

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA  
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY  
ELEKTROMATERIÁLOVÉ INŽINIERSTVO

**Tomáš Váry**

Štúdium povrchových plazmónov v planárnych  
nanoštruktúrach

Záverečný projekt bakalárskeho štúdia

**Vedúci záverečného projektu:**

Ing. Peter Bokes, PhD.

**máj 2006**

## ANOTÁCIA

**Študijný program:** Elektromateriálové inžinierstvo

**Autor :** Tomáš Váry

**Názov záverečného projektu:** Štúdium povrchových plazmónov v planárnych nanoštruktúrach

**Vedúci záverečného projektu:** Ing. Peter Bokes, PhD.

**Dátum odovzdania:** máj 2006

Cieľom tejto práce bolo oboznámiť sa s mechanizmom povrchových plazmónov, následný numerický výpočet disperzných vzťahov pre jednotlivé geometrie a aplikácia týchto poznatkov na vyšetrenie priebehu disperzných závislostí pre rozhranie Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al. V úvodnej teoretickej časti sme sa pokúsili priblížiť podstatu kolektívnych oscilácií elektrónového plynu ako aj spôsob riešenia polí oscilácií na rozhraniach dvoch prostredí cez Maxwelllove rovnice. Použitím tohto postupu sme získali disperzné závislosti pre niektoré typy rozhraní. Nakoniec sme sa pokúsili nafitovať dielektrickú funkciu pre oxid hliníka na experimentálne výsledky a vyšetriť priebeh disperzných závislostí pre rozhranie s týmto dielektrikom. Ukázalo sa, že sa dané priebehy pre výrazne menia pre dielektriká s netriviálnou dielektrickou funkciou

**Miesto riešenia záverečného projektu:** KF, FEI STU Bratislava

## ANNOTATION

**Degree Course:** Electromaterial Engineering

**Author :** Tomáš Váry

**Title of the Bachelor Theses:** Study of Surface Plasmons in planar nanostructures

**Supervisor:** Ing. Peter Bokes, PhD.

**Date of the submission:** May 2006

The aim of this work was to become familiar with surface plasmons mechanics, followed by calculation of dispersion relations for simple geometries and finally application of this knowledge to solve the Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al interface dispersion relations. In first theory part we tried to explain collective oscillations of electron gas and solving the electrostatic field on two-media interface by Maxwell equations. Using this procedure we obtained dispersion relations for some geometries of interfaces. Finally we tried to fit dielectric function for aluminium oxide to the experimental results and solve dispersion for interface with this type of dielectric.

**Location of realization:** KF, FEI STU Bratislava

Vyhlásenie:

Čestne vyhlasujem, že som záverečný projekt vypracoval samostatne po konzultáciách s vedúcim projektu a s použitím uvedenej literatúry.

V Bratislave:31.5.2006

.....

Podakovanie:

Touto cestou si dovoľujem poďakovať vedúcemu záverečného projektu Ing. Petrovi Bokesovi, PhD. za cenné rady, ochotu, pomoc a nesmiernu trpezlivosť pri spracovaní tohto projektu.

## Obsah

<u>1 Úvod.....</u>	<u>2</u>
<u>2 Plazma a modely <math>\epsilon(\omega)</math>.....</u>	<u>4</u>
<u>3 Pozdĺžne oscilácie plazmy.....</u>	<u>6</u>
<u>4 Povrchové oscilácie.....</u>	<u>7</u>
<u>5 Disperzné vzťahy pre nejjednoduchšie geometrie.....</u>	<u>8</u>
<u>5.1 Jednoduché rozhranie kov – dielektrikum.....</u>	<u>8</u>
<u>5.2 Izolačná vrstva medzi dvoma polonekonečnými vodivými doskami</u> <u>.....</u>	<u>10</u>
<u>6 Rozhranie Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al.....</u>	<u>12</u>
<u>7 Záver.....</u>	<u>17</u>
<u>Príloha 1: Izolovaná guľa v blízkosti kovového povrchu.....</u>	<u>18</u>
<u>8 Použitá literatúra.....</u>	<u>22</u>

## 1 Úvod

Dobre známou vlastnosťou elektrónového plynu je jeho schopnosť vykonávať kolektívne pohyby, oscilácie plazmy. Frekvencia týchto kmitov je silne závislá od rôznych aspektov, ako napríklad koncentrácia voľných nosičov náboja v kove, alebo geometria daného experimentu. Meranie frekvenčných závislostí plazmónových oscilácií preto môže poskytnúť zaujímavé informácie o tvare a druhu daného materiálu a teda sa môže stať, v prípade dostatočného preskúmania týchto závislostí, silným nástrojom na meranie povrchov a vzdialeností. Navyše, pri určitých umelo vytvorených povrchových nanoštruktúrach sa objavujú isté pozoruhodné, doteraz nepozorované vlastnosti materiálov, čo vedie k zvýšenému záujmu o výskum vlastností plazmónov spolu s technologickým pokrokom v oblasti formovania a štrukturalizovania materiálov na úrovni nanorozmerov.

Obzvlášť zaujímavé sú javy pozorované v okolí povrchov rozhraní dvoch prostredí (kov-izolant). Vo všeobecnosti prítomnosť povrchu umožňuje nové módy oscilácie plazmy s odlišnými vlastnosťami a disperznými vzťahmi v porovnaní s objemovými osciláciami. Tieto módy môžu byť vzbudené interagujúcimi elektrónmi alebo fotónmi a môžu byť detekované experimentálne. Zaujímavosť týchto módov spočíva v ich silnej závislosti od vlastností povrchu, takže môžu byť použité napríklad na vyšetovanie povrchov a tenkých filmov. Tieto oscilácie hrajú taktiež dôležitú úlohu pri určovaní charakteristík supravodivých tunelových prechodov, obzvlášť ak je prítomný Josephsonov efekt. V poslednej dobe prebieha intenzívny výskum na ultratenkých  $\text{AlO}_x$  tunelových prechodoch. Oxid hliníka je jeden zo štandardných konštrukčných materiálov používaných pre tunelové bariéry z dôvodu jeho ľahkej formovateľnosti. Tieto prechody sú dôležité pre aplikácie ako jednoelektrónové tranzistory a Coulomb-blockade termometre.  $\text{AlO}_x$  je taktiež sľubný kandidát na nahradenie hradlových dielektrík v mikroelektronike, založených na  $\text{SiO}_2$ , ako aj množstvo iných experimentov, založených na výhodách  $\text{AlO}_x$  [3]. Hlavnými vlastnosťami hliníkových oxidov sú jednoduchosť nastavenia takmer akejkoľvek vodivosti oblasti pomocou správne zvolenej oxidačnej rýchlosti, rôznorodosť výšky tunelovej bariéry (experimentálne údaje sa pohybujú od 2 do 8,6 eV [3]) a dielektrickej konštanty oxidovej vrstvy (hodnoty  $\epsilon$  sa pohybujú okolo 4,5 – 8,9), ako aj nie presne definovanej efektívnej hmotnosti  $m$  tunelujúcich elektrónov, pričom táto závisí od hrúbky bariéry ( $m/m_e \approx 0.4 \div 0.75$ ).

Charakterizácia nanosystémov, kde je nutné sledovať pohyby umelých a biologických prvkov, ako aj interakcie medzi jednotlivými makromolekulami vyžaduje stabilný a presný nástroj na meranie absolútnych vzdialeností a vzdialenostných zmien. Problém je v tom, že spojité monitorovanie vzdialeností je náročné v dôsledku malých rozmerov skúmaných systémov (desiatky nanometrov) a extrémne širokého intervalu časových rozsahov trvania procesov. Jedným z riešení by mohlo byť použitie dynamických molekulárnych rulerov, založených na vzdialenostne závislom plazmónovom párovaní dvoch nanočasíc z ušľachtileho kovu. Tieto sú efektívne pohlcovače svetla pri ich plazmónovej rezonančnej frekvencii. Frekvencia závisí od rozmerov a tvaru častíc, od dielektrickej konštanty kovu ako aj okolitého média. Keď sa dve nanočastice dostanú do dostatočnej blízkosti (~2.5 násobok ich polomeru), ich plazmóny sa spárujú v závislosti od vzdialenosti. Ako medzičasticová vzdialenosť klesá, zaznamenávame červený posuv rezonančnej vlnovej dĺžky spárovaných plazmónov. Táto problematika je podrobnejšie rozobraná M. Reinhardom [7].

Obzvláštna pozornosť sa v poslednej dobe venuje takzvaným left-handed médiám, ktoré vykazujú nezvyčajné elektromagnetické vlastnosti. Tieto materiály vyžadujú negatívnu permeabilitu  $\mu$ , extrémnu podmienku, ktorá bola zatiaľ dosiahnutá len pre frekvencie v mikrovlnnej a terahertzovej oblasti. Je vyvíjaná snaha dostať túto vlastnosť aj pre spektrum viditeľných frekvencií, kde sa dá očakávať najväčšie množstvo aplikácií. Nie je to však dosiahnuteľné jednoduchým rozšírením princípu, použitom pre vysoké frekvencie, pretože by to vyžadovalo formovanie nanoštruktúr rozmerových úrovní a s presnosťou, ktoré sú technologicky veľmi ťažko dosiahnuteľné. Riešenie sa nedávno podarilo najšť A.N Grigorenkovi [8], ktorý demonštroval médium s magnetickou odozvou s pásmom negatívnej permeability na frekvencie vo viditeľnom spektre.

Táto práca sa zaoberá povrchovými plazmónmi z hľadiska disperzných vzťahov. V prvej časti sú popísané hlavné charakteristiky elektrónových oscilácií a použité modely dielektrickej funkcie. Ďalej je uvedený spôsob riešenia poľa týchto oscilácií na rozhraniach. Následne sú riešené polia pre najjednoduchšie bežné geometrické usporiadania rozhraní, ako izolovanú elektródu v blízkosti povrchu (dynamické rulery) a tenký pásik dielektrika medzi kovovými platňami (tunelové prechody). Nakoniec sme sa pokúsili numericky vypočítať disperzné závislosti pre rozhranie Al-AlO-Al, vychádzajúc zo známych experimentálnych výsledkov [3][9]

a simulácií [4] približným naitovaním jednoduchého modelu dielektrickej funkcie na namerané priebehy a vykonaním výpočtov s predtým odvodenými závislosťami.

## 2 Plazma a modely $\epsilon(\omega)$

Dielektrická funkcia elektrónového plynu  $\epsilon(\omega, \mathbf{K})$ , ktorá silne závisí na frekvencii a vlnovom vektore, výrazne ovplyvňuje fyzikálne vlastnosti pevných látok. Jej limita v  $\epsilon(\omega, 0)$  popisuje objemové a povrchové plazmóny, čo sú kolektívne excitácie Fermiho plynu elektrónov.

V elektrostatike je permitivita  $\epsilon$  definovaná pomocou elektrického poľa  $\mathbf{E}$  a polarizácie  $\mathbf{P}$  (dipólového momentu objemovej jednotky):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (2.1)$$

Z pohybovej rovnice elektrónu v elektrickom poli získame vzťah:

$$\mathbf{P} = - (ne^2/m\omega^2)\mathbf{E}$$

Kde  $n$  je koncentrácia elektrónov.

Dielektrická funkcia na frekvencii  $\omega$  je:

$$\epsilon(\omega) = D(\omega)/\epsilon_0 E(\omega) = 1 + P(\omega)/\epsilon_0 E(\omega)$$

Pre dielektrickú funkciu voľných elektrónov vyplýva:

$$\epsilon(\omega) = 1 - (ne^2/\epsilon_0 m\omega^2)$$

Objemová plazmová frekvencia je definovaná, ako:

$$\omega_p^2 = ne^2/\epsilon_0 m \quad (2.2)$$

Materiál	Pozorovaná [ev]	Vypočítaná $\hbar\omega$ [eV]
<i>Kovy</i>		
Li	7,12	8,02
Na	5,71	5,95
K	3,72	4,29
Mg	10,6	10,9
Al	15,3	15,8
<i>Polovodiče</i>		
Si	16,4 - 16,9	16
Ge	19,0 - 16,4	16
InSb	10,0 - 13,0	12

Tab. 1 Hodnoty energií objemových plazmónov pre vybrané kovy a polovodiče

Plazma je prostredie s rovnakou koncentráciou kladne aj záporne nabitých častíc, pričom aspoň jeden druh častíc je pohyblivý. Záporný náboj vodivostných

elektrónov je v pevnej látke neutralizovaný rovnako veľkým kladným nábojom iónových zbytkov.

Dielektrickú funkciu zapíšeme v tvare:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - (\omega_p^2 / \omega^2) \quad (2.3)$$

Pre vákuum uvažujeme hodnotu dielektrickej konštanty  $\varepsilon(\omega) = 1$ . V prípade dielektrík s frekvenčne závislou dielektrickou funkciou budeme uvažovať netriviálny model, odvodený z odozvy pasívneho lineárneho systému. Takúto odozvu možno popísať superpozíciou odoziev tlmených harmonických oscilátorov. Z riešenia ich pohybových rovníc dostávame komplexnú funkciu odozvy:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \sum_i \frac{\omega_{p_i}^2 \alpha_i(\omega)}{\omega^2}, \quad (2.4)$$

kde  $\alpha(\omega)$  má význam elektrónovej polarizovateľnosti, prípadne jadrovej polarizácie a môžeme ju vyjadriť ako

$$\alpha_i(\omega) = 1/(\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega\rho_i),$$

$\rho_i$  je koeficient tlmiaceho člen a frekvencia  $\omega_{0i}$  súvisí s prechodmi elektrónov cez zakázané pásmo dielektrika, akási rezonančná frekvencia, kde dielektrická funkcia vykazuje vrchol.

Vplyv relaxačných efektov v dôsledku týchto priblížení sa prejaví len v určitom pásme frekvencií, a síce pre frekvencie  $\omega \ll \omega_p$ . Ako je diskutované v [2], podmienkou je, aby výraz  $l/(1+i\omega\tau)$  bol menší ako ktorýkoľvek iný charakteristický rozmer problému.  $l$  je stredná voľná dráha elektrónu,  $\tau$  je faktor tlmenia. Pre malé frekvencie ( $\omega\tau \ll 1$ ) je tento výraz približne  $l$ , zatiaľ čo pre  $\omega\tau \gg 1$  je to  $l/\omega\tau$ . Charakteristické dĺžkové rozmery sú v našom prípade hrúbka filmu  $d$ , vlnová dĺžka oscilácií  $\lambda$  a výraz, ktorý popisuje frekvenčne závislú hĺbku vniku. Teda lokálne priblíženie je postačujúce, pokiaľ:

$$l/\lambda_p \ll \omega\tau(1 + 1/\omega^2\tau^2)^{3/4},$$

$$l/d \ll (1 + \omega^2\tau^2)^{1/2},$$

a

$$l/\lambda \ll (1 + \omega^2\tau^2)^{1/2}$$

sú naraz splnené.

Môžeme obmedziť naše úvahy len na frekvenčné rozsahy, kde sú oscilácie prevažne netlmené. Rozptyl elektrónov v objeme, popísaný cez  $\tau$  alebo  $l$ , a rozptyl na rozhraniach prispieva k tlmeniu. Z úvah a výsledkov predchádzajúcich výpočtov v [2], k objemovému rozptylu nedochádza, ak

$$\omega\tau \gg 1$$

Na druhej strane, príspevok od povrchového rozptylu je taktiež zanedbateľný, pokiaľ:

$$l/d \gg (1 + \omega^2\tau^2)^{1/2},$$

Ak  $l$  nie je rádovo rozmerov  $d$ , čo znamená, že pokiaľ nie je kov extrémne čistý a experiment neprebíha pri nízkych teplotách, tak toto priblíženie vcelku vhodne popisuje daný problém.

Čo sa týka dielektrickej funkcie pre kov, neuvažujeme v nej efekty periodického kryštálového potenciálu a polarizácie jadier. Treba však povedať, že pre určité kovy, ako napr. Al, Mg, Be, K, Na, atď., je to dostatočný odhad skutočnej funkcie. Pre iné kovy (Ag) však medzipásmové prechody alebo polarizácia jadier vcelku povážlivo menia jednoduchú formulu. Polarizácia nahradí jednotku na pravej strane výrazu konštantou väčšou ako 1 a medzipásmové prechody ovplyvňujú značne reálnu aj imaginárnu (súvisiacu s tlmením) časť  $\epsilon(\omega)$ . Môžeme teda očakávať zmenu disperzných závislostí, ale podstatnejšie, pretože imaginárna časť je zväčšená, môžu byť niektoré oscilácie natoľko utlmené, že sa vôbec neobjavia.

### 3 Pozdĺžne oscilácie plazmy

Nulové body dielektrickej funkcie určujú frekvencie pozdĺžnych (longitudálnych) módov. Podmienka

$$\epsilon(\omega_L) = 0$$

teda určuje pozdĺžnu frekvenciu  $\omega_L$  v okolí  $K = 0$ . Pre pozdĺžnu vlnu v plazme teda platí:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = 0$$

V nulovom bode dielektrickej funkcie elektrónového plynu je

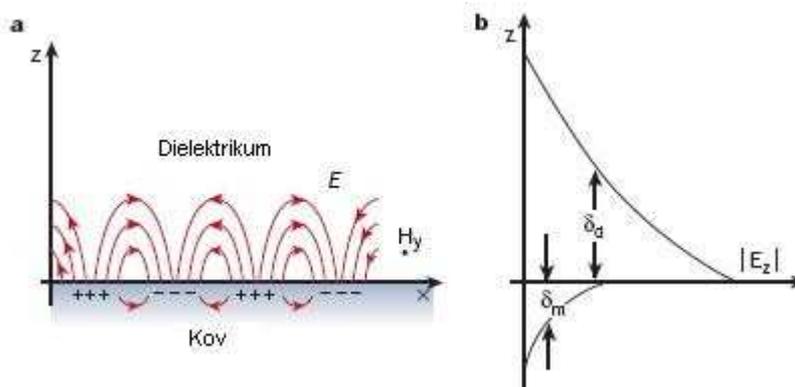
$$\epsilon(\omega) = 1 - (\omega_p^2 / \omega_L^2) = 0$$

teda  $\omega_p = \omega_L$ . Z toho vyplýva, že v elektrónovom plyne v objeme kovu existuje pozdĺžny oscilačný mód s frekvenciou rovnou plazmovej frekvencii.

Kvantom kolektívnych pozdĺžnych oscilácií plynu vodivostných elektrónov v kove je *plazmón*. Plazmón môže byť vybudený prechodom elektrónu tenkou kovovou vrstvou, alebo odrazom fotónu či elektrónu od nej.

#### 4 Povrchové oscilácie

Kolektívne oscilácie elektrónov v okolí rozhraní možno riešiť kvantovomechanicky, ale dostatočne dobré sa javia aj výsledky založené na riešení sústavy Maxwellových rovníc. V tomto prípade používame jednoduchú dielektrickú funkciu  $\epsilon(\omega) = 1 - (\omega_p^2 / \omega_L^2)$  pre kov a pre izolátor uvažujeme permitivitu rovnú jeden. Tieto priblíženia pre náš účel dostatočne pokrývajú aj retardačné efekty, ktoré sa môžu vyskytnúť pri zjednodušených modeloch.



Obr. 4.1 (a) Mechanizmus povrchových plazmónov na rozhraní kov-dielektrikum. Tieto elektromagnetické vlny majú transverzné magnetické pole, generovanie povrchového náboja vyžaduje elektrické pole normálové na povrch. (b) Kolmá zložka poľa so vzdialenosťou od povrchu exponenciálne zaniká, energia sa nešíri preč od povrchu,  $\delta$  označujú hĺbku, v ktorej pole zaniká.[9]

Chceli by sme nájsť riešenia vyhovujúce Maxwellovým rovniciam:

$$\begin{aligned}
 \text{Div } \mathbf{D} &= 0, \\
 \text{Div } \mathbf{H} &= 0, \\
 \text{Rot } \mathbf{E} &= - (1/c) \, d\mathbf{H}/dt, \\
 \text{Rot } \mathbf{H} &= (1/c) \, d\mathbf{D}/dt, \\
 \mathbf{D} &= \epsilon(\omega) \mathbf{E}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Na rozhraniach prostredí musí byť zachovaná spojitosť tangenciálnych polí. Typ riešenia, ktoré hľadáme, má mať tvar vlny šíriacej sa rovnobežne s povrchom rozdeľujúcim materiál, ktorý stotožníme so z-ovou osou. Ak určíme os x kolmú na povrch, môžeme povedať, že polia nie sú y-ovo závislé a teda  $H_x = H_z = E_y = 0$ . Tento

posledný predpoklad znamená, že sa obmedzíme len na takzvané elektrické (TM) vlny a vylúčime ďalšiu skupinu riešení, magnetické (TE) vlny, ktoré nie sú pre nás zaujímavé, pretože predstavujú priečne vlnenie. Riešenie všetkých komponentov poľa môže byť vyjadrené v tvare:

$$F(x,z,t) = F(x) \exp[i(\omega t - kz)] \quad (4.2)$$

Maxwellove rovnice určujú amplitúdy poľa v každom materiále cez diferenciálne rovnice nasledovne:

$$E_z = -(i/k) (dE_x/dx)$$

$$H_y = -(\epsilon\omega /kc) E_x \quad (4.3)$$

$$(d^2E_x/dx^2) - K_{i,m}^2 E_x = 0$$

kde  $K_{i,m}^2 = k^2 - \epsilon_{i,m}\omega^2/c^2$

Tento spôsob riešenia sme použili aj pre získanie vťahov pre nasledujúce planárne geometrie. Riešením takéhoto kompletného systému Maxwellových rovníc dostaneme výsledky obsahujúce aj retardačné efekty. Možno však použiť aj riešenie cez spojitosť normálových zložiek poľí, kedy však retardačné efekty zanedbáme a dostávame len vzťah pre frekvenciu v limite krátkovlnných oscilácií. To je výhodné pri riešení geometrických konfigurácií, pri ktorých by bol výpočet rovníc (4.1) zbytočne zložitý. Príklad je uvedený v prílohe 1.

Permeabilita oboch médií je uvažovaná ako permeabilita vákua. Všeobecné riešenie je lineárna kombinácia dvoch nezávislých riešení  $e^{K_{i,m} x}$  a  $e^{-K_{i,m} x}$ .

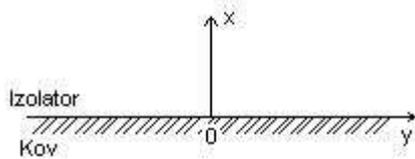
## 5 Disperzné vzťahy pre nejjednoduchšie geometrie

### 5.1 Jednoduché rozhranie kov – dielektrikum

Os  $x = 0$  rozdeľuje polonekonečnú kovovú dosku ( $x < 0$ ) od polonekonečného dielektrika ( $x > 0$ ). Riešenie pre  $E_x$  konečné v nekonečne je :

$$x > 0 : E_x = A_1 e^{-K_{i,m} x}$$

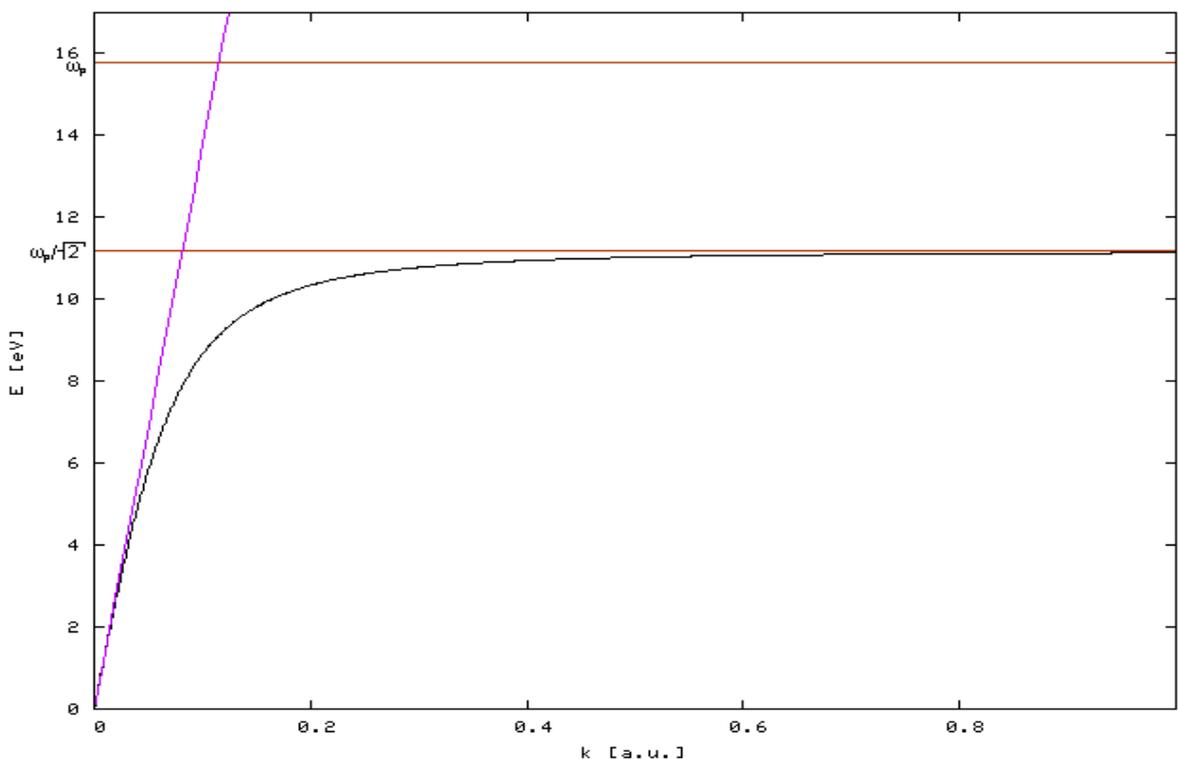
$$x < 0 : E_x = A_2 e^{K_{i,m} x}$$



Obr. 5.2 Jednoduché rozhranie kov – dielektrikum

Príslušné  $E_z$  a  $H_y$  môžu byť vyrátané z rovníc (4.3), spojitost týchto polí na rozhraní dáva disperzný vzťah implicitne v tvare :

$$R = -\frac{\frac{K_m}{\epsilon_m}}{\frac{K_i}{\epsilon_i}} = 1 \quad (5.1)$$



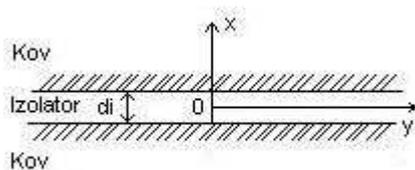
Obr. 5.3 Disperzná závislosť pre plazmóny na rozhraní vákuua a polonekonečnej dosky Al. Pre  $k \rightarrow 0$  sa závislosť blíži  $\omega = ck$ , krátkovlnné oscilácie kmitajú s frekvenciou  $\omega_p / 2^{1/2}$

Z tejto rovnosti dostaneme disperzný vzťah, ktorý, ak dielektrická konštanta pre izolátor  $\epsilon_i$  je jedna, môžeme upraviť do výslednej formy:

$$\omega = \omega_p [1 + 1/2q^2 + (1 + 1/4q^4)^{1/2}]^{-1/2} \quad (5.11)$$

kde  $q = k / k_p$ , a  $k_p = \omega_p / c = 1 / \lambda_p$ . Pre  $q \gg 1$ ,  $\omega$  sa blíži k  $\omega_p / 2^{1/2}$ , povrchovej plazmovej frekvencii vyplývajúcej z elektrostatickej teórie pre danú geometriu. Pre  $q \ll 1$ ,  $\omega$  nadobúda hodnoty blízke  $ck$ , disperzný vzťah pre vlnu šíriacu sa vo vákuu.

## 5.2 Izolačná vrstva medzi dvoma polonekonečnými vodivými doskami

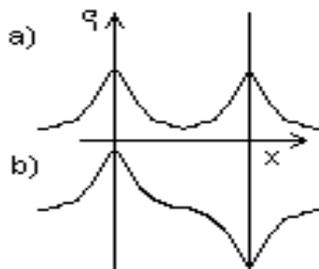


Obr. 5.4 Izolačná vrstva medzi dvoma vodivými doskami

Nasledujúci rovnaký postup ako v predošlom prípade je disperzný vzťah prislúchajúci tejto geometrii daný implicitne:

$$\frac{(1 - R)}{(1 + R)} = e^{-K_i d_i} \quad (5.12)$$

Hoci sa tento výraz nedá vyjadriť explicitne analyticky pre  $\omega$  ako funkciu  $k$ , možno ho riešiť numericky a pre jednotlivé časti vetiev existujú približné riešenia. Existujú dva módy oscilácií pre toto usporiadanie a to symetrické a antisymetrické, pričom v antisymetrickom móde kmitajú plazmóny vo fáze a pri symetrickom v protifáze.



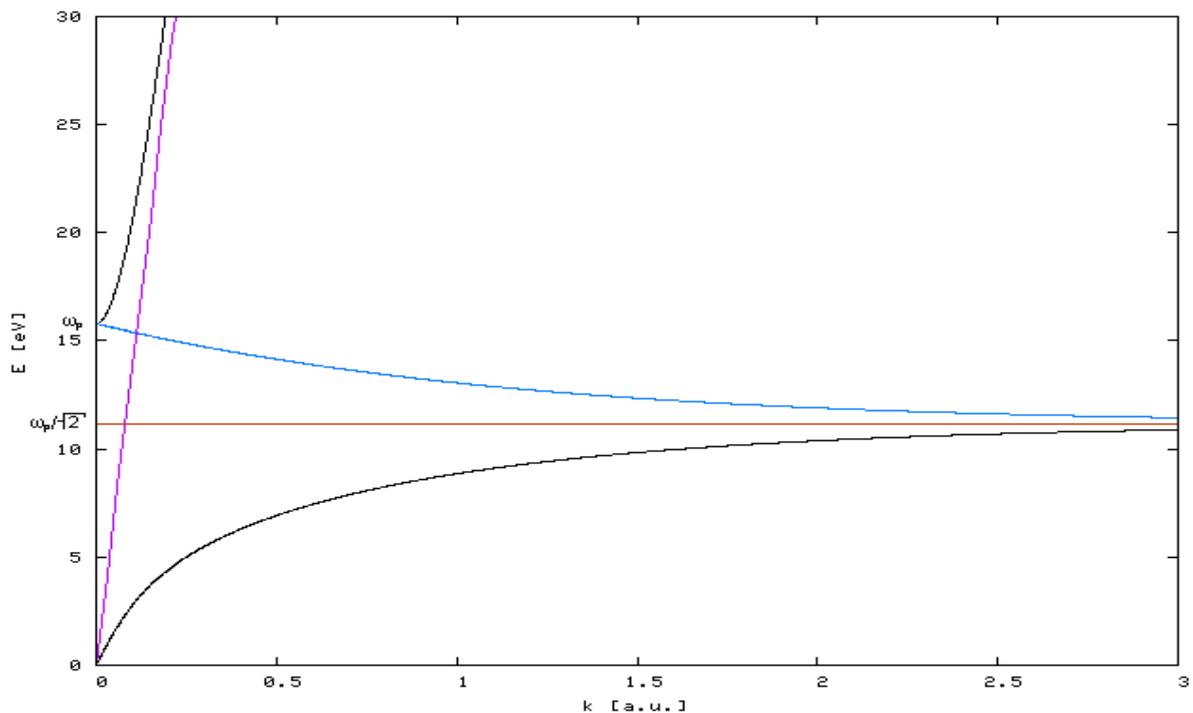
Obr. 5.5 Priebeh plošnej hustoty náboja pri a) antisymetrickom, b) symetrickom móde

Obe vetvy sa dajú vhodne popísať pre  $k \gg k_p$  vzťahom :

$$\omega = (\omega_p / 2)(1 \pm e^{-k d_i}),$$

pre dielektrickú konštantu izolátora  $\epsilon_i = 1$ . Nízkofrekvenčná časť  $k < k_p$  dolnej vetvy má tvar:

$$\omega = ck(d_i / (d_i + 2\lambda_p))^{1/2},$$

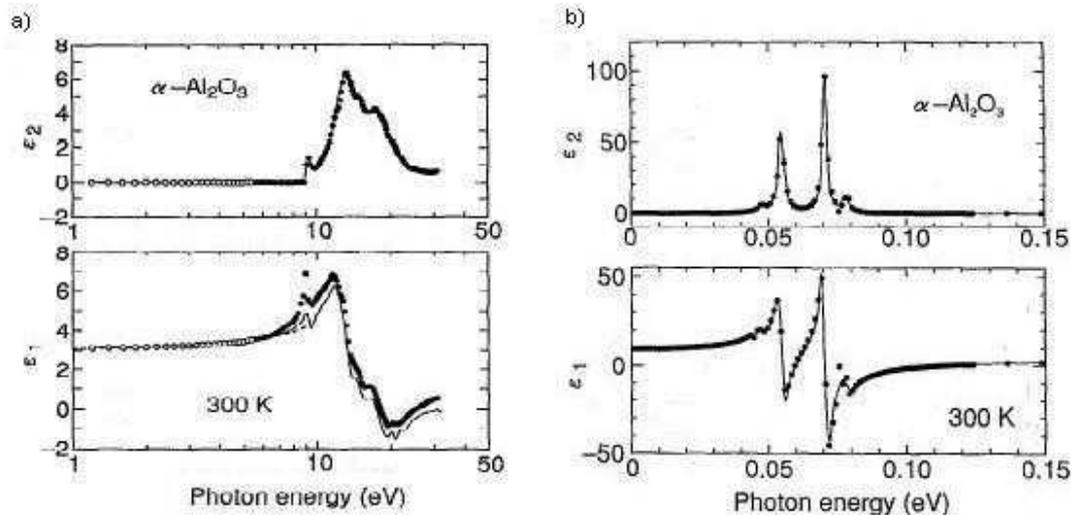


Obr. 5.5 Disperzná závislosť pre plazmóny na rozhraní izolačného filmu (vákuum) a dvoch polonekonečných dosiek Al. Čiernou farbou sú vyznačené antisymetrické riešenia, modrou symetrické. Navyše je zaznačená ešte závislosť  $\omega = ck$ .

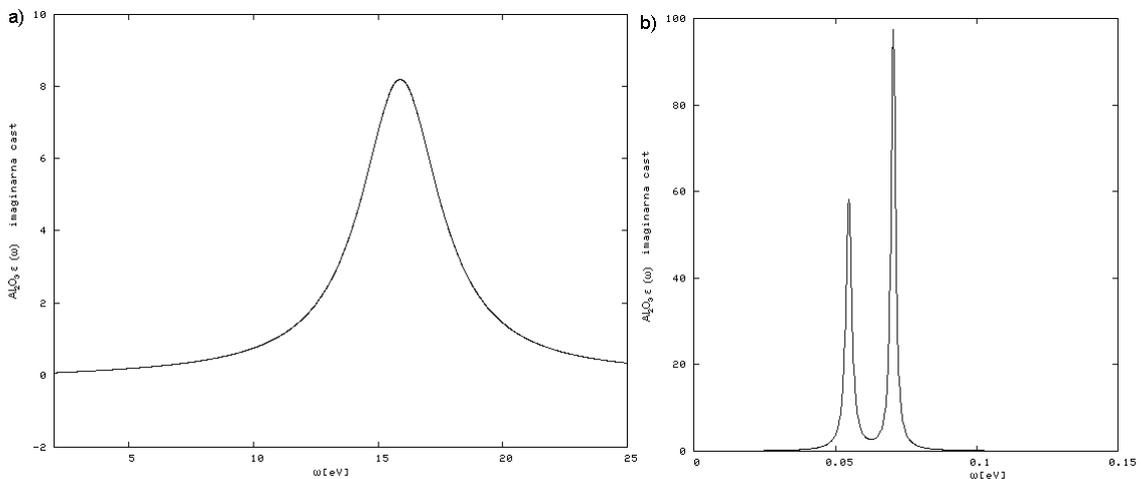
Táto vetva predstavuje antisymetrické riešenie, zatiaľ čo horná vyjadruje závislosť symetrického módu. Obe riešenia sa pre  $k \gg k_p$  blížia k povrchovej plazmovej frekvencii  $\omega_p / 2^{1/2}$ . Pre malé  $k$  sa symetrický mód chová ako objemové oscilácie s frekvenciou blízkou  $\omega_p$ . Antisymetrická vetva sa so zmeňujúcim  $k$  blíži k 0. Nakoniec, pokiaľ berieme do úvahy hrúbku dielektrickej vrstvy, vidíme, že s  $d_i$  klesajúcim k 0 sa antisymetrická vetva stráca, ale symetrická zostáva s disperznou závislosťou, akú majú objemové oscilácie. Toto je v súlade s tým, čo sa dá očakávať z fyzikálnych úvah. Navyše sa pri tejto geometrii objavuje aj druhý antisymetrický mód, ktorý sa pre veľké vlnové dĺžky blíži k frekvencii objemových oscilácií a nachádza sa veľmi blízko pod krivkou  $\omega^2 = \omega_p^2 + c^2k^2$ , s rastúcim  $k$  sa veľmi rýchlo blíži k frekvencii  $\omega = ck$  elektromagnetického vlnenia vo vákuu. Keďže obe tieto krivky,  $\omega^2 = \omega_p^2 + c^2k^2$  aj  $\omega = ck$  sú triviálne riešenia našej rovnice, čo je možné ukázať použitím rovníc (4,3) a okrajových podmienok. Táto vetva preto patrí k riešeniam, ktoré má veľmi malú amplitúdu a nemá nejaký zvláštny fyzikálny význam. Taktiež sa stráca s klesajúcou hrúbkou filmu  $d_i$  k 0. Pre antisymetrické vetvy pri  $k \ll k_p$  sa uplatňujú retardačné efekty, zatiaľ čo prostredná závislosť sa dá odvodiť z elektrostatickej teórie až po veľmi malé  $k$ , pokiaľ  $d_i k_p \ll 1$ .

## 6 Rozhranie Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al

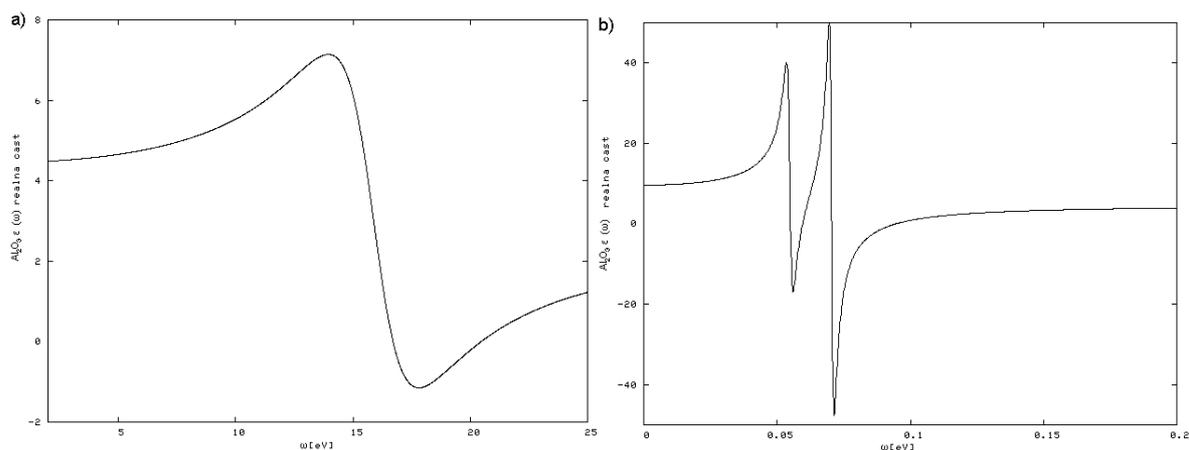
Na popísanie dielektrika Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sme použili vzťah (2.4) fitovaný na experimentálne údaje z [3] a [4]. Dielektrická konštanta pre AlOx nie je presne definovaná. Pohybuje sa okolo 4,5-8,9, pričom pre tenké prechody je jeho hodnota nižšia ako objemová konštanta. Statická dielektrická funkcia pre  $\omega = 0$  je približne 9. Dielektrická funkcia oxidu hliníka vykazuje píky v dvoch energetických oblastiach, ako vidno v [9]. Pre nízke energie sa vyskytujú dva píky v oblasti približne 0,05 eV, ktoré súvisia s polarizáciou jadier a optickými fonónmi. Príspevok od elektrónových prechodov medzi pásmami sa prejavuje pri energii asi 10 eV. Preto sme použili vzťah s tromi pólmami. Tento model síce príliš presne nekopíruje reálny priebeh, ale postačuje to nášmu účelu. Ďalej sme riešili rovnicu (5.12) pre tento model.



Obr. 6.1 Priebeh dielektrickej funkcie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v oblasti vyšších (a) a nízkych energií [9], Horné obrázky znázorňujú priebeh imaginárnej a spodné reálnej časti funkcie Čiernymi bodmi sú vyznačené experimentálne hodnoty.



Obr. 6.2 Imaginárne časti nami použitého priebehu dielektrickej funkcie a) vysokoenergetický pík, b) priebeh pri nízkych frekvenciách



Obr. 6.3 Reálne časti nami použitého priebehu dielektrickej funkcie  
a) vysokoenergetický pík, b) priebeh pri nízkych frekvenciách

Pre výsledný tvar modelu sme určili parametre uvedené v tabuľke 2. Kvôli jednoduchosti výpočtu sme použili len funkciu s tromi pólmi, čo nám uľahčilo hľadanie koreňov funkcie (5.12), ale kvalitatívne nezmenilo výsledok. Výpočty sme robili pre hliník s  $\omega_p = 15,8$  a pre hrúbku dielektrickej vrstvy  $d_i = 10 a_0$ .

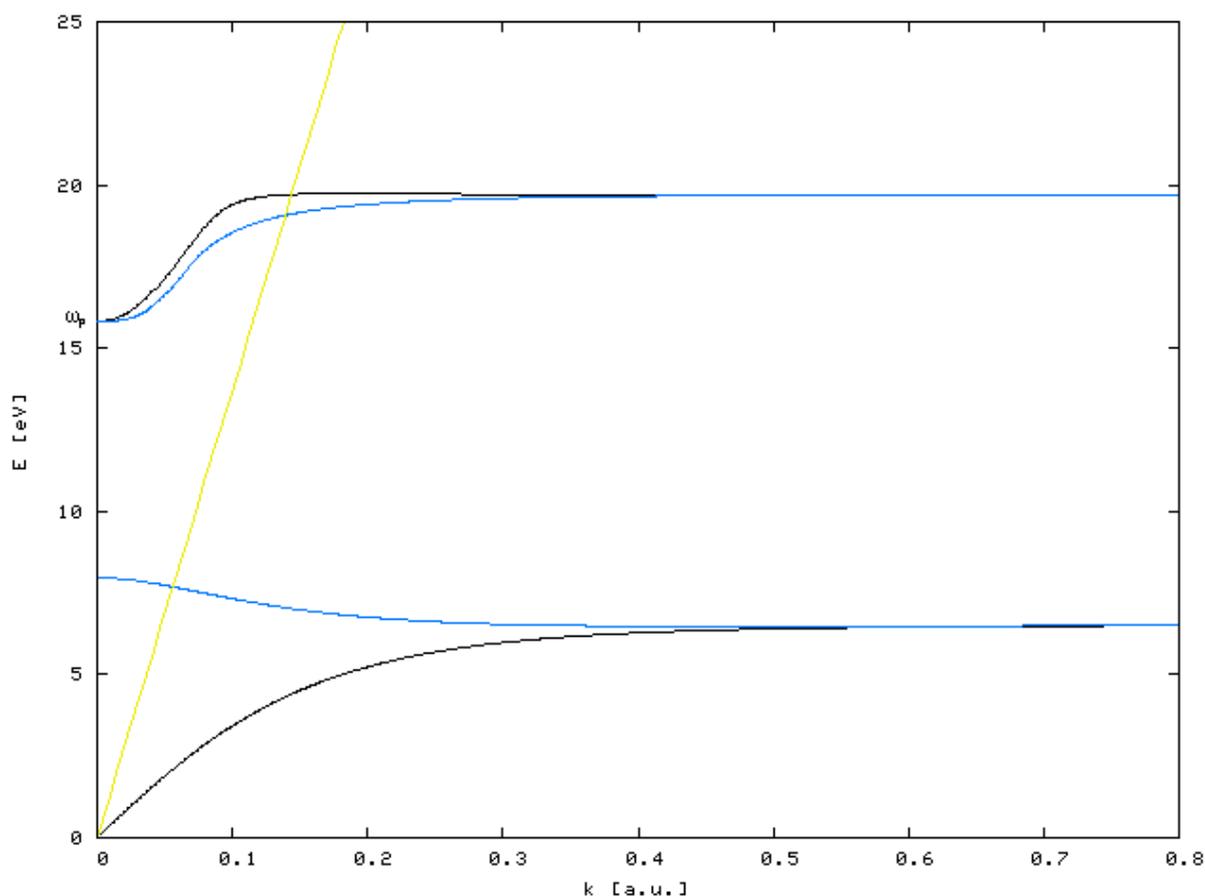
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_i}$$

kde  $\chi_i = \omega / \omega_{0i}$

$$\varepsilon_1 = 3$$

I	$\omega_{0i}$ [eV]	$\omega_{pi}^2$	$\gamma_i$
1	0,0477	0,3	0,08
2	0,07	2,55	0,026
3	10,1	14,0	1,5

Tab. 2 Hodnoty parametrov modelu dielektrickej funkcie [9]

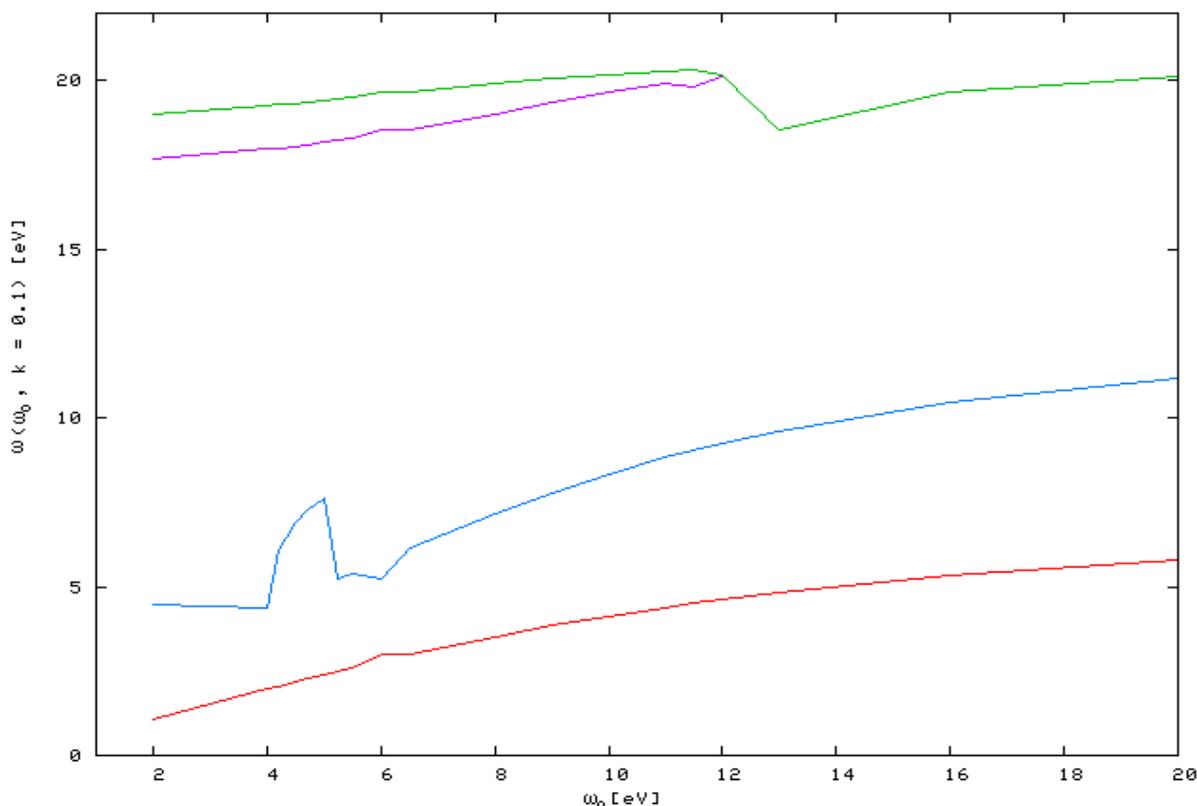


Obr 6.4 Disperzné závislosti plazmónových oscilácií pre rozhranie Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al s  
 Naznačenou priamkou  $\omega = kc$

Na obrázku 6.4 sú znázornené výsledné disperzné priebehy pre zadané rozhranie s dielektrikom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Je vidieť, že sa zmenil celkový priebeh kvalitatívne zmenil oproti tenkému filmu dielektrika s triviálnou dielektrickou funkciou. Objavili sa dve antisymetrické (vyznačené čiernou farbou) a dve symetrické vetvy (modré).

Je vidieť, že spodné dve vetvy, symetrická a antisymetrická, sú pôvodné riešenia pre vákuovú dielektrickú vrstvu. Tieto sú však posunuté smerom dole, k nižším energiám. Spodná symetrická časť sa už pre veľké vlnové dĺžky neblíži k frekvencii objemových plazmónov, ale ostáva pri nižšej frekvencii. Aj frekvencia pre veľké  $k$  už nezodpovedá energii plazmónov na rozhraní kov – vákuum, ale je stlačená k nižšej hodnote. Vysokoenergetické vetvy oboch módov začínajú pre malé  $k$  vo frekvencii objemových plazmónov a pre krátkovlnné oscilácie sa ustália na hodnote približne 19,5 eV. Táto hodnota je silne závislá od hodnoty parametrov modelu elektrónového členu, pričom pre znižujúcu sa hodnotu celého členu (znižovanie  $\omega_p$ , resp. zväčšenie  $\omega_0$ ) začne prudko narastať. Obe tieto vetvy vznikli rozštiepením slabého vysokofrekvenčného módu, viditeľného pri filme s vákuom. Týmto spôsobom vzniklo akési zakázané pásmo energií medzi energiou spodnej

symetrickej vetvy pri  $k \rightarrow 0$  a  $\omega_p$ , pri ktorých oscilácie povrchových plazmónov nemôžu vzniknúť.



Obr 6.5 Závislosť hodnôt energií jednotlivých módov od veľkosti  $\omega_0$  pre  $k = 0,1$

Trendy hodnôt na obrázku 6.5 boli robené pri konštantnom parametri  $k = 0,1$ , pričom premenná bola rezonančná frekvencia elektrónového členu dielektrickej funkcie. Dalo sa očakávať, že pre vysoké  $\omega_0$ , kde sa stáva celý člen zanedbateľný a teda dielektrická funkcia sa začína podobať dielektrickej funkcii vákuua, sa spodné dve vetvy posunú k vyšším frekvenciám, čo je vidieť aj zo zobrazenej závislosti. V tomto smere narastania  $\omega_0$  vysokoenergetické riešenia postupne splynú, pri vyšších hodnotách sa začnú blížiť hodnote  $\omega = ck$ , teda k vysokofrekvenčnému riešeniu z rozhrania kov – vákuum – kov. Na druhú stranu, pre veľmi malé hodnoty  $\omega_0$  (tzn. pre veľké hodnoty elektrónového členu) sa spodná antisymetrická takmer úplne stratí. Podobné priebehy sa objavia aj pri zmene parametra  $\omega_p$ , keďže s jeho rastúcou hodnotou rastie podobne aj hodnota celého členu dielektrickej funkcie. Na spodnej symetrickej vetve sa objavilo akési lokálne maximum, čo je však asi spôsobené chybou numerického výpočtu, vyplývajúceho zo zjednodušeného modelu.

V ďalšom by mohlo byť zaujímavé odsledovať trendy zmien význačných bodov pre limitne veľké a malé  $k$  v závislosti od parametrov  $\omega_p$  a  $\omega_0$ , čo nám môže dať zaujímavé informácie o chovaní sa plazmónov na takomto rozhraní pre rôzne typy dielektrík s podobným priebehom dielektrickej funkcie. Taktiež vysokofrekvenčné módy sa už pre  $k > \omega/c$  nenachádzajú v blízkosti triviálnych riešení problému, čiže už to nie sú zanedbateľne slabé polia. Preto už nie sú pre nás z fyzikálneho hľadiska zanedbateľné a oplatí sa ich bližšie preštudovať.

## 7 Záver

Cieľom tejto práce bolo oboznámiť sa s mechanizmom povrchových plazmónov, následný numerický výpočet disperzných vzťahov pre jednotlivé geometrie a aplikácia týchto poznatkov na vyšetrenie priebehu disperzných závislostí pre rozhranie Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al.

Zistili sme, že priebeh disperzných relácií plazmónov na rozhraní sa dá vcelku dobre vypočítať cez riešenie sústavy Maxwellových rovníc, ktoré v sebe zahŕňajú aj retardačné efekty. Použili sme jednoduchý model dielektrickej funkcie pre kovy. Výsledné rovnice sme riešili numerickým hľadáním koreňov jednotlivých vzťahov. Týmto spôsobom sme získali závislosti pre rozhrania kov-dielektrikum, kov-dielektrikum-kov a Al- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al.

Pre prvú konfiguráciu sme našli jeden mód plazmónových oscilácií, ktorý sa pre krátkovlnné kmity nadobúda hodnoty  $\omega_p / 2^{1/2}$ .

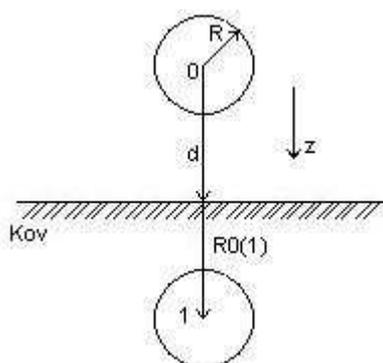
V druhom prípade dielektrickej bariéry sa objavili tri módy, dva antisymetrické a jeden symetrický, pričom antisymetrický mód v oblasti vysokých energií je malej amplitúdy a preto fyzikálne nezaujímavý. Dolná antisymetrická vetva mala podobný priebeh ako pre jednoduché rozhranie, symetrická sa pre  $k \rightarrow 0$  správala ako objemový plazmón.

Nakoniec sme zmenili triviálnu dielektrickú funkciu vákuu na viacpólovú funkciu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, naitovanú na známe namerané priebehy. Následne sme sa pokúsili opätovne vyriešiť rovnicu pre rozhranie Al- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al. Zistili sme, že disperzné závislosti sú silne závisle od typu použitého dielektrika. Objavili dve nové vetvy, ktorých bližšie preskúmanie by mohlo byť námetom na ďalšie štúdium. Simulácia závislostí priebehov od hodnôt parametrov dielektrického modelu nám ukázala súvis medzi priebehmi pri vákuu a s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Námetom na ďalšiu prácu by mohlo byť aj využitie presnejších metód výpočtu, ako napríklad ab initio metóda. Taktiež použitie presnejších a zložitejších modelov by zvýšilo kvalitu výsledkov.

## Príloha 1: Izolovaná guľa v blízkosti kovového povrchu

V tejto prílohe by sme chceli demonštrovať odvodenie disperzného vzťahu pre zložitejšiu geometriu metódou „zošívania“ potenciálov na rozhraniach dvoch prostredí. V tomto prípade nebudeme riešiť kompletný systém Maxwellových rovníc, čiže zanedbáme retardačné efekty. Získaný výsledok nám ale postačuje, pretože rozmery tohto usporiadania sú vo všeobecnosti malé oproti vlnovým dĺžkam oscilácií, takže dostanem výsledky pre  $k \rightarrow 0$ . Bolo by aj zbytočne problematické riešiť toto usporiadanie spôsobom zahrňujúcim retardačné vplyvy.



Obr. 5.1 Izolovaná guľová elektróda vo vzdialenosti  $d$  od kovového povrchu. Riešenie cez zrkadlenie.

Začneme s jednou izolovanou guľou s polomerom  $R$ , popísanou frekvenčne závislou dielektrickou konštantou  $\epsilon(\omega)$ . Stred gule je umiestnený do počiatku súradnicového systému. Pôsobí na ňu časovo premenný externý elektrostatičný potenciál v tvare:

$$\Phi_{\text{ext}} = \Phi_{\text{ext}}(r, \theta, \phi) \exp(-i\omega t),$$

kde všetky hodnoty sú vyjadrené cez obvyklé harmonické súradnice. Keďže zdroj externého potenciálu leží mimo našej gule, môžeme rozvinúť potenciál v blízkosti počiatku do tvaru:

$$\phi_{\text{ext}}(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{l,m}(0) R_{l,m}(\vec{r}), \quad (1)$$

kde

$$R_{l,m}(\vec{r}) = r^l y_{l,m}(\theta, \phi),$$

pričom  $r$  je dĺžka vektora  $\vec{r}$  s uhlami  $\theta, \phi$  určujúcimi jeho smer, nulový argument  $A_{l,m}$  označuje guľu so stredom v počiatku súradnicového systému. Uhlová zložka  $R_{l,m}(\vec{r})$  je

vyjadrená ako  $y_{l,m}(\theta, \phi) = P_l^m(\cos \theta) \exp(im\phi)$ , kde  $P_l^m(\cos \theta)$  je príslušná Legendrova funkcia.

Popísaný externý potenciál vyvolá pohyb náboja vo vnútri gule a teda celkový elektrostatický potenciál mimo nej má tvar:

$$\phi_{tot}(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \{A_{l,m}(0)R_{l,m}(\vec{r}) + B_{l,m}(0)I_{l,m}(\vec{r})\} \quad (2)$$

kde  $I_{l,m}(r) = r^{-(l+1)} y_{l,m}(\theta, \phi)$ . Druhý člen výrazu je časť potenciálu mimo gule tvorená pohybom náboja v jej vnútri. Zo spojitosti potenciálu na rozhraní a vzhľadom na rovnicu  $\epsilon_m \frac{\partial \phi_{in}}{\partial r} = \epsilon_i \frac{\partial \phi_{out}}{\partial r}$  sa dá ukázať, že medzi indukovaným a vonkajším poľom je vzťah cez funkciu  $S_l(\omega) = f(\epsilon(\omega))$ :

$$B_{l,m}(0) = S_l(\omega) A_{l,m}(0) \quad (3)$$

kde

$$S_l(\omega) = \frac{l[1 - \epsilon(\omega)]R^{2l+1}}{[(l+1) + l\epsilon(\omega)]} \quad (4)$$

Vidíme, že aj pri absencii externého poľa  $A_{l,m}(0) \rightarrow 0$  systém vykazuje multipólové kolektívne módy nenulových amplitúd pre frekvencie dané pólmí výrazu  $S_l(\omega)$ .

Uvažujme teraz efekt kovového povrchu vo vzdialenosti  $d$  od počiatku súradnicového systému. Môžeme povedať, že dodatočné pole je generované zrkadlovým obrazom gule umiestnenej v bode  $R_0(1) = \{r = 2d, \theta = 0, \phi = 0\}$ . Označíme premenné prislúchajúce zrkadlovému obrazu gule argumentom 1. Teraz sa objaví dodatočný potenciál v blízkosti gule na počiatku:

$$\phi^> = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} B_{l,m}(1) I_{l,m}(1)(r(1)) \quad (5)$$

Za účelom zmeny výrazu pre potenciál na súradnicový systém umiestnený v počiatku použijeme Grafovú identitu, platnú pre  $r < R_0(1)$ :

$$\begin{aligned} I_{l,m}(r(1)) &= I_{l,m}(r - R_0(1)) \\ &= (-1)^l \sum_{l'=0}^{l+m} \sum_{m'=-l'+m}^{m'-m} (-1)^{m'-m} \frac{l+l'-m}{l-m} R_{l',m-m'}(r) I_{l+l',m'}(R_0(1)) \end{aligned}$$

Pre binomické koeficienty platí  $\frac{l}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}$ . Použijúc výraz pre  $R_0(1)$

dostaneme:

$$I_{l,m}(R_0(1)) = (2d)^{-(l+1)} \delta_{m,0} \quad (6)$$

Použitie Grafovej rovnice nám umožňuje zrovnať potencial od zrkadlovej gule s generickým potenciálom:

$$A_{l,m}(0) = \sum_{l'=0}^{l'} \sum_{m=-l'}^{l'+m} (-1)^{l'+m} \frac{l' - m' + l + m}{l' - m'} I_{l'+l, m'-m}(R_0(1)) B_{l',m'}(1)$$

Z výrazu (3) a rovnice (6) dostávame:

$$\begin{aligned} [S_l(\omega)]^{-1} B_{l,m}(0) &= \sum_{l'=0}^{l'} \sum_{m=-l'}^{l'+m} (-1)^{l'+m} \frac{l' - m' + l + m}{l' - m'} I_{l'+l, m'-m}(R_0(1)) B_{l',m'}(1) \\ &= \sum_{l'=0}^{l'} \sum_{m=-l'}^{l'+m} (-1)^{l'+m} \frac{l' - m' + l + m}{l' - m'} (2d)^{-(l+l'+1)} \delta_{m,m'} B_{l',m'}(1) \\ &= \sum_{l'=0}^{l'} (-1)^{l'+m} \frac{l' + l}{l' - m} (2d)^{-(l+l'+1)} B_{l',m'}(1) \end{aligned}$$

Zo symetrických vlastností sférických harmonických a súradnicového systému vzhľadom na rovinu  $\theta = \pi/2$  vyplýva  $Y_{l,m}(\pi-\theta, \Phi) = (-1)^{l+m} Y_{l,m}(\theta, \Phi)$ , z čoho môžeme povedať:

$$B_{l,m}(1) = (-1)^{l+m} B_{l,m}(0).$$

Toto vedie na nasledujúci systém lineárnych rovníc pre koeficienty  $B_{l,m}(0)$ :

$$[S_l(\omega)]^{-1} B_{l,m}(0) = - \sum_{l'=0}^{l'+l} \frac{l'+l}{l'-m} (2d)^{-(l+l'+1)} B_{l',m}(0) \quad (7)$$

Označme  $b_{l,m} = (2d)^{-(l+1)} \left( \frac{2d}{R} \right)^{2l+1} B_{l,m}(0)$ . Potom výsledná rovnica je:

$$\frac{(l+1) + l\varepsilon(\omega)}{l[1 - \varepsilon(\omega)]} b_{l,m} = - \sum_{l'=0}^{l'+l} \frac{l'+l}{l'-m} \left( \frac{R}{2d} \right)^{2l'+1} b_{l',m}. \quad (8)$$

Za účelom štúdia plazmovej disperzie ako funkcie vzdialenosti medzi časticou a povrchom je vhodné sledovať vývoj najnižšej vlastnej hodnoty matice

$$T_{l,l'}(m, \omega) = \frac{(l+1) + l\varepsilon(\omega)}{l[1 - \varepsilon(\omega)]} I_{l,l'} + \frac{l'+l}{l'-m} \lambda^{2l'+1}, \quad (9)$$

kde  $\lambda = R/2d$  je bezrozmerný geometrický parameter. S použitím matice  $T_{l,l'}(m, \omega)$  môžeme (8) prepísať ako:

$$\sum_{l'=0} T_{l,l'}(m, \omega) b_{l',m} = 0. \quad (10)$$

Hodnoty frekvencií plazmónových oscilácií sú tie, pre ktoré sa vlastné hodnoty matice  $T_{l,l'}(m, \omega)$  pri danom  $m$  rovnajú 0.

## 8 Použitá literatura

- [1] Charles Kittel, Úvod do fyziky tuhých látek, Academia, Praha 1985
- [2] E. N. Economou, Surface plasmons in thin films. *Phy. Rev.* **182**, No. 2, (1969).
- [3] K. Gloos, P. J. Koppinen, J. P. Pekola, Properties of native ultrathin aluminium oxide tunnel barriers, *J. of Phys.: Condens. Matter* **15**, 1733(2003).
- [4] R. Ahuja, J. M. Osorio-Guillen, J. Souza de Almeida, B. Holm, W. Y. Ching, B. Johansson, Electronic and optical properties of  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from ab initio theory, *J. of Phys.: Condens. Matter* **16**, 2891-2900, (2004)
- [5] Y. Pavlyukh, W. Hubner, Collective electronic excitations in clusters in the vicinity of metal surfaces, 2004
- [6] R. Arias., D. L. Mills, Collective modes of interacting dielectric spheres, *Phys. Rev. B* **68**, 245420, (2003)
- [7] B. M. Reinhard, M. Siu, H. Agarwaim, A. P. Alivisatos, J. Liphard, Calibration of dynamic molecular rulers based on plasmon coupling between gold nanoparticles, *Nano Letters* **5**, 2246, (2005).
- [8] A. N. Grigorenko, A. K. Geim, H. F. Gleeson, Y. Zhang, A. A. Firsov, I. Y. Khrushchev, J. Petrovic, Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies, *Nature*, Vol 438-17, (2005)
- [9] A. K. Harman, Susumu Ninomiya and Sadao Adachi, Optical constants of sapphire ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) single crystals, *J. Appl. Phys.* **76** (12), 15 December (1994)