

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

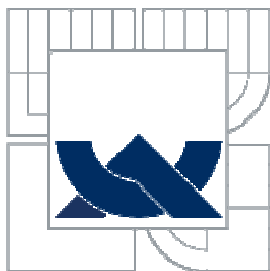
LOKALIZOVANÉ PLAZMONOVÉ REZONANCE A
FOTOLUMINISCENCE

BAKALÁRSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ZOLTÁN ÉDES

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

LOKALIZOVANÉ PLAZMONOVÉ REZONANCE A FOTOLUMINISCENCE

LOCALIZED PLASMON RESONANCE AND PHOTOLUMINESCENCE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ZOLTÁN ÉDES

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

PROF. RNDR. TOMÁŠ ŠIKOLA, CSC.

BRNO 2010

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá lokalizovanými povrchovými plazmony a jejich využití k zesílení fotoluminiscence v materiálu.

Summary

The bachelor thesis will deal with localized surface plasmons and their utilization for an enhancement of photoluminescence of matter.

Klíčová slova

Plazmonika, lokalizované povrchové plazmony, fotoluminiscence.

Keywords

Plasmonics, localized surface plasmons, photoluminescence.

ÉDES, Z. *Lokalizované plazmonové rezonance a fotoluminiscence*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 36 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze pod odborným vedením Prof. RNDr. Tomáše Šikoly, CSc. a s použitím literatury, kterou uvádím v seznamu použité literatury.

V Brně 28. května 2010

Poděkování

Děkuji Prof. RNDr. Tomáši Šikolovi, CSc za odborné vedení, konzultace a opravy při psaní této práce. Zároveň bych rád poděkoval Ing. Lukáši Břínkovi za rady a pomoc při provedení simulací.

Soli Deo Gloria!

Obsah

ÚVOD.....	8
1 TEORETICKÉ ZÁKLADY	9
1.1 Maxwellovy rovnice	9
1.2 Elektromagnetické vlny	10
1.3 Optické vlastnosti kovů	11
2 PLAZMONOVÉ POLARITONY	13
2.1 Povrchové plazmonové polaritony	13
3 LOKALIZOVANÉ POVRCHOVÉ PLAZMONY	16
3.1 Kvazistatická aproximace	16
3.2 Mieho teorie.....	20
4 FOTOLUMINISCENCE	24
4.1 Excitace	24
4.2 Relaxace a emise	25
4.3 Zesílení fotoluminiscence užitím rezonance lokalizovaných plazmonů	26
5 VÝPOČTY A SIMULACE.....	28
5.1 Výpočetní programy	28
5.2 Výsledky simulací a výpočtů.....	29
LITERATURA	38

Úvod

Plazmonika je rychle rozvíjejícím se oborem fyziky, která se zabývá interakcí elektromagnetického záření s vodivostními elektrony látky. Při splnění specifických podmínek může vzniknout na rozhraní kov-dielektrikum vazba mezi dopadající elektromagnetickou vlnou a vodivostními elektrony a může vzniknout elektromagnetická vlna silně vázaná na povrch. Tyto vlny jsou tzv. povrchové plazmonové polaritony. Povrchové plazmonové polaritony byly pozorovány a v některých případech i teoreticky popsány už na začátku dvacátého století (např. Woodovy experimenty z roku 1902). Plazmonika se ovšem začala intenzívně rozvíjet až na konci dvacátého století v důsledku rozvoje nanotechnologie a výpočetní techniky.

Tato práce je věnována studiu lokalizovaných povrchových plazmonových polaritonů, které mohou být v budoucnosti využívány v medicíně, ve výpočetní technice, v solárních článcích atd.

Cílem předkládané práce bylo studovat rezonance lokalizovaných povrchových plazmonových polaritonů. První kapitola se zabývá teoretickými základy z oblasti teorie elektromagnetického pole a fyziky pevných látek, které jsou nezbytné ke studiu problematiky. V další kapitole jsou krátce zmíněny vlastnosti povrchových plazmonových polaritonů. Třetí kapitola se věnuje tématice lokalizovaných plazmonových polaritonů a uvádí způsoby analytického výpočtu jejich rezonanční frekvence užitím kvazistatické aproximace a Mieho teorie. Tématem 4. kapitoly je fyzikální podstata fotoluminiscence. Tato kapitola se zabývá i vlivem lokalizovaných povrchových plazmonů na intenzitu fotoluminiscenčního záření. V závěrečné kapitole jsou uvedeny výsledky simulací a výpočtů, které byly prováděny na zlatých a stříbrných nanokuličkách a zhodnocen používaný geometrický model z hlediska využití v zesílení fotoluminiscenčního záření.

1 Teoretické základy

Tato kapitola se zabývá základními principy a zákony potřebnými ke studiu lokalizovaných plazmonových rezonancí. Obsah kapitoly tvoří stručný úvod do teorie elektromagnetického pole a výklad základů optických vlastostí kovů. Při zpracování této kapitoly bylo čerpáno z [1] a [2], ve kterých jsou daná témata podrobně vysvětlená.

1.1 Maxwellovy rovnice

Fundamentální rovnice popisující elektromagnetické pole jsou Maxwellovy rovnice (Maier):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.2)$$

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

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

Tyto rovnice, psané v tzv. diferenciálním tvaru, vysvětlují všechny elektromagnetické jevy a propojují elektrické a magnetické pole. Dále vektory elektrické indukce $\mathbf{D}$ a elektrické intenzity $\mathbf{E}$ jsou propojené rovnicí

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.5)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua a $\mathbf{P}$ je polarizace.

Vektory magnetické indukce $\mathbf{B}$, a intenzity magnetického pole $\mathbf{H}$ jsou propojené rovnicí:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (1.6)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua a $\mathbf{M}$ je magnetizace.

Maxwellovy rovnice definují pole generované proudy a náboji, ale nepopisují jak tyto proudy a náboje vznikají. To znamená, že k řešení Maxwellových rovnic potřebujeme tzv. konstitutivní (nebo materiálové) vztahy, které popisují chování látky v elektromagnetickém poli. Pro lineární ($\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$ a $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$) a izotropní média mají tyto vztahy tvar:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (1.9)$$

kde ϵ_r a μ_r jsou relativní permitivita resp. permeabilita prostředí a kde σ je specifická vodivost. V dalším se budeme omezovat na homogenní, nemagnetická a časově disperzní média, to znamená, že $\mu_r = 1$ a ϵ_r a σ nezávisí na poloze, pouze na úhlové frekvenci elektromagnetické vlny ω .

1.2 Elektromagnetické vlny

V oblastech vakua bez volných nábojů a proudů dostaneme úpravou Maxwellových rovnic vlnovou rovnici pro $\mathbf{E}$ a $\mathbf{B}$:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.10)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.11)$$

kde $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ je rychlost šíření vln a operátor ∇^2 je definován následujícím způsobem:

$$\nabla^2 \equiv \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot) - \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \quad (1.12)$$

Z toho pak vyplývá, že každé řešení Maxwellových rovnic je řešením i vlnové rovnice. Opak však neplatí, tj. ne každé řešení vlnových rovnic vyhovuje Maxwellovým rovnicím. Víme, že monochromatické rovinné vlny

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cdot \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t)) \quad (1.13)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cdot \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t)) \quad (1.14)$$

jsou řešením vlnové rovnice. Dosazením (1.3) do (1.4) dostaneme, že pokud platí podmínky:

$$\mathbf{k} \perp \mathbf{E} \text{ a } \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega \mathbf{B} \quad (1.15)$$

monochromatické rovinné vlny jsou řešením i Maxwellových rovnic.

V homogenním nevodivém prostředí bez volných nábojů a proudů dostaneme z Maxwellových rovnic analogickou úvahou a za předpokladu harmonické časové závislosti polí $\sim \exp(-i\omega t)$ tzv. Helmholtzovy rovnice:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - k^2 \mathbf{E} = 0, \quad (1.16)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - k^2 \mathbf{B} = 0, \quad (1.17)$$

kde $k^2 = \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \omega^2$, pak rychlost šíření vln je $v = 1/\sqrt{\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r}$.

Dá se ukázat, že rovinná monochromatická vlna je řešením Helmholtzových i Maxwellových rovnic pokud platí předpoklady (1.15). Můžeme tedy říci, že elektromagnetické vlny jsou tvořeny na sebe kolmo oscilujícími vektory elektrického a magnetického pole, které jsou kolmé na směr vlnového vektoru $\mathbf{k}$.

1.3 Optické vlastnosti kovů

Každý materiál ovlivňuje nějakým způsobem šíření elektromagnetických vln. To můžeme vidět na mnoha příkladech každodenního života u světla. Například voda a sklo odrážejí jenom malou část dopadajícího světla, většinu propouští, černé materiály naopak absorbují většinu dopadajícího světla a kovy, jako například stříbro, jsou lesklé a neprůhledné, protože velmi dobře odrážejí světlo.

Tyto jevy jsou vlastně důsledky optických vlastností daných materiálů. Ke kvantitativnímu popsání optických vlastností používáme nejčastěji následující dvě veličiny: komplexní index lomu

$$N = n + ik \quad (1.18)$$

a komplexní dielektrickou funkci (relativní permitivitu):

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1.19)$$

Tyto veličiny však nejsou nezávislé, jsou propojeny vztahem:

$$N = \sqrt{\varepsilon} \quad (1.20)$$

Z toho pak dostaneme pro reálné a imaginární části:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (1.21)$$

$$\varepsilon'' = 2nk \quad (1.22)$$

$$n = \left(\frac{\varepsilon'}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon' + \varepsilon''} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

$$k = \left(-\frac{\varepsilon'}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon' + \varepsilon''} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.24)$$

V dalším textu budeme pomocí jednoduchého modelu zkoumat optické vlastnosti kovů.

Drudeho model

Paul Drude navrhl svůj model v roce 1905. Model je založen na představě, že elektrony v kovu se mohou volně pohybovat, vzájemně na sobě nepůsobí, a nejsou vázány k pozitivním iontům krystalu, a tak tvoří volný tzv. elektronový plyn. Při pohybu se elektrony srážejí dokonale pružně a frekvence těchto srážek je $\gamma = 1/\tau$, kde τ je tzv. relaxační doba.

Při působení vnějšího elektrického pole můžeme napsat pohybovou rovnici elektronu ve tvaru:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E} \quad (1.25)$$

Předpokládáme, že intenzita elektrického pole se mění harmonicky v čase, tj.

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cdot \exp(-i\omega t) \quad (1.26)$$

Řešením pohybové rovnice dostaneme pro posunutí elektronu vlivem harmonické síly:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (1.27)$$

Posunutí elektronů vůči kladným iontům způsobuje polarizaci materiálu. Velikost polarizace v jednotkovém objemu je

$$\mathbf{P} = -n\mathbf{ex} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}, \quad (1.28)$$

kde n je hustota elektronů. Dosazením tohoto vztahu do (1.5) dostaneme:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} - \frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) \mathbf{E}, \quad (1.29)$$

kde $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}$ je tzv. plazmová frekvence volného elektronového plynu. Porovnáním (1.29) a (1.7) dostaneme pro dielektrickou funkci:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (1.30)$$

Reálná a imaginární část dielektrické funkce pak má tvar:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.31)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.32)$$

2 Plazmonové polaritony

Kvantum oscilací elektronového plynu v kovech nazýváme plazmonem. Plazmonové polaritony jsou kvazičástice vzniklé spřažením oscilací elektromagnetické pole a oscilací plynu volných elektronů v kovu. Když oscilace hustoty elektronů jsou na povrchu, hovoříme o povrchových plazmonových polaritonech, když v objemu pak o objemových plazmonových polaritonech.

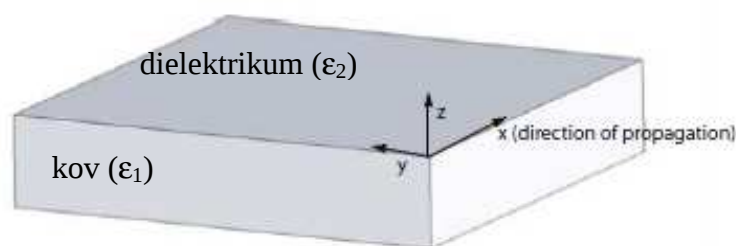
Vlivem podélných oscilací hustoty povrchových elektronů může vzniknout na rozhraní kov-dielektrikum v blízkém poli velmi silné elektromagnetické pole, které evanescentně klesá kolmo na rozhraní v obou směrech- hovoříme o elektromagnetické vlně vázané na povrch.

Při zpracování této kapitoly jsme použili jako zdroj knihu [1].

2.1 Povrchové plazmonové polaritony

Ke zkoumání vlastností povrchových plazmonových polaritonů (zkráceně pro jednoduchost povrchových plazmonů) budeme řešit Maxwellovy rovnice bez vnějších proudů a nábojů na hladkém rozhraní. Řešením jsou vlny vázané na povrch kovu. Kvůli stručnosti zde uvedeme jenom geometrii problému a výsledky.

Předpokládejme šíření vlny ve směru osy x a nezávislost na směru osy y :



Obr 2.1 Rozhraní kov-dielektrikum Převzato z. [1]

Pro rozhraní kov-dielektrikum dostáváme, že povrchové plazmony existují jenom s polarizací TM, to znamená, že jenom komponenty E_x , E_z a H_y jsou nenulové:

$z > 0$

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.1)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.2)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.3)$$

a $z < 0$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.4)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.5)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.6)$$

kde $\beta = k_x$ je průmět vlnového vektoru do směru x, tedy tzv. propagační konstanta,

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1 \quad (2.7)$$

je průmět vlnového vektoru ve směru z v kovu,

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \quad (2.8)$$

je průmět vlnového vektoru ve směru z, v dielektriku a ε_2 je dielektrická konstanta dielektrika a ε_1 je komplexní dielektrická funkce kovu.

Z podmínek spojitosti na rozhraní dostaneme, že $A_1 = A_2$ a

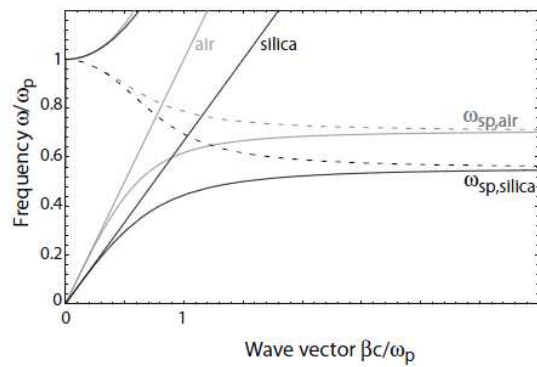
$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.9)$$

Z toho pak dostaneme pro propagační konstantu:

$$\beta = k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (2.10)$$

Tento vztah je vlastně disperzním vztahem (protože $\varepsilon_1 = f(\omega)$ a $\varepsilon_2 = f(\omega)$) pro povrchové plazmonové polaritony šířící se na rozhraní dvou poloprostorů.

Grafické zobrazení tohoto disperzního vztahu je provedeno pro Drudeho kovy se zanedbatelnou frekvencí srážek pro dvě různá dielektrická prostředí (vzduch, SiO_2) na obr. 2.2. Přímký v grafu ukazují disperzní vztahy pro světlo šířící se ve vzduchu a v SiO_2 .



Obr. 2.2 Disperzní vztah povrchových plazmonových polaritonů, normovaný k ω_p .
Převzato z [1].

Z obrázku 2.2 vidíme, že vlnový vektor povrchových plazmonů je vždy větší než vlnový vektor světla o stejné frekvenci. Z toho vyplývá, že povrchové plazmony nemůžeme vybudit přímým dopadem světla na rozhraní. Z grafu je zřejmé, že se při nízkých frekvencích obě disperzní křivky přibližně blíží. Při těchto frekvencích můžeme vybudit povrchové plazmony přímým dopadem světla (tzv. Sommerfeldovy-Zenneckovy vlny). V ostatních případech však musíme používat speciální techniky k vybuzení povrchových plazmonů, jako je např. excitace hranolem, mřížkou nebo mikroskopem v blízkém poli [1] atd.

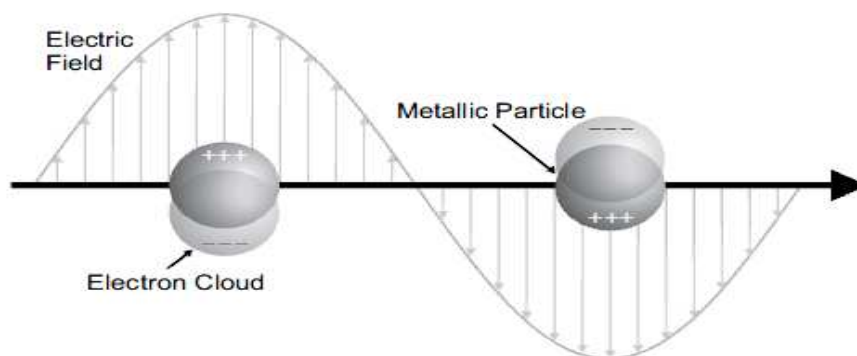
3 Lokalizované povrchové plazmony

Speciálním případem povrchových plazmonů jsou lokalizované povrchové plazmony. Jsou to vlastně excitace vodivostních elektronů v kovových nanostrukturách konečných rozměrů spřažené s elektromagnetickým polem (Maier). Proto jim říkáme, že jsou lokalizované, neboť pohyb elektronů je omezen velikostí a tvarem nanočástic. Výhodou lokalizovaných plazmonů je, že mohou být vybudeny přímo elektromagnetickým zářením bez toho, abychom museli použít speciální metody na zvyšování vlnového vektoru dopadající vlny, jako u povrchových plazmonů.

Při dopadu elektromagnetické vlny a vhodné volbě velikosti a materiálu částice může nastat rezonance lokalizovaných povrchových plazmonů (krátce rezonance lokalizovaných plazmonů), při které uvnitř částice a v blízkém poli dojde k zesílení elektromagnetického pole. V této kapitole budeme hledat podmínky rezonance povrchových plazmonů na kovových nanokuličkách užitím kvazistatické aproximace a Mieho-teorie.

Tato kapitola byla zpracována podle [1].

3.1 Kvazistatická aproximace



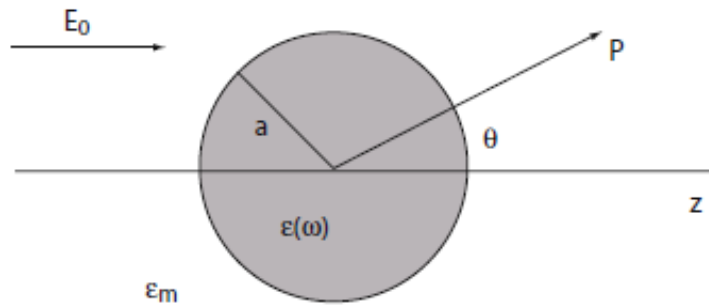
Obr. 3.1 Kovová koule v elektromagnetickém poli. Převzato z [4].

Užitím této aproximace můžeme vypočítat rezonanční frekvence a zesílení pole analyticky. Aproximace spočívá v tom, že uvažujeme případ, když průměr kuličky d je mnohem menší, než vlnová délka záření, s kterým interaguje kulička ($\lambda \gg d$) a tak můžeme považovat fáze oscilujícího pole za konstantu v celém objemu kuličky (zanedbáme tak tzv.

retardaci pole). Prostorové rozložení náboje tak můžeme řešit jako problém z elektrostatiky a až po určení prostorového rozložení přidáme k řešení časovou závislost.

Při řešení jsme používali literaturu [2], kde je problém koule v elektrostatickém poli vyřešený.

Homogenní izotropní kovová koule s dielektrickou funkcí $\epsilon(\omega)$ je v počátku souřadnicové soustavy a nachází se v homogenním elektrostatickém poli $\mathbf{E} = E_0 \hat{\mathbf{z}}$ (viz obr. 3.2). Kouli obklopuje homogenní, neabsorbující médium s dielektrickou konstantou ϵ_m . Rozložení potenciálu určíme řešením Laplaceovy rovnice $\nabla^2 \Phi = 0$ a následně rozložení elektrické intenzity ze vztahu $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$.



Obr. 3.2 Geometrie problému. Převzato z [1].

Kvůli sférické symetrii budeme řešit Laplaceovu rovnici ve sférických souřadnicích (r, ϕ, θ) :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = 0. \quad (3.1)$$

Řešení předpokládáme ve tvaru:

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \frac{U(r)}{r} P(\theta) F(\phi). \quad (3.2)$$

Dosazením (3.2) do (3.1) a po úpravě dostaneme:

$$r^2 \sin^2 \theta \left(\frac{U''}{U} + \frac{1}{P r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta P') \right) = -\frac{F''}{F}. \quad (3.3)$$

Protože pravá a levá strana se rovnají pro všechna r, ϕ a θ , obě strany se musejí rovnat konstantě, kterou označíme m^2 . Rovnice (4.1) se tak rozpadne na dvě rovnice:

$$F'' + m^2 F = 0 \quad (3.4)$$

$$r^2 \frac{U''}{U} = -\frac{1}{P \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta P') + \frac{m^2}{\sin^2 \theta}. \quad (3.5)$$

Levá strana rovnice (3.5) závisí pouze na r a pravá strana pouze na θ . To je možné zase jenom v případě, když se obě strany rovnají konstantě. V tomto případě zavedeme konstantu ve tvaru $l(l+1)$.

$$U'' - \frac{l(l+1)}{r^2} U = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta P') + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P = 0. \quad (3.7)$$

Z parciální diferenciální rovnice (3.1) jsme předpokladem (3.2) dostali tři obyčejné diferenciální rovnice (3.4), (3.6) a (3.7) které už umíme řešit analyticky. Řešením rovnice (3.4) je

$$F(\phi) = \exp(\pm im\phi), \quad (3.8)$$

kde m je komplexní konstanta. Ze symetrie problému musí platit podmínka $F(\phi) = F(\phi+2\pi)$ a z toho plyne, že m může nabývat jenom hodnot $m = 0, 1, 2 \dots$. Dále ze symetrie rovněž vyplývá, že potenciál nezávisí na azimutálním úhlu, z čehož plyne, že $m = 0$ a

$$F(\phi) = 1. \quad (3.9)$$

Řešení rovnice (3.6) má tvar:

$$U(r) = A_l r^l + B_l r^{-l-1}, \quad (3.10)$$

kde obecně A_l a B_l jsou komplexní konstanty. Význam indexu l objasníme v dalším textu. Pomocí substituce $x = \cos \theta$ a užitím vztahu $m = 0$ dostaneme z rovnice (3.7) tzv. Legendreovu rovnici:

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{dP}{dx} \right) + l(l+1)P = 0. \quad (3.11)$$

Řešením této rovnice jsou Legendrovy polynomy:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l, \quad (3.12)$$

kde $l = 0, 1, 2, \dots$ je stupeň polynomu.

Obecné řešení Laplaceovy rovnice je dáno lineární kombinací součinu funkcí $U_l(r)$ a $P_l(\theta)$:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l + B_l r^{-l-1}) P_l(\cos \theta). \quad (3.13)$$

K určení konstant A a B využijeme okrajové podmínky na povrchu koule a v nekonečnu. Hledané konstanty jsou různé vně a uvnitř koule, proto řešení rozdělíme na dvě části a potenciál vně koule budeme značit jako $\Phi^e(r, \theta)$ a potenciál uvnitř koule označíme jako $\Phi^i(r, \theta)$.

$$\Phi^e(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l + B_l r^{-l-1}) P_l(\cos \theta) \quad (3.14)$$

$$\Phi^i(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (C_l r^l + D_l r^{-l-1}) P_l(\cos \theta). \quad (3.15)$$

Intenzita elektrického pole musí být v nekonečnu E_0 , takže pro potenciál musí platit podmínka:

$$\Phi|_{r \rightarrow \infty} = -E_0 r \cos \theta. \quad (3.16)$$

Z toho pak plyne že $A_1 = -E_0$ a $A_l = 0$ pro $l \neq 1$. Dále víme že potenciál v počátku nediverguje, to znamená že $D_l = 0$ pro všechna l . Užitím podmínky spojitosti tangenciální složky E a spojitosti normálové složky D dostaneme zbývající neznámé konstanty. Výsledný tvar potenciálu je:

$$\Phi^e(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (3.17)$$

$$\Phi^i(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta. \quad (3.18)$$

Rovnice (3.17) nám říká, že pole vně koule je superpozice dvou polí: první je homogenní pole do kterého umístíme kuličku a druhé je pole dipólu který je umístěn ve středu kuličky. Zavedením dipólového momentu $\mathbf{p}$ dostaneme z rovnice (3.17):

$$\Phi^e(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}, \quad (3.19)$$

kde dipólový moment je:

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0. \quad (3.20)$$

Polarizovatelnost α můžeme zavést pomocí vztahu $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$, kdy dostaneme:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (3.21)$$

Dostali jsme vztah pro komplexní polarizovatelnost malé kuličky ve kvazistatické aproximaci, ze kterého již snadno určíme podmínku pro rezonanční zesílení polarizovatelnosti. Rezonance nastává v případě, když člen $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ nabývá minimální hodnotu. V případě, že $\text{Im}[\varepsilon]$ je zanedbatelné, můžeme napsat:

$$\text{Re}[\varepsilon] = -2\varepsilon_m. \quad (3.22)$$

Tento vztah vyjadřuje tzv. Fröhlichovu podmínku a pro kouli ve vakuu tvořenou „Drudeho kovem“ je splněna při frekvenci:

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (3.23)$$

Rozložení elektrické pole získáme pomocí vztahu $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$:

$$\mathbf{E}^i = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (3.24)$$

$$\mathbf{E}^e = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}, \quad (3.25)$$

kde $\mathbf{n}$ je jednotkový vektor ve směru bodu, ve kterém chceme určit elektromagnetické pole. Je zřejmé, že rezonance polarizovatelnosti působí rezonanční zesílení pole uvnitř i vně kouli. Z předchozích úvah vidíme, že v kvazistatické aproximaci si můžeme kuličku představit jako ideální dipól.

Dosud jsme řešili problém elektrostaticky a získali prostorové rozložení pole v daném okamžiku. Nyní již můžeme k řešení přidat i časovou závislost. Na kuličku necháme dopadat rovinnou elektromagnetickou vlnu, to znamená, že předpokládáme harmonickou závislost intenzity elektrického pole na čase:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t). \quad (3.26)$$

Kmitající elektrické pole indukuje i oscilace dipólu s dipólovým momentem:

$$\mathbf{p}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t). \quad (3.27)$$

Víme, že oscilující dipól je zdrojem elektromagnetického záření a pole zářícího dipólu je:

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \quad (3.28)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \left[k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + (3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}) \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right]. \quad (3.29)$$

Nás však zajímá elektromagnetické pole v blízkém poli, protože pole od lokalizovaných plazmonů přispívá k celkovému poli jenom v této oblasti. V blízkém poli platí, že $k.r \ll 1$ a tak se předchozí vztahy zredukují na:

$$\mathbf{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r^2} \quad (3.30)$$

$$\mathbf{E} = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (3.31)$$

Na závěr můžeme říci, že ve kvazistatické aproximaci rezonance lokalizovaných povrchových plazmonů nastává při splnění Fröhlichovy podmínky. Tato podmínka pro kouli ve vakuu z materiálu odpovídajícím „Drudeho kovu“ nám dává rezonanční frekvenci $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$ a zesílené pole má tvar pole oscilujícího ideálního dipólu, který je ve středu kuličky.

3.2 Mieho teorie

Podrobný popis teorie najdeme v knize [3], podle které bylo postupováno při vypracování této kapitoly.

Když rozměry nanočástic jsou nezanedbatelné vůči vlnové délce dopadající vlny, kvazistatickou aproximaci již nelze použít kvůli změnám fáze vlny podél částice. V tomto případě je potřebné použít Mieho teorii, která používá korektní elektrodynamický přístup. Gustav Mie, německý fyzik, publikoval v roce 1908 analytické řešení Maxwellových rovnic pro absorpci a rozptyl světla na sférických částicích. Jeho řešení spočívá v tom, že rozptýlené pole a pole uvnitř částice vyjadřuje superpozicí tzv. normálních módů, které jsou popsány pomocí harmonických vektorů. V dalším zde uvádíme základní podstatu výpočtu a výsledky této teorie.

Pomocí skalární funkce ψ a pilotního vektoru $\mathbf{r}$ nadefinujeme vektorové funkce $\mathbf{M}$ a $\mathbf{N}$ následujícím způsobem:

$$\mathbf{M} = \nabla \times \mathbf{r}\psi \quad \text{a} \quad \mathbf{N} = \nabla \times \mathbf{M}/k. \quad (3.32)$$

Užitím vektorových identit lze dokázat, že platí:

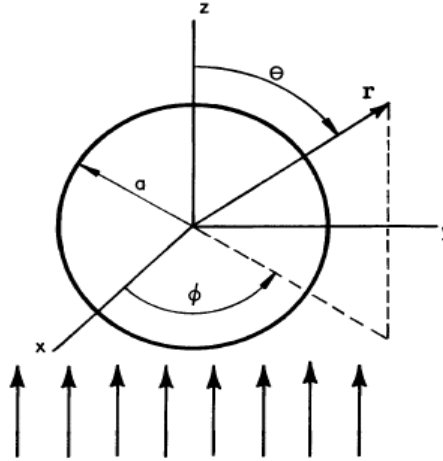
$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{r}(\Delta\psi + k^2\psi)]. \quad (3.33)$$

Z toho pak vyplývá, že $\mathbf{M}$ splňuje vektorovou vlnovou rovnici, pokud ψ splňuje skalární vlnovou rovnici a to stejné platí i pro vektor $\mathbf{N}$. Vidíme, že mezi vektory $\mathbf{M}$, $\mathbf{N}$ a $\mathbf{B}$, $\mathbf{E}$

existuje homomorfizmus [13], protože obě dvě vyjádření mají všechny potřebné vlastnosti k popisu elektromagnetického pole.

Způsobem zavedení těchto vektorů jsme vlastně zjednodušili náš problém, protože ke získání elektromagnetického pole v okolí kuličky není třeba řešit dvě vektorové vlnové rovnice pro $\mathbf{M}$ a $\mathbf{N}$, pouze skalární vlnovou rovnici pro ψ , pomocí kterého již snadno dopočítáme vektory $\mathbf{M}$ a $\mathbf{N}$ užitím vztahu (3.32).

Z důvodu symetrie budeme řešit skalární vlnovou rovnici ve sférických souřadnicích a v tomto případě je pilotní vektor přímo polární vektor $\mathbf{r}$ (proto je tak označen hned na počátku).



Obr. 3.3 Geometrická konfigurace problému, převzato z [3]

Řešením vlnové rovnice jsou funkce:

$$\psi_{emn} = \cos(m\phi) \cdot P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (3.34)$$

$$\psi_{omn} = \sin(m\phi) \cdot P_n^m(\cos\theta) z_n(kr). \quad (3.35)$$

Indexy e, o vyjadřují sudost a lichost, indexy m a n řád a stupeň Legendreových polynomů a funkce $z_n(kr)$ jsou sférické Besselovy funkce. Dosazením do (3.32) dostaneme tzv. normální módy:

$$\mathbf{M}_{emn} = \nabla \times \mathbf{r} \psi_{emn} \quad \mathbf{M}_{omn} = \nabla \times \mathbf{r} \psi_{omn} \quad (3.36)$$

$$\mathbf{N}_{emn} = \nabla \times \mathbf{M}_{emn} / k \quad \mathbf{N}_{omn} = \nabla \times \mathbf{M}_{omn} / k. \quad (3.37)$$

Dá se ukázat, že tyto vektory jsou navzájem ortogonální, a protože i zde platí princip superpozice, dopadající vlnu, pole uvnitř koule i rozptýlené pole můžeme vyjádřit pomocí nekonečné řady normálních módů.

Pro pole uvnitř koule dostaneme:

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (c_n \mathbf{M}_{o1n} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}) \quad (3.38)$$

$$\mathbf{H}_1 = \frac{-k_1}{\omega \mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (d_n \mathbf{M}_{e1n} + i c_n \mathbf{N}_{o1n}) \quad (3.39)$$

a rozptýlené pole můžeme zapsat ve tvaru:

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ia_n \mathbf{N}_{e1n} - b_n \mathbf{M}_{o1n}) \quad (3.40)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ib_n \mathbf{N}_{o1n} + a_n \mathbf{M}_{e1n}). \quad (3.41)$$

kde k_1 a k jsou vlnové vektory dopadající vlny uvnitř, respektive vně koule a a_n, b_n, c_n, d_n jsou komplexní koeficienty, které můžeme určit z hraničních podmínek na rozhraní kov-dielektrikum. V zjednodušeném tvaru mají koeficienty a_n a b_n vyjádření:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (3.42)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (3.43)$$

kde m je relativní index lomu kuličky vzhledem k prostředí, x je tzv. velikostní faktor definovaný jako součin vlnového vektoru k a poloměru koule a . Funkce ψ_n a ξ_n jsou Riccatiové-Besselovy funkce.

Když jmenovatel ve vztahu (3.42) se blíží k nule, koeficient a_n se bude blížit k nekonečnu. Ovšem tato podmínka může být splněna jenom pro komplexní frekvence (tedy tzv. virtuální frekvence). Pro reálnou frekvenci blízkou k virtuální frekvenci jsou koeficienty a_n velké. Normální módy při těchto frekvencích jsou nazývány povrchové módy, protože čím vyšší je řád povrchových módů, tím více je elektrické pole uvnitř koule lokalizováno na povrchu (to plyne z toho, že vyjádření pro koeficient c_n má stejný jmenovatel jako koeficient a_n takže ve vztahu (3.38) bude dominantní člen $\mathbf{N}_{e1n}$, který má radiální závislost: $\mathbf{N}_{e1n}(r) \sim r^{n-1}$). Tyto povrchové módy jsou vlastně způsobené rezonancí lokalizovaných povrchových plazmonů.

Na obrázku 3.4 vidíme rozložení elektrické pole jednotlivých normálních módů (jenom jeden z koeficientů a_n a b_n je nenulový) na imaginární kulové ploše, která je koncentrická s částicí, ale má od ní větší poloměr. V případě, že jenom koeficienty a_n jsou nenulové, hovoříme o transverzálním magnetickém módu, protože radiální složka vektoru $\mathbf{H}$ je nulová. Když koeficienty b_n jsou nenulové, hovoříme o transverzálním elektrickém módu, protože v tomto případě vektor $\mathbf{E}$ nemá radiální složku.

Výhodou Mieho teorie je, že dokážeme analyticky vypočítat vnitřní a rozptýlené elektromagnetické pole, avšak podmínku pro rezonance lokalizovaných plazmonů z této teorie přímo analyticky nedostaneme. Ze závislosti koeficientů účinnosti extinkce, absorpce a rozptylu na frekvenci (nebo na vlnové délce) dopadajícího záření však můžeme odhadnout rezonanční frekvenci lokalizovaných plazmonů. Sice koeficienty účinnosti charakterizují vzdálené pole, ale nabývají maximálních hodnot přibližně pro frekvence povrchových módů. Takže v okolí maximálních hodnot těchto koeficientů nastane i rezonance lokalizovaných povrchových plazmonů.

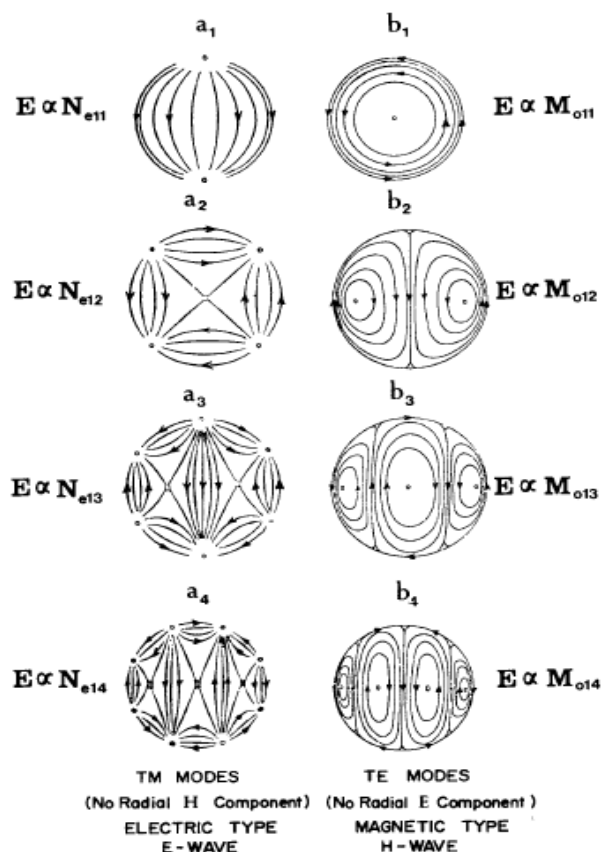
Zde bez odvození jenom uvedeme vztahy pro koeficienty účinnosti extinkce, rozptylu a absorpce:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi a^2} = \frac{2}{k^2 a^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3.44)$$

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi a^2} = \frac{2}{k^2 a^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{(a_n + b_n)\} \quad (3.45)$$

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (3.46)$$

kde C_{ext} a C_{sca} jsou účinné průřezy extinkce a rozptylu záření na kuličce.



Obr. 3.4 Normální módy podle Mieho teorie. Převzato z [3].

4 Fotoluminiscence

V této kapitole se budeme zabývat fyzikální podstatou fotoluminiscence a budeme studovat vliv plazmonových rezonancí a vliv bezprostřední blízkosti kovových nanočástic k opticky aktivním látkám na intenzitu fotoluminiscenčního vyzařování. Při studiu tematiky jsme vycházeli z knihy [5].

Fotoemisní proces v pevných látkách nazýváme luminiscencí. Jedná se o nerovnovážný proces, to znamená, že vyžaduje vnější excitaci. Nejběžnější způsoby excitace jsou: excitace proudem, v tomto případě hovoříme o elektroluminiscenci a excitace pomocí světla, v tomto případě hovoříme o fotoluminiscenci.

V této práci se budeme zabývat fotoluminiscencí polovodičů s tzv. přímým pásem zakázaných energií (hrana vodivostního pásu a hrana valenčního pásu jsou obvykle v centru Brillouinovy zóny, kde $k = 0$), jako např. GaAs a GaN.

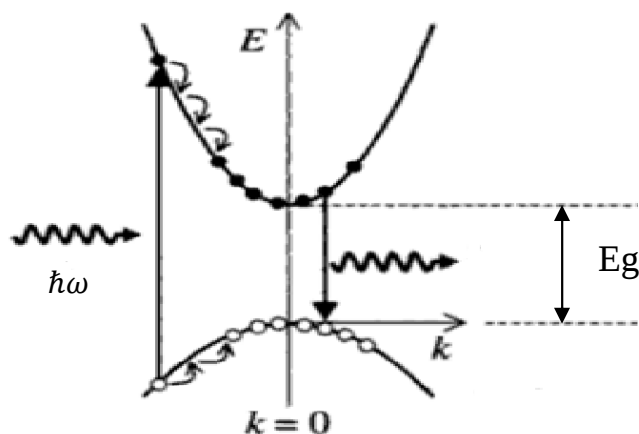
4.1 Excitace

V průběhu excitace je elektron vybuzen z valenčního do vodivostního pásu absorpcí fotonu o energii $\hbar\omega$ (která je větší než šířka zakázaného pásu E_g) a vznikne pár elektron-díra. Při tom samozřejmě musí platit, že přechod elektronu ze stavu o energii E_i do stavu o energii E_f musí být dovolený ve smyslu výběrových pravidel a musí respektovat Pauliho vylučovací princip. Pravděpodobnost přechodu elektronů dostaneme pomocí tzv. Fermiho zlatého pravidla:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 g(\hbar\omega) \quad (4.1)$$

kde g je hustota stavu elektronů H' je poruchový Hamiltonián, a f charakterizuje koncový a i počáteční stav. Poruchový Hamiltonián v dipólové aproximaci je roven $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ kde $\mathbf{d}$ je dipólový moment atomů fotoluminiscenční látky a $\mathbf{E}$ je intenzita elektrického pole dopadajícího záření.

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | i \rangle|^2 g(\hbar\omega) \quad (4.2)$$



Obr. 4.1 Schematický obraz excitace, relaxace a emise. Převzato z [5].

4.2 Relaxace a emise

Protože $\hbar\omega > E_g$, excitované elektrony mají větší energii než je hrana vodivostního pásu. Elektrony však nezůstávají v tomto stavu, ale velmi rychle ztrácejí energii kreací fononů (viz obr. 4.1), až se dostanou na dno vodivostního pásu. Tento pokles energie je vlastně řada přechodů a při každém je vytvořen fonon. Proces nazýváme relaxací, která probíhá stejným způsobem i ve valenčním pásu u děr. Energiové rozložení elektronů na dně vodivostního pásu můžeme vypočítat pomocí Fermiho-Diracovy statistiky. Po relaxaci může nastat rekombinace páru elektron-díra, při kterém je emitován foton. Počet emitovaných fotonů za jednotku času je úměrný počtu elektronů ve vodivostním pásu:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{N}{\tau_R} \quad (4.3)$$

kde n je počet fotonů, N je počet elektronů ve vodivostním pásu a τ_R je doba života radiačního přechodu. Rekombinace páru elektron- díra však může proběhnout i neradiačním způsobem, tedy bez emise fotonu. Energie se v tomto případě uvolňuje formou tepla (fononů) nebo je odvedena do defektů a nečistot. Změna počtu elektronů ve vodivostním pásu je tak:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} \quad (4.4)$$

kde τ_{NR} je doba života neradiačního přechodu. Vidíme, že když doba života radiačního přechodu je menší než doba života neradiačního přechodu, dominuje při rekombinaci elektronů a děr emise fotonu. Podle toho můžeme nadefinovat kvantovou účinnost fotoluminiscence:

$$\eta = \frac{\frac{N}{\tau_R}}{\frac{N}{\tau_R} + \frac{N}{\tau_{NR}}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}} \quad (4.5)$$

Tato účinnost nám udává, kolik procent párů elektron- díra se rekombinuje radiačním způsobem.

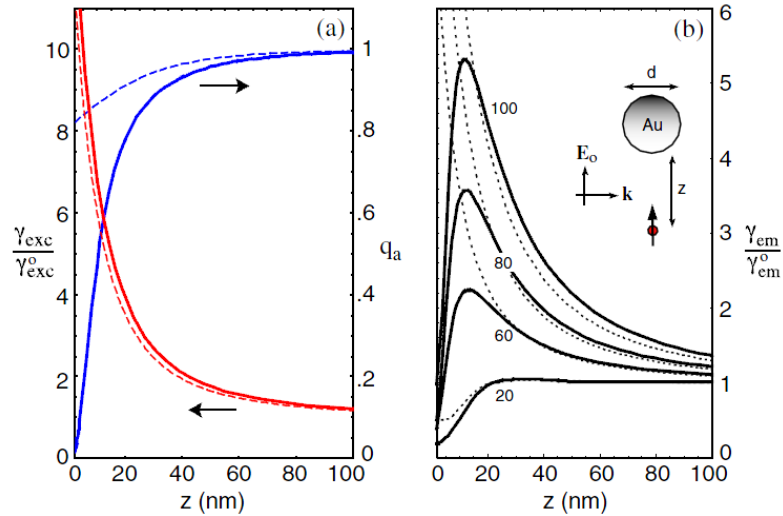
Intenzita fotoluminiscence (počet vyzářených fotonů za jednotku času) je úměrná počtu excitovaných elektronů a kvantové účinnosti a dále závisí na tzv. faktorech obsazenosti A, B. Tyto faktory nám dávají pravděpodobnost, že daná energiová hladina ve vodivostním pásu je obsazená (A) a hladina ve valenčním pásu je neobsazená (B). Tyto koeficienty souvisejí s energiovým rozložením elektronů a děr ve valenčním a ve vodivostním pásu, které můžeme určit pomocí Fermiho-Diracovy statistiky. Pro intenzitu fotoluminiscence můžeme tehdy napsat:

$$I \sim AB \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | i \rangle|^2 g(\hbar\omega) \eta \quad (4.6)$$

4.3 Zesílení fotoluminiscence užitím rezonance lokalizovaných plazmonů

Fotoluminiscenci využíváme v mnoho aplikacích jako například při osvětlování, ve slunečních článcích nebo v mikroskopech a v dnešní době k tomu přistupuje snaha o zesílení fotoluminiscenčních účinků různých nanostruktur. K tomu účelu jsou velmi nadějným prostředkem rezonance lokalizovaných plazmonů u různých nanočástic.

Z předchozích úvah vidíme, že počet elektronů v excitovaných stavech závisí na intenzitě elektrického pole dopadajícího záření. Vložením kovové nanokuličky do blízkosti emitující látky můžeme několikanásobně zesílit pole a tím i počet elektronů v excitovaných stavech emitující látky. To však automaticky neznamená, že tak přímo zesílíme i vlastní fotoluminiscenci, protože blízkost kovových částic má vliv na kvantovou účinnost emise.



Obr. 4.2 Závislost kvantové účinnosti (q_a , modrá barva) a závislost zesílení excitace (červená barva) na vzdálenosti mezi kovovou kuličkou a emitující molekulou. Průměr zlaté kuličky je 80 nm a dopadající záření má vlnovou délku $\lambda = 650$ nm. Převzato z [6].

Silný pokles kvantové účinnosti je způsobeno tím, že při malých vzdálenostech emitující látka předá svou energii kovové kuličce neradičním způsobem [7]. To se projevuje snížením doby života neradičního přechodu τ_{NR} (viz vztah (4.5)). K poklesu dochází i v radiční době života přechodu τ_{NR} , ale ten je řádově menší než u τ_{NR} .

V konečném důsledku tak dostaneme, že existuje optimální vzdálenost, ve které je zesílení fotoluminiscence maximální. Pod zesílením rozumíme poměr intenzity záření v případě, že je přítomná kovová kulička k intenzitě, když v blízkosti fotoluminiscenční látky kulička není.

Na obr. 4.2 b) vidíme závislost zesílení fotoluminiscence na velikosti zlaté kuličky a na vzdálenosti mezi kuličkou z Au a emitující molekulou pro různé velikosti kuličky a pro stejnou vlnovou délku dopadajícího záření.

Přerušované čáry v obou grafech ukazují vypočtené hodnoty zesílení pouze pro vazbu s dipólovým módem plazmonové rezonance na kuličce. Vidíme, že tak pro malé vzdálenosti dostaneme nesprávné výsledky v případě dipólové aproximace. Z toho vyplývá, že pokles kvantové účinnosti způsobují vyšší módy plazmonových rezonancí [8].

V souhrnu můžeme říci, že lokalizované povrchové plazmony přispívají dvojnásobem na fotoluminiscenci. Jednak zesílením elektromagnetické pole kolem kuličky zesilují excitaci elektronů v emitující látce a dále při malých vzájemných vzdálenostech vyšší módy plazmonových rezonancí silně snižují kvantovou účinnost. Vhodnou volbou velikostí a materiálu kuličky, vzájemné vzdálenosti a orientace lze docílit několikanásobného zesílení fotoluminiscence.

5 Výpočty a simulace

Přesné analytické vztahy pro výpočet rezonance lokalizovaných povrchových plazmonů dokážeme získat jenom pro nejjednodušší geometrické tvary, jako je například koule. Pro složitější geometrické tvary většinou přesné vztahy nemáme k dispozici, proto jsou pro nás velmi užitečné nástroje počítačové simulace. V této práci se zabýváme plazmonovými rezonancemi na kovových kuličkách a pro tento případ máme pro výpočet k dispozici analytické i numerické metody.

V průběhu simulací byly nejprve počítány rezonanční vlnové délky pro zlaté a stříbrné kuličky různých poloměrů. V dalším kroku byla „obalena“ zlatá koule vrstvou GaN a zkoumána změna rezonanční vlnové délky způsobená touto vrstvou.

V této kapitole jsou uvedeny výsledky simulací, a výpočtů a jejich porovnání.

5.1 Výpočetní programy

Pro analytické výpočty byl používán program psaný v prostředí Matlab [9] a dále program Mieplot v4.2.

Program psaný v Matlabu byl používán pro výpočet koeficientů a_n , b_n , c_n , d_n ze vztahů (3.38)– (3.41), pomocí kterých byly určeny normální módy v rezonanci. Po malé úpravě program fungoval tak, že po zadání poloměru koule, vlnové délky záření a hodnoty dielektrické funkce kovu pro danou vlnovou délku byly vypočteny koeficienty až do řádu $n = 7$.

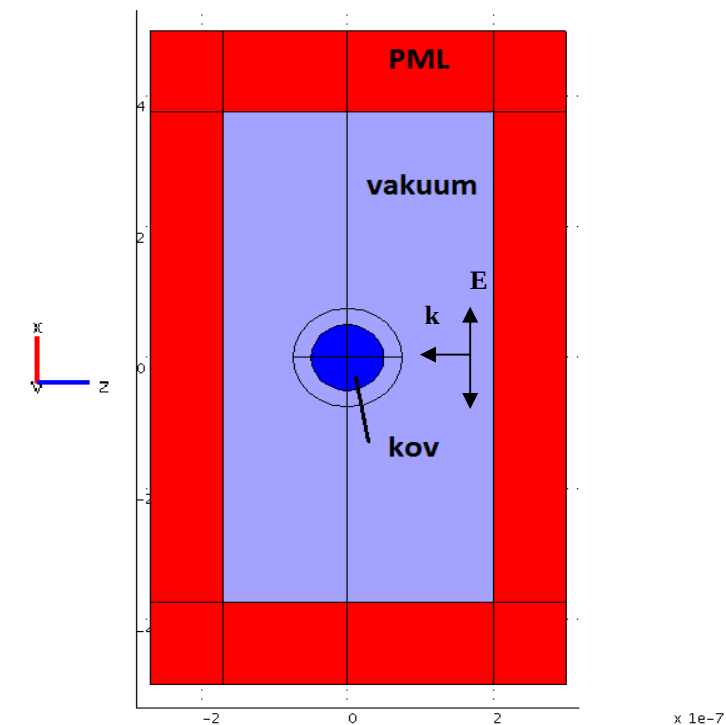
Mieplot je volně dostupný program na internetu [10]. Tento program byl napsán podle algoritmu uvedeném v [3]. Pomocí něho byly vypočteny koeficienty účinnosti extinkce, rozptylu a absorpce definované vztahy (3.44) až (3.46). Funkčnost tohoto programu byla ověřena porovnáním výsledků s programem psaným v Matlabu.

Pro simulace polí lokalizovaných povrchových plazmonů byl použit program COMSOL Multiphysic. Tento program nám umožňuje řešit různé fyzikální problémy včetně rozložení elektromagnetického pole v dané simulační oblasti v 2D a v 3D metodou konečných prvků. K simulaci elektromagnetického pole je vhodné používat RF modul (vysokofrekvenční modul), ve kterém je možné modelovat v širokém rozsahu frekvencí záření. Geometrie modelu, zdroj a typ záření a vlastnosti materiálů můžeme definovat v grafickém editoru programu. Následně můžeme zadat okrajové podmínky a vygenerovat mřížku. Elementy mřížky jsou trojúhelníky v 2D a čtyřstěny v 3D. Program umí generovat mřížku automaticky, ale hustotu i tvar elementů můžeme definovat i manuálně. Při výpočtu program řeší vybrané diferenciální rovnice (v RF modulu Maxwellovy rovnice) v uzlových bodech mřížky.

5.2 Výsledky simulací a výpočtů

Kulička ve vakuu

V níže prezentovaném modelu simulační oblastí je krychle a prostředím je vakuum. Do počátku souřadnicové soustavy je vložena kovová koule.



Obr. 5.1 Rozvržení simulace

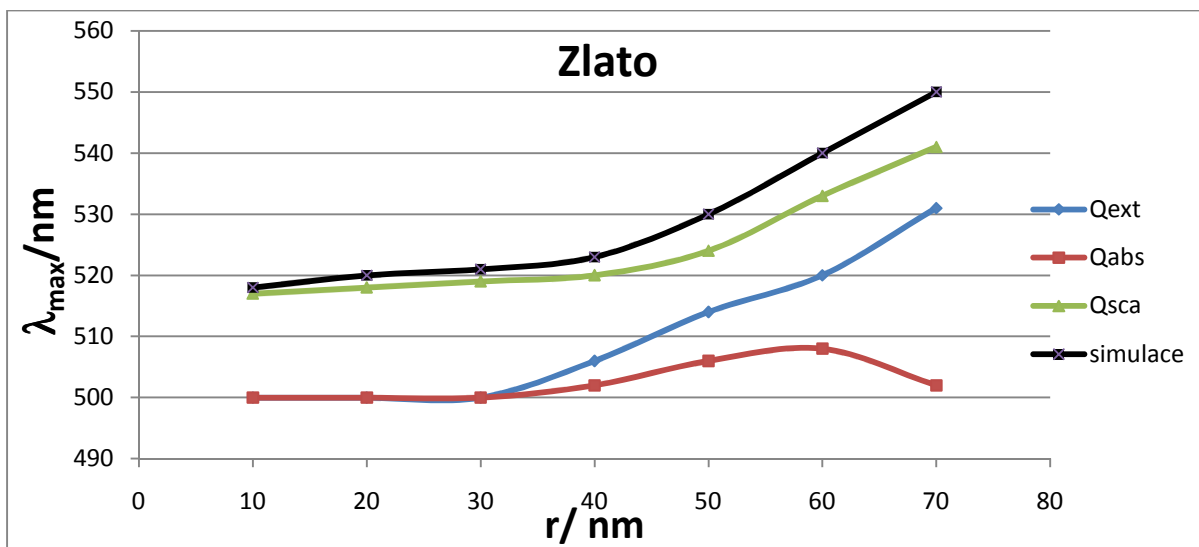
K excitaci lokalizovaných plazmonů byla ozářena koule rovinnou vlnou, která se šířila proti směru osy z . Amplituda elektrické intenzity vlny byla $E_0 = 1 \text{ Vm}^{-1}$, směr intenzity rovnoběžný s osou x . Na okrajích simulační oblasti byly nastaveny podmínky PML (Perfect Matched Layers). Tyto okrajové podmínky jsou často používány při simulaci šíření elektromagnetických vln a slouží k absorbování elektromagnetických vln na hranicích simulační oblasti a tím potlačení jejich odrazu.

Po prvních testovacích pokusech bylo zjištěno, že PML podmínky v programu COMSOL dostatečně nefungují- vlivem odrazů vznikaly stojaté vlny. Tento problém byl nejprve řešen tak, že byly vypnuty PML podmínky a na okrajích krychle byly nastaveny tzv. „scattering boundary conditions“. Tyto okrajové podmínky fungují tak, že vypouštějí nastavené typy elektromagnetických vln (např. rovinné nebo sférické vlny) ze simulační oblasti. Po konzultaci s výrobcem programu však byla obdržena vylepšená verze programu, v kterém už fungovali PML podmínky bez chyb, a tak byly v dalších experimentech opět používány.

Generování mřížky bylo nastaveno tak, aby mřížka byla nejhustší v okolí kuličky. Velikost elementů mřížky byla zvolena tak, aby v oblasti kuličky byly minimálně dvacetkrát menší, než je vlnová délka používaného záření. Na druhé straně kvůli nárokům na paměť nebylo možné příliš snižovat velikost elementů.

Simulace byla provedena v optické oblasti elektromagnetického záření pro různé velikosti kuliček- od $r = 10$ nm až do $r = 70$ nm. Index lomu zlata, stříbra a GaN pro různé vlnové délky byl převzat z [11] prostřednictvím webové stránky www.luxpop.com.

Při hledání rezonanční vlnové délky bylo postupováno tak, že nejprve pomocí programu MiePlot byla vypočítaná rezonanční vlnová délka pro koeficienty účinnosti Q_{ext} , Q_{sca} a Q_{abs} a po té byla provedena simulace v programu Comsol pro různé vlnové délky z okolí vypočítané rezonanční vlnové délky a hledána maximální intenzita elektrického pole.

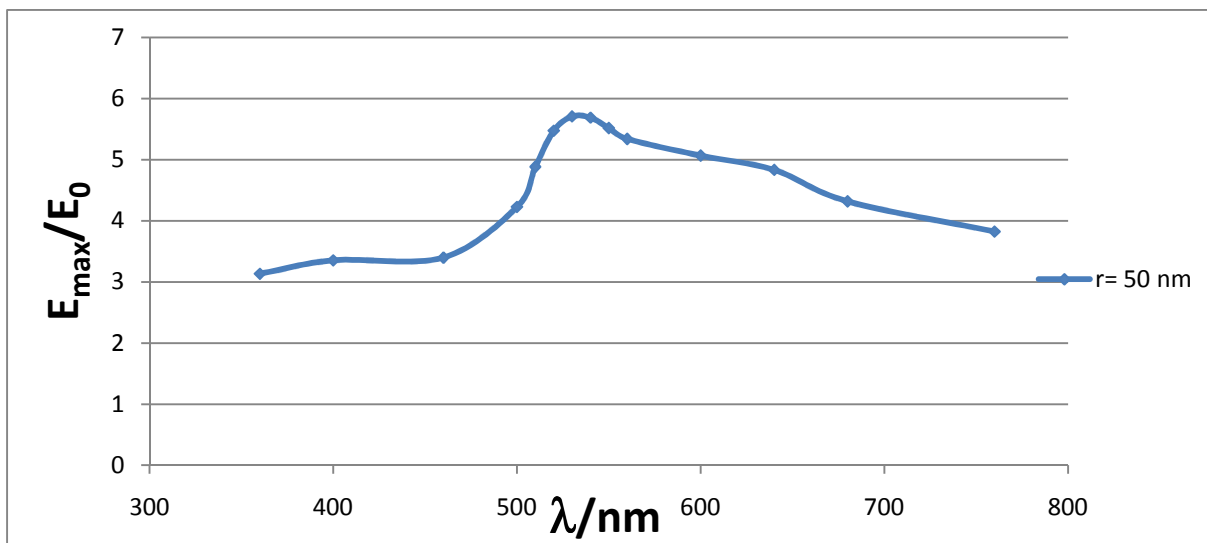


Obr. 5.2 Závislost rezonanční vlnové délky a koeficientů účinnosti na poloměru zlaté koule

Pro velikost $r = 10$ nm můžeme aplikovat kvazistatickou aproximaci a z podmínky pro minimum $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ dostaneme rezonanční vlnovou délku $\lambda = 509$ nm. Pomocí simulací v programu COMSOL jsme dostali pro $r = 10$ nm rezonanční vlnovou délku $\lambda = 518$ nm. Dále z grafu můžeme vidět, že rezonance koeficientů účinnosti opravdu souvisí s rezonancí povrchových plazmonů, jak bylo tvrzeno v kapitole 3.2.

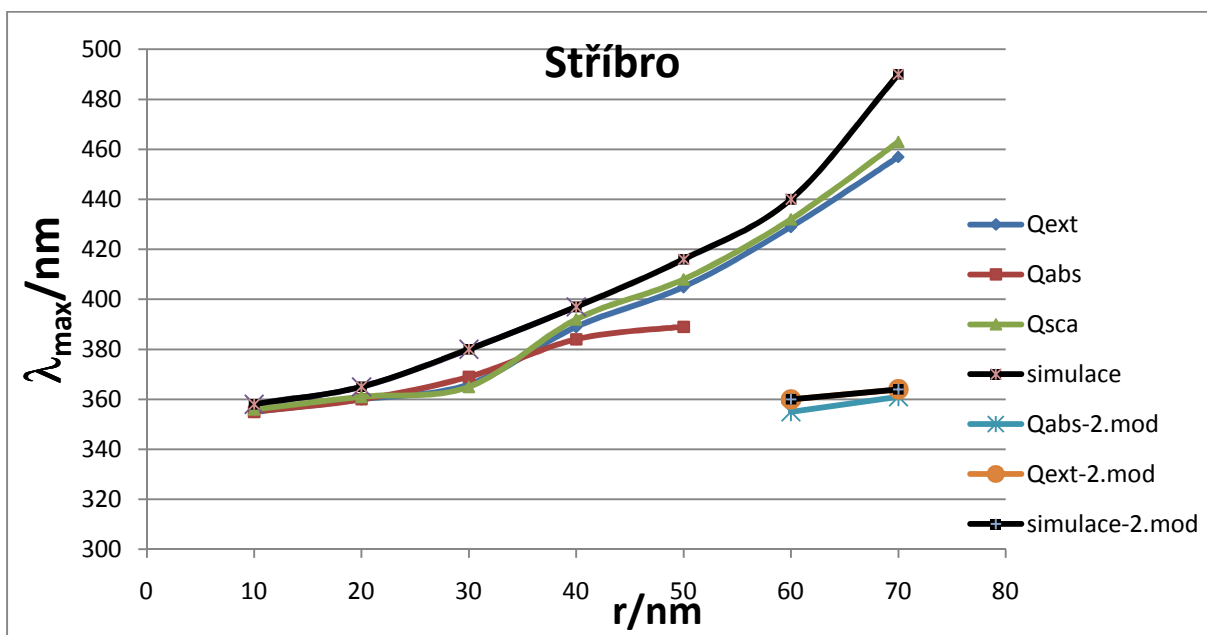
Z výsledků je patrné, že v případě zlatých kuliček neklesá rezonanční vlnová délka lokalizovaných povrchových plazmonů pod 500 nm. To je přímý důsledek specifického chování dielektrické funkce zlata, kdy ϵ_r pro tuto a nižší vlnové délky již není dostatečně záporná.

Pomocí programu Matlab byly vypočítány koeficienty a_n , b_n v rezonanci a pro každou velikost bylo zjištěno, že pro $n > 2$ jsou všechny koeficienty nulové a koeficient a_1 je alespoň o dva řády větší než ostatní nenulové koeficienty. Z toho vyplývá, že u zlatých kuliček do velikosti 70 nm dominuje v rezonanci tzv. dipólový mód.



Obr. 5.3 Závislost maximální elektrické intenzity pole (normované k amplitudě intenzity elektrického pole dopadající rovinné vlny) kolem zlaté koule o poloměru 50 nm na vlnové délce dopadajícího záření.

Stejným způsobem bylo postupováno i v případě stříbrné koule a zjištěné výsledky jsou znázorněny na dalším obrázku.



Obr 5.4 Závislost rezonanční vlnové délky a koeficientů účinnosti na poloměru stříbrné koule

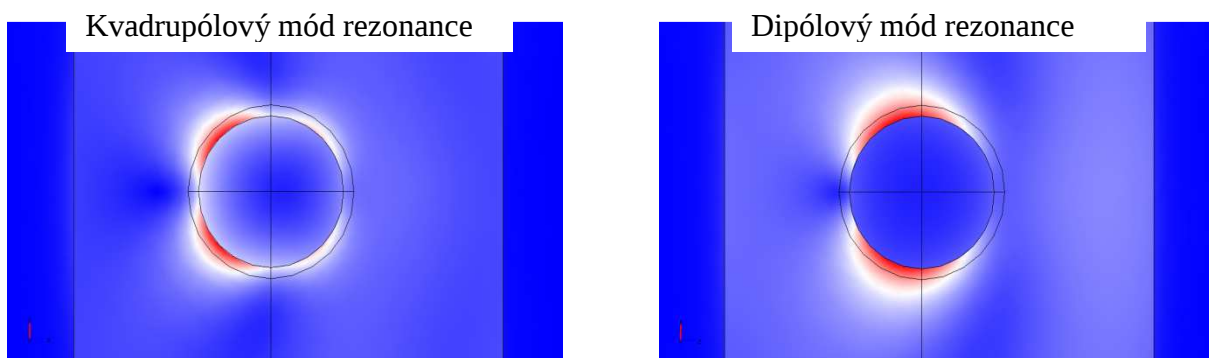
V případě stříbra kvazistatická aproximace poskytla rezonanční vlnovou délku $\lambda = 354 \text{ nm}$ a numerická simulace pro poloměr $r = 10 \text{ nm}$ $\lambda = 358 \text{ nm}$.

Z obr 5.4 je patrné, že pro větší poloměry se při menších vlnových délkách (při větších frekvencích) objeví i druhý mód rezonance. Koeficienty a_n , b_n v rezonanci jsou pro horní křivky (simulace) podobně jako u zlata nulové pro $n > 2$ a koeficient a_1 je o dva řády větší než ostatní koeficienty.

Pro druhý mód však dostaneme při velikosti 70 nm:

n	a_n	b_n
1	$0.7619 + 0.2641i$	$0.0202 + 0.0977i$
2	$0.3460 - 0.0852i$	$0.0008 + 0.0057i$
3	$0.0039 - 0.0088i$	$0.0000 + 0.0001i$
4	$0.0001 - 0.0002i$	$0.0000 + 0.0000i$

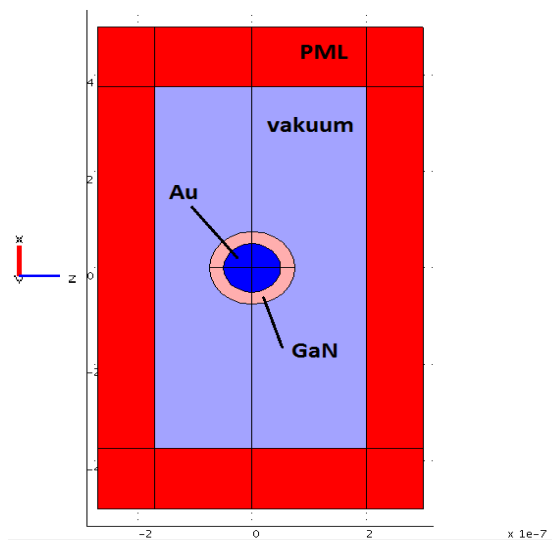
Vidíme, že v tomto případě jsou dominantní koeficienty a_1 a a_2 . V literatuře je tento mód nazýván kvadrupólovým módem rezonance.



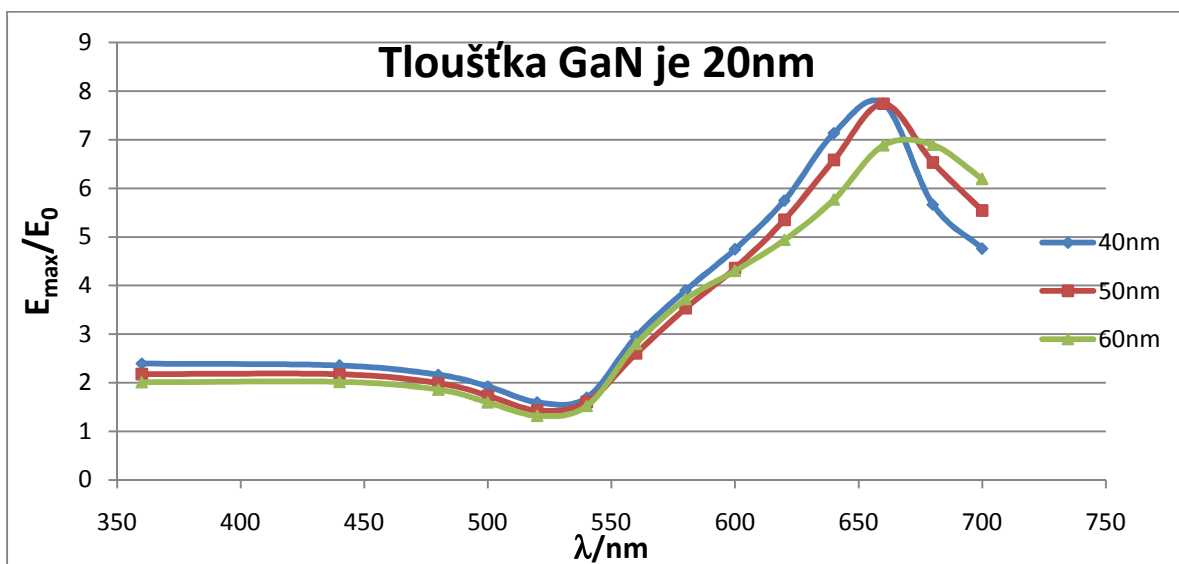
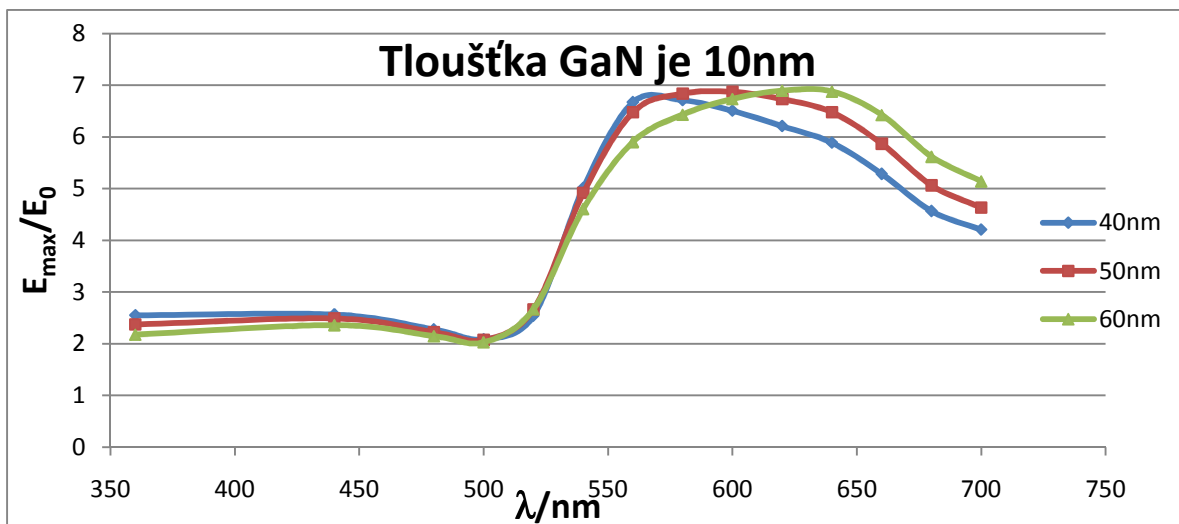
Obr 5.5. Porovnání rozložení elektrického pole v dipólovém ($\lambda = 490 \text{ nm}$) a v kvadrupólovém ($\lambda = 364 \text{ nm}$) módu rezonance při velikosti $r = 70 \text{ nm}$.

Kulička obalená nitridem galia

V dalším kroku byla obalená zlatá kulička různě tlustou vrstvou GaN (obr. 5.6) a byly zkoumány změny rezonanční vlnové délky. Nastavení zdroje a okrajových podmínek jsou stejné, jako v předešlém případě. Simulace byla provedena pro tři různé velikosti zlaté kuličky a pro dvě odlišné tloušťky vrstvy GaN.



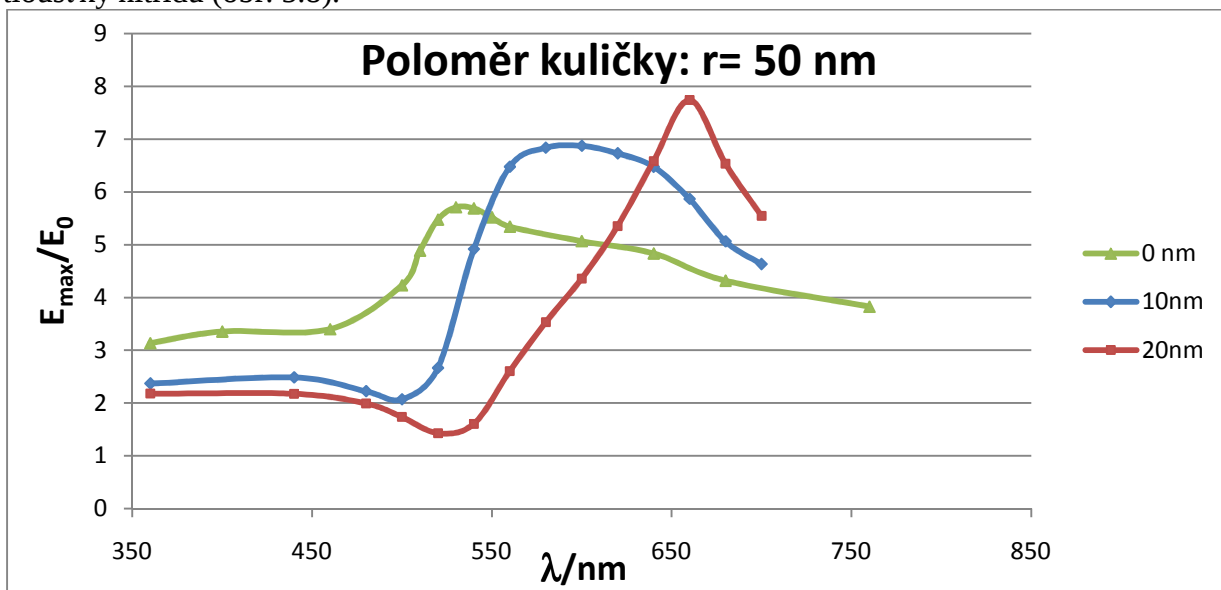
Obr. 5.6 Rozvržení simulace



Obr. 5.7 Závislosti maximální intenzity elektrického na vlnové délce pro dané tloušťky vrstvy GaN a pro různé velikosti kuličky.

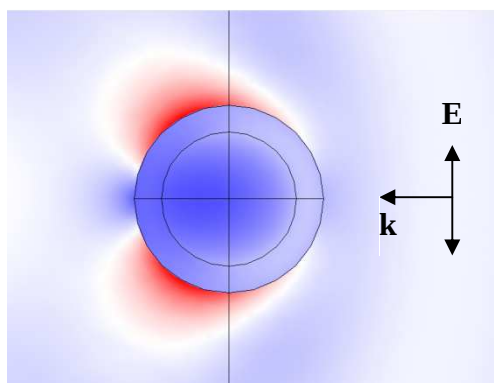
Z grafů je zřejmé, že rezonanční vlnová délka se posunula se vzrůstající tloušťkou směrem k větším vlnovým délkám (tzv. červený posuv) vůči rezonanční vlnové délce samotné koule bez GaN (viz obr. 5.3). Zvýšením tloušťky vrstvy GaN dostaneme větší posuv rezonanční vlnové délky (pro 20 nm silnou vrstvu dostaneme posuvy i nad 100 nm). Překvapivě v oblastech, kde byla pozorována rezonance bez vrstvy GaN, je v přítomnosti nitridu minimální velikost intenzity elektrického pole (obr. 5.8).

V dalším obrázku je zobrazena stejná závislost pro danou velikost kuličky pro dvě různé tloušťky nitridu (obr. 5.8).

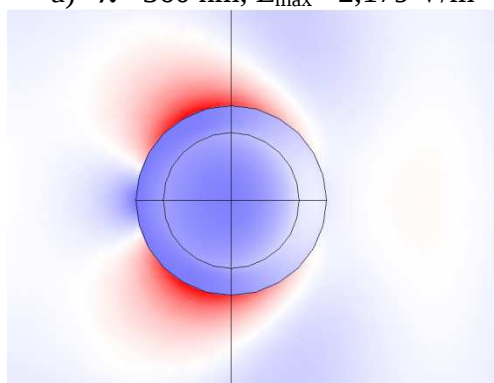


Obr. 5.8 Závislost maximální intenzity elektrického pole na vlnové délce dopadajícího záření

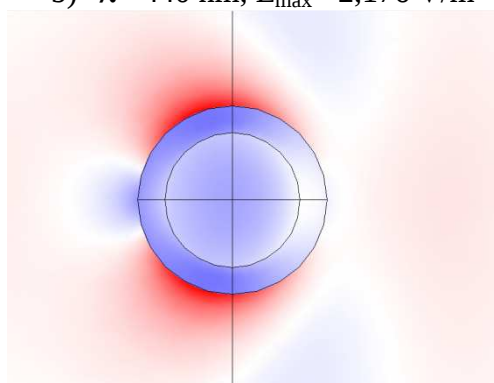
Z grafů je patrné, že zvětšením tloušťky vrstvy GaN se zvýšila rezonanční vlnová délka i maximální intenzita elektrického pole. Pro ostatní velikosti se dostanou grafy stejného charakteru, proto je zde neuvádíme.



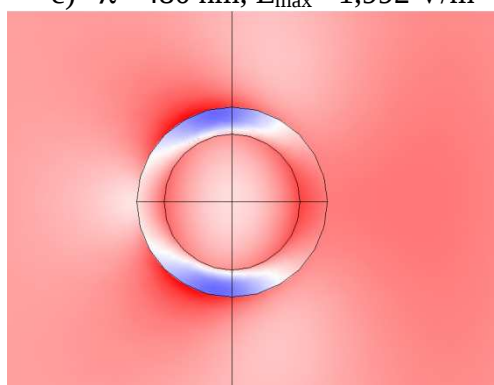
a) $\lambda = 360$ nm, $E_{\max} = 2,179$ V/m



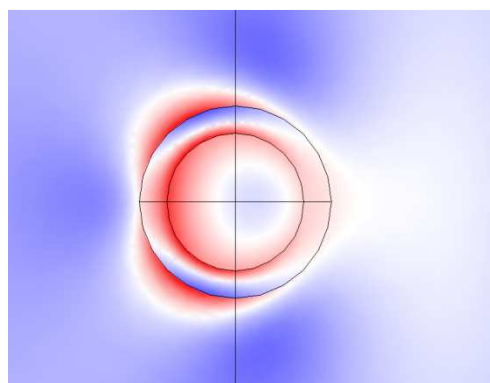
b) $\lambda = 440$ nm, $E_{\max} = 2,176$ V/m



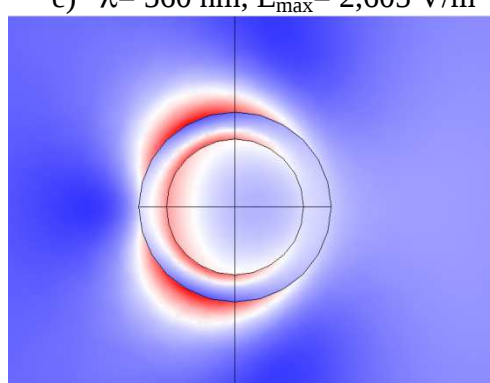
c) $\lambda = 480$ nm, $E_{\max} = 1,992$ V/m



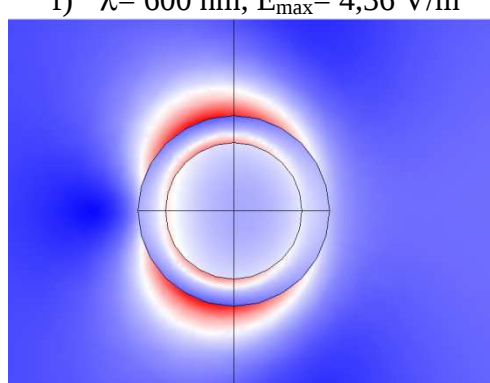
d) $\lambda = 520$ nm, $E_{\max} = 1,43$ V/m



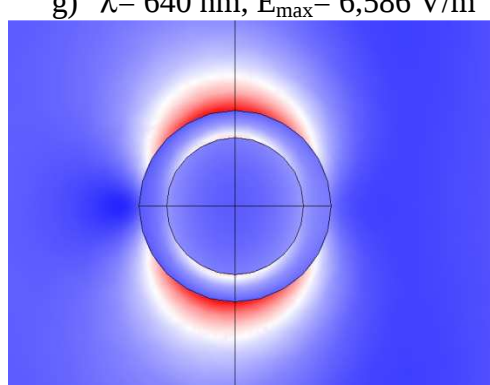
e) $\lambda = 560$ nm, $E_{\max} = 2,605$ V/m



f) $\lambda = 600$ nm, $E_{\max} = 4,36$ V/m

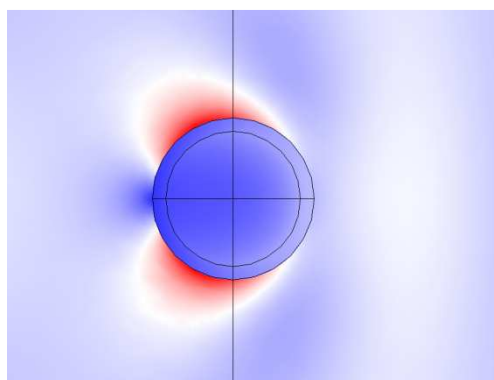


g) $\lambda = 640$ nm, $E_{\max} = 6,586$ V/m

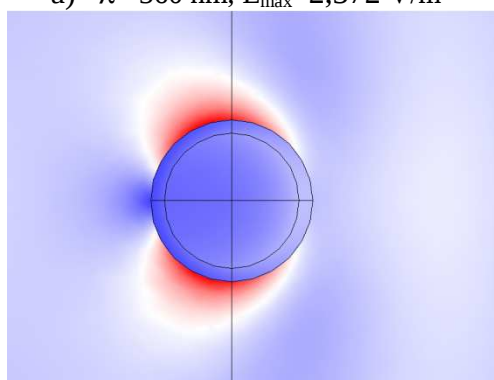


h) $\lambda = 680$ nm, $E_{\max} = 6,533$ V/m

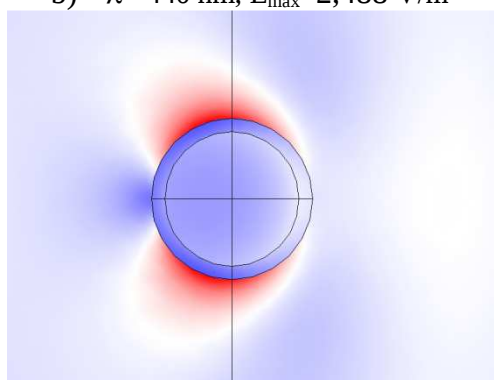
Obr. 5.9 Rozložení elektrického pole v okolí zlaté kuličky o poloměru 50 nm obalené vrstvou GaN o tloušťce 20 nm pro různé vlnové délky záření.



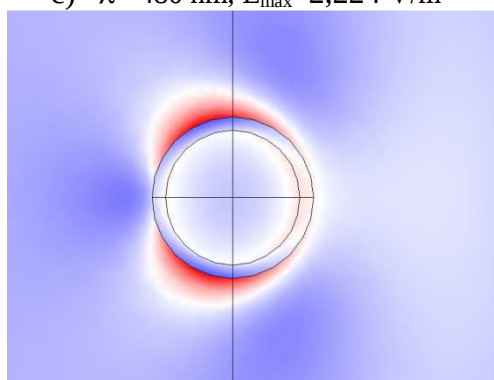
a) $\lambda = 360 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 2,372 \text{ V/m}$



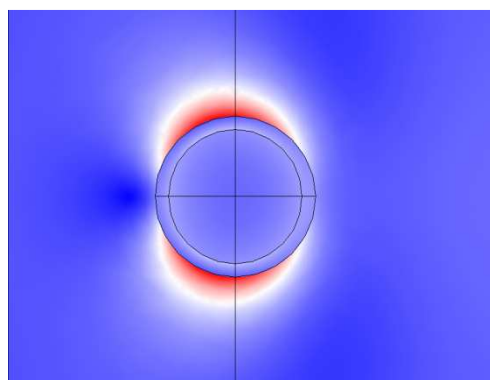
b) $\lambda = 440 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 2,488 \text{ V/m}$



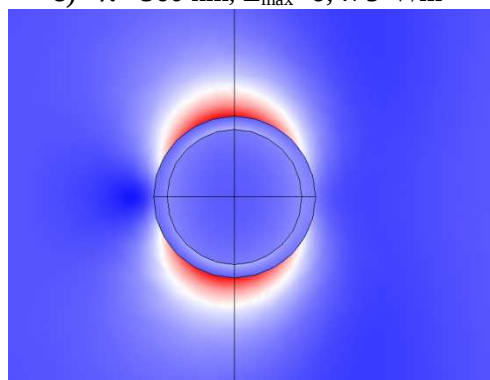
c) $\lambda = 480 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 2,224 \text{ V/m}$



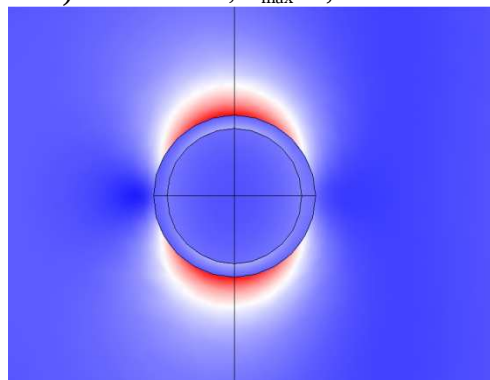
d) $\lambda = 520 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 2,665 \text{ V/m}$



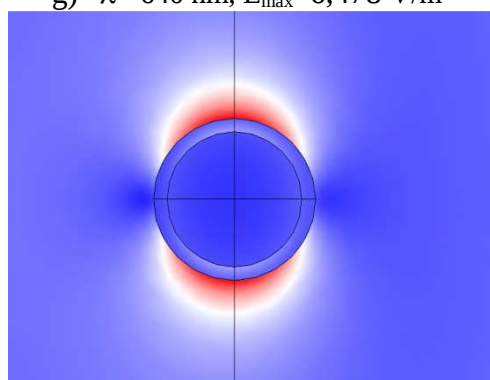
e) $\lambda = 560 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 6,479 \text{ V/m}$



f) $\lambda = 600 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 6,874 \text{ V/m}$



g) $\lambda = 640 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 6,478 \text{ V/m}$



h) $\lambda = 680 \text{ nm}$, $E_{\text{max}} = 5,063 \text{ V/m}$

Obr. 5.10 Rozložení elektrického pole v okolí zlaté kuličky o poloměru 50 nm obalené vrstvou GaN o tloušťce 10 nm pro různé vlnové délky záření.

Z galerie snímků uvedených na obr. 5.9 a 5.10 vidíme, že v rezonanci největší zesílení pole je na povrchu GaN a mírné zesílení pole v objemu GaN nastává jenom při větší tloušťce, mimo rezonance pro menší vlnové délky záření. Z hlediska využití lokalizovaných plazmonů je to nežádoucí efekt, protože k zesílení fotoluminiscence potřebujeme rezonanční zesílení pole v objemu GaN. Z výsledků simulací a užitím poznatků z kapitoly 4.3 lze odhadnout, že zkoumané geometrické uspořádání není vhodné k zesílení fotoluminiscenčního záření.

Navíc v případě GaN, vykazující fotoluminiscenci na vlnových délkách kolem 400 nm je potřebné zajistit menší rezonanční vlnovou délku lokalizovaných plazmonů. Tato podmínka je pro zlatou kouli nedosažitelná, protože rezonance lokalizovaných plazmonů u zlaté kuličky nastává nad vlnovou délku 500 nm. Vrstva GaN navíc působí silný červený posuv rezonanční vlnové délky.

Závěr

V této práci byla zkoumána problematika rezonancí lokalizovaných povrchových plazmonů. Byly studovány vlastnosti těchto plazmonů a způsoby výpočtu jejich rezonančních frekvencí na kovových nanokuličkách užitím kvazistatické aproximace a Mieho teorie. Dále byla studována fyzikální podstata fotoluminiscence a vliv lokalizovaných plazmonů na intenzitu fotoluminiscence. V poslední kapitole byly uvedeny výsledky simulací a výpočty, provedené na zlatých a stříbrných nanokuličkách. Výsledky simulací ukazují dobrou shodu s výpočtem užitím kvazistatické aproximace. Rezonanční vlnové délky lokalizovaných povrchových plazmonů pro zlatou a stříbrnou kuličku ($r = 10$ nm):

	simulace	kvazistatická aproximace
zlato	$\lambda = 518$ nm	$\lambda = 509$ nm
stříbro	$\lambda = 358$ nm	$\lambda = 354$ nm

Z výsledků simulací vyplývá, že vrstva GaN na kouli způsobuje červený posuv rezonanční vlnové délky. Tento posuv dosahuje pro tloušťku vrstvy 20 nm více než 100 nm. Z výsledků simulací a z teoretických úvah bylo zjištěno, že uvedeným způsobem pravděpodobně nelze efektivně zesílit fotoluminiscenční záření. Efektivnější způsoby pro zesílení fotoluminiscence pomocí rezonance lokalizovaných povrchových plazmonů najdeme např. v článku [12].

Literatura

- [1] MAIER S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, UK, 2007, ISBN-10: 0387331506.
- [2] DUB P., PETRÁČEK J.: *Vybrané problémy z teorie elektromagnetického pole*. [the learning text], Brno: VUT, FSI.
- [3] BOHREN C. F., HUFFMAN D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 1983. ISBN-13: 978-0-471-29340-8.
- [4] FARAHANI J. N.: *Single Emitters Coupled to Bow-Tie Nano-Antennas*. Basel, 2006, PhD Thesis, University of Basel.
- [5] FOX M.: *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, Oxford, 2001, ISBN13: 978-0-19-850612-6.
- [6] ANGER P., BHARADWAJ P., NOVOTNY L.: Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters*, 2006, vol. 96, no. 11, 113002.
- [7] ANGER P., BHARADWAJ P., NOVOTNY L.: Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence. *Nanotechnology*, 2007, vol. 25, no. 4, 044017.
- [8] MERTENS H., KOENDERINK A. F., POLMAN A. : Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Physical Review B*, 2007, vol. 76, no. 11, 115123.
- [9] MÄTZLER CH.: *MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption*. IAP Research Report, 2002, no. 08, Institut für angewandte Physik, Universität Bern.
- [10] URL: <<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>> [cit. 2010-05-07].
- [11] PALIK E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1985, London, Academic Press inc. (London) Ltd.
- [12] ATWATER H. A., POLMAN A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, March 2010, vol. 9, s. 205- 213.
- [13] BŘÍNEK L.: *Plazmonické rezonanční antény*. Brno, 2008, Diplomová práce, VUT, FSI.