VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# UŽITÍ PLAZMONICKÝCH STRUKTUR PRO ZVÝŠENÍ ÚČINNOSTI FOTOVOLTAICKÝCH ZAŘÍZENÍ

UTILIZATION OF PLASMONIC STRUCTURES FOR IMPROVEMENT OF PHOTOVOLTAIC DEVICES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — MARTIN HRTOŇ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. LUKÁŠ BŘÍNEK
SUPERVISOR

BRNO 2011

**Abstrakt**
Tato bakalářská práce pojednává o absorpčních a rozptylových vlastnostech periodicky uspořádaných zlatých a stříbrných nanokuliček. Pomocí numerických simulací a analytických výpočtů bylo zjištěno rozložení elektromagnetického pole v okolí této plazmonické nanostruktury. Dále byly diskutovány možnosti uplatnění periodického uspořádání ve fotovoltaických zařízeních.

**Summary**
The bachelor thesis deals with absorption and scattering features of periodically arranged golden and silver nanospheres. Using numerical simulations and analytical computations the shape of the electromagnetic field at the plasmonic nanostructure was found. Further, possibilities of a utilization of the periodical arrangement in photovoltaic devices were discussed.

**Klíčová slova**
plazmonika, fotovoltaické články, plazmonické rezonance

**Keywords**
plasmonics, photovoltaics, plasmonic resonances

HRTOŇ, M. *Užití plazmonických struktur pro zvýšení účinnosti fotovoltaických zařízení.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojnÍho inženýrstvÍ, 2011. 37 s. Vedoucí Ing. Lukáš Břínek.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze pod odborným vedením Ing. Lukáše Břínka a s použitím literatury, kterou uvádím v seznamu.

Martin Hrtoň

Děkuji Ing. Lukáši Břínkovi za cenné rady, konzultace a připomínky při psaní této práce. Další díky patří Ing. Radku Kalouskovi, Ph.D., za nadmíru podnětné diskuze. V neposlední řadě pak chci poděkovat své rodině za podporu během studia i v životě.

Martin Hrtoň

# Obsah

**Úvod** **3**

**1 Teorie elektromagnetického pole** **4**
1.1 Maxwellovy rovnice . . . . . 4
1.2 Dielektrická funkce kovů . . . . . 5

**2 Povrchové plazmonové polaritony** **7**
2.1 Vlnová rovnice . . . . . 7
2.2 Řešení vlnové rovnice . . . . . 8

**3 Rozptyl elektromagnetických vln** **10**
3.1 Rozptyl a absorpce záření částicí libovolného tvaru . . . . . 10
3.2 Rozptyl a absorpce záření sférickou částicí . . . . . 12
3.3 Lokalizované povrchové plazmony . . . . . 14

**4 Aplikace plazmoniky v oblasti fotovoltaických zařízení** **16**

**5 Simulace a výpočty** **17**
5.1 Výpočetní programy a geometrie modelu . . . . . 17
5.2 Výsledky simulací . . . . . 18
5.2.1 Analýza struktur vyskytujících se v absorpčních a rozptylových spektrech . . . . . 19
5.2.2 Analýza tvaru pozorovaných píků . . . . . 29
5.2.3 Vliv okolního prostředí a poruch periodicity . . . . . 33

**6 Závěr** **36**

# Úvod

Plazmonika je rychle se rozvíjející oblast fyziky, jejíž základy byly položeny již na počátku 20. století. Hlavním předmětem zkoumání této disciplíny je interakce elektromagnetického záření s vodivostními elektrony kovů vedoucí k excitaci tzv. plazmonových polaritonů, kolektivních oscilací elektromagnetického pole a elektronového plynu. Velká pozoronost je v posledních letech věnována aplikacím plazmoniky v solárních článcích a to za účelem zvýšení jejich účinnosti. Děje se tak prostřednictvím implementace vhodných plazmonických struktur do konstrukce článku s využitím některých jejich unikátních optických vlastností. Tato práce se zabývá vlastnostmi plazmonické struktury tvořené kuličkami uspořádanými do periodické mřížky a možným uplatněním takovéto struktury právě ve fotovoltaických zařízeních.

V 1. kapitole jsou shrnuty základní poznatky z teorie elektromagnetismu a je zde také uveden jednoduchý model popisující optické vlastnosti kovů. Kapitola 2. podává přehled některých důležitých vlastností povrchových plazmonových polaritonů. Kapitola 3. se zabývá absorpcí a rozptylem elektromagnetického záření sférickou částicí. Zvláštní pozornost je pak věnována absorpčním a rozptylovým spektrům v souvislosti s lokalizovanými povrchovými plazmony. Ve 4. kapitole jsou nastíněny některé koncepty solárních článků využívající plazmonické struktury. Obsahem poslední 5. kapitoly jsou pak výsledky a rozbor simulací pro vybranou plazmonickou strukturu.

# 1. Teorie elektromagnetického pole

V této kapitole jsou představeny zákony a principy teorie elektromagnetického pole nezbytné pro popis problematiky plazmoniky a rozptylu záření na objektech. Jsou zde odvozeny vztahy popisující interakci elektromagnetického záření s materiály, zejména s kovy. Uvedená problematika byla zpracována podle [1].

## 1.1. Maxwellovy rovnice

Maxwellovy rovnice jsou fundamentálními rovnicemi elektromagnetismu popisujícími vazbu mezi elektrickým a magnetickým polem ve vakuu i v látkách.

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \tag{1.1}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \tag{1.2}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \tag{1.3}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \tag{1.4}$$

kde $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{H}$ jsou po řadě vektory elektrické intenzity, elektrické indukce, magnetické indukce a magnetické intenzity, $\rho$ je hustota volného náboje a $\mathbf{J}$ je hustota volného proudu. Čtyři makroskopická pole jsou navzájem svázána materiálovými vztahy

$$\mathbf{D} = \mathbf{P} + \varepsilon_0 \mathbf{E}, \tag{1.5}$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}, \tag{1.6}$$

kde $\mathbf{P}$ je vektor polarizace a $\mathbf{M}$ je vektor magnetizace. V celé práci se omezíme pouze na nemagnetická $\mathbf{M} = 0$, izotropická a lineární prostředí. Materiálové vztahy (1.5) a (1.6) se pak dají redukovat do tvaru

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \tag{1.7}$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0}, \tag{1.8}$$

kde $\varepsilon$ je dielektrická konstanta nebo permitivita prostředí. Odezva mnoha materiálů včetně kovů závisí na frekvenci (popřípadě i vlnovém vektoru) dopadající elektromagnetické vlny, což lze v časové doméně vyjádřit tak, že vektor elektrické indukce v bodu $\mathbf{r}$ a čase $t$ nezávisí pouze na vektoru elektrické intenzity v tomtéž bodu a čase ($\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$), ale může záviset i na elektrické intenzitě v bodech okolních a jejích hodnotách v minulosti. Pokud navíc předpokládáme, že prostředí je homogenní, takže odezva na vnější elektromagnetické pole charakterizované dielektrickou funkcí nezávisí na absolutních souřadnicích a absolutním čase, ale pouze na jejich rozdílech, můžeme vztah (1.7) zobecnit na

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int \mathrm{d}t' \mathbf{d}\mathbf{r}' \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'). \tag{1.9}$$

Elektrická indukce je tak rovna konvoluci dielektrické funkce a elektrické intenzity vzhledem k času i prostoru. Elektrickou indukci $\mathbf{D}(\mathbf{r},t)$ můžeme vyjádřit ve formě součtu rovinných vln s vlnovým vektorem $\mathbf{K}$ a úhlovou frekvencí $\omega$

$$\mathbf{D}(\mathbf{r},t) = \int \mathrm{d}\omega \mathbf{d}\mathbf{K} \quad \mathbf{D}(\mathbf{K},\omega)\, e^{-\mathrm{i}(\omega t - \mathbf{K}\cdot\mathbf{r})}. \tag{1.10}$$

Pokud nyní Fourierovou transformací vyjádříme koeficienty jednotlivých rovinných vln $\mathbf{D}(\mathbf{K},\omega)$ a využijeme faktu, že Fourierova transformace konvoluce dvou funkcí je rovna součinu Fourierových transformací těchto funkcí, můžeme vyjádřit rovnici (1.9) ve Fourierově doméně takto:

$$\mathbf{D}(\mathbf{K},\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{K},\omega)\, \mathbf{E}(\mathbf{K},\omega) \tag{1.11}$$

Při interakci kovů se světlem lze odezvu materiálu $\varepsilon(\mathbf{K},\omega)$ často považovat za prostorově lokální, to znamená $\varepsilon(\mathbf{K},\omega) = \varepsilon(\omega)$. Toto zjednodušení je však platné pouze v případě, že vlnová délka $\lambda$ dopadajícího záření je významně větší než všechny charakteristické rozměry jako například střední volná dráha elektronů, či velikost elementární buňky v krystalu. Tyto podmínky jsou obecně splněny pro frekvence odpovídající UV záření a frekvence nižší.

## 1.2. Dielektrická funkce kovů

Z velké části mohou být optické vlastnosti kovů vysvětleny pomocí modelu volných elektronů, kde se vodivostní elektrony volně pohybují v zafixovaném periodickém potenciálu tvořeném kladnými ionty kovu. Jejich pohyb můžeme popsat pohybovou rovnicí

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}, \tag{1.12}$$

kde $m$ je efektivní hmotnost elektronu, $\mathbf{E}$ je vektor intenzity vnějšího elektrického pole a $\gamma$ je frekvence srážek způsobující tlumení pohybu elektronů. Za předpokladu harmonické časové závislosti vnějšího pole $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-\mathrm{i}\omega t}$ můžeme řešení diferenciální rovnice (1.12) hledat ve tvaru $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-\mathrm{i}\omega t}$. Dosazením předpokládaného řešení zpět do rovnice (1.12) vypočítáme komplexní amplitudu $\mathbf{x}_0$ zahrnující veškeré fázové posuny mezi vnějším polem a výchylkou elektronů, takže výsledný vztah pro závislost výchylky elektronů na čase má tvar

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + \mathrm{i}\gamma\omega)}\mathbf{E}(t). \tag{1.13}$$

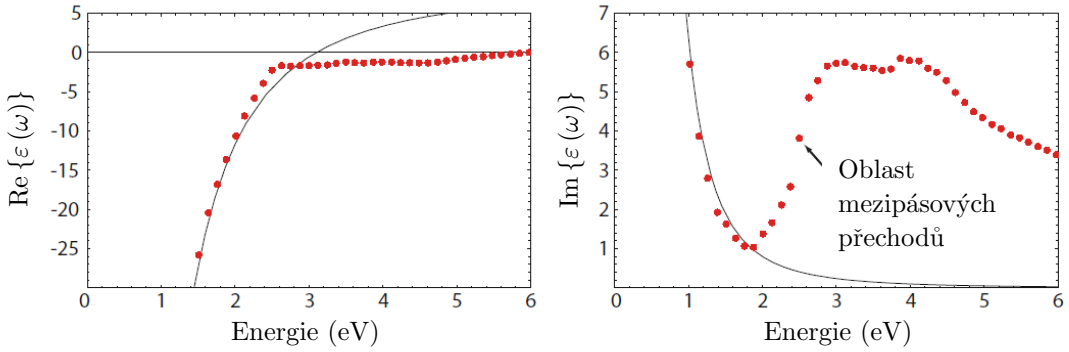
Vychýlené elektrony přispívají k makroskopické polarizaci $\mathbf{P}$ podle vztahu $\mathbf{P} = -ne\mathbf{x}$, kde $n$ je elektronová hustota. Dosazením vektoru polarizace do (1.5) obdržíme rovnici

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_\mathrm{p}^2}{\omega^2 + \mathrm{i}\gamma\omega}\right)\mathbf{E}(t), \tag{1.14}$$

kde $\omega_\mathrm{p}^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ je tzv. plazmová frekvence plynu volných elektronů. Vztah (1.15) je pak námi hledaná dielektrická funkce kovu.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_\mathrm{p}^2}{\omega^2 - \mathrm{i}\gamma\omega} \tag{1.15}$$

Tento model dielektrické funkce, známý jako Drudeho model, má ovšem omezené pole platnosti. Pro ušlechtilé kovy jako je zlato (obr. 1.1) nebo stříbro dochází již při energiích odpovídajících viditelné oblasti spektra k mezipásovým přechodům elektronů, což se odrazí ve zvýšené absorpci materiálu a tím i v odlišném průběhu dielektrické funkce.




Obrázek 1.1: Dielektrická funkce $\varepsilon(\omega)$ získaná z Drudeho modelu je proložena experimentálně zjištěnou dielektrickou funkcí pro zlato [2]. Pro energie fotonů vyšší než 2 eV ($\lambda \approx 600\,\mathrm{nm}$) se Drudeho model s reálnou dielektrickou funkcí z důvodu mezipásových přechodů znatelně rozchází. Převzato z [1].

Pro dostatečně malé tlumení můžeme vztah (1.15) zjednodušit do tvaru

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_\mathrm{p}^2}{\omega^2}. \tag{1.16}$$

Ze vztahu (1.16) vyplývá, že v oblasti plazmové frekvence $\omega_\mathrm{p}$ dochází k překlopení znaménka dielektrické funkce a tím i ke změně optických vlastností materiálu. Pro frekvence $\omega < \omega_\mathrm{p}$ si materiál ještě zachovává kovový charakter, ale pro $\omega > \omega_\mathrm{p}$ se stává reálná část dielektrické funkce kladnou, materiál tím získává charakter dielektrika a může se v něm šířit elektromagnetické vlnění.

# 2. Povrchové plazmonové polaritony

Povrchový plazmonový polariton je elektromagnetická excitace šířící se na rozhraní kovu a dielektrika. Jedná se o kolektivní oscilace elektromagnetického pole a elektronové plasmy v kovu, jejichž amplituda exponenciálně klesá směrem kolmým na materiálové rozhraní. V této kapitole zpracované podle [1] bude proveden jejich popis pomocí aparátu klasické teorie elektromagnetického pole.

## 2.1. Vlnová rovnice

Pro získání vztahů popisujících povrchové plazmonové polaritony je potřeba vyřešit Maxwellovy rovnice pro případ vlny šířící se podél rovinného rozhraní mezi dvěma prostředími o relativních permitivitách $\varepsilon_1$ a $\varepsilon_2$. Při absenci volných nábojů a proudů můžeme rovnice (1.1) až (1.4) zkombinovat a obdržet tak rovnici

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \tag{2.1}$$

Použitím identity $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$, materiálového vztahu (1.7) a Maxwellovy rovnice (1.1) s absencí volných nábojů upravíme rovnici (2.1) do tvaru

$$\nabla \left( -\frac{1}{\varepsilon} \mathbf{E} \cdot \nabla \varepsilon \right) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \tag{2.2}$$

Za předpokladu $\nabla \varepsilon = 0$ a harmonické časové závislosti elektrické intenzity $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{D}(\mathbf{r}) e^{-\mathrm{i}\omega t}$ můžeme rovnici (2.2) dále zjednodušit a obdržet tak Helmholtzovu vlnovou rovnici

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \varepsilon k_0^2 \mathbf{E} = 0, \tag{2.3}$$

kde $k_0$ je vlnové číslo vlny šířící se ve vakuu. Z důvodu skokové změny dielektrické funkce na rozhraní dvou materiálů je potřeba rovnici (2.3) řešit odděleně v jednotlivých prostředích a nakonec výsledná elektromagnetická pole svázat hraničními podmínkami na rozhraní. Stejným postupem bychom získali rovnice pro magnetickou intenzitu $\mathbf{H}$.

Obrázek 2.1: Geometrické uspořádání pro šíření povrchových plazmonových polaritonů na rozhraní kovu a dielektrika. Převzato z [1].

Nyní přejdeme k řešení konkrétního geometrického uspořádání (obr. 2.1). Pro jednoduchost uvažujme vlnu šířící se ve směru osy $x$ kartézského souřadného systému podél rozhraní ležícího v rovině $z = 0$. Toto rovinné rozhraní odděluje dvě prostředí o relativních permitivitách $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, to znamená, že $\varepsilon = \varepsilon(z)$. Pokud navíc budeme předpokládat,

že elektromagnetické pole nezávisí na prostorové souřadnici $y$, můžeme řešení Helmholtzovy rovnice hledat ve tvaru $\mathbf{E}(x,y,z) = \mathbf{E}(z)\, e^{i\beta x}$, kde $\beta = k_x$ je složka vlnového vektoru ve směru šíření vlny a je označována jako propagační konstanta. Dosazením do rovnice (2.3) obdržíme

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + \left(\varepsilon k_0^2 - \beta^2\right)\mathbf{E} = 0. \tag{2.4}$$

Pro magnetické pole platí analogicky

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}(z)}{\partial z^2} + \left(\varepsilon k_0^2 - \beta^2\right)\mathbf{H} = 0. \tag{2.5}$$

## 2.2. Řešení vlnové rovnice

Ukazuje se, že Maxwellovým rovnicím a rovnicím (2.4), (2.5) vyhovuje pouze řešení ve tvaru tzv. transverzálních magnetických (TM) modů, kdy pro vektor magnetické intenzity je nenulová složka $H_y$ a pro vektor elektrické intenzity složky $E_x$ a $E_z$. Výsledné vztahy pro elektromagnetické pole jsou

$$H_y(z) = A_2 e^{\mathrm{i}\beta x} e^{-k_2 z}, \tag{2.6}$$

$$E_x(z) = \mathrm{i}A_2 \frac{k_2}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{\mathrm{i}\beta x} e^{-k_2 z}, \tag{2.7}$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{\mathrm{i}\beta x} e^{-k_2 z} \tag{2.8}$$

pro $z > 0$ a

$$H_y(z) = A_1 e^{\mathrm{i}\beta x} e^{k_1 z}, \tag{2.9}$$

$$E_x(z) = \mathrm{i}A_1 \frac{k_1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{\mathrm{i}\beta x} e^{k_1 z}, \tag{2.10}$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{\mathrm{i}\beta x} e^{k_1 z} \tag{2.11}$$

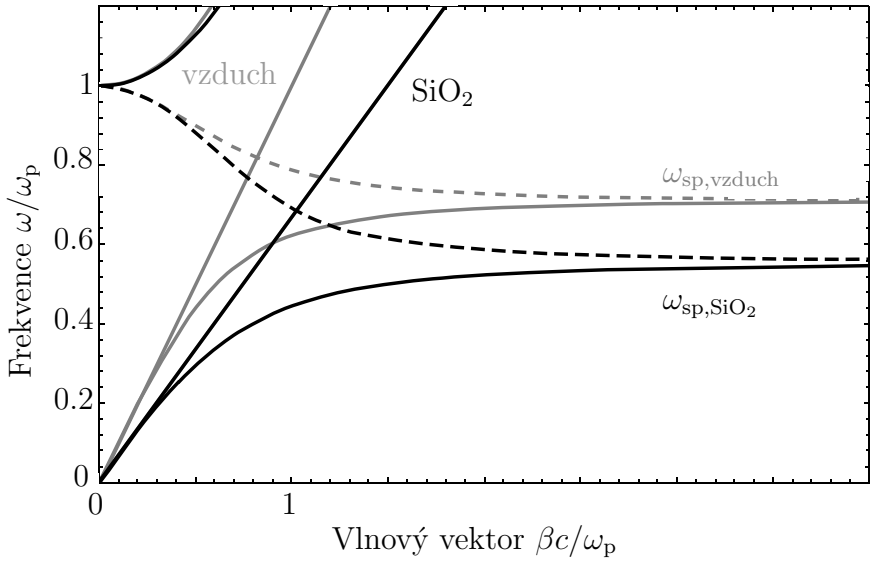
pro $z < 0$. Z rovnic (2.6) až (2.11) zřetelně vidíme, že velikost elektromagnetického pole exponenciálně klesá ve směru kolmém na rozhraní. Míru tohoto poklesu v jednotlivých prostředích udávají $z-$ové složky vlnových vektorů $k_1$ a $k_2$, pro něž platí $k_1^2 = \beta_0^2 - k_0^2\varepsilon_1$ a $k_2^2 = \beta_0^2 - k_0^2\varepsilon_2$. Aplikací hraničních podmínek na rozhraní (požadavek spojitosti magnetické intenzity a elektrické indukce) dospějeme ke vztahům

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \tag{2.12}$$

$$\beta = k_0\sqrt{\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}}. \tag{2.13}$$

Z rovnice (2.12) vyplývá podmínka pro vznik povrchových plazmonových polaritonů. Pro jednoduchost nyní uvažujme pouze média s nulovou imaginární částí dielektrické

funkce. Kvůli požadavku omezenosti elektromagnetického pole musí být $z-$ové složky vlnových vektorů $k_1$ a $k_2$ kladné, z čehož plyne, že dielektrické funkce jednotlivých prostředí $\varepsilon_1$ a $\varepsilon_2$ musí mít opačná znaménka. Jak již bylo řečeno, tato podmínka je splněna právě na rozhraní kov − dielektrikum pro frekvence menší než plazmová frekvence elektronového plynu v kovu $\omega_p$.




Obrázek 2.2: Disperzní závislost povrchových plazmonových polaritonů. Převzato z [1].

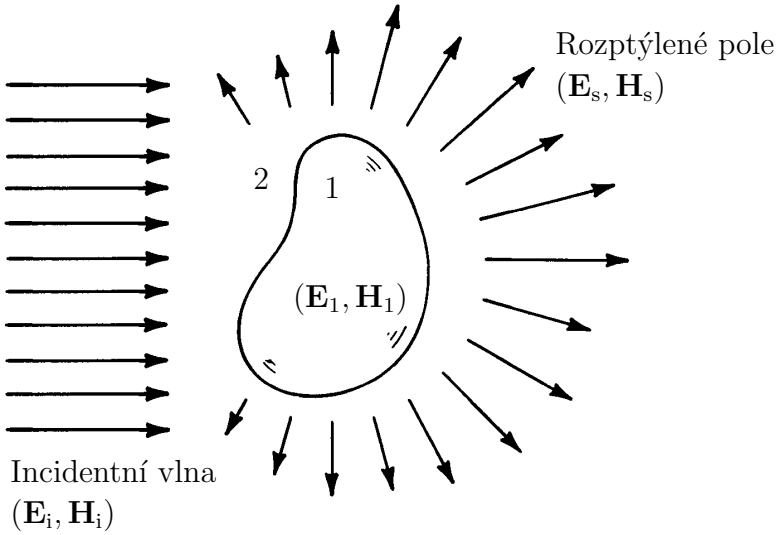
Na obrázku (obr. 2.2) je znázorněna disperzní závislost povrchových plazmonových polaritonů na rozhraní mezi kovem s dielektrickou funkcí popsanou rovnicí (1.16) a vzdu chem, resp. oxidem křemičitým. V grafu je vykreslena reálná (plná čára) i imaginární část (přerušovaná čára) propagační konstanty spolu s disperzní závislostí světelné vlny ve vzduchu, resp. v oxidu křemičitěm. Z grafu je patrné, že pro nízké frekvence se disperzní křivka polaritonů velice blíží disperzní závislosti světla, což umožňuje jejich excitaci přímým osvětlením. Pro excitaci při vyšších frekvencích jsou již potřeba speciální techniky. Jak plyne z rovnice (2.13), v limitě $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \to 0$ se propagační konstanta $\beta$ blíží nekonečnu. Tento mod se nazývá povrchový plazmon, má elektrostatický charakter a lze ho tedy obdržet řešením Laplaceovy rovnice pro elektrický potenciál. Pro frekvence větší než frekvence povrchového plazmonu $\omega_{\mathrm{sp}}$ a menší než plazmová frekvence $\omega_{\mathrm{p}}$ je propagační konstanta čistě imaginární a k šíření povrchových plazmonových polaritonů tak nedochází. Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, pro frekvence větší než plazmová frekvence $\omega_{\mathrm{p}}$ se kov chová jako dielektrikum a umožňuje tak šíření elektromagnetických vln.

# 3. Rozptyl elektromagnetických vln

Rozptyl elektromagnetického záření obecně vzniká na nehomogenitách prostředí, ve kterém se šíří. Interakce dopadající vlny s těmito nehomogenitami vede k vyzařování rozptýlené vlny. Část energie dopadajícího záření může být navíc přeměněna do jiné formy, například tepelné energie, tento proces pak nazýváme absorpcí. V této kapitole budou uvedeny základní postupy pro výpočet rozptylu a absorpce malých částic a to zejména částic sférických. Při psaní této kapitoly bylo čerpáno z [3].

## 3.1. Rozptyl a absorpce záření částicí libovolného tvaru

Jak již bylo řečeno v kapitole (1), libovolné elektromagnetické pole lze vyjádřit ve formě součtu rovinných monochromatických vln. Z linearity Maxwellových rovnic pak plyne, že celkové řešení je dáno superpozicí řešení pro jednotlivé monochromatické vlny.




Obrázek 3.1: Elektromagnetické pole v okolí rozptylující částice. Převzato z [3].

Nechť dopadá rovinná monochromatická vlna ($\mathbf{E}_\mathrm{i}$,$\mathbf{H}_\mathrm{i}$) na částici libovolného tvaru (obr. 3.1). Reakcí na dopadající záření bude vznik rozptýleného pole ($\mathbf{E}_\mathrm{s}$,$\mathbf{H}_\mathrm{s}$). Výsledné elektromagnetické pole vně částice ($\mathbf{E}_2$,$\mathbf{H}_2$) pak bude dáno superpozicí pole rozptýleného a pole incidentního vlnění

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_\mathrm{i} + \mathbf{E}_\mathrm{i}, \qquad \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_\mathrm{i} + \mathbf{H}_\mathrm{s}.$$

Vhodným měřítkem pro stanovení vlastností absorpce a rozptylu částicí je určení energie, kterou částice odebere dopadající elektromagnetické vlně. Tok energie v teorii elektromagnetismu je vyjádřen tzv. Poyntingovým vektorem $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$. Využitím harmonické časové závislosti pole ($\mathbf{E}_\mathrm{i}$, $\mathbf{H}_\mathrm{i}$) můžeme tok energie vyjádřit v časově středovaném tvaru $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\,(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$, kde $\mathbf{H}^*$ je vektor komplexně sdružený k vektoru $\mathbf{H}$. Tok energie $\mathbf{S}$ v libovolném bodě vně rozptylující částice lze pak napsat ve formě součtu tří členů

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\mathbf{E}\times\mathbf{H}^*\right\} = \mathbf{S}_\mathrm{i} + \mathbf{S}_\mathrm{s} + \mathbf{S}_\mathrm{ext}, \tag{3.1}$$

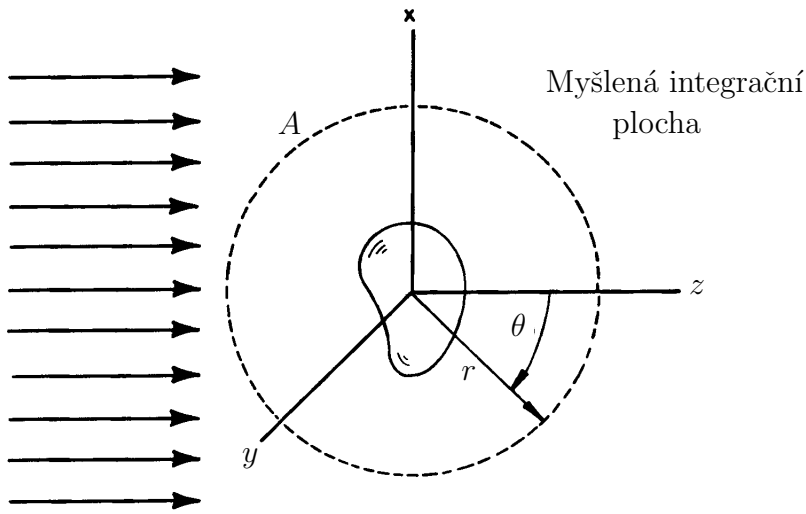
$$\mathbf{S}_\mathrm{i} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\mathbf{E}_\mathrm{i}\times\mathbf{H}_\mathrm{i}^*\right\}, \tag{3.2}$$

$$\mathbf{S}_\mathrm{s} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\mathbf{E}_\mathrm{s}\times\mathbf{H}_\mathrm{s}^*\right\}, \tag{3.3}$$

$$\mathbf{S}_\mathrm{ext} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\mathbf{E}_\mathrm{i}\times\mathbf{H}_\mathrm{s}^* + \mathbf{E}_\mathrm{s}\times\mathbf{H}_\mathrm{i}^*\right\}, \tag{3.4}$$

kde $\mathbf{S}_\mathrm{i}$ je Poyntingův vektor dopadající elektromagnetické vlny, $\mathbf{S}_\mathrm{s}$ je Poyntingův vektor rozptýlené vlny a extinkční člen $\mathbf{S}_\mathrm{ext}$ souvisí s interakcí incidentní vlny a rozptýleného pole.

Pokud nyní chceme určit celkové množství energie, kterou částice rozptýlí nebo absorbuje za jednotku času, stačí zintegrovat odpovídající Poyntingovy vektory po myšlené uzavřené ploše $A$ zcela obklopující částici (obr. 3.2).




Obrázek 3.2: Integrace Poyntingova vektoru. Převzato z [3].

Pro energii absorbovanou uvnitř naší myšlené plochy můžeme psát

$$W_\mathrm{a} = -\int_A \mathbf{S}\cdot\mathbf{dA}. \tag{3.5}$$

Z (3.1) dále plyne, že (3.5) můžeme vyjádřit ve formě sumy

$$W_\mathrm{a} = W_\mathrm{i} - W_\mathrm{s} + W_\mathrm{ext}, \tag{3.6}$$

kde

$$W_\mathrm{i} = -\int_A \mathbf{S}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{dA}, \qquad W_\mathrm{s} = \int_A \mathbf{S}_\mathrm{s}\cdot\mathbf{dA}, \qquad W_\mathrm{ext} = -\int_A \mathbf{S}_\mathrm{ext}\cdot\mathbf{dA}.$$

Pokud se omezíme na neabsorbující prostředí obklopujícící částici, pak $W_\mathrm{i} = 0$ a energie absorbovaná uvnitř myšlené plochy odpovídá přímo energii absorbované částicí a rovnici (3.6) lze přepsat do tvaru

$$W_\mathrm{ext} = W_\mathrm{a} + W_\mathrm{s}. \tag{3.7}$$

Extinkce $W_\mathrm{ext}$ udává celkovou energii odebranou dopadající elektromagnetické vlně za jendotku času a pro izotropní, homogenní a neabsorbující média je dána součtem energie rozptýlené a energie absorbované částicí. Někdy je výhodné vztáhnout uvedené veličiny k intenzitě dopadající vlny $I_\mathrm{i}$. Vzhledem k fyzikálnímu rozměru pak mluvíme o extinkčním $C_\mathrm{ext}$, absorpčním $C_\mathrm{abs}$ a rozptylovém $C_\mathrm{sca}$ průřezu.

$$C_\mathrm{ext} = \frac{W_\mathrm{ext}}{I_\mathrm{i}}, \qquad C_\mathrm{abs} = \frac{W_\mathrm{abs}}{I_\mathrm{i}}, \qquad C_\mathrm{sca} = \frac{W_\mathrm{sca}}{I_\mathrm{i}}.$$

Podělením těchto průřezů geometrickým průřezem částice $G$ dostaneme koeficienty účinnosti extinkce $Q_\mathrm{ext}$, absorpce $Q_\mathrm{abs}$ a rozptylu $Q_\mathrm{sca}$.

$$Q_\mathrm{ext} = \frac{C_\mathrm{ext}}{G}, \qquad Q_\mathrm{abs} = \frac{C_\mathrm{abs}}{G}, \qquad Q_\mathrm{sca} = \frac{C_\mathrm{sca}}{G}.$$

## 3.2. Rozptyl a absorpce záření sférickou částicí

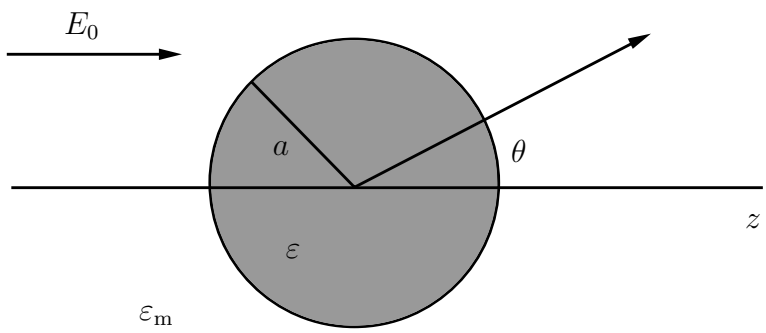
V předešlé podkapitole byl nastíněn postup, jímž je možno určit, jakou měrou částice absorbuje a rozptyluje elektromagnetické záření. Tato část je věnována bližšímu pohledu na elektromagnetické pole v okolí sférické částice, pro niž je známo přesné analytické řešení ve formě součtu vektorových sférických harmonických funkcí. K fyzikálnímu vhledu postačí teorie rozptylu označovaná jako Rayleighova, jež je přibližným řešením obecné Mieho teorie pro vlnové délky významně větší než rozměry rozptylující částice. V této limitě můžeme sférickou částici nahradit oscilujícím bodovým dipólem, jehož elektrický dipólový moment je roven dipólovému momentu koule v homogenním elektrostatickém poli o intenzitě stejné jako má naše rovinná monochromatická vlna. Tento přístup označujeme jako kvazistacionární aproximaci a je platný pouze v případě dostatečné homogenity elektromagnetického pole v objemu naší sférické částice.

Při hledání dipólového momentu homogenní, izotropní koule o relativní permitivitě $\varepsilon$ a poloměru $a$ umístěné v homogenním elektrostatickém poli $\mathbf{E}_0 = E_0\mathbf{z}_0$ je nutné řešit Laplaceovu rovnici $\Delta\Phi = 0$, kde $\Phi$ je potenciál elektrického pole (obr. 3.3). Pro jednoduchost budeme předpokládat, že koule je obklopena izotropním, homogenním a neabsorbujícím prostředím o relativní permitivitě $\varepsilon_\mathrm{m}$.

Díky geometrii úlohy a rotační symetrii vzhledem k ose $z$ je výhodné použít sférické souřadnice a řešení uvnitř i vně koule tak hledat ve tvaru

$$\Phi(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + B_l r^{-l-1}\right) P_l(\cos\theta), \tag{3.8}$$

kde $P_l(\cos\theta)$ jsou Legendreovy polynomy [4]. Aplikací hraničních podmínek na rozhraní dvou prostředí, nutností omezenosti potenciálu v $r = 0$ a požadavkem $\mathbf{E}|_{r\to\infty} = \mathbf{E}_0$, obdržíme řešení uvnitř a vně koule ve tvaru




Obrázek 3.3: Homogenní koule umístěná v homogenním elektrostatickém poli. Převzato z [1].

$$\Phi_{\mathrm{in}} = -\frac{3\varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\mathrm{m}}} E_0 r \cos\theta, \tag{3.9}$$

$$\Phi_{\mathrm{out}} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\mathrm{m}}} E_0 a^3 \frac{\cos\theta}{r^2}. \tag{3.10}$$

Pole vně koule se dá také zapsat jako

$$\Phi_{\mathrm{out}} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{m}} r^3}, \tag{3.11}$$

kde

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{m}} a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\mathrm{m}}} \mathbf{E}_0 \tag{3.12}$$

je dipólový moment indukovaný uvnitř koule vnějším elektrickým polem. Zde je vhodné zavést veličinu zvanou polarizovatelnost

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\mathrm{m}}}, \tag{3.13}$$

která souvisí s dipólovým momentem vztahem $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{m}}\alpha\mathbf{E}_0$. Z rovnice (3.11) je patrné, že pole v okolí naší koule je dáno superpozicí původního pole $\mathbf{E}_0$ a pole ideálního dipólu. Nyní tedy předpokládejme, že kouli můžeme nahradit ideálním dipólem s dipólovým momentem $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{m}}\alpha\mathbf{E}_0$ a to i v případě harmonické časové závislosti intenzity $\mathbf{E}_0$. Při osvětelní rovinnou monochromatickou vlnou $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-\mathrm{i}(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$ tak dostáváme kmitající dipól vyzařující energii do svého okolí. Elektromagnetické pole v okolí kmitajícího dipólu je popsáno rovnicemi

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{r}_0 \times \mathbf{p}) \frac{e^{\mathrm{i}kr}}{r} \left(1 - \frac{1}{\mathrm{i}kr}\right) e^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{3.14}$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{m}}} \left\{ k^2 (\mathbf{r}_0 \times \mathbf{p}) \times \mathbf{r}_0 \frac{e^{\mathrm{i}kr}}{r} + [3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{\mathrm{i}k}{r^2}\right) e^{\mathrm{i}kr} \right\} e^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{3.15}$$

kde $\mathbf{r}_0$ je jednotkový vektor ve směru polohového vektoru $\mathbf{r}$.

Pro určení extinkčního, absorpčního a rozptylového průřezu, potažmo koeficientu účinnosti, už zbývá jen aplikovat postup uvedený v předešlé podkapitole. Integraci Poyntingova vektoru provedeme ve vzdáleném poli, kde můžeme v rovnicích (3.14) a (3.15) zanedbat všechny členy klesající s druhou a vyšší mocninou vzdálenosti, takže zůstane jen radiační člen představující rozbíhavou kulovou vlnu. Po integraci tak dostáváme

$$C_{\mathrm{ext}} = k\mathrm{Im}\left\{\alpha\right\} = 4\pi k a^3 \mathrm{Im}\left\{\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\mathrm{m}}}\right\}, \tag{3.16}$$

$$C_{\mathrm{sca}} = \frac{k^4}{6\pi}\left|\alpha\right|^2 = \frac{8\pi}{3}k^4 a^6 \left|\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\mathrm{m}}}\right|^2. \tag{3.17}$$

Nyní se zaměříme na platnost rovnic (3.14) až (3.17). Jak již bylo zmíněno dříve, kvazistacionární aproximace je platná jen tehdy, když elektromagnetické pole v celém objemu koule můžeme v jednotlivých okamžicích považovat za homogenní. Z toho plynou pro vlnovou délku dopadající vlny, rozměry koule a její index lomu následující podmínky

$$ka = \frac{2\pi N a}{\lambda} \ll 1 \tag{3.18}$$

$$\frac{2\pi n_1 a}{\lambda} \ll 1 \tag{3.19}$$

$$\frac{2\pi k_1 a}{\lambda} \ll 1, \tag{3.20}$$

kde $\lambda$ je vlnová délka dopadající vlny ve vakuu, $N$ index lomu média obklopující kouli a $n_1$, $k_1$ reálná a imaginární část indexu lomu koule.

## 3.3. Lokalizované povrchové plazmony

V kapitole (2) bylo ukázáno, že na rovinném rozhraní mezi kovem a dielektrikem, tedy mezi látkami s opačnými znaménky dielektrické funkce, může dojít k excitaci kolektivních oscilací elektromagnetického pole a elektronové plazmy zvaných povrchové plazmonové polaritony. K podobnému jevu dochází i na zakřiveném rozhraní mezi malou kovovou částicí a dielektrikem. Na rozdíl od povrchových plazmonových polaritonů však tyto excitace nemají povahu vlny šířící se po rozhraní, z čehož také plyne jejich pojmenování – lokalizované povrchové plazmony. Další odlišností je možnost jejich excitace přímým dopadem elektromagnetické vlny bez nutnosti využití speciálních technik.

Pro popis interakce elektronů a iontových zbytků tvořících kovovou částici s dopadající elektromagnetickou vlnou se nabízí zjednodušená představa, že mnohem pohyblivější elektrony se periodicky vychylují a díky konečným rozměrům částice dochází na jedné její straně k přebytku a na druhé k nedostatku záporného náboje. To vede k vytvoření elektrostatického pole, jež působí proti výchylce. Dostáváme tak model nuceného kmitaní harmonického oscilátoru, jehož důležitou vlastností je existence rezonanční frekvence s velkou amplitudou kmitů a tím pádem i velkým dipólovým momentem. Z rovnic (3.15) a (3.14) vidíme, že energie vyzářená kmitajícím dipólem je úměrná velikosti dipólového momentu a lze tak očekávat, že pro úzkou oblast frekvencí dopadající elektromagnetické vlny bude rozptylový průřez (3.17) dosahovat velmi vysokých hodnot.

Pokud se pozorně podíváme na vztah pro rozptylový průřez (3.17), můžeme si všimnout, že v případě rovnosti

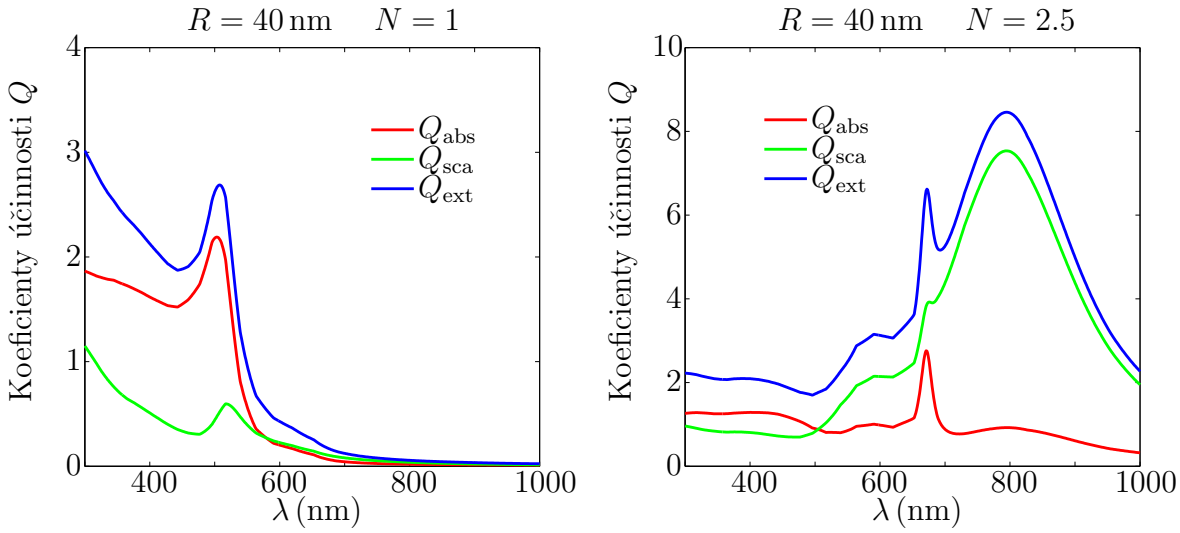
$$\varepsilon = -2\varepsilon_{\mathrm{m}} \tag{3.21}$$

se rozptylový průřez limitně blíží nekonečnu. Nekonečných hodnot rozptylového průřezu nedosáhneme, jelikož dielektrická funkce kovu je komplexní a jmenovatel tak nikdy není zcela roven nule.

Obecnějším přístupem pomocí Mieho teorie lze ukázat, že na kouli vzniká celá řada povrchových modů a náš dipólový mod popsaný v podkapitole (3.2) je jedním z nich. Podmínka (3.21) zvaná Fröhlichova může být pak zobecněna na

$$\varepsilon = -\frac{l+1}{l}\varepsilon_{\mathrm{m}}, \qquad l = 1, 2 \ldots \tag{3.22}$$

a dostáváme rezonance vyšších řádů, které jsou však v porovnání s rezonancí dipólovou mnohem méně výrazné. Na obr. 3.4 je vykreslena závislost koeficientů účinnosti na vlnové délce pro zlatou kuličku o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$ obklopenou prostředím s indexem lomu $N = 1$, resp. $N = 2.5$. Zřetelně vidíme oblasti zvýšené absorpce i rozptylu, kdy na vlnové délce $\lambda \approx 520\,\mathrm{nm}$, resp. $\lambda \approx 800\,\mathrm{nm}$ nastává dipólová rezonance. Pro prostředí s indexem lomu $N = 2.5$ lze při vlnové délce $\lambda \approx 680\,\mathrm{nm}$ pozorovat i rezonanci kvadrupólovou.

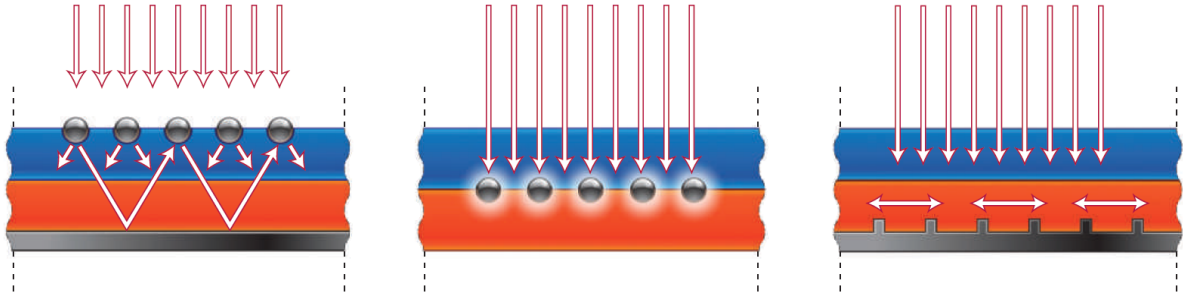



Obrázek 3.4: Koeficienty účinnosti pro zlatou kouli [5] o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$ obklopenou médiem s indexem lomu $N = 2.5$. Vypočítáno pomocí [6].

Výše uvedená teorie pozbývá platnosti v případě sférických částic s poloměrem menším než 10 nm, kdy rozměry částic začínají být podstatně menší než střední volná dráha elektronů. Pro ještě menší částice se začínají uplatňovat kvantové efekty a popis pomocí klasické fyziky musí být nahrazen kvantově mechanickým přístupem [3].

# 4. Aplikace plazmoniky v oblasti fotovoltaických zařízení

Většina nynějších fotovoltaických zařízení je postavena na absorpci slunečního záření v křemíkových destičkách, kdy je energie dopadajícího fotonu využita ke vzniku volných nosičů náboje, jež následně v důsledku narušení rovnováhy v zabudovaném p−n přechodu difundují směrem ke sběrným elektrodám. Problémem takto koncipovaných článků je nutnost poměrně velké tloušťky křemíkové destičky z důvodu nízké absorpce křemíku v blízké infračervené oblasti spektra, která tvoří významnou část dopadajícího slunečního výkonu. Větší tloušťka destiček pak znamená potřebu většího množství křemíku a náročnější technologické postupy. Pro vysokou efektivitu konverze slunečního záření v elektrickou energii je navíc nezbytné, aby rozměry článku byly o mnoho menší než difúzní délka nosičů náboje a minimalizovala se tak ztráta rekombinací.



Obrázek 4.1: Různé varianty použití plazmonických struktur pro zvýšení účinnosti solárních článků. Převzato z [7].

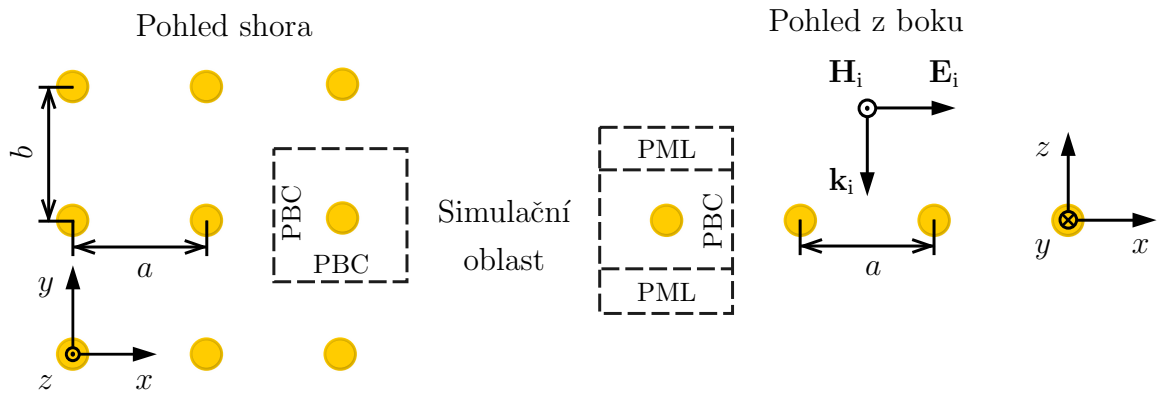
Na obr. 4.1 jsou načrtnuty tři možné způsoby, jak zvýšit absorpci záření uvnitř aktivní vrstvy solárního článku pomocí plazmonických struktur. První varianta využívá preferovaného vyzařování kovových částic do materiálu s vyšším indexem lomu [8], kdy vrstva kuliček na rozhraní vzduchu a polovodiče tvoří polopropustnou membránu, jež propouští světlo dovnitř a zabraňuje jeho úniku ven. Další konfigurace je postavena na excitaci lokálních povrchových plazmonů na povrchu kovových částic zapuštěných v polovodiči, kdy vysoká intenzita elektromagnetického pole v okolí částic umožňuje vznik volných nosičů náboje. Poslední uspořádání pak využívá excitace povrchových plazmonových polaritonů na zvrásněném rozhraní mezi polovodičem a kovovou elektrodou, kdy elektromagnetické záření dopadající kolmo na povrch článku transformujeme na vlnu šířící se v rovině polovodičové vrstvy. Toto jsou pouze některé z mnoha v současné době zkoumaných konceptů [7].

# 5. Simulace a výpočty

Tato práce je zaměřena na studium vlastností elektromagnetického pole a plazmonických rezonancí v okolí periodicky uspořádaných kovových kuliček. Největší pozornost je věnována vlivu periodicity na rozptylová a absorpční spektra a na závěr je diskutována možnost uplatnění takovéto struktury ve fotovoltaických zařízeních.

## 5.1. Výpočetní programy a geometrie modelu

Jako hlavní nástroj pro numerické výpočty sloužil program FDTD Solutions společnosti Lumerical [9] založený na metodě konečných diferencí (FDTD). Program počítá časový vývoj elektromagnetického pole v dané simulační oblasti řešením Maxwellových rovnic. Fourierovou transformací lze pak získat hodnoty elektromagnetického pole jako funkci frekvence a vypočítat tak rozptylová a absorpční spektra. Uživateli je umožněno definovat geometrii modelu, dielektrické funkce materiálů, tvar a frekvenční spektrum dopadající elektromagnetické vlny nebo různé okrajové podmínky. Program neukládá hodnoty elektromagnetického pole z celé simulační oblasti, ale z důvodu velkého objemu dat jsou zaznamenávány pouze hodnoty v předem definovaných bodech, tzv. monitorech. Přesnost řešení je určena zejména hustotou výpočetní mřížky dělící simulační oblast na kvádry. Nevýhodou takovéto mřížky může být problematické modelování zakřivených ploch (např. sférických), kdy tvarování tělesa pomocí kvádrů nemusí přesně vystihnout jeho skutečný tvar. V takových případech je potřeba lokálně zvýšit hustotu mřížky, což vede k vysokým nárokům na paměť a prodloužení výpočetní doby. Pro zpracování dat získaných programem FDTD Solutions a vyhodnocení nalezených analytických vztahů byl použit program Matlab společnosti MathWorks [10].



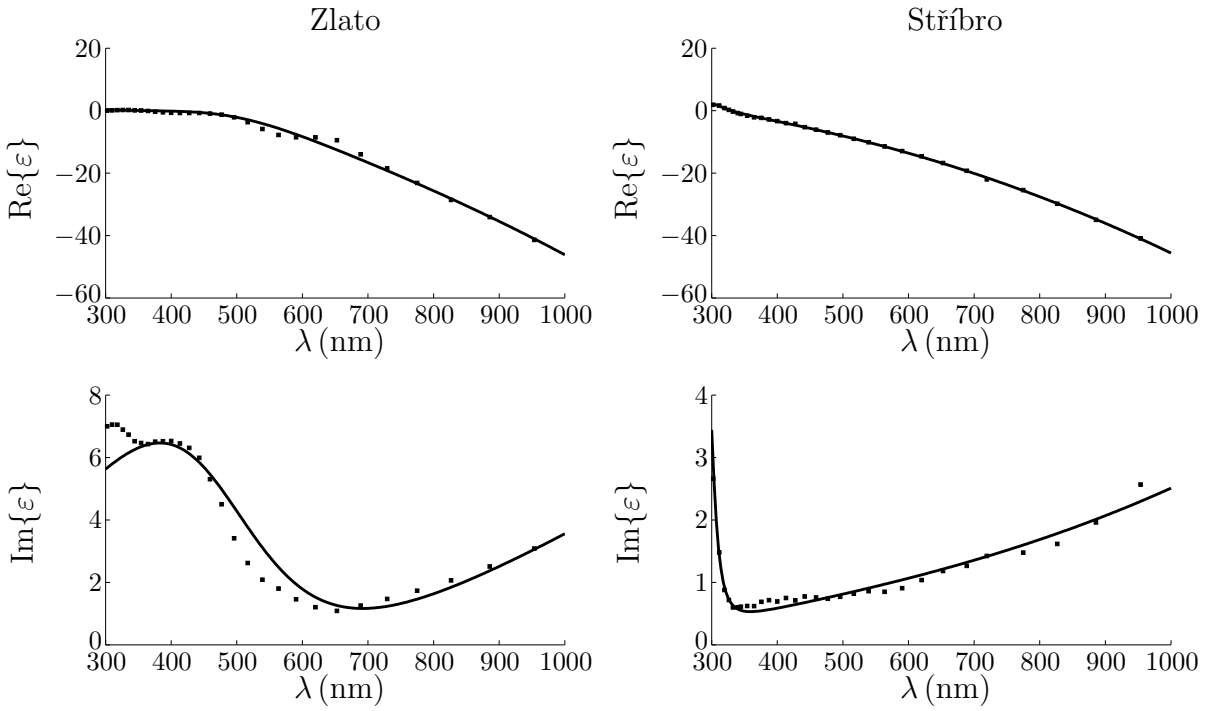

Obrázek 5.1: Dvoudimenzionální mřížka složená z kovových kuliček s vyznačenou simulační oblastí.

Náplní této práce byly výpočty rozptylových a absorpčních spekter kovových kuliček uspořádaných do nekonečné dvoudimenzionální mřížky (obr. 5.1) s periodami $a$, $b$. Kolmo na tuto síť kuliček umístěných v rovině $xy$ dopadá rovinná elektromagnetická vlna s polarizací ve směru osy $x$. Na hranicích simulační oblasti jsou ve směrech periodického opakování aplikovány periodické okrajové podmínky (PBC – Periodic Boundary Condition), ve směru kolmém na mřížku je pak použita technika PML (Perfectly Matched

Layers), což je vrstva absorbující elektromagnetické vlny a umožňující tak použití simulační oblasti konečných rozměrů.

Jak plyne z kapitoly (3), pro získání absorpčních a rozptylových koeficientů účinnosti je potřeba integrovat příslušné Poyntingovy vektory přes plochu obepínající veškeré rozptylující objekty. U nekonečných periodických struktur však stačí spočítat toky energie v rámci jedné buňky tvořících tuto strukturu, v případě naší dvourozměrné mřížky to jsou toky energie horní a dolní podstavou simulační oblasti.

Výpočty byly prováděny pro kuličky ze zlata a stříbra. Jak se v průběhu simulací ukázalo, reálná a imaginární složka použité dielektrické funkce zlata [5] nesplňuje zcela Kramersovy−Kronigovy relace [3]. Tento nedostatek lze potlačit vhodným fitováním dielektrické funkce přímo v prostředí programu FDTD Solutions. Následný kontrolní výpočet pracující s dielektrickou funkcí z jiného zdroje [2] ukázal, že na výsledky zde uvedené mají tyto odchylky nepatrný vliv. Reálné a imaginární části použitých dielektrických funkcí spolu s experimentálními daty jsou vykresleny v obrázku 5.2.




Obrázek 5.2: Dielektrické funkce zlata a stříbra použité při výpočtech.

## 5.2. Výsledky simulací

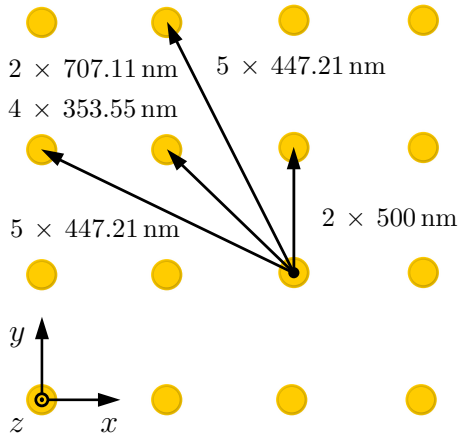
V prvé řadě jsou simulace a výpočty zaměřeny na vysvětlení jevů souvisejících s rozptylem a absorpcí světla v periodické struktuře kovových kuliček. Pomocí jednoduchého modelu je ukázáno, že pro určité vlnové délky související se vzdálenostmi mezi kuličkami dochází k vybuzení stojatých vln, což se projevuje přítomností výrazných píků (z anglického peak) v absorpčních a rozptylových spektrech. Původ neobvyklého asymetrického tvaru těchto píků je studován pomocí modelu navzájem interagujících kmitajících dipólů.

Na závěr je zkoumán vliv okolního prostředí a poruch periodicity mřížky na vznik stojatých vln.

### 5.2.1. Analýza struktur vyskytujících se v absorpčních a rozptylových spektrech

Hlavní pozornost při výpočtech byla soustředěna na hledání a popis zvláštností (tj. neobvyklých struktur) v absorpčních a rozptylových spektrech kuliček uspořádaných do periodické mřížky s mřížkovými konstantami většími než vlnová délka dopadajícího záření. Při jedné ze zkoumaných konfigurací (zlaté kuličky s poloměrem $R = 40\,\mathrm{nm}$, mřížkové konstanty $a = b = 1000\,\mathrm{nm}$) se ve spektrech objevily výrazné píky s velmi specifickým tvarem (obr. 5.4). V grafu je pro srovnání vykreslena spektrální závislost koeficientů účinnosti jak pro periodické uspořádání kuliček (plná čára), tak spektrální závislost pro osamocenou kuličku (přerušovaná čára). Heuristicky bylo zjištěno, že vlnové délky odpovídající těmto píkům souvisí s některými význačnými vzdálenostmi v mřížce (obr. 5.3). Jejich polohy se dají obecně vyjádřit vztahem

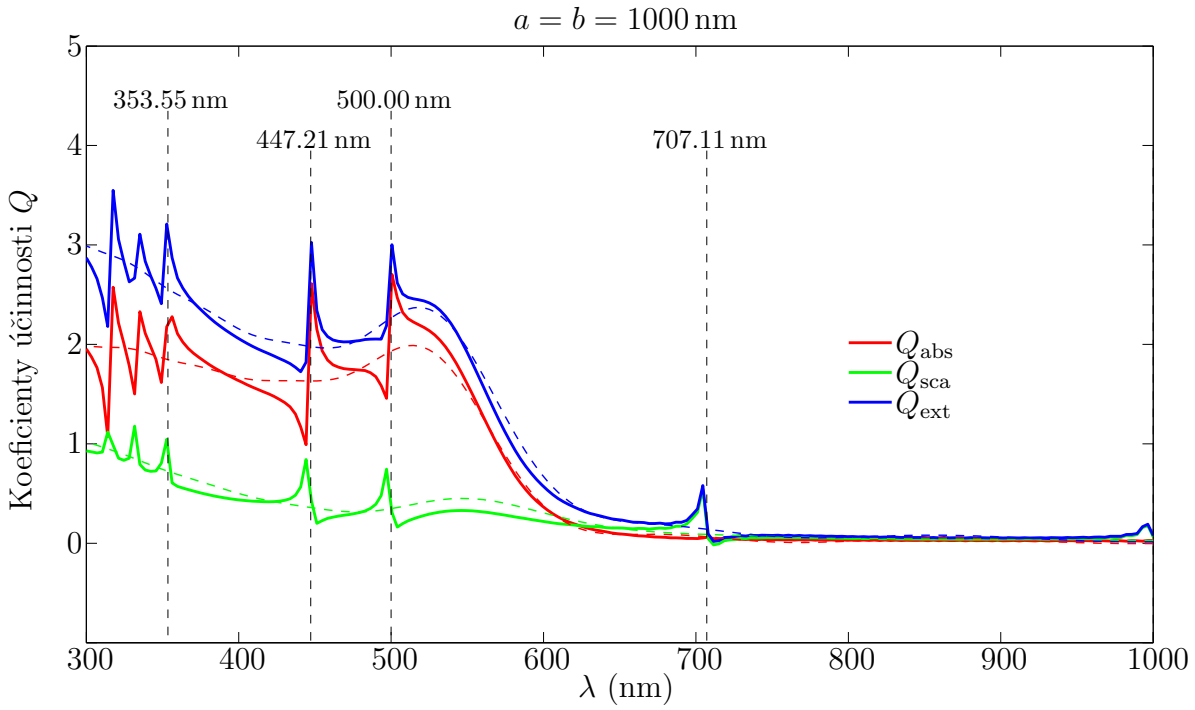
$$\lambda = \frac{\sqrt{m^2a^2 + n^2b^2}}{m^2 + n^2} \qquad m, n = 0, 1, 2 \ldots \tag{5.1}$$



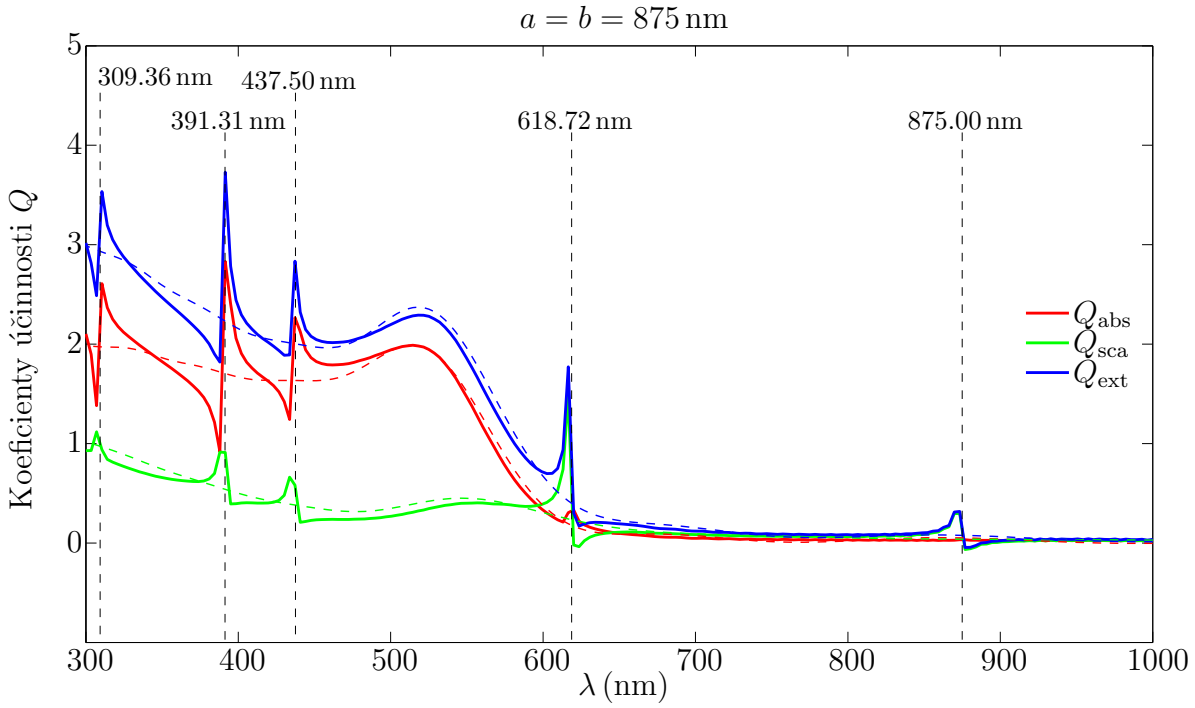

Obrázek 5.3: Vzdálenosti v mřížce odpovídající nalezeným píkům.

Ověřením vztahu (5.1) byl posun píků ke kratším vlnovým délkám se snižováním vzdálenosti mezi kuličkami v mřížce (obr. 5.5 a obr. 5.6). Pro mřížkové konstanty menší než vlnová délka již žádné píky pocházející z periodicity nejsou pozorovány (obr. 5.7) a začíná se výrazněji uplatňovat dipólová interakce kuliček ve středním a blízkém poli [11].

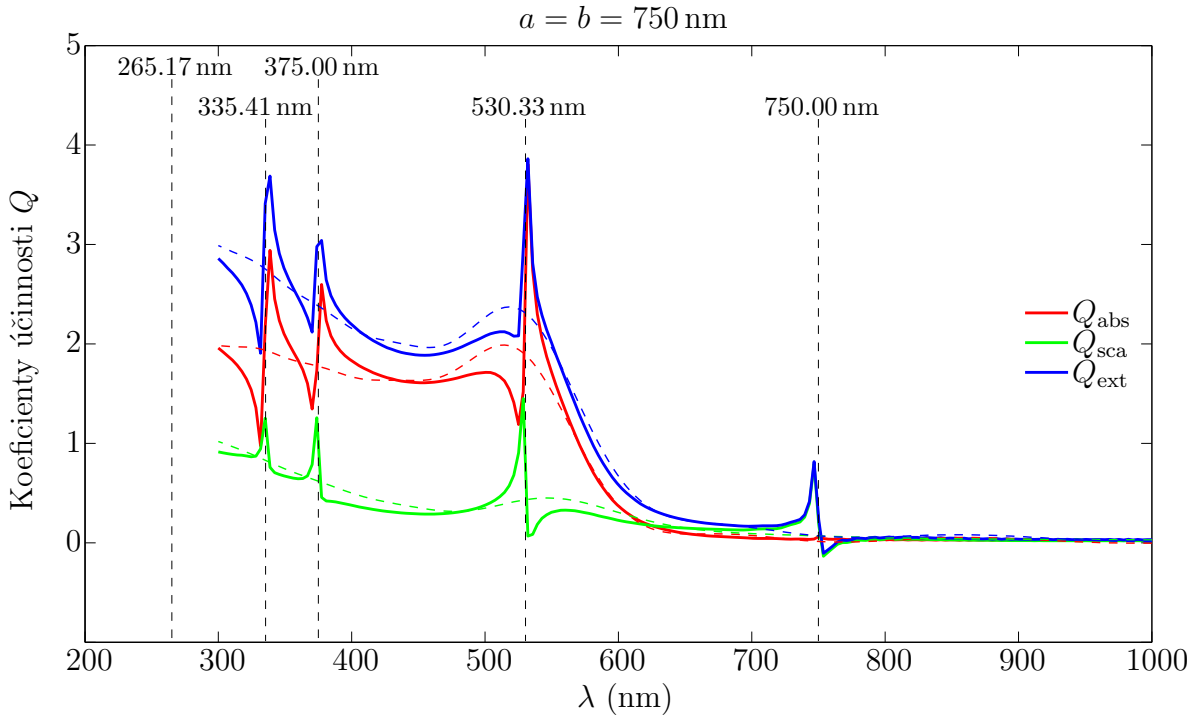
Dalším důkazem správnosti vztahu (5.1) měl být posun a rozštěpení některých píků v případě různých mřížkových konstant $a \neq b$. K těmto jevům sice došlo, ale posun píků byl větší než udával výše uvedený vztah (obr. 5.8). Navíc nebylo zřejmé, proč se ve spektrech nevyskytují i píky na jiných vlnových délkách splňujících podmínku $n\lambda = d$, kde $d$ je vzdálenost mezi dvěma kuličkami a $n$ je libovolné přirozené číslo.



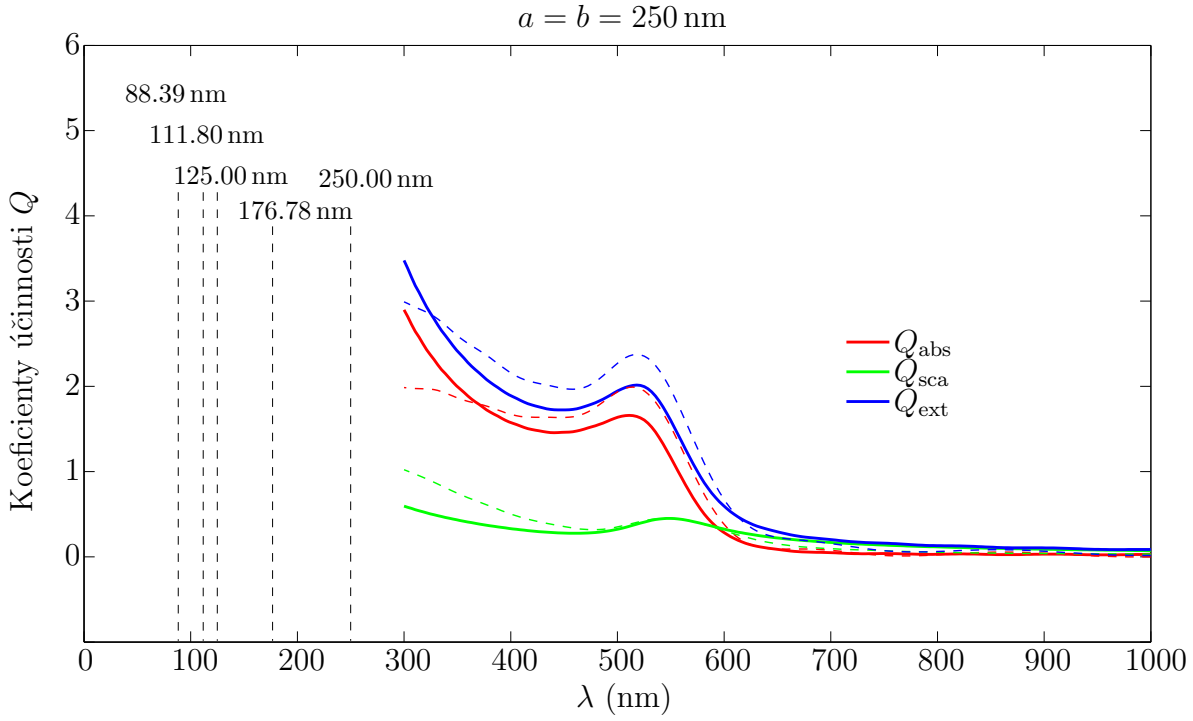

Obrázek 5.4: Koeficienty účinnosti v ávislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = b = 1000\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$.



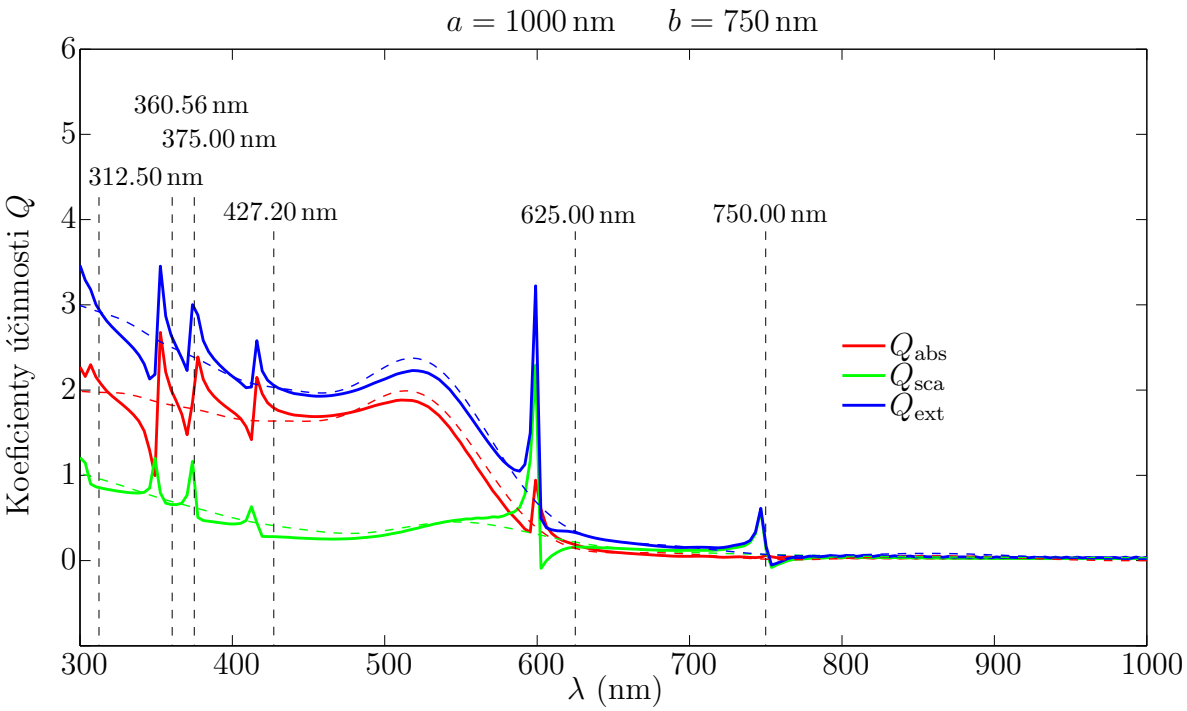

Obrázek 5.5: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = b = 875\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$.




Obrázek 5.6: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = b = 750\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$.




Obrázek 5.7: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = b = 250\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$.




Obrázek 5.8: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = 1000\,\mathrm{nm}$ $b = 750\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$.

Pro vysvětlení těchto nesrovnalostí byl navržen model, ve kterém jsou kuličky nahrazeny zářícími dipóly a celkové elektromagnetické pole je pak dáno superpozicí elektromagnetických vln pocházejících od jednotlivých dipólů. Pro jednoduchost byl uvažován pouze jednodimenzionální případ ekvidistantně rozmístěných dipólů s dipólovými momenty orientovanými kolmo na jejich spojnici. Užitím (3.15) lze elektrické pole v bodech ležících na této spojnici vyjádřit ve tvaru

$$\mathbf{E}\left(x,t\right) = \mathbf{E}_{\mathrm{near}}\left(x,t\right) + \mathbf{p}\frac{k^2}{4\pi\varepsilon_{\mathrm{m}}\varepsilon_0}\left[\frac{e^{\mathrm{i}kx}}{|x|} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{\mathrm{i}k(x+na)}}{x+na} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{\mathrm{i}k(-x+na)}}{-x+na}\right]e^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{5.2}$$

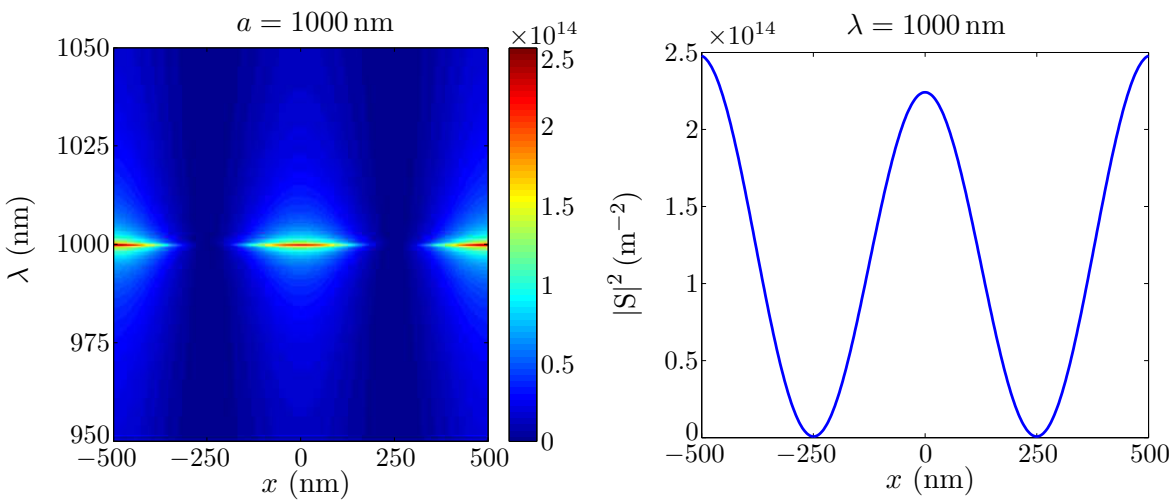
kde člen $\mathbf{E}_{\mathrm{near}}$ zastupuje příspěvky pole klesajícího s druhou a vyšší mocninou vzdálenosti a $x \in \left\langle -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right\rangle$ je souřadnice v rámci jedné buňky periodické mřížky. První člen v hranaté závorce pak představuje vzdálené pole dipólu umístěného v počátku souřadnic, druhý člen příspěvky od dipólů v záporném směru osy $x$ a třetí člen příspěvky od dipólů v kladném směru osy $x$. Sloučením sum a vhodnou úpravou lze členy v rovnici (5.2) související s radiační zónou dipólů přepsat na

$$\mathbf{E}_{\mathrm{far}}\left(x,t\right) = \mathbf{p}\frac{k^2}{4\pi\varepsilon_{\mathrm{m}}\varepsilon_0}\left[\frac{e^{\mathrm{i}kx}}{|x|} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{\mathrm{i}kna}}{n^2a^2 - x^2}\left(2na\cos kx - 2\mathrm{i}x\sin kx\right)\right]e^{-\mathrm{i}\omega t}. \tag{5.3}$$

V kosinovém členu sumy

$$S = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{\mathrm{i}kna}}{n^2a^2 - x^2}\left(2na\cos kx - 2\mathrm{i}x\sin kx\right) \tag{5.4}$$

rozpoznáváme stojatou vlnu s amplitudou určenou přibližně součtem řady $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{\mathrm{i}kna}}{na}$. Tato řada dosahuje ostrých maxim právě při splnění podmínky $ka = \frac{2\pi a}{\lambda} = 2s\pi$, kde $s$ je libovolné celé číslo, což je patrné ze závislosti kvadrátu modulu sumy (5.4) na souřadnici $x$ a vyzařované vlnové délce vykreslené v levé části obrázku 5.9. Ze závislosti pro vybranou vlnovou délku z okolí maxima zobrazené v pravé části obrázku je zřejmá dominance kosinového členu nad členem sinovým. Při výpočtu bylo vzato do úvahy pouze prvních 1000 členů řady. Pro vybrané vlnové vektory je amplituda stojaté vlny určena součtem divergující řady $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{na}$ a absolutní hodnoty v uvedených grafech tak neodpovídají skutečným hodnotám, přesto zobrazené závislosti podávají dobrý kvalitativní popis situace.




Obrázek 5.9: Závislost kvadrátu modulu sumy (5.4) na souřadnici $x$ a vyzařované vlnové délce $\lambda$.

Z uvedených skutečností vyplývá, že píky nalezené v rozptylových a absorpčních spektrech mohou být zapříčiněny zesílením pole v rovině mřížky v důsledku excitace stojatých vln. Dalším krokem je tedy nalezení přípustných vlnových vektorů stojatých vln pro vícerozměrnou mřížku.

V periodických strukturách lze klást na vektory elektrické a magnetické intenzity podmínku:

$$\mathbf{E}\left(\mathbf{r}+\mathbf{T},t\right) = \mathbf{E}\left(\mathbf{r},t\right), \tag{5.5}$$

$$\mathbf{H}\left(\mathbf{r}+\mathbf{T},t\right) = \mathbf{H}\left(\mathbf{r},t\right). \tag{5.6}$$

kde $\mathbf{T} = a\mathbf{x}_0 + b\mathbf{y}_0$ je translační vektor mřížky. Pro stojatou vlnu ve tvaru $\mathbf{E}\left(\mathbf{r},t\right) = \mathbf{E}\cos\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right)e^{-\mathrm{i}\omega t}$ lze nyní psát

$$\mathbf{E}\cos\left(\mathbf{k}\cdot\left(\mathbf{r}+\mathbf{T}\right)\right)e^{-\mathrm{i}\omega t} = \mathbf{E}\cos\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right)e^{-\mathrm{i}\omega t}. \tag{5.7}$$

Užitím identity $\cos\left(\alpha+\beta\right) = \cos\alpha\cos\beta - \sin\alpha\sin\beta$ a následnou úpravou dostaneme rovnici

$$\cos\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right)\cos\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}\right) - \sin\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right)\sin\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}\right) = \cos\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right) \tag{5.8}$$

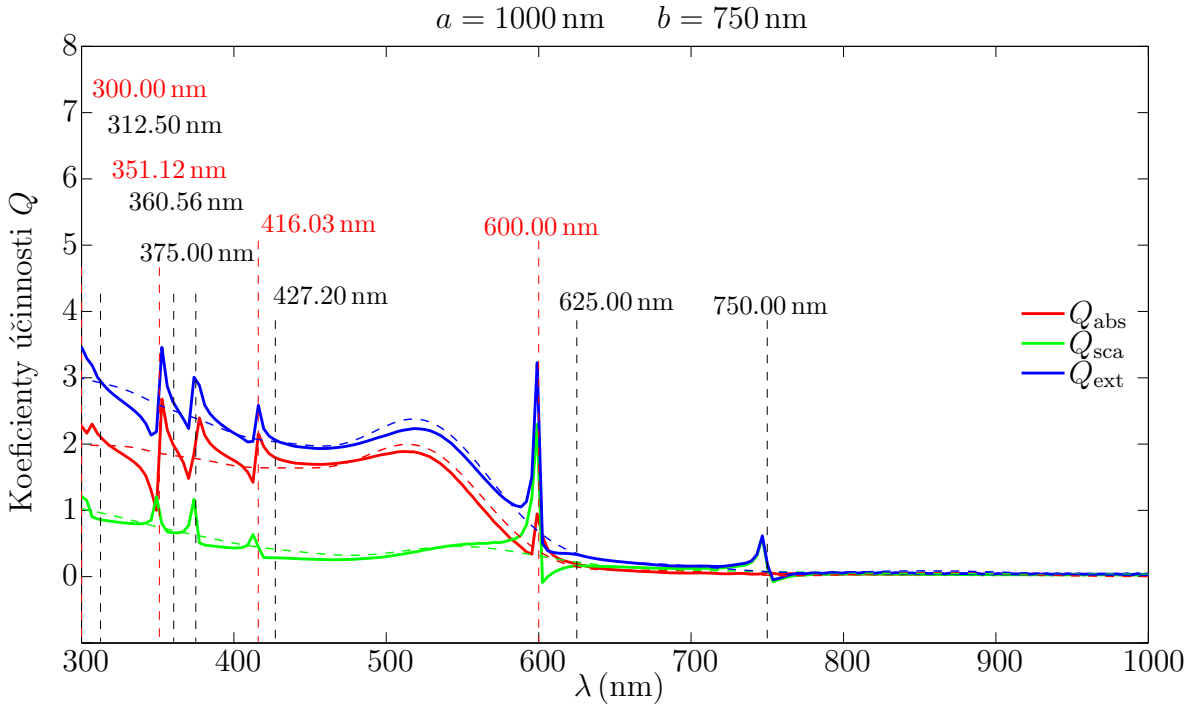
Ta je splněna pro $\mathbf{k} \cdot \mathbf{T} = 2s\pi$, kde $s$ je libovolné celé číslo. Aplikací této podmínky na jednorozměrný případ dostáváme vztah, jenž je shodný s podmínkou plynoucí z rovnice (5.4). Na základě uvedených skutečností tedy pro vlnové vektory stojatých vln a vlnové délky dopadajícího záření, při nichž dochází k jejich excitaci, platí

$$\mathbf{k} = \pm\frac{2m\pi}{a}\mathbf{x}_0 \pm \frac{2n\pi}{b}\mathbf{y}_0, \tag{5.9}$$

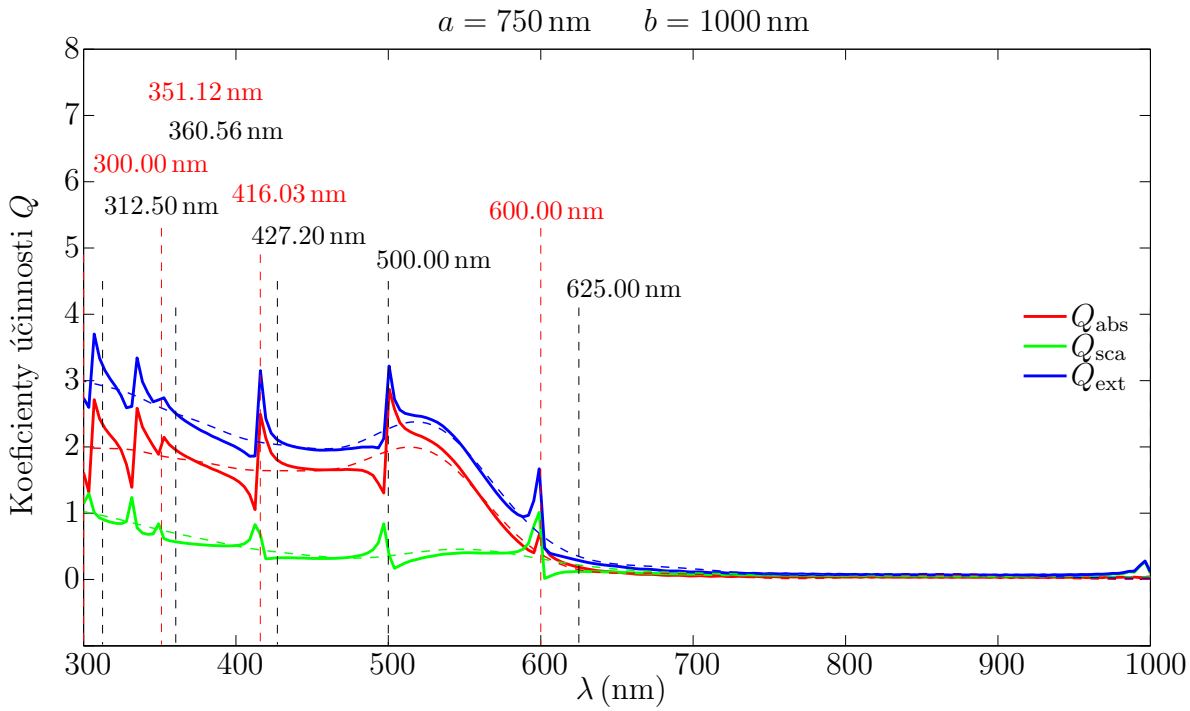
$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{ab}{\sqrt{m^2b^2 + n^2a^2}}, \tag{5.10}$$

kde $m$, $n$ jsou nezáporná celá čísla. Ze srovnání původního vztahu pro vlnovou délku (5.1) se vztahem novým (5.10) je patrné, že shoda nastává pouze v případě rovnosti mřížkových konstant. Pokud nyní použijeme vztah (5.10) pro určení polohy píků v případě různých mřížkových konstant $a \neq b$, pozorujeme výbornou shodu s výsledky simulací v programu FDTD Solutions (obr. 5.10, obr. 5.11). Absenci některých píků (např. $\lambda = 750\,\mathrm{nm}$ pro mřížkové konstanty $a = 750\,\mathrm{nm}$, $b = 1000\,\mathrm{nm}$ (obr. 5.11)) lze vysvětlit úhlovou závislostí vyzářené energie kmitajícího dipólu. Ve směru rovnoběžném s vektorem dipólového momentu je zářivý výkon roven nule a nemůže tak dojít k vytvoření stojaté vlny. Vztah (5.10) tedy velice dobře popisuje polohu i počet píků objevujících se v uvedených rozptylových a absorpčních spektrech kuliček uspořádaných do periodické mřížky.

Pro ověření uvedené hypotézy byl na základě analytického řešení vytvořen program v prostředí Matlab, jenž počítá tvar elektromagnetického pole navzájem různě orientovaných rovinných stojatých vln, jež by měly v případě platnosti našich předpokladů vznikat.




Obrázek 5.10: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = 1000\,\mathrm{nm}$ $b = 750\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$.




Obrázek 5.11: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = 750\,\mathrm{nm}$ $b = 1000\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 40\,\mathrm{nm}$.

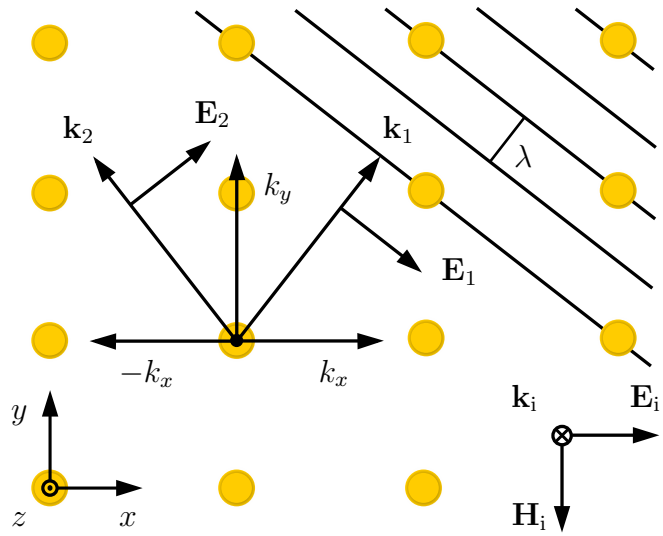
Nechť dopadá kolmo na mřížku tvořenou dipóly elektromagnetická vlna s polarizací ve směru osy $x$ (obr. 5.12). Při splnění podmínky (5.10) se v rovině mřížky ve směrech daných vlnovým vektorem $\mathbf{k}$ (5.9) vybudí postupné rovinné vlny, které v důsledku symetrického vyzařování dipólů vytvoří vlny stojaté. Jak plyne z rovnice (5.9), při rovnosti mřížkových konstant může při jedné vlnové délce dojít k excitaci stojatých vln až ve čtyřech různých směrech. Tento speciální případ je diskutován na konci následujícího odvození beroucího v úvahu pouze směry dva.

Vektor elektrické intenzity $\mathbf{E}$ je v případě rovinných vln kolmý na vlnový vektor $\mathbf{k}$ a vzhledem k úhlové závislosti energie vyzářené dipólem je úměrný sinu úhlu mezi vlnovým vektorem a kladným směrem osy $x$:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r},t) = A\frac{k_y}{k_x^2+k_y^2}\left(k_y\mathbf{x}_0 - k_x\mathbf{y}_0\right)\cos\left(k_x x + k_y y\right)e^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{5.11}$$

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r},t) = A\frac{k_y}{k_x^2+k_y^2}\left(k_y\mathbf{x}_0 + k_x\mathbf{y}_0\right)\cos\left(-k_x x + k_y y\right)e^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{5.12}$$

kde $k_x = \frac{2m\pi}{a}$, $k_y = \frac{2n\pi}{b}$ jsou složky vlnového vektoru $\mathbf{k}$ a A je konstanta úměrnosti. Celková intenzita elektrického pole $\mathbf{E}_{\mathrm{tot}}$ je dána vektorovým součtem (5.11) a (5.12)




Obrázek 5.12: Vektory elektrické intenzity **E** a vlnové vektory **k** stojatých vln přípustných při dané vlnové délce $\lambda$.

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r},t) &= A\frac{k_y^2}{k_x^2+k_y^2}\mathbf{x}_0\left[\cos(k_x x+k_y y)+\cos(-k_x x+k_y y)\right]e^{-\mathrm{i}\omega t}+\\
&+ A\frac{k_x k_y}{k_x^2+k_y^2}\mathbf{y}_0\left[-\cos(k_x x+k_y y)+\cos(-k_x x+k_y y)\right]e^{-\mathrm{i}\omega t}=\\
&= A\frac{k_y}{k_x^2+k_y^2}\left[k_y\cos(k_x x)\cos(k_y y)\,\mathbf{x}_0+k_x\sin(k_x x)\sin(k_y y)\,\mathbf{y}_0\right]e^{-\mathrm{i}\omega t}.
\end{aligned} \tag{5.13}$$

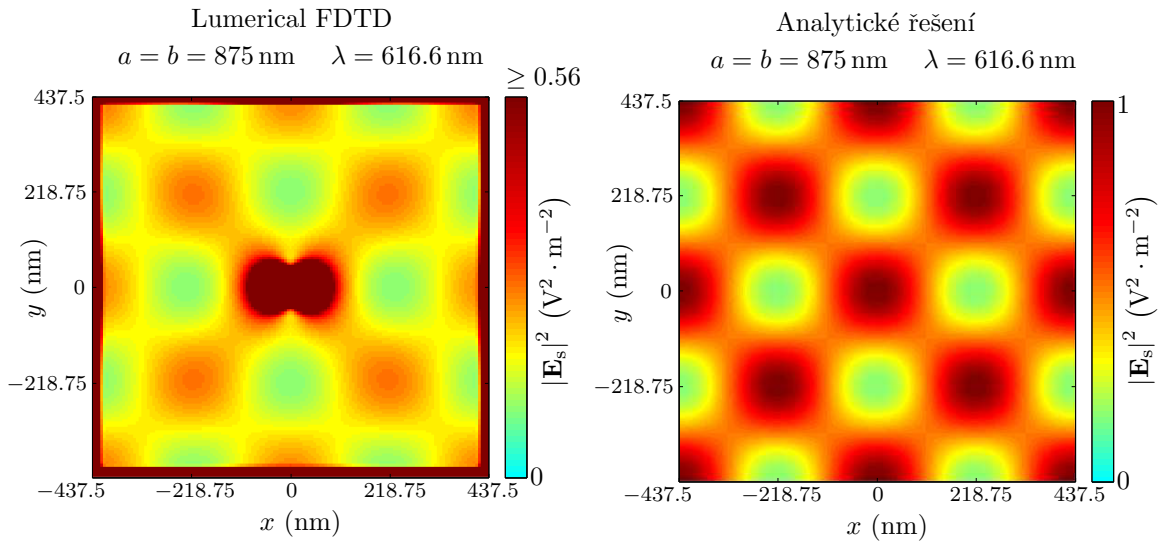
Závislost kvadrátu intenzity elektrického pole na souřadnicích je pak

$$\begin{aligned}
\left|\mathbf{E}_{\mathrm{tot}}(x,y)\right|^2 &= A^2\frac{n^2a^2}{(m^2b^2+n^2a^2)^2}\left[n^2a^2\cos\left(\frac{2m\pi x}{a}\right)\cos\left(\frac{2n\pi y}{b}\right)+\right.\\
&+ \left. m^2b^2\sin\left(\frac{2m\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{2n\pi y}{b}\right)\right]
\end{aligned} \tag{5.14}$$

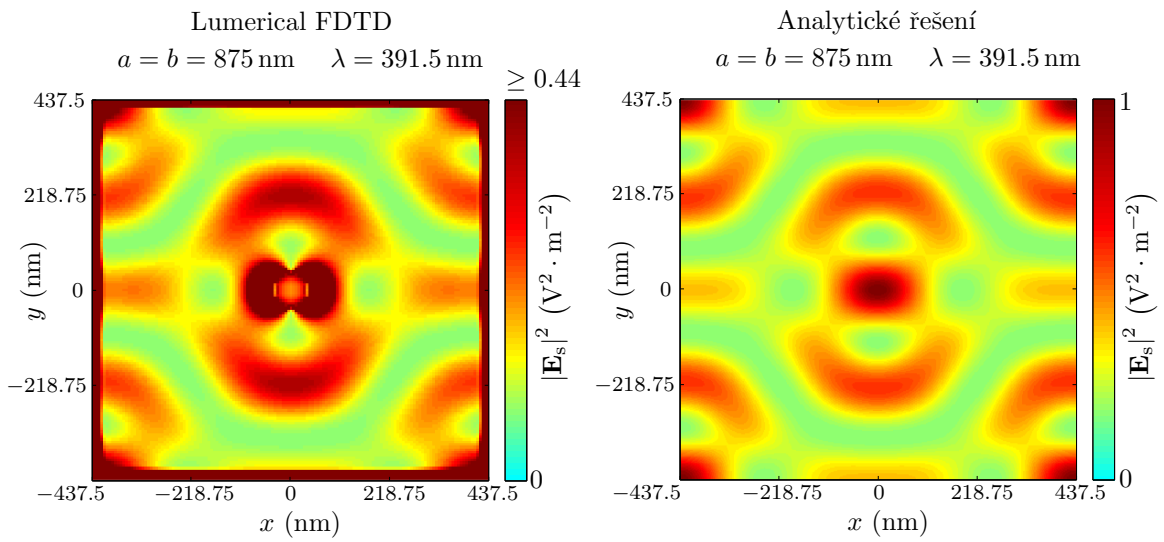
Srovnání analytického řešení (5.14) s výsledky simulací při parametrech $a = b = 875\,\mathrm{nm}$ (obr. 5.5) a $\lambda = 616.6\,\mathrm{nm}$ potvrzuje hypotézu o excitaci stojatých vln (obr. 5.13). Shodu lze pozorovat i pro vlnovou délku $\lambda = 391.5\,\mathrm{nm}$ při stejných mřížkových konstantách (obr. 5.14), kdy dochází k nabuzení stojatých vln ve čtyřech směrech určených vlnovými vektory

$$\mathbf{k}_{1,2} = \pm\frac{4\pi}{a}\mathbf{x}_0+\frac{2\pi}{a}\mathbf{y}_0, \qquad \mathbf{k}_{3,4} = \pm\frac{2\pi}{a}\mathbf{x}_0+\frac{4\pi}{a}\mathbf{y}_0.$$

Analytické řešení bylo v obrázcích (5.13) a (5.14) normováno k jedničce a u dat získaných z FDTD simulací byl uměle zvýšen kontrast pro zviditelnění stojatých vln. Červený lem na okraji obrázků pořízených z FDTD simulací pak není oblastí zvýšené



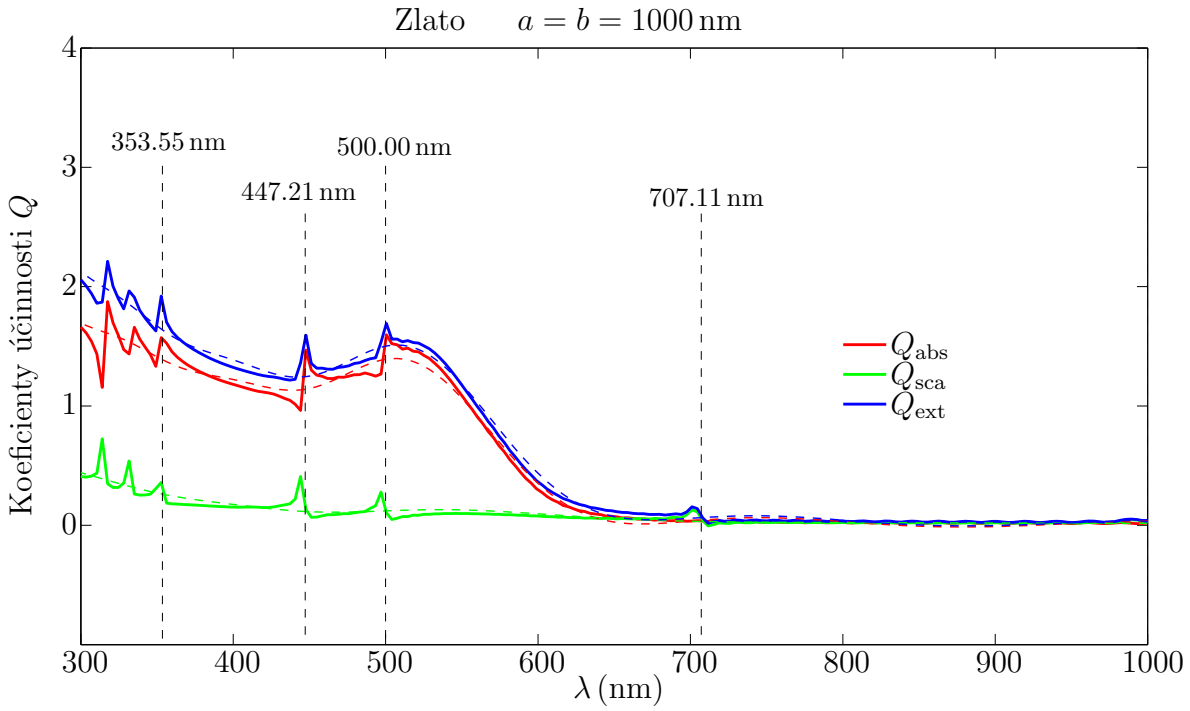

Obrázek 5.13: Srovnání výsledků FDTD simulací s analytickým řešením.



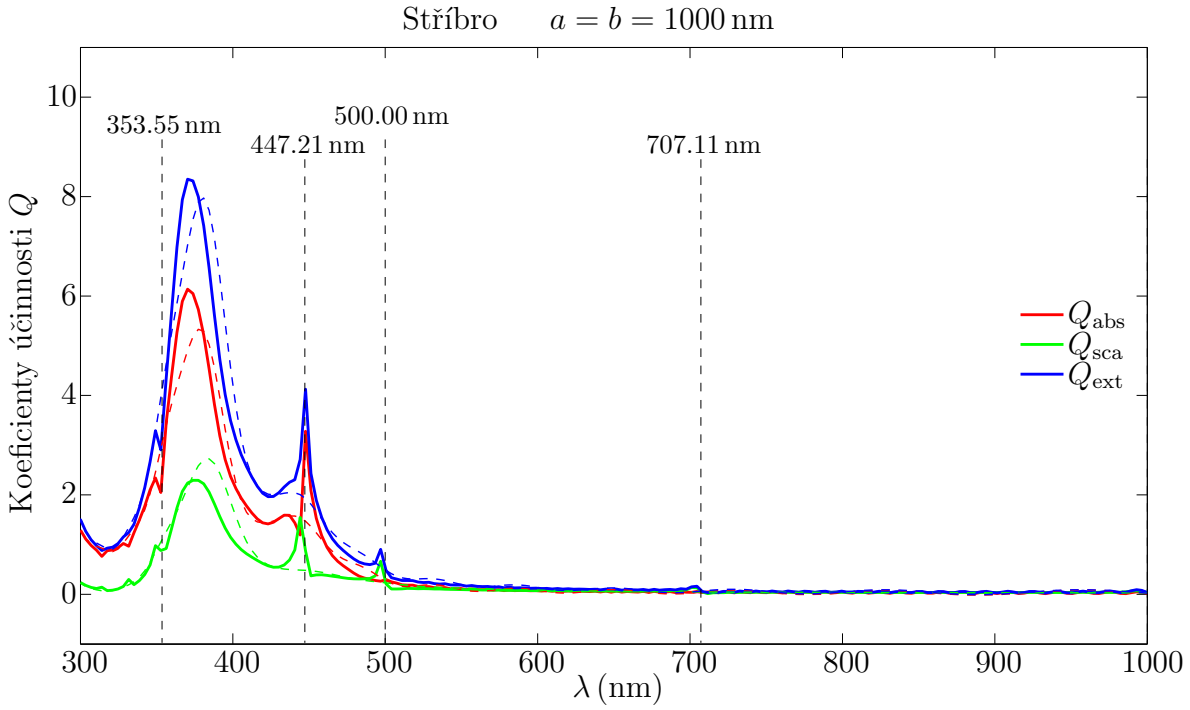

Obrázek 5.14: Srovnání výsledků FDTD simulací s analytickým řešením.

elektrické intenzity, ale souvisí s technikou tvorby incidentní elektromagnetické vlny v programu Lumerical.

Model periodicky uspořádaných kmitajících dipólů dále predikuje závislost velikosti nalezených píků na polarizovatelnosti $\alpha$ jednotlivých kuliček. Pro kovy s větším dipólovým rezonančním píkem a tudíž i s větším dipólovým momentem lze očekávat nabuzení silnějších stojatých vln, což by se mělo projevit v nárůstu velikosti pozorovaných píků. V grafech (5.15) a (5.16) jsou vykresleny spektrální závislosti koeficientů účinnosti pro periodické pole zlatých a stříbrných kuliček o poloměru $R = 30\,\mathrm{nm}$. Ve shodě s předpokladem je pro stříbro pík plazmonické rezonance i píky související s periodicitou výrazně větší než u zlata.



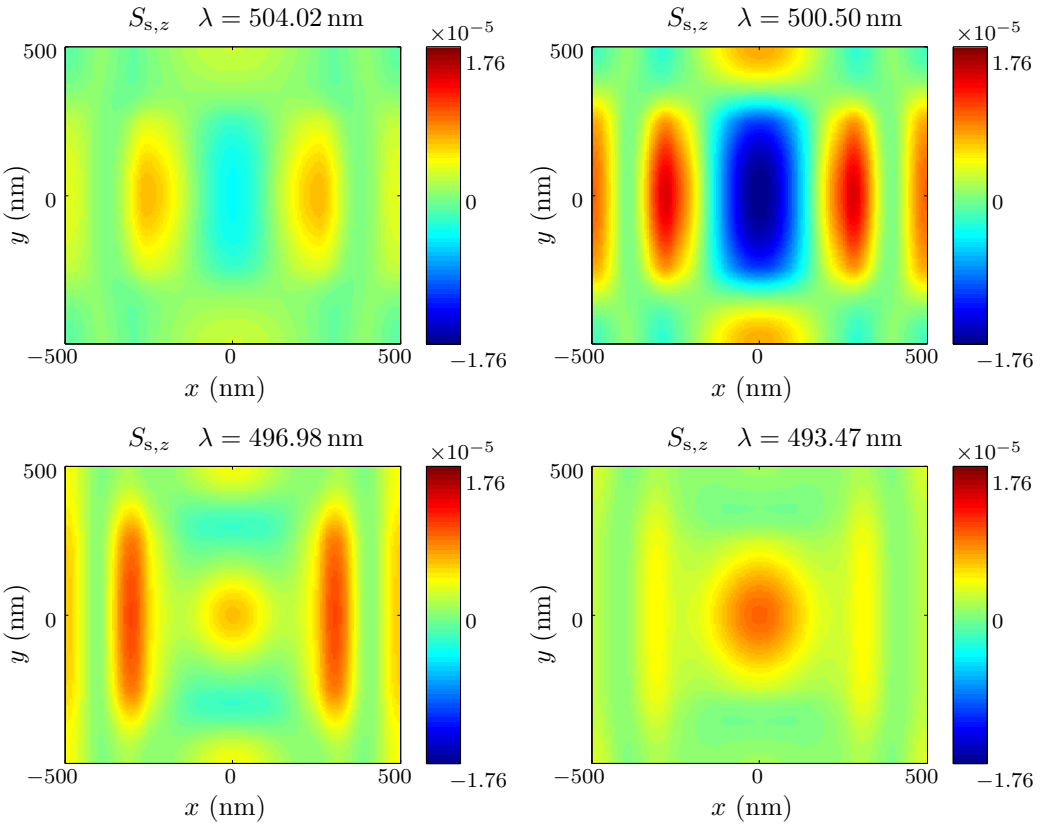

Obrázek 5.15: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = b = 1000\,\mathrm{nm}$) zlatých kuliček o poloměru $R = 30\,\mathrm{nm}$.




Obrázek 5.16: Koeficienty účinnosti v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření pro periodické pole ($a = b = 1000\,\mathrm{nm}$) stříbrných kuliček o poloměru $R = 30\,\mathrm{nm}$.

### 5.2.2. Analýza tvaru pozorovaných píků

Nyní ještě zbývá osvětlit příčiny vedoucí k neobvyklému asymetrickému tvaru pozorovaných píků. Na obrázku (5.17) je vykreslen tok rozptýlené energie horní podstavou simulační oblasti reprezentovaný $z-$ovou složkou Poyntingova vektoru pro okolí vlnové délky splňující podmínku pro vznik stojatých vln. Z grafů je zřetelně vidět vytvoření oblasti se záporným tokem energie projevujícím se v rozptylovém spektru prudkým poklesem závislosti.




Obrázek 5.17: Tok rozptýlené energie horní podstavou simulační oblasti v okolí vlnové délky vhodné k excitaci stojatých vln.

Pro analytický popis tohoto jevu byl navržen jednodimenzionální model sestavající z navzájem interagujících kmitajících dipólů ekvidistantně rozmístěných na ose $x$, na něž dopadá elektromagnetická vlna s polarizací podél osy $y$. Dipólový moment $\mathbf{p}$ je úměrný celkovému vektoru elektrické intenzity $\mathbf{E}_{\mathrm{tot}}$ skládajícího se z vektoru intenzity incidentní vlny $\mathbf{E}_{\mathrm{i}}$ a příspěvků od ostatních dipólů $\mathbf{E}_{\mathrm{s}}$:

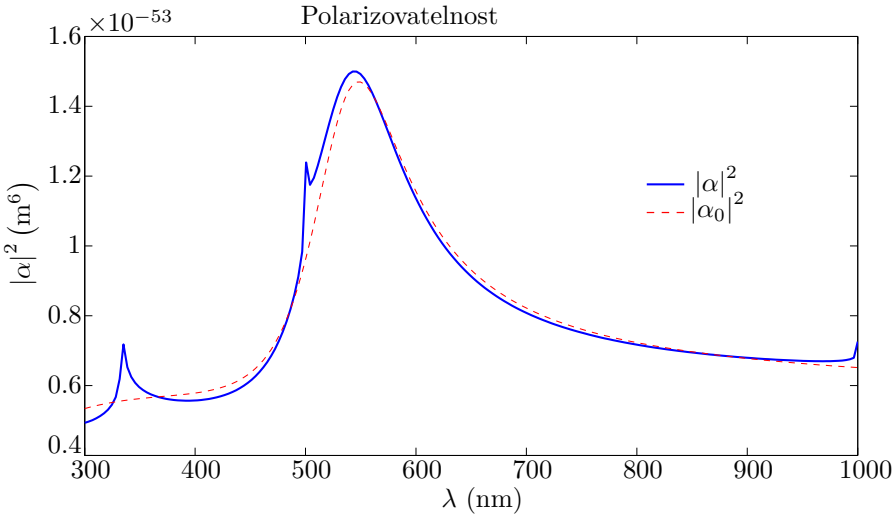
$$\mathbf{p} = \varepsilon_{\mathrm{m}}\varepsilon_0\alpha_0\mathbf{E}_{\mathrm{tot}} = \varepsilon_{\mathrm{m}}\varepsilon_0\alpha_0\left(\mathbf{E}_{\mathrm{i}} + \sum_n \mathbf{E}_{\mathrm{s},n}\right), \tag{5.15}$$

kde $\alpha_0$ je polarizovatelnost osamoceného dipólu. V rámci aproximace, kdy v příspěvcích od ostatních dipólu bereme v úvahu jen radiační člen, můžeme rovnici (5.15) přepsat do tvaru

$$\mathbf{p} = \varepsilon_\mathrm{m}\varepsilon_0\alpha_0\left(\mathbf{E}_\mathrm{i} + \frac{k^2}{4\pi\varepsilon_\mathrm{m}\varepsilon_0}\mathbf{p}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2e^{\mathrm{i}kna}}{na}\right) \tag{5.16}$$

$$\mathbf{p} = \frac{\varepsilon_m\varepsilon_0\alpha_0\mathbf{E}_\mathrm{i}}{1-\alpha_0\frac{k^2}{4\pi}\sum\limits_{n=1}^{\infty}\frac{2e^{\mathrm{i}kna}}{na}} = \varepsilon_m\varepsilon_0\alpha\mathbf{E}_\mathrm{i}, \tag{5.17}$$

kde $\alpha$ je polarizovatelnost dipólu v přítomnosti ostatních dipólů. Spektrální závislosti kvadrátu modulu polarizovatelnosti pro model nezávislých a pro model sinteragujících dipólů jsou srovnány v obrázku (5.18). Radiační členy vektorů elektrické a magnetické intenzity rozptýleného pole $\mathbf{E}_\mathrm{s}$ a $\mathbf{H}_\mathrm{s}$ jsou dány vztahy




Obrázek 5.18: Spektrální závislost polarizovatelnosti koule pro model nezávislých a interagujících dipólů.

$$\mathbf{E}_\mathrm{s} = \frac{\alpha k^2}{4\pi}\sum_n\frac{e^{\mathrm{i}kr_n}}{r_n}\left(\hat{\mathbf{r}}_n\times\mathbf{E}_\mathrm{i}\right)\times\hat{\mathbf{r}}_n, \tag{5.18}$$

$$\mathbf{H}_\mathrm{s} = \frac{\varepsilon_m\varepsilon_0\alpha c k^2}{4\pi}\sum_n\frac{e^{\mathrm{i}kr_n}}{r_n}\left(\hat{\mathbf{r}}_n\times\mathbf{E}_\mathrm{i}\right) \tag{5.19}$$

Ověření platnosti tohoto modelu bylo provedeno srovnáním s výsledky FDTD simulací. Porovnávána byla spektrální závislost $z-$ové složky Poyntigova vektoru $S_{\mathrm{s},z}$ (obr. 5.19) a spektrální závislosti velikostí kvadrátů elektrické $|\mathbf{E}_\mathrm{s}|^2$ (obr. 5.20) a magnetické intenzity $|\mathbf{H}_\mathrm{s}|^2$ (obr. 5.21), přičemž uvedené veličiny byly vyhodnocovány ve vybraném bodu o souřadnicích $(0,0,z)$ nacházejícím se v horní podstavě simulační oblasti. Pro vektory elektrické a magnetické intenzity v bodu o souřadnicích $(0,0,z)$ platí

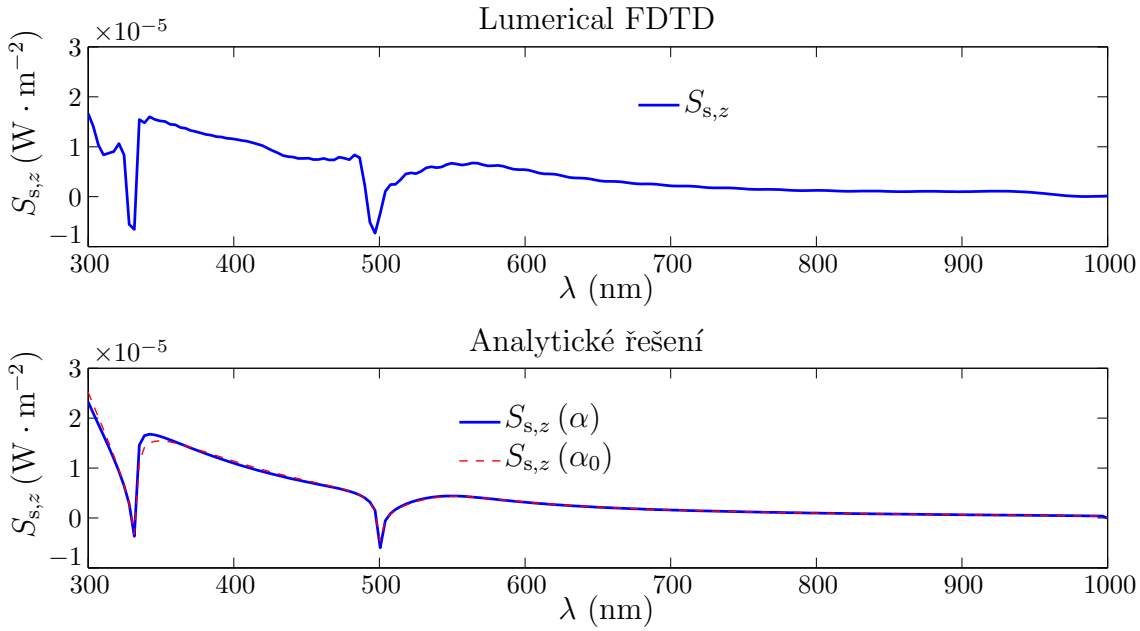
$$\mathbf{E}_\mathrm{s} = \frac{\alpha k^2}{4\pi} \sum_n \frac{e^{\mathrm{i}kr_n}}{r_n} \mathbf{E}_\mathrm{i}, \tag{5.20}$$

$$\mathbf{H}_\mathrm{s} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \alpha c k^2}{4\pi} \sum_n \frac{e^{\mathrm{i}kr_n}}{r_n} \frac{z}{r_n} \left(\mathbf{z}_0 \times \mathbf{E}_\mathrm{i}\right). \tag{5.21}$$

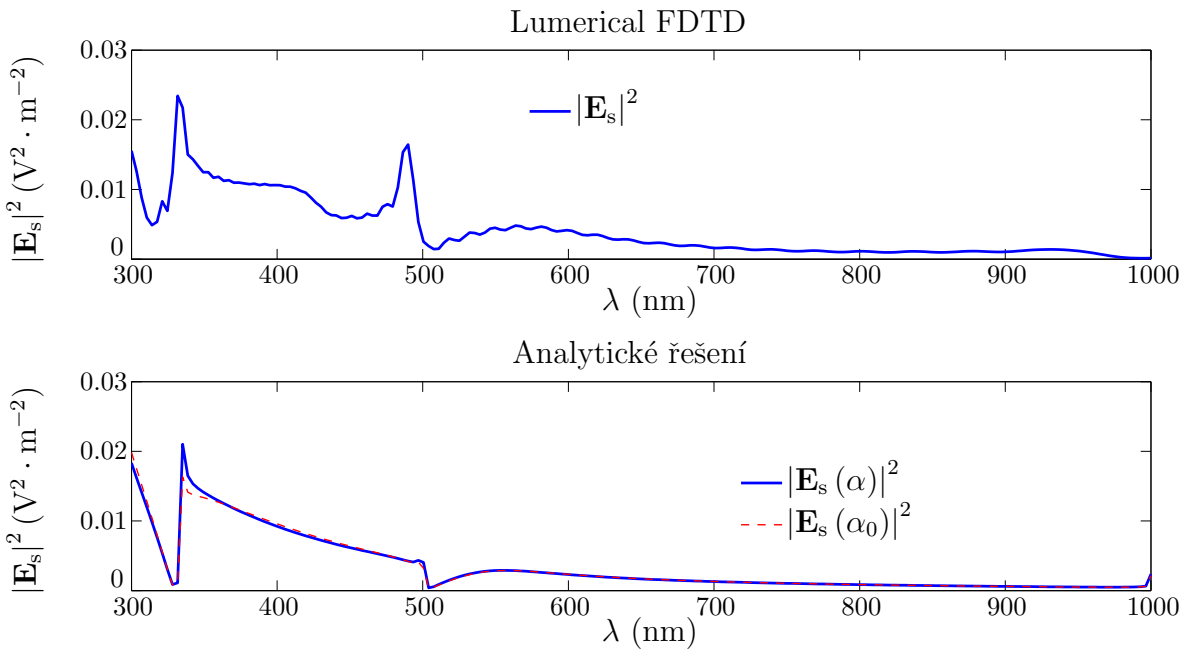
Poyntingův vektor v tomtéž bodu má nenulové komponenty pouze ve směru osy $z$ a je úměrný kvadrátu modulu polarizovatelnosti $|\alpha|^2$ a reálné složce součinu dvou komplexních řad

$$\mathbf{S}_\mathrm{s}\left(0,0,z\right) = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left\{\mathbf{E}_\mathrm{s} \times \mathbf{H}_\mathrm{s}^*\right\} \sim |\alpha|^2 \,\mathrm{Re}\left\{\left(\sum_n \frac{e^{\mathrm{i}kr_n}}{r_n}\right)\left(\sum_n \frac{e^{\mathrm{i}kr_n}}{r_n}\frac{z}{r_n}\right)^*\right\}\mathbf{z}_0. \tag{5.22}$$

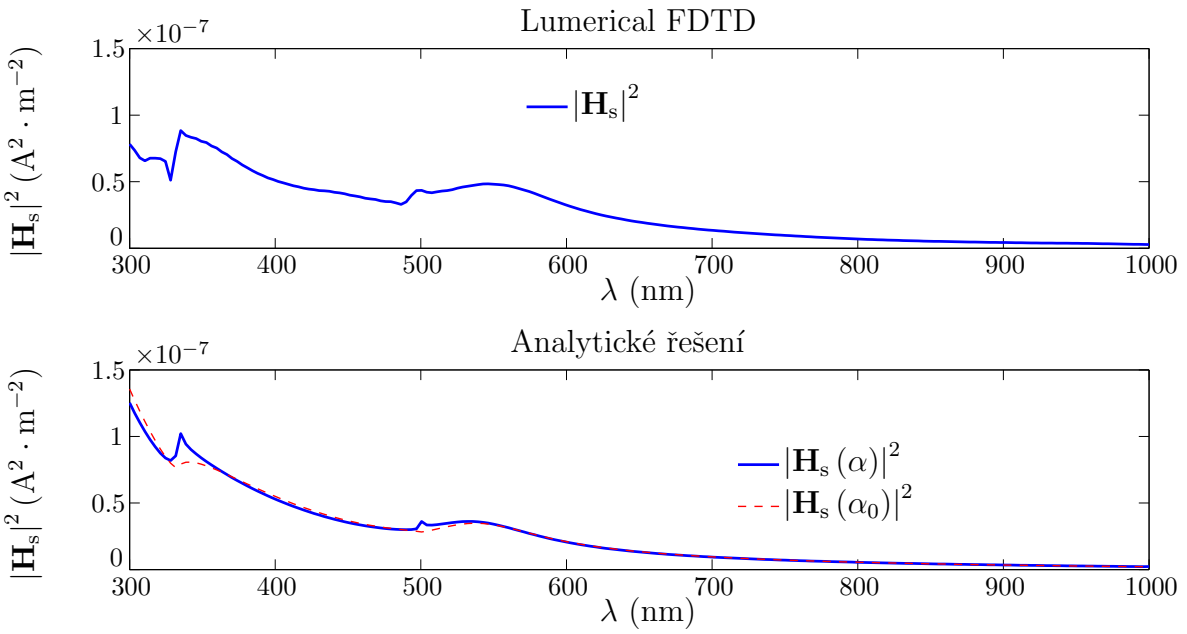
V obrázku (5.19) je jasně patrná náhlá změna znaménka $z-$ové složky Poyntingova vektoru pozorovaná i v případě dvoudimenzionální mřížky (obr. 5.17). Vzhledem ke spektrální závislosti kvadrátu modulu polarizovatelnosti $|\alpha|^2$ (obr. 5.18) lze jako příčinu tohoto jevu vyloučit vzájemnou interakci dipólů. Zahrnutí tohoto působení do polarizovatelnosti dipólů $\alpha$ sice ovlivňuje velikost pozorovaných píků, ale na jejich samotný tvar to nemá zásadní vliv (obr. 5.19 až 5.21). Z rovnice (5.22) tedy plyne, že specifický tvar píků v rozptylovém spektru je způsoben skládáním elektromagnetických polí periodicky uspořádaných kuliček a je skryt ve vlastnostech součinu dvou komplexních sum.




Obrázek 5.19: Srovnání výsledků FDTD simulací s analytickým řešením. Analytické řešení je vyhodnoceno pro model interagujících i nezávislých dipólů.




Obrázek 5.20: Srovnání výsledků FDTD simulací s analytickým řešením. Analytické řešení je vyhodnoceno pro model interagujících i nezávislých dipólů.

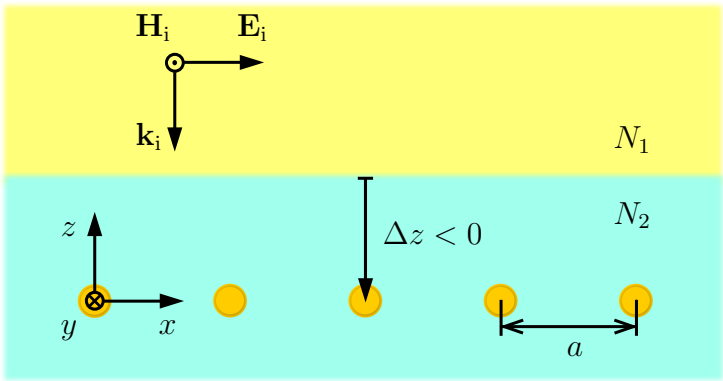



Obrázek 5.21: Srovnání výsledků FDTD simulací s analytickým řešením. Analytické řešení je vyhodnoceno pro model interagujících i nezávislých dipólů.

V zobrazených závislostech jsou zahrnuty i členy blízkého pole, jež byly v předešlém odvození zanedbány. Přestože křivky beroucí v úvahu i tyto členy lépe odpovídají závislostem získaným z FDTD simulací, vztahy (5.18) a (5.19) dostatečně vystihují jejich hlavní znaky.

### 5.2.3. Vliv okolního prostředí a poruch periodicity

Pro experimentální měření pozorovaných píků je důležité prozkoumat chování periodické struktury na rozhraní prostředí o různých indexech lomu a vliv poruch periodicity na velikost píků. Na obrázku (5.23) je vykreslena spektrální závislost extinkčního koeficientu účinnosti pro různé vzdálenosti periodického uskupení kuliček od rovinného rozhraní dvou prostředí o indexech lomu $N_1 = 1$ a $N_2 = 1.5$ (obr. 5.22). Vzájemná poloha mřížky a rozhraní je určena rozdílem jejich $z-$ových souřadnic.




Obrázek 5.22: Kovové kuličky uspořádané do periodické mřížky v blízkosti rozhraní dvou prostředí.

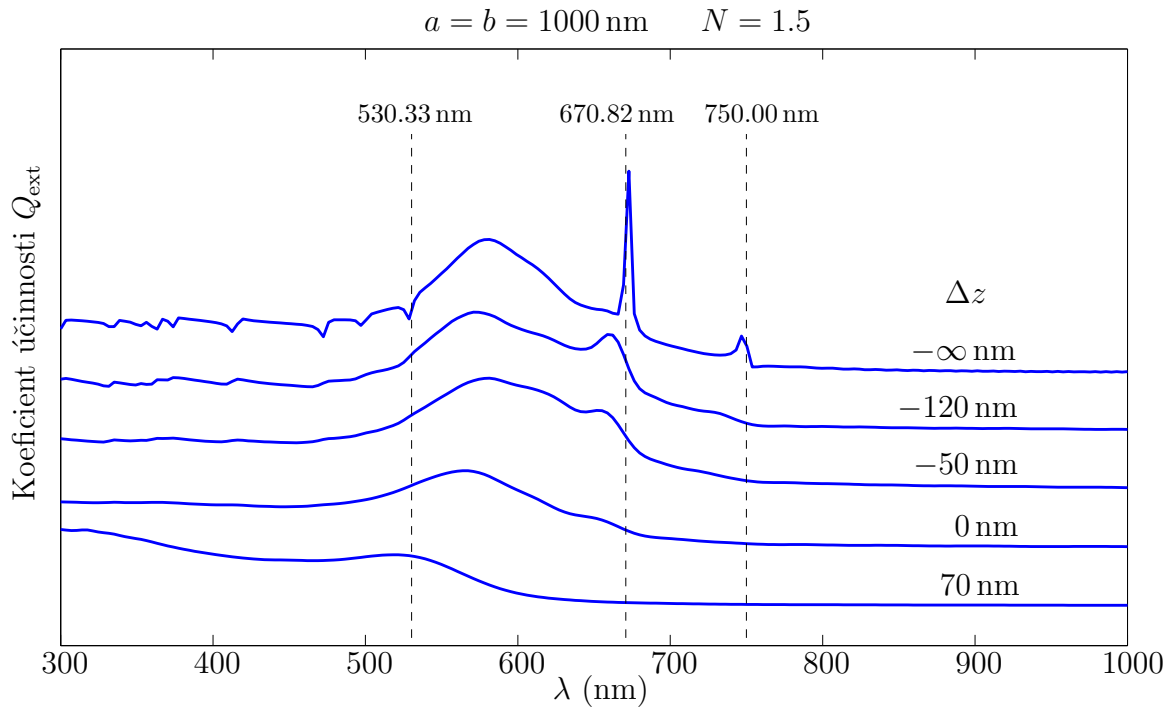
Ze zobrazených závislostí je zřejmé, že pro kuličky situované v blízkosti rozhraní k nabuzení stojatých vln nedochází. Píky se objevují až při větších vzdálenostech, kdy narušení symetrie rozhraním již nemá takový vliv. Zvlnění závislosti v případě periodické mřížky plně obklopené dielektrikem o vyšším indexu lomu není způsobeno numerickými chybami simulace, ale jedná se o píky vyšších řádů, jejichž polohy lze určit pomocí vztahu

$$\lambda = N\frac{ab}{\sqrt{m^2b^2 + n^2a^2}}, \tag{5.23}$$

kde $N$ je index lomu dielektrika.

Pro stanovení vlivu poruch v periodicitě na excitaci stojatých vln byl opět použit model nezávislých dipólů ekvidistantně rozmístěných podél osy $x$ s dipólovými momenty kmitajícími podél osy $y$ s tím rozdílem, že k poloze každého dipólu byla navíc přičtena náhodná porucha. Analogicky ke vztahu (5.2) lze pro vektor elektrické intenzity psát

$$\mathbf{E}\left(x,t\right) = \mathbf{E}_\mathrm{near}\left(x,t\right) + \mathbf{p}\frac{k^2}{4\pi\varepsilon_\mathrm{m}\varepsilon_0}\left[\frac{e^{\mathrm{i}kx}}{|x|} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{\mathrm{i}k\left(x+na-\Delta a_n^-\right)}}{x+na-\Delta a_n^-} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{\mathrm{i}k\left(-x+na+\Delta a_n^+\right)}}{-x+na+\Delta a_n^+}\right]e^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{5.24}$$



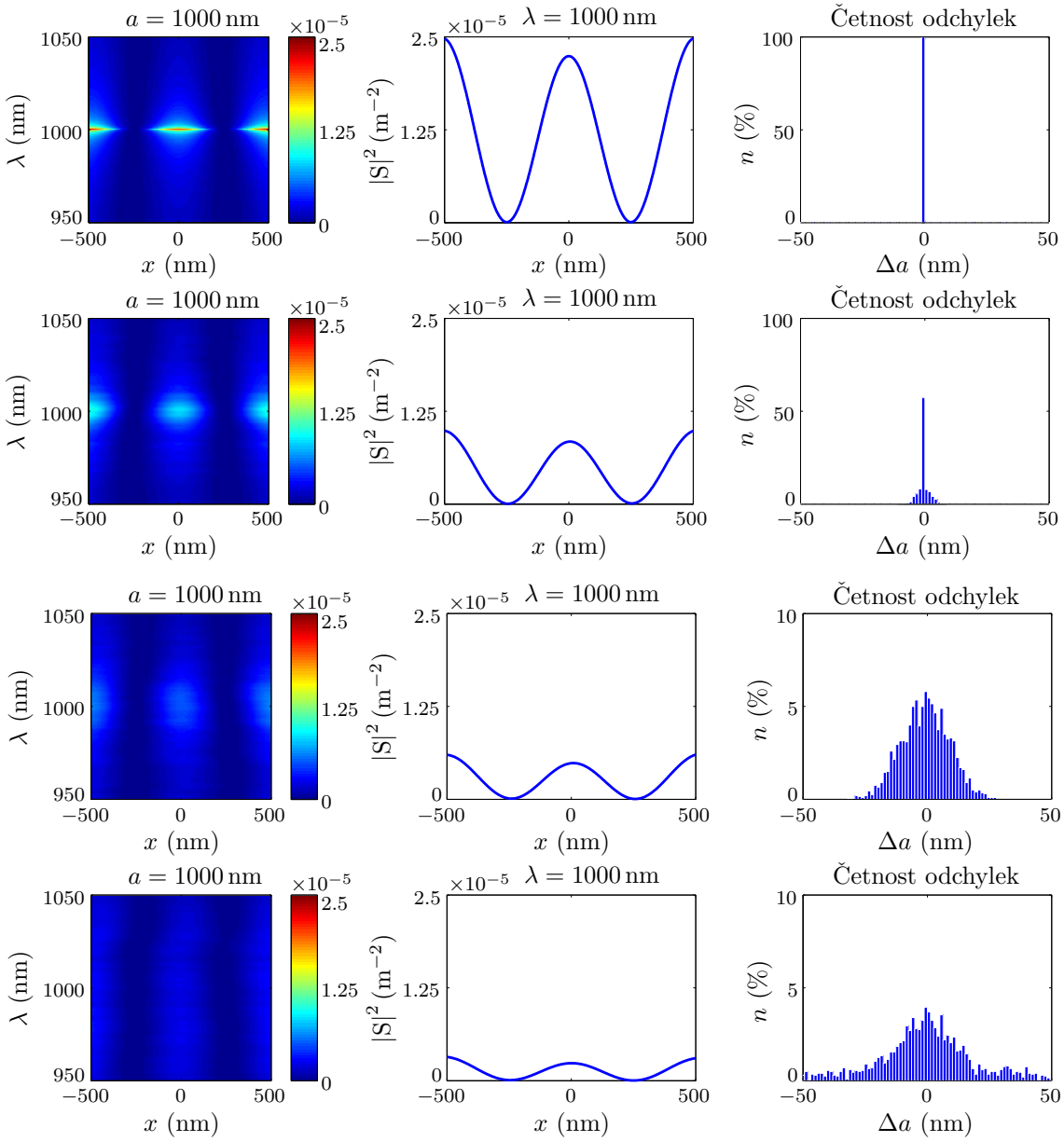

Obrázek 5.23: Závislost extinkčního koeficientu účinnosti na vlnové délce pro různé vzdálenosti pole kuliček od rozhraní dvou dielektrik.

kde $\Delta a_n^-$, resp. $\Delta a_n^+$ jsou odchylky poloh dipólů od dokonalé mřížky nacházejících se v záporné, resp. kladné části osy $x$. Amplituda vybuzené vlny je pak úměrná součtu řady

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{\mathrm{i}k\left(x+na-\Delta a_n^-\right)}}{x+na-\Delta a_n^-} + \frac{e^{\mathrm{i}k\left(-x+na+\Delta a_n^+\right)}}{-x+na+\Delta a_n^+}, \tag{5.25}$$

jež je v případě dokonalé periodicity rovna výrazu (5.4). Na obrázku (5.24) je provedeno srovnání tvaru elektromagnetického pole v dokonalé mřížce s tvarem polí v mřížkách obsahujících defekty. Je zde patrný poměrně prudký pokles kvadrátu amplitudy nabuzené vlny se vzrůstajícím počtem a velikostí odchylek od dokonalé mřížky. Pro naměření píků na reálné struktuře z toho plynou vysoké nároky na přesnost výroby periodického pole kuliček. Při výpočtech uvedených závislostí bylo vzato prvních tisíc členů řady.

Nabuzením stojatých elektromagnetických vln lze zvýšit účinnost fotovoltaických zařízení prostřednictvím zvýšeného generování volných nosičů náboje v oblasti silného elektrického pole. Pro úspěšnost takovéto koncepce je potřeba umístit periodickou strukturu do objemu aktivní vrstvy solárního článku a zaručit přesnou polohu kuliček v mřížce. Také charakteristická doba spojená se vznikem volných nosičů náboje musí být kratší než typická doba života nabuzených stojatých vln. V opačném případě bude docházet k nežádoucí absorpci energie uvnitř kovových kuliček. Potřebná vysoká míra absorpce v polovodiči je dosažitelná u některých organických i anorganických polovodičových materiálů s přímým pásem zakázaným energií [7].




Obrázek 5.24: Tvar elektromagnetického pole v závislosti na počtu a velikosti poruch periodické mřížky kuliček.

# 6. Závěr

V této práci byla zkoumána absorpční a rozptylová spektra zlatých kuliček uspořádaných do dvourozměrné periodické mřížky pomocí FDTD simulací. Při specifických hodnotách mřížkových konstant a velikosti kuliček byly ve spektrech pozorovány výrazné píky, jejichž existence byla přisouzena konstruktivnímu skládání elektromagnetických polí jednotlivých kuliček vedoucímu k nabuzení stojatých vln. Na základě tohoto předpokladu byl následně odvozen vztah udávající přesný počet i polohu píků pozorovaných ve spektrech. K ověření celé hypotézy pak byly výsledky FDTD simulací porovnány s analytickým řešením tvaru pole vzájemně různě orientovaných stojatých elektromagnetických vln.

Pozornost byla věnována i neobvyklému tvaru nalezených píků. Na základě modelu, v němž jsou kuličky aproximovány navzájem interagujícími kmitajícími dipóly, byla vyloučena souvislost mezi tvarem píků a vzájemnými interakcemi mezi kuličkami. Z odvozených vztahů dále vyplývá, že specifický průběh spektrální závislosti rozptylového koeficientu účinnosti je pouhým výsledkem skládání elektromagnetických polí jednotlivých kuliček.

Konverze dopadající elektromagnetické vlny a uložení její energie ve formě stojatých vln představuje jednu z možností, jak zvýšit účinnost některých typů solárních článků. Velkou nevýhodou takovéto koncepce je však nutnost velice přesné výroby periodického pole kovových kuliček, kdy i malé poruchy mřížky vedou k výraznému poklesu amplitudy nabuzených stojatých vln.

# Literatura


[1] MAIER S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, Bath UK 2007, ISBN 0−387−33150−6.

[2] JOHNSON P. B., CHRISTY R. W.:Optical Constants of Noble metals. *Physical Review B*, Vol. 6, No. 12., December 1972, s. 4370−4379.

[3] BOHREN C. F., HUFFMAN D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, New York 1983, ISBN 0−471−05772−X.

[4] DUB P., PETRÁČEK J.: *Vybrané problémy z teorie elektromagnetického pole*. [Učební text], Brno VUT FSI CZ 2008

[5] PALIK E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press inc. (London) Ltd., London UK 1985.

[6] URL: `<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>`

[7] ATWATER H. A., POLMAN A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, March 2010, Vol. 9, s. 205−213.

[8] CATCHPOLE K. R.,POLMAN A.: Plasmonic solar cells. *Optics Express*, Vol. 16, No. 26, December 2008, s. 21793−21800.

[9] URL: `<http://www.lumerical.com>`

[10] URL: `<http://www.mathworks.com/products/matlab>`

[11] HAYNES C. L., MCFARLAND A. D., ZHAO L. L., VAN DUYNE R. P., SCHATZ G. C., GUNNARSSON L., PRIKULIS J., KASEMO B., KALL M.: Nanoparticle optics: The importance of radiative dipole coupling in two−dimensional nanoparticle arrays. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 30., 2003, s. 7337−7342.

[12] KITTEL CH.: *Introduction to Solid State Physics*. $8^{\text{th}}$ edition, John Wiley & Sons, New York 2005, ISBN 0−471−41526−X.