti dalších materiálů zjednodušit na tvar

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2c \cdot \mu_0} E^2 \doteq \frac{1}{2} \frac{E^2}{377 \Omega}, \quad (2.6)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu a μ_0 je permitivita vakua. Hodnota 377Ω je označována jako impedance vakua.

Vzhledem k normování spojitých vln pro frekvenční doménu (tzv. CW normování)² je výkon zdroje světla roven Poyntingovu vektoru násobenému plochou zdroje a protože platí $P_{\text{abs}}(\text{Wm}^{-3}) = P_{\text{abs}}(\text{m}^{-3}) \cdot P_{\text{zdroj}}(\text{W})$, lze absorpční efektivitu počítat následovně:

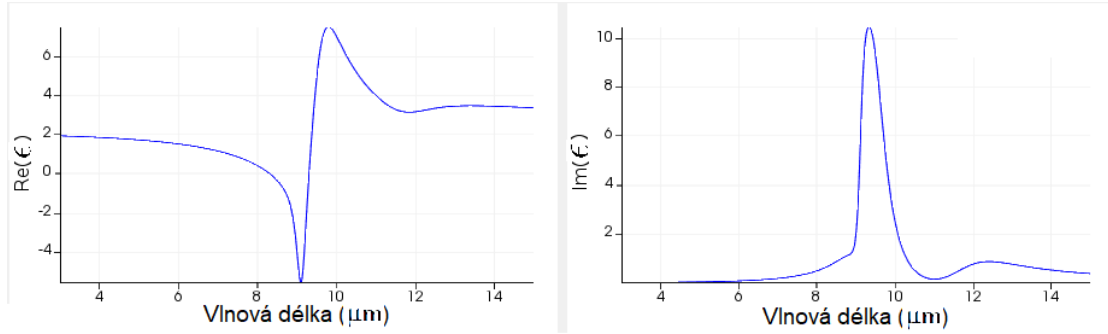
$$\text{Abs.eff.} \equiv \frac{\int_V P_{\text{abs}}(\text{Wm}^{-3}) dV}{P_{\text{zdroj}}(\text{W}) \cdot \frac{A_{\text{gap}}}{A_{\text{zdroj}}}} = \frac{A_{\text{zdroj}}}{A_{\text{gap}}} \int_V P_{\text{abs}}(\text{m}^{-3}) dV, \quad (2.7)$$

kde P_{zdroj} je výkon zdroje, A_{zdroj} je plocha zdroje světla, ze které je emitováno záření a A_{gap} je plocha monitoru absorbovaného výkonu v tenké vrstvě pod gapem, na niž dopadá záření.

²Zatímco v nenormovaném simulačním módu jsou frekvenční závislosti vektorů elektromagnetického pole získány přímou Fourierovou transformací časové závislosti těchto vektorů, při CW normování jsou tyto vektory navíc normovány Fourierovou transformací časového signálu zdroje záření.

2.4. Optimalizace nanostruktur

2.4.1. SiO₂

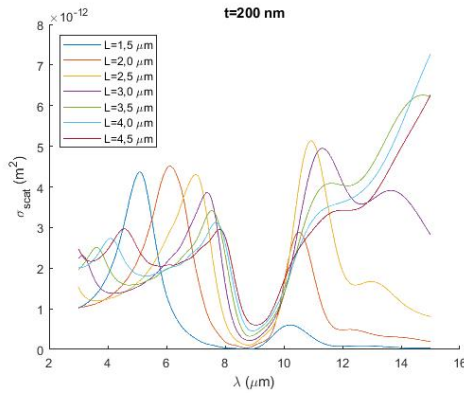


Obrázek 2.4: Průběh reálné a imaginární složky dielektrické funkce SiO₂ z rpogramu Lumerical FDTD solutions.

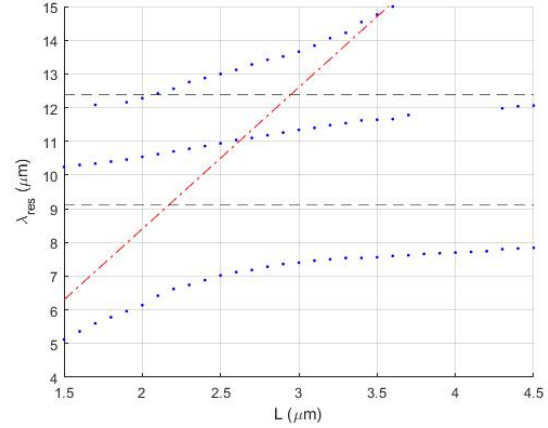
Nejprve byly vykresleny rozptylové průřezy dimerů vybraných délek pro tloušťku vrstvy $t = 200$ nm (viz obr. 2.5). Téměř všechna spektra vykazují tři výrazné rezonanční píky rozdělené poklesy v místě absorpčních píků SiO₂ ($\lambda_1 \approx 9,1$ μm , $\lambda_2 \approx 12,4$ μm)³. Polohy těchto rezonancí byly vykresleny v závislosti na délce antény. Rozštěpení jednoho rezonančního píku do dvou rozdělených výrazným propadem se nazývá vakuové Rabiho rozštěpení a je to typická vlastnost silně interagujících systémů. V našem případě nastává takzvané dvojité Rabiho rozštěpení, tedy rozdělení jednoho píku do tří oddělených dvěma místy poklesu. Tento jev byl již pozorován v případě tenké vrstvy oxynitridu křemíku v nanostruktuře podobné těm, kterými se zabývá tato práce [47]. Zde je rozštěpení způsobeno silnou vazbou mezi plazmonickými rezonancemi v anténách a vibračními rezonancemi ve vrstvě SiO₂. Píky na levé straně v rozsahu $\lambda = (3-5)$ μm jsou třetí harmonické frekvence, neboli kvadrupólové módy antén. Druhou harmonickou frekvenci spektra antén nevykazují, neboť ji s naším uspořádáním simulačního prostředí (geometricky jednoduché struktury a kolmý dopad záření) není možné vybudit. Z polohy a velikosti těchto rezonančních píků byla následně vykreslena závislost rezonanční vlnové délky na délce antény (obrázek 2.6).

³Tyto hodnoty byly získány z fitu dielektrické funkce SiO₂ v materiálové databázi Lumerical FDTD, viz obrázek 2.4

2.4. OPTIMALIZACE NANOSTRUKTUR



Obrázek 2.5: Rozptylové průřezy dimerů různých délek na 200nm vrstvě SiO₂. v grafu jsou výrazně patrné absorpční píky SiO₂ na vlnových délkách $\lambda \approx 9,1$ a $12,4$ μm .



Obrázek 2.6: Závislost rezonančních vlnových délek na délce antény. Černé čárkované čáry značí přibližnou polohu absorpčních píků SiO₂ a červená čerchovaná čára značí závislost rezonance antén na jejich délce.

Při pohledu na obrázek 2.6 je vidět, že s rostoucí délkou antény se levý rezonanční pík téměř přestává pohybovat, a pravý pík se naopak s rostoucí délkou začíná výrazněji posouvat do delších vlnových délek. Prostřední pík se však s rostoucí délkou antény ve srovnání s krajními píky téměř nepohybuje, neboť je umístěn mezi dvěma absorpčními módy SiO₂. Obrázek ukazuje, že v momentě, kdy se rezonanční frekvence antén začínají přibližovat k absorpčním píkům pro SiO₂, jejich posuv se výrazně zpomaluje. Tyto měřené rezonanční módy tedy vznikají hybridizací rezonancí zlatých antén umístěných na vrstvě Si (červená čerchovaná čára) a vibračních módů tenké vrstvy. Rezonance plazmonických dipólových antén se řídí vztahem

$$\lambda_{\text{res}} = 2n_{\text{eff}}L, \quad (2.8)$$

kde n_{eff} vyjadřuje efektivní index lomu prostředí nanostruktury, zde $n_{\text{eff}} \approx 2,1$.

Pro zesílení intenzity elektrického pole pod gapem a vliv antén na absorbovaný výkon v tenké vrstvě byl pozorován pokles s rostoucí tloušťkou vrstvy do $t = 150$ nm. Zároveň bylo pozorováno posunutí rezonančních vlnových délek a délek antén, na kterých docházelo k nejvyšším hodnotám zesílení pole a absorpce. Pro vyšší hodnoty t přestala mít tloušťka vrstvy tak výrazný vliv na hodnoty zesílení pole a absorpce a přestaly se posouvat rezonance antén. Zároveň je však potřeba podotknout, že tyto hodnoty byly naměřeny pouze ve spodní větvi spektra. Zesílení pole i absorpce dosahují vyšších hodnot v horní části spektra, nicméně píky by se vyskytovaly na vlnových délkách $\lambda \approx 23,4$ μm , které odpovídají příčným vibračním módům Si–O vazby. Tato část spektra ovšem není obsahem této práce. Maximální hodnoty těchto veličin jsou uvedeny v tabulce 2.1. Zesílení pole a absorpce výkonu pro vrstvu tloušťky 50 nm jsou na obrázcích 2.7 a 2.8.

2. NÁVRH A NUMERICKÁ OPTIMALIZACE IR ANTÉN

Tabulka 2.1: Závislost maximálních hodnot průměrného zesílení pole a absorpce energie v tenké vrstvě SiO₂ na její tloušťce.

t (nm)	Zesílení pole			Zesílení absorpce energie		
	L (μm)	λ _{max} (μm)	η(-)	L (μm)	λ _{max} (μm)	α(-)
50	2,2	7,58	26,02	2,2	7,58	130,43
100	2,3	7,32	16,31	2,4	7,46	80,17
150	2,4	7,26	13,70	2,4	7,26	65,36
200	2,4	7,18	12,96	2,5	7,28	60,39
250	2,5	7,22	13,03	2,5	7,26	57,67

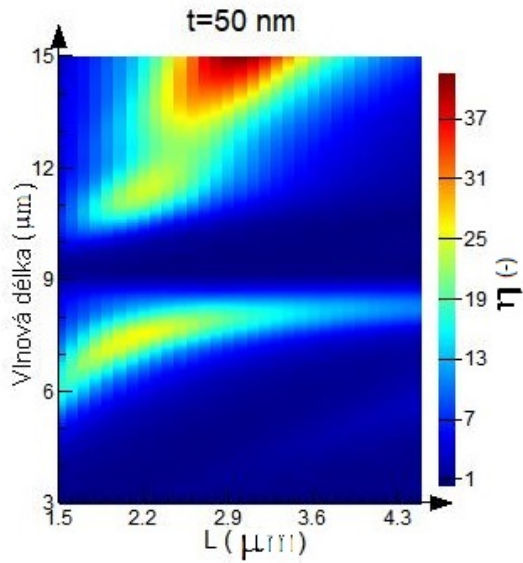
Absorpční efektivita se naopak pro rostoucí tloušťku vrstvy značně zvyšovala a nebyl zaznamenán žádný posuv vlnových délek, na nichž nastávala maxima i přes to, že délka antén, na níž docházelo k nejvyšší absorpční efektivitě se měnila. Pro tloušťky vrstvy $t = (50\text{--}150)$ nm dosahovala absorpční efektivita vyšších hodnot v horní větvi, pro větší tloušťky vrstvy naopak dominovala spodní větev spektra. Maximální dosažená hodnota zde činila téměř 0,95 pro tloušťku vrstvy $t = 250$ nm. Celkový průběh pro tuto tloušťku je vykreslen na obrázku 2.9. Absorpční efektivita tenké vrstvy bez přítomnosti antén dosahuje při stejné frekvenci hodnoty 0,026, takže přítomností nanostruktur bylo dosaženo zvýšení absorpční efektivit vrstvy více než $36,3\times$. Změnu maximální hodnoty s rostoucí tloušťkou vrstvy popisuje tabulka 2.2.

Tabulka 2.2: Závislost maxima absorpční efektivit tenké vrstvy SiO₂ na její tloušťce.

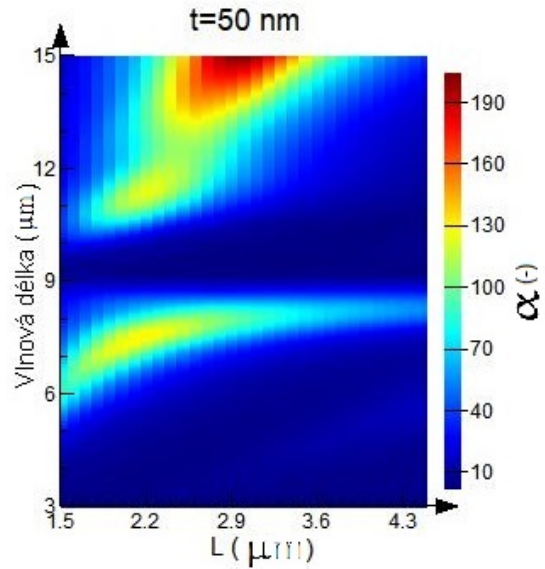
t (nm)	Spodní větev			Horní větev		
	L (μm)	λ _{max} (μm)	Abs. ef. (-)	L (μm)	λ _{max} (μm)	Abs. ef. (-)
50	2,7	8,2	0,429	2,4	12,26	0,473
100	3,1	8,2	0,535	2,7	12,28	0,577
150	3,3	8,2	0,649	2,8	12,22	0,658
200	3,4	8,2	0,785	2,9	12,22	0,736
250	3,4	8,2	0,945	2,9	12,16	0,823

Níže jsou uvedeny grafy zkoumaných veličin pro tloušťky vrstvy, na nichž dosahovaly tyto veličiny nejvyšších hodnot. Průběhy těchto veličin pro ostatní tloušťky vrstvy jsou uvedeny v přílohách práce (obrázky D1, D2 a D3).

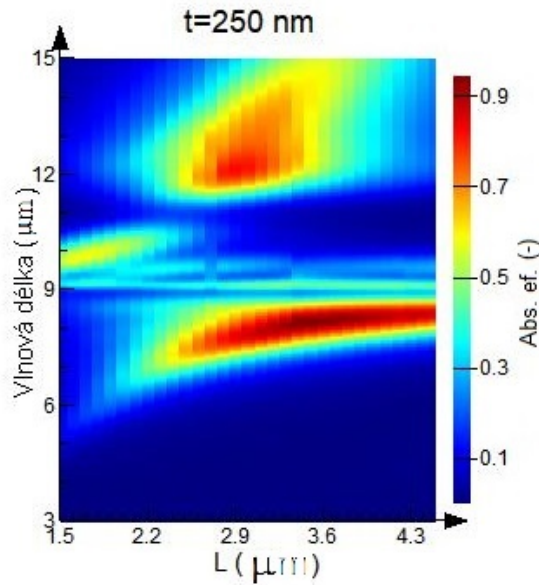
2.4. OPTIMALIZACE NANOSTRUKTUR



Obrázek 2.7: Velikost průměrného zesílení elektrického pole η v tenké vrstvě SiO_2 pod gapem mezi anténami. Tento graf popisuje zesílení pole pro vrstvu o tloušťce 50 nm



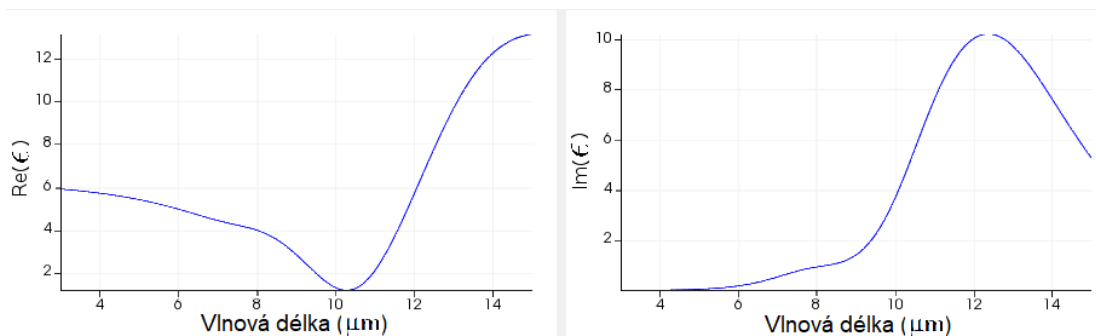
Obrázek 2.8: Zesílení absorpce energie vlivem antén α v tenké vrstvě SiO_2 o tloušťce 50 nm.



Obrázek 2.9: Závislost absorpční efektivity tenké vrstvy SiO_2 na délce antén a vlnové délce světla pro $t = 250$ nm.

2.4.2. Si_3N_4

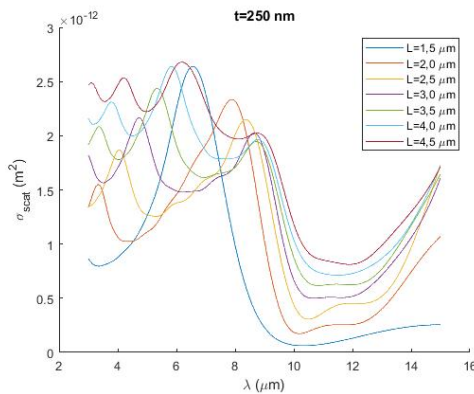
Pro vykreslení rozptylových průřezů antén byla zvolena tloušťka vrstvy 250 nm. Na levé straně spektra jsou opět vidět vyšší harmonické frekvence antén. I přes to, že dielektrická funkce Si_3N_4 na obrázku 2.10 vykazuje pouze jeden výrazný absorpční pík na vlnové délce $\lambda \approx 12,2$ μm , z rozptylových spekter antén je patrný druhý pokles na $\lambda \approx 10,25$ μm , který



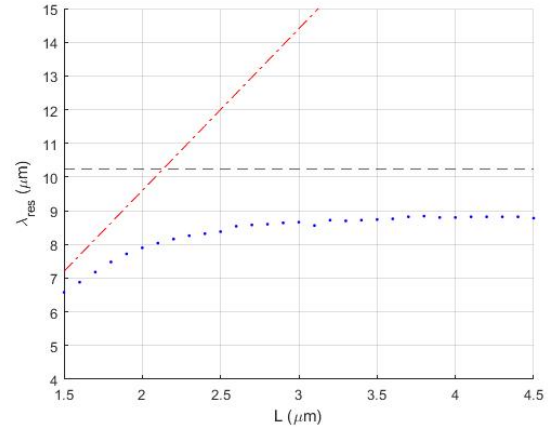
Obrázek 2.10: Průběh reálné a imaginární složky dielektrické funkce Si_3N_4 z programu Lumerical FDTD Solutions.

je nejspíše způsoben absorpcí záření na LO fononu ležícím na $\lambda = 8,91 \mu\text{m}$ [46], jehož přítomnost je patrná v průběhu dielektrické funkce na obrázku 2.10, kde lze pozorovat mírný nárůst imaginární části v oblasti mezi $\lambda = (8-10) \mu\text{m}$. Zde se přísluší podotknout, že nitrid křemíku není materiál běžně se vyskytující v přírodě, a tedy specifické pozice fononů jsou silně závislé na jeho čistotě, poměru prvků a metodě přípravy. Vlnová délka fononů v Si_3N_4 uváděných v literatuře se tedy může mírně lišit od polohy poklesu rozptylových spekter v této práci. Přes existenci těchto dvou poklesů nevykazují rozptylová spektra rozštěpení na tři diskrétní píky jako u SiO_2 (prostřední pík vzniká pouze pro anténu délky $L = 2,5 \mu\text{m}$). Možnou příčinou je blízkost těchto dvou absorpčních píků Si_3N_4 na $\lambda_1 \approx 10,25$ a $\lambda_2 \approx 12,2 \mu\text{m}$ v kombinaci s jejich šířkou vedoucí k jejich značnému překrytí. Alternativně mohou být tyto nevýrazné píky způsobené tím, že absorpční pík na $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$ nezpůsobuje tak výrazný pokles rozptylového průřezu jako pík na $\lambda = 12,2 \mu\text{m}$, což má za následek plynulejší pokles do míst, kde se projevuje silná vazba s módem na $\lambda = 12,2 \mu\text{m}$. Zároveň je z grafu patrná existence dalšího hybridizovaného módu v místech vyšších vlnových délek, nicméně materiálová data pro Si_3N_4 existují pouze pro vlnové délky $\lambda < 14 \mu\text{m}$. Z tohoto grafu byla opět vynesena závislost rezonančních vlnových délek na délce antény, nicméně kvůli nevýraznému prostřednímu píku a pozici pravého píku mimo zkoumanou spektrální oblast byla vykreslena jen spodní větev této závislosti. Červená čerchovaná čára opět značí závislost plazmonové rezonanční frekvence nevázaných antén na jejich délce pro $n_{\text{eff}} \approx 2,4$ a černá čárkovaná čára značí vibrační mód Si_3N_4 na $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$.

2.4. OPTIMALIZACE NANOSTRUKTUR



Obrázek 2.11: Rozptylové průřezy dimerů různých délek na 250nm vrstvě nitridu křemičitého.



Obrázek 2.12: Závislost rezonančních vlnových délek na délce antény. Červená čárkovaná čára udává závislost plazmonových rezonancí antén na jejich délce a černá čára značí vibrační mód Si_3N_4 na $\lambda = 10,25 \mu\text{m}$.

U vyhodnocovaných veličin byl zjištěn podobný trend jako u oxidu křemičitého. Nejvyšší hodnoty zesílení intenzity blízkého pole a vlivu antén na absorpci výkonu v tenké vrstvě byly zaznamenány pro vrstvu o tloušťce 50 nm, přičemž s rostoucí tloušťkou vrstvy maximální hodnoty klesaly a pro vyšší tloušťky se pokles začal zmírňovat. U zesílení intenzity pole byl také pozorován mírný nárůst délky antény a stabilní pokles vlnové délky, na které nastávalo maximum zesílení. Maximum zesílení absorpce energie sledovalo značný pokles vlnové délky při přechodu mezi vrstvami tloušťky 100 až 200 nm a poté zpětný nárůst pro tloušťku 250 nm. Naměřené hodnoty a polohy maxim jsou uvedeny v tabulce 2.3. Průběhy těchto veličin pro vrstvu tloušťky 50 nm jsou uvedeny na obrázcích 2.13 a 2.14.

Tabulka 2.3: Závislost maximálních hodnot průměrného zesílení pole a absorpce energie v tenké vrstvě Si_3N_4 na její tloušťce.

t (nm)	Zesílení pole			Zesílení absorpce energie		
	L (μm)	λ_{max} (μm)	$\eta(-)$	L (μm)	λ_{max} (μm)	$\alpha(-)$
50	1,7	8,70	8,236	1,7	8,70	41,781
100	1,8	8,54	5,032	1,9	8,72	25,622
150	1,9	8,52	3,910	1,9	8,58	19,690
200	1,9	8,44	3,378	1,9	8,48	16,598
250	1,9	8,36	3,105	2,0	8,58	14,854

Absorpční efektivita pro nitrid křemičitý je ovlivněna existencí dalšího píku na vyšších vlnových délkách. Jelikož ale leží ve spektru $\lambda > 15 \mu\text{m}$, nebyl zde zkoumán. Narozdíl od vlivu antén a zesílení blízkého pole zde byl pozorován nárůst pro spektrální oblast $\lambda = (10,5-12,5) \mu\text{m}$ a pro tloušťky vrstvy $t > 100 \text{ nm}$ se zde objevil výrazný pík, i když dosahoval nižších hodnot než jakých bylo dosaženo ve spodní části spektra. Maximální hodnota absorpční efektivity byla 0,761 pro $L = 2,4 \mu\text{m}$ a $\lambda = 9,6 \mu\text{m}$. Absorpční efektivita referenční simulace pro stejnou tloušťku a vlnovou délku dosahuje hodnoty 0,0028,

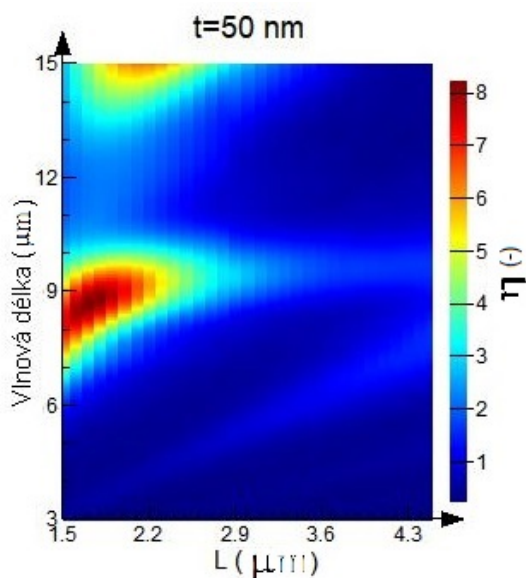
2. NÁVRH A NUMERICKÁ OPTIMALIZACE IR ANTÉN

takže přítomnost antén zesílila absorpční efektivitu více než $27\times$. Naměřené hodnoty jsou v tabulce 2.4 a průběh absorpční efektivitu pro $t = 250$ nm je na obrázku 2.15.

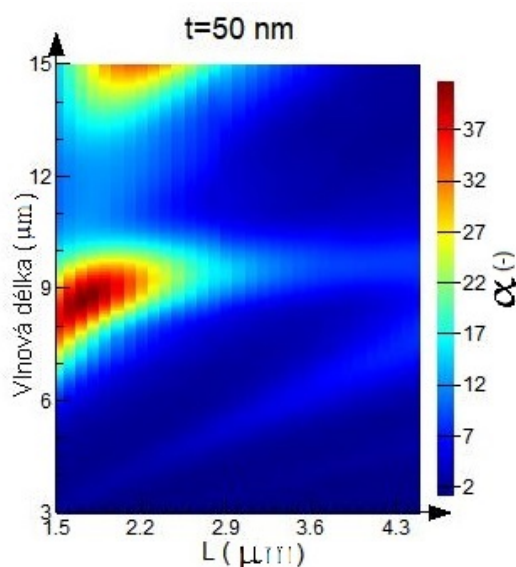
Tabulka 2.4: Závislost maxima absorpční efektivitu tenké vrstvy Si_3N_4 na její tloušťce.

t (nm)	Spodní větev			Horní větev		
	L (μm)	λ_{max} (μm)	Abs. ef. (-)	L (μm)	λ_{max} (μm)	Abs. ef. (-)
50	2,0	9,78	0,480	—	—	—
100	2,2	9,68	0,541	—	—	—
150	2,3	9,66	0,606	2,0	11,80	0,523
200	2,4	9,66	0,678	2,0	11,70	0,532
250	2,4	9,60	0,761	2,1	11,74	0,554

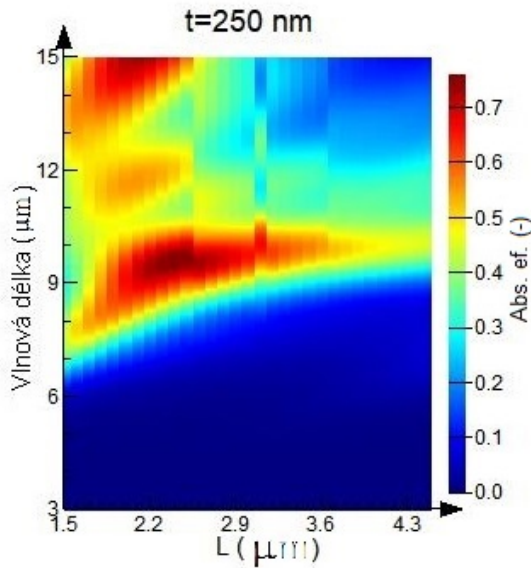
Níže jsou opět vykresleny závislosti zesílení blízkého pole, vlivu antén na absorpci výkonu a absorpční efektivitu pro tloušťky tenké vrstvy, na nichž tyto veličiny nabývaly svých maximálních hodnot. Průběhy pro ostatní tloušťky jsou uvedeny v dodatku práce na obrázcích D4, D5 a D6.



Obrázek 2.13: Velikost zesílení elektrického pole η v tenké vrstvě nitridu křemičitého pod gapem mezi anténami pro vrstvu o tloušťce 50 nm

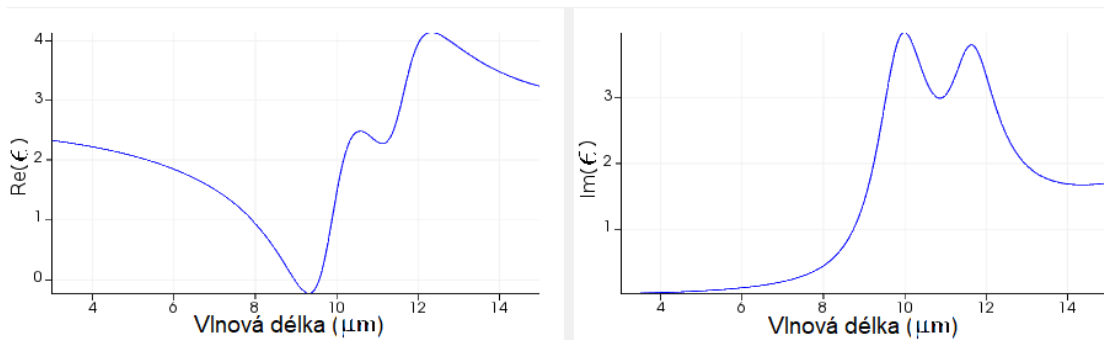


Obrázek 2.14: Zesílení absorpce energie vlivem přítomnosti antén α v tenké vrstvě nitridu křemičitého o tloušťce 50 nm.



Obrázek 2.15: Závislost absorpční efektivity tenké vrstvy Si_3N_4 na délce antén a vlnové délce světla pro $t = 250$ nm.

2.4.3. SRON

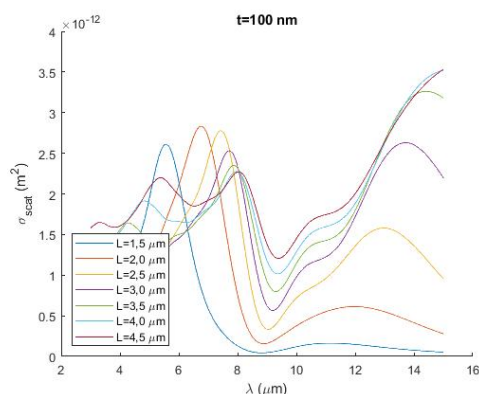


Obrázek 2.16: Průběh reálné a imaginární složky dielektrické funkce oxynitridu křemíku.

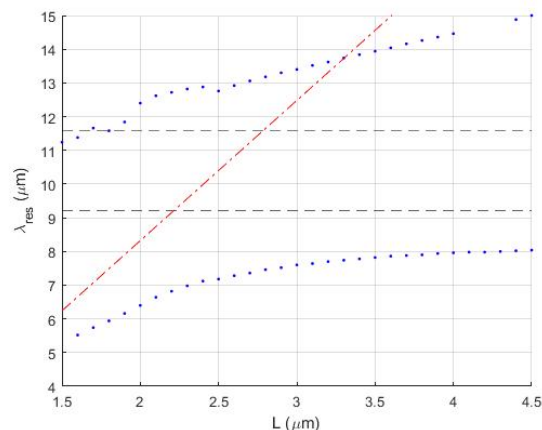
Opět byly vykresleny rozptylové průřezy antén pro vybranou tloušťku vrstvy (viz obr. 2.17). Podobně jako v případě nitridu křemičitého nevykazuje prostřední rezonance výrazný pík. Možnými příčinami zde opět může být fakt, že absorpční píky oxynitridu křemíku jsou relativně blízko u sebe a překrývají se, nebo že absorpční pík na $\lambda = 11,6$ μm není tak výrazný a proto nedochází k takovému poklesu rozptylových průřezů, i když při experimentálním měření odrazivosti pro vrstvu tloušťky 110 nm byly tyto píky viditelné [47]. Nižší píky na levé straně spektra opět odpovídají vyšším harmonickým frekvencím antén. Z poloh rezonancí byla opět vykreslena jejich závislost na délce antény (obr. 2.18), ve které je opět viditelné dvojité Rabiho rozštěpení, zde způsobené silnou vazbou mezi anténami a vibračními módy SRONu na $\lambda_1 \approx 9,2$ a $\lambda_2 \approx 11,6$ μm . Absorpční píky SRONu na těchto vlnových délkách jsou dobře viditelné na obrázku 2.16. Červená čára značící závislost rezonance antén na jejich délce zde byla získána stejným vztahem jako pro SiO_2 a Si_3N_4 , ale s $n_{\text{eff}} \approx 2,08$.

Pro zesílení pole byl sledován pokles pro rostoucí tloušťku vrstvy v celém zkoumaném rozsahu, nicméně se dá předpokládat, že pro tloušťky větší než 250 nm se velikost zesílení

2. NÁVRH A NUMERICKÁ OPTIMALIZACE IR ANTÉN



Obrázek 2.17: Rozptylové průřezy dimerů různých délek na 100nm vrstvě oxynitridu křemíku.



Obrázek 2.18: Závislost rezonančních vlnových délek na délce antény. Černé čárkované čáry značí přibližnou polohu absorpčních píků SRONu a červená čerchovaná čára značí závislost rezonance antén na jejich délce dle vztahu 2.8.

nebude výrazně měnit. Rezonanční vlnová délka pro maximální hodnotu zesílení pole se s rostoucí tloušťkou vrstvy také snižovala, nicméně byl pozorován mírný nárůst pro tloušťku 200 nm. Délka antén vykazujících maximální zesílení s rostoucí tloušťkou vrstvy také rostla. Vliv antén na výkon absorbovaný v tenké vrstvě se také plynule snižoval, ovšem pro vlnovou délku bylo zaznamenáno minimum pro $t = 150$ nm a poté došlo k opětovnému nárůstu. Délka antén s nejvýraznějším vlivem také rostla s tloušťkou tenké vrstvy opět kromě $t = 150$ nm, kde došlo k mírnému poklesu. Výsledné hodnoty uvedené v tabulce jsou opět vztaženy pouze ke spodní části spektra. Obě tyto veličiny totiž vykazují další pík pro vyšší vlnové délky - simulace pro vrstvu SRONu o tloušťce 110 nm prokázaly existenci píku zesílení absorpce energie vlivem antén pro $L = 4$ μm a $\lambda = 17,7$ μm [47]. Simulované zesílení pole ve stejném článku také vykazuje druhý pík pro $L = 3,8$ μm a $\lambda = 17,4$ μm , nicméně nedosahoval takové hodnoty jako maximum ve spodní části spektra. Závislost poloh a maximálních hodnot těchto dvou veličin je shrnuta v tabulce 2.5. Průběhy pro tloušťku vrstvy 50 nm jsou vykresleny na obr. 2.19 a 2.20 a pro ostatní tloušťky jsou uvedeny v dodatku (obr. D7, D8 a D9).

Tabulka 2.5: Závislost maximálních hodnot průměrného zesílení pole a absorpce energie vlivem antén v tenké vrstvě oxynitridu křemíku na její tloušťce.

t (nm)	Zesílení pole			Zesílení absorpce energie		
	L (μm)	λ_{max} (μm)	$\eta(-)$	L (μm)	λ_{max} (μm)	$\alpha(-)$
50	2,0	7,70	21,62	2,0	7,70	107,90
100	2,2	7,56	13,57	2,3	7,70	66,60
150	2,2	7,34	11,43	2,2	7,36	54,23
200	2,3	7,36	10,79	2,3	7,38	49,17
250	2,3	7,28	10,75	2,4	7,46	46,81

2.4. OPTIMALIZACE NANOSTRUKTUR

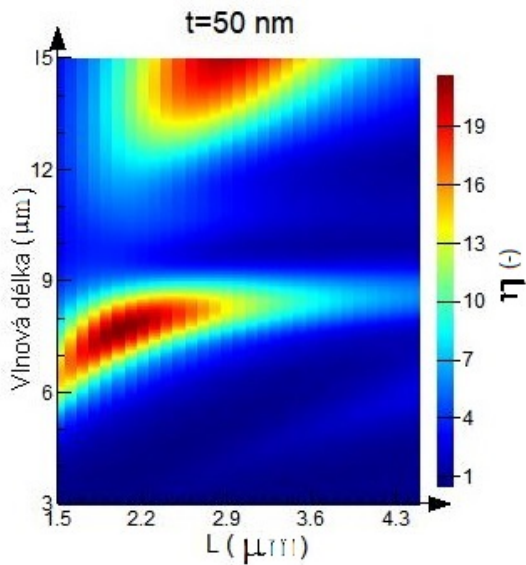
Absorpční efektivita pro SRON vykazuje tři výrazné píky a z jejího průběhu je zřejmá existence dalšího píku, opět ve vyšších vlnových délkách. Tento pík byl v [47] pozorován na $\lambda \approx 30,2 \text{ } \mu\text{m}$ a $L \approx 5,2 \text{ } \mu\text{m}$. S rostoucí tloušťkou vrstvy se začíná výrazněji projevovat maximum absorpční efektivy ve spodní větvi spektra, ovšem nejvyšší absorpční efektivita pro všechny tloušťky nastává v horní větvi, tedy v rozsahu $\lambda = (11\text{--}13) \text{ } \mu\text{m}$. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo pro $\lambda = 11,82 \text{ } \mu\text{m}$ a $L = 2,5 \text{ } \mu\text{m}$ při tloušťce $t = 250 \text{ nm}$, a to 0,921. Absorpční efektivita v referenční simulaci pro tuto vlnovou délku dosáhla hodnoty 0,0849, tedy pro tenkou vrstvu SRONu došlo k zesílení téměř jedenáctkrát. Průběh absorpční efektivy pro $t = 250 \text{ nm}$ je na obrázku 2.21.

Tabulka 2.6: Závislost maximální hodnoty absorpční efektivy tenké vrstvy oxynitridu křemíku na její tloušťce pro vlnové délky $\lambda = (3\text{--}11) \text{ } \mu\text{m}$.

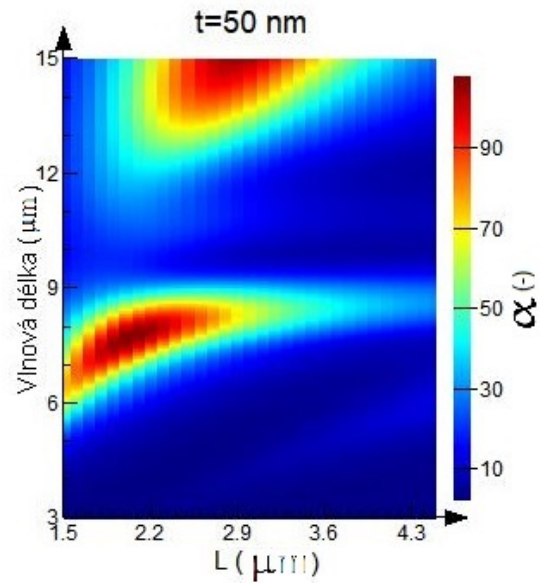
t (nm)	Spodní větev			Střední větev		
	L (μm)	λ_{max} (μm)	Abs. ef. (-)	L (μm)	λ_{max} (μm)	Abs. ef. (-)
50	2,4	8,58	0,441	2,0	10,10	0,478
100	2,8	8,62	0,535	2,3	10,08	0,519
150	3,1	8,66	0,639	2,4	10,04	0,571
200	3,2	8,64	0,762	2,6	10,06	0,636
250	3,2	8,58	0,906	2,8	10,12	0,710

Tabulka 2.7: Závislost maximální hodnoty absorpční efektivy tenké vrstvy oxynitridu křemíku na její tloušťce pro vlnové délky $\lambda = (11\text{--}13) \text{ } \mu\text{m}$.

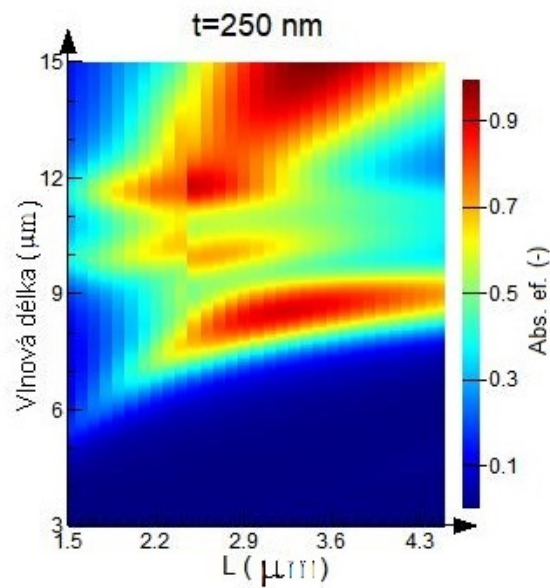
t (nm)	Horní větev		
	L (μm)	λ_{max} (μm)	Abs. ef. (-)
50	2,1	11,76	0,671
100	2,3	11,82	0,745
150	2,4	11,82	0,797
200	2,4	11,80	0,857
250	2,5	11,82	0,921



Obrázek 2.19: Velikost průměrného zesílení elektrického pole η v tenké vrstvě oxynitridu křemíku pod gapem mezi anténami. Tento graf popisuje zesílení pole pro vrstvu o tloušťce 50 nm



Obrázek 2.20: Zesílení absorpce energie α v tenké vrstvě oxynitridu křemíku o tloušťce 50 nm.



Obrázek 2.21: Závislost absorpční efektivity tenké vrstvy oxynitridu křemíku na délce antén a vlnové délce světla pro $t = 250$ nm.

3. Demonstrace využití optimalizované struktury

Využití plazmonických nanostruktur v senzorice a spektroskopii bude demonstrováno na dvou základních přístupech. Prvním z nich je metoda změny indexu lomu prostředí vedoucí k posunutí rezonančních píků antén. Výhodou této metody je fakt, že není potřeba detailní ladění nanostruktur na konkrétní rezonanční vlnovou délku odpovídající módům zkoumaného materiálu, ale je potřeba větší množství zkoumané látky pro dostatečnou změnu efektivního indexu lomu. Druhá metoda je založena na silné vazbě mezi strukturou a zkoumanou látkou, kdy je rezonanční pík antén rozštěpen přítomností absorpčního píku detekovaného materiálu. Tento přístup umožňuje citlivější detekci přítomnosti zkoumané látky, ale jeho nevýhodou je právě potřeba naladění rezonanční frekvence nanostruktury na absorpční vlnovou délku vybrané vazby v detekovaném materiálu.

Praktické provedení metody změny indexu lomu probíhá tak, že se nejprve provádí referenční měření samotné struktury bez přítomnosti dalších látek. Následně se na strukturu nasorbuje zkoumaný analyt (například chemisorpcí z roztoku) a měření je provedeno znovu. Vzhledem k závislosti vlnové délky plazmonové rezonance na indexu lomu prostředí, v němž se anténa nachází, dochází při přítomnosti zkoumané látky k posunu rezonančního píku [48].

Metoda silné vazby nevyžaduje provedení referenčního měření. Pokud je patrný projev silné vazby (tedy zmíněné rozštěpení rezonančního píku), je zkoumaná látka přítomna.

Nedostatkem těchto metod je fakt, že při depozici analytu je možné, že se na strukturu navážou nechtěné cizí látky, například ostatní molekuly roztoku při chemisorpci. Při použití zlatých antén je možné nejprve rotačním nanášením nanést monovrstvu alkanthiolů, tedy látek obsahujících S—H vazbu. Při nanesení této monovrstvy dochází k substituci vodíku za atom zlata náležící k plazmonické struktuře. Tyto thiole jsou na druhé straně zakončeny vhodnou funkční skupinou, která umožňuje navázání zkoumaného analytu. Nevýhodou této metody je ale fakt, že i tato alkanthiolová monovrstva posouvá index lomu struktury vedoucí k posunu vlnových délek až o 40 nm při přítomnosti pouhých 60 000 molekul alkanthiolu [49].

Numerická demonstrace využití těchto nanostruktur bude provedena pro obě zmíněné metody.

3.1. Metoda změny indexu lomu prostředí

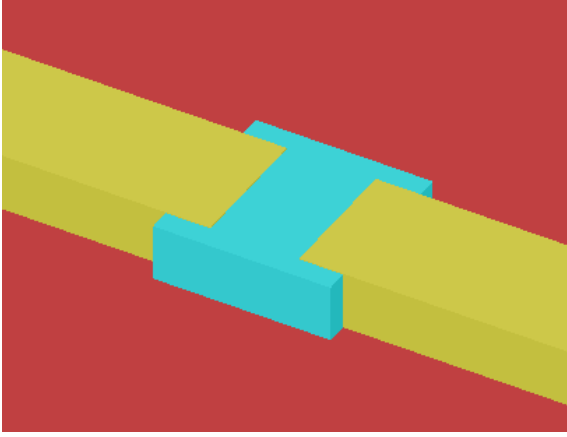
Pro demonstraci této metody byl zvolen křemíkový substrát bez přítomnosti absorpční vrstvy s anténami délky $L = 1,5 \text{ } \mu\text{m}$. Poloha rezonančních píků byla měřena pomocí monitoru rozptýleného světla. Všechny parametry simulace byly shodné se simulacemi v předchozí kapitole, ale byly odstraněny nadbytečné monitory.

Nejprve byla provedena referenční simulace bez přítomnosti analytu, ze které byla stanovena poloha píku plazmonové rezonance na vlnovou délku $\lambda_{\text{res},1} \approx 10,12 \text{ } \mu\text{m}$.

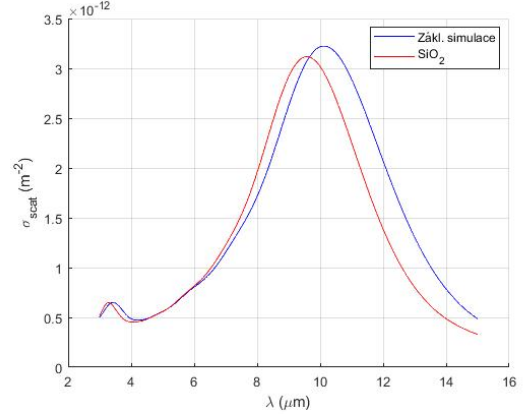
Jako reprezentant zkoumané látky byl zvolen kvádr z oxidu křemičitého o rozměrech $(200 \times 200 \times 50) \text{ nm}$ umístěný do gapu mezi anténami a kolem vnitřních konců antén. Konkrétní uspořádání struktury je na obrázku 3.1. Vykreslení rozptylového spektra dimeru ukázalo posun píku na vlnovou délku $\lambda_{\text{res},2} \approx 9,58 \text{ } \mu\text{m}$, značící podle vztahu pro

3. DEMONSTRACE VYUŽITÍ OPTIMALIZOVANÉ STRUKTURY

plazmonovou rezonanci dipólových antén (rovnice 2.8) posun efektivního indexu lomu prostředí o $\Delta n_{\text{eff}} \approx -0,18$. Srovnání rozptylových průřezů antén je vykresleno v obrázku 3.2.



Obrázek 3.1: Umístění vzorku SiO_2 (modře) v mezeře mezi anténami.



Obrázek 3.2: Rozptylové průřezy dimerů bez přítomnosti vzorku (modře) a se vzorkem SiO_2 (červeně).

3.2. Metoda silné vazby

Pro tuto metodu byl vytvořen nový materiál podle Lorentzova modelu. Jedná se o jeden z nejznámějších a nejvýznamnějších pokusů o klasický popis interakce elektromagnetického záření s látkou v kontextu Maxwellových rovnic. Lorentzův model nahlíží na systém kladné jádro + elektron jako na klasický harmonický oscilátor, který díky výraznému rozdílu hmotností jádra a elektronu předpokládá, že jádro atomu má nekonečnou hmotnost. Použitá aproximace vazby atomu a elektronu coby klasické pružiny je aplikovatelná pro všechny typy vazeb za předpokladu, že výchylka elektronu je dostatečně malá - tedy že v Taylorově rozvoji jsou relevantní pouze konstantní a lineární členy. Tento model udává vztah pro dielektrickou funkci látky ϵ ve tvaru

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma}, \quad (3.1)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, ω_p je plazmová frekvence materiálu, ω_0 je rezonanční frekvence oscilátoru, ω je frekvence elektrického pole budícího oscilátor a γ je tlumící člen.

Výpočetní software Lumerical FDTD Solutions umožňuje upravovat materiálovou databázi a vytvářet vlastní materiály popsané několika různými modely, mimo jiné pomocí právě Lorentzova modelu. Definiční vztah má v Lumericalu podobu

$$\epsilon_{\text{total}}(f) = \epsilon - \frac{\epsilon_{\text{lorentz}}\omega_0^2}{\omega_0^2 - 2i\delta_0 2\pi f + (2\pi f)^2}, \quad (3.2)$$

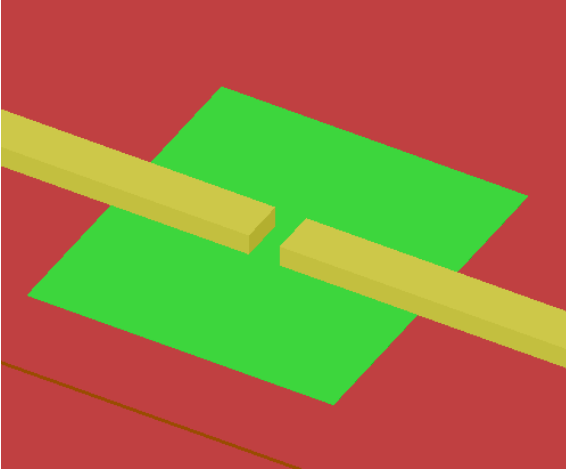
kde ϵ je vysokofrekvenční permitivita, $\epsilon_{\text{lorentz}}$ je Lorentzova permitivita, neboli síla oscilátoru, ω_0 je rezonanční úhlová frekvence oscilátoru a δ_0 je pološířka Lorentzova píku.

Pro demonstraci této metody byla opět použita struktura bez přítomnosti tenké vrstvy, která se sama o sobě silně váže k systému antén a rozštěpuje tak jejich plazmonové rezonanční píky, jak bylo ukázáno v předchozí kapitole. Byly použity antény délky $L = 1,5 \mu\text{m}$

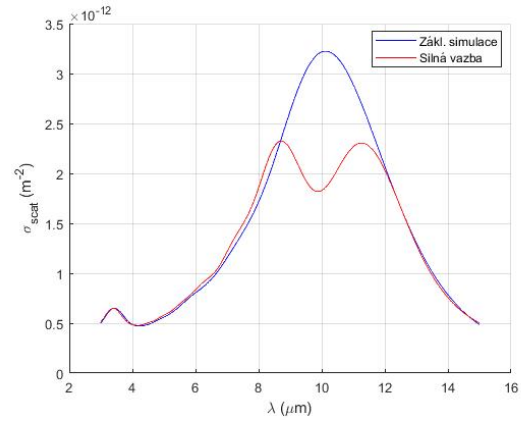
3.2. METODA SILNÉ VAZBY

s plazmonovou rezonancí při $\lambda_{\text{res}} \approx 10,12 \text{ } \mu\text{m}$. Rezonanční frekvence oscilátoru byla zvolena tak, aby korespondovala s plazmonovou rezonancí antén, tedy $\omega_0 = 1,86 \cdot 10^{14} \frac{\text{rad}}{\text{s}}$. Pološířka Lorentzova píku byla zvolena $\delta_0 = 1,519 \cdot 10^{13} \frac{\text{rad}}{\text{s}}$, odpovídající energiové šířce 0,01 eV. Vysokofrekvenční permitivita byla zvolena $\epsilon = 10$ a Lorentzova permitivita byla zvolena $\epsilon_{\text{lorentz}} = 1$.

Z tohoto materiálu byla vytvořena tenká vrstva o rozměrech $(1,1 \times 1 \times 0,05) \text{ } \mu\text{m}$, která byla umístěna do křemíkového substrátu pod mezeru mezi anténami. Uspořádání této simulace je ukázáno na obrázku 3.3. Poté byly opět vykresleny rozptylové průřezy antén, z nichž je patrná silná vazba mezi anténami a vzorkem vedoucí k rozštěpení plazmonového rezonančního píku. Rozptylová spektra antén jsou pro základní simulaci i simulaci s vloženým materiálem vykreslena na obrázku 3.4.



Obrázek 3.3: Umístění vzorku lorentzovského materiálu (zeleně) umístěného v substrátu pod anténami.



Obrázek 3.4: Rozptylové průřezy dimerů bez přítomnosti vzorku (modře) a se vzorkem lorentzovského materiálu (červeně).

4. Diskuse dosažených výsledků

Zesílení blízkého pole η a zesílení absorpce energie vlivem antén α vykazovaly pro všechny zkoumané materiály podobný trend. Pro vrstvu tloušťky $t = 50$ nm byla naměřena nejvyšší hodnota, která se s rostoucí tloušťkou vrstvy snižovala. Toto lze vysvětlit tím, že k zesílení blízkého pole dochází jen v bezprostředním okolí konců antén a toto zesílené pole nezasahuje do celé tloušťky silnějších vrstev.

Absorpční efektivita naopak dosahovala u všech materiálů svého maxima pro vrstvu tloušťky $t = 250$ nm a s klesající tloušťkou vrstvy se snižovala. Zde se dá usoudit, že pro absorpční efektivitu má výraznější vliv objem materiálu, na němž dochází k absorpci ve srovnání s jakýmkoli vlivem zesíleného pole kolem antén.

Zároveň byl s rostoucí tloušťkou vrstvy u všech materiálů pozorován posun vlnových délek, na nichž nastávaly nejvyšší hodnoty zkoumaných veličin, směrem do modré části spektra. Délky antén, na nichž byly tyto veličiny maximální, se také posouvaly, ovšem do vyšších rozměrů. Obojí lze vysvětlit tím, že s rostoucí tloušťkou vrstvy dochází k poklesu efektivního indexu lomu prostředí a tedy ke změně tvaru závislosti maxim měřených veličin právě na vlnové délce světla a délce antény.

5. Závěr

Nejprve byla provedena rešerše využití plazmonických nanostruktur v senzorice a spektroskopii. Byly uvedeny příklady povrchově zesílených spektroskopických metod a nejrůznější parametry nanostruktur ovlivňující míru zesílení. Na závěr byla stručně představena aplikace plazmonických antén k detekci tenkých vrstev fononických materiálů.

Cílem první praktické části práce bylo studium vlivu plazmonických nanostruktur na absorpci energie v tenkých vrstvách ve střední infračervené oblasti. Hlavními vyhodnocovanými veličinami byly průměrné zesílení blízkého pole v tenké vrstvě vyvolané přítomností antén η , průměrné zesílení absorpce výkonu v tenké vrstvě vlivem přítomnosti antén α a absorpční efektivita pro zlaté dimery s mezerou 100 nm ve střední infračervené oblasti. Byla zjištěna a popsána silná vazba mezi lokalizovanými plazmony vybuzenými dopadajícím zářením v anténách a fonony vybuzenými v tenké vrstvě a s ní související hybridizace plazmonových módů antén a vibračních módů materiálu v tenké vrstvě. Toto bylo ukázáno pomocí vykreslení rozptylových spekter tohoto hybridizovaného systému a následné vynesení závislosti plazmonových rezonancí antén na jejich délce.

Byly studovány tenké vrstvy oxidu křemičitého, nitridu křemičitého a oxynitridu křemíku tloušťek $t = (50\text{--}250)$ nm pro antény délek $L = (1,5\text{--}4,5)$ μm ve spektrální oblasti $\lambda = (3\text{--}15)$ μm .

Prvním studovaným materiálem byl oxid křemičitý, jehož Si–O vazba vykazuje vibrační módy na $\lambda = 9,1$ μm a $\lambda = 12,4$ μm . Toto bylo potvrzeno pozorováním dvojitého rozštěpení plazmonových rezonančních píků antén na těchto dvou vlnových délkách. Ze všech zkoumaných materiálů vykazoval nejvyšší hodnoty zkoumaných veličin, a to $\eta = 26,02$ pro $t = 50$ nm, $L = 2$ μm a $\lambda = 7,7$ μm ; $\alpha = 130,43$ pro $t = 50$ nm, $L = 2,2$ μm a $\lambda = 7,58$ μm , a absorpční efektivitu 0,945 pro $t = 250$ nm, $L = 3,4$ μm a $\lambda = 8,2$ μm . Referenční hodnota absorpční efektivita bez antén dosahuje 0,026, takže přítomností antén došlo k jejímu zesílení více než $36\times$.

Dále byly tyto veličiny zkoumány pro nitrid křemičitý s vibračními módy Si–N vazby na $\lambda = 10,25$ μm a $\lambda = 12,2$ μm . Tato látka naopak vykazovala nejnižší naměřené hodnoty, a to $\eta = 8,24$ pro $t = 50$ nm, $L = 1,7$ μm a $\lambda = 8,7$ μm ; $\alpha = 41,78$ pro $t = 50$ nm, $L = 1,7$ μm a $\lambda = 8,7$ μm , a absorpční efektivitu 0,761 pro $t = 250$ nm, $L = 2,4$ μm a $\lambda = 9,6$ μm . Oproti referenční simulaci byla absorpční efektivita zvýšena více než $27\times$.

Posledním materiálem tenké vrstvy byl oxynitrid křemíku, jehož Si–O a Si–N vazby vykazují podélné vibrační módy na $\lambda = 9,2$ μm a $\lambda = 11,6$ μm . Maxima zkoumaných veličin byla naměřena následovně: $\eta = 21,62$ pro $t = 50$ nm, $L = 2$ μm a $\lambda = 7,7$ μm , $\alpha = 130,43$ pro $t = 50$ nm, $L = 2,2$ μm a $\lambda = 7,58$ μm , a absorpční efektivita dosáhla maxima 0,921 pro $t = 250$ nm, $L = 2,5$ μm a $\lambda = 11,82$ μm . Referenční absorpční efektivita zde dosáhla hodnoty 0,085, takže došlo k jejímu zesílení téměř jedenáctkrát.

Ve druhé části byla provedena numerická demonstrace využití zkoumaných nanostruktur v senzorice. Byly použity antény délky $L = 1,5$ μm umístěné na křemíkovém substrátu bez přítomnosti tenké vrstvy, jejichž plazmonová rezonance leží na $\lambda = 10,12$ μm . Nejprve byla provedena metoda změny indexu lomu prostředí, kdy do mezery mezi anténami byl umístěn oxid křemičitý a byl sledován posun plazmonového rezonančního píku antén ve spektru rozptylového průřezu antény. Byl detekován posuv o více než 0,5 μm . Tímto byla prokázána platnost možnosti využití zlatých dimerů k detekci analytů metodou posunu rezonanční frekvence vlivem změny indexu lomu prostředí v okolí antén.

Následně byla demonstrována metoda silné vazby, kdy byl nejprve vytvořen nový materiál podle Lorentzova modelu, který byl umístěn pod antény. Parametry tohoto materiálu byly zvoleny tak, aby korespondovaly s plazmonovým rezonančním píkem antén. Vzorek tohoto materiálu o rozměrech $(1,1 \times 1 \times 0,05) \mu\text{m}$ byl umístěn do substrátu pod mezeru mezi anténami. Vykreslená rozptylová spektra ukázala výrazné rozštěpení rezonančního píku antén vedoucí k potvrzení možnosti využití těchto struktur k detekci fononických materiálů.

V této práci byly potvrzeny poznatky uvedené v rešeršní části, především vliv plazmonických nanostruktur na zesílení blízkého pole a možnost využití antén k detekci tenkých vrstev. Dále byla zkoumána absorpce energie v tenkých vrstvách vybraných materiálů za přítomnosti infračervených antén a na závěr bylo demonstrováno využití nanostruktur ve spektroskopii.

Literatura

- [1] WILLETS, Katherine A. a Richard P. VAN DUYNE. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* [online]. 2007 **58**(1), 267-297 [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607. ISSN 0066-426X. Dostupné z: <http://www.annuaireviews.org/doi/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>
- [2] NEUBRECH, Frank, Christian HUCK, Ksenia WEBER, Annemarie PUCCI a Harald GIESSEN. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Resonant Nanoantennas. *Chemical Reviews* [online]. 2017, **117**(7), 5110-5145 [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00743. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00743>
- [3] FLEISCHMANN, M., P.J. HENDRA a A.J. MCQUILLAN. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters* [online]. 1974, **26**(2), 163-166 [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1016/0009-2614(74)85388-1. ISSN 00092614. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009261474853881>
- [4] JEANMAIRE, David L. a Richard P. VAN DUYNE. Surface raman spectroelectrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* [online]. 1977, **84**(1), 1-20 [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1016/S0022-0728(77)80224-6. ISSN 00220728. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072877802246>
- [5] NIE, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* [online]. **275**(5303), 1102-1106 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1126/science.275.5303.1102. ISSN 00368075. Dostupné z: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.275.5303.1102>
- [6] MAHAJAN, Sumeet, Jeremy J. BAUMBERG, Andrea E. RUSSELL a Philip N. BARTLETT. Reproducible SERRS from structured gold surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2007, **9**(45) [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1039/b712144j. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b712144j>
- [7] BAUCH, Martin, Koji TOMA, Mana TOMA, Qingwen ZHANG a Jakub DO-STALEK. Plasmon-Enhanced Fluorescence Biosensors: a Review. *Plasmonics* [online]. 2014, **9**(4), 781-799 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1007/s11468-013-9660-5. ISSN 1557-1955. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11468-013-9660-5>
- [8] KERN, Andreas M. a Olivier J. F. MARTIN. Excitation and Reemission of Molecules near Realistic Plasmonic Nanostructures. *Nano Letters* [online]. 2011, **11**(2), 482-487 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1021/nl1032588. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl1032588>
- [9] XIE, Fang, Jing S. PANG, Anthony CENTENO, Mary P. RYAN, D. Jason RILEY a Neil M. ALFORD. Nanoscale control of Ag nanostructures for plasmonic fluorescence enhancement of near-infrared dyes. *Nano Research* [online]. 2013, **6**(7), 496-510 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1007/s12274-013-0327-5. ISSN 1998-0124. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12274-013-0327-5>

- [10] HARTSTEIN, A., J. R. KIRTLEY a J. C. TSANG. Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers. *Physical Review Letters* [online]. 1980, **45**(3), 201-204 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.201. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.201>
- [11] PRIEBE, A., M. SINTHER, G. FAHSOLD a A. PUCCI. The correlation between film thickness and adsorbate line shape in surface enhanced infrared absorption. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2003, **119**(9), 4887-4890 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1063/1.1597232. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1597232>
- [12] PRIEBE, A., G. FAHSOLD a A. PUCCI. Strong Pyramidal Growth of Metal Films Studied with IR Transmittance and Surface Enhanced IR Absorption of CO. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2004, **108**(47), 18174-18178 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/jp047042k. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp047042k>
- [13] OSAWA, Masatoshi. Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS). *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [online]. 1997, **70**(12), 2861-2880 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1246/bcsj.70.2861. ISSN 0009-2673. Dostupné z: <http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/bcsj.70.2861>
- [14] ROCA, Ricardo a Bill PRICE. A New Surface for Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: Tin Island Films. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1997, **101**(33), 6537-6540 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/jp971601o. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp971601o>
- [15] ZHENG, M-S., S-G. SUN a S-P. CHEN. Abnormal infrared effects and electrocatalytic properties of nanometer scale thin film of PtRu alloys for CO adsorption and oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2001, **31**(7), 749-757 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1023/A:1017577631106. ISSN 0021891X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1017577631106>
- [16] HAHN, F a C.A MELENDRES. Anodic oxidation of methane at noble metal electrodes: an 'in situ' surface enhanced infrared spectroelectrochemical study. *Electrochimica Acta* [online]. 2001, **46**(23), 3525-3534 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00649-1. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468601006491>
- [17] ADATO, Ronen, Ahmet A YANIK a Hatice ALTUG. On Chip Plasmonic Monopole Nano-Antennas and Circuits. *Nano Letters* [online]. 2011, **11**(12), 5219-5226 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/nl202528h. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl202528h>
- [18] HOFFMANN, Jón Mattis, Xinghui YIN, Jens RICHTER, Andrea HARTUNG, Tobias W. W. MASS a Thomas TAUBNER. Low-Cost Infrared Resonant Structures for Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy in the Fingerprint Region from 3 to 13 μm . *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2013, **117**(21),

- 11311-11316 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/jp402383h. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp402383h>
- [19] CUBUKCU, Ertugrul, Shuang ZHANG, Yong-Shik PARK, Guy BARTAL a Xiang ZHANG. Split ring resonator sensors for infrared detection of single molecular monolayers. *Applied Physics Letters* [online]. 2009, **95**(4) [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1063/1.3194154. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3194154>
- [20] CHEN, Kai, Ronen ADATO a Hatice ALTUG. Dual-Band Perfect Absorber for Multispectral Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy. *ACS Nano* [online]. 2012, **6**(9), 7998-8006 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/nm3026468. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nm3026468>
- [21] BUKASOV, Rostislav a Jennifer S. SHUMAKER-PARRY. Silver Nanocrescents with Infrared Plasmonic Properties As Tunable Substrates for Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *Analytical Chemistry* [online]. 2009, **81**(11), 4531-4535 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/ac900477p. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac900477p>
- [22] SRAJER, Johannes, Andreas SCHWAIGHOFER, Georg RAMER, et al. Double-layered nanoparticle stacks for surface enhanced infrared absorption spectroscopy. *Nanoscale* [online]. 2014, **6**(1), 127-131 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1039/C3NR04726A. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3NR04726A>
- [23] BROWN, Lisa V., Xiao YANG, Ke ZHAO, Bob Y. ZHENG, Peter NORDLANDER a Naomi J. HALAS. Fan-Shaped Gold Nanoantennas above Reflective Substrates for Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA). *Nano Letters* [online]. 2015, **15**(2), 1272-1280 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/nl504455s. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl504455s>
- [24] CETIN, Arif E., Dordaneh ETEZADI a Hatice ALTUG. Accessible Nearfields by Nanoantennas on Nanopedestals for Ultrasensitive Vibrational Spectroscopy. *Advanced Optical Materials* [online]. 2014, **2**(9), 866-872 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1002/adom.201400171. ISSN 21951071. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201400171>
- [25] HUCK, Christian, Jochen VOGT, Michael SENDNER, Daniel HENGSTLER, Frank NEUBRECH a Annemarie PUCCI. Plasmonic Enhancement of Infrared Vibrational Signals: Nanoslits versus Nanorods. *ACS Photonics* [online]. 2015, **2**(10), 1489-1497 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00390. ISSN 2330-4022. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.5b00390>
- [26] BORN, Max, Emil WOLF, A. B. BHATIA, et al. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 3. rev. ed. Oxford: Pergamon Press, 1965.
- [27] HORÁK, M., V. KŘÁPEK, M. HRTOŇ, et al. Limits of Babinet's principle for solid and hollow plasmonic antennas. *Scientific Reports* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.1038/s41598-019-40500-1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-019-40500-1>

- [28] KIM, Myung-Ki, Hongchul SIM, Seung Ju YOON, Su-Hyun GONG, Chi Won AHN, Yong-Hoon CHO a Yong-Hee LEE. Squeezing Photons into a Point-Like Space. *Nano Letters* [online]. 2015, **15**(6), 4102-4107 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01204. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b01204>
- [29] CETIN, Arif E., Serap AKSU, Mustafa TURKMEN, Dordaneh ETEZADI a Hatice ALTUG. Theoretical and experimental analysis of subwavelength bowtie-shaped antennas. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications* [online]. 2015, **29**(13), 1686-1698 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1080/09205071.2015.1051188. ISSN 0920-5071. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09205071.2015.1051188>
- [30] ORDAL, M. A., L. L. LONG, R. J. BELL, S. E. BELL, R. R. BELL, R. W. ALEXANDER a C. A. WARD. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared. *Applied Optics* [online]. 1983, **22**(7) [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1364/AO.22.001099. ISSN 0003-6935. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-22-7-1099>
- [31] CERJAN, Benjamin, Xiao YANG, Peter NORDLANDER a Naomi J. HALAS. Asymmetric Aluminum Antennas for Self-Calibrating Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *ACS Photonics* [online]. 2016, **3**(3), 354-360 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/acsphotonics.6b00024. ISSN 2330-4022. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsphotonics.6b00024>
- [32] ABB, Martina, Yudong WANG, Nikitas PAPASIMAKIS, C. H. DE GROOT a Otto L. MUSKENS. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Metal Oxide Plasmonic Antenna Arrays. *Nano Letters* [online]. 2013, **14**(1), 346-352 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/nl404115g. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl404115g>
- [33] KALUSNIAK, Sascha, Sergey SADOFEV, Peter SCHÄFER a Fritz HENNEBERGER. Heavily n-type ZnO: A plasmonic material at telecommunication wavelengths. *Physica status solidi (c)* [online]. 2014, **11**(7-8), 1357-1360 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1002/pssc.201300738. ISSN 18626351. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssc.201300738>
- [34] RODRIGO, D., O. LIMAJ, D. JANNER, D. ETEZADI, F. J. GARCIA DE ABAJO, V. PRUNERI a H. ALTUG. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene. *Science* [online]. 2015, **349**(6244), 165-168 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1126/science.aab2051. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aab2051>
- [35] HUCK, Christian, Frank NEUBRECH, Jochen VOGT, Andrea TOMA, David GERBERT, Julia KATZMANN, Thomas HÄRTLING a Annemarie PUCCI. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps. *ACS Nano* [online]. 2014, **8**(5), 4908-4914 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1021/nn500903v. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn500903v>

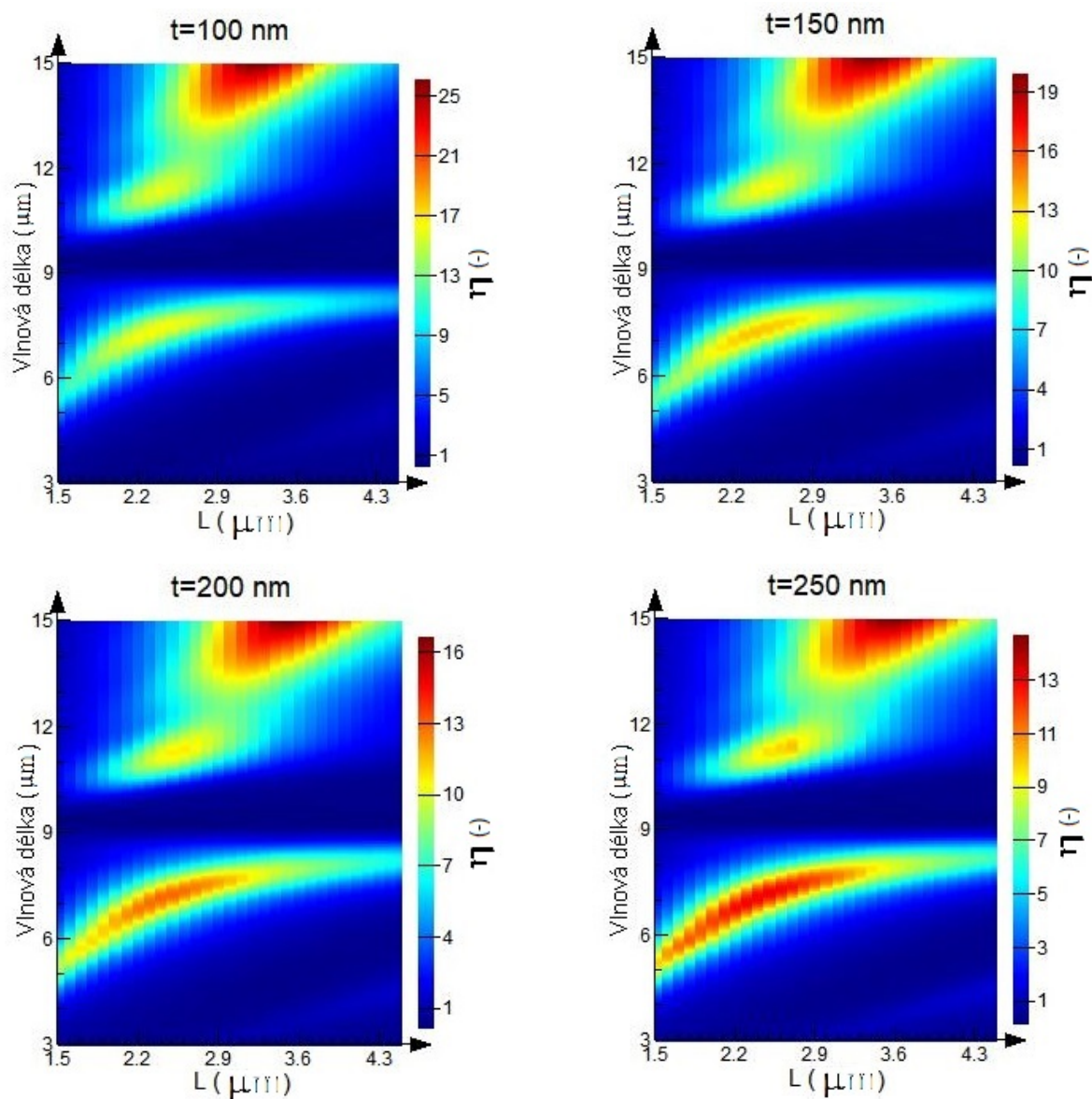
- [36] DREGELY, Daniel, Frank NEUBRECH, Huigao DUAN, Ralf VOGELGESANG a Harald GIESSEN. Vibrational near-field mapping of planar and buried three-dimensional plasmonic nanostructures. *Nature Communications* [online]. 2013, 4(1) [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1038/ncomms3237. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/ncomms3237>
- [37] ADATO, R., A. A. YANIK, J. J. AMSDEN, D. L. KAPLAN, F. G. OMENETTO, M. K. HONG, S. ERRAMILLI a H. ALTUG. Ultra-sensitive vibrational spectroscopy of protein monolayers with plasmonic nanoantenna arrays. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2009, 106(46), 19227-19232 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1073/pnas.0907459106. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0907459106>
- [38] ADATO, Ronen, Ahmet Ali YANIK, Chih-Hui WU, Gennady SHVETS a Hatice ALTUG. Radiative engineering of plasmon lifetimes in embedded nanoantenna arrays. *Optics Express* [online]. 2010, 18(5) [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1364/OE.18.004526. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-18-5-4526>
- [39] BAGHERI, Shahin, Harald GIESSEN a Frank NEUBRECH. Large-Area Antenna-Assisted SEIRA Substrates by Laser Interference Lithography. *Advanced Optical Materials* [online]. 2014, 2(11), 1050-1056 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1002/adom.201400218. ISSN 21951071. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201400218>
- [40] AOUBANI, Heykel, Hana ŠÍPOVÁ, Mohsen RAHMANI, Miguel NAVARRO-CIA, Kateřina HEGNEROVÁ, Jiří HOMOLA, Minghui HONG a Stefan A. MAIER. Ultrasensitive Broadband Probing of Molecular Vibrational Modes with Multifrequency Optical Antennas. *ACS Nano* [online]. 2012, 7(1), 669-675 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1021/nn304860t. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn304860t>
- [41] KATS, Mikhail A., Romain BLANCHARD, Patrice GENEVET, Zheng YANG, M. Mumtaz QAZILBASH, D. N. BASOV, Shriram RAMANATHAN a Federico CAPASSO. Thermal tuning of mid-infrared plasmonic antenna arrays using a phase change material. *Optics Letters* [online]. 2013, 38(3) [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1364/OL.38.000368. ISSN 0146-9592. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-38-3-368>
- [42] PRYCE, Imogen M., Koray AYDIN, Yousif A. KELAITA, Ryan M. BRIGGS a Harry A. ATWATER. Highly Strained Compliant Optical Metamaterials with Large Frequency Tunability. *Nano Letters* [online]. 2010, 10(10), 4222-4227 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1021/nl102684x. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl102684x>
- [43] NEUBRECH, Frank, Daniel WEBER, Dominik ENDERS, Tadaaki NAGAO a Annemarie PUCCI. Antenna Sensing of Surface Phonon Polaritons. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2010, 114(16), 7299-7301 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1021/jp908921y. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp908921y>

- [44] HUCK, Christian, Jochen VOGT, Tomáš NEUMAN, Tadaaki NAGAO, Rainer HILLENBRAND, Javier AIZPURUA, Annemarie PUCCI a Frank NEUBRECH. Strong coupling between phonon-polaritons and plasmonic nanorods. *Optics Express* [online]. 2016, **24**(22) [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1364/OE.24.025528. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-24-22-25528>
- [45] *Symmetric and anti-symmetric BCs in FDTD and MODE* [online]. [cit. 2020-06-25]. URL <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360034382694>
- [46] LIU, Li-Hong, William J. I. DEBENEDETTI, Tatiana PEIXOTO, et al. Morphology and chemical termination of HF-etched Si 3 N 4 surfaces. *Applied Physics Letters* [online]. 2014, **105**(26) [cit. 2020-09-09]. DOI: 10.1063/1.4905282. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4905282>
- [47] BŘÍNEK, Lukáš, Michal KVAPIL, Tomáš ŠAMOŘIL, et al. Plasmon Resonances of Mid-IR Antennas on Absorbing Substrate: Optimization of Localized Plasmon-Enhanced Absorption upon Strong Coupling Effect. *ACS Photonics* [online]. 2018, **5**(11), 4378-4385 [cit. 2020-06-11]. DOI: 10.1021/acsphotonics.8b00806. ISSN 2330-4022. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsphotonics.8b00806>
- [48] KANAMORI, Yoshiaki, Tomoki SHIMIZU, Shin-Ichiro NOMURA a Kazuhiro HANE. Fabrication of refractive index sensors using polarization independent metamaterial and their application to chemical concentration measurement and DNA detection. *Electronics and Communications in Japan* [online]. 2019, **102**(10), 34-40 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1002/ecj.12208. ISSN 1942-9533. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ecj.12208>
- [49] MALINSKY, Michelle Duval, K. Lance KELLY, George C. SCHATZ a Richard P. VAN DUYNE. Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2001, **123**(7), 1471-1482 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1021/ja003312a. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja003312a>

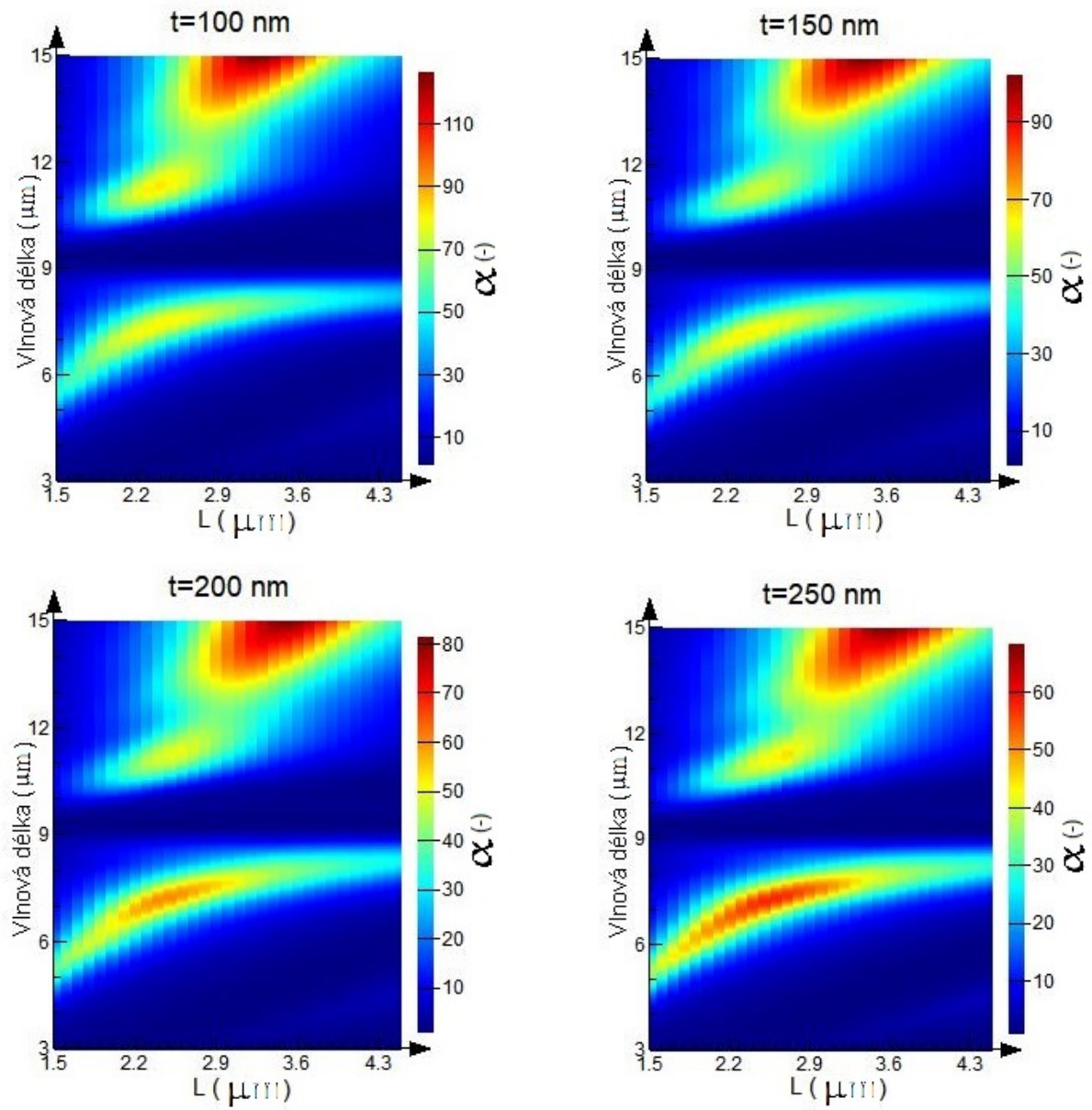
Seznam použitých zkratek

LSP - lokalizovaný povrchový plazmon
SPP - povrchový plazmonový polariton
SERS - povrchově zesílený Ramanův rozptyl
SERRS - povrchově zesílený rezonanční Ramanův rozptyl
PEF - povrchově zesílená fluorescence
SEIRA - povrchově zesílená infračervená absorpce
FDTD - konečné difference v časové doméně
SRON - oxynitrid křemíku
SEM - rastrovací elektronový mikroskop
PMMA - polymethylmethakrylát
ODT - 1-octadecanethiol

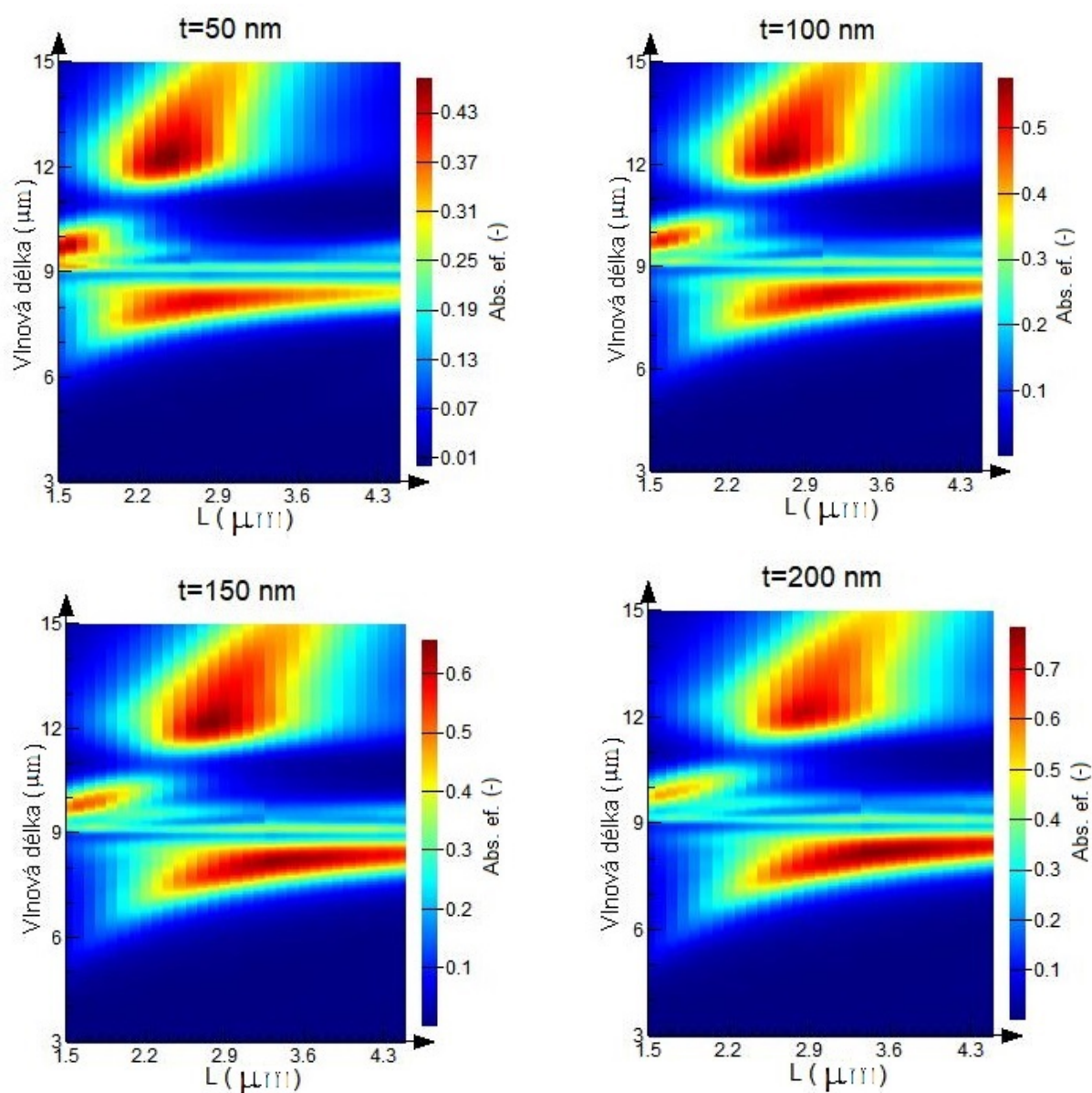
Dodatek



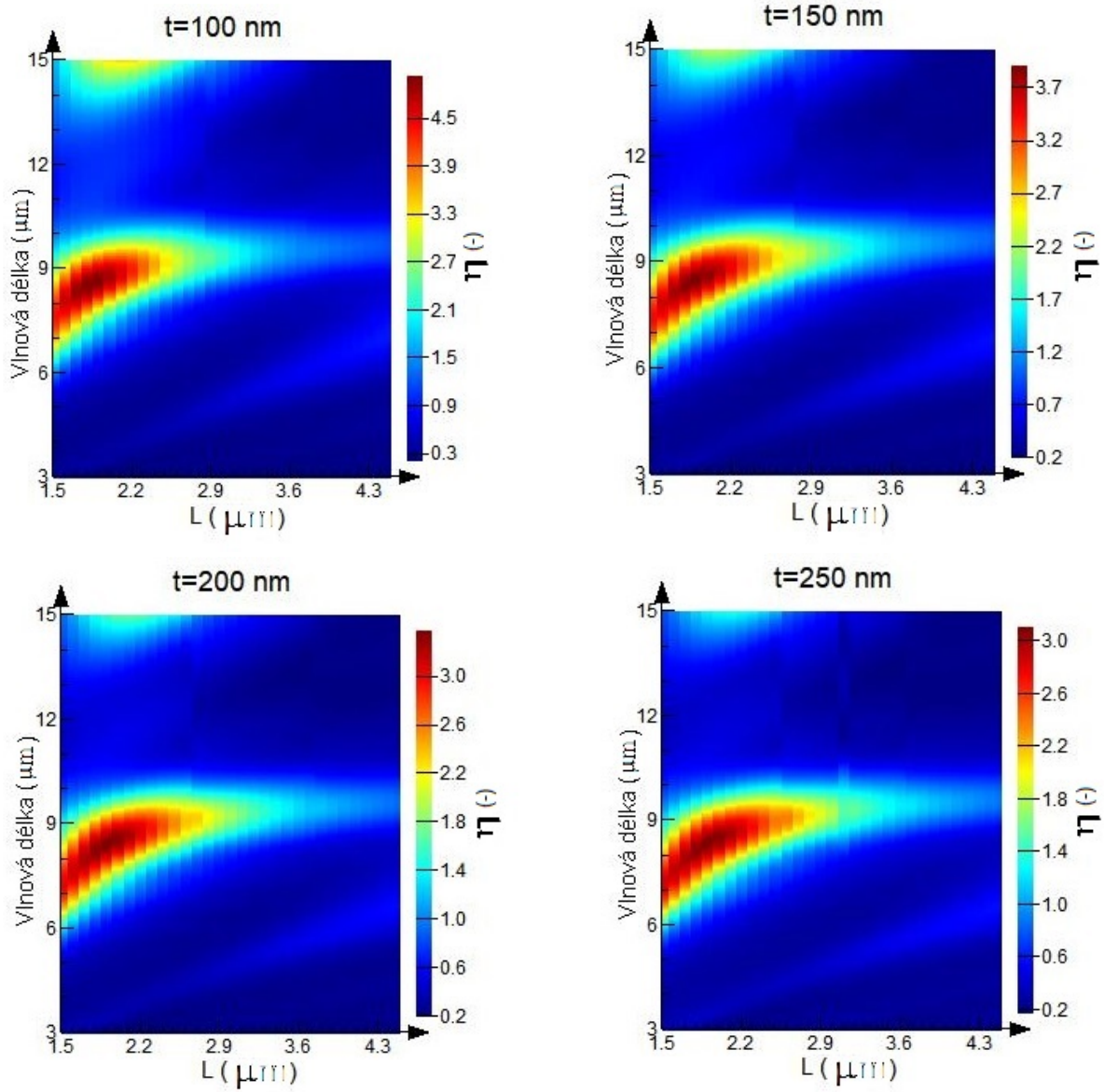
Obrázek D1: Průběhy zesílení elektrického pole v tenké vrstvě SiO_2 .



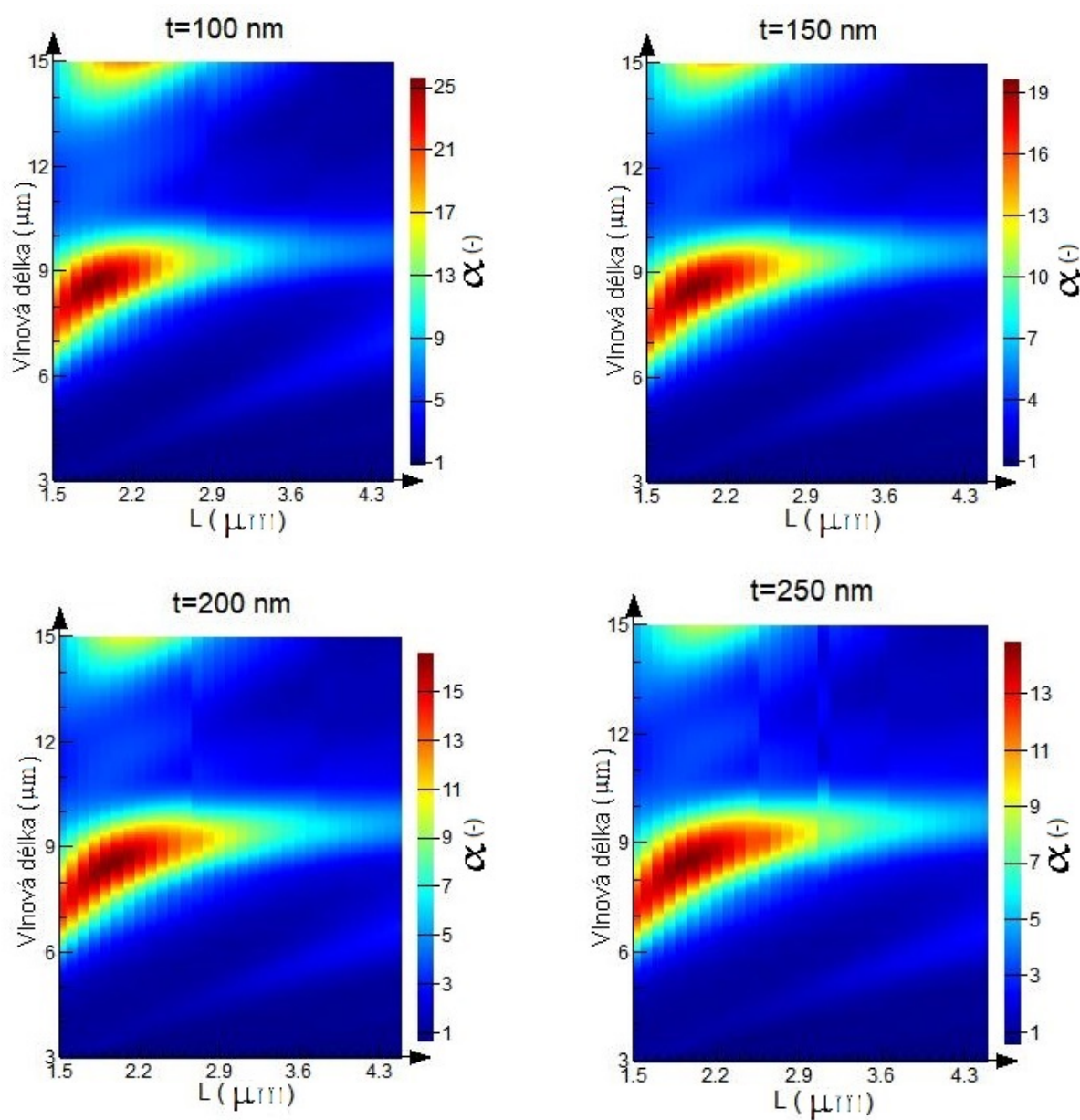
Obrázek D2: Průběhy zesílení absorpce energie vlivem antén v tenké vrstvě SiO_2 .



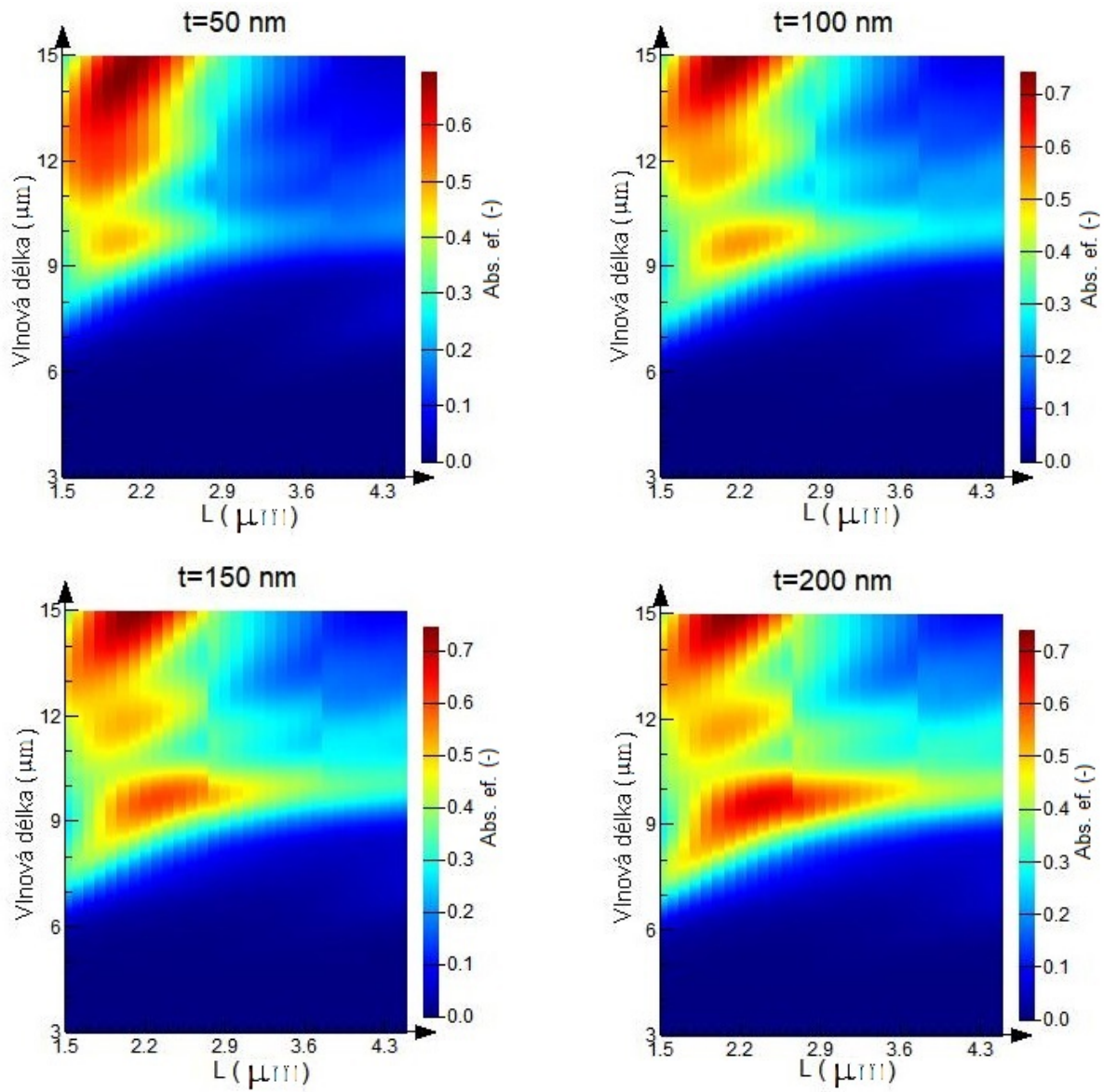
Obrázek D3: Průběhy absorpční efektivity v tenké vrstvě SiO_2 .

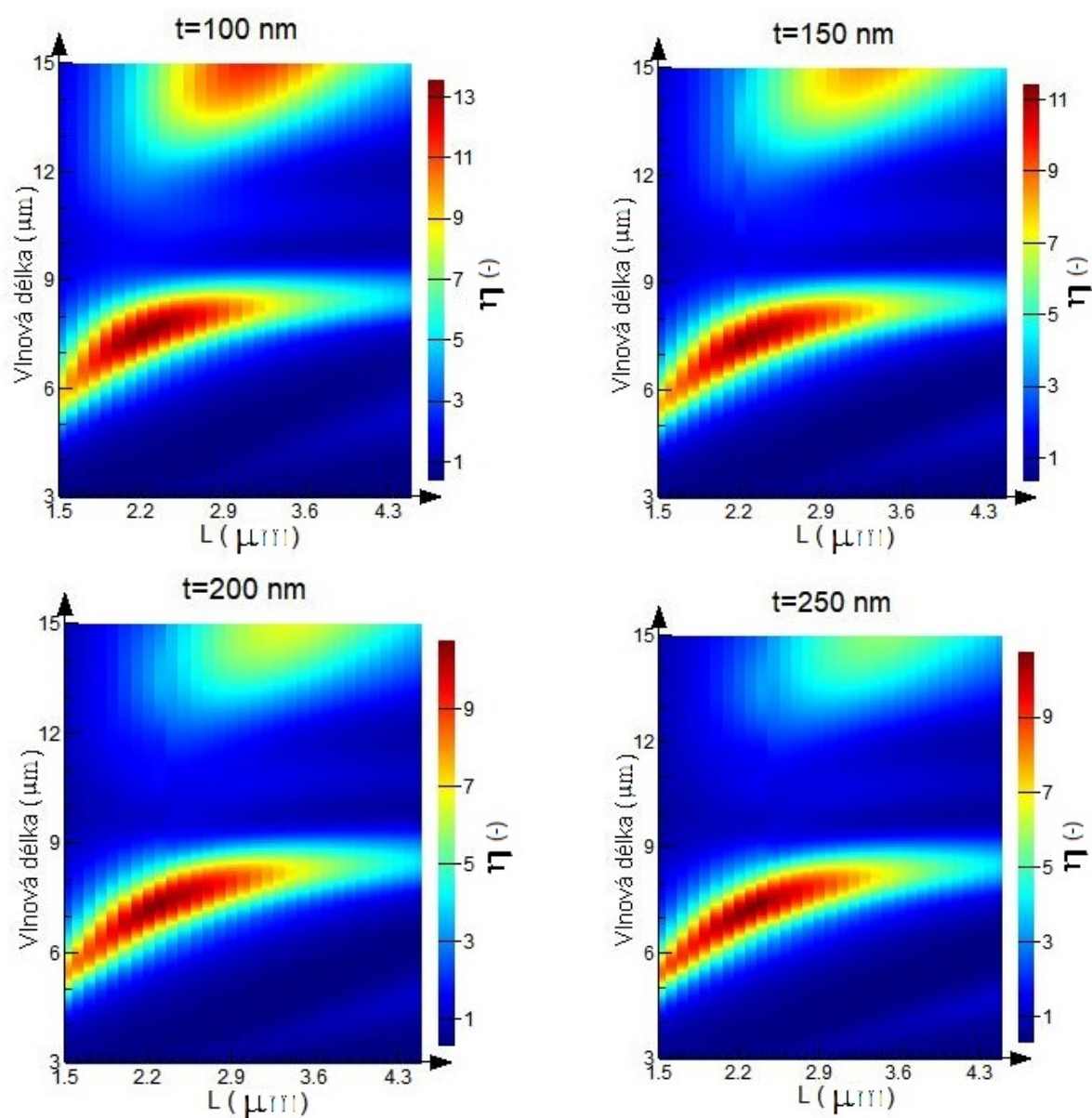


Obrázek D4: Průběhy zesílení elektrického pole v tenké vrstvě Si_3N_4 .

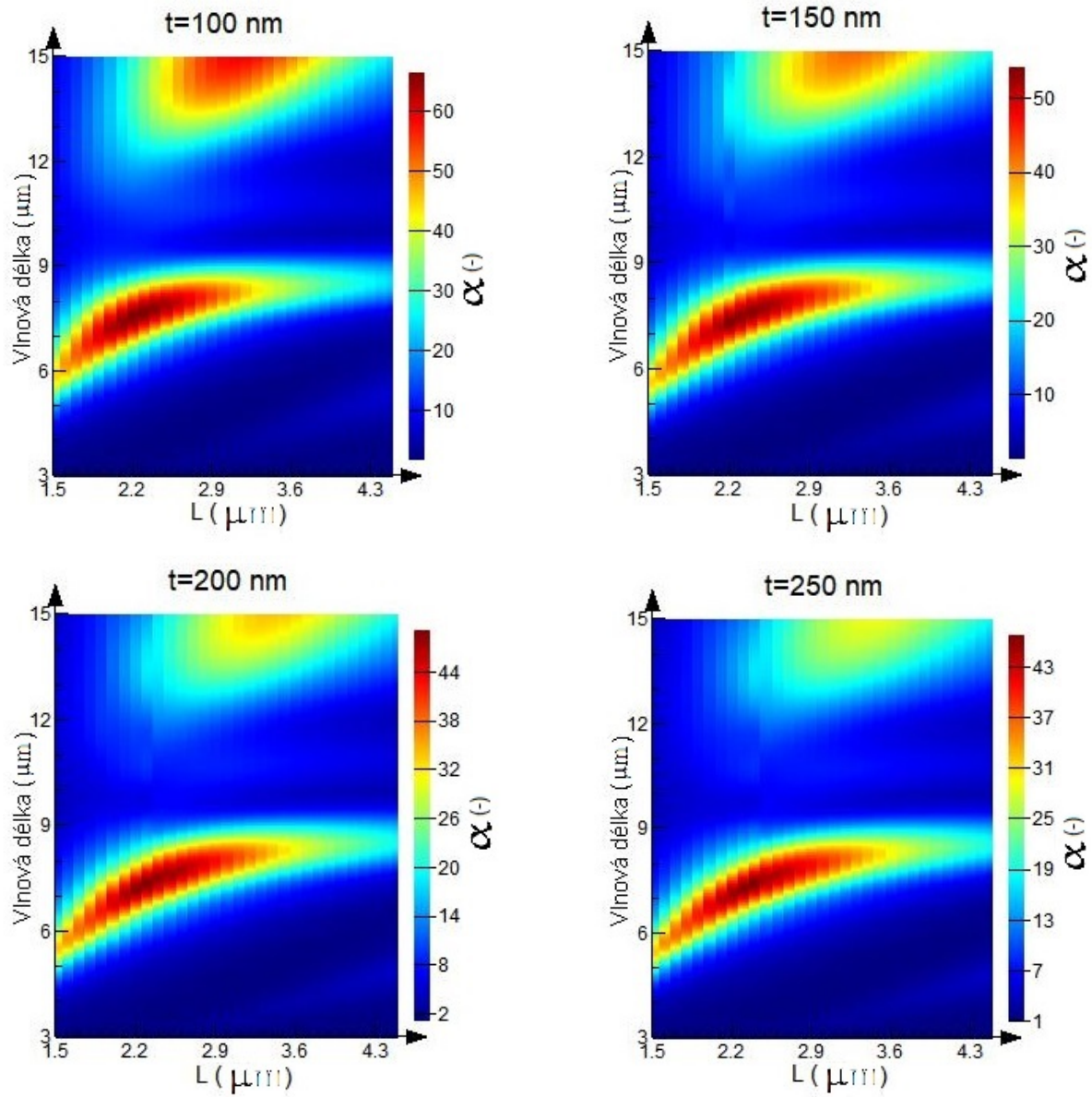


Obrázek D5: Průběhy zesílení absorpce energie vlivem antén v tenké vrstvě Si_3N_4 .

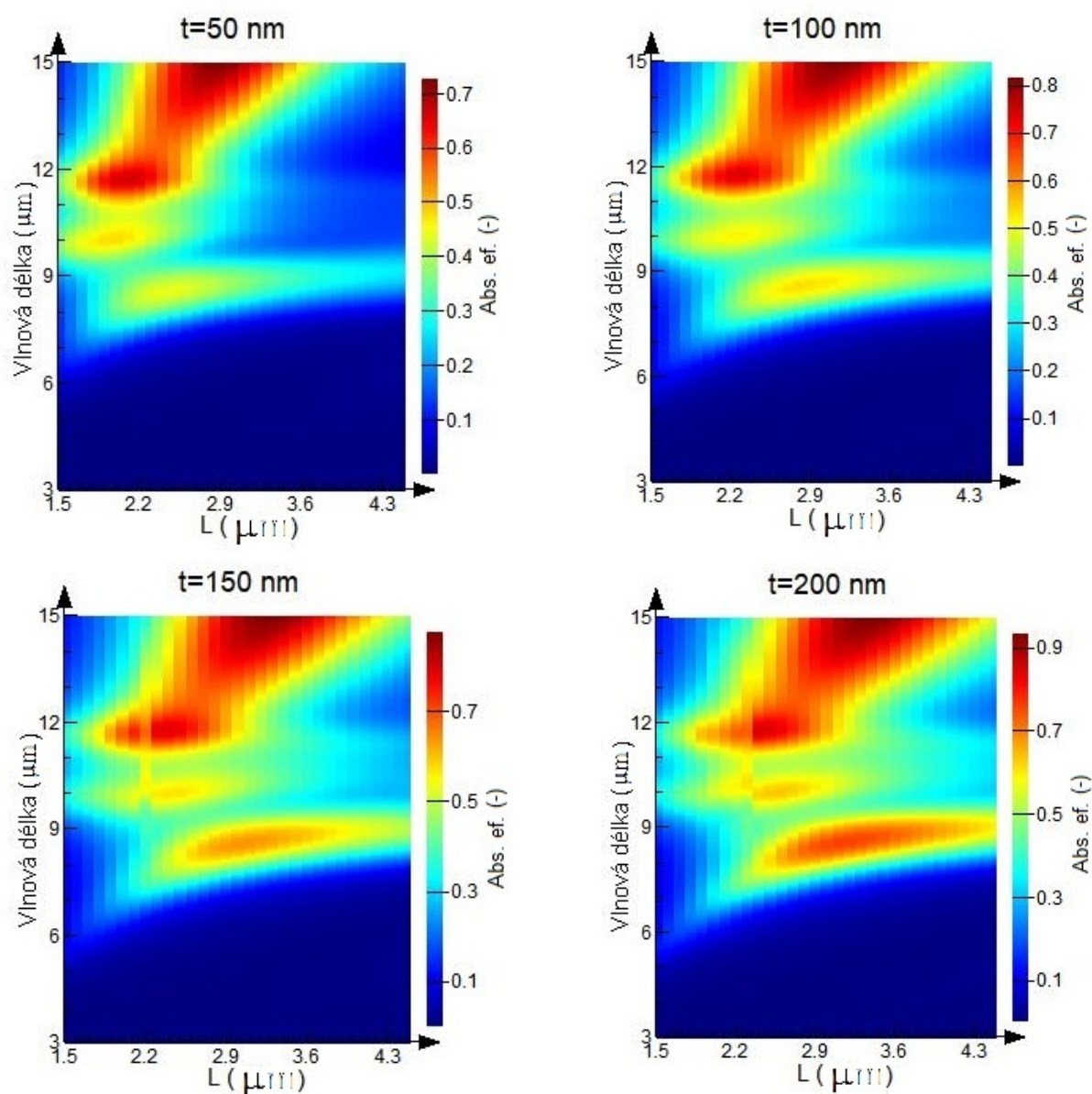
Obrázek D6: Průběhy absorpční efektivity v tenké vrstvě Si_3N_4 .



Obrázek D7: Průběhy zesílení elektrického pole v tenké vrstvě oxynitridu křemíku.



Obrázek D8: Průběhy zesílení absorpce energie vlivem antén v tenké vrstvě oxynitridu křemíku.



Obrázek D9: Průběhy absorpční efektivity v tenké vrstvě oxynitridu křemíku.

Výpočetní skripty vyhodnocení veličin

```

tstep=5;                                # Počet kroků tloušťky tenké vrstvy
lstep=31;                                # Počet kroků délky antén

X=1.1e-6;                                # Rozměry horní plochy monitoru absorbovaného
Y=1e-6;                                  # výkonu v tenké vrstvě

x=getdata('Pabs-SiO2::field', 'x');      # Polohové vektory monitoru
y=getdata('Pabs-SiO2::field', 'y');      # absorbovaného výkonu

for(lst=1:lstep) {                       # automatizace scriptu pro extrakci
    for(tst=1:tstep) {                   # dat ze všech simulací
        simfile='delka_'+num2str(lst)+'tloustka_'+num2str(tst)+'.fsp';
        load(simfile);

        E=getresult('Pabs-SiO2::field', 'E'); # Výpočet zesílení intenzity elektrického
        E2=E.E2;                             # pole v tenké vrstvě pod gapem
        Z=(0.05e-6)*tst;
        V=X*Y*Z;
        z=getdata('Pabs-SiO2::field', 'z');
        E2t=integrate(E2,1:3, x, y, z);
        E2a=E2t/V;

        sigma=getresult('cross_section_scat', 'sigma');
        sigma=sigma.sigma;                   # Výpočet rozptylových průřezů antén

        Pabst=getresult('Pabs-SiO2', 'Pabs_total');
        Pabst=Pabst.Pabs_total;              # Výpočet absorbovaného výkonu v tenké vrstvě
                                                # pro určení vlivu antén a absorpční efektivity
        resfile='res_delka_'+num2str(lst)+'tloustka_'+num2str(tst);
        matlabsave(resfile, E2a, sigma, Pabst);# Uložení dat ze simulace
    }
}

```

Obrázek D10: Výpočetní skript v Lumerical FDTD Solutions.

```

clear all; close all;

lstep=31;                % Definování rozměrů
tstep=5;                 % matic vyhodnocovaných
lamstep=601;            % veličin

S_gap=1.1;               % Určení plochy zdroje světla
S_source=28.8;           % a monitoru v gapu

Enh=zeros(lamstep, lstep, tstep);
Msig=zeros(lamstep, lstep, tstep);
Mvliv=zeros(lamstep, lstep, tstep);
AbsE=zeros(lamstep, lstep, tstep);

for t=1:tstep             % Automatizace pro vyhodnocení
                        % všech simulací
    refname=['res_tloustka_' num2str(t) '.mat'];
    load(refname);        % Načtení výsledků referenčních
                        % simulací
    for l=1:lstep
        resname=['res_delka_' num2str(l) 'tloustka_' num2str(t) '.mat'];
        load(resname);    % Načtení výsledků simulací

        Enh(:, l, t)=E2a(:);           % Stanovení zesílení pole
        Msig(:, l, t)=sigma(:);        % Stanovení rozptyl. průř.
        Mvliv(:, l, t)=Pabst./Pref;     % Výpočet vlivu antén na absorpci
        AbsE(:, l, t)=Pabst*S_source/S_gap; % Výpočet absorpční efektivity

        clear E2a Pabst sigma;

    end

    clear Pref;

end

```

Obrázek D11: Výpočetní skript v Matlabu.